

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais**

PPGE3M

**OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADO
POR ASPERSÃO DE SOLUÇÃO EM CHAMA E
CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES E DA ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA**

Rafael Mello Trommer

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

**Porto Alegre
2011**

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais.**

PPGE3M

**OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADO
POR ASPERSÃO DE SOLUÇÃO EM CHAMA E
CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES E DA ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA**

Rafael Mello Trommer

Engenheiro de Materiais

Proposta de tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutorado em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Esta tese foi julgada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Prof. Dr. Enio Leandro Machado

Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira

Prof. Dr. Telmo R. Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não é apenas o fruto de um trabalho desenvolvido por uma única pessoa. Durante a execução deste trabalho, inúmeras pessoas contribuíram para que fosse possível contruir e finalizar este projeto. As mais diversas contribuições sejam elas profissionais, acadêmicas ou então na forma de apoio e amizade, foram tão fundamentais quanto todos os conhecimentos adquiridos e análises realizadas durante os anos pesquisa. Desde já peço minhas sinceras desculpas pelos amigos que não são lembrados aqui, mas saibam que todos foram muito importantes para a conclusão deste trabalho.

Inicialmente, agradeço ao apoio, carinho e amor que meus pais Tito Freitas Trommer e Vera Rejane Mello Trommer sempre dedicaram a mim, desde o início dos meus estudos até a conclusão deste doutorado. Um especial carinho para meu irmão, Renan Mello Trommer, por todo o companheirismo e amizade ao longo da minha vida; bem como a minha amiga Cristiane dos Reis pela amizade. Não poderia esquecer da minha querida afilhada, Ana Luiza dos Reis Trommer, que sempre alegra meu dia.

Não poderia esquecer a minha amada Andressa Sikora Soares, que sempre me incentivou nos momentos mais difíceis deste trabalho, e nunca deixou de acreditar na minha capacidade. A força que você me deu foi fundamental neste trabalho.

Meu sincero agradecimento ao meu mestre, professor e grande amigo Carlos Pérez Bergmann, que sempre esteve comigo desde a iniciação científica até a finalização deste trabalho, sempre pronto a me auxiliar com seus conselhos.

Também deixo meu profundo reconhecimento e agradecimento pelo grande amigo e excelente profissional Rafael Hubert, que foi fundamental na execução dos experimentos deste trabalho. Gostaria de deixar meu agradecimento aos colegas de Lacer, sempre prontos para discussões científicas e pela amizade. Assim, agradeço aos amigos Antônio Takimi, Juliane Vicenzi, Andréa Pokorny, Álvaro Niedersberg, Rubens Camaratta, Fernando Machado, Silvana Da Dalt, Bruna Gruber, Diogo Topolski, Andrei Locatelli, Alice Osório, Annelise Alves, Caroline Ugarteche, Daniela Vilanova, Bernardo Eltz, Felipe Fernandez, Felipe Sanchez, Felipe Nobre, Luiz

Acauan, Marília Nuces, Mário Ballve, Matheus Sumny, Paula Bezerra e demais colegas por toda a amizade.

Não poderia deixar de agradecer aos colegas do Inmetro, Leandro Lidizio, Márcia Maru, Amanda dos Santos, Flavia Aparecida de Almeida e Érica Gravina por toda a amizade e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Um agradecimento especial às amigas Karina Marckman e Aline Tais do CME – Centro de Microscopia Eletrônica – da UFRGS pelo auxílio nas micrografias eletrônicas de varredura e de transmissão bem como ao estimado Marcelo Barbalho Pereira do Instituto de Física pelas análises de valor de *band-gap* realizadas.

Ao Inmetro – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – em especial pela disponibilização de sua infraestrutura.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – pelo suporte financeiro para a realização desta tese de doutorado.

À UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – pelo excelente ensino público e de qualidade.

“Todos caem, mas apenas os fracos continuam no chão”.

Bob Marley

às minhas avós....

Branca Leite Mello

Rachel Ignez Trommer

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE SÍMBOLOS	XVII
LISTA DE ABREVIACÕES	XVIII
RESUMO	XIX
ABSTRACT	XXI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1 Processos de obtenção de pós de óxido de zinco	9
3.2 Processo de aspersão de solução em chama	10
3.2.1 Mecanismos de formação de partículas	13
3.2.2 Conversão gota-partícula	15
3.2.3 Chamas e Combustão	16
3.2.4 Atomização.....	20
3.3 Dopagem do ZnO	22
3.4 Processo de fotocatalise	24
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
4.1 Preparação da solução precursora	30
4.1.1 Adição do metal dopante.....	33
4.2 Equipamento de aspersão de solução na chama	35
4.2.1 Sistema atomizador.....	35
4.2.2 Chama piloto e principal	36
4.2.3 Sistema de coleta dos pós	39
4.2.4 Parâmetros do processo de obtenção dos pós de ZnO	41

4.3 Caracterização tecnológica dos pós	42
4.3.1 Análise da cristalinidade.....	42
4.3.2 Análise da morfologia.....	42
4.3.3 Análise da área superficial específica	42
4.3.4 Análise termogravimétrica.....	43
4.3.5 Análise do tamanho de partícula e de cristalito	43
4.3.6 Medidas de <i>band-gap</i>	44
4.4 Determinação da atividade fotocatalítica	44
4.4.1 Escolha do corante a ser utilizado na fotocatalise.....	44
4.4.2 Aparato.....	45
4.4.3 Parâmetros do processo de fotocatalise	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Obtenção e Caracterização de ZnO	49
5.1.1 Morfologia e mecanismo de formação das partículas	51
5.1.2 Tamanho de partícula e de cristalito.....	57
5.1.3 Área superficial.....	61
5.1.4 Análise térmica.....	62
5.2 Atividade fotocatalítica	63
5.3 Substituição da ureia por sacarose e glicina.....	71
5.4. Atividade fotocatalítica em função do combustível	78
5.5 Influência da adição de alumínio e magnésio.....	80
5.5.1 Análise das fases cristalinas em função da adição de íons metálicos.....	81
5.5.2 Morfologia dos pós em função da quantidade de dopante	85
5.6 Atividade fotocatalítica em função da quantidade de dopante	98
5.7 Considerações finais sobre os materiais de ZnO e sua atividade fotocatalítica	107

6. CONCLUSÕES	110
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Número de átomos na superfície de acordo com o diâmetro da partícula (Adaptado de PRATSINIS, 2008).....	3
Figura 1.2. Célula unitária da wurztita (ADAPTADO de FERREIRA, 2008).....	4
Figura 1.3. Morfologias de nanobarras, nanofitas, nanoespirais, <i>nanobelts</i> , <i>nanorings</i> , <i>tetrapods</i> reportadas na literatura para o ZnO.	6
Figura 3.1. Esquema ilustrando os aglomerados, agregados e partícula com cristalito nos materiais cerâmicos obtidos pela aspensão de uma solução em chama (CABOT, 2008).....	13
Figura 3.2. Esquema simplificado dos passos de formação das partículas e crescimento a partir da fase gasosa (Adaptado de PRATSINIS, 1998).	14
Figura 3.3. Regiões de uma chama, identificando o cone interno e cone externo (Adaptado de BENVENUTTI, 1999).....	17
Figura 3.4. Queimador do tipo (a) Bunsen e (b) Meker (Adaptado de GAYDON e WOLFHARD, 1953).....	18
Figura 3.5. Diagrama esquemático do aparato utilizado para produzir pós de HA (Adaptado de CHO <i>et al.</i> , 2008).	19
Figura 3.6. Exemplos de sistemas atomizadores empregados para a formação de um <i>spray</i> (ADAPTADO de NANDIYANTO e OKUYAMA, 2011).	21
Figura 3.7. Esquema simplificado do processo de fotocatalise em uma partícula de um semicondutor (Adaptado de GUIMARÃES <i>et al.</i> , 1998).....	28
Figura 4.1. Fluxograma da metodologia utilizada para a obtenção de pós de ZnO, caracterização tecnológica e determinação da atividade fotocatalítica.	29
Figura 4.2. Sistema atomizador composto por duas agulhas dispostas concêntricamente, formando um <i>spray</i> que intercepta a chama piloto.	36
Figura 4.3. Bico de Bunsen-Meker utilizado como chama piloto.....	37
Figura 4.4. Formação da chama principal devido à combustão da solução precursora na chama piloto.	38

Figura 4.5. Exemplos de sistemas de coleta de materiais particulados utilizados no processo de aspersão de solução em chama (ADAPTADO de NANDIYANTO e OKUYAMA, 2011).	39
Figura 4.6. Sistema de coleta de pós que emprega uma tela metálica.	40
Figura 4.7. Tela metálica saturada com o pó de ZnO.	41
Figura 4.8. Estrutura química do composto alaranjado de metila.....	45
Figura 4.9. Esquema do reator utilizado para avaliar a atividade fotocatalítica dos pós de óxido de zinco.	47
Figura 5.1. Análise por difração de raios X identificando a presença da fase majoritária wurtzita nos materiais obtidos a partir de solução precursora estequiométrica, deficiente em ureia, excesso de ureia e sem ureia.	50
Figura 5.2. Morfologia do pó de ZnO obtido a partir da aspersão da solução preparada com diferentes razões entre o combustível e oxidante.	52
Figura 5.3. Diagrama esquemático do processo de formação das partículas esféricas observadas nos pós de ZnO (ADAPTADO de WIDIYASTUTI <i>et al.</i> , 2010).....	54
Figura 5.4. Mecanismo que descreve a decomposição do precursor e ureia que leva à formação de nanopartículas (ADAPTADO de TERASHI <i>et al.</i> , 2008).....	55
Figura 5.5. Micrografia obtida por MET dos materiais preparados com soluções precursoras com diferentes razões entre o combustível e oxidante.....	57
Figura 5.6. Histogramas de cristalito dos pós de ZnO, obtidos a partir de soluções precursoras com diferentes razões entre o combustível e oxidante.....	60
Figura 5.7. Análise termogravimétrica dos pós de ZnO preparados com diferentes quantidades de ureia na solução precursora.....	63
Figura 5.8. Transmitância em função do tempo para o corante alaranjado de metila sem a presença de óxido de zinco exposto à radiação UV.....	64
Figura 5.9. Transmitância em função do comprimento de onda para o branco e para o frasco de vidro utilizado nos ensaios de fotocatalise.....	65
Figura 5.10. Atividade fotocatalítica dos pós de ZnO preparados a partir da combustão de soluções precursoras com diferentes quantidades de ureia.....	67

Figura 5.11. Análise por difração de raios X identificando a presença da fase zncita nos pós preparados com glicina e sacarose bem como fases secundárias.....	72
Figura 5.12. Morfologia dos pós obtidos a partir da combustão de soluções precursoras que empregaram glicina e sacarose como combustíveis.	74
Figura 5.13. Análise termogravimétrica dos pós de ZnO preparados com o uso dos combustíveis ureia, glicina e sacarose na solução precursora aspergida na chama.	76
Figura 5.14. Atividade fotocatalítica dos pós de ZnO, quando diferentes combustíveis foram utilizados na solução precursora.....	79
Figura 5.15. Padrão de difração de raios X dos materiais preparados com diferentes quantidades de cloreto de magnésio na solução precursora.	82
Figura 5.16. Padrão de difração de raios X dos pós preparados com diferentes quantidades de cloreto de alumínio na solução precursora.	83
Figura 5.17. Morfologia dos materiais obtidos a partir de soluções precursoras contendo diferentes teores de magnésio.....	86
Figura 5.18. Morfologia dos materiais obtidos a partir da aspersão da solução precursora estequiométrica preparada com diferentes teores de alumínio.....	88
Figura 5.19. Mecanismo proposto para a formação das partículas de ZnO com estrutura compostas de partículas esféricas agregadas (ADAPTADO de SHEN <i>et al.</i> , 2011).	89
Figura 5.20. Partículas esféricas e ocas de ZnO preparadas a partir da aspersão da solução contendo 10,0% de cloreto de alumínio em chama.	90
Figura 5.21. Identificação dos elementos químicos presentes nos materiais de ZnO preparados com diferentes quantidades de cloreto de alumínio através da técnica de EDS.....	94
Figura 5.22. Elementos químicos presentes nos materiais de ZnO preparados com diferentes quantidades de cloreto de magnésio através da técnica de EDS.....	96
Figura 5.23. Curva de transmitância em função do tempo para os pós de ZnO com diferentes adições de magnésio.....	98

Figura 5.24. Atividade fotocatalítica dos pós de ZnO com diferentes adições de alumínio.....	100
Figura 5.25. Análises termogravimétricas dos pós de ZnO preparados a partir da aspersão na chama de soluções precursoras com diferentes quantidades de alumínio.....	106
Figura 5.26. Análise termogravimétrica dos pós de ZnO preparados com a adição de diferentes quantidades de magnésio na solução precursora.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados no desenvolvimento da solução precursora bem como sua função principal na solução.....	31
Tabela 4.2. Quantidade de sal precursor e combustível utilizados na solução precursora para obter a condição estequiométrica ou não-estequiométrica.	33
Tabela 4.3. Sais precursores, fórmula química e concentrações adicionados à solução precursora estequiométrica.	34
Tabela 4.4. Parâmetros estabelecidos para o processo de obtenção dos pós de ZnO.	41
Tabela 5.1 Valores obtidos para o tamanho médio de cristalito, desvio padrão e número de observações dos diferentes materiais de ZnO preparados.	59
Tabela 5.2. Área superficial específica dos pós de ZnO preparados com diferentes quantidades de ureia.	61
Tabela 5.3 <i>Band-gap</i> dos diferentes pós de ZnO preparados com diferentes razões entre a ureia e o nitrato de zinco.	70
Tabela 5.4. Área superficial específica dos pós de óxido de zinco em função do tipo de combustível utilizado na solução precursora.	77
Tabela 5.5. <i>Band-gap</i> dos pós de ZnO preparados com adição de diferentes combustíveis na solução precursora.	80
Tabela 5.6. Análises semi-quantitativas dos elementos químicos identificados nas técnica de EDS para os pós de ZnO preparados com diferentes quantidades de cloreto de alumínio.	95
Tabela 5.7. Análises semi-quantitativas dos elementos químicos identificados por EDS para os pós de ZnO preparados com diferentes quantidades de cloreto de magnésio.	97
Tabela 5.8. Área superficial específica dos pós de ZnO preparados com diferentes quantidades de Al e Mg na solução precursora.	103

Tabela 5.9. Valores de energia de *band-gap* para os pós de ZnO preparados com diferentes adições de magnésio e alumínio. 104

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Âmpere

atm - atmosfera

h^+ - lacuna na eletrosfera de um átomo

e^- - elétron

eV – elétron-volt

HA - hidroxiapatita

Pa - Pascal

M – molar

L – litro

s – segundo

V – Volt

λ - comprimento de onda

LISTA DE ABREVIações

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AM – alaranjado de metila

ATD – Análise termodiferencial

ATG – Análise termogravimétrica

BC – bandas de condução

BV – bandas de valência

DRX – Difração de raios X

GLP – gás liquefeito de petróleo

ISO – *International Organization for Standardization*

IV – Espectroscopia de infravermelho

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

MO – material orgânico

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

nm - nanometro

pH - potencial hidrogeniônico

POA - Processos oxidativos avançados

TS – *Technical specification*

UV – ultravioleta

RESUMO

Este trabalho investigou a obtenção de óxido de zinco nanoestruturado por aspersão de solução em chama e a caracterização de propriedades e da atividade fotocatalítica. Para tanto, construiu-se um aparato composto basicamente por um sistema atomizador, um conjunto de chamas, piloto e principal, e um sistema de coleta de pós. A solução precursora foi constituída de nitrato de zinco e álcool etílico. Como combustíveis, foram empregados sacarose, glicina e ureia; esta última em diferentes quantidades. Também foram avaliadas neste trabalho as adições de cloreto de magnésio e de cloreto de alumínio na solução precursora, em diferentes quantidades, como possíveis dopantes para o óxido de zinco com o intuito de melhorar sua atividade fotocatalítica.

Os produtos obtidos foram caracterizados quanto às fases cristalinas por difração de raios X (DRX), onde foi identificada a fase majoritária zincita em todos os materiais obtidos, independentemente da condição observada na solução precursora. Também foi possível identificar fases secundárias, quando utilizado o cloreto de alumínio e o cloreto de magnésio na solução precursora bem como quando se utilizou uma quantidade de ureia não-estequiométrica.

A morfologia dos diversos pós de óxido de zinco foi observada com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da microscopia eletrônica de transmissão (MET). A alteração na quantidade de ureia na solução precursora levou a diferentes morfologias nos pós de óxido de zinco, desde partículas esféricas, partículas irregulares e partículas semelhantes a discos hexagonais. Os produtos obtidos com sacarose ou glicina foram formados por partículas esféricas, diferentemente da situação em que se usou ureia que resultou em partículas irregulares. A adição de cloreto de magnésio, ou cloreto de alumínio não alterou a morfologia das partículas. Utilizando-se as imagens obtidas por MET, reportaram-se através de histogramas os tamanhos médios dos cristalitos para os pós preparados com diferentes quantidades de ureia. O menor tamanho de partícula foi obtido para o material preparado com ureia em quantidade estequiométrica.

A espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foi empregada com o intuito de identificar qualitativamente os elementos químicos presentes, bem como realizar uma análise semiquantitativa da quantidade dos possíveis dopantes alumínio e magnésio. Por esta técnica também foi identificada a presença de cloro nos materiais preparados com a adição de cloreto de magnésio ou cloreto de alumínio, possivelmente devido a uma queima incompleta da solução precursora.

A perda de massa em função da temperatura dos materiais obtidos foi determinada através de análises termogravimétricas. A utilização de glicina e sacarose como combustíveis na solução precursora levou as maiores perdas de massa, provavelmente devido à presença de impurezas nos produtos finais. A utilização de ureia em condição estequiométrica em relação ao nitrato de zinco ou então ausência de ureia causou as menores perdas de massa.

A área superficial específica dos pós de ZnO foi medida através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), indicou valores em uma faixa entre 5,88 a 49,89 m²/g típicos de materiais produzidos pela técnica de aspersão de solução em chama.

A atividade fotocatalítica dos materiais de ZnO foi determinada através de degradação do corante alaranjado de metila, e identificada através de uma curva de transmitância em função do tempo de exposição à luz ultravioleta (UV). A maior degradação do composto orgânico foi observada para o material preparado em uma condição estequiométrica de ureia e nitrato de zinco na solução precursora, onde aproximadamente 95 % do composto foi degradado.

Os valores de energia de *band-gap* dos pós de ZnO sintetizados foram determinados através de medidas de refletância difusa, obtendo-se valores entre 3,27 a 3,34 eV, o que apresenta boa relação com o comprimento de luz ultravioleta empregado nas análises de fotocatalise.

ABSTRACT

This work investigated the production of nanostructured zinc oxide by solution flame spray and the characterization of the properties and photocatalytic activity. For this purpose, an apparatus composed basically by an atomization device, a flame set, and a powder collection system was built. The precursor solution consisted of zinc nitrate and ethyl alcohol. Sucrose, glycine and urea, this one in different amounts, were used as combustibles. The addition of magnesium and aluminum as possible dopants for zinc oxide in the precursor solution, in different amounts, were also evaluated aiming to improve the photocatalytic activity.

The obtained products were characterized according to crystalline phases by X-ray diffraction (XRD), where the major phase zincite was identified in all materials, regardless of the condition observed in the precursor solution. It was also possible to identify secondary phases, when using aluminum chloride and magnesium chloride in the precursor solution as well when using a non-stoichiometric amount of urea.

The morphology of the different zinc oxide powders was observed with the aid of the scanning electronic microscopy (SEM) and transmission electronic microscopy (TEM). The change in the amount of urea in the precursor solution led to different morphologies in zinc oxide powders, from spherical particles, irregular particles and hexagonal disc-like particles. Products obtained with sucrose or glycine were formed by spherical particles, unlike the situation where urea was used which resulted in irregular particles. The addition of magnesium chloride or aluminum chloride did not change the particle morphology. Using the images obtained by TEM, the mean crystallite sizes for the powders prepared with different amounts of urea, by means of histogram. The smaller particle size was obtained for material prepared with urea in stoichiometric amount.

The Energy dispersive X-Ray spectroscopy (EDS) was employed in order to qualitatively identify the chemical elements, as well as a semi quantitative analysis of the amount of possible dopants aluminum and magnesium. By this technique was also identified the presence of chlorine in materials prepared with the addition of

magnesium chloride or aluminum chloride, possibly due to incomplete burning of a precursor solution.

The mass loss in function of the temperature of the obtained materials was determined by thermogravimetric analysis. The use of glycine and sucrose as a fuel in the precursor solution led to the greatest loss of mass, probably due to the presence of impurities in the final products. The use of urea in the stoichiometric condition in relation to the zinc nitrate or the absence of urea caused the lower mass loss.

The specific surface area of ZnO powders was measured by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, and indicated values in the range between 5.88 to 49.89 m²/g, typical of flame-made materials.

The photocatalytic activity of ZnO materials was determined by degradation of methyl orange dye, and identified by a transmittance curve as a function of exposure time to ultraviolet (UV) light. The higher degradation of the organic compound was observed for the material prepared in a stoichiometric condition of zinc nitrate and urea in the precursor solution, where approximately 95% of the compound was degraded.

The band-gap energy values of the ZnO powders were determined from Diffuse reflectance measurements, obtaining values between 3.27 to 3.34 eV, which has good relationship with the length of ultraviolet light used in the analysis of photocatalysis.

1. INTRODUÇÃO

Acredita-se que a Nanociência e a Nanotecnologia possam mudar a produção industrial e econômica nas próximas décadas. De acordo com *The Royal Society and the Royal Academy Of Engineering*, em relatório divulgado em 2004, a Nanotecnologia tem sido considerada uma ferramenta de grande potencial e que pode trazer benefícios para diversas áreas de pesquisa, atraindo rápidos e crescentes investimentos por parte de governos e empresas de diferentes regiões do mundo. Segundo o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior do Brasil, entre 2010 e 2015 a produção industrial anual do setor de Nanotecnologia excederá um trilhão de dólares, exigindo a mão-de-obra de cerca de dois milhões de trabalhadores.

De fato, o mercado para os produtos baseado em Nanotecnologia está crescendo rapidamente, incluindo produtos médicos como sistemas de entrega de fármacos controlados e técnicas de imagens, componentes eletrônicos, equipamentos esportivos, protetores solares e outros cosméticos (BORM e BERUBE, 2008). A etapa de produção nanotecnológica está inserida no setor secundário da economia, em qualquer das suas cadeias produtivas, entre a produção da matéria-prima pelo setor primário e o produto de venda ao consumidor (POHLMANN e GUTERRES, 2010).

No Brasil, o Programa Nacional de Nanotecnologia, lançado em 2005, tem como objetivo a conquista de uma parte do mercado global de materiais, produtos e processos baseados em Nanotecnologia. Isso implica investimentos na formação de recursos humanos, pesquisa e inovação, bem como na criação de novas empresas e ampliação das áreas de atuação dos segmentos mais tradicionais da indústria nacional.

Entre outras ações, o Fórum de Competitividade de Nanotecnologia, espaço criado em 2009 pelo Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, dentro da Política de Desenvolvimento Produtivo, tem como objetivo aumentar a competitividade do país no mercado mundial por meio da articulação entre as necessidades do setor privado, o setor governamental e a academia.

Segundo a Especificação Técnica ISO/TS 27687, um nano-objeto é um material com uma, duas ou três dimensões externas em uma nanoescala. Nanoescala é definida como a faixa de tamanho entre 1 a 100 nm. Assim, uma nanopartícula é um nano-objeto com todas as suas três dimensões na nanoescala.

Já o *Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks* define nanoestrutura como qualquer estrutura composta de partes funcionais discretas, seja internamente ou na superfície, que possui uma ou mais dimensões na nanoescala. Este mesmo comitê ainda menciona que nanopartícula pode ser considerada como uma entidade discreta que possui três dimensões na ordem de 100 nm ou menos (SCENIHR, 2007). Holister *et al.* (2003) citam que partículas em nanoescala têm sido utilizadas há muito tempo, provavelmente em esmaltes de porcelana nas primeiras dinastias chinesas. Uma taça romana, denominada Taça de Licurgo, foi fabricada utilizando *clusters* nanoestruturados de ouro com o objetivo de criar cores diferentes de acordo com a direção de incidência de luz visível.

A crescente dedicação ao estudo das nanopartículas ou partículas nanoestruturadas nos últimos anos tem como principal motivação o fato de que essas entidades apresentam propriedades diferentes dos materiais em suas formas usuais. Holister *et al.* (2003) citam que a transição de um material da escala micro para nano pode acarretar em inúmeras alterações nas propriedades físicas do material, uma vez que conforme as partículas ficam suficientemente menores, começam a apresentar um comportamento mecânico quântico. Tok *et al.* (2006) ainda mencionam que as nanopartículas têm atraído especial atenção devido as suas propriedades físicas e químicas únicas, que são significativamente diferentes da sua microestrutura dita usual. Isto se refere também a sua elevada relação entre área superficial e volume, ou seja, uma alta fração de átomos que estão próximos ou na superfície, conforme apresenta a Figura 1.1.

Dentro da ampla área da Nanotecnologia, as nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) têm sido amplamente utilizadas em diversas áreas tecnológicas, atraindo a atenção de inúmeros pesquisadores devido principalmente às suas aplicações como absorvedor de raios ultravioleta (UV), fotocatalise e bactericida dentre outras.

Wakefield (2008) reporta que para um novo nanomaterial entrar em um

determinado mercado, deve apresentar algo inovador que aumente o seu desempenho. Neste sentido, em especial para o caso do óxido de zinco e seu emprego como fotocatalisador, espera-se que as partículas nanométricas tenham a sua atividade catalítica acentuada não somente pelo aumento da área superficial, mas também por mudanças em suas propriedades superficiais (HARIHARAN, 2006).

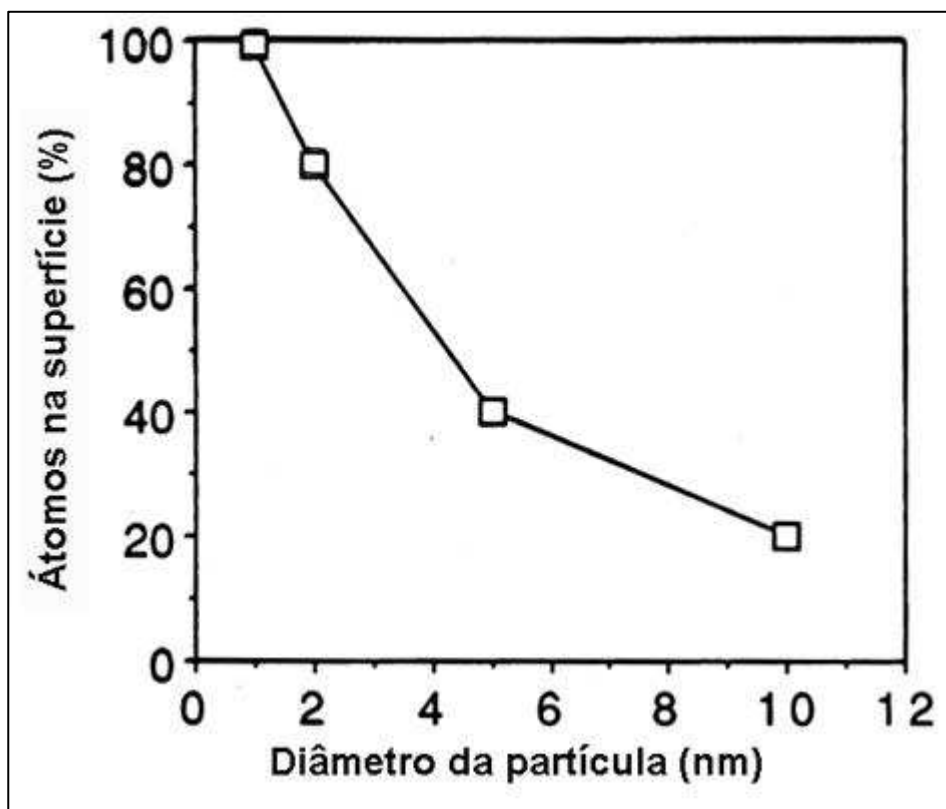


Figura 1.1. Número de átomos na superfície de acordo com o diâmetro da partícula (Adaptado de PRATSINIS, 2008).

Óxido de zinco cristaliza sob duas estruturas principais, a wurtzita (hexagonal), mais estável, e a blenda (cúbica de face centrada). Em ambos, os centros de zinco e óxido são tetraédricos. Os valores dos parâmetros de rede para a estrutura wurzita são $a = 3,2539 \text{ \AA}$ e $c = 5,2098 \text{ \AA}$. Cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido coordenado a quatro oxigênios vizinhos, conforme ilustrado na Figura 1.2.

O óxido de zinco é um material que exibe propriedades simultâneas de

piezoelectricidade e semicondutividade (WANG, 2004). É um semicondutor intrínseco do tipo-*n*, que pertence à família II-VI. Como a maioria dos compostos dessa família, o ZnO é preponderantemente iônico, o que explica sua intensa piezoelectricidade.

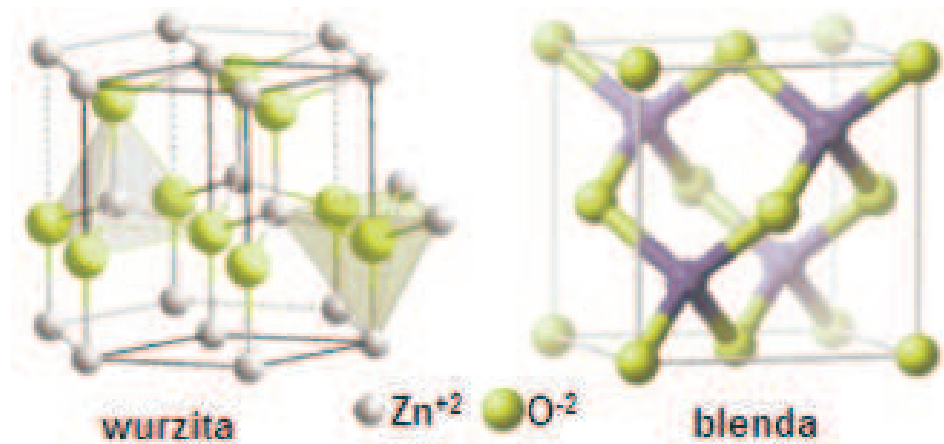


Figura 1.2. Célula unitária da wurzita (ADAPTADO de FERREIRA, 2008).

A aplicação do ZnO no processo de fotocatalise é um importante campo de pesquisa devido à crescente ideia sobre a proteção ambiental e segurança que este material pode oferecer (KANSAL *et al.*, 2011). Este óxido tem sido amplamente estudado e utilizado como um fotocatalisador, com o intuito de degradar diversos compostos poluentes, pois apresenta um *band-gap* (o qual corresponde a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo da banda de valência para a banda de condução) similar ao óxido de titânio (TiO₂), e que é o principal composto comercial fornecido por empresas como a Degussa, com o nome comercial de P25 (STROBEL *et al.*, 2006). O TiO₂ também tem grande importância como fotocatalisador devido às vantagens como o baixo preço, elevada atividade fotocatalítica e não-toxicidade (KONG *et al.*, 2010; SHEN *et al.*, 2008). Em comparação ao TiO₂, a grande vantagem que o ZnO possui é o fato de absorver mais o espectro solar, o que possivelmente torna o óxido de zinco ideal para a utilização quando exposto à luz solar (SANTOS, 2007).

Mitchnick *et al.* (1999) e Flor *et al.* (2007) citam que a aplicação do ZnO como filtro inorgânico em protetores solares tem aumentado a sua popularidade uma vez que,

como partículas insolúveis, permanecem sobre a pele e não são sistematicamente absorvidas, bloqueando os raios UVA (320-400 nm) e UVB (280-320 nm).

Como o óxido de zinco não é absorvido pela pele, é considerado não irritante e não-alérgico. Entretanto, um protetor solar que usa partículas minerais inorgânicas tende a refletir a luz, fazendo com que o produto fique opaco e branco, tornando-o inoportuno para uso como cosmético (SERPONE *et al.*, 2007). Assim, deseja-se que para o uso como filtro inorgânico, o ZnO apresente um tamanho de partícula da ordem de 20 a 50 nm, evitando este indesejado efeito (ARAUJO e SOUZA, 2008). Porém, uma discussão ainda é crucial em termos de permanência da nanopartículas na pele ou então se elas podem alcançar o sistema circulatório e atingir alguns órgãos (BORM e BERUBE, 2008). Além disto, os radicais livres hidroxila são maléficos ao corpo humano devido a forte oxidação destes radicais na superfície da nanopartícula de ZnO, sendo necessária a sua modificação para a obtenção de um produto seguro (HONG *et al.*, 2009).

Ohtani (2010) destaca que ainda não é sabido como e quais parâmetros estruturais dos fotocatalisadores nanoestruturados governam a atividade fotocatalítica, o que pode ser a razão pela qual materiais nanoestruturados devem ser empregados. Schmidt-Mende e MacManus-Driscoll (2007) mencionam que o ZnO tem provavelmente a mais rica variedade de nanoestruturas diferentes. É um material que apresenta uma grande variedade morfológica de nanoestruturas que podem ser sintetizadas por diferentes rotas processuais (WANG, 2004; WANG *et al.*; 2008; PARK *et al.*; 2004). Podem ser identificadas morfologias como nanobarras, nanofitas, nanoespirais, *nanobelts*, *nanorings*, *tetrapods*, etc. conforme apresenta a Figura 1.3 (WANG, 2004; BANERJEE *et al.*, 2011; LU *et al.*, 2011).

No entanto, o óxido de zinco em escala nanométrica, segundo Hong *et al.* (2009), tende à agregar, devido à sua elevada área e energia superficial. Para minimizar isto, se faz necessária a modificação da superfície das nanopartículas de ZnO através de processos químicos e físicos. Alguns trabalhos vem mostrando que a atividade fotocatalítica de materiais como ZnO está mais influenciada pela morfologia das nanoestruturas do que pelo seu tamanho e área superficial específica (AHMED *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2008).

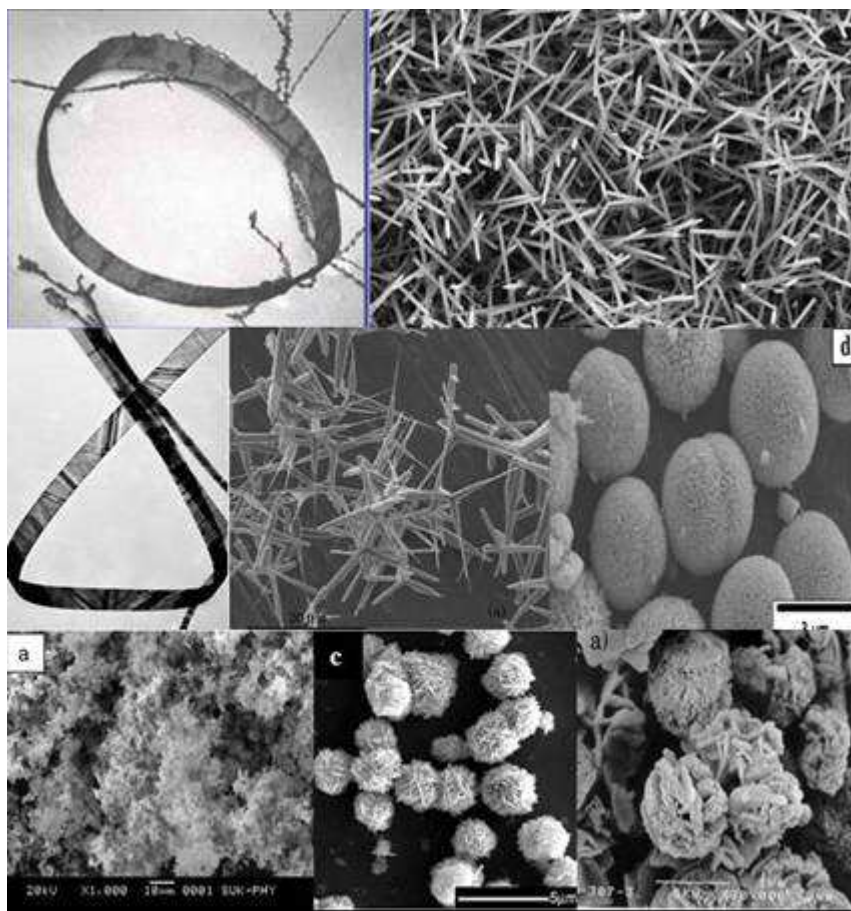


Figura 1.3. Morfologias de nanobarras, nanofitas, nanoespirais, *nanobelts*, *nanorings*, *tetrapods* reportadas na literatura para o ZnO.

Essas considerações ressaltam a importância da relação entre o processo de síntese, a morfologia e as características microestruturais, e as propriedades de interesse quando se busca a produção de partículas nanoestruturadas no caso, ZnO. Considerando agora os mais diversos métodos de produção, a tendência atual é o desenvolvimento de técnicas alternativas para a produção de pós de ZnO, principalmente aquelas que apresentem baixo custo, produtos finais puros e em escala nanométrica.

A aspersion em chama de uma solução com precursores de óxidos é uma técnica relativamente simples de síntese que tem despertado interesse na indústria para a produção de óxido na forma de pós, de compostos *commodities* como titânia, sílica e alumina. Este trabalho se insere assim na busca do entendimento da relação entre a

síntese, microestrutura e propriedades fotocatalíticas do ZnO, empregando o processo de aspersão em chama de uma solução com precursores de ZnO.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo a produção de pós de óxido de zinco nanoestruturados, com e sem dopagem, através da aspersão de uma solução em chama, e posterior caracterização de sua microestrutura e associação com sua atividade fotocatalítica.

Para a obtenção das metas propostas, foi necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

i) Desenvolver um aparato em laboratório que permitisse a aspersão de uma solução em uma chama e posterior coleta do pó obtido;

ii) Preparar, através da seleção de sais precursores específicos, solventes e combustíveis, uma solução precursora que possibilitasse a dissolução destes sais e sua atomização para posterior aspersão em chama;

iii) Avaliar a influência do tipo de sal precursor, tipo de combustível e razão combustível-oxidante da solução precursora sobre as fases cristalinas, morfologia e atividade fotocatalítica dos produtos obtidos;

iv) Avaliar a influência da adição de um metal de transição como dopante durante a síntese do óxido de zinco sobre a sua morfologia e conseqüentemente sobre a sua atividade fotocatalítica;

iv) Utilizar um aparato que permita avaliar a atividade fotocatalítica dos pós de óxido de zinco produzidos neste trabalho;

v) Selecionar um composto orgânico que possa ser degradado pela combinação do ZnO/UV, indicando assim a atividade fotocatalítica deste óxido como obtido e dopado;

vi) Caracterizar os pós de óxido de zinco obtidos quanto à morfologia, cristalinidade, tamanho de cristalito e de partícula, e área superficial específica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos de obtenção de pós de óxido de zinco

O ZnO está presente na crosta terrestre como o mineral zincita. Entretanto, a maior parte do ZnO utilizado comercialmente é produzida sinteticamente. A produção deste óxido em escala industrial ocorre através da síntese que utiliza zinco metálico puro (processo francês) ou compostos de zinco metálico (processo americano). Também são utilizados processos químicos de via úmida em que soluções purificadas de sais de zinco (normalmente carbonatos, ou hidróxidos de zinco) são beneficiadas até a obtenção do óxido metálico em forma de pó (PORTER, 1991).

Kansal *et al.* (2011) mencionam que muitos esforços têm sido feitos para obter inúmeras morfologias do ZnO. Conseqüentemente, diversas são as técnicas empregadas para a produção de óxido de zinco. Dentre estas, podem ser citados processos como a síntese hidrotérmica, decomposição térmica, *spray* pirólise e método de precipitação (XU *et al.*, 2007). Moballeggh *et al.* (2007) descrevem a preparação de óxido de zinco através de uma rota alternativa denominada mecânico-químico, envolvendo a ativação mecânica de reações em estado sólido e em baixas temperaturas, através do uso de um moinho de bolas. Já Gusatti *et al.* (2008) utilizaram um método baseado na preparação de uma solução contendo um complexo de zinco e a subsequente decomposição deste complexo em ZnO nanoestruturado.

Xu *et al.*, (2011) citam a oxidação térmica como técnica alternativa para crescer estruturas unidimensionais de ZnO, tais como nanofios. Segundo esses autores, este método tem como vantagens a simplicidade, eficiência e baixo custo. Sattarzadeh *et al.* (2011) reportam a hidrólise de dietilzinco modificado como um método para a produção de ZnO nanocristalino. Utilizando ureia e nitrato de zinco, Cao *et al.* (2011) obtiveram o óxido de zinco em uma estrutura do tipo flor através da técnica de combustão induzida por microondas.

No que compreende as técnicas usuais de síntese de ZnO, o processo sol-gel é

uma das principais rotas descritas na literatura (SHEN *et al.*, 2008; ZAK *et al.*, 2011). Entretanto, este processo apresenta desvantagens como o estrito controle da reação, necessária devido à violenta reação de hidrólise em ar durante a síntese, bem como o elevado custo dos reagentes precursores (HWANG e WU, 2004; KARTHIKEYAN *et al.*, 1997).

Outra importante técnica de preparação de óxido de zinco é a síntese por reação de combustão de solução, conforme descrito por Hwang e Wu (2004). Esta técnica compreende a reação autosustentada de uma solução homogênea com diferentes oxidantes (nitratos de metais, por exemplo) e combustíveis como ureia e glicina (ARUNA e MUKASYAN, 2008). Lin *et al.* (2007) mencionam que é possível alterar drasticamente a morfologia do produto obtido através da variação na composição dos reagentes iniciais do processo de combustão de solução.

3.2 Processo de aspersão de solução em chama

A tecnologia envolvendo a aspersão de uma solução em uma chama está associada à formação de finas partículas, a partir da fase gasosa ou vapor em uma chama. Acredita-se que esta tecnologia tem sido praticada, de forma não intencional, desde os tempos pré-históricos, conforme descrições observadas em pinturas nas paredes de cavernas na China (PRATSINIS, 1998). Esta técnica foi pioneiramente descrita por Ulrich e seus colegas no início da década de 70 através da combustão de SiCl_4 em uma chama para obter pós de sílica (ULRICH, 1971). Sucintamente, é um processo de fabricação de partículas cerâmicas esféricas de tamanho nano ou micrométrico com estreita distribuição de tamanho (KANG *et al.*, 2002).

O recente interesse no desenvolvimento e estudo do processo de aspersão de solução em chama deve-se principalmente ao enorme potencial que esta técnica apresenta na produção de nanopartículas bem como devido ao baixo custo de equipamentos e materiais de consumo empregados na produção de tais produtos (PRATSINIS, 1998; ROTH, 2007; CAMENZIND *et al.*, 2010). Stark e Pratsinis (2002) citam que esta técnica é largamente empregada para a produção de negro de fumo, onde hidrocarbonetos aromáticos (óleos) são aspergidos em uma chama à base de

gás natural, onde metade deste óleo é queimada para que ocorra a pirólise da outra metade e assim obter o negro de fumo. Atualmente, este processo é largamente utilizado pela indústria com o intuito de produzir em grande escala pigmentos de titânia e sílica, por exemplo. Johannessen *et al.* (2004) mencionam que esta técnica permite a produção de óxidos compostos, através da alimentação simultânea de compostos metálicos na chama. Com isto é possível a obtenção de materiais cerâmicos com estrutura cristalina complexa como, por exemplo, a hidroxiapatita (TROMMER *et al.*, 2009). Entre as empresas do setor químico que utilizam a aspersão de solução em chama, pode-se destacar a DuPont, Cabot, Degussa, Kemira, Tioxide, Corning Glass, General Electric.

Apesar de ser considerada uma técnica industrialmente consolidada, os princípios e fundamentos da síntese de partículas em um chama ainda não são totalmente compreendidos. Isto se deve principalmente ao fato de que as reações químicas e a formação das partículas ocorrem em curtíssimos espaços de tempo durante o processo (ROTH, 2007). Acredita-se que o tempo de residência da partícula na região de maior temperatura da chama esteja entre 10 a 100 ms (ROTH, 2007). Além disto, deve-se considerar as altas temperaturas envolvidas no processo, o que dificulta a obtenção de amostras para sua caracterização bem como desenvolvimento de modelos teóricos. Usualmente, a temperatura na chama pode atingir valores entre 1000 a 2400°C (PRATSINIS, 1998).

Como vantagem do processo de aspersão de solução em chama, tem-se o fato de que as partículas produzidas no fluxo gasoso não envolvem subprodutos líquidos gerados pelos processos químicos. Outra vantagem desta técnica é que as partículas produzidas na chama podem ser facilmente separadas do fluxo gasoso, sendo que em alguns casos nenhum processamento posterior é exigido, o que resulta em um material de elevada pureza (PRATSINIS e VEMURY, 1996). Este método apresenta ainda um baixo custo, simplicidade, versatilidade para produzir pós nanoestruturados, alta eficiência de coleta dos pós e flexibilidade para produzir compósitos complexos com homogeneidade química (KARTHIKEYAN *et al.*, 1997). Moiseev *et al.* (2011) citam que a aspersão de solução em chama é uma técnica adequada para controlar a estrutura cristalina, o tamanho de partícula primária e a distribuição de tamanho de partícula de pós com escala nanométrica.

Existem dois tipos básicos de processos baseados na formação de um aerossol e posterior aspensão na chama. Um deles é o processo de conversão do vapor para partícula assistida pela chama, denominada síntese por vapor em chama. O outro compreende a conversão da gota líquida para a partícula e também assistida por chama, e nomeado por *spray* pirólise em chama (JANG *et al.*, 2006). De acordo com a literatura atual, a técnica de aspensão de solução em chama tem por princípio básico a formação de vapores ou então um aerossol dos compostos precursores que reagem em altas temperaturas (chama) levando à formação de um produto cerâmico, tipicamente na forma de agregados.

Agregado pode ser definido como um grupo de partículas que se mantêm unidas devido a fortes ligações, como aquelas associadas com ligações covalentes ou metálicas. Segundo a Especificação Técnica ISO/TS 27687, um agregado é uma estrutura que compreende partículas fortemente ligadas ou fundidas, onde a área superficial externa resultante pode ser significativamente menor do que a soma da área superficial calculada de cada componente individual. Estes agregados podem ser compostos por partículas primárias que podem variar em diâmetro desde poucos até centenas de nanômetros, dependendo do material e dos parâmetros do processo (sais precursores, por exemplo).

A chama desempenha um papel fundamental neste processo, onde recentemente uma grande atenção tem sido dada a esta, principalmente em termos da solução precursora, configuração da chama, tipo de precursor e composição do oxidante. A forma da chama pode ser influenciada pelo tipo de combustível utilizado, bem como pelo modo de injeção de ar (STARK e PRATSINIS, 2002).

Durante o processo de formação de partículas na chama, ocorre a produção de partículas muito pequenas em uma elevada concentração. Inicialmente, estas partículas coalescem devido à colisão. Após, conforme ocorre o resfriamento, o processo de coalescimento da partícula propriamente dita se encerra. Entretanto, as entidades individuais permanecem fixas e na presença de uma quantidade maior de material produzido a partir da fase gasosa, tornam-se permanentemente unidas. O processo aleatório de chegada de mais partículas aumenta até a formação de um agregado. Com o decorrer do processo, onde ocorre a diminuição na densidade de partículas e o declínio da temperatura, a colisão e fixação continuam, mas não há

mais deposição que levam à união de partículas. Estas entidades transientes são chamadas de aglomerados. Aglomerado é um grupo de partículas que se mantêm unidas por ligações fracas, como forças de van der Waals, forças eletrostáticas ou tensão superficial. Ainda segundo a ISO/TS 27687, um aglomerado é uma coleção de partículas ou agregados, ou uma mistura dos dois, fracamente ligados onde a área superficial externa resultante é similar à soma de cada componente individual. A Figura 3.1 exemplifica o que são os aglomerados, agregados e partícula.

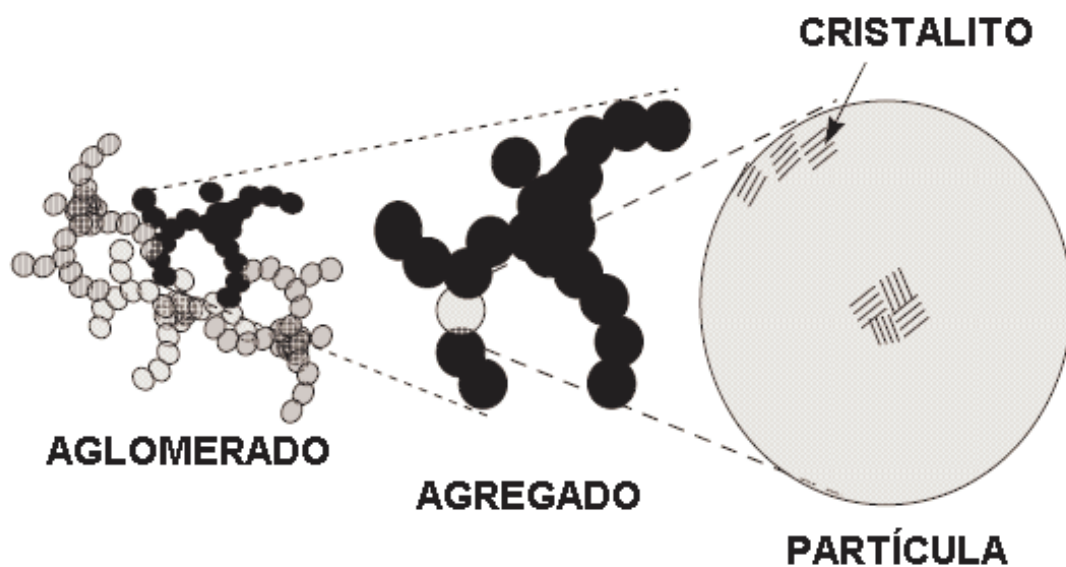


Figura 3.1. Esquema ilustrando os aglomerados, agregados e partícula com cristalito nos materiais cerâmicos obtidos pela aspersão de uma solução em chama (CABOT, 2008).

3.2.1 Mecanismos de formação de partículas

Pratsinis (1998) menciona que os processos envolvidos na síntese de partículas cerâmicas em uma chama envolvem a química, transporte e dinâmica da partícula.

Basicamente, a síntese do pó na fase gasosa pode ocorrer por dois modos: reação dos gases precursores (conversão gás-partícula) ou evaporação e/ou reação das gotas no fluxo gasoso (conversão gota-partícula). No primeiro modo, as partículas

são produzidas a partir das moléculas até o tamanho desejado, através do controle de certos parâmetros. Contrariamente, no segundo modo, o tamanho das partículas é determinado pela redução das partículas maiores e principalmente pelas gotas geradas no aerossol. Pratsinis e Vemury (1996) citam que este último modo é basicamente uma versão da técnica de *spray-drying*, porém em temperaturas elevadas, onde avanços nesta área podem ter impacto sobre outras tecnologias de pós.

Usualmente os precursores líquidos ou sólidos são expostos à alta temperatura da chama, reagindo e formando moléculas intermediárias através da coagulação e/ou reações na superfície, conforme apresenta a Figura 3.2.

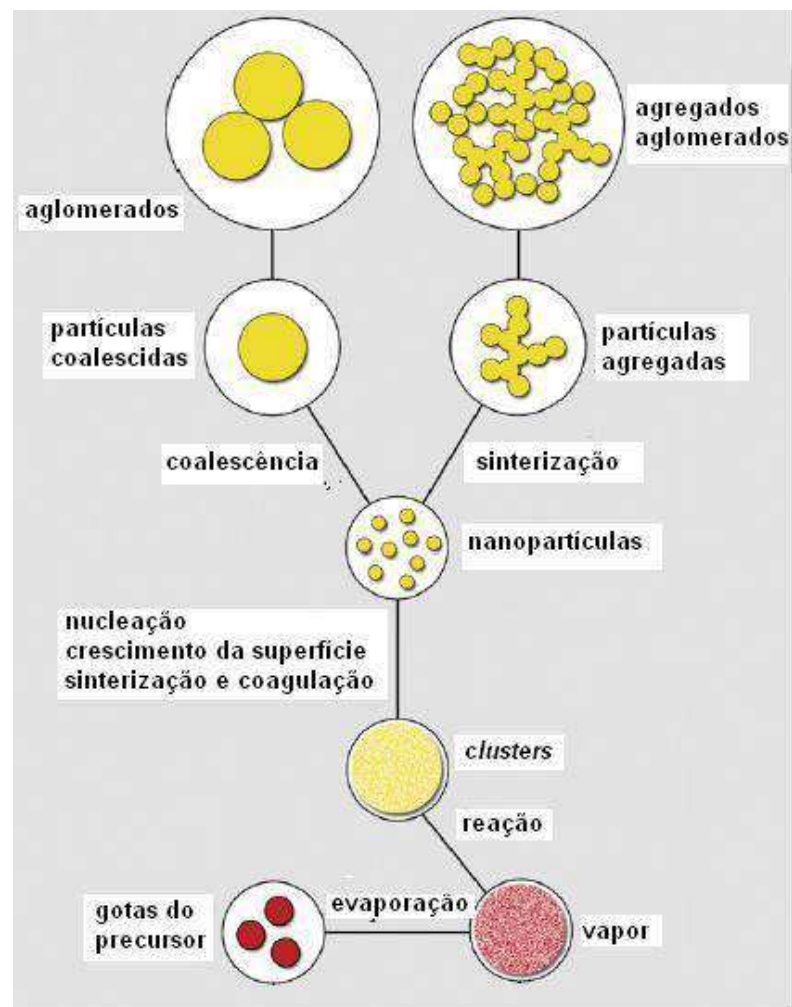


Figura 3.2. Esquema simplificado dos passos de formação das partículas e crescimento a partir da fase gasosa (Adaptado de PRATSINIS, 1998).

Roth (2007) menciona que a energia exotérmica da oxidação é usada para aumentar a temperatura do fluxo gasoso. Isto resulta na vaporização das gotas do precursor líquido, e assim iniciando a sua decomposição. Ocorre então a formação de *clusters*, que crescem para nanopartículas através do crescimento superficial e/ou coagulação e coalescência. Normalmente, a coalescência do *cluster* é muito rápida, resultando em estruturas esféricas compactas que são então chamadas de partículas. Conforme o fluxo do aerossol deixa a zona da alta temperatura da chama para uma região de menor temperatura em que possibilite a coleta do pó, o crescimento de partícula continua muito mais devido à coagulação do que a completa coalescência de partícula, resultando em agregados de partículas primárias. Algumas vezes estes agregados são mantidos unidos em estruturas denominadas aglomerados.

3.2.2 Conversão gota-partícula

Neste tipo de síntese de partículas, as gotas do líquido precursor são suspensas no fluxo gasoso, onde o produto final é obtido pela reação *in situ* com o gás ou por pirólise. As gotas são usualmente formadas pela atomização do líquido precursor. A distribuição final de tamanho de partícula depende da distribuição inicial do tamanho de gota do aerossol (PRATSINIS e VEMURY, 1996).

A pirólise do aerossol é um processo onde o material precursor (neste caso a solução precursora) é atomizado e dirigido para uma zona de alta temperatura, como por exemplo, um forno ou uma chama. O precursor aspergido prontamente evapora, ou seja, ocorre a remoção do solvente enquanto os componentes desejados permanecem na gota (NANDIYANTO e OKUYAMA, 2011). O precursor inicia a se decompor, ocorrendo a precipitação do soluto dentro da gota, seguida pela secagem e termólise da partícula precursora na alta temperatura para formar outra partícula microporosa, podendo posteriormente sinterizar e gerar uma partícula densa.

Roth (2007) cita que a descrição completa da cinética de decomposição e da reação de oxidação é raramente obtida. A cinética da decomposição também pode ser afetada pela cinética de combustão, através das reações via radicais.

3.2.3 Chamas e Combustão

É muito difícil definir uma chama em poucas palavras. Geralmente, a chama é associada à emissão de luz por parte de gases superaquecidos, ainda que certos tipos de chamas não emitam luz no visível (GAYDON e WOLFHARD, 1953). Benvenuti (1999) cita que uma chama visível é a ocorrência da luz produzida pelo decaimento radioativo de espécies químicas, formadas em um estado eletrônico excitado. Marques (1996) menciona que no caso de chamas de hidrocarbonetos, a emissão luminosa da zona de reação se deve principalmente à emissão dos radicais OH, CH e $C\equiv C$.

O conhecimento detalhado, microscopicamente embasado, dos fenômenos que ocorrem em uma chama representa um grande desafio, uma vez que nela coexistem inúmeros processos químicos e físicos, produzindo o que se denominam processos de combustão. O que se sabe com segurança é que uma chama envolve uma grande sequência de reações a partir das quais se produz energia, da qual uma fração pequena é de energia luminosa visível, resultando em gradientes tanto de temperatura como de concentração de moléculas e átomos (JUNIOR, 2006).

As chamas são geralmente associadas a processos de oxidação. Entretanto, algumas reações, como por exemplo, a da fluorina e outros halogênios com hidrogênio e hidrocarbonetos, não envolvem oxigênio e são consideradas chamas (GAYDON e WOLFHARD, 1953).

Veríssimo (2006) cita que a combustão é dita completa quando os produtos de oxidação são completamente estáveis como, por exemplo, no caso da combustão de hidrocarbonetos (C_xH_y) em que os produtos são CO_2 e H_2O . Mas esta situação depende de certas condições de queima, tais como, da quantidade de combustível e de oxidante utilizados, e da condição em que se encontram no instante da queima. Além do mais, na situação de ocorrência de combustão completa, os produtos que não são estáveis participarão de reações intermediárias chegando, finalmente, aos produtos estáveis.

Em linhas gerais, as chamas podem ser classificadas como explosivas (ou de propagação) e estacionárias. As primeiras caracterizam-se por serem produzidas ao longo de tubos ou de vasos fechados. As chamas estacionárias são aquelas de maior

interesse industrial, seja como fonte de aquecimento ou com outros propósitos como, por exemplo, meio reativo. As chamas estacionárias ainda podem ser divididas em dois grandes grupos: chamas difusivas e pré-misturadas (MARQUES, 1996; BENVENUTTI, 1999; SANTOS, 2005; JUNIOR, 2006).

A principal característica das chamas difusivas é a queima do combustível à medida que este entra em contato com o oxidante, em geral, o ar atmosférico. Já as chamas pré-misturadas são aquelas em que o combustível e o comburente são misturados antes que a combustão ocorra. Roth (2007) cita que especificamente na síntese de partículas de óxidos por aspersão de solução, são utilizados queimadores com chamas pré-misturadas e outros com chamas difusas. Johannessen *et al.* (2004) ainda mencionam a possibilidade do uso de duas outras chamas para a síntese por aspersão de solução em chama: chamas pré-misturadas com um jato de precursor e chamas de *spray*. A primeira consiste em um jato do precursor contendo o metal evaporado em um fluxo de gás de arraste, o qual é injetado em uma chama, enquanto que no segundo modo uma solução orgânica contendo os compostos é alimentada em um bico de *spray* assistido por ar onde o aerossol formado é queimado através da utilização da chama. A forma de uma chama pré-misturada é apresentada na Figura 3.3.

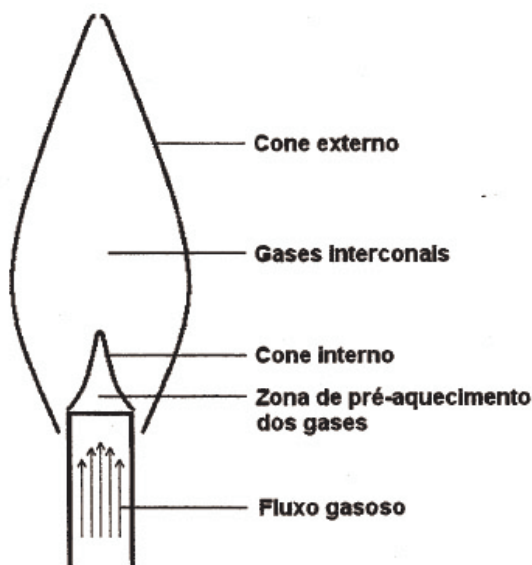


Figura 3.3. Regiões de uma chama, identificando o cone interno e cone externo (Adaptado de BENVENUTTI, 1999).

O exemplo mais conhecido de chamas pré-misturadas foi primeiramente descrito por Bunsen em 1855, através de um dispositivo então denominado bico de Bunsen, ilustrado na Figura 3.4a (GAYDON e WOLFHARD, 1953). Neste tipo de queimador, os gases pré-misturados ascendem pelo tubo do queimador em uma taxa superior à velocidade de queima da mistura, mantendo, assim, uma chama estacionária na sua extremidade.

Entretanto, o queimador de Bunsen apresenta certas limitações, principalmente relacionadas à sua inadequada captação de ar e a tendência de extinção da chama no caso de grandes diâmetros. Outro tipo de queimador, denominado Meker, possibilita uma maior captação de ar, aumentando assim a temperatura na chama e permitindo um queimador de diâmetro maior (GAYDON e WOLFHARD, 1953). Este tipo de queimador tem princípios semelhantes ao de Bunsen, porém apresenta uma tela na sua saída prevenindo assim a extinção da chama. Além disto, usualmente o queimador do tipo Meker tem uma abertura acima do orifício de gás, aumentando assim a captação de ar. A Figura 3.4b apresenta um esquema simples do queimador do tipo Meker.

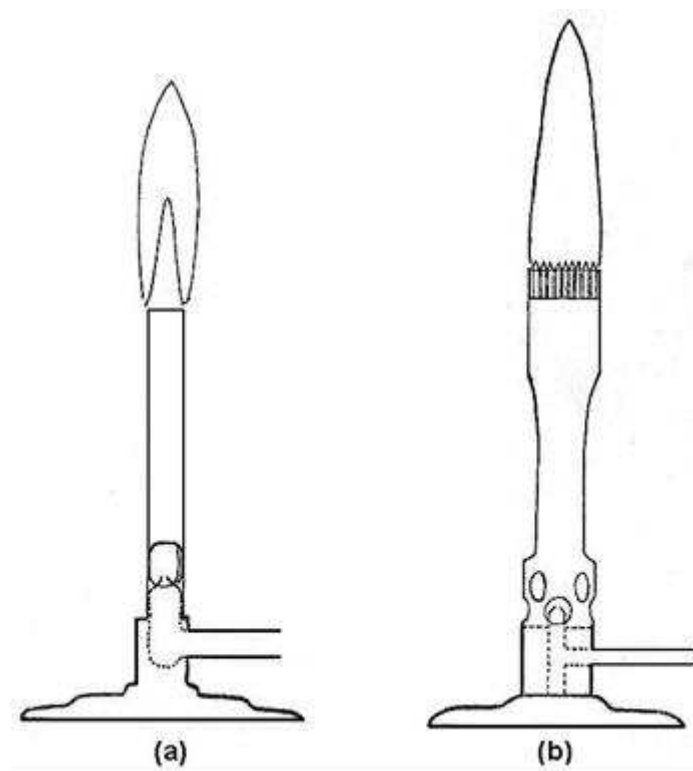


Figura 3.4. Queimador do tipo (a) Bunsen e (b) Meker (Adaptado de GAYDON e WOLFHARD, 1953).

Jang *et al.* (2006), na produção de óxido de estanho-índio, utilizaram um queimador difuso desenhado de tal forma que a chama fosse gerada a partir da combustão da mistura argônio e precursor, argônio, hidrogênio, oxigênio e ar introduzidos a partir de 5 entradas concêntricas. Já Mueller *et al.* (2004) empregaram na produção de sílica um queimador de aço inoxidável constituído de três tubos concêntricos. Através de um tubo fluiu o precursor e gás de arraste (nitrogênio), pelo tubo central fluiu metano e por fim através do terceiro tubo fluiu oxigênio. Na produção de hidroxiapatita (HA) utilizando uma chama, Cho *et al.* (2008) utilizaram um sistema queimador mais complexo comparado ao descrito neste trabalho, conforme apresenta a Figura 3.5.

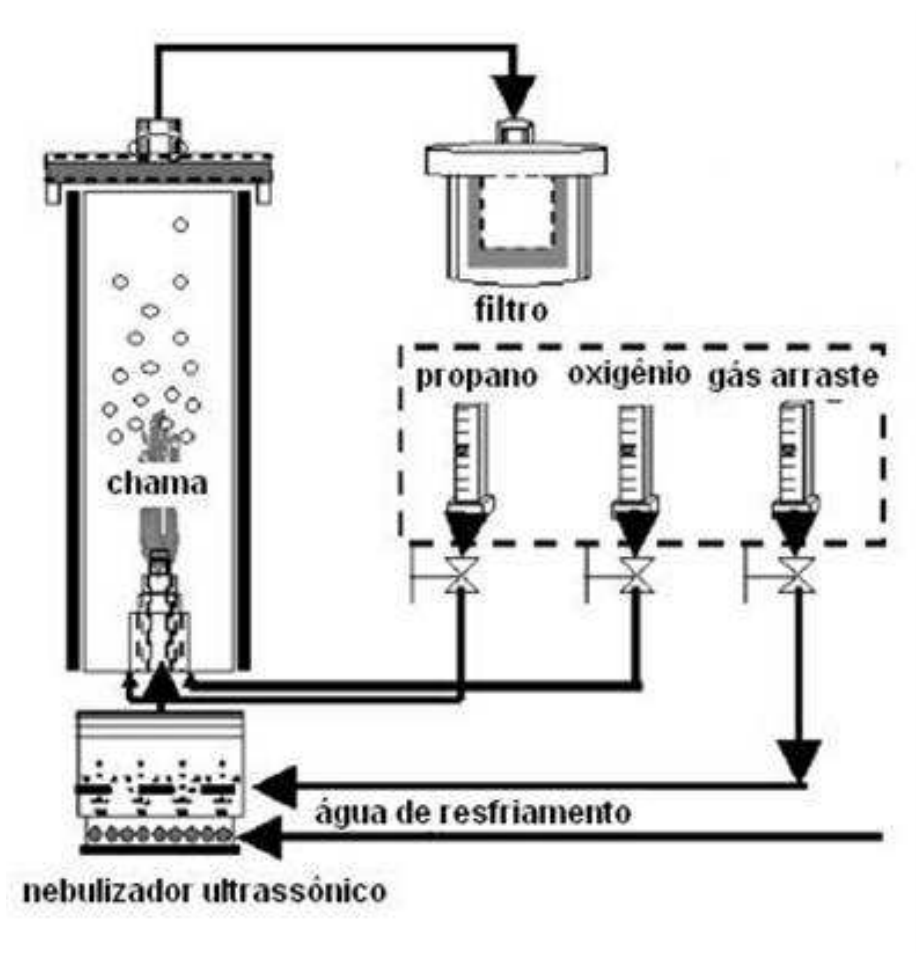


Figura 3.5. Diagrama esquemático do aparato utilizado para produzir pós de HA (Adaptado de CHO *et al.*, 2008).

O aparato possui basicamente um gerador de gotas ultrassônico, uma chama, um reator de quartzo e um coletor de pós. Para criar a chama, propano e oxigênio são utilizados. Assim, as gotas geradas a partir da solução precursora são direcionadas para a chama difusiva através de um orifício central, utilizando oxigênio como gás de arraste.

Em relação ao combustível gás liquefeito de petróleo (GLP), o qual é amplamente utilizado em queimadores, e distribuído em larga escala, sendo composto por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos (propano, *n*-butano e isobutano) e olefínicos (propeno, *n*-buteno e isobuteno), nas mais variadas proporções. Pode ocorrer também a presença de traços de outros compostos como o etano, eteno, isopentano e butadieno-1,3. Existem quatro tipos de GLP comercializados no Brasil:

a) Propano comercial: é a mistura de hidrocarbonetos contendo predominantemente propano e/ou propeno;

b) Propano especial: é a mistura de hidrocarbonetos contendo no mínimo 90% de propano por volume e no máximo 5% de propeno por volume;

c) Butano comercial: é a mistura de hidrocarbonetos contendo predominantemente butanos e/ou butenos;

d) Propano-butano: é a mistura de hidrocarbonetos contendo predominantemente misturas de propano e/ou propeno com butanos e/ou butenos.

3.2.4 Atomização

Bremond *et al.* (2007) mencionam que a transição de um volume compacto de líquido para um conjunto de pequenas gotas dispersas é denominado de atomização. Já Lacava (2007) descreve a atomização como o rompimento de um filme líquido em gotas, aumentando sua área superficial e elevando assim as taxas de vaporização e combustão. Hickey (1996) cita sucintamente que a atomização é o processo de produção de um aerossol ou *spray*. Hinds (1982) menciona que o termo aerossol foi descrito em torno de 1920, como um termo análogo ao hidrossol e que compreende uma suspensão líquida estável de partículas sólidas.

A maioria dos processos industriais busca o controle da natureza do *spray* para então utilizar em uma determinada aplicação. Exemplo disto é a bioengenharia terapêutica de aerossol, motivada pelo desenvolvimento de fármacos como a insulina inalada. O uso de fármacos na forma de aerossol envolve o desenvolvimento de partículas e aerossol, sendo este último criado pela atomização de uma solução líquida ou suspensão que contém o fármaco (EDWARDS e DUNBAR, 2002).

O processo de atomização necessita de energia para a produção de uma área maior (a partir de um líquido) e transporte do fluido atomizado. Usualmente a energia disponível pelo fluido ejetado de um bico é ineficiente para a conversão deste jato em pequenas gotas (aerossol), o que justifica o uso de um fluxo de gás de certa velocidade para pneumaticamente desintegrar o líquido que emerge do bico. Assim também é possível controlar o aerossol para sua utilização industrial.

Diversos são os tipos de forças motrizes que podem ser empregados no processo de atomização, tais como pressão, energia eletroestática e energia ultrasônica sendo que cada uma é utilizada em função do tamanho de gota desejado (NANDIYANTO e OKUYAMA, 2011). Os principais tipos de atomizadores são: nebulizador ultrasônico, bico com dois fluidos e atomizador com rotação, conforme apresentados na Figura 3.6.



Figura 3.6. Exemplos de sistemas atomizadores empregados para a formação de um *spray* (ADAPTADO de NANDIYANTO e OKUYAMA, 2011).

3.3 Dopagem do ZnO

O óxido de zinco possui uma estrutura aberta com uma rede hexagonal onde os átomos de zinco ocupam metade dos sítios tetraédricos e todos os sítios octaédricos estão vazios (SCHMIDT-MENDE e MACMANUS-DRISCOLL, 2007). Esta estrutura cristalina relativamente aberta do ZnO proporciona a incorporação de impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo, fato que gera defeitos no material. Os defeitos também podem surgir devido a processos de migração de átomos do próprio composto nos interstícios, denominado de defeitos nativos.

Dopagem pode ser definida como a formação intencional de uma liga de materiais semicondutores contendo concentrações controladas de impurezas doadoras ou receptoras (CALLISTER, 1991). Ohtani (2010) define a dopagem como a incorporação de átomos ou íons na rede cristalina, ou seja, a modificação da estrutura dos cristalitos, mas não a modificação da superfície. Assim, dopantes são elementos ou compostos adicionados deliberadamente, em concentrações conhecidas, para obter um efeito benéfico nas propriedades ou no processamento (ASKLAND e PHULÈ, 2008).

A intenção da dopagem é a possibilidade de empregar o ZnO como fotocatalisador quando exposto à radiação solar (OHTANI, 2010). Esta radiação consiste de aproximadamente 5 a 7% de UV, 48% de luz visível e 47% de radiação na região do infravermelho (REHMAN *et al.*, 2009 *apud* BAK *et al.*, 2002). Para isto, tem-se o objetivo de que o ZnO possa absorver fótons de menor energia. Os métodos usualmente empregados para isto compreendem a modificação superficial via organometálicos e também a modificação do *band-gap* através da criação de buracos de oxigênio e sub-estequiometria de oxigênio, inclusão de não-metals dopantes e metais dopantes (REHMAN *et al.*, 2009).

Ullah e Dutta (2006) atribuem a atividade fotocatalítica do ZnO ao elevado número de defeitos presentes, tais como lacunas de oxigênio, átomos intersticiais de zinco em estados doadores, bem como lacunas de zinco e átomos de oxigênio intersticiais em estados receptores. Lin *et al.* (2007) mencionam que o ZnO é um semicondutor do tipo-*n* e que apresenta um elevado *band-gap* (entre 3,2 a 3,4 eV). Ainda em relação à atividade fotocatalítica do ZnO, Shen *et al.* (2008) citam que a dispersão bem como a

área superficial, as quais dependem do método de síntese, são fatores determinantes na fotocatalise.

Em aplicações como varistores, transdutores piezoelétricos, sensores químicos e de gás, bem como dispositivos superficiais acústicos, o óxido de zinco tem sido frequentemente dopado com Al, Ga, Sb e In visando aumentar suas propriedades elétricas e óticas (LIU *et al.* 2006 *apud* YAMAMOTO, 2004). O óxido de zinco também tem sido dopado com diversos metais de transição como Cu, Co, Mn e Ni (REHMAN *et al.*, 2009). Saravanakumar *et al.* (2011) ainda citam o uso de elementos dopantes como F, Mn, e N em nanocristais de ZnO, devido às suas potenciais aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Wang e Lin (2011) prepararam nanopartículas lamelares de ZnO dopadas com cobre, utilizando a rota de solução com a mistura dos precursores $Zn(NO_3)_2$ e $Cu(NO_3)_2$ em uma baixa temperatura de 95°C. Zhao *et al.* (2011) também doparam o óxido de zinco com cobre, porém os autores preparam nanofibras utilizando a técnica de *eletrospinning*.

A introdução de dopantes não-estequiométricos altera o valor de *band-gap* do óxido de zinco, sendo que este valor de energia pode ser controladamente reduzido para aplicações como fotocatalisador na faixa visível da luz (JUNG, 2010; REHMAN *et al.*, 2009). Recentemente, a dopagem do ZnO pode ser efetivamente atingida pela substituição dos íons Zn^{2+} por íons de elementos com maior valência como Ga, Al e In ou então com íons de metais de transição que introduzem mudanças drásticas nas suas propriedades óticas.

A dopagem com elementos do grupo II (Cd, Mg) influi no valor de *band-gap* e aumenta a intensidade de luminescência UV. Quando o ZnO é dopado com elementos do grupo III (Al, In), sua resistividade elétrica pode ser influenciada. Além disto, quando o óxido de zinco é dopado com elementos do grupo III da Tabela Periódica, tem-se o aumento da condutividade elétrica, bem como alta transparência ótica (KIM *et al.*, 2000).

A dopagem do ZnO implica na substituição dos íons Zn^{2+} pelos dopantes intencionalmente adicionados. Li *et al.* (2009) mencionam que a pesquisa das propriedades de nanopartículas de ZnO dopadas com diferentes metais é de grande importância. Além disto, os autores ainda destacam que nanopartículas de ZnO

dopadas com metais e produzidas em chama tem pouca produção científica reportada na literatura. Esta situação pode ser justificada pela significativa dificuldade em desenvolver materiais baseados em óxido de zinco para aplicações eletrônicas através da dopagem (PITICESCU *et al.*, 2006).

Kim e Kang (2009) mencionam que quando dopantes são introduzidos durante o processo de formação da nanoestrutura, eles afetam as condições de crescimento de cristal de ZnO. Assim, a dopagem propriamente dita causa uma alteração na morfologia da partícula ou na geração de defeitos internos.

A atividade fotocatalítica do ZnO é limitada à comprimentos de onda de radiação na região do UV, pois o óxido de zinco possui um amplo *band-gap* e assim somente pode absorver a luz UV com comprimentos abaixo de 387 nm (SHIFU *et al.*, 2009). Assim, a atividade fotocatalítica do ZnO pode ser aperfeiçoada ou estendida na faixa espectral visível através da dopagem com diferentes elementos (GUO *et al.*, 2011). Ainda em relação ao processo de fotocatalise, Dodd *et al.* (2009) estudaram a dopagem de ZnO com cobalto e manganês. Os autores reportaram que a atividade fotocatalítica de óxido de zinco dopado com cobalto progressivamente decaiu com o teor de dopante. Opostamente a isto, a dopagem com manganês aumentou a atividade fotocatalítica até um máximo de 2 % em mol de dopante, posteriormente decrescendo.

Liu *et al.* (2006) utilizaram o índio como metal dopante no ZnO com a intenção de estudar a sua influência sobre as propriedades óticas do material. Já Piticescu *et al.* (2006) utilizaram o alumínio como agente dopante na síntese de nanomateriais de ZnO. Casey *et al.* (2006) citam que a fotoatividade do óxido de zinco é reduzida com a introdução dos metais de transição dopantes como manganês, cobalto e níquel enquanto que o ferro é o dopante que menos reduz a fotoatividade.

3.4 Processo de fotocatalise

A busca por uma técnica eficiente e econômica para a degradação de poluentes presentes em águas de resíduos tem sido assunto de interesse tanto da indústria

como do meio acadêmico (SHUKLA *et al.*, 2010). Foi na década de 80 que a tecnologia de oxidação por fotocatalise foi primeiramente aplicada no controle da poluição (XIE *et al.*, 2010).

Entre os processos de descontaminação ambiental, os chamados processos oxidativos avançados (POA's) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo (SHAFAEI *et al.*, 2010). Os POA são considerados tecnologias limpas, uma vez que não há formação de lodo e transferência de fase dos poluentes. Somado a isto, os produtos finais da reação são o gás CO₂ e H₂O, íons inorgânicos e subprodutos menos tóxicos, dependendo do tipo de POA empregado (SANTOS, 2007).

Entre os POA, os processos de oxidação fotocatalítica que usam fotocatalisadores em escala nanométrica são alternativas promissoras para o tratamento de águas poluídas. Este método se baseia na iluminação de semicondutores (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS e ZnS) que podem ser induzidos ao par elétron-buraco por fótons com um nível de energia apropriado e também devido a sua estrutura eletrônica. Os sólidos que podem promover reações na presença de luz e que não são consumidos nestas reações são denominados fotocatalisadores (ULLAH e DUTTA, 2006).

Nos semicondutores que agem como fotocatalisadores existem duas regiões características. Uma região de baixa energia, conhecida como banda de valência (BV), onde os elétrons não têm liberdade de movimento livre. A outra região apresenta uma alta energia, sendo denominada de banda de condução (BC), com elétrons livres para se moverem ao longo da estrutura cristalina (SANTOS, 2007). Entre estas regiões, há uma denominada de *band-gap*, sendo a energia mínima necessária para excitar o elétron e assim promovê-lo da banda de valência para a banda de condução.

Entre estes processos, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas duas décadas, por se tratar de uma importante ferramenta para a degradação e com possibilidade de completa mineralização de compostos orgânicos (SHUKLA *et al.*, 2010). Uma das vantagens da fotocatalise sobre outras técnicas de processos oxidativos avançados, tais como foto-Fenton, é justamente esta possibilidade de uma completa mineralização. Além disto, o processo não produz

nenhum rejeito, possui taxas de reação mais elevadas, baixo custo e opera bem na temperatura e pressão ambiente (DIYA'UDDEEN *et. al*, 2011).

A fotocatalise heterogênea tem emergido como um importante processo de purificação de águas e ar (WANG *et al.*, 2008). Em um sistema fotocatalítico, a reação ou transformação molecular foto-induzida ocorre na superfície do catalisador (JANG *et al.*, 2006). O par elétron-buraco é gerado sobre iluminação, seguido de reações de oxidação e/ou redução na superfície do fotocatalisador. Na presença do fotocatalisador, os contaminantes orgânicos podem ser oxidados diretamente pelo buraco fotogerado ou indiretamente pela reação com espécies reativas de oxigênio, como radical hidroxila OH^\bullet (GUO *et al.*, 2011).

Rehman *et al.* (2009) mencionam que o ZnO quando exposto á radiação UV, é um fotocatalisador altamente eficiente devido ao fato de que os elétrons e buracos fotogerados são agentes oxidantes e redutores, respectivamente.

O processo de fotocatalise pelo uso de um semicondutor pode ser simplificado em quatro etapas: absorção da luz, seguida de uma separação dos pares elétrons-buracos fotogerados, adsorção dos reagentes, reação redox e por fim a desorção dos poluentes (LU *et al.*, 2011). Villaseñor e Mansilla (1996), Wang *et al.* (2005), Gaya e Abdullah (2008) e Marto *et al.* (2009) citam, em outras palavras, que a degradação de um material orgânico através da fotocatalise se inicia pela foto excitação do semicondutor (como o óxido de zinco), seguido pela formação de um par elétron-buraco na superfície deste catalisador, conforme apresenta a Equação 3.1. O elevado potencial oxidativo das lacunas no catalisador permite a oxidação direta do material orgânico em intermediários reativos (Equação 3.2). Radicais hidroxila altamente reativos também podem ser formados tanto pela decomposição de água (Equação 3.3) quanto pela reação da lacuna com OH^- (Equação 3.4). Além disto, o radical hidroxila é extremamente forte e um oxidante não-seletivo, o que leva a uma parcial ou completa mineralização de diversos compostos orgânicos.



A fotocatalise utilizando materiais em escala nanométrica tem atraído uma especial atenção devido à sua elevada relação entre área superficial e volume (HARIHARAN, 2006). Isto é reforçado por Strobel *et al.* (2006), que citam que a catálise heterogênea ocorre, por definição, em uma escala nanométrica. Com isto, o controle da morfologia da nanoestrutura é crucial para o desempenho de materiais catalíticos.

Por outro lado, Dodd *et al.* (2009) citam que o decréscimo no tamanho de partícula aumenta a área superficial específica do material, aumentando assim o número de sítios superficiais ativos onde as cargas fotogeradas estarão disponíveis para reagir com as moléculas adsorvidas e formar radicais livres. Os autores também mencionam que a diminuição no tamanho de partícula do fotocatalisador aumenta a taxa de recombinação superficial das cargas.

Mills e Le Hunt (1997) mencionam que a ideia de reação fotocatalítica é fundamentalmente incorreta, uma vez que implica uma reação onde a luz age como catalisador. Contudo, a fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um material semiconductor (óxido de zinco) por luz solar ou artificial. Quando ocorre a absorção de fótons com energia superior à energia de *band-gap*, tem-se a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com a geração simultânea de uma lacuna (h^+) na banda de valência. O potencial apresentado por estas lacunas, da ordem de 2,0 a 3,5 V, é suficientemente positivo para gerar radicais OH^{\bullet} a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor, podendo então oxidar o composto orgânico contaminante. O processo de fotocatalise na partícula do semiconductor é sumarizado na Figura 3.7.

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna (da ordem de nanosegundos), o qual resulta na liberação de calor

(HSIAO *et al.*, 2007; GUIMARÃES *et al.*, 1998).

Considerando a fotocatalise aplicada ao meio ambiente, a seleção do material semicondutor, como ZnO ou TiO₂, se faz importante (HARIHARAN, 2006). Isto porque estes óxidos apresentam um custo relativamente baixo e fornecem lacunas geradas por luz com alto poder de oxidação, devido a sua ampla energia de *band-gap*.

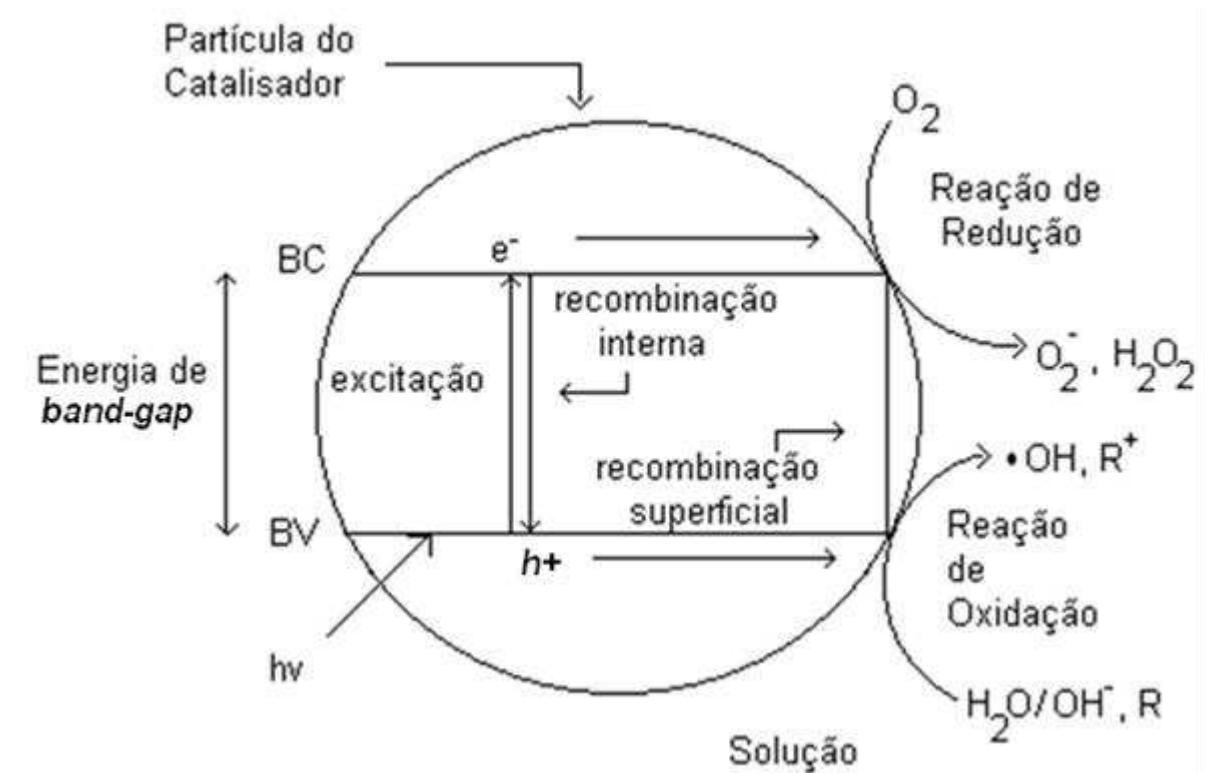


Figura 3.7. Esquema simplificado do processo de fotocatalise em uma partícula de um semicondutor (Adaptado de GUIMARÃES *et al.*, 1998).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 4.1 apresenta a metodologia empregada neste trabalho para obter pós de óxido de zinco a partir da aspensão de uma solução em chama, bem como a caracterização morfológica e avaliação de sua atividade fotocatalítica.

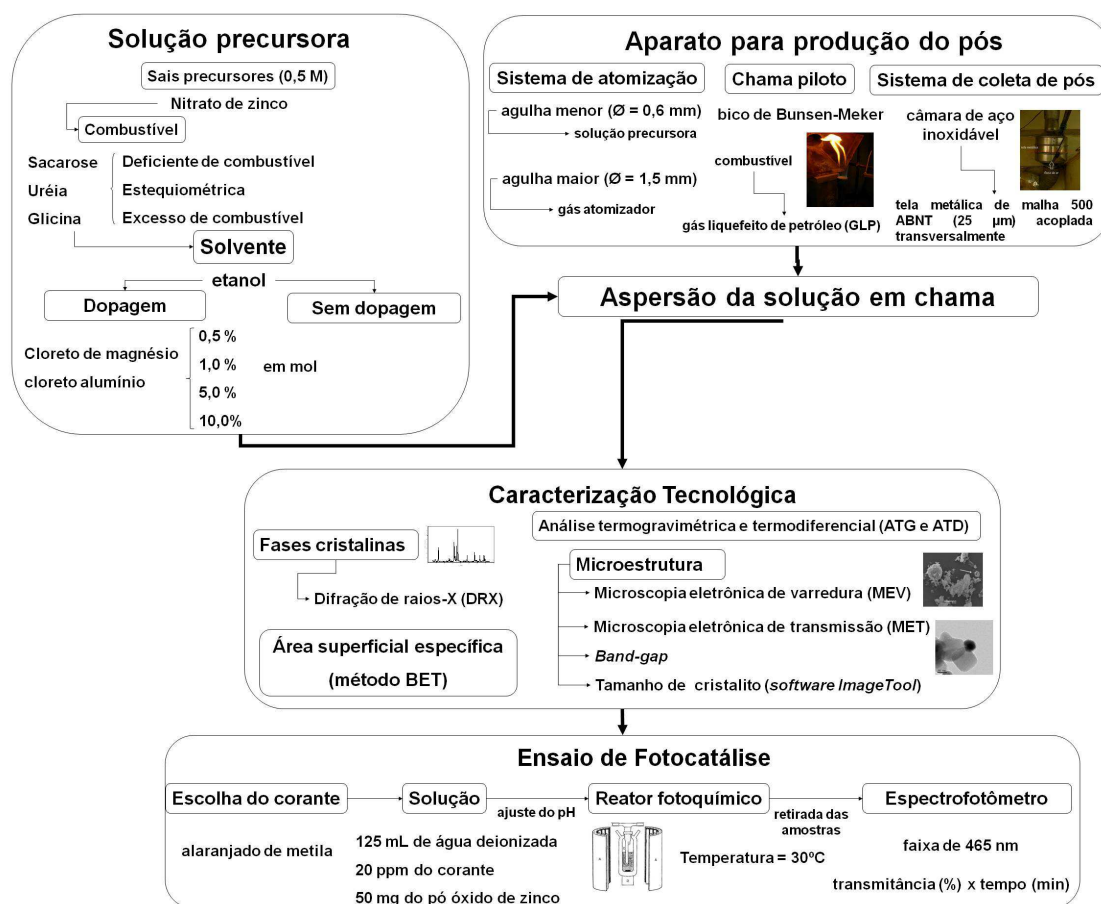


Figura 4.1. Fluxograma da metodologia utilizada para a obtenção de pós de ZnO, caracterização tecnológica e determinação da atividade fotocatalítica.

4.1 Preparação da solução precursora

A primeira fase deste trabalho consistiu na pesquisa de diversas formulações para obter uma solução precursora inicial padrão. A partir desta solução precursora inicial, outros parâmetros da solução precursora foram alterados e suas consequências investigadas. Assim, o desenvolvimento da solução precursora buscou características como:

- conter os íons necessários para a formação do óxido de zinco;
- ser passível de atomização;
- ser passível de combustão quando aspergida na chama;
- ser de fácil preparação e de baixo custo;
- ser livre de precipitados que possam interromper o fluxo no sistema atomizador.

Tais características são importantes uma vez que a solução precursora utilizada no processo de aspersão pode afetar parâmetros do processo como a temperatura de chama, tamanho de partícula e estrutura cristalina (QIN *et al.*, 2005).

Após pré-testes, determinou-se uma solução precursora inicial. Os reagentes utilizados para a preparação desta solução precursora, bem como sua função, são apresentados na Tabela 4.1. Como precursor do cátion Zn^{2+} , neste trabalho foi utilizado o nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) fornecido pela VETEC. A concentração do sal precursor nitrato de zinco foi fixada em 0,5 M, valor que foi determinado de acordo com os pré-testes. Nesta condição observou-se que não ocorreu a presença de precipitados na solução, fato que poderia interromper o fluxo no sistema atomizador e prejudicar a atomização da solução.

Para a solução precursora preparada com o sal nitrato de zinco, foi necessário utilizar um combustível. O combustível atua na formação de um complexo com os íons metálicos, facilitando a mistura, em nível molecular, dos cátions na solução, e como fonte de carbono e hidrogênio, que na combustão liberam calor (SINHA *et al.*; 2011).

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados no desenvolvimento da solução precursora bem como sua função principal na solução.

Substâncias	Função
Nitrato de zinco	Fornecer o íon Zn^{2+}
Ureia	
Sacarose	Combustível
Glicina	
Álcool etílico	Solvente

Neste trabalho, foram avaliados três tipos de combustíveis: ureia ($(NH_2)_2CO$), sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) e glicina ($C_2H_5NO_2$). O uso de combustíveis na solução precursora foi exigido porque o nitrato de zinco é oxidante, sendo necessário empregar um dos combustíveis acima citados como agente redutor. Porém, uma solução precursora contendo somente nitrato de zinco, sem adição de nenhum combustível, também foi preparada, e com a intenção de investigar a sua influência sobre a morfologia e propriedade fotocatalítica do material obtido.

Aruna e Mukasyan (2008) mencionam que a ureia e a glicina são os combustíveis mais atrativos e populares para a produção de pós cerâmicos, com estequiometria controlada, quando utilizada a técnica de combustão por solução. A ureia também é considerada um agente complexante fraco (LENKA *et al.*, 2008). Além disto, a ureia tem baixo custo e simultaneamente é uma fonte de energia (ZHENG e WU, 2009). Já a glicina é descrita como um agente complexante mais forte (LENKA *et al.*, 2008).

Como solvente dos sais precursores e do combustível, foi utilizado o álcool etílico (C_2H_5OH), também denominado etanol. Sua utilização se justifica pelo fato do mesmo ser inflamável na chama piloto, fornecendo assim mais energia para as reações químicas que levam à formação do óxido desejado. Além disto, o uso de etanol possibilita a atomização da solução precursora, fato fundamental para a produção dos materiais pela técnica descrita neste trabalho.

Para as soluções que empregaram nitrato de zinco e um combustível, a massa

relativa do combustível na solução precursora foi calculada de acordo com a valência total dos reagentes oxidantes e redutores. Lenka *et al.* (2008) mencionam que, considerando a reação de combustão, a razão entre o combustível e o oxidante é determinada de tal modo que a valência total dos agentes redutores seja igual à valência total dos oxidantes. Nesta situação, a reação foi considerada estequiométrica. Quando ocorreu um desvio intencional na razão das valências totais entre o combustível e o oxidante, devido à adição de um ou outro composto em excesso ou deficiência, denominou-se reação não-estequiométrica com excesso de combustível ou deficiência de combustível.

As Equações 4.1 a 4.3 descrevem as reações estequiométricas relativas ao uso de ureia, glicina e sacarose. O termo “x” nas equações representa a quantidade de combustível, em mol, de acordo com a valência total dos reagentes empregados.



Para os combustíveis glicina e sacarose, somente foram preparadas soluções precursoras na condição estequiométrica. Para o uso de ureia como combustível, foram estudados os casos de excesso, deficiência e estequiometria. Considerando as situações de reação não-estequiométrica na solução precursora, os valores foram de 50% de excesso ou 50% de deficiência. A Tabela 4.2 lista a quantidade dos sais precursores utilizados em cada solução precursora. A concentração das soluções precursoras, independente da condição de estequiometria ou não, foi fixada em 0,5 M em relação ao nitrato de zinco.

Tabela 4.2. Quantidade de sal precursor e combustível utilizados na solução precursora para obter a condição estequiométrica ou não-estequiométrica.

Solução	Nitrato de zinco (g)	Ureia (g)	Glicina (g)	Sacarose (g)
Deficiente	37,186	6,251	-	-
Estequiométrica	37,186	12,512	20,850	48,787
Excesso	37,186	18,763	-	-

4.1.1 Adição do metal dopante

A motivação em adicionar possíveis íons metálicos dopantes na estrutura cristalina do ZnO vem da possibilidade de aumentar a atividade fotocatalítica deste óxido, devido à alteração na taxa de recombinação dos transportadores de carga e também da taxa de transferência interfacial de elétrons (KONG *et al.*, 2010). Além disto, existe a possibilidade do uso da luz solar como fonte de radiação, o que tornaria o processo viável economicamente. Espera-se que tal fato ocorra devido à incorporação de íons metálicos, o que é considerada uma forma eficaz de modificar a estrutura das bandas de condução e valência de óxidos, como o ZnO. Assim, como a luz solar possui uma fração de radiação UV na ordem de 7%, a incorporação de íons metálicos pode diminuir a energia de *band-gap* do fotocatalisador e torná-lo ativo em uma porção maior do espectro solar (SANTOS, 2007).

Diversos metais têm sido reportados na literatura como possíveis dopantes para o óxido de zinco, com o objetivo de melhorar as propriedades óticas e elétricas deste material quando na forma de um filme ou revestimento. A literatura também tem mostrado que a atividade fotocatalítica do TiO₂ preparado através de técnicas que empregam chamas, pode ser efetivamente alterada pela adição de dopantes na região de reação da chama (MOISEEV *et al.*, 2011 *apud* MICHALOW *et al.*, 2009). Por estas razões, neste trabalho foi avaliada a adição de um metal (magnésio e alumínio) durante a síntese por chama como agente dopante e sua influência sobre a morfologia e propriedade fotocatalítica do óxido de zinco. Para o caso do alumínio, este é um dopante típico que atua como doador na rede cristalina do ZnO e induz defeitos químicos, que podem significamente aumentar as propriedades óticas e elétricas do ZnO (YUN e LIM, 2011). A literatura mostra que a dopagem de filmes de ZnO com o

elemento metálico alumínio pode permitir a obtenção de um material com elevada emissão de UV e baixa resistividade (FAN *et al.*, 2010). Os autores reportam que existem poucos trabalhos sobre a fotoluminescência UV do óxido de zinco em dimensões da escala nanométrica. Além disto, a quantidade ótima de adição de alumínio também necessita de mais estudos.

As concentrações e sais precursores usados nesta dopagem são apresentados na Tabela 4.3. O pó de óxido de zinco obtido inicialmente sem dopagem e que apresentou a melhor atividade fotocatalítica em função dos parâmetros de produção foi escolhido para o estudo da dopagem.

Tabela 4.3. Sais precursores, fórmula química e concentrações adicionados à solução precursora estequiométrica.

Sal precursor	Fórmula química	Concentração (em % mol)
Cloreto de magnésio	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0,5
		1,0
Cloreto de alumínio	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	5,0
		10,0

Assim, analisando os primeiros resultados obtidos, escolheu-se adicionar cloreto de magnésio e cloreto de alumínio ao pó de ZnO preparado a partir do uso de uma solução precursora com quantidade estequiométrica de nitrato de zinco e ureia. Sinha *et al.* (2011) citam que os ions metálicos de Gd e Al foram complexados por quantidades estequiométricas de combustíveis ou então uma mistura deles. A composição do combustível e nitratos metálicos foi calculada com base na reação estequiométrica, onde esta representa a razão combustível-nitrato na qual o combustível reage com todo o nitrato metálico.

4.2 Equipamento de aspersão de solução na chama

O equipamento para aspergir uma solução em chama foi construído em laboratório com o intuito de ser formado por aparatos de baixo custo e simplicidade. Este equipamento é basicamente formado por três componentes principais: o sistema atomizador, o conjunto de chamas (piloto e principal) e por fim o sistema de coleta de pós.

4.2.1 Sistema atomizador

Santos (2005) cita que na queima de combustíveis líquidos a atomização é um estágio crítico, uma vez que esta etapa aumenta a superfície do combustível facilitando a sua vaporização, condição indispensável à sua mistura com o comburente. Objetivando desenvolver um processo rápido e de baixo custo para a produção de um pó de ZnO, o sistema atomizador desenvolvido foi um dispositivo relativamente simples, formado por duas agulhas concêntricamente dispostas, conforme apresenta a Figura 4.2.

Neste dispositivo de atomização, através da agulha menor (diâmetro interno de 0,6 mm) flui a solução precursora e o gás atomizador (ar comprimido) flui através da agulha maior (diâmetro interno de 1,5 mm).

O tamanho da gota, bem como a sua uniformidade dependem de fatores como características da solução (viscosidade, tensão superficial, etc.), desenho do bico atomizador, fluxo através do bico e pressão do ar (quando dois fluidos são utilizados). Visando manter as características do *spray* constantes, em especial o tamanho de gota, a vazão do gás atomizador, bem como o fluxo da solução precursora foram mantidos constantes durante a síntese de ZnO. A vazão do ar comprimido (gás de atomização) foi fixada em 2 L/min e monitorada com o auxílio de um rotâmetro. Já o controle do fluxo da solução precursora que chega até o sistema atomizador foi realizado através do uso de uma bomba peristáltica (Cole-Parmer Instrument Company modelo Masterflex L/S), tendo um valor constante de 2,5 mL/min. Estes valores foram definidos em pré-testes que se basearam na obtenção de um *spray* homogêneo e constante direcionado para a chama piloto.



concentricamente, formando um *spray* que intercepta a chama piloto.

Existem técnicas que possibilitam medir o tamanho de gota, como a imagem óptica e espectrometria por difração de laser (MUELLER *et al.*, 2003). Porém, são necessários equipamentos de alto custo, principalmente devido à utilização de detectores e processamento dos dados (*softwares*), o que inviabilizou a sua medição neste trabalho. Supõe-se que o uso de um bico atomizador com pressão do gás, fluxo da solução precursora e o solvente da solução precursora constantes, minimizem a variação no tamanho de gota.

4.2.2 Chama piloto e principal

Um dos aspectos mais importantes no processo é a chama. No processo descrito neste trabalho, duas chamas foram utilizadas. A primeira consiste na chama piloto,

que foi formada a partir do uso de um bico do tipo Bunsen-Meker. Empregou-se como combustível o gás liquefeito de petróleo (GLP) e o oxigênio captado do ar atmosférico foi utilizado como comburente. A Figura 4.3 apresenta a chama piloto formada pela utilização do bico de Bunsen-Meker. A abertura neste dispositivo para a captação de ar atmosférico permaneceu constante durante a produção de todas as amostras.

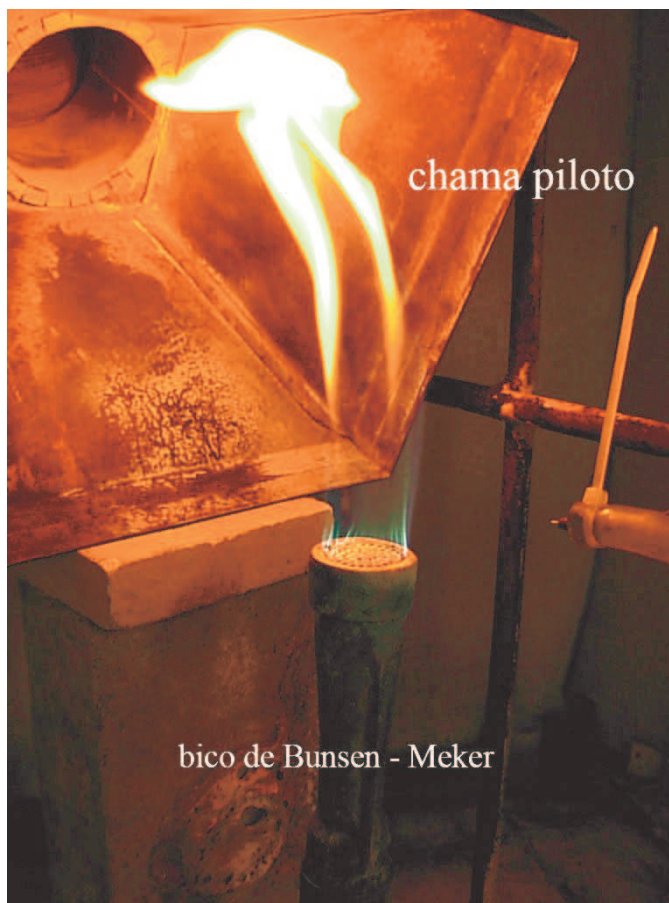


Figura 4.3. Bico de Bunsen-Meker utilizado como chama piloto.

A maioria dos trabalhos relacionados à aspersão de uma solução na chama emprega orifícios específicos para a injeção da solução precursora e também do gás de arraste. Usualmente, estes orifícios estão posicionados perpendicularmente ao conjunto de chamas piloto. Entretanto, neste trabalho o objetivo do uso de um queimador do tipo Bunsen-Meker foi minimizar o custo do equipamento, uma vez que normalmente é necessária uma configuração especial e de alto custo do sistema

queimador (BENFER e KNÖZINGER, 1999). Para exemplificar, Ifeacho *et al.* (2005) empregaram uma chama pré-misturada de hidrogênio, argônio e oxigênio para produzir uma mistura de partículas de SnO₂/ TiO₂.

A chama principal foi formada quando a solução precursora, atomizada, interceptou a chama piloto. Como a solução precursora foi preparada com álcool etílico como solvente dos sais precursores, ocorreu sua combustão quando em contato com a chama piloto, conforme ilustra a Figura 4.4. Isto provoca a formação da chama principal.

Combustão ou queima basicamente se refere à rápida oxidação de alguma substância, sendo que esta oxidação é uma reação química exotérmica (EDWARDS, 1974). Isto justifica a função da chama principal, ou seja, fornecer a energia necessária para que ocorram as reações químicas que levam à formação do pó.

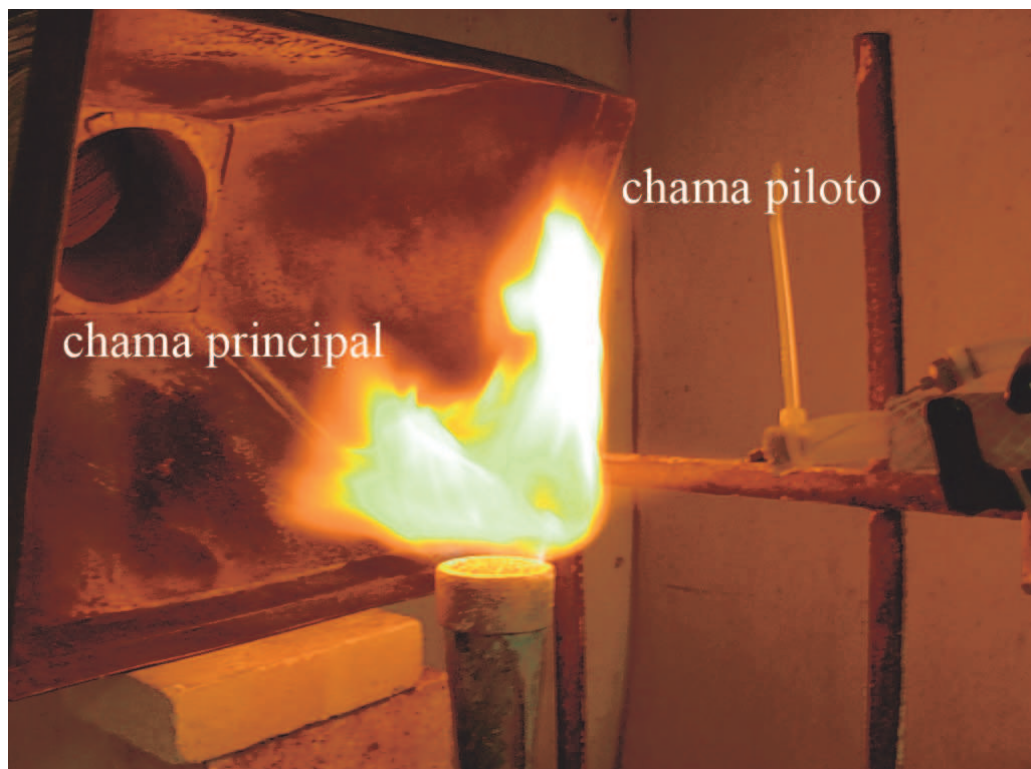


Figura 4.4. Formação da chama principal devido à combustão da solução precursora na chama piloto.

4.2.3 Sistema de coleta dos pós

A literatura menciona o uso de diferentes tipos de sistemas de coleta de pós, com destaque para o filtro simples, precipitador eletroestático e ciclone, conforme apresenta a Figura 4.5 (NANDIYANTO e OKUYAMA, 2011). Cada um destes equipamentos apresenta as suas vantagens e desvantagens, e normalmente seu uso está associado ao aparato utilizado para a produção dos pós. Além disto, a taxa de produção do material também pode influenciar o tipo de sistema de coleta de pós empregado.

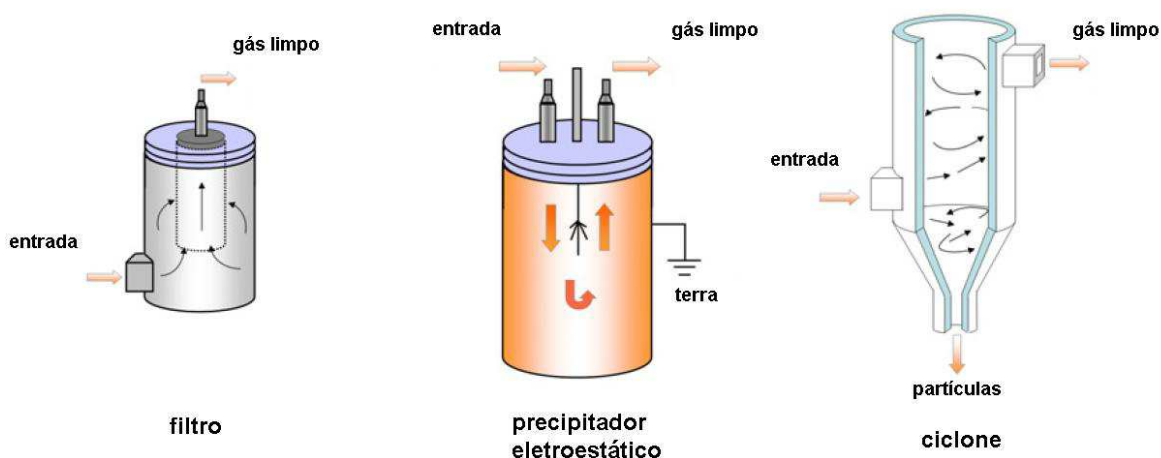


Figura 4.5. Exemplos de sistemas de coleta de materiais particulados utilizados no processo de aspersão de solução em chama (ADAPTADO de NANDIYANTO e OKUYAMA, 2011).

Ainda no intuito de construir um aparato de baixo custo, neste trabalho o sistema de coleta de pós foi desenvolvido basicamente através do uso de uma câmara de aço inoxidável onde uma tela metálica de malha 500 ABNT ($25\ \mu\text{m}$) foi acoplada transversalmente ao fluxo de ar, conforme indicado pela linha vermelha tracejada na Figura 4.6.

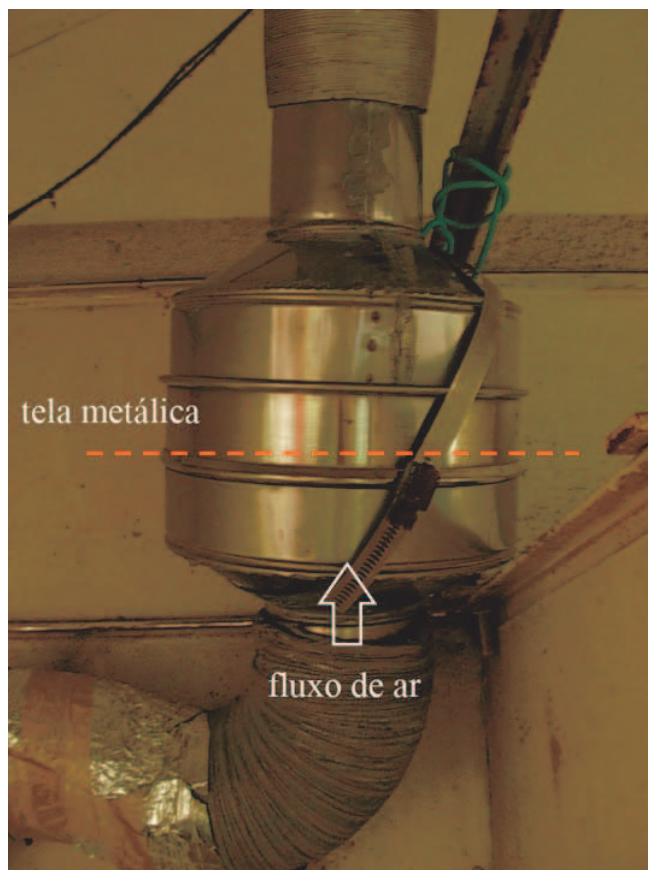


Figura 4.6. Sistema de coleta de pós que emprega uma tela metálica.

Uma coifa de alumínio foi empregada para conduzir o fluxo de ar através do sistema de coleta de pós, com o intuito de captar as partículas que deixam a chama principal e as conduzir até a tela metálica, através de uma tubulação de alumínio.

Após um determinado tempo de operação do equipamento, na qual ocorreu a saturação da tela com as partículas (ver Figura 4.7), a bomba peristáltica que controla o fluxo de solução precursora que chega até o sistema atomizador foi interrompida e a chama piloto extinta, permitindo assim a coleta do pó aglomerado na tela metálica. Com o auxílio de uma espátula, o material retido na tela metálica é removido e então posteriormente desaglomerado com o auxílio de um almofariz e um pistilo. Após isto, utilizou-se uma peneira metálica com malha 325 ABNT ($45\ \mu\text{m}$) para preparar o material para as análises.



Figura 4.7. Tela metálica saturada com o pó de ZnO.

4.2.4 Parâmetros do processo de obtenção dos pós de ZnO

Os parâmetros relacionados ao processo de aspersão de solução em chama, apresentados na Tabela 4.4, foram mantidos constantes durante a obtenção de todas as amostras. Assim, a distância entre a chama piloto e o sistema atomizador, pressão e fluxo do gás atomizador, fluxo da solução precursora, e distância entre o sistema de coleta e a chama piloto não foram variados durante os experimentos.

Tabela 4.4. Parâmetros estabelecidos para o processo de obtenção dos pós de ZnO.

Parâmetro	Unidade
Distância chama piloto – sistema atomizador	50 mm
Pressão do gás atomizador	4 atm
Fluxo da solução precursora	2,5 mL/min
Fluxo do gás atomizador	2 L/min
Distância do sistema de coleta – chama piloto	200 mm

4.3 Caracterização tecnológica dos pós

A metodologia empregada na caracterização dos pós sintetizados é descrita a seguir.

4.3.1 Análise da cristalinidade

Os pós sintetizados foram avaliados quanto à sua cristalinidade pela técnica de difração de raios X (DRX). Para tanto, foi empregado um difratômetro Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite e um ânodo rotativo de cobre, operando a 40 KV e 40 mA. As análises foram realizadas com passo de $0,05^\circ$ por 1 s. Todas as análises foram feitas usando a radiação $\text{Cu K}\alpha$.

4.3.2 Análise da morfologia

A morfologia dos óxidos de zinco sintetizados foi observada com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento Jeol (modelo JSM 5800). Para tanto, foi necessário recobrir as amostras depositadas sobre a fita de carbono com uma camada de carbono, tornando as amostras condutoras eletricamente.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) também foi utilizada com o intuito de observar as partículas nanoestruturadas do óxido de zinco preparadas com diferentes razões entre o nitrato de zinco e a ureia. Assim, para tais análises foi utilizado um equipamento JEOL (JEM2010) operando a 200 KV para a obtenção das imagens. Antes das análises, uma determinada quantidade das amostras foi colocada em álcool etílico e então dispersa em um ultrassom (Cole-Parmer CP-750) durante 5 minutos, sendo posteriormente depositadas sobre as telas de cobre com filme de carbono, utilizada como suporte das amostras.

4.3.3 Análise da área superficial específica

A área superficial específica dos pós de ZnO sintetizados foi determinada pelo

método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), com o auxílio de um equipamento *Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System*. Antes das análises, as amostras foram mantidas na temperatura de 300°C durante 3 horas para a remoção de umidade.

4.3.4 Análise termogravimétrica

As análises térmicas foram realizadas com o intuito de observar se, possivelmente devido a uma combustão incompleta da solução precursora na chama, ocorreu ou não a presença de algum subproduto nos materiais obtidos ao final do processo. Assim, as análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo (TGA/SDTA A851^e), utilizando uma atmosfera de ar sintético e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 900°C, tendo alumina como material de referência.

4.3.5 Análise do tamanho de partícula e de cristalito

O tamanho de partícula dos ZnO sintetizados foi determinado pela observação das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. Para tanto, foi utilizado o *software UTHSCSA Image Tool* versão 3.00, desenvolvido pela *University of Texas Health Science Center*, utilizando as micrografias obtidas por MET. Para garantir uma boa amostragem, foram realizadas mais de 100 medidas de tamanho de partícula em diferentes micrografias para uma mesma amostra. Como padrão de comprimento exigido pelo *software*, utilizou-se a própria escala de magnificação fornecida nas micrografias adquiridas por MET. Com o auxílio do *software*, são definidos dois pontos, que correspondem às bordas das partículas, sendo determinada a distância ortogonal entre eles. Os dados obtidos a partir destas medidas foram então apresentados em função da frequência de ocorrência, o seja, como um histograma.

4.3.6 Medidas de *band-gap*

A medida da refletância difusa é uma técnica conhecida na determinação das propriedades de absorção de um material, como no caso de semicondutores como o ZnO onde se pode estimar a energia de *band-gap* (MURPHY, 2007). Assim, os valores de *band-gap* dos pós de óxido de zinco produzidos a partir das diferentes soluções precursoras foram determinados com o auxílio de um espectrofotômetro Varian CARY 5000, utilizando medidas de refletância difusa através de uma esfera integradora. A curva da absorção em função do comprimento de onda é conhecida como a função de Kubelka-Munk. Uma vez obtida a curva, os valores de *band-gap* dos pós de ZnO foram obtidos através da extrapolação dos valores.

4.4 Determinação da atividade fotocatalítica

4.4.1 Escolha do corante a ser utilizado na fotocátalise

Para avaliar a atividade fotocatalítica dos pós de óxido de zinco foi necessário escolher um corante que pudesse ser degradado durante o ensaio devido à presença do ZnO e da exposição à radiação UV. Diversos são os compostos citados na literatura que podem ser degradados pelo óxido de zinco, indicando o nível de sua atividade fotocatalítica. Por exemplo, Shen *et al.* (2008) e Kong *et al.* (2010) descrevem uma elevada atividade fotocatalítica do óxido de zinco na degradação do corante azul de metileno. Por se tratar de um composto amplamente utilizado em ensaios de fotocátalise, este corante foi inicialmente escolhido para a avaliação da atividade fotocatalítica dos pós de ZnO. Entretanto, pré-testes indicaram que o azul de metileno não é recomendado para o ensaio de fotocátalise realizado no equipamento utilizado no laboratório e principalmente para os pós de ZnO produzidos neste trabalho. Isto ocorre porque o azul de metileno fica retido no filtro da seringa utilizado para coletar o material durante o ensaio de fotocátalise, gerando assim um falso resultado de transmitância em função do tempo de ensaio.

Entretanto, existe a possibilidade do uso de outros compostos orgânicos, os quais também são citados na literatura. Shafaei *et al.* (2010) mencionam que o ZnO pode ser eficientemente empregado como fotocatalisador para a eliminação do ácido

tereftálico (TPA). Shinde *et al.* (2011) reportam a decomposição de tolueno, ácido salicílico e 4-clorofenol com luz solar, quando o óxido de zinco é utilizado como fotocatalisador. Shukla *et al.* (2010) e Hayat *et al.* (2011) estudaram o uso do óxido de zinco para a degradação de fenol em irradiação com luz UV. Kim e Huh (2011) avaliaram a atividade fotocatalítica do ZnO com diferentes morfologias para a degradação do composto rodamina-6G. Já Lu *et al.* (2011) investigaram a atividade fotocatalítica do ZnO para o composto rodamina B.

Após pré-testes com o azul de metileno que não foram satisfatórios, o composto escolhido para avaliar a atividade fotocatalítica do ZnO foi o alaranjado de metila (Sigma-Aldrich), cuja estrutura química é apresentada na Figura 4.8, sendo que diversos autores reportam o seu uso para determinar o nível de atividade fotocatalítica do óxido de zinco (WANG *et al.*, 2004; HONG *et al.*, 2009; XIE *et al.*, 2010; SHIFU *et al.*, 2009; GUO *et al.*, 2011; ZHONG *et al.*, 2011; BIZARRO *et al.*, 2011). Uma das razões do emprego do alaranjado de metila como composto que será degradado em ensaios de fotocatalise se deve ao fato de que ele tem uma enorme variedade de usos principalmente na indústria de têxteis, papel e couro (XIE *et al.*, 2010).

Para fins de comparação com um dos materiais mais utilizados na indústria, utilizou-se como referência para a atividade fotocatalítica dos pós de ZnO um material de TiO₂ fornecido pela Degussa e com nome comercial P25.

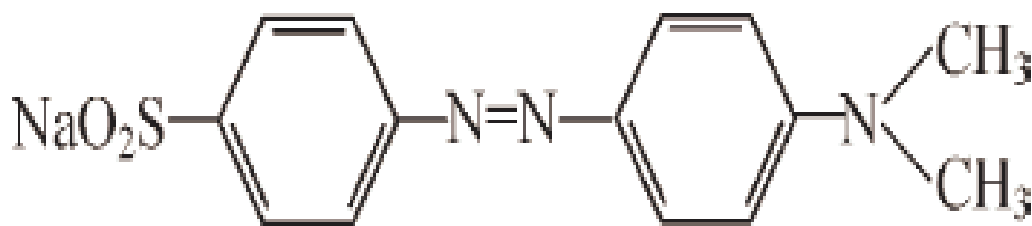


Figura 4.8. Estrutura química do composto alaranjado de metila.

4.4.2 Aparato

A atividade fotocatalítica dos diferentes pós de ZnO obtidos neste trabalho foi

avaliada através do processo de degradação de uma solução padrão em um reator fotoquímico, o qual é descrito na Figura 4.9. Um aspecto que deve ser considerado durante a execução dos ensaios de fotocatalise é a intensidade da luz, que pode influenciar na taxa e cinética das reações. Shafei *et al.* (2010) mencionam que o efeito da intensidade da luz pode estar ligado à utilização de, por exemplo, duas, quatro ou oito lâmpadas de UV. O aumento da intensidade da luz aumenta a taxa de decomposição, pois o aumento da intensidade de luz UV aumenta a quantidade de luz na superfície do fotocatalisador. Basicamente, o reator compreendeu a montagem de dois semi-cilindros de alumínio (A) cada um contendo 6 lâmpadas UV-A (Xelux F8T5/BLB - *black light*) de 8 W dispostas na parte interna destes semi-cilindros com superfície interna refletora.

O recipiente da reação foi um frasco de vidro Drechsel com um septo de borracha para facilitar a retirada de alíquotas da solução durante intervalos de tempos determinados durante os ensaios. Água foi continuamente bombeada através da parte externa do frasco que conteve a solução (B), com o intuito de manter a temperatura do ensaio constante em 30°C. As soluções contendo os diferentes materiais de ZnO e o composto alaranjado de metila foram continuamente agitadas através da utilização de um fluxo de ar comprimido (C) e por agitação magnética (D).

A descoloração do corante alaranjado de metila pela atividade fotocatalítica dos pós de ZnO foi avaliada por espectroscopia UV-Vis. Para realizar estas medidas, inicialmente preparou-se uma solução padrão com o uso de 125 mL de água deionizada e adição de 20 ppm do corante alaranjado de metila, onde são adicionados 50 mg dos diferentes pós óxido de zinco produzidos neste trabalho. Antes da execução de cada ensaio de fotocatalise, foi feita a homogeneização das soluções padrões em uma câmara escura durante 15 minutos para melhorar a dispersão do material e adsorção inicial do corante na superfície do catalisador, com o auxílio de um ultrassom (Cole-Parmer CP-750). Antes do início do ensaio, foi retirada uma alíquota de aproximadamente 4 mL de cada uma das soluções padrões contendo o corante e o pó de ZnO, sendo esta definida como a amostra inicial no tempo zero. Após esta coleta, as soluções foram transferidas para o reator fotoquímico.

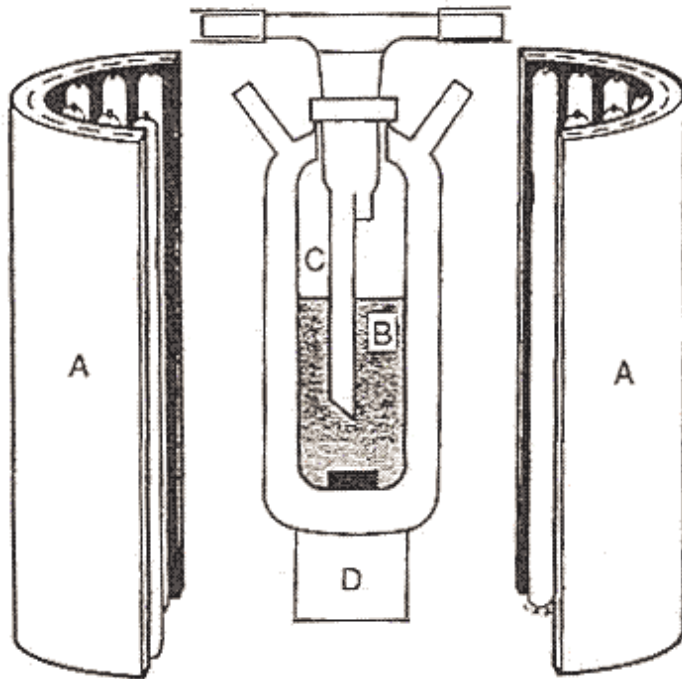


Figura 4.9. Esquema do reator utilizado para avaliar a atividade fotocatalítica dos pós de óxido de zinco.

O início do ensaio é determinado pelo acionamento do sistema de iluminação UV. Durante o transcorrer do ensaio, foram coletadas alíquotas de amostras (aproximadamente um volume de 4 mL) em intervalos fixos de tempo (a cada 5 minutos). Para realizar as coletas de amostras, foi utilizada uma seringa a qual foi acoplado um filtro com tamanho de poro de 0,2 μm foi acoplado a esta seringa para remover as partículas fotocatalíticas do ZnO antes das medidas de transmitância das soluções. As alíquotas das amostras das soluções precursoras foram colocadas em cuvetas de polimetilmetacrilato (PMMA) com caminho ótico de 10 mm para posterior análise por espectrofotometria e mantidas em ausência de luz solar.

Após a coleta das amostras durante o ensaio de fotocatalise, a transmitância das amostras das soluções padrões foi medida com o auxílio de um espectrofotômetro (Biospectro) operando na faixa de 465 nm. O resultado do ensaio foi apresentado em uma curva de transmitância (%) em função do tempo de exposição da solução padrão à luz UV (minutos). Uma curva de transmitância em função do tempo também foi

construída para uma solução contendo apenas o corante alaranjado de metila sem a presença do fotocatalisador de ZnO, com o objetivo de investigar se somente a exposição do composto à luz UV pode levar a uma degradação deste composto.

4.4.3 Parâmetros do processo de fotocatalise

Os processos de fotoreação são sensíveis a variações de parâmetros como o pH, temperatura e força iônica, uma vez que estes influenciam enormemente a adsorção da matéria orgânica no semicondutor (MORAIS, 2005, GAYA e ABDULLAH, 2008). Assim, os parâmetros do processo de fotocatalise foram mantidos fixos para todas as soluções preparadas contendo os diferentes pós de ZnO. A temperatura durante o ensaio de fotocatalise foi fixada em 30°C, as quantidades de amostra e corante na solução foram mantidas fixas e o pH da solução padrão utilizada no ensaio de fotocatalise foi próximo a nove.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção e Caracterização de ZnO

A Figura 5.1 apresenta a análise por difração de raios X (DRX) dos materiais obtidos a partir da aspersão na chama de soluções precursoras, empregando nitrato de zinco e ureia como combustível nas seguintes razões entre estes compostos: estequiométrica, sem adição de ureia, excesso de ureia e deficiência de ureia.

As análises por DRX permitiram identificar a presença de materiais cristalinos após a síntese na chama, onde se pode identificar o óxido de zinco hexagonal com estrutura do tipo wurtzita (JCPDS # 36-1451) como fase majoritária em todos os materiais obtidos, independente da razão entre a ureia e o nitrato de zinco na solução precursora. Contudo, a utilização da técnica de aspersão de solução em chama poderia, devido ao rápido resfriamento das partículas produzidas, produzir um material amorfo. Isto ocorre porque o material é formado nas altas temperaturas e então prontamente removido do fluxo gasoso para o sistema de coleta de pós.

Cabe destacar que para a situação do pó obtido a partir da solução precursora estequiométrica, nenhum pico de difração associado à outra fase secundária cristalina foi identificado, o que pode ser um bom indicativo de que a técnica de aspersão de solução em chama utilizada neste trabalho permite a obtenção de produtos com elevada pureza, em uma única etapa (JOHANNESSEN *et al.*, 2004).

O material preparado somente com a utilização de nitrato de zinco na solução precursora apresentou, além da fase indexada ao óxido de zinco, as fases cristalinas secundárias nitrato de zinco amônio (JCPDS #44-0738), com fórmula química dada por $\text{NH}_4\text{Zn}_5(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e zinco oxalato metanolato (JCPDS # 31-1994) com fórmula química $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Para o caso dos materiais preparados com uma razão de excesso ou deficiência de ureia em relação ao nitrato de zinco, estes apresentaram somente a fase nitrato de zinco amônio como fase secundária. Rodríguez *et al.* (2011) também identificaram a presença de uma fase secundária indesejada associada ao nitrato de cálcio quando utilizaram uma baixa quantidade de ureia, para a síntese do composto CaAl_2O_4

através da técnica de combustão de solução em um forno tipo mufla.

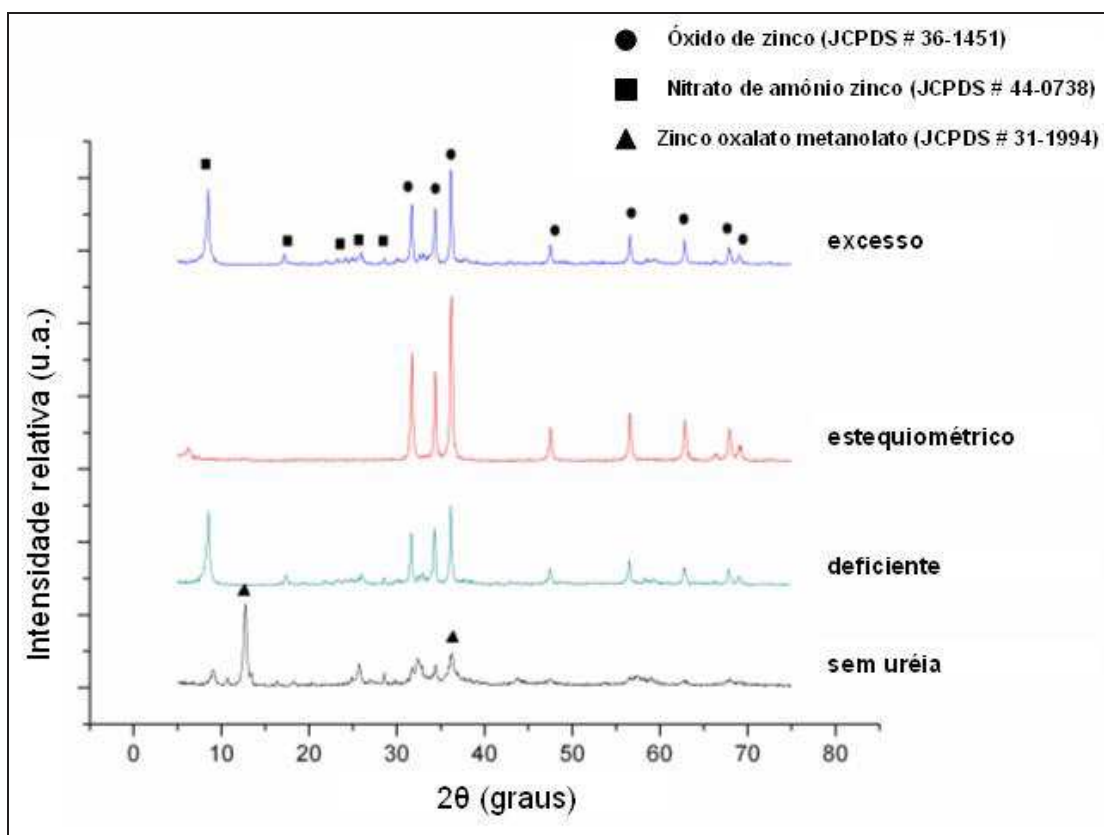


Figura 5.1. Análise por difração de raios X identificando a presença da fase majoritária wurtzita nos materiais obtidos a partir de solução precursora estequiométrica, deficiente em ureia, excesso de ureia e sem ureia.

Acredita-se que estas fases secundárias estão presentes no material devido à combustão incompleta da solução precursora na chama. Como as fases secundárias somente foram indentificadas nas análises por DRX nos materiais preparados em condições não-estequiométricas, isto pode ter ocorrido justamente por causa do excesso, deficiência ou ausência de ureia em relação ao nitrato de zinco na solução precursora. Tais condições observadas nas soluções precursoras ocasionaram reações químicas e/ou decomposição dos precursores nestes compostos identificados nas análises de difração de raios X. Somado a isto, acredita-se que combustão incompleta da solução precursora na chama também pode ter contribuído

para a presença destas fases secundárias, e ocorrendo principalmente devido ao posicionamento do sistema atomizador transversalmente à chama piloto, conforme será discutido posteriormente.

Em relação às reações que ocorrem na chama e que levam a fases secundárias, sabe-se que a ureia decompõe em biureto ($C_2H_5N_3O_2$), ácido cianúrico (HCNO) e amônia (NH_3) quando aquecida em torno de $200^\circ C$ (TAS, 2000). O uso de uma chama que emprega hidrocarbonetos (neste caso um bico de Bunsen-Meker que usa propano e butano como gases de combustão) pode produzir CO, H_2 , CO_2 , H_2O , e N_2 como gases intermediários. Conseqüentemente, as reações químicas que ocorreram durante a combustão dos gases podem ter levado a produtos intermediários ou finais, como OH, NO, NH e CH (GAYDON e WOLFHARD, 1953). Assim, as fases secundárias identificadas nos difratogramas podem ser resultado da presença destes compostos intermediários na chama.

5.1.1 Morfologia e mecanismo de formação das partículas

A morfologia do ZnO obtido a partir das soluções precursoras com diferentes razões entre a ureia e o nitrato de zinco, são apresentadas na Figura 5.2. Pode-se observar que o uso de ureia em diferentes quantidades teve influência sobre a morfologia dos pós obtidos.

O ZnO produzido a partir da solução precursora com nitrato de zinco, sem adição de combustível ureia, apresentou uma morfologia diferente dos demais, formado por partículas que possuem uma estrutura semelhante à forma de plaquetas, conforme apresenta a Figura 5.2. É possível que o mecanismo de formação destas partículas esteja relacionado à simples evaporação do solvente (etanol) e posterior decomposição do nitrato de zinco presente nas gotas de solução precursora na chama, levando assim à formação de óxido de zinco com esta morfologia em particular. Banerjee *et al.* (2011) reportam que o ZnO sintetizado pelo método sonoquímico a partir do uso de acetato de zinco em uma solução aquosa com etanol, possui uma morfologia semelhante a discos, com uma seção transversal hexagonal.

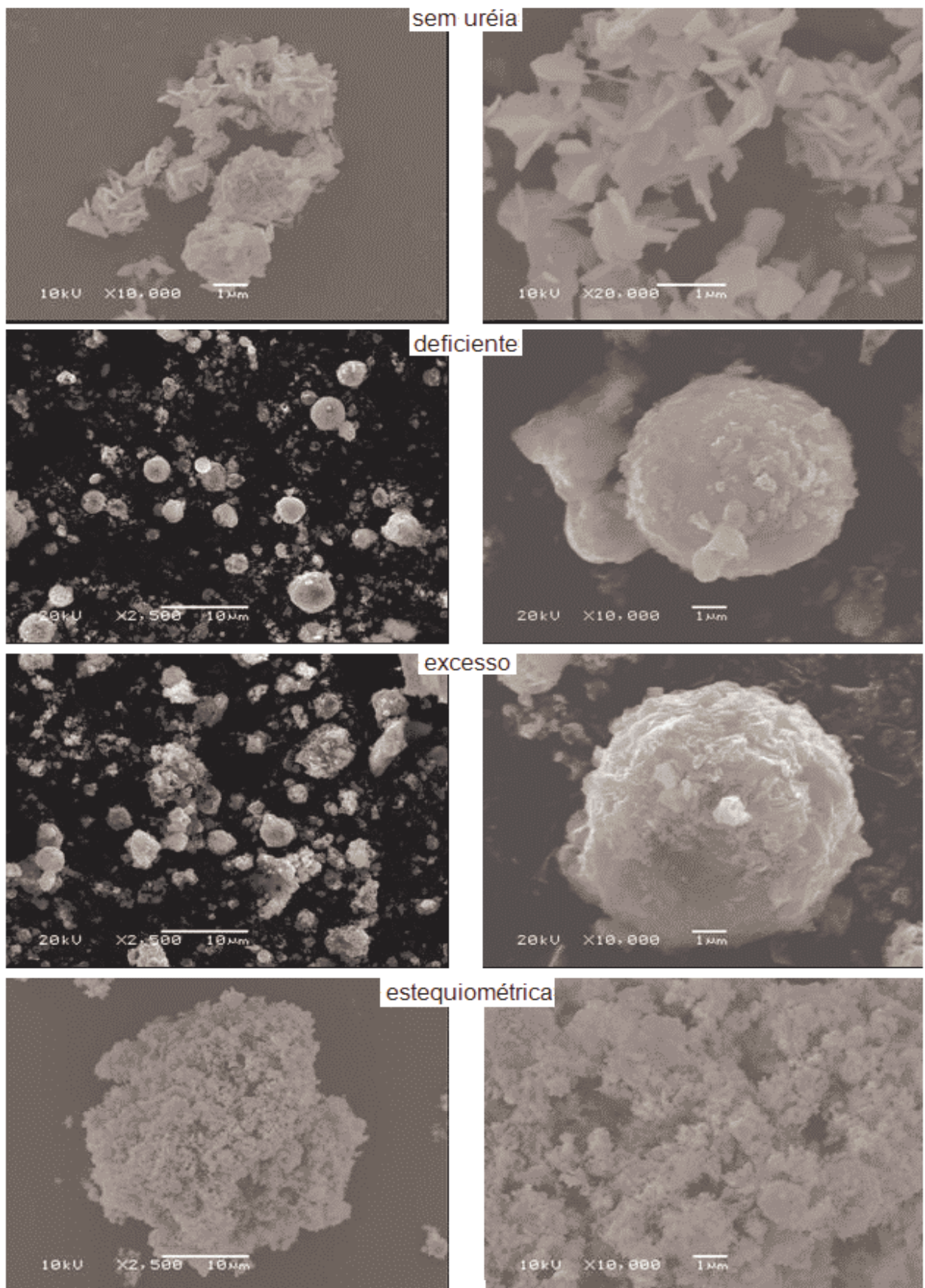


Figura 5.2. Morfologia do pó de ZnO obtido a partir da aspersão da solução preparada com diferentes razões entre o combustível e oxidante.

Os produtos obtidos a partir de soluções precursoras não-estequiométricas, ou seja, deficiente em ureia e com excesso de ureia em relação ao nitrato de zinco, apresentaram uma morfologia compreendida por partículas esféricas, conforme apresentam a Figura 5.2. Apesar da sua forma esférica, uma observação mais cuidadosa das micrografias obtidas por MEV em magnificação maior revela que os materiais particulados obtidos a partir de reações em condições não-estequiométricas apresentaram uma superfície aparentemente lisa.

Quando se empregou uma solução precursora na condição estequiométrica entre a ureia e o nitrato de zinco, foi possível observar partículas com morfologia irregular e que se mantêm agregadas, conforme Figura 5.2.

Em relação à morfologia de partículas esféricas observada nos pós preparados a partir de soluções não-estequiométricas, supõe-se que seja consequência da rota de conversão de uma gota para partícula que ocorreu na chama. Neste processo de formação do material, as gotas do *spray* formado no sistema atomizador são rapidamente convertidas no produto desejado através de uma reação *in situ* com gás ou então por pirólise (KUSTERS e PRATSINIS, 1995). Neste contexto, diversos autores têm reportado a morfologia esférica como sendo a geometria típica de pós preparados por aspersão de solução em chama (PRATSINIS, 1998). Nandiyanto e Okuyama (2011) ainda mencionam que a máxima estabilidade estrutural é a forma esférica, por possuir a menor energia superficial por volume, o que é a principal razão da produção desta forma.

A técnica de aspersão de solução em chama também pode ter princípios semelhantes à *spray* pirólise. Desta forma, o mecanismo de formação das partículas esféricas observadas nos pós de ZnO seria semelhante ao apresentado na Figura 5.3. Neste mecanismo de formação, conforme as gotas interceptam e se deslocam na chama, ocorre a transferência de calor da chama para a gota causando a evaporação do solvente (etanol).

As etapas de evaporação da gota, e precipitação do soluto, e o histórico da reação durante o processo de aspersão da solução na chama, determinam as características do produto final (HEINE *et al.*, 2006). O soluto remanescente então precipita, ocorrendo a sua decomposição térmica e posteriores reações intrapartícula,

nucleação e crescimento, e densificação das partículas para então formar finalmente o produto particulado (WIDIYASTUTI *et al.*, 2010; KARTHIKEYAN *et al.*, 1997). Assim, uma gota pode ser considerada, a grosso modo, como um microreator, usualmente produzindo partículas esféricas de tamanho submicrométrico.



Figura 5.3. Diagrama esquemático do processo de formação das partículas esféricas observadas nos pós de ZnO (ADAPTADO de WIDIYASTUTI *et al.*, 2010).

As condições de operação, tais como temperatura, fluxo do gás de arraste, escolha do precursor e sua composição na solução inicial são importantes parâmetros na síntese de nanopartículas usando a técnica de *spray* pirólise (WIDIYASTUTI *et al.*, 2010). Fazendo uma simples analogia com a técnica de aspersão de solução em chama, pode-se observar que estes parâmetros também são considerados nesta técnica. Com isto, é provável a influência destas condições de síntese sobre as morfologias dos pós de ZnO obtidos.

Em relação aos materiais obtidos com diferentes razões entre a ureia e o nitrato de zinco, observou-se com as micrografias obtidas por MEV que estes estão aglomerados/agregados. A síntese de materiais em altas temperaturas, como a técnica de combustão por solução, usualmente leva à formação de um pó de ZnO composto de partículas agregadas, os quais devem ser posteriormente moídos para desagregação, resultando assim em um controle insuficiente da morfologia e principalmente da distribuição de tamanho das partículas (KANSAL *et al.*, 2011). Além deste revés, a agregação das partículas - que pode ser causada pelo aumento da temperatura de calcinação para eliminar subprodutos - pode ser um fator causador da

diminuição da atividade fotocatalítica do ZnO, conforme será discutido posteriormente (HAYAT *et al.*, 2011).

O mecanismo proposto para a formação das partículas para o óxido de zinco a partir da solução precursora que contém nitrato de zinco e ureia em condição estequiométrica, conforme descrito por Terashi *et al.* (2008), é ilustrado na Figura 5.4. Inicialmente, ocorre no sistema atomizador a formação das gotas contendo o sal precursor e ureia. Devido ao calor da chama, ocorre a precipitação e decomposição do precursor nitrato de zinco na gota, ainda com a presença de ureia. Até esta etapa, o mecanismo é semelhante ao de formação das partículas que contêm ureia e nitrato em condições não-estequiométricas. Entretanto, o mecanismo é diferente para a condição estequiométrica porque a ureia ainda presente na gota, ao atingir uma temperatura específica devido ao aquecimento na chama, se decompõe e leva assim à formação das nanopartículas, as quais são então coletadas no sistema de coleta dos pós.

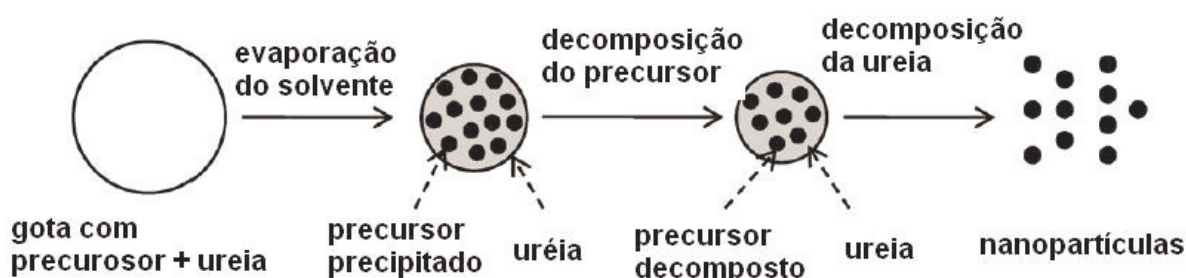


Figura 5.4. Mecanismo que descreve a decomposição do precursor e ureia que leva à formação de nanopartículas (ADAPTADO de TERASHI *et al.*, 2008).

Cabe destacar, que todo o mecanismo proposto de formação das partículas ocorre em um intervalo de tempo muito curto, conforme mencionado anteriormente. Nandiyanto e Okuyama (2011) mencionam que o solvente que evapora num primeiro instante ou então o gás formado causa uma pressão no interior da gota, que é o promotor primário para a desintegração da gota e posterior dispersão das nanopartículas.

Ainda, na consideração dos mecanismos de formação de partículas, o trabalho de Cao *et al.* (2011) cita que a formação de uma estrutura tridimensional pode ser resumida em duas etapas: nucleação e crescimento. Esses autores mencionam, por exemplo, que durante o processo de síntese do ZnO pelo método de combustão em micro-ondas, a ureia também atua como mediador da nucleação e também do crescimento dos cristais pela modificação da basicidade das soluções precursoras. Acredita-se que tal situação observada no trabalho destes autores é análoga ao mecanismo proposto neste trabalho para a formação das partículas.

Ainda nesta linha de raciocínio, referente aos mecanismos de formação de partículas, Marinković *et al.* (2004) mencionam que a termólise, fenômeno característico do processo de síntese de materiais em pó por *spray* pirólise, envolve resumidamente as etapas de evaporação, secagem, precipitação e decomposição. Marinković *et al.* (2004) também reportam que os pós de ZnO produzidos por *spray* pirólise apresentam uma morfologia composta por partículas de dimensões elevadas e aglomeradas, sendo que cada partícula representa o agregado de pequenos cristalitos, integrados em uma estrutura circular aberta.

A aspersão de solução em chama é considerada um processo com princípios ainda não estabelecidos, devido, principalmente, à elevada temperatura da chama bem como a alta velocidade das reações químicas (KANG *et al.*, 2002). Assim, sugere-se que a adição de diferentes quantidades de ureia na solução precursora pode ter influenciado a morfologia dos pós obtidos por causa da ruptura ou não das partículas esféricas durante a eliminação dos gases da reação de combustão. Rasouli e Moeen (2011) citam que a morfologia de pós sintetizados pelo método de combustão de solução em chama mudam em função da razão entre combustível e oxidante. Outro ponto importante que deve ser considerado em relação à morfologia dos produtos é que uma diferença na razão entre as quantidades de ureia e nitrato de zinco, afeta o aquecimento local das nanopartículas (TERASHI *et al.*, 2008). Cao *et al.* (2011) citam que a diferença na razão entre a ureia e o íon Zn^{2+} alterou a morfologia do pó de ZnO, de uma estrutura de *flake* para uma estrutura pulverulenta. Terashi *et al.* (2008) mencionam que a adição de ureia na solução precursora durante a *spray* pirólise assistida por chama pode ser um fator essencial na formação das nanopartículas. A ausência de ureia leva à formação de partículas submicrométricas.

5.1.2 Tamanho de partícula e de cristalito

As micrografias obtidas por MET dos pós de ZnO preparados a partir de soluções precursoras que continham diferentes razões entre o combustível ureia e o nitrato de zinco são apresentadas na Figura 5.5.

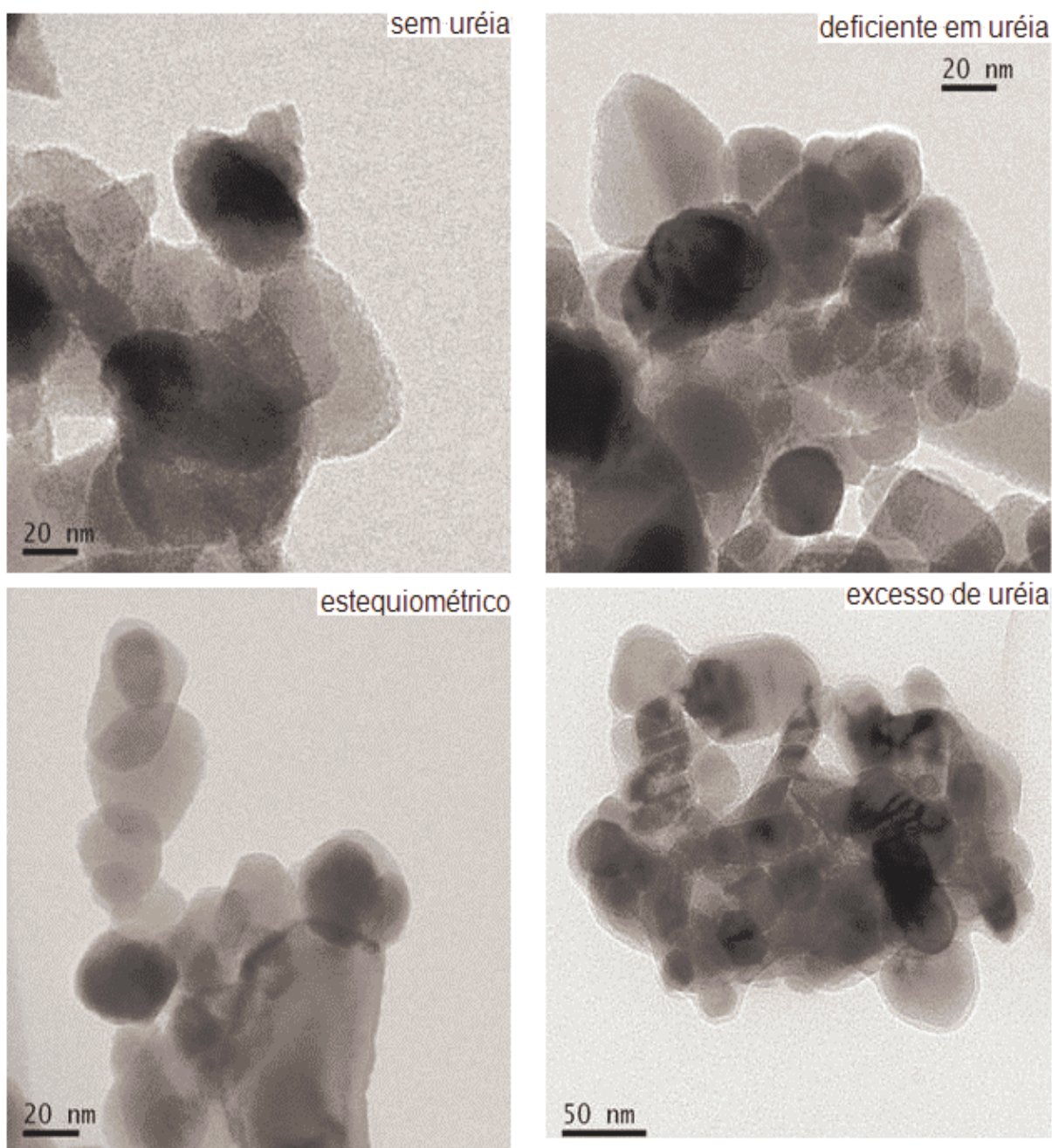


Figura 5.5. Micrografia obtida por MET dos materiais preparados com soluções precursoras com diferentes razões entre o combustível e oxidante.

É interessante observar que todos os produtos obtidos são formados por partículas na escala do nanômetro. Acredita-se que, para aqueles materiais preparados com soluções precursoras contendo combustível, a adição de ureia na solução precursora ocasionou a desintegração das partículas primárias, levando à formação das partículas nanométricas.

Com isto, a combustão da ureia na zona de chama forneceu calor adicional às partículas, e somada à evolução de uma grande quantidade de gases, contribuiu para a formação destas nanopartículas. Outro fato que contribui para a formação das nanopartículas, conforme descrito por Purwanto *et al.* (2008), é a rápida decomposição dos compostos orgânicos na chama, o que produz um gradiente de elevada pressão no interior das partículas submicrométricas, sendo importante para a quebra da ligação no interior da partícula e posterior formação da partícula nanométrica.

Em relação a uma possível aplicação futura do material preparado neste trabalho em protetores solares que usam óxido de zinco como filtro inorgânico, existe um inconveniente estético relacionado ao fato de que o protetor depositado sobre a pele reflete a luz visível, tornando o aspecto final do protetor branco. A utilização de óxido de zinco em escala nanométrica, como no caso do obtido neste trabalho, permite diminuir o aspecto opaco do protetor solar, fato benéfico para o produto.

A Tabela 5.1 apresenta os valores de tamanho de cristalito, desvio padrão e número de medidas realizadas para cada um dos materiais obtidos. Em relação à adição de ureia em diferentes quantidades, e mantendo-se a quantidade de nitrato de zinco constante, pode-se observar que a variação na quantidade destes compostos teve uma leve influência no tamanho médio de cristalito dos materiais.

Tabela 5.1 Valores obtidos para o tamanho médio de cristalito, desvio padrão e número de observações dos diferentes materiais de ZnO preparados.

	Tamanho de cristalito médio (nm)	Desvio padrão (nm)	Número de observações
Sem uréia	60	20	148
Deficiente	39	11	244
Estequiométrica	32	11	309
Excesso	38	14	209

A partir dos resultados determinados para a média e desvio padrão pelo uso do *software* Microcal Origin 7.0, foram construídos histogramas para observar a distribuição dos tamanhos de partícula, conforme apresenta a Figura 5.6.

Observando-se os histogramas referentes às medidas de tamanho de cristalito das partículas, pode-se inferir que o material preparado sem a adição de ureia apresentou o maior tamanho médio de cristalito. Já o uso de uma solução estequiométrica para aspersão na chama levou ao menor tamanho de cristalito das partículas que compõe o produto final. O uso de soluções precursoras com a relação não-estequiométrica leva a um tamanho de cristalito médio maior do que aqueles observados no material preparado com solução estequiométrica. Para o caso de uma técnica de síntese similar à descrita neste trabalho, denominada de combustão em solução, o ajuste da razão entre o combustível (ureia, glicina, sacarose, etc) e o oxidante (nitratos, por exemplo) permite controlar as propriedades do produto final obtido, como tamanho de cristalito, área superficial e morfologia (ARUNA, S.T.; MUKASYAN, A.S, 2008).

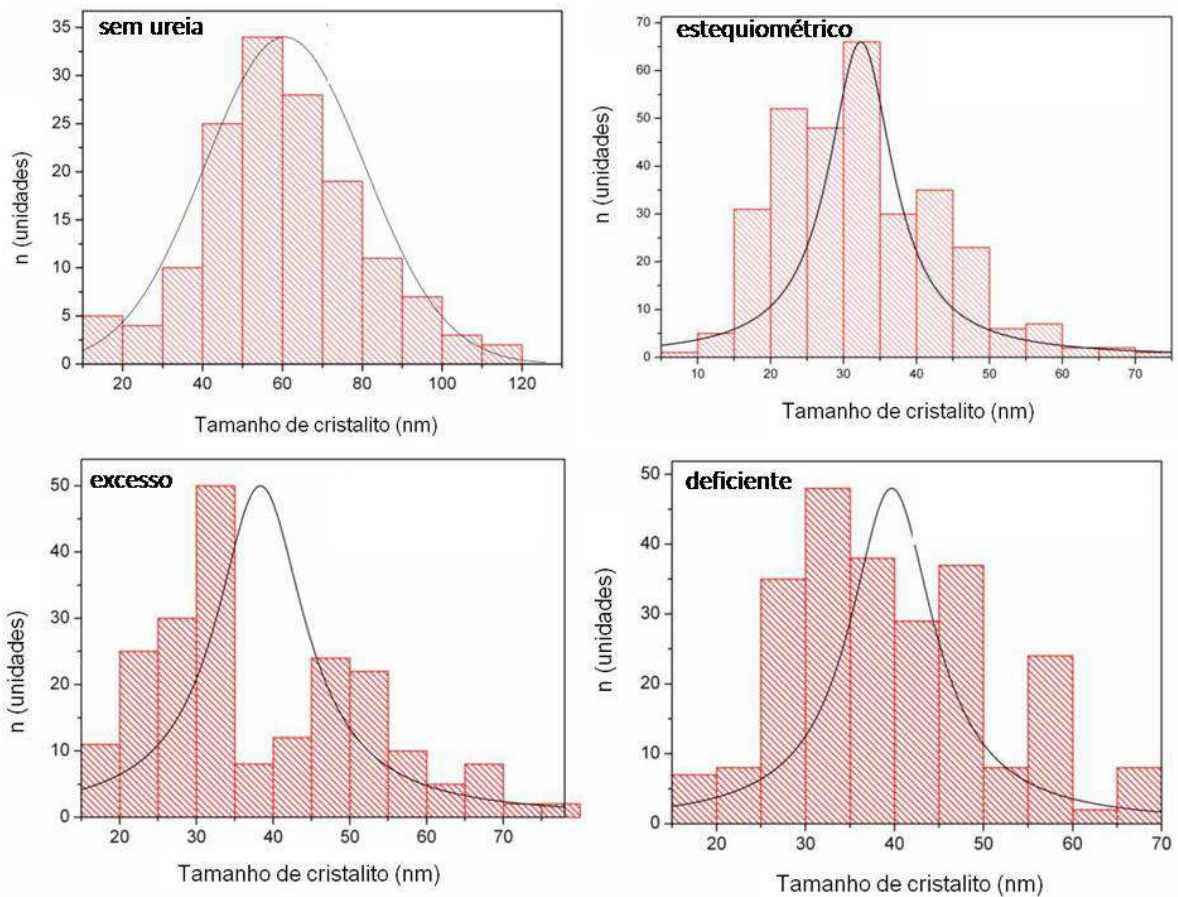


Figura 5.6. Histogramas de cristalito dos pós de ZnO, obtidos a partir de soluções precursoras com diferentes razões entre o combustível e oxidante.

A determinação do tamanho de partícula pode ter uma dependência inicial do modo em que a informação foi processada, como por exemplo, no caso de imagens obtidas em microscópios (ISO/TS 27687). A obtenção de resultados diferentes está relacionada ao método que foi utilizado para a interpretação da imagem. Segundo a ISO/TS 27687 é possível utilizar o comprimento mínimo e máximo observado na micrografia de uma partícula complexa ou irregular para determinar o seu tamanho, sendo que ambos os comprimentos são úteis, mas são medidas diferentes.

O tamanho médio de cristalito dos materiais obtidos neste trabalho foi próximo aos valores reportados na literatura. Height *et al.* (2006) preparam pós de ZnO utilizando a técnica de aspersão de solução em chama, mas utilizando naftenato de zinco como sal precursor e sem nenhum combustível, com um tamanho médio de partículas

primárias entre 10 a 30 nm.

Mahato *et al.* (2009) preparam pós de ZnO utilizando a técnica de sol-gel com um tamanho médio de cristalito em torno de 55 nm. Pardeshi e Patil (2009) reportaram uma faixa de tamanho médio de cristalito entre 31 e 75 nm, em função da temperatura de calcinação, para o óxido de zinco sintetizado pelo método mecânico-químico.

Zak *et al.* (2011) obtiveram valores entre 29 ± 5 , 40 ± 10 , e 58 ± 15 nm, para temperaturas de calcinação de 500, 600 e 700 °C respectivamente. Zhong *et al.* (2011) reportaram um tamanho de partícula médio para o ZnO na faixa entre 32 a 90 nm dependendo das condições de síntese do pó. No caso específico de materiais preparados com a técnica de aspensão de solução em chama, Karthikeyan *et al.* (1997) citam que esta técnica permitiu obter produtos cerâmicos nanocristalinos como alumina, zircônia e óxido de manganês com uma ampla faixa de tamanho de cristalito, entre 12 a 75 nm.

5.1.3 Área superficial

A área superficial específica, bem como a dispersão das partículas – sendo que em alguns casos ambas estão relacionadas com o método de síntese – são parâmetros importantes quando se considera a atividade fotocatalítica do ZnO (LI e HANEDA, 2003; SHEN *et al.*, 2008). A área superficial específica dos diferentes materiais de ZnO obtidos é apresentada na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Área superficial específica dos pós de ZnO preparados com diferentes quantidades de ureia.

	sem ureia	deficiente	estequiométrica	excesso
Área superficial específica (m ² /g)	5,88	14,35	16,41	12,86

O pó obtido a partir da combustão da solução precursora formulada com uma quantidade estequiométrica de ureia apresentou a maior área superficial específica.

Contrariamente, quando não é adicionada ureia, tem-se o menor valor de área superficial específica. Usualmente os pós obtidos a partir da técnica de aspersão de solução em chama apresentam-se agregados, fato que deve ser considerado e que pode alterar o resultado determinado na análise da área superficial específica.

O fato do material preparado, a partir de uma solução precursora estequiométrica apresentar um maior valor para a área superficial específica se deve provavelmente à morfologia destes pós (Figura 5.2) associado ao seu menor tamanho de cristalito (Figura 5.6). Além disto, a presença de fases cristalinas secundárias nos materiais preparados com um desvio na razão estequiométrica entre a ureia e o nitrato de zinco ou ausência de ureia pode ter contribuído para um menor valor da área superficial específica.

5.1.4 Análise térmica

A perda de massa em função da temperatura de aquecimento dos materiais preparados com diferentes quantidades de ureia ou ausência da mesma é apresentada na Figura 5.7. O uso de ureia em condição estequiométrica com o nitrato de zinco, ou então a ausência de uréia, levou às menores perdas de massa, com valores próximos a 1 % para ambos os casos. O material de ZnO preparado com excesso de ureia na solução precursora apresentou a maior perda de massa, com um valor próximo a 25 %. Já a condição de deficiência de ureia em relação ao nitrato de zinco apresentou um valor intermediário de perda de massa.

Os maiores valores de perda de massa identificados para os pós com excesso, ou deficiência de ureia na solução precursora, são justificados principalmente pela presença de fases cristalinas secundárias no material (Figura 5.1), como o nitrato de amônio zinco, por exemplo. Palneedi *et al.* (2011) mencionam que uma grande perda de massa, como a identificada para o material preparado a partir de uma solução com excesso de combustível, pode indicar a presença de significativa quantidade de material não-queimado na chama, como por exemplo, espécies carbonáceas ou outro material residual que permanece nos pós preparados.

Biamino e Badini (2004) citam que antes da temperatura de 325°C aproximadamente, a perda de massa está associada com a perda de água no material

enquanto que acima de 325°C a perda de massa se deve à emissão de NO₂ e O₂. Já Chiarello *et al.* (2008) mencionam que a perda de massa também pode ser atribuída à combustão (para produtos finais CO₂ e H₂O) de compostos residuais orgânicos na faixa entre 150 a 400°C e da decomposição de carbonato superficial (para CO₂) na faixa entre 400 a 600°C.

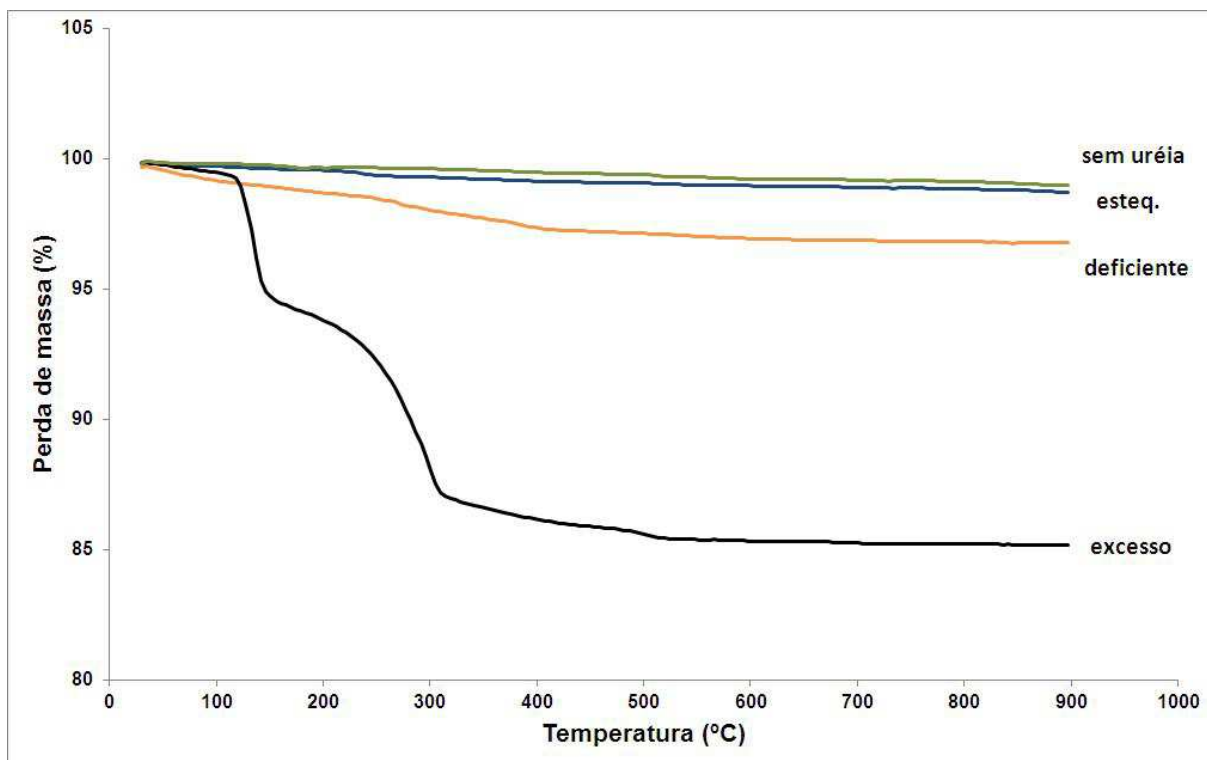


Figura 5.7. Análise termogravimétrica dos pós de ZnO preparados com diferentes quantidades de ureia na solução precursora.

5.2 Atividade fotocatalítica

A Figura 5.8 apresenta a transmitância em função do tempo de exposição do corante alaranjado de metila à radiação UV sem a presença de nenhum fotocatalisador de ZnO.

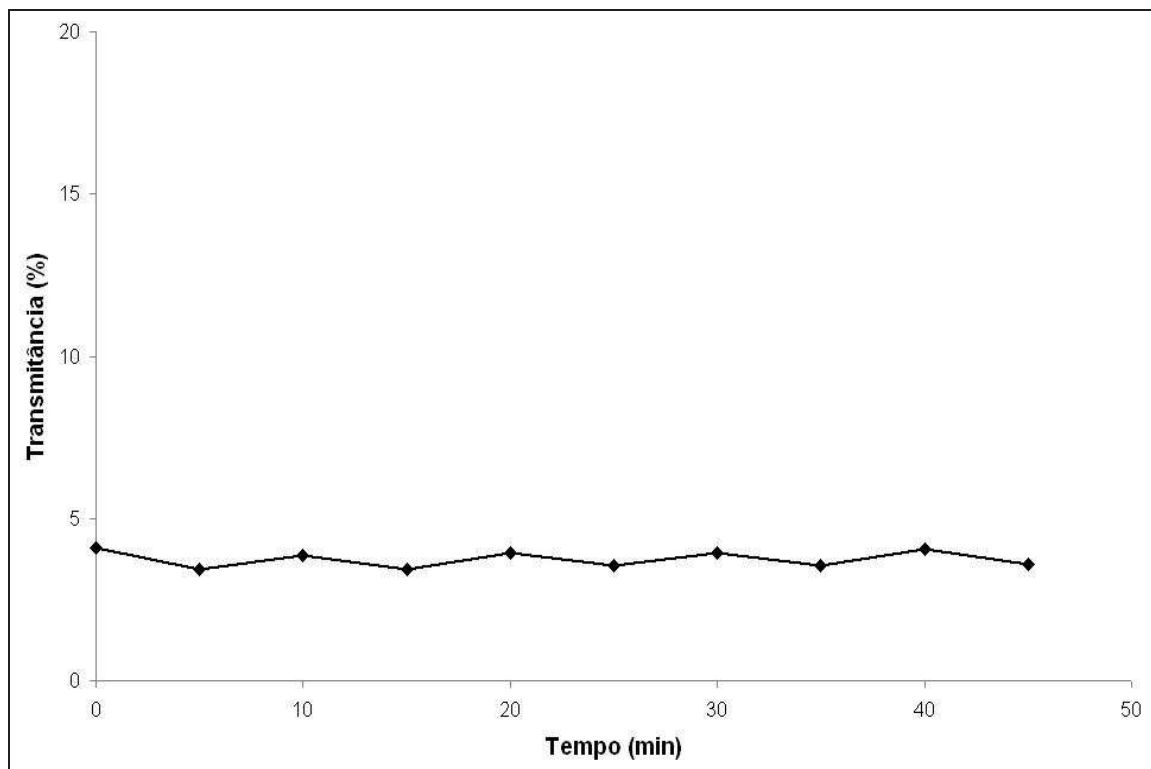


Figura 5.8. Transmitância em função do tempo para o corante alaranjado de metila sem a presença de óxido de zinco exposto à radiação UV.

Observa-se que o controle experimental sem a presença de óxido de zinco apresentou uma variação desprezível na transmitância da solução após 45 minutos de exposição à radiação UV, provavelmente resultado da absorção direta da radiação UV pelo corante (SHUKLA *et al.*, 2010). Conforme o tempo de exposição da solução à luz UV aumenta, não ocorre uma alteração na transmitância da solução, o que possivelmente representa que não ocorre a degradação do composto alaranjado de metila.

A Figura 5.9 apresenta a transmitância em função do comprimento de onda para o frasco de vidro utilizado como recipiente da solução no ensaio de fotocatalise. Uma vez que os ensaios de fotocatalise empregaram um espectrofotômetro operando na faixa de 465 nm, pode-se observar que não ocorre uma significativa absorção por parte do frasco de vidro nesta região.

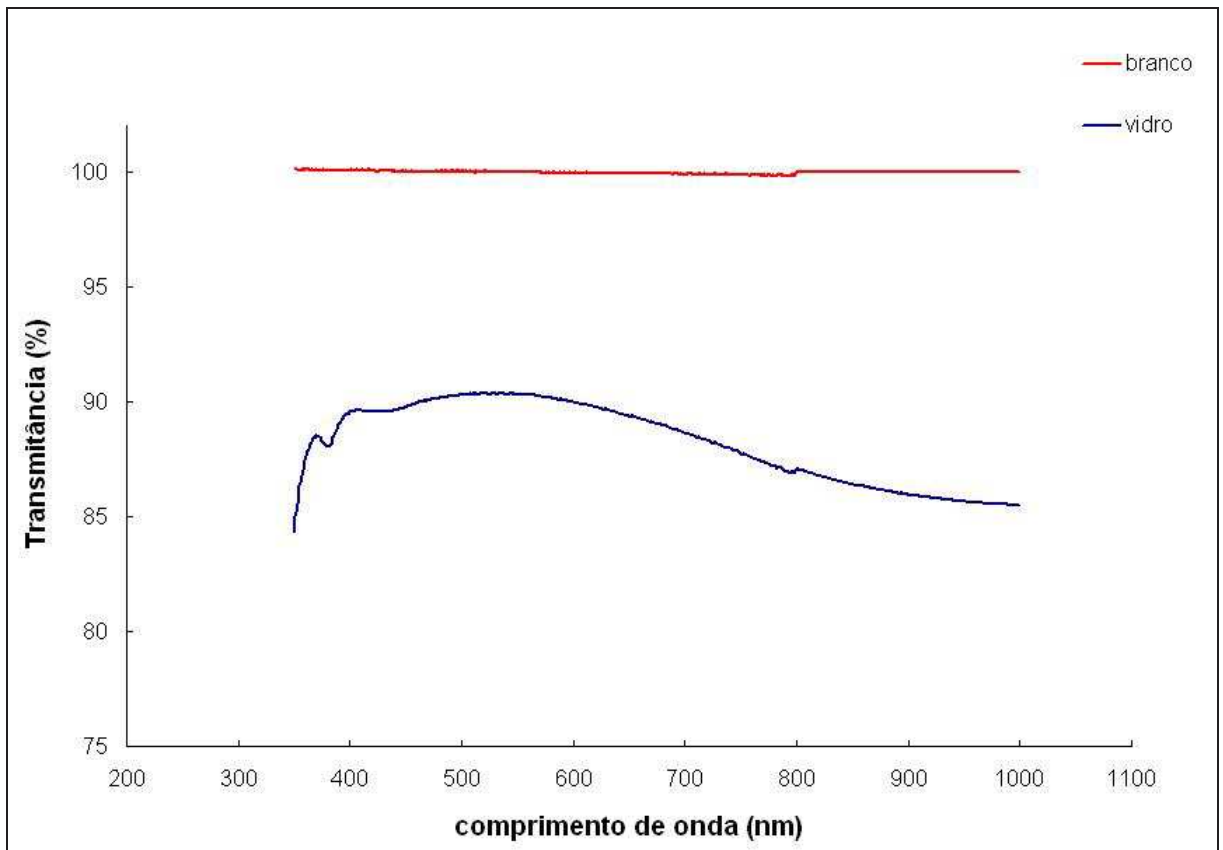


Figura 5.9. Transmittância em função do comprimento de onda para o branco e para o frasco de vidro utilizado nos ensaios de fotocatalise.

A atividade fotocatalítica dos pós de ZnO, durante a degradação do corante alaranjado de metila, quando exposto à luz UV, é apresentada na Figura 5.10. A atividade fotocatalítica do produto comercial P25 (TiO₂) também é apresentada para fins de comparação.

Quando um nanocristal semicondutor é irradiado por luz com energia igual ou maior à sua energia de *band-gap*, um elétron da banda de valência pode ser excitado para a banda de condução, gerando um buraco na banda de valência (OHTANI, 2010). Assim, o primeiro passo para degradar o corante alaranjado de metila através do fotocatalisador ZnO na presença de luz UV envolve a geração de um par elétron-buraco, que vai levar à formação de radicais ([•]OH), ânions de radicais de superóxido (O₂^{•-}) e radicais hidroxiperoxil ([•]OOH). Estes radicais são considerados espécies oxidantes no processo fotocatalítico de oxidação (ZHONG *et al.*, 2011). O

fotoelétron pode ser facilmente aprisionado por receptores eletrônicos como o O_2 adsorvido, para posteriormente produzir um anion radical superóxido, enquanto que os buracos fotoinduzidos podem ser facilmente aprisionados por doadores eletrônicos como OH^- ou poluentes orgânicos, posteriormente oxidando estes poluentes. Adicionalmente à reação com doadores ou receptores na superfície do semicondutor, os elétrons e buracos fotogerados podem também se recombinar e dissipar energia na forma de calor.

Quanto à atividade fotocatalítica dos diferentes pós de ZnO, aquele preparado com ureia na condição estequiométrica, em relação ao nitrato de zinco na solução precursora apresentou a maior degradação do corante alaranjado de metila. Após um período de 60 minutos de exposição à luz UV na presença de fotocatalisador ZnO, aproximadamente 95% do corante alaranjado de metila foi degradado. De maneira oposta, a menor atividade fotocatalítica foi identificada no material preparado com excesso de ureia na solução precursora, ocorrendo a degradação de apenas 25% do corante após o período de 60 minutos de exposição à luz UV.

Height *et al.* (2006) mencionam que a fotocatalise é determinada por dois mecanismos ligados entre si, que são: i) interação da luz com o material para formar os pares buraco-elétron (foto fenômeno) e ii) efeitos secundários catalíticos de superfície. O primeiro mecanismo é sensível aos defeitos do cristal e conseqüentemente relacionado à qualidade do cristal. Já o efeito catalítico superficial é dominado pela área superficial específica. Com isto, o fato do material sintetizado, a partir de uma solução contendo nitrato de zinco e ureia em condições estequiométricas, apresentar um melhor desempenho na degradação do corante AM, quando comparado aos demais pós pode ser justificado pela sua morfologia, maior área superficial específica e também pela ausência de fases cristalinas secundárias.

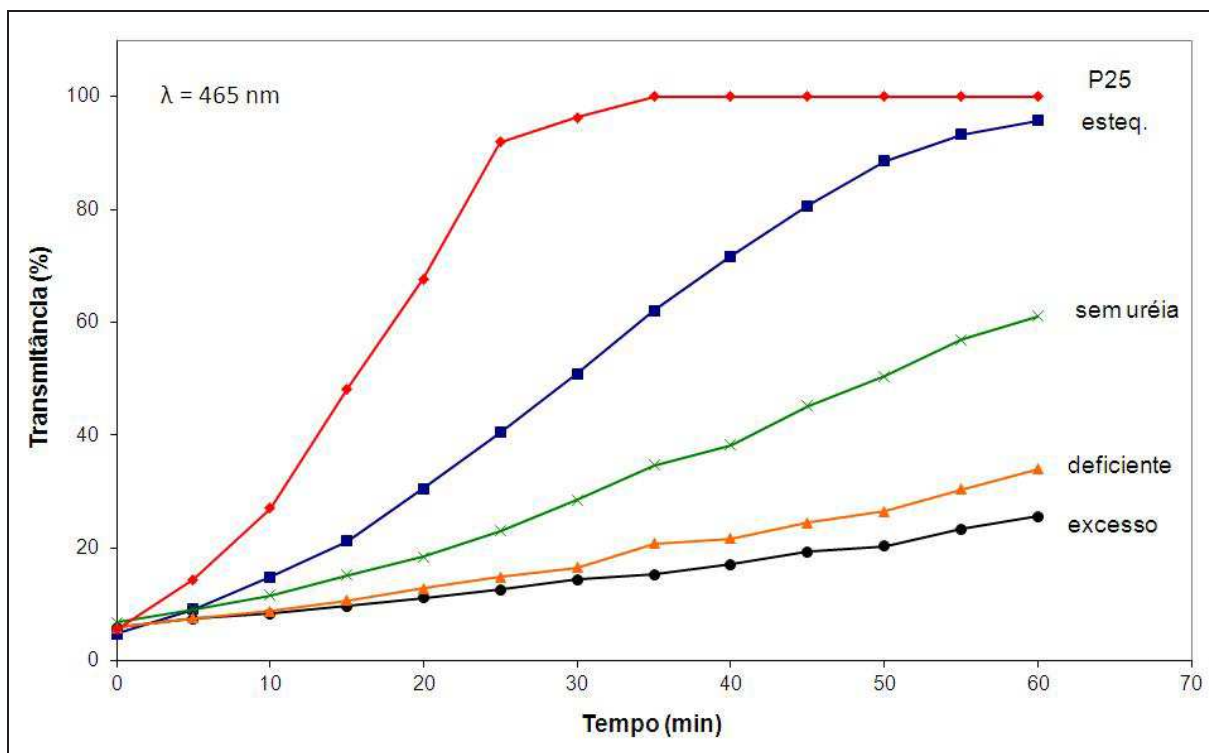
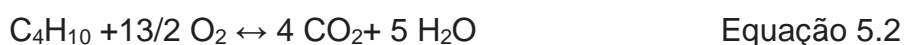


Figura 5.10. Atividade fotocatalítica dos pós de ZnO preparados a partir da combustão de soluções precursoras com diferentes quantidades de ureia.

Pode-se observar também, que a atividade fotocatalítica do óxido de zinco preparado com ureia em condição estequiométrica na solução precursora é semelhante àquela observada para o produto comercial P25, após o período final de ensaio de 60 minutos de exposição à luz UV. A diferença entre o P25 e o ZnO com o melhor desempenho fotocatalítico obtido neste trabalho é que o produto comercial possibilitou a completa degradação do corante alaranjado de metila após um período de 35 minutos à exposição da luz UV. O melhor desempenho do P25 na degradação do corante, quando comparado aos diferentes pós de ZnO preparados neste trabalho, pode ser justificado pelo seu menor tamanho de cristalito (21 nm) e sua maior área superficial específica ($50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$), segundo dados fornecidos pelo fabricante do material, e que são parâmetros importantes na determinação da atividade fotocatalítica (SHEN *et al.*; 2008). Possivelmente, a preparação de um material neste trabalho com um menor tamanho de cristalito, e também com uma área superficial específica maior, pode permitir que o ZnO, em especial aquele obtido em condições de ureia estequiométrica na solução precursora, apresente uma atividade

fotocatalítica próxima ou até mesmo superior ao produto comercial P25.

Um fator importante para o desempenho fotocatalítico dos pós de ZnO preparados e que deve também ser considerado é o processo de combustão de solução em chama propriamente dito. Isto porque o uso de propano e butano utilizados como gases combustíveis para a formação da chama piloto tem como produto de suas combustões o gás carbônico e a água, conforme apresentado nas Equações 5.1 e 5.2. A existência destes dois compostos pode ter contribuído para o aumento do CO₂ disponível no ambiente do processo, causando uma possível presença de carbonato nos pós. A presença de íons carbonatos juntamente com cloretos retarda o processo de degradação, uma vez que atuam como sequestradores de radical hidroxila (MORAIS, 2005). Análises por espectroscopia de infravermelho podem futuramente identificar uma possível presença de carbonato nos pós obtidos.



Diversos autores mencionam que a atividade fotocatalítica de um material de ZnO é determinada principalmente pela morfologia de suas partículas, ainda que a área superficial e da cristalinidade também devam ser consideradas, para pós preparados com métodos diferentes ou então para o mesmo método mas com condições de síntese diferentes (YAMAGUCHI *et al.*, 1998; BOWKER *et al.*, 1982; XIE *et al.*, 2010). Isto se deve ao fato de que a atividade fotocatalítica do ZnO é altamente dependente de certas faces do cristal que estão expostas, sendo que estas são diferentes para pós de ZnO com diferentes morfologias. Assim, em um dado material de ZnO podem existir mais sítios ativos do que em outro material, obtido por um método diferente ou então condições de síntese distintas, tornando o ZnO mais ativo do ponto de vista da fotocatalise (XIE *et al.*, 2010). Com isto, o comportamento em relação à atividade fotocatalítica dos pós de ZnO, preparados com diferentes quantidades de uréia, é influenciado pela morfologia destes pós, que por sua vez é reflexo do uso de diferentes quantidades de ureia como combustível na solução precursora.

O conjunto que compreende o menor tamanho de cristalito, diferente morfologia, bem como a maior área superficial justifica a maior atividade fotocatalítica do ZnO preparado a partir do uso de solução precursora com nitrato de zinco e ureia em

condições estequiométricas.

Um modo de aumentar a atividade fotocatalítica do ZnO e atingir, ou superar àquela observada pelo produto comercial P25 pode passar pelo ajuste do seu tamanho e morfologia, bem como pela manipulação de sua estrutura hierárquica pelo uso de expedientes sintéticos (SATTARZADEH *et al.*, 2011). Kansal *et al.* (2011) citam que a existência de um maior número médio de sítios ativos pode aumentar a eficiência fotocatalítica do ZnO. Isto é possível através da diminuição do tamanho de cristalito e conseqüente aumento na área superficial. Além disto, uma melhor transferência dos transportadores de carga provavelmente também irá promover uma maior atividade fotocatalítica (LU *et al.*, 2011).

Conforme observado para os pós de ZnO, preparados pela aspersão na chama de uma solução com ureia e nitrato de zinco em condição estequiométrica, Hayat *et al.* (2011) citam que um pó de ZnO que possua um menor tamanho de partícula, bem como partículas uniformes, irá apresentar uma melhor atividade do que pós com partículas grandes e não-uniformes (caso dos pós preparados com ureia não-estequiométrica). A eficiência na fotodegradação é melhorada, porque a quantidade de partículas dispersas por volume na solução aumenta com a diminuição do tamanho das partículas de ZnO. Além disto, a recombinação elétron-buraco pode também ser superada. Soma-se a isto o fato que a área superficial do ZnO aumenta, promovendo assim a adsorção de mais moléculas do composto que será degradado na superfície do fotocatalisador.

Para Hayat *et al.* (2011), o principal motivo para uma elevada atividade fotocatalítica do pó de ZnO sintetizado por eles é o seu menor tamanho de partícula, melhor dispersão e homogeneidade das partículas, fato observado neste trabalho para o material preparado a partir da solução precursora estequiométrica.

Lu *et al.* (2011) mencionam que a diferença na morfologia do ZnO pode causar uma melhor eficiência na separação dos pares elétrons-buracos fotogerados na região do UV. Com isto, o processo superficial redox causado pelos elétrons e buracos fotogerados pode ocorrer mais facilmente. Kim e Huh (2011) citam que a atividade fotocatalítica do óxido de zinco depende fortemente da sua morfologia, o que corrobora com os resultados obtidos neste trabalho.

Quando comparado com os resultados obtidos na literatura, a atividade fotocatalítica dos diferentes pós de ZnO preparados neste trabalho é, em alguns casos, superior aos descritos na literatura, considerando o tempo necessário para a completa degradação do composto alaranjado de metila. Por exemplo, Xie *et al.* (2010) reportam que o tempo necessário para o fotocatalisador ZnO degradar quase que completamente o corante alaranjado de metila é de aproximadamente 120 minutos.

A atividade fotocatalítica do ZnO é limitada à radiações com comprimentos de onda na região do UV, pois este óxido possui um *band-gap* de aproximadamente 3,2 a 3,4 eV. Com isto, o ZnO somente pode absorver comprimentos de onda da luz UV abaixo de 387 nm (SHIFU *et al.*, 2009). Os valores de *band-gap* dos pós de ZnO obtidos a partir da utilização de diferentes quantidades do combustível ureia na solução precursora são apresentados na Tabela 5.3. Estas medidas são importantes, porque uma alteração no *band-gap* de algum dos pós de ZnO pode influenciar no resultado de fotocatalise. Caso ocorresse uma significativa alteração no *band-gap* destes materiais, o comprimento de onda de radiação UV (neste trabalho foi utilizado 364,57 nm) deve ser alterada para um novo comprimento de onda durante o ensaio de fotocatalise.

Tabela 5.3 *Band-gap* dos diferentes pós de ZnO preparados com diferentes razões entre a ureia e o nitrato de zinco.

	sem ureia	deficiente	estequiométrica	excesso
<i>Band-gap</i> (eV)	3,27	3,28	3,27	3,29

Observa-se que os pós de ZnO sintetizados com diferentes quantidades de ureia apresentam um valor de energia de *band-gap* muito próximos, não ocorrendo significativas diferenças entre eles. Além disto, os valores são menores do que alguns valores reportados na literatura, como o de 3,37 eV (LIN *et al.*; 2007).

Para Ji *et al.* (2011), o filme de óxido de zinco depositado em substratos de vidro com o auxílio da técnica de *magnetron sputtering* apresentou um *band-gap* de 3,26 eV.

Rusdi *et al.* (2011) preparam pós de ZnO através da síntese por sol-gel e destacaram que o valor de *band-gap* deste óxido apresentou valores na faixa de 3,25 a 3,35 eV, dependendo da morfologia, que varia entre nanotubo até partícula esférica. Tal variação no valor de *band-gap* segundo os autores se deve a fortes forças internas que fazem com que seja necessária uma energia maior para o elétron sair da banda de valência para a banda de condução.

Suwanboon *et al.* (2011) citam que os menores valores de *band-gap* dos pós de ZnO preparados em seu trabalho, quando comparado a um único cristal, se devem às imperfeições ou formação de defeitos dentro da banda proibida dos pós de ZnO. Com isto, o valor de *band-gap* pode ter sido obtido para a transição eletrônica entre os estados de valência preenchidos, para o nível de energia dos defeitos gerados ao invés da transição entre a banda de valência e a banda de condução como usual. Suwanboon *et al.* (2011) citam também que a maior eficiência na degradação de um determinado composto pela amostra, com alto valor de *band-gap*, se deve à retardação do processo de recombinação do par elétron-buraco. Entretanto, tal fato não pode ser observado neste trabalho.

5.3 Substituição da ureia por sacarose e glicina

Com o objetivo de avaliar a influência que o tipo de combustível utilizado na solução precursora tem sobre a morfologia, as fases cristalinas e a atividade fotocatalítica dos pós de ZnO, foram preparadas soluções precursoras contendo dois combustíveis alternativos: sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) e o ácido aminoacético ou glicina (NH_2CH_2COOH). Cabe salientar que as soluções preparadas com glicina e sacarose foram preparadas em condição estequiométrica com o nitrato de zinco, como no caso da ureia anteriormente discutido.

A Figura 5.11 apresenta os padrões de difração de raios X dos materiais obtidos com a utilização de glicina e sacarose como combustíveis na solução precursora, onde é possível identificar a presença da fase zincita (JCPDS # 36-1451). Além disto, a utilização de glicina e sacarose levou à presença de fase amorfa no material obtido.

Costa *et al.* (2006) citam que a ureia além de fornecer mais energia, também fica exposta durante a queima em uma certa temperatura por um tempo mais longo. Entretanto, este fato se refere à pós de ZnO preparados por um técnica similar à aspersão de solução em chama, denominada reação por combustão. Acredita-se que este fato também pode ser considerado para a técnica descrita neste trabalho, justificando assim os resultados obtidos quando utilizada a ureia na condição estequiométrica na solução precursora. Os autores ainda mencionam que o tempo maior de exposição da ureia na chama pode levar a uma grande diferença nas características finais dos pós obtidos, quando comparada a utilização da glicina com a ureia.

As morfologias dos óxidos de zinco, preparados pela aspersão de soluções na chama, que empregaram como combustíveis a glicina e a sacarose, são apresentadas na Figura 5.12.

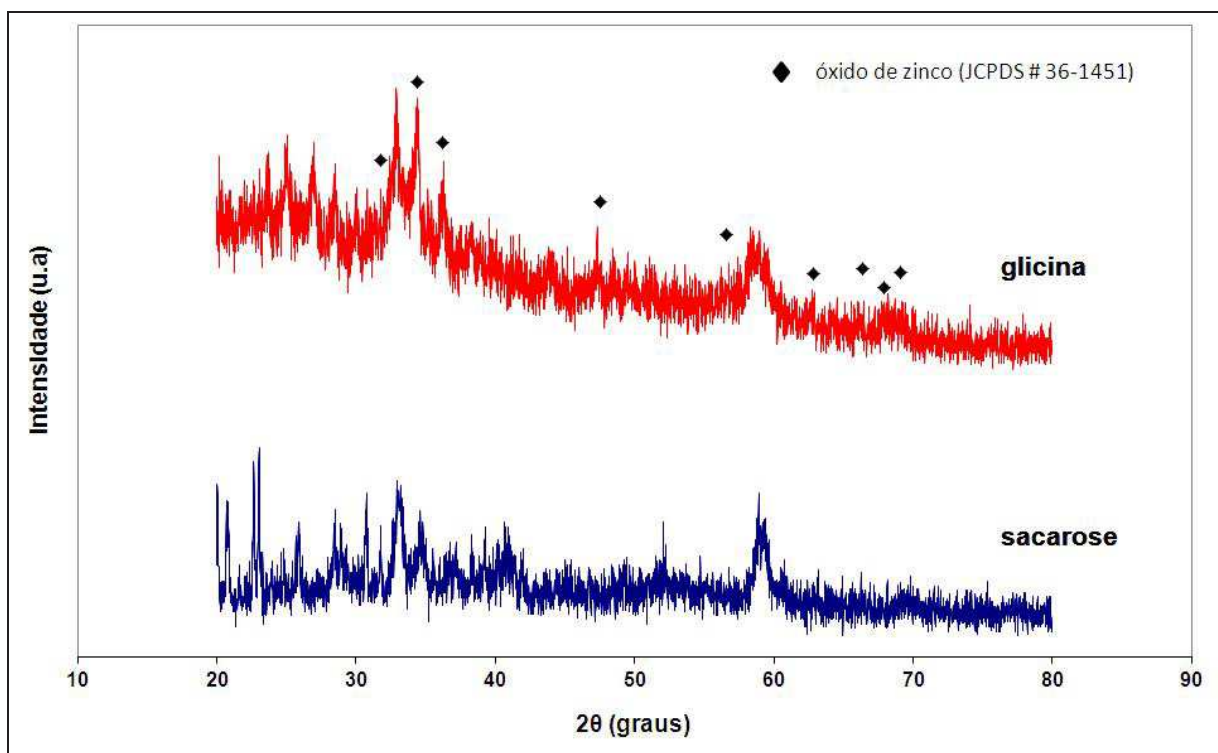


Figura 5.11. Análise por difração de raios X identificando a presença da fase zincita nos pós preparados com glicina e sacarose bem como fases secundárias.

Quando se compara os padrões de difração dos materiais preparados com glicina e sacarose com o padrão de difração do ZnO preparado com ureia, pode-se observar que existem picos não associados à fase zincita e que provavelmente são oriundos de fases secundárias não-identificadas e consideradas como impurezas.

Acredita-se que a baixa cristalinidade e a presença de impurezas nos materiais preparados com glicina ou sacarose estejam associadas à estrutura molecular destes compostos quando comparadas com a estrutura da ureia. A cadeia molecular da ureia é menor do que a da sacarose e da glicina, o que pode representar um comportamento diferente durante a queima da solução precursora na chama.

Conforme mencionado anteriormente, o tempo de residência da partícula na região de maior temperatura da chama é muito curto (ROTH, 2007). Assim, sugere-se que devido às suas diferentes estruturas moleculares e também provavelmente à diferente complexações na solução precursora, o comportamento durante a queima na chama principal das soluções com ureia, glicina e sacarose seja diferente e conseqüentemente o produto final obtido também. Somado a isto, conforme será discutido posteriormente, deve-se considerar que o gás atomizador que direciona a solução precursora para a chama piloto, fato que ocasiona a formação da chama principal, pode “espalhar” esta chama e fazer com que algumas gotas da solução atomizada não entrem na região da chama.

Pode-se observar que a substituição da ureia na solução precursora por glicina ou sacarose ocasiona uma alteração na morfologia dos produtos finais obtidos. O uso de glicina na solução precursora leva à formação de um material compreendido por partículas de forma irregular e com tamanhos na ordem de micrômetros, conforme apresenta a Figura 5.12. Uma observação deste material, em uma magnificação maior permite identificar a presença de partículas menores que estão aglomeradas com as partículas maiores.

Já o emprego de sacarose como combustível na solução precursora ocasionou a obtenção de um material com morfologia próxima à esférica, conforme apresenta a Figura 5.12. O mecanismo de formação das partículas, quando se utilizou sacarose na solução precursora, envolve a evaporação do solvente (etanol), enquanto os compostos desejados para a formação do óxido permanecem na gota (NANDIYANTO

e OKUYAMA, 2011). Após isto, inicia-se a decomposição do precursor e posteriormente, sua precipitação dentro da gota. Devido à alta temperatura da chama, ocorre a secagem e termólise da partícula precursora na alta temperatura, para formar outra partícula microporosa, podendo posteriormente sinterizar e gerar uma partícula densa.

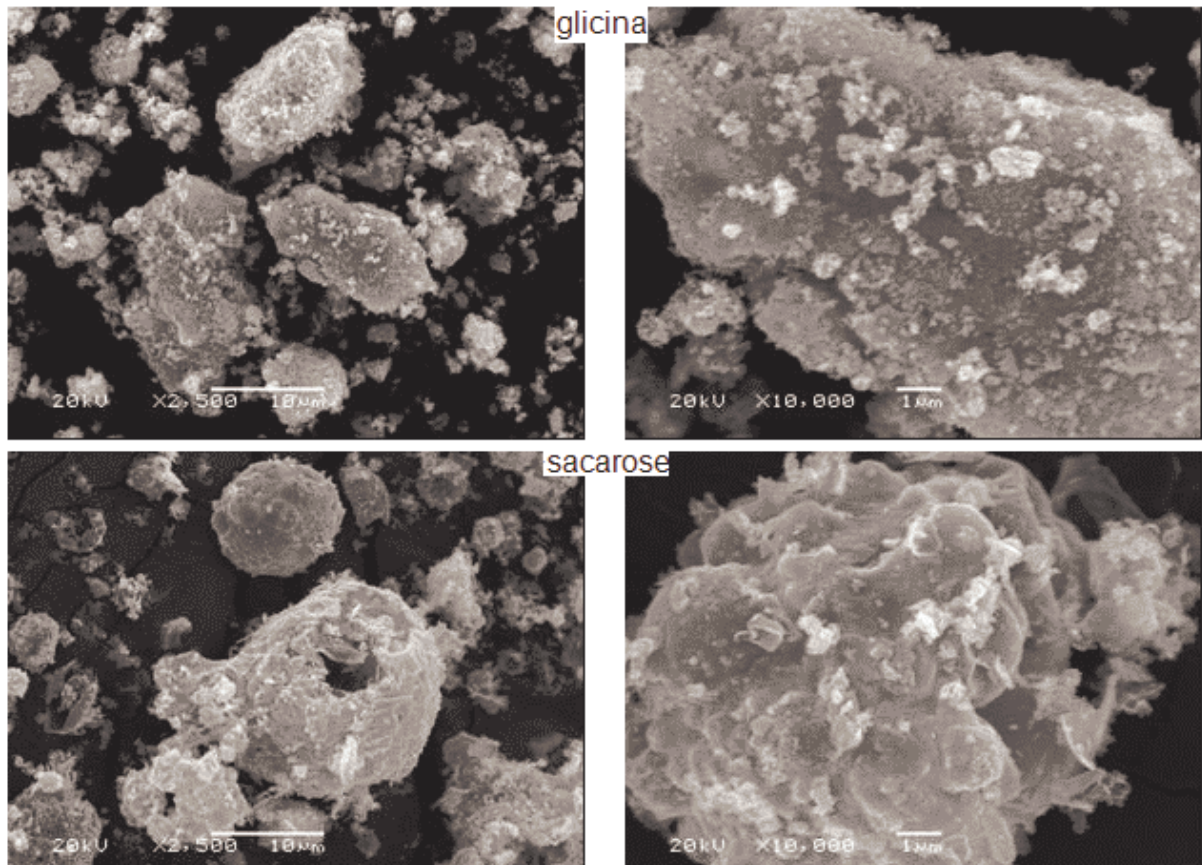


Figura 5.12. Morfologia dos pós obtidos a partir da combustão de soluções precursoras que empregaram glicina e sacarose como combustíveis.

Quando se compara a morfologia dos pós obtidos com o uso dos combustíveis glicina e sacarose com a morfologia dos obtidos com ureia na condição estequiométrica (Figura 5.2), pode-se observar uma significativa diferença entre elas. A diferença nas morfologias observadas pode estar associada à diferente complexação dos combustíveis ureia, glicina e sacarose na solução precursora. Isto

pode estar associado à diferente estrutura molecular de cada um destes compostos. Por exemplo, a sacarose possui um peso molecular mais elevado, quando comparado com a ureia e glicina. Esta diferença no peso molecular dos compostos também pode ter ocasionado uma incompleta combustão das gotas atomizadas das soluções na chama principal. Sinha *et al.* (2011) observaram que os nitratos de gadolínio e alumínio apresentam diferentes características de combustão em relação os combustíveis ureia, glicina e β -alanina para a obtenção dos respectivos óxidos pela técnica de combustão de solução. A queima incompleta das gotas na chama será discutida posteriormente.

As diferentes soluções precursoras utilizadas neste trabalho que utilizaram ureia como combustível na solução precursora, apresentaram como produto final um pó de coloração branca. Porém, na situação em que foram utilizados os combustíveis glicina e sacarose, o produto final obtido apresentou uma coloração marrom. Os produtos que apresentam características visuais de coloração marrom usualmente indicam a presença de carbono residual (SINHA *et al.*; 2011; LAKSHMI *et al.*, 2011). Já Rusdi *et al.* (2011) mencionam que a cor observada no material pode ser um indicativo do tipo de morfologia observada para o ZnO, para este material preparado pela técnica de sol-gel. A confirmação visual de que um material na forma de pó contém ou não carbono é feita através de análises termogravimétricas, preferencialmente associadas a um espectrômetro de massa (MUELLER *et al.*, 2004). Assim, foram realizadas análises termogravimétricas para identificar a perda de massa dos materiais preparados com ureia, glicina e sacarose na solução precursora em função da temperatura, conforme apresenta a Figura 5.13.

O material preparado com o uso de uréia, em condição estequiométrica na solução precursora, apresentou a menor perda de massa em função da temperatura de aquecimento, com um valor de aproximadamente 1%. Já os materiais preparados com o uso de glicina e sacarose como combustíveis na solução precursora tiveram uma perda de massa de aproximadamente 58% e 66%, respectivamente.

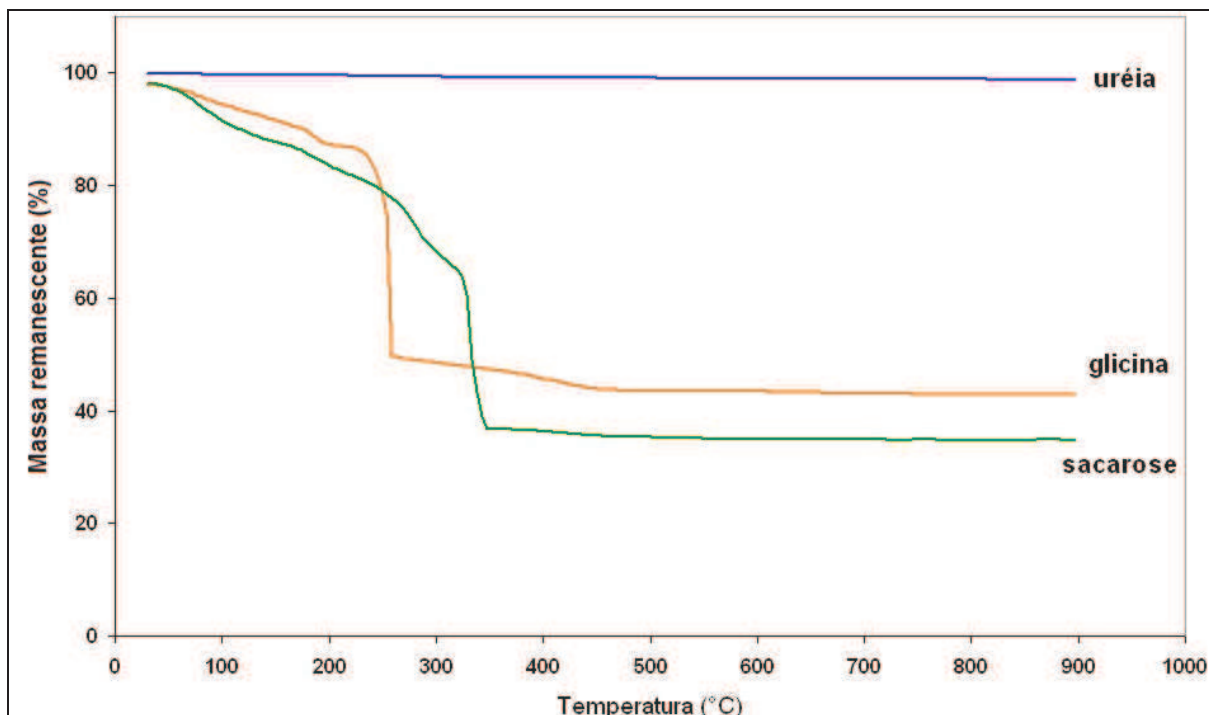


Figura 5.13. Análise termogravimétrica dos pós de ZnO preparados com o uso dos combustíveis ureia, glicina e sacarose na solução precursora aspergida na chama.

Para o material preparado com glicina, pode-se observar uma perda de massa em torno de 12 % até uma temperatura próxima a 200°C, que pode ser devido a desidratação do nitrato, perda de água adsorvida no material ou decomposição térmica parcial da glicina. Também ocorre uma grande perda de massa na temperatura na faixa de 240 a 250°C e que pode ser atribuída a reações diretas entre o nitrato de zinco e a glicina ou então a decomposição destes produtos (GHOSH *et al.*, 2011; HWANG e HU, 2004; LENKA *et al.*, 2008).

Para o material de ZnO preparado com sacarose, até uma temperatura próxima a 200°C ocorreu uma perda de massa provavelmente devido a umidade presente na amostra ou então devido à desidratação do nitrato. A maior perda de massa, algo em torno de 40%, se iniciou em aproximadamente 330°C. Isto pode representar a temperatura de combustão da sacarose e do nitrato (PRABHAKARAN *et al.*, 2005; PRABHAKARAN *et al.*, 2007).

As diferenças nas temperaturas de combustão da sacarose e glicina se devem à

diferença no peso molecular destes compostos. Além disto, pode-se observar que o pó preparado com ureia apresentou uma pequena perda de massa, provavelmente porque a ureia foi praticamente toda consumida na chama, restando pouco ou quase nada no material obtido após a aspersão da solução na chama.

As análises termogravimétricas dos materiais obtidos com combustíveis alternativos à ureia nas soluções precursoras, corroboram a proposição de que pode ter ocorrido uma combustão incompleta das gotas na chama, levando à presença de impurezas tais como material carbonáceo, nitratos ou inclusive algum combustível, conforme apresentado anteriormente nos padrões de difração de raios X da Figura 5.11.

Conforme anteriormente discutido, a área superficial específica é um parâmetro importante que deve ser considerado nos resultados obtidos para o ensaio de fotocatalise. Assim, a Tabela 5.4 apresenta a área superficial específica dos pós de óxido de zinco obtidos com o uso dos combustíveis glicina e sacarose na solução precursora que foi aspergida na chama. Para fins de comparação, o valor obtido para o material preparado com o uso de ureia na solução precursora é novamente apresentado.

Tabela 5.4. Área superficial específica dos pós de óxido de zinco em função do tipo de combustível utilizado na solução precursora.

	ureia	glicina	sacarose
Área superficial específica (m ² /g)	16,41	26,90	49,89

A análise dos valores apresentados na Tabela 5.4 para a área superficial específica, permite concluir que o uso de glicina e de sacarose como combustíveis na solução precursora levam à obtenção de ZnO impuros e pouco cristalinos com uma área superficial específica maior do que o material preparado com ureia. Acredita-se que o maior valor para a área superficial específica dos materiais, obtidos com os

combustíveis glicina e sacarose, quando comparado ao valor obtido para o material preparado com uréia, também esteja relacionado com a presença de fases cristalinas indesejadas no material.

5.4. Atividade fotocatalítica em função do combustível

A Figura 5.14 apresenta a atividade fotocatalítica relacionada à degradação do corante alaranjado de metila para os diferentes materiais de óxido de zinco preparados a partir da aspersão de soluções precursoras que contiveram glicina ou sacarose. Novamente, para fins de praticidade na comparação, os valores obtidos para a transmitância em função do tempo de exposição à luz UV do material preparado com ureia e também do produto comercial P25 são apresentados.

Observa-se que os materiais preparados com glicina ou sacarose apresentaram valores de transmitância em função do tempo, o que é relacionado à atividade fotocatalítica do material, muito inferiores àqueles observados para o ZnO preparado com ureia. Conseqüentemente, a atividade fotocatalítica destes materiais também está distante daquela observada para o P25.

A solução contendo o óxido de zinco preparado com o uso de sacarose como combustível e o corante alaranjado de metila apresentou ao final de 60 minutos de exposição à luz UV, uma transmitância de aproximadamente 50 %, o que indica o nível de degradação do composto AM. Já para a solução contendo o mesmo corante e o material preparado com o uso de glicina como combustível na solução precursora, este apresentou ao final do mesmo tempo de exposição à luz UV uma transmitância de aproximadamente 20 %.

Sabe-se que a cristalinidade é um fator que deve ser considerado para que um dado material apresente uma atividade fotocatalítica satisfatória. O fato de que os pós de ZnO preparados com glicina e sacarose possuam uma baixa cristalinidade quando comparados com o material preparado com ureia bem como a presença de impurezas (fases secundárias), conforme observado nas Figuras 5.11 e 5.13 pode justificar os resultados obtidos para a degradação do corante alaranjado de metila quando

exposto à radiação UV na presença destes fotocatalisadores.

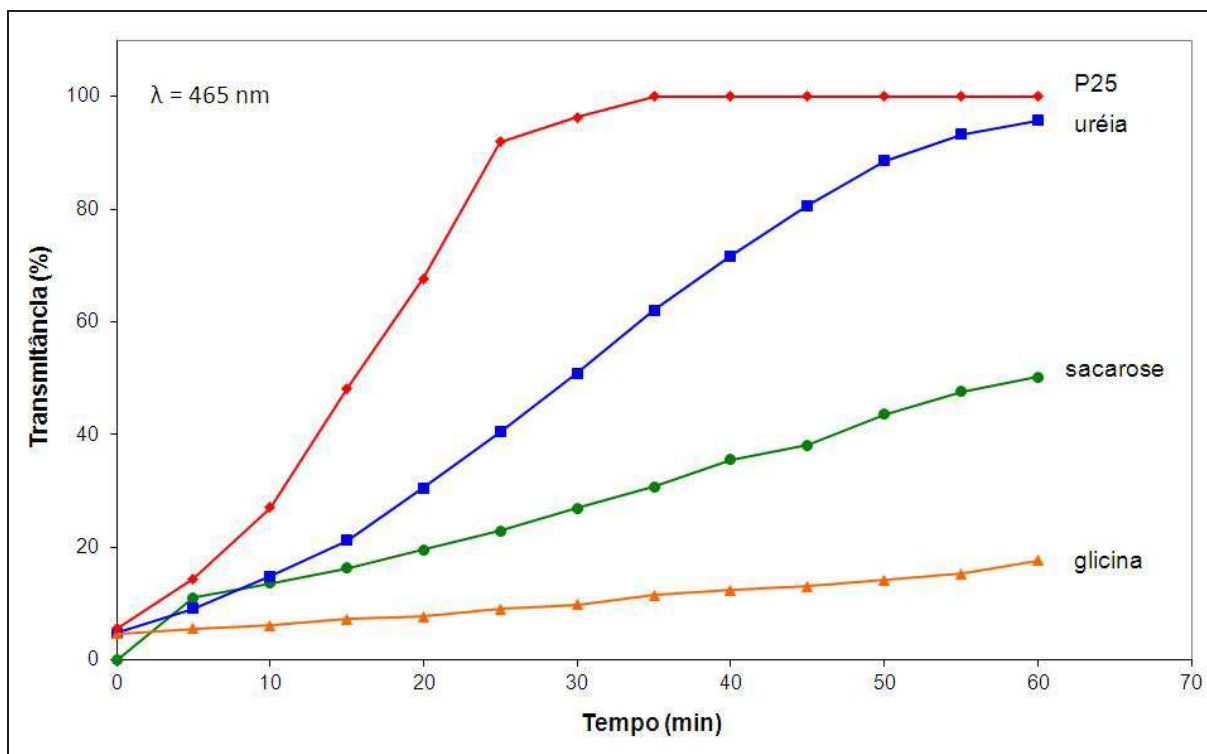


Figura 5.14. Atividade fotocatalítica dos pós de ZnO, quando diferentes combustíveis foram utilizados na solução precursora.

Entretanto, se fosse considerada somente a área superficial específica dos pós como o fator de influência na atividade fotocatalítica, seria esperado que o ZnO obtido com uso de sacarose e glicina apresentasse um maior valor para degradação do alaranjado de metila quando comparado àquele que usou ureia. Entretanto, a análise dos valores de área superficial dos materiais, apresentados na Tabela 5.3, em conjunto com o padrão de difração de raios X dos pós de ZnO e análises termogravimétricas permite concluir que a cristalinidade do material possui uma influência maior sobre a atividade fotocatalítica dos pós de ZnO preparados pela técnica de aspersão de solução em chama. Entretanto, quando se analisa somente os materiais preparados com glicina e sacarose, os quais apresentaram uma cristalinidade considerada baixa, conforme os padrões de difração de raios X, pode-se observar que a área superficial específica realmente pode ser um parâmetro que

justifica a maior atividade fotocatalítica da sacarose.

A Tabela 5.5 apresenta o valor obtido para as energias de *band-gap* dos pós de óxido de zinco preparados com a adição de glicina e sacarose na solução precursora que foi aspergida na chama. Novamente, para fins de comparação o valor de *band-gap* do material preparado com ureia também é apresentado.

Tabela 5.5. *Band-gap* dos pós de ZnO preparados com adição de diferentes combustíveis na solução precursora.

	Ureia	Glicina	Sacarose
<i>Band-gap</i> (eV)	3,27	3,30	3,28

Pode-se observar que não há uma grande diferença entre os valores de *band-gap* dos pós de óxido de zinco preparados com diferentes combustíveis na solução precursora. Além disto, os valores obtidos para estes materiais não são significativamente diferentes daqueles obtidos para materiais de óxido de zinco preparados com diferentes quantidades do combustível ureia (excesso, deficiência ou ausência). Com isto, a intensidade de radiação UV utilizada para avaliar a atividade fotocatalítica destes materiais foi considerada adequada para este trabalho. Além disto, o fato de se utilizar diferentes combustíveis no preparo da solução precursora não altera o valor de *band-gap* dos materiais.

5.5 Influência da adição de alumínio e magnésio

Uma das desvantagens do óxido de zinco quando utilizado como fotocatalisador é que sua atividade fotocatalítica ainda não é considerada suficiente para aplicações em escala industrial. Uma alternativa para contornar este problema consiste em aumentar a sua propriedade fotocatalítica através do uso da dopagem, utilizando certos heteroelementos metálicos. O aumento da atividade fotocatalítica do ZnO devido à

dopagem, ocorre porque o desempenho deste material é determinado principalmente pelas propriedades químicas dos átomos e íons que estão ligados entre o ZnO e o heteroelemento dopante. Assim, a presença de um íon metálico na matriz cristalina do ZnO pode afetar significativamente a atividade fotocatalítica, como consequência da alteração na taxa de recombinação dos portadores de carga e taxa de transferência superficial de elétrons (KONG *et al.*, 2010).

5.5.1 Análise das fases cristalinas em função da adição de íons metálicos

Os padrões de difração de raios X dos materiais obtidos a partir da aspensão de soluções precursoras, em que foram adicionadas diferentes quantidades de cloreto de magnésio como dopante, são apresentados na Figura 5.15. Cabe novamente salientar que devido aos resultados obtidos nos ensaios de fotocatalise, utilizou-se como solução precursora padrão para avaliação da dopagem aquela que empregou ureia como combustível em condição estequiométrica com o nitrato de zinco.

A observação dos padrões de difração de raios X dos materiais preparados com a adição de magnésio na solução precursora permite identificar a fase zincita (JCPDS # 36-1451), fato também observado para todos os pós preparados com as diferentes soluções precursoras neste trabalho. Porém, a análise dos padrões de DRX também possibilitou identificar uma fase secundária, indexada ao nitrato de amônio zinco (JCPDS # 44-0738). Esta fase também foi identificada quando se utilizou ureia como combustível na solução precursora, mas em condição de excesso ou deficiência em relação ao nitrato de zinco. Entretanto, a solução precursora na qual foi adicionado o cloreto de magnésio foi preparada com ureia na condição estequiométrica. Observando-se o padrão de difração de raios X do ZnO obtido nesta condição (Figura 5.1), não é possível identificar a fase nitrato de amônio zinco.

Assim, a adição de cloreto de magnésio na solução precursora pode ter alterado a complexação do nitrato de zinco, conseqüentemente, alterando a sua condição fluidodinâmica na chama e levando a presença desta fase secundária no produto final. Também se deve considerar a existência de um regime de fluxo turbulento, ou laminar, durante a queima da solução precursora na chama, e que pode levar a uma queima incompleta da solução e conseqüentemente a presença destas impurezas.

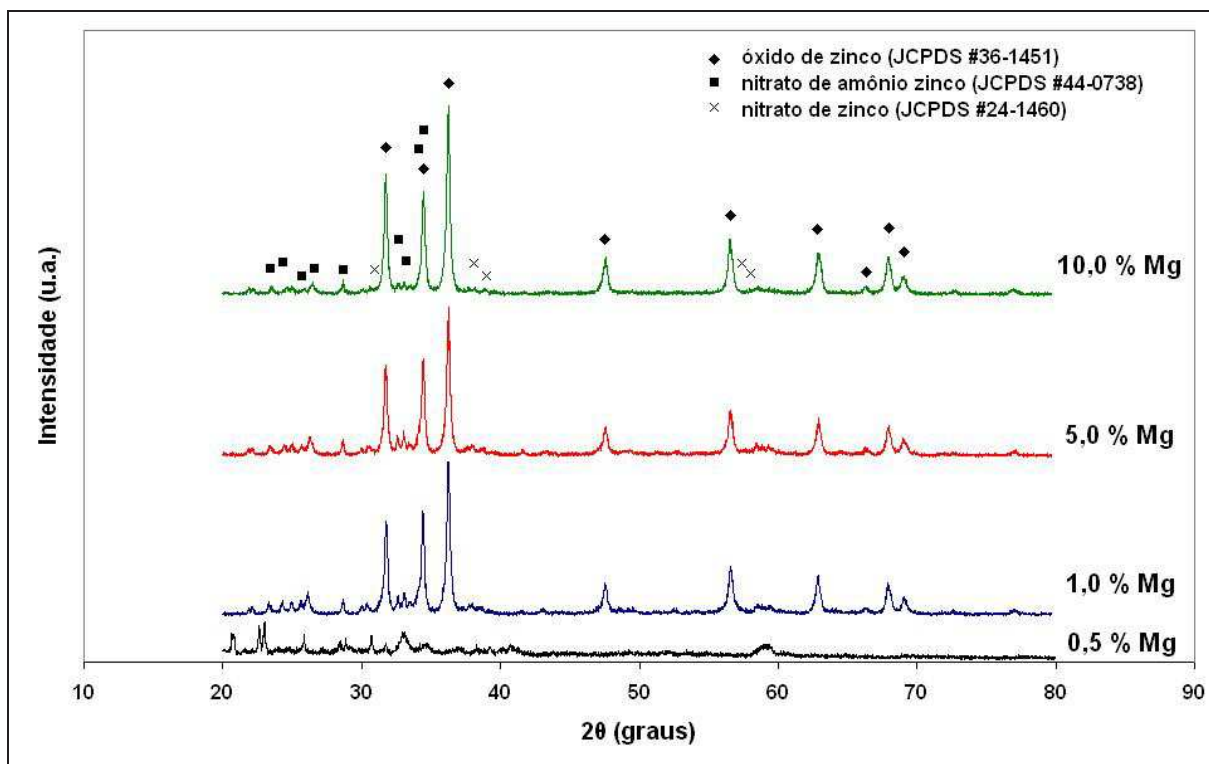


Figura 5.15. Padrão de difração de raios X dos materiais preparados com diferentes quantidades de cloreto de magnésio na solução precursora.

Outra fase secundária identificada no padrão de difração de raios X apresentado na Figura 5.15 é o próprio nitrato de zinco (JCPDS # 24-1460). Conforme discutido anteriormente, o processo de formação das partículas na técnica de aspersão de solução em chama envolve a decomposição do precursor e sua precipitação no interior da gota formada no sistema atomizador. Com a alta temperatura da chama, ocorre a secagem e termólise da partícula precursora. Com base neste mecanismo de formação de partículas, sugere-se que a fase cristalina indexada ao nitrato de zinco esteja presente no material devido ao fato de que algumas gotas do *spray* formado no sistema atomizador, ao interceptarem a chama piloto, podem não ter sofrido uma combustão completa, ocorrendo assim a precipitação do nitrato de zinco e sua presença junto com o ZnO (MARINKOVIĆ *et al.*; 2004).

Os padrões de difração de raios X apresentados na Figura 5.16 referem-se aos materiais de ZnO obtidos a partir de soluções precursoras em que foram adicionados diferentes quantidades de cloreto de alumínio.

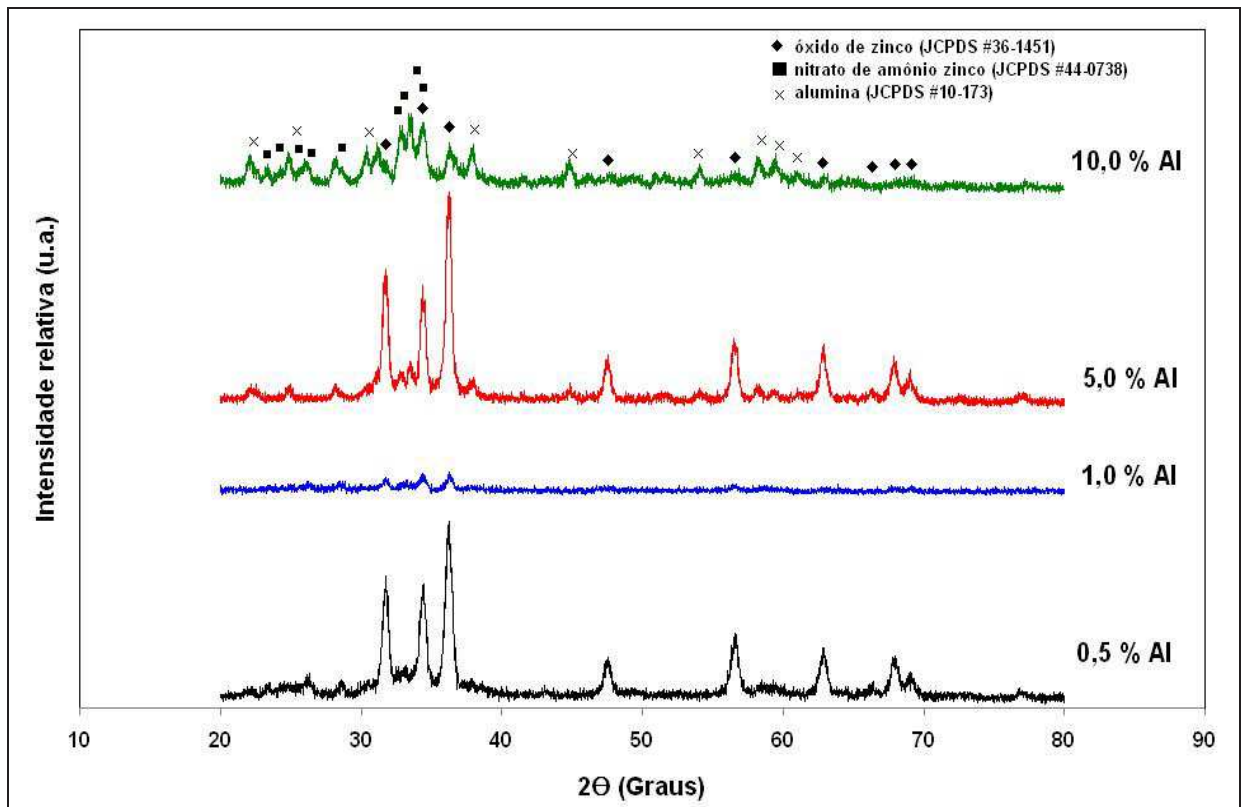


Figura 5.16. Padrão de difração de raios X dos pós preparados com diferentes quantidades de cloreto de alumínio na solução precursora.

Observa-se que a fase cristalina associada ao óxido de zinco (JCPDS #36-1451) foi novamente identificada em todas as formulações, independente das quantidades de alumínio adicionadas. Além disto, conforme observado anteriormente para a situação de adição de magnésio, também foi identificada a fase secundária nitrato de amônio zinco (JCPDS # 44-0738). Em relação ao nitrato de amônio zinco identificado como fase secundária, Karthikeyan *et al.* (1997) mencionam que quando os precursores químicos são aquecidos, eles podem sofrer diversas reações antes de formar a fase desejada no produto final. O mecanismo de formação desta fase secundária identificada nos materiais preparados com a adição de cloreto de alumínio é semelhante àquele observado para o material preparado com a adição de cloreto de magnésio.

Considerando as fases cristalinas identificadas, também foi possível identificar a fase cristalina alumina (JCPDS # 10-0173). A intenção de adicionar cloreto de alumínio na solução precursora foi substituir o zinco pelo alumínio na rede cristalina ou então segregá-lo para uma região não cristalina no contorno de grão e formar assim

as ligações Al-O (FERREIRA, 2008). Fan *et al.* (2010) citam que o excesso de Al que não foi incorporado na rede cristalina do ZnO pode ter sido segregado no contorno de grão, resultando assim na formação de tensão, caso a concentração de dopante exceda a limite de solubilidade dos átomos de Al na rede do ZnO.

Com isto, devido à identificação da fase alumina no padrão de difração de raios X, a formação desta fase ocorreu devido à elevada quantidade de íons alumínio presentes na solução precursora aspergida na chama, uma vez que esta fase foi identificada somente para os pós em que foram adicionados 5 e 10% em peso de cloreto de alumínio. Para a alumina observada neste material, o seu mecanismo de formação é semelhante ao do óxido de zinco propriamente dito, ocorrendo a decomposição do cloreto de alumínio na gota e sua precipitação, seguido da secagem da gota e então termólise para formar este óxido.

Outro possível mecanismo de formação das partículas de ZnO, quando da adição de alumínio na solução precursora, é o sugerido por Mekasuwandumrong *et al.* (2011). Neste mecanismo, as gotas da solução precursora evaporam e entram em combustão tão logo encontram a alta temperatura da chama, liberando os átomos dos metais zinco e alumínio. Assim, a nucleação e o crescimento das partículas por coagulação e condensação ocorre na chama. Segundo os autores, a diferente pressão de vapor dos óxidos no ambiente da chama, no caso o ZnO e o Al₂O₃, leva à formação de um destes materiais primeiro. Conforme as partículas formadas saem do fluxo da chama para temperaturas menores, ocorre a formação do outro material, o qual se deposita sobre a partícula do primeiro material.

Fases secundárias podem estar presentes em materiais que intencionalmente foram dopados. Jung (2010) reporta a presença de uma fase secundária quando sintetizou o ZnO dopado com ferro. O autor sugere que o diferente estado de oxidação entre o Zn²⁺ e o Fe³⁺ pode ser a razão na qual o íon do ferro não entra na rede cristalina do óxido de zinco, causando assim a presença de impurezas. Esta suposição também pode ser considerada para justificar a presença do óxido de alumínio junto ao óxido de zinco obtido pela aspersão na chama de uma solução contendo o cloreto de alumínio. Para o caso da adição de cloreto de magnésio, não foi identificada nenhuma fase cristalina associada ao óxido deste elemento, como o MgO.

Morales-Flores *et al.* (2011) mencionam que somente uma pequena fração da platina adicionada como dopante foi incorporada na rede do ZnO, sendo que o resto permanece dispersa na superfície das partículas de ZnO como *clusters* metálicos. Também utilizando aspersão de solução em chama, Mekasuwandumrong *et al.* (2011) reportaram a presença de uma fase indesejada de PdO, juntamente com as nanopartículas TiO₂ dopadas com paládio. A adição de paládio na solução precursora foi de 5 % em peso, mesmo valor utilizado para a adição de alumínio e onde se identificou a fase alumina. Chaisuk *et al.* (2011) citam a presença de óxido de cobalto em pós de zircônia preparados pela técnica de aspersão de solução em chama em que o cobalto foi adicionado como dopante. Os autores mencionam que a presença desta fase de impureza está relacionada com a elevada taxa de alimentação da solução precursora na chama.

5.5.2 Morfologia dos pós em função da quantidade de dopante

A morfologia dos pós preparados a partir de soluções precursoras que utilizaram ureia na condição estequiométrica e que foram adicionadas diferentes quantidades de cloreto de magnésio é apresentada na Figura 5.17.

Basicamente os materiais a base de ZnO contendo magnésio são formados por partículas irregulares que permaneceram agregadas. A adição de quantidades de magnésio entre 0,5 a 10,0% não acarretou em nenhuma alteração na morfologia dos produtos obtidos. Além disto, quando se compara a morfologia dos pós contendo magnésio com a do pó obtido somente com ureia e sem adição de nenhuma dopante (Figura 5.2), percebe-se que não ocorreu nenhuma alteração na morfologia devido à adição de magnésio. Sugere-se que o mecanismo de formação dos pós de ZnO contendo magnésio seja o mesmo identificado para o pó preparado com nitrato de zinco e ureia em condições estequiométricas, conforme descrito na Figura 5.3.

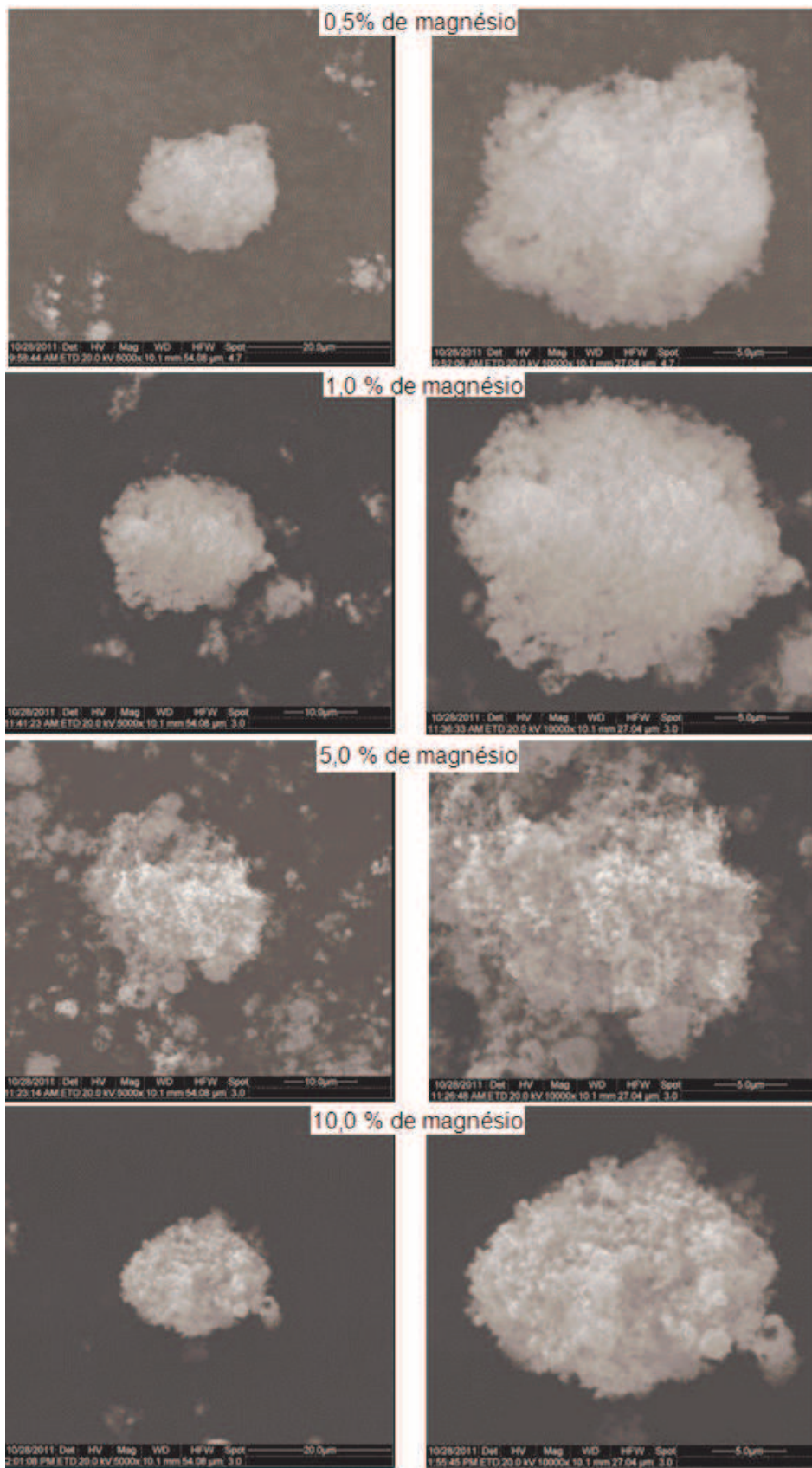


Figura 5.17. Morfologia dos materiais obtidos a partir de soluções precursoras contendo diferentes teores de magnésio.

As morfologias dos materiais preparados a partir da aspersão na chama de soluções precursoras que continham cloreto de alumínio são apresentadas na Figura 5.18.

A adição de diferentes quantidade de cloreto de alumínio na solução precursora não causou uma mudança nas morfologias dos pós obtidos, exceto para a adição de 5,0% de cloreto de alumínio, o que será discutido posteriormente. Conforme observado para os pós preparados com a adição de cloreto de magnésio, os pós de ZnO em que foram adicionados cloreto de alumínio, também apresentam uma morfologia constituída principalmente de partículas irregulares que se mantêm agregadas. Estas partículas irregulares são a morfologia característica dos pós de ZnO obtidos com ureia em quantidade estequiométrica e sem adição de nenhum dopante na solução precursora, conforme apresentado na Figura 5.2. A diferença entre a morfologia dos materiais preparados com adição de alumínio é que se pode observar a presença de algumas partículas esféricas, o que não é claramente observado nos materiais preparados com a adição de magnésio.

Uma vez que os materiais de ZnO com a adição de alumínio ou magnésio foram preparados a partir da aspersão de soluções precursoras que empregaram ureia como combustível em condição estequiométrica, a presença das partículas irregulares era esperada. A partir das morfologias observadas para os pós de ZnO, sugerem-se três mecanismos para a formação de partículas durante a aspersão de solução em chama. O primeiro, conforme discutido anteriormente, é descrito na Figura 3.5 e compreende a formação da gota, precipitação e decomposição do precursor na gota e posterior decomposição da ureia levando à formação das nanopartículas.

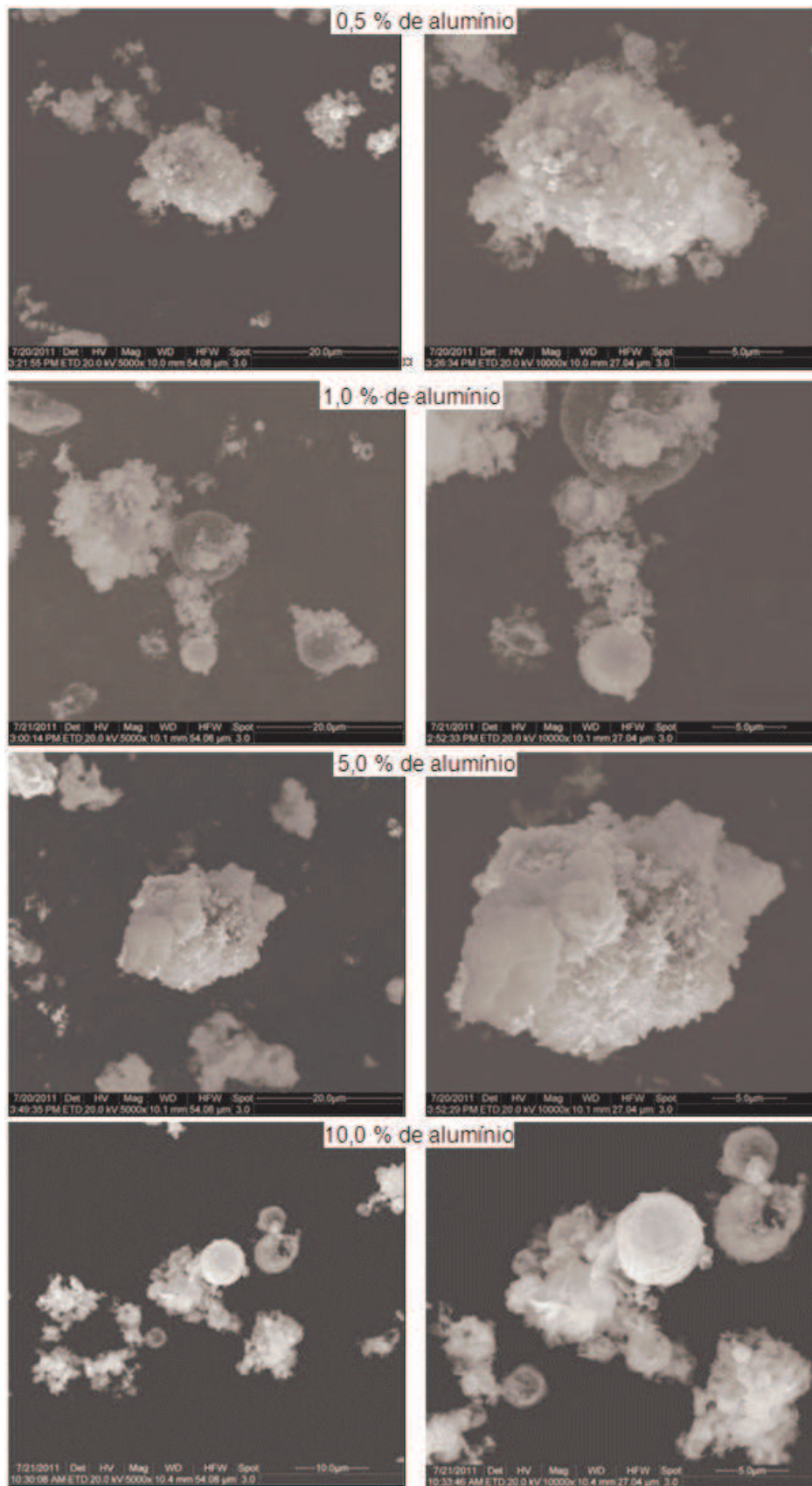


Figura 5.18. Morfologia dos materiais obtidos a partir da aspersão da solução precursora estequiométrica preparada com diferentes teores de alumínio.

O segundo mecanismo de formação de partículas, identificado para a morfologia do pó de ZnO preparado com 5,0% de alumínio na solução precursora, pode ser semelhante aqueles observados para os pós de WO₃ preparados via rota hidrotérmica, reportados por Shen *et al.* (2011) e conforme ilustra a Figura 5.19.

Os autores mencionam que o mecanismo de formação desta estrutura compreende a formação inicial de diversos núcleos os quais crescem até cristaltos, denominados partículas primárias. Estas partículas espontânea e rapidamente agregam-se para diminuir sua área superficial específica. O agregado de partículas primárias pode agir em um primeiro momento como um núcleo primário, favorecendo o desenvolvimento homogêneo que leva à produção de grandes agregados. Os autores destacam que neste mecanismo, os grandes agregados tendem a formar uma esfera, devido à velocidade de agregação das partículas primárias oriundas de diversas direções e que chegam ao núcleo primário. Assim, formam-se as partículas secundárias, conforme observado na micrografia do pó de ZnO da Figura 5.18. A diferença no mecanismo proposto para o caso dos pós de ZnO obtidos neste trabalho, é que não ocorre a formação de partículas perfeitamente esféricas como o núcleo primário. Além disto, a morfologia do pó de ZnO, com adição de 5,0%, pode estar associada à precipitação do nitrato de zinco de amônio, conforme identificado no padrão de difração de raios X da Figura 5.16.

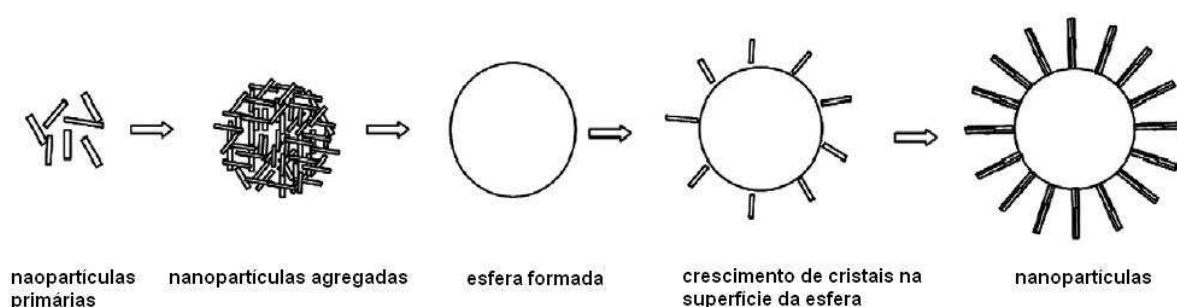


Figura 5.19. Mecanismo proposto para a formação das partículas de ZnO com estrutura compostas de partículas esféricas agregadas (ADAPTADO de SHEN *et al.*, 2011).

O terceiro mecanismo de formação de partículas compreende a formação de partículas esféricas. Conforme discutido anteriormente, uma observação mais detalhada dos pós de ZnO produzidos contendo alumínio permite identificar a presença destas partículas esféricas, juntamente com as partículas irregulares agregadas. Para exemplificar, a Figura 5.20 apresenta, para o pó de ZnO preparado com a adição de 10% de cloreto de alumínio na solução precursora, as partículas esféricas porosas e ocas observadas nos pós de ZnO.

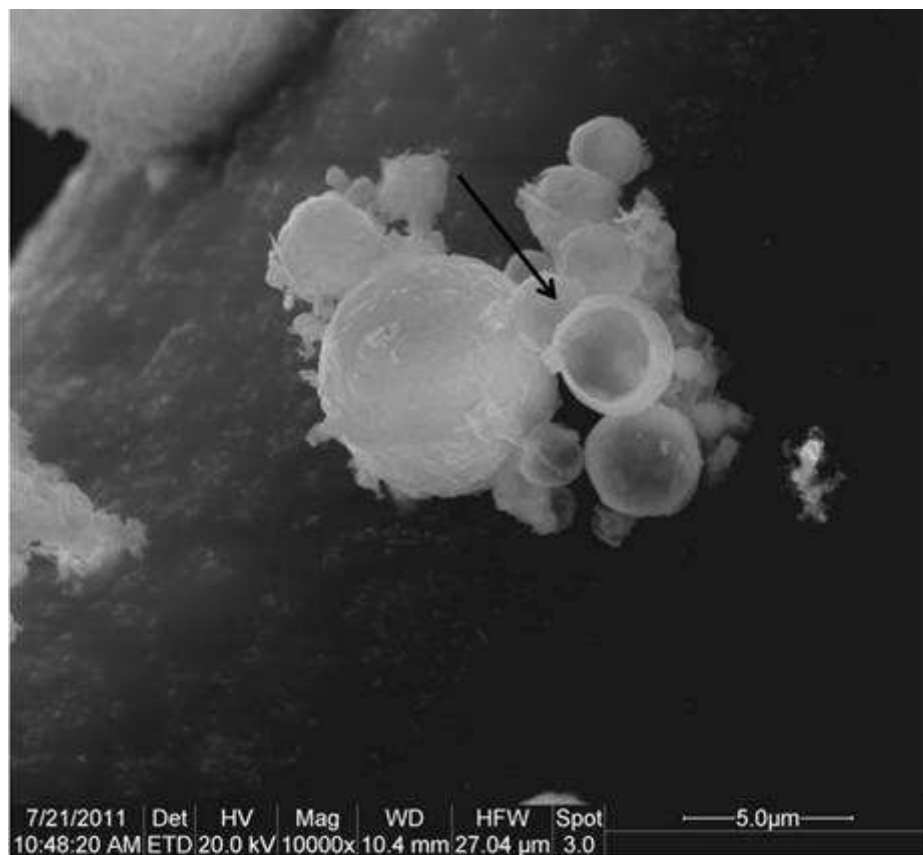


Figura 5.20. Partículas esféricas e ocas de ZnO preparadas a partir da aspensão da solução contendo 10,0% de cloreto de alumínio em chama.

Mekasuwandumrong *et al.* (2011) reportaram que os pós de Pd/TiO₂ obtidos pela técnica de aspensão de solução em chama, também apresentaram uma morfologia esférica, com tamanho médio de partícula entre 10 e 26 nm. Widiyastuti *et al.* (2010) citam que o tamanho de partícula é determinado pelo tamanho inicial da gota e

concentração do precursor.

Acredita-se que estas partículas esféricas ocas e porosas são formadas porque as partículas maiores não são aquecidas suficientemente, e conseqüentemente, não são densificadas, permanecendo assim porosas (TIKKANEN *et al.*, 1996). Nandiyanto e Okuyama (2011) citam que o ajuste da massa e da transferência de calor (que são parâmetros relacionados e compreendem o tempo característico para o soluto atingir a saturação), a transferência de calor da superfície para o ponto mais profundo no interior da gota e o tempo de residência para secagem, podem ser os mecanismos responsáveis pela produção de partículas ocas.

Heine *et al.* (2006) *apud* Tani *et al.* (2003) mencionam que a mudança da composição do gás oxidante de ar atmosférico para oxigênio pode alterar as partículas de uma morfologia oca para sólida. Esta mudança implica em maior energia necessária para aquecer a partícula e então densificá-la. Marinković *et al.* (2004) citam que pós de ZnO, preparados pela técnica de *spray* pirólise, podem, através do controle da transformação da gota durante a termólise, levar à evolução de partículas esféricas, sólidas, livres de aglomeração, submicrométricas ou de tamanho nanométrico.

O objetivo de aspergir a solução precursora transversalmente na chama piloto, ao contrário da usual aspersão concêntrica reportada na literatura, é reduzir o tempo de residência dos *clusters* na chama e assim obter um menor tempo para o crescimento da partícula (SIRIWONG e PHANICHPHANT, 2011). Entretanto, esta alteração na configuração do aerossol formado no sistema atomizador, em relação à chama, pode ter acarretado em uma queima incompleta das gotas, conforme anteriormente descrito.

De acordo com a geometria do sistema, e da chama principal apresentada na Figura 4.4, ao interceptar a chama piloto, a queima da solução precursora leva à formação da chama principal. Contudo, devido ao ar atmosférico ser utilizado como gás atomizador, ocorre uma turbulência na chama principal, causando uma possível existência de regiões onde a solução precursora não é queimada. Supõe-se que estas regiões estejam localizadas na parte superior da chama piloto, conforme se pode observar na Figura 4.4.

Chiarello *et al.* (2005) mencionam que um regime de fluxo laminar levou a uma fraca uniformidade de tamanhos de partícula, com a identificação de esferas de grande tamanho unidas a partículas muito menores. Em contraste, os autores citam que uma uniformidade muito maior foi observada para um regime de fluxo turbulento, com a produção de nanoesferas com diâmetro aproximadamente de 20 nm.

A justificativa para as morfologias relacionadas ao tipo de regime de fluxo considera o perfil de velocidade dos gases em condição de fluxo laminar ou turbulento. No fluxo laminar, o tempo de residência da partícula na parte mais quente da chama é diferente entre as partículas primárias no núcleo do jato gasoso do que as partículas na periferia do jato gasoso. Em condições de fluxo turbulento, a mistura mais eficiente dos gases causa um tempo de residência mais uniforme em qualquer parte do jato, e previne assim uma significativa sinterização das partículas.

A turbulência afeta fortemente a estrutura da chama e a cinética de reação no processo de combustão da solução. Heine *et al.* (2006) citam que a estrutura do fluxo e a turbulência são aspectos importantes no processo de aspersão e combustão da solução precursora na chama. Estes fatores podem determinar a mistura dos reagentes, resfriamento da chama pelo arraste de ar, tempos de residência das gotas e partículas e conseqüentemente alterar o tamanho, polidispersão, morfologia, homogeneidade e cristalinidade dos materiais produzidos. Outro ponto importante é o arraste de ar na chama, uma vez que isto resfria a chama e reduz a concentração de gotas e partículas (HEINE *et al.*, 2006).

A técnica de aspersão de solução precursor em plasma (*solution precursor plasma-spray* - SPPS) é similar ao método descrito neste trabalho. A diferença é que esta técnica utiliza um jato de plasma, exigindo por conseqüência, um equipamento de custo maior. Assim, Ozturk e Cetegen (2005) citam que este método envolve gotas com diferentes tamanhos que interceptam o jato de plasma transversalmente em diferentes regiões, existindo então particulados e gotas que são processados na região central do jato, bem como na região mais externa, o que resulta em variações na composição e morfologia do material produzido.

Jang *et al.* (2006) mencionam que, conforme a temperatura máxima da chama diminui, espera-se que o diâmetro médio das partículas seja menor devido à baixa

taxa de coalescência das partículas na baixa temperatura da chama. Porém, os autores reportam que o tamanho médio das partículas aumentou, com valores de 25 à 55 nm. Os autores sugerem que as gotas do *spray* não foram completamente evaporadas, sendo então formadas partículas maiores, sem posterior evaporação, devido ao curto tempo de residência na chama.

Aromaa *et al.* (2007) destacam que se deve considerar também o fato de que o etanol utilizado na solução precursora contém água (ver item 4.1. Preparação da solução precursora). Isto ocasiona uma retirada de calor da chama para ocasionar a evaporação desta água, podendo resultar assim em um material amorfo (TROMMER *et al.*, 2010). Quanto mais voláteis forem os precursores e solventes utilizados na solução precursora, menor será o tamanho das partículas produzidas bem com menor será a perda de material (AROMAA *et al.*, 2007).

As análises obtidas por EDS dos elementos químicos presentes nos materiais preparados, com a adição de diferentes quantidades de cloreto de alumínio, são apresentadas na Figura 5.21. Pode-se observar que em todos os materiais, independente da quantidade de cloreto de alumínio adicionado, foi possível identificar os elementos químicos zinco e oxigênio, bem como carbono. Como esperado, o zinco e oxigênio são característicos e oriundos do óxido de zinco, enquanto que o carbono pode ser atribuído à fita de carbono utilizada para depositar os pós para as análises no MEV. Com estas análises, também foi possível identificar a presença do elemento alumínio nos pós preparados a partir da aspensão da solução precursora que continha cloreto de alumínio. Entretanto, sendo possível afirmar se o alumínio substituiu o zinco na rede cristalina do zinco e assim dopando este material.

A grande contribuição das análises por EDS foi a identificação do elemento químico cloro em todos os materiais de ZnO, independentemente da quantidade de cloreto alumínio adicionado na solução precursora. O cloro presente no material tem origem no cloreto de alumínio que foi anteriormente adicionado nas soluções precursoras, em diferentes quantidades. Esta suposição corrobora a discussão anterior de que o processo de queima das soluções precursoras na chama pode não ter sido eficiente, possibilitando assim a existência de regiões em que o ar atmosférico, responsável pela atomização da solução, interceptasse a chama piloto e conseqüentemente impedisse a queima da solução.

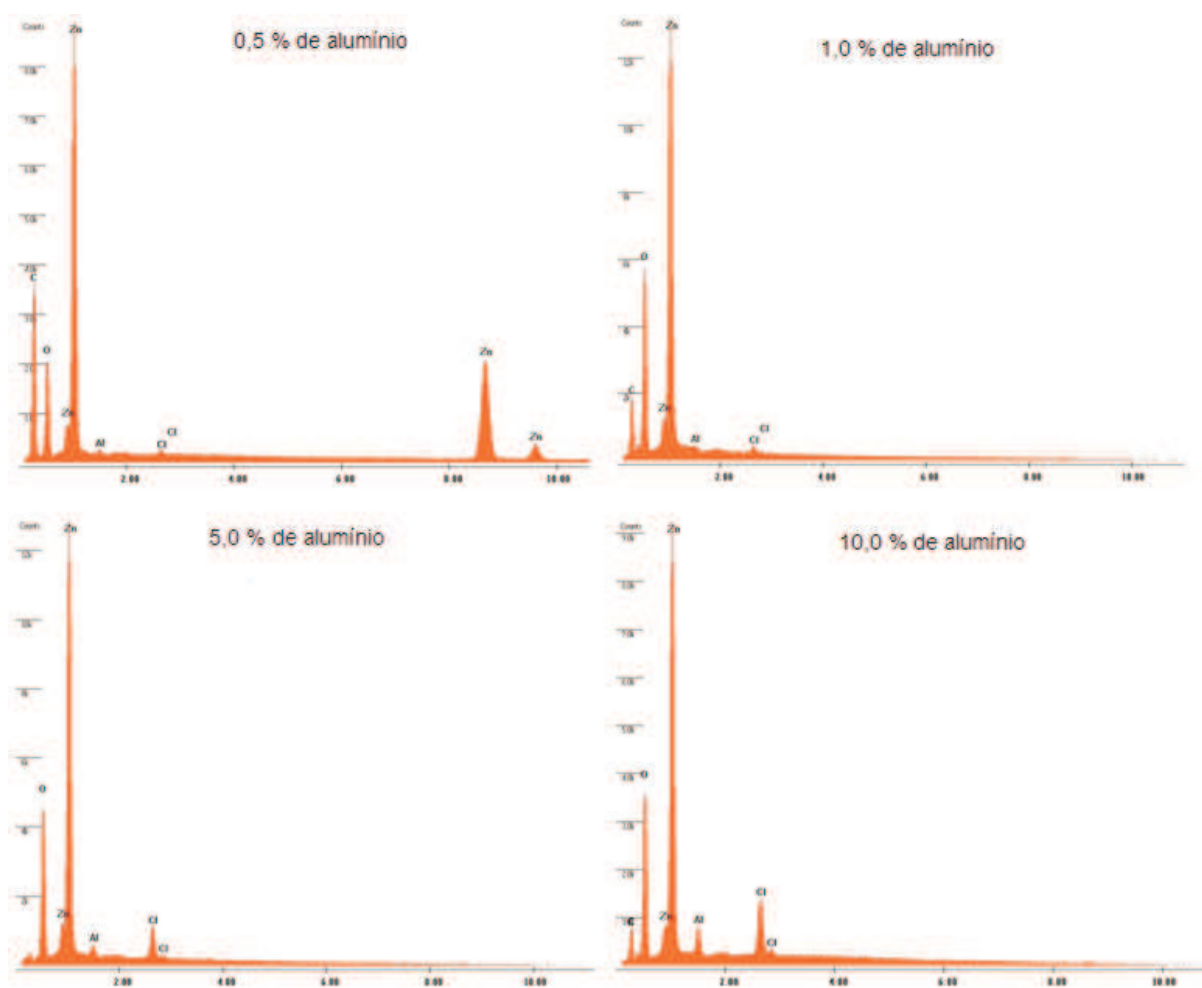


Figura 5.21. Identificação dos elementos químicos presentes nos materiais de ZnO preparados com diferentes quantidades de cloreto de alumínio através da técnica de EDS.

Para fins de investigação e comparação com as quantidades adicionadas na solução precursora, análises semi-quantitativas dos elementos químicos identificados nas análises por EDS, dos pós preparados com adição de cloreto de alumínio são apresentadas na Tabela 5.6.

Pode-se observar que a quantidade de alumínio presente nos pós de ZnO somente corresponde àquela adicionada como cloreto para a situação de 0,5 %. Para os outros casos, a quantidade de alumínio determinada pela análise por EDS é inferior à quantidade adicionada na solução precursora como cloreto de alumínio. Porém, é

observado um aumento na quantidade, em peso, de alumínio conforme se aumenta a quantidade de cloreto de alumínio. Da mesma forma, ocorreu um aumento na porcentagem em peso do elemento químico cloro, presente nos pós de óxido de zinco, conforme se aumentou a quantidade de cloreto na solução precursora. Tal fato é mais uma observação que contribui para a suposição de que a queima da solução precursora na chama pode ser otimizada, através da alteração da configuração da chama piloto, por exemplo.

Tabela 5.6. Análises semi-quantitativas dos elementos químicos identificados nas técnica de EDS para os pós de ZnO preparados com diferentes quantidades de cloreto de alumínio.

	Quantidades de cloreto de alumínio (em peso)			
	0,5 %	1,0 %	5,0 %	10,0 %
Oxigênio (% em peso)	22,40	23,34	16,11	21,13
Zinco (% em peso)	76,55	74,91	76,68	67,50
Cloro (% em peso)	0,56	1,16	5,35	7,81
Alumínio (% em peso)	0,49	0,58	1,86	3,56

A Figura 5.22 apresenta as análises por EDS dos pós de ZnO em que foram adicionados quantidades de cloreto de magnésio entre 0,5 e 10% na solução precursora que foi aspergida na chama piloto. As análises permitem identificar os elementos químicos zinco e oxigênio, que são associados ao óxido de zinco. Também é possível identificar o magnésio nos materiais, que é oriundo da adição de cloreto de magnésio na solução precursora e usado para dopar o ZnO. Assim, as análises por EDS confirmam a presença de magnésio nos pós. Entretanto, não é possível afirmar se este magnésio está dopando o ZnO, através de substituição do zinco por magnésio. Isto porque, como no caso da adição de cloreto de alumínio, é possível identificar o

elemento químico cloro nos pós, independentemente da quantidade de cloreto de magnésio adicionado na solução precursora. Assim, pode ser que o magnésio identificado nos materiais também esteja ligado ao cloro, formando o cloreto de magnésio e que foi inicialmente adicionado na solução precursora.

Novamente, é reforçada através da identificação do cloro nas análises por EDS a suposição de que a presença de fases cristalinas secundárias bem como a morfologia dos pós de ZnO em que foram adicionados alumínio e magnésio esteja associada à uma turbulência na chama principal e conseqüentemente à combustão incompleta e queima de gotas da solução precursora atomizada.

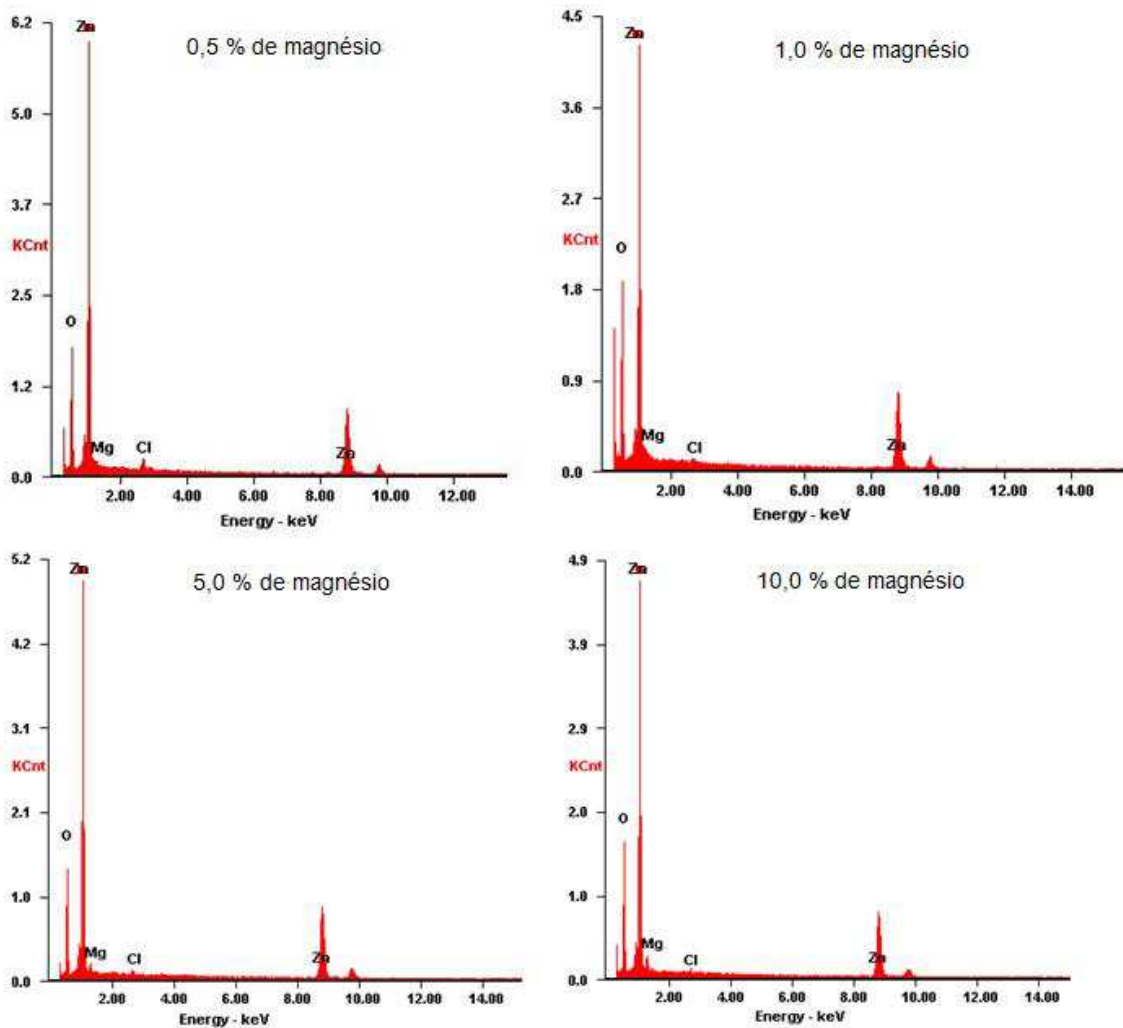


Figura 5.22. Elementos químicos presentes nos materiais de ZnO preparados com diferentes quantidades de cloreto de magnésio através da técnica de EDS.

Como no caso dos pós preparados com a adição de cloreto de alumínio na solução precursora que foi aspergida na chama, foram realizadas análises semi-quantitativas nos pós contendo magnésio para uma avaliação das quantidades presentes dos elementos químicos identificados nas análises por EDS, conforme apresenta a Tabela 5.7.

Pode-se observar que a quantidade de cloro, em porcentagem de peso, não possui uma significativa variação em função da quantidade de cloreto de magnésio adicionado na solução precursora. Além disto, para a adição de 5 e 10% de cloreto de magnésio, a quantidade de cloro determinada nas análises por EDS é muito inferior à quantidade observada no material que conteve cloreto de alumínio. Isso pode sugerir que o magnésio, por possuir um estado de oxidação igual ao zinco, possa não alterar as características da solução precursora e assim minimizar, de certa forma, a presença de cloreto no produto final.

Pela observação das análises por EDS, também se pode concluir que a quantidade de magnésio adicionada na solução precursora, em porcentagem em peso, não é correspondente àquela determinada nos materiais obtidos após a aspersão da solução na chama.

Tabela 5.7. Análises semi-quantitativas dos elementos químicos identificados por EDS para os pós de ZnO preparados com diferentes quantidades de cloreto de magnésio.

	Quantidades de cloreto de magnésio (em peso)			
	0,5 %	1,0 %	5,0 %	10,0 %
Oxigênio (% em peso)	57,10	60,52	53,78	59,82
Zinco (% em peso)	36,46	34,83	33,25	30,90
Cloro (% em peso)	1,63	0,91	0,98	0,88
Magnésio (% em peso)	4,80	3,74	4,50	8,43

5.6 Atividade fotocatalítica em função da quantidade de dopante

A Figura 5.23 apresenta a transmitância em função do tempo de exposição à luz UV para os pós de ZnO com adição de diferentes quantidades de cloreto de magnésio na solução precursora. A maior degradação do corante alaranjado de metila foi identificada para uma adição de 10% de cloreto de magnésio na solução precursora, levando à uma transmitância de aproximadamente 67% da solução. Já a menor degradação do corante ocorreu para a adição de 0,5 e 1% de magnésio, onde apenas 42% do alaranjado de metila foi degradado.

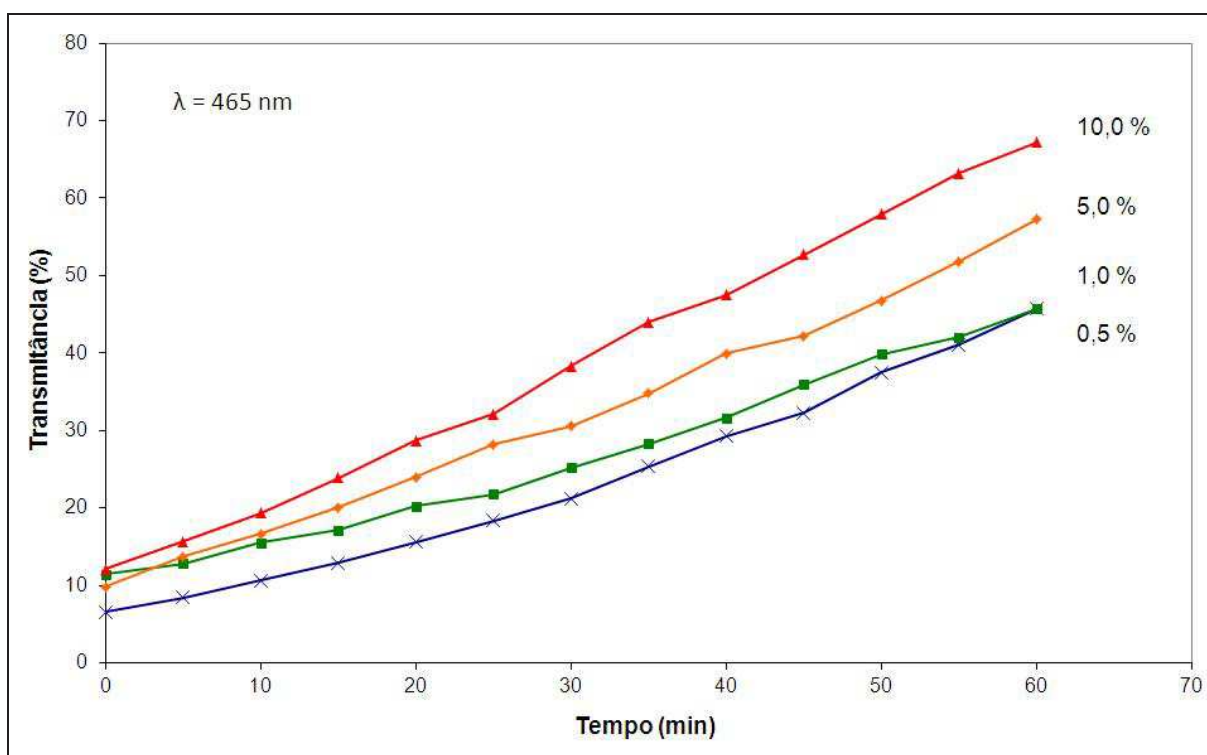


Figura 5.23. Curva de transmitância em função do tempo para os pós de ZnO com diferentes adições de magnésio.

Comparando o desempenho fotocatalítico dos pós com adição de magnésio com aquele preparado na mesma condição, mas sem adição de cloreto de magnésio, observa-se que a atividade fotocatalítica é inferior. Conforme anteriormente discutido, as análises por EDS também contribuíram para identificar o elemento cloro presente

nos materiais. Morais (2005) menciona que a presença de cloretos pode retardar o processo de degradação de um composto poluente, pois este cloreto age como capturador de radicais hidroxila. Este fato pode ser uma das justificativas para a menor atividade fotocatalítica identificada para os pós que contêm magnésio. Pode-se observar também que o aumento do teor de alumínio na solução precursora levou a um aumento da degradação do corante alaranjado de metila, conforme pode-se observar pela transmitância dos pós.

A Figura 5.24 apresenta a transmitância em função do tempo de exposição à luz UV associada à degradação do corante alaranjado de metila, devido à presença de pós de ZnO com diferentes adições de alumínio na solução precursora. A adição de 5% de alumínio na solução precursora levou a degradação de aproximadamente 72% do corante alaranjado de metila. Já o pó de ZnO contendo 1 % de alumínio apresentou a menor atividade fotocatalítica. Assim como no caso dos pós contendo magnésio, a menor atividade fotocatalítica em relação ao material sem adição de nenhum dopante pode ser justificada pela presença de cloreto nos materiais. Observando-se as análises semi-quantitativas por EDS (ver Tabela 5.5) e as atividades fotocatalíticas, é possível estabelecer uma relação entre a quantidade de alumínio presente no pó de ZnO e a transmitância da solução em análise.

As curvas de transmitância em função do tempo de exposição à luz UV na presença dos fotocatalisadores, apresentadas nas Figuras 5.23 e 5.24 mostram que a adição de magnésio e alumínio na solução precursora não altera o maior valor possível de degradação do corante alaranjado de metila. A maior degradação do corante para o dopante magnésio, identificada pela maior transmitância observada, foi de aproximadamente 67% para a adição de 10% de magnésio. Já a adição de 5% de alumínio permitiu a degradação de aproximadamente 72% do corante. Porém, com a adição de uma menor quantidade de alumínio é possível atingir o mesmo nível de degradação máxima observada para uma maior quantidade de magnésio.

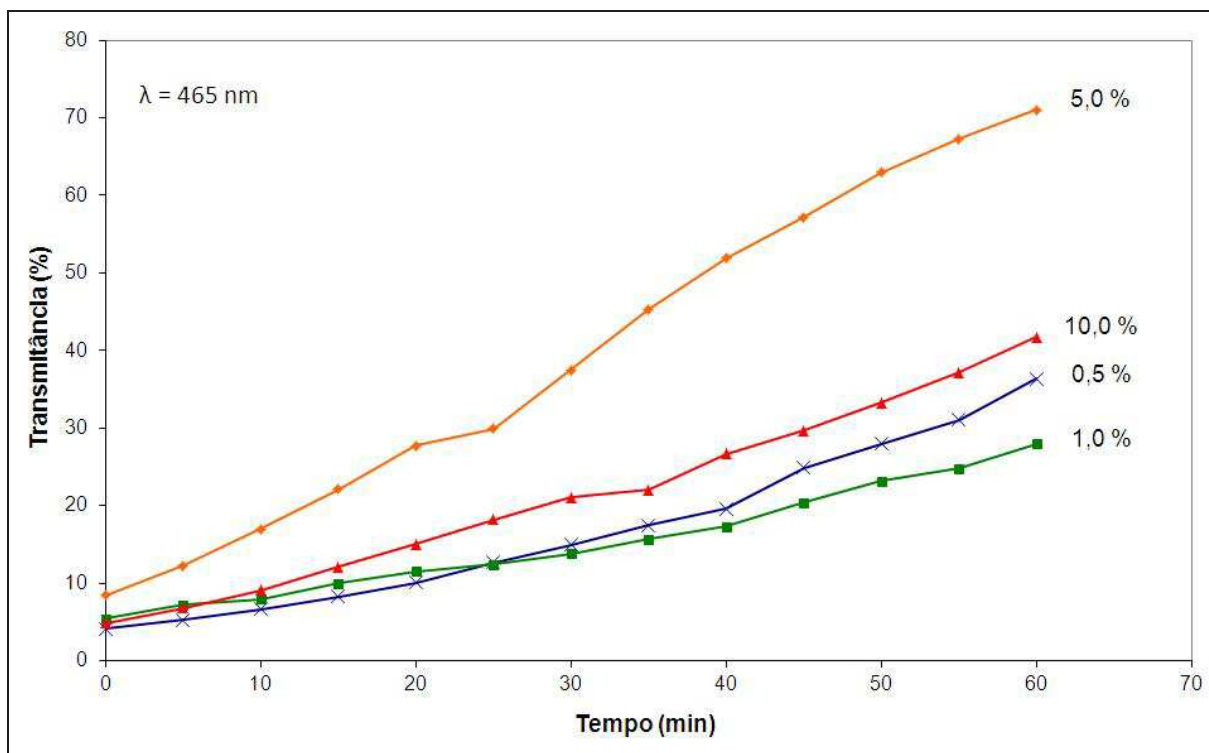


Figura 5.24. Atividade fotocatalítica dos pós de ZnO com diferentes adições de alumínio.

A comparação das Figuras 5.23 e 5.24, que apresentam os resultados de atividade fotocatalítica dos pós de ZnO dopados com magnésio e alumínio, com a Figura 5.8 que apresenta a atividade fotocatalítica do ZnO sem dopante, faz com que se conclua que a adição destes íons não acarretou em um resultado benéfico em relação à degradação do corante. Conseqüentemente, os valores de atividade fotocatalítica para os pós de ZnO, em que foram adicionados alumínio ou magnésio, não foram superiores ao produto comercial P25.

Conforme discutido anteriormente, outra justificativa para não observar o aumento da atividade fotocatalítica, é que a adição de cloreto de alumínio na solução precursora provavelmente não possibilitou a introdução de Al^{+3} como dopante no produto final ZnO, o que é difícil do ponto de vista estérico, eletrônico e geométrico. Com isto, provavelmente existe um limite de solubilidade muito baixo, algo inferior a 0,3% em mol de acordo com investigações realizadas por DRX no trabalho de Serier *et al.* (2009). Este fato é evidenciado por Ferreira (2008), que reporta que a técnica de

pulverização catódica assistida por rádio-frequência, utilizando um alvo de ZnO com placas de Al metálico na superfície, não apresentou uma forma eficaz de dopagem para os filmes condutores e transparentes de óxido de zinco dopados com alumínio. Porém, Bizarro *et al.* (2011) mencionam que o material ZnO dopado com Al ainda não foi estudado completamente como um fotocatalisador, sendo necessários mais estudos em relação a este material.

A literatura menciona resultados em que a adição de alumínio levou a uma maior atividade fotocatalítica do óxido de zinco. Por exemplo, um filme de ZnO contendo 5% de alumínio como dopante degradou cerca de 90% do alaranjado de metila em 3 horas (BIZARRO *et al.*; 2011). Neste caso, deve-se considerar que os autores mencionam resultados para o ZnO como um filme e o tempo de ensaio é prolongado em relação ao tempo de ensaio deste trabalho.

É sabido que a adição de um heteroelemento dopante busca aumentar a propriedade fotocatalítica do ZnO. Por exemplo, Wu *et al.* (2011) produziram o óxido de zinco dopado com estanho, utilizando o método hidrotérmico. Os autores reportam uma atividade fotocatalítica superior para o ZnO dopado com Sn quando comparado com o ZnO puro. Esta atividade superior está associada aos defeitos causados pela dopagem com Sn que podem servir favoravelmente como armadilhas dos elétrons ou buracos, reduzindo a sua recombinação e conseqüentemente aumentando a sua atividade fotocatalítica.

No caso do ZnO preparado neste trabalho, a adição de Al e Mg não resultou em um aumento da atividade fotocatalítica, porque provavelmente não existiu uma ligação entre o óxido de zinco e os átomos dos dopantes (KONG *et al.*, 2010). Com isto, o magnésio e o alumínio não podem ser considerados dopantes para o ZnO, uma vez que não ocorreu uma melhora na propriedade fotocatalítica. Para aumentar a atividade fotocatalítica do ZnO, espera-se que ocorra a modificação do ZnO com uma apropriada quantidade do heteroelemento, como Ag, Al ou Mg de tal forma que aumente a eficiência de separação dos elétrons foto-gerados e buracos (XIE *et al.*, 2010). Entretanto, a adição de dopantes no ZnO não necessariamente ocasiona o aumento da sua atividade fotocatalítica.

Shifu *et al.* (2009) citam que a atividade fotocatalítica oxidativa do ZnO contendo

nitrogênio é menor do que o óxido sem adição de dopantes. Bizarro *et al.* (2011) destacam que o aumento das reações fotocatalíticas devido à adição de alumínio, quando ocorrer, não pode ser explicada pela redução no valor de *band-gap*, mas sim pela carga adicional fornecida pelas impurezas de alumínio.

Um modo alternativo de dopar o ZnO é a utilização de elementos não-metálicos, tais como nitrogênio, fluorina, enxofre e carbono em sítios substitucionais na estrutura cristalina do ZnO (SHIFU *et al.*, 2009). Além disto, podem ser utilizados outros elementos como, por exemplo, a prata, gálio e o tântalo (KONG *et al.*, 2010).

Xie *et al.* (2010) citam que a adição de uma quantidade apropriada de Ag no óxido de zinco não somente aumenta a sua atividade fotocatalítica, mas também a sua fotoestabilidade. Para Wang *et al.* (2011) os materiais a base de ZnO dopados com prata apresentaram valores de *band-gap* entre 3,17 a 3,25 eV de acordo com a quantidade de polietileno glicol. Wei *et al.* (2011) reportam que o *band-gap* do ZnO dopado com galio apresentou valores entre 3,35 a 3,81 eV em função do aumento do nível de dopagem com Ga.

Ainda em relação aos resultados de atividade fotocatalítica dos pós contendo magnésio e alumínio, deve-se considerar também a possível presença de fase amorfa no material, o que pode contribuir adversamente para a atividade fotocatalítica devido ao fato de atuar como um sítio para a recombinação do par elétron-buraco foto-excitados gerados (SHIFU *et al.*, 2009). Entretanto, observando-se nas Figuras 5.15 e 5.16 que a presença de fase amorfa é mínima ou até mesmo não esteja presente.

A área superficial específica dos pós de ZnO preparados com diferentes adições de Al e Mg na solução precursora é apresentada na Tabela 5.8. Em relação ao material contendo alumínio, a adição de 5% resultou na maior área superficial, enquanto que a adição de 1% resultou na menor área superficial específica. Já para o magnésio, a maior área superficial foi medida para a adição de 0,5 % enquanto que para 10%, a área superficial específica apresentou o menor valor.

Tabela 5.8. Área superficial específica dos pós de ZnO preparados com diferentes quantidades de Al e Mg na solução precursora.

Área superficial específica (m ² /g)				
Quantidade	0,5 %	1%	5%	10%
Alumínio	7,02	6,29	25,48	9,80
Magnésio	14,20	11,02	11,03	6,44

A observação dos resultados referentes à área superficial específica dos pós de óxido de zinco, em conjunto com as atividades fotocatalíticas (Figuras 5.23 e 5.24) permite inferir que, para o caso da adição de cloreto de alumínio, a área superficial tem relação com a atividade fotocatalítica dos pós. Neste caso, a adição de 5,0 % de alumínio levou à maior atividade fotocatalítica do ZnO. Entretanto, não há uma relação linear entre a área superficial e a adição de alumínio. Já a adição de magnésio mantém a área superficial específica na mesma ordem de grandeza, o mesmo ocorrendo com a atividade fotocatalítica.

Em relação ao pó de ZnO preparado a partir da solução estequiométrica e sem adição de alumínio ou magnésio, pode-se observar que a adição de alumínio ou magnésio nas quantidades descritas neste trabalho não levou ao aumento da área superficial específica. A exceção foi para o pó contendo 5% de Al, que apresentou um aumento na área superficial específica.

Analisando os valores reportados na literatura para a área superficial devido a uma possível dopagem do ZnO, os valores obtidos neste trabalho estão próximos aos mencionados. Por exemplo, Shifu *et al.* (2009) citam que o ZnO dopado com nitrogênio apresentou valores para a área superficial entre 13,9 e 28,5 m²/g.

A Tabela 5.9 apresenta os valores de *band-gap* dos pós de óxido de zinco preparados a partir de soluções precursoras que continham diferentes quantidades de alumínio e magnésio.

Tabela 5.9. Valores de energia de *band-gap* para os pós de ZnO preparados com diferentes adições de magnésio e alumínio.

		Quantidades de cloreto (em peso)			
		0,5 %	1%	5 %	10 %
<i>band-gap</i> (eV)	Alumínio	3,30	3,30	3,31	3,30
	Magnésio	3,31	3,30	3,31	3,34

Os valores de *band-gap* para os pós contendo Al e Mg não apresentam variações com relação às quantidades destes heteroelementos adicionados à solução precursora. Além disto, estes valores são muito próximos ao obtidos para os pós com diferentes razões entre a ureia e o nitrato de zinco, bem como para os combustíveis alternativos glicina e sacarose. Morales-Flores *et al.* (2011) destacam que não houve uma significativa influência das diferentes quantidades de dopagem com platina no valor de energia de *band-gap* das nanopartículas de óxido de zinco. Já Ghotbi *et al.* (2011) mencionam que o valor de *band-gap* do óxido de zinco obtido em seu trabalho apresentou um valor de 3,26 eV. Porém, a adição de cobre até 10% como dopante diminui o valor de *band-gap* para até 3,12 eV, o que significa para os autores que os valores de *band-gap* podem ser alterados pela porcentagem de agente dopante. Zhang *et al.* (2009) também reportam que o aumento do teor de ferro como dopante ocasionou uma alteração no *band-gap* do ZnO de 3,30 eV para 3,33 eV.

Muiva *et al.* (2011) citam que para filmes finos de ZnO dopados com Al, o aumento na concentração deste dopante implica em um aumento da absorção para uma região de maior energia, desde 3,23 eV para 1% de alumínio até 3,35 eV para 10%. Os autores sugerem que este aumento se deve ao efeito Burstein-Moss, que é o aumento do nível de Fermi na banda de condução de semicondutores como o ZnO devido a um aumento do transportadores de carga. Os óxidos semicondutores altamente dopados apresentam um alargamento da banda óptica proibida para valores de maior energia quando a densidade de elétrons aumenta (FERREIRA, 2008).

Lotus *et al.* (2010) mencionam que o valor de *band-gap* de nanofibras de ZnO

preparadas por *eletrospinning* é de 3,35 eV. Quando o autor adicionou alumínio como dopante, os valores de *band-gap* variaram entre 3,12 e 3,23 eV, em função da quantidade de alumínio adicionado. Já Fan *et al.* (2010) citam que os pós de ZnO dopados com alumínio, e preparados por reação em estado sólido, apresentaram um valor de energia de *band-gap* entre 3,27 e 3,31 eV. Bizarro *et al.* (2011) citam que a incorporação de alumínio na matriz do óxido de zinco produziu um leve aumento no valor de *band-gap* do material (3,26 eV), comparado ao material sem dopagem (3,23 eV). Wu *et al.* (2011) citam que os valores de *band-gap* do ZnO diminuem sutilmente com o aumento do teor de dopante, neste caso, estanho. De acordo com os autores, os valores de *band-gap* ficam entre 3,05 a 3,07 eV.

A dopagem com metais pode gerar níveis de impurezas entre as bandas dos semicondutores. Se estes estados permanecerem próximos ao final das bandas, eles podem se interpor com as bandas e estreitar o *band-gap*. Entretanto, se estes níveis de impurezas estiverem mais afastadas das bandas de valência e condução, eles podem agir como centros de recombinação para os transportadores fotogerados. Uma elevada atividade fotocatalítica é obtida se estes transportadores podem ser transferidos eficientemente destes estados para a superfície. A atividade fotocatalítica é determinada pela competição entre a taxa de promoção dos transportadores de carga para a superfície e a taxa de recombinação. Os transportadores fotogerados não têm tempo suficiente para entrar nas reações redox na superfície se a taxa de recombinação é muito alta (REHMAN *et al.*, 2009).

Assim, como não ocorreu uma significativa alteração nos valores de *band-gap* dos pós de ZnO preparados com adição de alumínio ou magnésio na solução precursora, nem ocorreu um aumento na atividade fotocatalítica destes materiais, não é possível afirmar que ocorreu a dopagem do ZnO com alumínio ou magnésio.

As análises termogravimétricas (ATG) dos materiais de óxido de zinco preparados a partir da aspersão de soluções precursoras com diferentes quantidades de cloreto de alumínio na chama, são apresentadas na Figura 5.25.

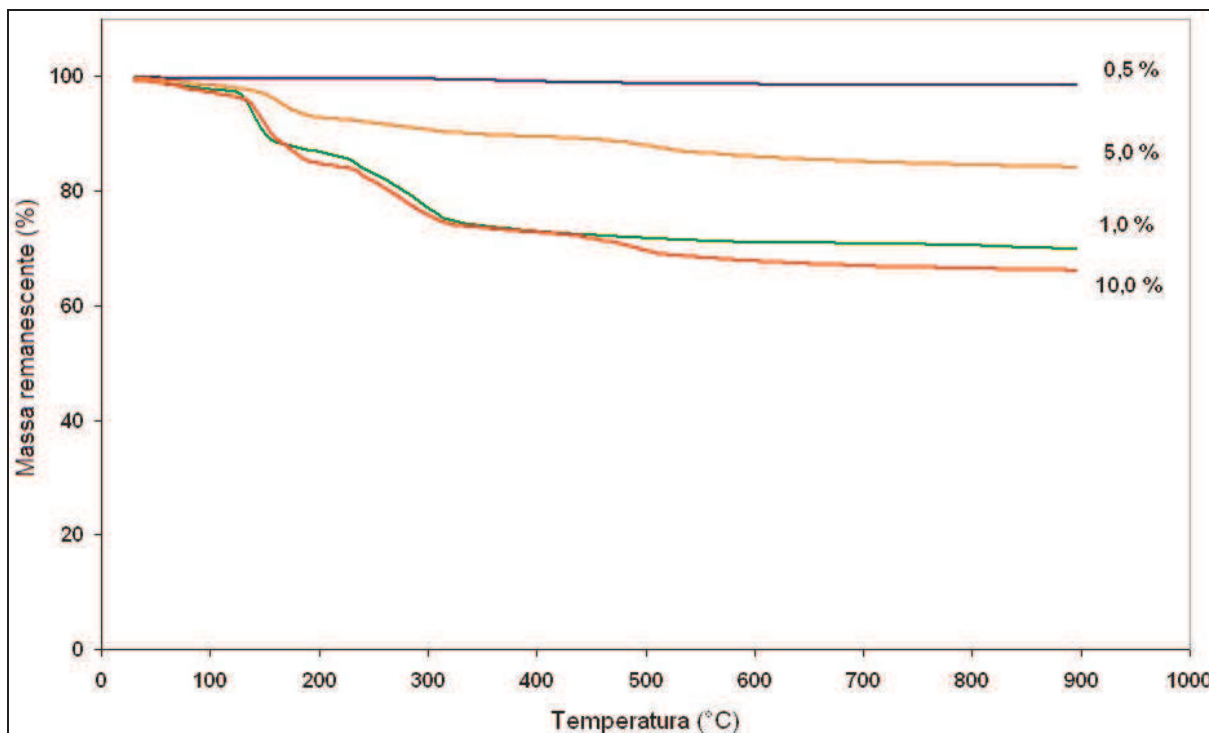


Figura 5.25. Análises termogravimétricas dos pós de ZnO preparados a partir da aspersão na chama de soluções precursoras com diferentes quantidades de alumínio.

O material que apresentou a maior perda de massa foi aquele preparado com 10% de cloreto de alumínio. Já o material que conteve 0,5 % de cloreto de alumínio apresentou a menor perda de massa. Acredita-se que a maior perda de massa do material preparado com a maior quantidade de cloreto de alumínio esteja relacionada justamente à presença deste material no produto final, conforme discutido anteriormente. Para os pós de ZnO preparados com a adição de cloreto de magnésio na solução precursora, obtiveram-se as seguintes curvas de perda de massa em função da temperatura de aquecimento, conforme apresenta a Figura 5.26.

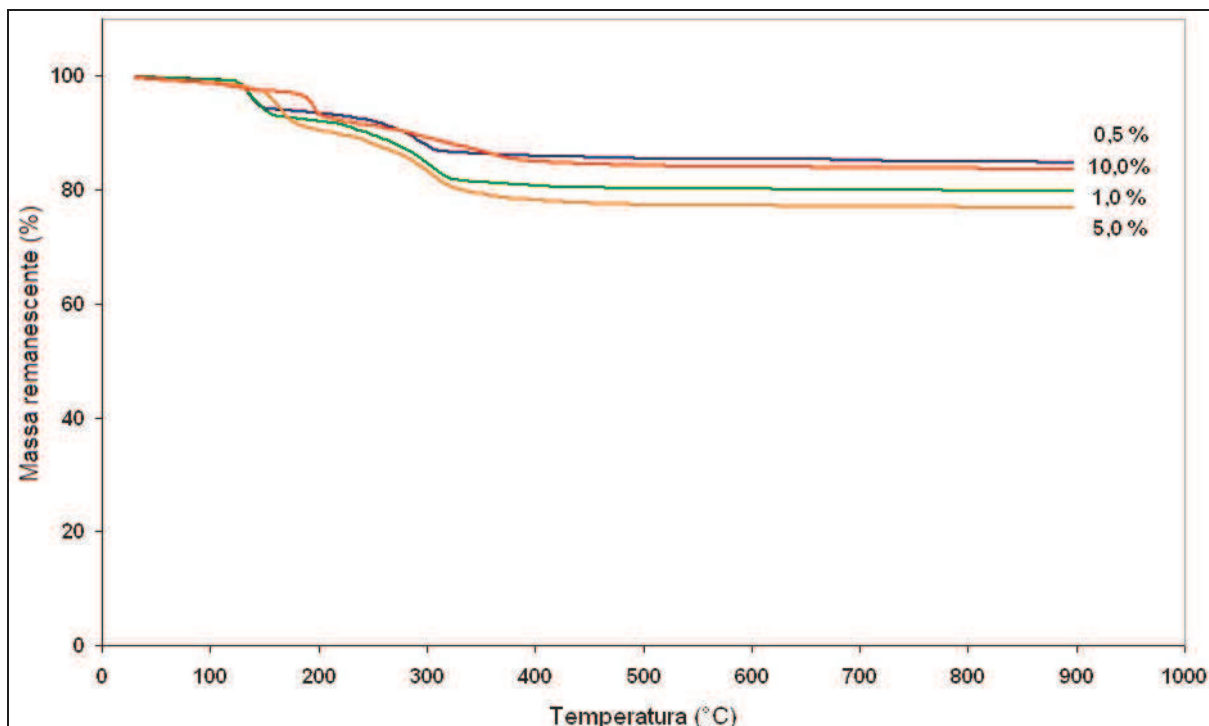


Figura 5.26. Análise termogravimétrica dos pós de ZnO preparados com a adição de diferentes quantidades de magnésio na solução precursora.

Observa-se que, como no caso da adição de alumínio, o material preparado com 0,5 % de cloreto de magnésio na solução precursora apresentou a menor perda de massa. A maior perda de massa foi identificada para o material preparado com 5% de cloreto de magnésio. Tanto para os materiais preparados com magnésio, quanto com alumínio, esta perda de massa pode ocorrer devido à presença da fase secundária nitrato de amônio zinco, conforme identificado nos padrões de difração de raios X. Além disto, como no caso do material preparado com adição de cloreto de alumínio, deve-se também considerar a presença de cloro no material, que também justifica a perda de massa observada.

5.7 Considerações finais sobre os materiais de ZnO e sua atividade fotocatalítica

Shen *et al.* (2008) citam que a dispersão das partículas de ZnO também é um fator

importante para a atividade fotocatalítica, independentemente do uso de diferentes combustíveis, adição de dopantes ou então o uso de diferentes razões entre a ureia e nitrato de zinco. Assim, mesmo ocorrendo a dispersão das partículas de ZnO com o auxílio de um ultrassom para todos os materiais avaliados, deve-se considerar a influência desta dispersão sobre os resultados de atividade fotocatalítica. Isto porque neste trabalho, foi determinado um tempo de dispersão de 15 min em ultrassom para atingir o equilíbrio, enquanto que na literatura são reportados tempos de dispersão de 20 a 30 min (SHAFEI *et al.*, 2010; SHEN *et al.*, 2008; SHIFU *et al.*, 2009; XIE *et al.*, 2010; JADHAV *et al.*, 2011; HONG *et al.*, 2009). Wu *et al.* (2011) inclusive empregaram um tempo de agitação da suspensão contendo o ZnO e o MO de 12 horas em câmara escura para assegurar o estabelecimento de um equilíbrio de absorção entre o AM e a superfície da amostra. Uma vez que as nanopartículas de ZnO tendem a agregar devido à elevada área superficial e alta energia superficial, um modo de aumentar a dispersão destas nanopartículas seria através da modificação da superfície das nanopartículas, por métodos físicos ou químicos (HONG *et al.*, 2009).

Outro ponto que deve ser considerado em relação à atividade fotocatalítica dos pós de ZnO preparados neste trabalho nas diferentes condições de síntese, é uma possível recombinação dos elétrons fotoexcitados e dos buracos que ocorre em um certo grau no fotocatalisador, reduzindo a eficiência quântica, ou seja, a eficiência dos elétrons e vacâncias usados nas reações químicas e a taxa de reação fotocatalítica (OHTANI, 2010). O elétron na banda de condução e o buraco (h^+) podem recombinar-se no interior da estrutura do óxido ou na superfície, desativando o fotocatalisador e liberando energia térmica, o que prejudica a atividade fotocatalítica do semicondutor. Em relação à localização destes elétrons e buracos gerados, podem existir pontos na rede cristalina dos pós de ZnO, preparados neste trabalho que funcionam como armadilhas para os elétrons e buracos, que são prontamente aprisionados após a transição de bandas devido à fotoabsorção. A localização dos elétrons e buracos no estágio inicial da fotocatalise, pode ser controlada pela densidade e distribuição espacial destas armadilhas no fotocatalisador. Entretanto, há pouca informação sobre a densidade e distribuição espacial destas armadilhas, uma vez que a estrutura destas armadilhas ainda não foi completamente explicada (OHTANI, 2010).

O desempenho dos pós de ZnO utilizados como fotocatalisadores no processo de degradação do AM também pode ter sido influenciado pelo seu teor na solução preparada para o ensaio de fotocatalise. Por exemplo, Santos (2007) cita que o teor de fotocatalisador é um aspecto importante do processo de fotocatalise, pois aumenta a agregação de suas partículas, diminuindo assim, a área superficial de sítios ativos e ainda aumenta o espalhamento da luz, impedindo a sua passagem para o interior da suspensão. Assim, o processo fotocatalítico empregado neste trabalho pode ser estudado e otimizado para uma maior degradação do composto orgânico.

A possibilidade de que o poluente possa absorver a radiação UV no mesmo comprimento de onda da fonte luminosa também deve ser considerada. Isto irá reduzir a taxa de degradação do composto poluente. Também é possível que ocorra a adsorção do alaranjado de metila na superfície do ZnO, diminuindo assim a adsorção dos grupos OH⁻ que irão formar os radicais hidroxila e reduzindo a concentração destes no meio reacional.

Quanto ao método de aspersão de solução em chama, uma vantagem que esta técnica apresentou é que através do uso de diferentes sais precursores e combustíveis foi possível alterar a morfologia do produto final obtido, fato que não é uma tarefa fácil (RUSDI *et al.*, 2011). Segundo estes autores, o fato de não ser necessário o uso de substratos para produzir o ZnO representa outra vantagem, quando comparada a certas técnicas de síntese. Porém, a técnica de aspersão de solução em chama não produz uma grande quantidade de material, o que é uma desvantagem quando comparada, por exemplo, com a técnica de sol-gel (RUSDI *et al.*, 2011).

Outra vantagem é que as diferentes morfologias relacionadas às diferentes características de absorção da luz permitem o seu uso em produtos farmacêuticos, como por exemplo, bloqueadores solares (RUSDI *et al.*, 2011). Além disto, ferramentas da Engenharia, como o estudo da geometria do reator e o estudo computacional da dinâmica dos fluidos podem auxiliar na otimização do processo e produto (JOHANNESSEN *et al.*, 2004).

6. CONCLUSÕES

A partir da realização do trabalho experimental, foi possível inferir as seguintes conclusões:

-Quanto à obtenção de ZnO por aspersão de solução em chama:

i) O sistema atomizador construído neste trabalho, formado por duas agulhas dispostas concêntricamente entre si, possibilitou a atomização das diferentes soluções precursoras;

ii) A solução precursora tendo etanol como solvente, nitrato de zinco como sal precursor e diferentes combustíveis (ureia, glicina e sacarose) foi capaz de proporcionar a síntese de ZnO por aspersão de solução em chama;

iii) O conjunto de chama piloto e chama principal permitiu a queima, na maioria dos casos, da solução precursora, levando à formação de óxido de zinco;

iv) O sistema de coleta de pós desenvolvido neste trabalho, compreendendo uma tubulação de alumínio, e uma câmara com uma tela metálica acoplada transversalmente ao fluxo do gás, possibilitou recolher os diferentes pós sintetizados;

v) Foi possível obter a fase cristalina indexada ao óxido de zinco quando foi utilizada ureia como combustível, independentemente da quantidade adicionada à solução precursora em relação ao nitrato de zinco;

vi) O uso de ureia em condição não-estequiométrica na solução precursora levou à formação das fases secundárias nitrato de amônio zinco e zinco oxalato metanolato;

vii) Para o uso de nitrato de zinco sem adição de ureia na solução precursora, também foi possível obter a fase cristalina associada ao óxido de zinco;

-Quanto às características do ZnO sintetizados:

i) A morfologia dos ZnO obtidos após a combustão é influenciada pelas diferentes

quantidades de ureia e nitrato de zinco na solução precursora, obtendo estruturas desde partículas esféricas até placas hexagonais;

ii) A maior atividade fotocatalítica foi determinada para o material preparado com a adição de ureia e nitrato de zinco em condição estequiométrica na solução precursora;

iii) O uso de glicina e sacarose como combustíveis alternativos à ureia não causa um aumento na atividade fotocatalítica do óxido de zinco;

iv) A cristalinidade dos ZnO sintetizados a partir da combustão na chama de soluções precursoras que empregaram glicina ou sacarose como combustíveis levou a pós com uma baixa cristalinidade;

v) A adição de alumínio e magnésio na solução precursora na forma de cloreto, não ocasionou a dopagem do óxido de zinco;

vi) As diferentes quantidades de alumínio e magnésio, em peso, adicionadas nas soluções precursoras, não correspondem àquelas determinadas nas análises semi-quantitativas por EDS;

vii) A adição de alumínio e magnésio não causa uma maior atividade fotocatalítica do óxido de zinco;

viii) Não foi possível relacionar a atividade fotocatalítica dos ZnO sintetizados com sua área superficial específica;

ix) As análises por EDS permitiram identificar a presença do elemento cloro nos materiais, o que provavelmente se deve à queima incompleta da solução precursora na chama;

x) A perda de massa determinada para os pós contendo alumínio e magnésio se deve à presença de fases cristalinas secundárias;

xi) O menor tamanho de cristalito, em relação à variação na razão entre a ureia e o nitrato de zinco, foi determinado para o pó preparado em condição estequiométrica entre os reagentes na solução precursora.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização do trabalho experimental, é possível sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

i) Uma vez que o pH da solução influencia as propriedades superficiais do fotocatalizador, afetando as interações eletroestáticas entre a superfície do catalisador e as moléculas poluentes, sugere-se a realização de ensaios de atividade fotocatalítica dos pós de ZnO em soluções com diferentes valores de pH;

ii) Avaliar a atividade fotocatalítica dos diferentes materiais de ZnO obtidos neste trabalho em radiação solar na região do visível;

iii) Preparar soluções precursoras contendo uma mistura dos combustíveis ureia, sacarose e glicina em diferentes razões;

iv) Modificação das nanopartículas de ZnO, por métodos químicos ou físicos, para minimizar a agregação destas e possivelmente aumentar a atividade fotocatalíticas dos pós;

v) Estudar o uso de outros solventes como, por exemplo, álcool isopropílico para a preparação da solução precursora;

vi) Avaliar a influência dos parâmetros do equipamento durante a síntese dos pós, tais como distância do sistema atomizador à chama piloto, fluxo da solução precursora, pressão do gás atomizador, etc;

vii) Utilizar oxigênio como gás atomizador ao invés de ar atmosférico, visando aumentar a temperatura da chama e queimar as gotas mais rapidamente;

viii) Estudar o uso de diferentes materiais como prata, flúor e nitrogênio como possíveis dopantes para o óxido de zinco;

ix) Realizar tratamentos térmicos em diferentes temperaturas para eliminar fases cristalinas secundárias e compostos orgânicos residuais da queima na chama.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, v.261, p.3-18, 2010.

ARAUJO, T.S. ; SOUZA, S.O. Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta. **Scientia Plena**, v.4, n.11, p.1-7, 2008.

AROMAA, M.; KESKINEN, H.; MÄKELÄ, J.M. The effect of process parameters on the Liquid Flame Spray generated titania nanoparticles. **Biomolecular Engineering**, v.24, p.543–548, 2007.

ARUNA, S.T.; MUKASYAN, A.S. Combustion synthesis and nanomaterials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.12, p.44-50, 2008.

ASKLAND, D.R.; PHULÉ, P.P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

BANERJEE, P.; CHAKRABARTI, S.; MAITRA, S.; DUTTA, B.K. Zinc oxide nano-particles – Sonochemical synthesis, characterization and application for photo-remediation of heavy metal. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.19, p.85-93, 2011.

BENFER, S.; KNÖZINGER, E. Structure, morphology and surface properties of nanostructured ZrO₂ particles. **Journal of Material Chemistry**, v.9, p.1203-1209, 1999.

BENVENUTTI, L.H. **Mapeamento de radicais excitados e cinética de reação para chamas de etanol**. Tese de doutorado. 1999.

BIAMINO, S.; BADINI, C. Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: Investigation of process mechanism by DTA–TGA–MS. **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, p.3021-3034, 2004.

BIZARRO, M.; SANCHEZ-ARZATE, A.; GARDUÑO-WILCHES, I. ; ALONSO, J.C. ; ORTIZ, A. Synthesis and characterization of ZnO and ZnO:Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties. **Catalysis Today**, v.166, p.129–134, 2011.

BORM, P.J.A.; BERUBE, D. A tale of opportunities, uncertainties, and risks. **Nano Today**, v.3, p.56-59, 2008.

BOWKER, M.; HOUGHTON, H.; WAUGH, K.C. Temperature-programmed reaction studies of the interaction of methyl formate and ethanol with polycrystalline zinc oxide. **Journal of the Chemical Society, Faraday Trans.**, v.1, p.2573–2582, 1982.

BREMOND, N.; CLANET, C.; VILLERMAUX, E. **Journal of Fluid Mechanics**. Atomization of undulating liquid sheets, v.585, p.421-456, 2007.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. United States of America: J. Wiley & sons. 5ed,1991. 871p.

CAMENZIND, A.; CASERI, W. R.; PRATSINIS S.E. Flame-made nanoparticles for nanocomposites. **Nano Today**, v.5, p.48-65, 2010.

CAO, Y.; LIU, B.; HUANG, R.; XIA, Z.; GE, S. Flash synthesis of flower-like ZnO nanostructures by microwave-induced combustion process. **Materials Letters**, v.65, p.160–163, 2011.

CASEY, P.S.; ROSSOUW, C.J.; BOSKOVIC, S.; LAWRENCE, K.A.; TURNEY T.W. Incorporation of dopants into the lattice of ZnO nanoparticles to control photoactivity. **Superlattices and Microstructures**, v.39, p.97-106, 2006.

CHAIKUK, C.; BOONPITAK, P.; PANPRANOT, J.; MEKASUWANDUMRONG, O. Effects of Co dopants and flame conditions on the formation of Co/ZrO₂ nanoparticles by flame spray pyrolysis and their catalytic properties in CO hydrogenation, **Catalysis Communications**, v.12, p.917–922, 2011.

CHIARELLO, G.L.; ROSSETTI, I.; FORNI, L. Flame-spray pyrolysis preparation of perovskites for methane catalytic combustion. **Journal of Catalysis**, v.236, p.251-261, 2005.

CHIARELLO, G.L.; SELLI, E.; FORNI, L. Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised TiO₂ and Au/TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.84, p.332-339, 2008.

CHO, J.S.; KANG, Y.C. Nano-sized hydroxyapatite powders prepared by flame spray pyrolysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v.464, p.282-287, 2008.

DIYA'UDDEEN, B.H.; DAUD, W.M.A.W.; AZIZ A.A.R. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v.89, p.95–105, 2011.

DODD, A.; MCKINLEY, A.; TSUZUKI, T.; SAUNDERS, M. Tailoring the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide by transition metal oxide doping. **Materials Chemistry and Physics**, v.114, p.382–386, 2009.

EDWARDS, J.B. **Combustion: the formation and emission of trace species**. Ann Arbor Science, Michigan, USA, 1974, 240p.

EDWARDS, D.A.; DUNBAR, C. Bioengineering of therapeutic aerosols. **Annual Review in Biomedical Engineering**, v.4, p.93-107, 2002.

FAN, X.M.; ZHAO, L. ; ZHOU, Z.W. ; ZHANG, H.G.; WANG J. Impact of Al doping on microstructure and optical characteristics of tetrapod-like zinc oxide whiskers. **Physica B**, v.405, p.2538–2541, 2010.

FERREIRA, N.S. **Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio**. Tese de Mestrado. 2008.

FLOR, J.; DAVOLOS, M.R.; CORREA, M.A. **Protetores solares**. *Quimica Nova*, v. 30, p.153-158, 2007.

GAYA, U.I.; ABDULLAH, A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.9, p.1–12, 2008.

GAYDON, A.G. **Flames: their structure, radiation and temperature**. Chapman & Hall, London, England, 1953, 340p.

GHOTBI, M.Y. et al., Nanocrystalline copper doped zinc oxide produced from copper doped zinc hydroxide nitrate as a layered precursor. **Advanced Powder Technology** (2011), doi:10.1016/j.appt.2011.03.007.

GUIMARÃES, J.R; CASSIA, R. R; NOGUEIRA, R. F.P. Degradação fotocatalítica do cianeto em meio aquoso e gasoso. **Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental**, v.26, p.1-10, 1998.

GUO, M.Y. et al. ZnO and TiO₂ 1D nanostructures for photocatalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v.509, p.1328–1332, 2011.

GUSATTI, M.; ROSÁRIO, J.A.; LIMA, J.C.; RIELLA, H.G.; KUNHEN, N.C. Síntese de óxido de zinco nanoestruturado através da reação entre ZnCl₂ e NaOH. **5º Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia**. p.1-5, 2008.

HARIHARAN, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. **Applied Catalysis A: General**, v.304, p.55–61, 2006.

HAYAT, K.; GONDAL, M.A.; KHALED, M.M.; AHMED, S.; SHEMSI A.M. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water. **Applied Catalysis A: General**, v.393, p.122-129, 2011.

HEIGHT, M.J.; PRATSINIS, S.E.; MEKASUWANDUMRONG, O.; PRASERTHDAM, P. Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.63, p.305-312, 2006.

HEINE, M.C.; MÄDLER, L.; JOSSEN, R.; PRATSINIS, S.E. Direct measurement of entrainment during nanoparticle synthesis in spray flames. **Combustion and Flame**, v.144, p.809–820, 2006.

HICKEY, A. J. **Inhalation aerosols – Physical and biological basis for therapy**, 2 ed. Marcel Dekker, New York, USA, 1996, 273 p.

HINDS, W.C. **Aerosol Technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles**. John Wiley & Sons, New York, 424p, 1982.

HOLISTER, P. *et al.* Nanoparticles. **Científica**, 2003. Disponível em: <http://www.cientifica.eu/>.

HONG, R.Y. *et al.* Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. **Powder Technology**, v.189, p.426–432, 2009.

HSIAO, K.-C.; LIAO, S.-C.; CHEN, Y.-J. Synthesis, characterization and photocatalytic property of nanostructured Al-doped ZnO powders prepared by spray pyrolysis. **Materials Science and Engineering A**, v.447, p.71–76, 2007.

<http://www.cabot-corp.com/cws/functions.nsf/CWSID/cwsFUN200501100817AM952?OpenDocument>. Acessado em 11 de setembro de 2008.

<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/27137.html>. Acessado em 09 de julho de 2009.

<http://www.mdic.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=3&menu=2468>. Acessado em 29 de Outubro de 2010.

<http://www.nanum.com.br/interna.php?area=produto&idldioma=1&escolha=21&cat=2>. Acessado em 29 de Outubro de 2011.

HWANG, C.-C.; WU, T.-Y. Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method. **Materials Science and Engineering B**, v.111, p.197–206, 2004.

IFEACHO, P.; WIGGERS, H.; ROTH, P. SnO₂/TiO₂ mixed oxide particles synthesized in doped premixed H₂/O₂/Ar flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.30, p.2577–2584, 2005.

International Zinc Association - IZA. Disponível em <http://www.zincworld.org> Acesso em: 02 de agosto 2010.

ISO/TS 27687:2008 – Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.

JADHAV, S.D.; HANKARE P.P.; PATIL R.P.; SASIKALA R. Effect of sintering on photocatalytic degradation of methyl orange using zinc ferrite. **Materials Letters**, v.65, p.371–373, 2011.

JANG, H.D.; SEONG, C.M.; CHANG, H.K.; KIM, H.C. Synthesis and characterization of indium–tin oxide (ITO) nanoparticles. **Current Applied Physics**, v.6, p.1044-1047, 2006.

JANG, H.D.; CHANG, H.; SUH, Y.; OKUYAMA, K. Synthesis of SiO₂ nanoparticles from sprayed droplets of tetraethylorthosilicate by the flame spray pyrolysis. **Current Applied Physics**, v.6S1, p.e110–e113, 2006.

JANG, Y.J.; SIMER, C; OHM, T. Comparison of zinc oxide nanoparticles and its nano-crystalline particles on the photocatalytic degradation of methylene blue. **Materials Research Bulletin**, v.41, p.67–77, 2006.

JI, L.-C. *et al.* Optical and electrical properties of zinc oxide/indium/zinc oxide multilayer structures. **Thin Solid Films**, v.519, p.3789–3791, 2011.

JOHANNESSEN, T.; JENSEN, J. R.; MOSLEH, M.; JOHANSEN, J.; QUADE, U.; LIVBJERG, H. Flame synthesis of nanoparticles - Applications in Catalysis and Product/Process Engineering. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 82, p.1444–1452, 2004.

JUNG, D. Syntheses and characterizations of transition metal-doped ZnO. **Solid State Sciences**, v.12, p.466–470, 2010.

JUNIOR, D.C. **Determinação de temperatura de chama por espectroscopia de emissão**. Tese de doutorado. 2006.

KANG, Y.C.; SEO, D.J.; PARK, S.B.; PARK, H.D. Direct synthesis of strontium titanate phosphor particles with high luminescence by flame spray pyrolysis. **Materials Research Bulletin**, v.37, p.263-269, 2002.

KANSAL, S.K.; ALI, A.H.; KAPOOR, S.; BAHNEMANN, D.W. Synthesis of flower like zinc oxide nanostructure and its application as a photocatalyst. **Separation and Purification Technology**, v.80, p.125-130, 2011.

- KARTHIKEYAN, J. *et al.* Nanomaterial powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors. **Nanostructured Materials**, v.8, p.61-74, 1997.
- KIM, H. *et al.* Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices. **Thin Solid Films**, v.377-378, p.798-802, 2000.
- KIM, D.; HUH, Y-D. Morphology-dependent photocatalytic activities of hierarchical microstructures of ZnO. **Materials Letters**, v.65, p.2100-2103, 2011.
- KONG, J.-Z. *et al.* Photo-degradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle. **Journal of Solid State Chemistry**, v.183, p.1359–1364, 2010.
- KUSTERS, K.A.; PRATSINIS, S.E. **Powder Technology**, v.82, p.79-91, 1995.
- LACAVA, P.T. **Combustão de Líquidos – Aplicações**. I Escola de combustão, 2007.
- LAKSHMI, V. V.; BAURI, R.; PAUL, S. Effect of fuel type on microstructure and electrical property of combustion synthesized nanocrystalline scandia stabilized zircônia. **Materials Chemistry and Physics**, v.126, p.741–746, 2011.
- LENKA, R.K.; MAHATA, T. SINHA, P.K. TYAGI, A.K. Combustion synthesis of gadolinia-doped ceria using glycine and urea fuels. **Journal of Alloys and Compounds**, v.466, p.326–329, 2008.
- LI, D.; HANEDA, H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. **Chemosphere**, v.51, p.129-137, 2003.
- LI, H. *et al.* Effects of In and Mg doping on properties of ZnO nanoparticles by flame spray synthesis. **Journal of Nanoparticle Research**, v.11, p.917-321, 2009.
- LIN, C.-S.; HWANG, C.-C.; LEE, W.H.; TONG, W.-Y. Preparation of zinc oxide (ZnO) powders with different types of morphology by a combustion synthesis method. **Materials Science and Engineering B**, v.140, p.31–37, 2007.
- LIU, J. *et al.* In-doped zinc oxide dodecagonal nanometer thick disks. **Materials Letters**, v.60, p.2623–2626, 2006.

LOTUS, A.F. ; KANG, Y.C. ; WALKER, J.I. ; RAMSIER, R.D. ; CHASE G.G. Effect of aluminum oxide doping on the structural, electrical, and optical properties of zinc oxide (AOZO) nanofibers synthesized by electrospinning. **Materials Science and Engineering B**, v.166, p.61–66, 2010.

LU, Y. *et al.* A comparative study on plate-like and flower-like ZnO nanocrystals surface photovoltage property and photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v.129, p.281-287, 2011.

MA, P.; WU, Y.; FU, Z.; WANG, W. Shape-controlled synthesis and photocatalytic properties of three-dimensional and porous zinc oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v,509, p.3576–3581, 2011.

MAHATO, T.H. *et al.* Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin. **Journal of Hazardous Materials**, v.165, p.928–932, 2009.

MARINKOVIĆ, Z.V.; MANČIĆ, L.; MILOŠEVIĆ, O. The nature of structural changes in nanocrystalline ZnO powders under linear heating conditions. **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, p.1929–1933, 2004.

MARQUES, C.S.T. **Distribuição de espécies luminescentes em chamas explosivas de C₂H₂/O₂**. Dissertação de mestrado. 1996.

MARTO, J.; MARCOS, P.S.; TRINDADE, T.; LABRINCHA, J.A. Photocatalytic decolouration of Orange II by ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles. **Journal of Hazardous Materials**, v.163, p.36–42, 2009.

MEKASUWANDUMRONG, O.; PHOTHAKWANPRACHA, S.; JONGSOMJIT, B. ; SHOTIPRUK, A.; PANPRANOT, J. Influence of flame conditions on the dispersion of Pd on the flame spray-derived Pd/TiO₂ nanoparticles. **Powder Technology**, v.210, p.328–331, 2011.

MILLS, A.; LE HUNT, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.108, p.1-35, 1997.

MITCHNICK, M.A.; FAIRHURST, D.; PINNELL, S.R. Microfine zinc oxide (Z-Cote) as a photostable UVA/UVB sunblock agent. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v.40, p.85-90, 1999.

MOBALLEGH, A.; SHAHVERDI, H.R.; AGHABABAZADEH, R.; MIRHABIBI, A.R. ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the optical properties. **Surface Science**, p.601, v.2850–2854, 2007.

MOISEEV, A.; QIB, F.; DEUBENERA, J.; WEBER, A. Photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide from diffusion flame synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v.170, p.308–315, 2011.

MORAIS, J.L. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. Tese de Doutorado. 2005.

MORALES-FLORES, N.; PA, U. ; MORA E.S. Photocatalytic behavior of ZnO and Pt-incorporated ZnO nanoparticles in phenol degradation. **Applied Catalysis A: General**, v.394, p.269–275, 2011.

MUELLER, R.; MÄDLER, L.; PRATSINIS, S.E. Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis. **Chemical Engineering Science**, v.58, p.1969-1976, 2003.

MUELLER, R. *et al.* Non-agglomerated dry silica nanoparticles. **Powder Technology**, v.140, p.40-48, 2004.

MUIVA, C.M. ; SATHIARAJ, T.S. ; MAABONG, K. Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications. **Ceramics International**, v.37, p.555–560, 2011.

MURPHY, A.B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.91, p.1326–1337, 2007.

NANDIYANTO, A.B.D.; OKUYAMA, K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. **Advanced Powder Technology**, v.22, p.1–19, 2011.

OHTANI, B.; OGAWA, Y.; NISHIMOTO, S.-I. Photocatalytic activity of amorphous anatase mixture of Titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions, **Journal of Physical Chemistry B**, v.101, p.3746–3752, 1997.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.11, p.157–178, 2010.

OZTURK, A.; CETEGEN, B.M. Experiments on ceramic formation from liquid precursor spray axially injected into an oxy-acetylene flame. **Acta Materialia**, v.53, p.5203–5211, 2005.

PARDESHI, S.K.; PATIL, A.B. Effect of morphology and crystallite size on solar photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by solution free mechanochemical method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.308, p.32-40, 2009.

PALNEEDI, H.; MANGAM, V.; DAS, S.; DA. Effect of fuel-to-nitrate ratio on the powder characteristics of nanosized CeO₂ synthesized by mixed fuel combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, v.509, p.9912-9918, 2011.

PARK, J. H.; CHOI, H. J.; CHOI, Y. J.; SOHN, S. H.; PARK, J. G. Ultrawide ZnO nanosheets. **Journal of Materials Chemistry**, v.14, p.35-36, 2004.

PITICESCU, R.R.; PITICESCU, R.M.; MONTY, C.J. Synthesis of Al-doped ZnO nanomaterials with controlled luminescence. **Journal of the European Ceramic Society**, v.26, p.2979–2983, 2006.

POHLMANN, A.R.; GUTERRES, S.S. **Relatório GT Marco Regulatório**. Fórum de Competitividade em Nanotecnologia, 2010.

PORTER, F. Zinc Handbook: Properties, Processing, and Use in Design. CRC Press, 1991.

PRABHAKARAN, K.; JOSEPH, J.; SHARMA, S.C.; LAL, R. Sucrose combustion synthesis of $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.2$) powders. **Ceramics International**, v.31, p.327–331, 2005.

PRABHAKARAN, K.; MELKERI, A.; GOKHALE, N.M., SHARMA, S.C. Synthesis of nanocrystalline 8 mol% yttria stabilized zirconia powder from sucrose derived organic precursors. **Ceramics International**, v.33, p.1551–1555, 2007.

PRATSINIS, S.E. Flame aerosol synthesis of ceramic powders. **Progress in Energy Combustion Science**, v. 24, p.197-219, 1998.

PRATSINIS, S.E. **Nanotechnology: Overview of Aerosol Manufacture of Nanoparticles**. <http://nanoparticles.org/primers/>. Acessado em março de 2008.

PRATSINIS, S.E.; VEMURY, S. Particle formation in gases: a review. **Powder Technology**, v.88, p.267-273, 1996.

PURWANTO, A. *et al.* High luminance YAG:Ce nanoparticles fabricated from urea added aqueous precursor by flame process. **Journal of Alloys and Compounds**, v.463, p.350–357, 2008.

QIN X.; JU YG.; BERNHARD S.; YAO N. Flame synthesis of Y_2O_3 : Eu nanophosphors using ethanol as precursor solvents. **Journal of Materials Research**, v.20, p. 2960-2968, 2005.

RASOULI, S.; MOEEN, S.J. Combustion synthesis of Co-doped zinc oxide nanoparticles using mixture of citric acid-glycine fuels, **Journal of Alloys and Compounds**, v.509, p.1915-1919, 2011.

REHMAN, S.; ULLAH, R. ; BUTT, A.M. ; GOHAR, N.D. Strategies of making TiO_2 and ZnO visible light active. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p.560–569, 2009.

RODRÍGUEZ , M.A.; AGUILAR, C.L.; AGHAYAN M.A. Solution combustion synthesis and sintering behavior of CaAl_2O_4 , **Ceramics International**, (2011), doi:10.1016/j.ceramint.2011.07.020

ROTH, P. Particle synthesis in flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.31, p.1773-1788, 2007.

RUSDI, R. ; RAHMAN, A.A. ; MOHAMED, N.S. ; KAMARUDIN, N. ; KAMARULZAMAN, N. Preparation and band gap energies of ZnO nanotubes, nanorods and spherical nanostructures. **Powder Technology**, v.210, p.18–22, 2011.

SANTOS, L.R. **Medições de temperatura de chamas de etanol utilizando fluorescência induzida por laser**. Tese de Mestrado. 2005.

SANTOS, S.K. **Processo fotocatalítico acoplado à microfiltração para degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes**. Tese de Doutorado. 2007.

SARAVANAKUMAR, M.; SAKTHIVEL, B.; RAVICHANDRAN, K. Simultaneous doping of aluminum and fluorine on zinc oxide nanopowder using a low cost soft chemical route. **Material Letters**, v.65, p.2278-2280, 2011.

SATTARZADEH, E; MOHAMMADNEZHAD, G; AMINI M. M. Size-controlled synthesis of ZnO nanocrystals from diethylzinc and donorfunctionalized alcohols. **Materials Letters**, v.65, p.527-529, 2011.

SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly-Identified Health Risks). **The existing and proposed definitions relating to products of nanotechnologies**, v.29, 2007.

SCHMIDT-MENDE, L.; MACMANUS-DRISCOLL, J.L. ZnO – nanostructures, defects, and devices. **Materials Today**, v.10, p.40-48, 2007.

SERIER, H.; GAUDON, M.; MÉNÉTRIER, M. Al-doped ZnO powdered materials: Al solubility limit and IR absorption properties. **Solid State Sciences**, v.11, p.1192–1197, 2009.

SERPONE, N.; DONDI, D.; ALBINI, A. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and sun care products. **Inorganica Chimica Acta**, v.360, p.794–802, 2007.

SHAFAEI, A.; NIKAZAR, M.; ARAMI, M. Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: Comparative study. **Desalination**, v.252, p.8–16, 2010.

SHEN, W. *et al.* Photocatalytic degradation for methylene blue using zinc oxide prepared by codeposition and sol–gel methods. **Journal of Hazardous Materials**, v.152, p.172–175, 2008.

SHEN, Y.; DING, D.; DENG, Y. Fabrication and characterization of WO₃ flocky microspheres induced by ethanol. **Powder Technology**, v.211, p.114–119, 2011.

SHIFU, C.; WEI, Z.; SUJUAN, Z.; WEI, L. Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-containing ZnO powder. **Chemical Engineering Journal**, v.148, p.263–269, 2009.

SHINDE, S.S.; SHINDE, P.S.; Bhosale, C.H.; Rajpure, K.Y. Zinc oxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of organic species under solar radiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v.104, p.425-433, 2011.

SHUKLA, P.; FATIMAH, I. ; WANG, S. ; ANG, H.M.; TADÉ, M.O. Photocatalytic generation of sulphate and hydroxyl radicals using zinc oxide under low-power UV to oxidise phenolic contaminants in wastewater. **Catalysis Today**, v.157, p.410-414, 2010.

SINHA, A.; NAIR, S.R.; SINHA P.K. Single step synthesis of GdAlO₃ powder. **Journal of Alloys and Compounds**, v.509, p.4774-4780, 2011.

SIRIWONG, C.; PHANICHPHANT, S. Flame-made single phase Zn₂TiO₄ nanoparticles. **Materials Letters**, v.65, p.2007–2009, 2011.

STARK, W.J.; PRATSINIS, S.E. Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles. **Powder Technology**, v.126, p. 103-108, 2002.

STROBEL, R.; BAIKER, A.; PRATSINIS, S.E. Aerosol flame synthesis of catalysts. **Advanced Powder Technology**, v.17, pp.457–480, 2006.

SUWANBOON, S.; AMORNPITOKSUK, P.; SUKOLRAT, A. Dependence of optical properties on doping metal, crystallite size and defect concentration of M-doped ZnO nanopowders (M = Al, Mg, Ti). **Ceramics International**, v.37, p.1359–1365, 2011.

TAS, A.C. Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders, **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, p.2389-2394, 2000.

TERASHI, Y. *et al.* Role of urea addition in the preparation of tetragonal BaTiO₃ nanoparticles using flame-assisted spray pyrolysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v.28, p.2573–2580, 2008.

THE ROYAL SOCIETY & THE ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING, Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, 2004.

TIKKANEN, J.; GROSS, K. A.; KESKINEN, J.; PITKANEN V. Size distribution of liquid flame spray generated ceramic powders. **Journal of Aerosol Science**, v.27, p.S379-S380, 1996.

TOK, A.I.Y.; BOEY, F.Y.C.; DU, S.W.; WONG B.K. Flame spray synthesis of ZrO₂ nanoparticles using liquid precursors. **Materials Science and Engineering B**, v.130, p.114-119, 2006.

TROMMER, R.M.; SANTOS, L.A. BERGMANN, C.P. Nanostructured hydroxyapatite powders produced by a flame-based technique. **Materials Science and Engineering C**, v.29, p.1770-1775, 2009.

TROMMER, R. M.; TOPOLSKI, D. K.; TAKIMI, A. S.; BERGMANN. C. P. **Particulate Science and Technology**, v.28, p.247 – 261, 2010.

ULLAH, R.; DUTTA, J. Photocatalytic activities of ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical techniques. **2nd International Conference on Emerging Technologies**, p.353-357, 2006.

ULRICH, G. D., **Combustion Science and Technology**, v.4, p.47-54, 1971.

WAKEFIELD, G. Nanomaterials: costs and opportunities. **Nano Today**, v.3, p.48, 2008.

WANG, C.; BAEK, S.; LEE, J.; LIM, S. Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts for methyl orange degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.168, p.47–52, 2004.

WANG, C.; XU, B.Q.; WANG, X.; ZHAO, J. Preparation and photocatalytic activity of ZnO/TiO₂/SnO₂ mixture. **Journal of Solid State Chemistry** 178 (2005) 3500–3506.

WANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, R. Q. Growth of nanowires. **Materials Science and Engineering**, v.60, p.1–51, 2008.

WANG, X.; LIU, Y.; HU, Z.; CHEN, Y.; LIU, W.; ZHAO, G. Degradation of Methyl Orange by Composite Photocatalysts Nano-TiO₂ Immobilized on Activated Carbons of Different Porosities, **Journal of Hazardous Materials**, v.169, p.1061-1067, 2009.

WANG, J.; FAN, M.; TIAN, K.; ZHOU, Z.W.; WANG, Y. Largely improved photocatalytic properties of Ag/tetrapod-like ZnO nanocompounds prepared with different PEG contents, **Applied Surface Science**, v.257, p.7763-7770, 2011.

WANG, Y.; LI, X.; WANG, N.; QUAN, X.; CHEN, Y. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities. **Separation and Purification Technology**, v.62, p.727-732, 2008.

WANG, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials Today**, v.7, p.26–33, 2004.

WANG, Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.16, p.R829–R858, 2004.

WANG, R.-C.; LIN, H.-Y. Cu doped ZnO nanoparticle sheets. **Materials Chemistry and Physics**, v.125, p.263–266, 2011.

WEI, H.; LI, M. ; YE, Z. ; YANG, Z. ; ZHANG, Y. Novel Ga-doped ZnO nanocrystal ink: Synthesis and characterization. **Materials Letters**, v.65, p.427–429, 2011.

VERÍSSIMO, A.S. Aplicação de Métodos Tomográficos na Reconstrução Bidimensional de Propriedades de Chamas. Dissertação de mestrado. 2006.

WIDIYASTUTI, W.; BALGIS, R.; ISKANDAR, F.; OKUYAMA, K. Nanoparticle formation in spray pyrolysis under low-pressure conditions. **Chemical Engineering Science**, v.65, p.1846–1854, 2010.

WIDIYASTUTI, W.; RATNAA, B.; ISKANDAR, F.; OKUYAMA, K. Nanoparticle formation in spray pyrolysis under low-pressure conditions. **Chemical Engineering Science**, v.65, p.1846–1854, 2010.

VILLASEÑOR, J.; MANSILLA, H. Effect of temperature on kraft black liquor degradation by ZnO-photoassisted catalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.93, p.205-209, 1996.

WU, C.; SHEN, L.; YU, H.; HUANG, Q.; ZHANG, Y.C. Synthesis of Sn-doped ZnO nanorods and their photocatalytic properties. **Materials Research Bulletin**, v.46, p.1107-1112, 2011.

XIE, W. *et al.* Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.216, p.149-155, 2010.

XU, F. *et al.* Flame synthesis of zinc oxide nanowires. **Chemical Physics Letters**, v.449, p.175–181, 2007.

XU, C.H.; LUI, H.F.; SURYA C. Synthetics of ZnO nanostructures by thermal oxidation in water vapor containing environments. **Materials Letters**, v.65, p.27–30, 2011.

YAMAGUCHI, Y. ; YAMAZAKI, M. ; YOSHIHARA, S. ; SHIRAKASHI, T. Photocatalytic ZnO film prepared by anodizing. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.442, p.1–3, 1998.

YAMAMOTO, T. Codoping for the fabrication of p-type ZnO. **Thin Solid Films**, v.420, p.100-106, 2004.

YUN, S.; LIM, S. Effect of Al-doping on the structure and optical properties of electrospun zinc oxide nanofiber films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.360, p.430–439, 2011.

ZAK , A.K.; ABD, MAJID, W.H.A.B.D., DARROUDI, M.; YOUSEFI, R. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media. **Materials Letters**, v.65, p.70–73, 2011.

ZHANG, Y.; WU, L; LI, H; XU, J. ; HAN, L. ; WANG, B. ; TUO, Z. ; XIE, E. Influence of Fe doping on the optical property of ZnO films. **Journal of Alloys and Compounds**, v.473, p.319–322, 2009.

ZHAO, M.M. ; WANG, X. ; NING, L. ; JIA, J. ; LI, X. ; CAO, L. Electrospun Cu-doped ZnO Nanofibers for H₂S Sensing, **Sensors and Actuators B: Chemical**, (2011), doi:10.1016/j.snb.2011.01.070.

ZHENG, M.; WU, J.. One-step synthesis of nitrogen-doped ZnO nanocrystallites and their properties. **Applied Surface Science**, v.255, p.5656–5661, 2009.

ZHONG, J.B. *et al.* Fabrication and photocatalytic activity of ZnO prepared by different precipitants using parallel flow precipitation method. **Materials Letters**, v.65, p.1995–1997, 2011.