

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

**Escola de Engenharia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –**  
**PPGE3M**

**SÍNTESE DE ZnO POR BIOMIMETIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE CASCAS DE**  
**OVOS, E SUA COMPARAÇÃO COM TiO<sub>2</sub>, PARA APLICAÇÃO COMO ÂNODO**  
**EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

**Rubens Camaratta**

**Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia**

**Porto Alegre**

**2013**

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

**Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGE3M**

**SÍNTESE DE ZnO POR BIOMIMETIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE CASCAS DE  
OVOS, E SUA COMPARAÇÃO COM TiO<sub>2</sub>, PARA APLICAÇÃO COMO ÂNODO  
EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

**Rubens Camaratta  
Mestre em Engenharia**

**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 Doutor em Engenharia**

**Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais**

Esta tese foi julgada para a 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

Co-orientador: Prof. Dr. Javier Orozco Messana

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Ramon Jurado Egea

Prof. Dr.: Tiago Moreno Volkmer

Prof. Dr.: Felipe Amorim Berutti

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGEM

*Dedico este trabalho à minha família.*

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser concluído sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha sincera homenagem:

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela excelente orientação, oportunidade, apoio total, amizade e dedicação demonstradas durante o período de desenvolvimento deste trabalho, assim como pelos doze anos de convivência e aprendizado contínuo.

Ao Professor Dr. Javier Orozco Messana pela sua orientação, dedicação e hospitalidade demonstrada durante o período de estudos na Espanha.

A Dra. Maria Dolores Tolosa Reyes por sua amizade, hospitalidade e pela sua grande contribuição para o desenvolvimento desta tese.

A Prof. Dra. Maria Ángeles Hernández Fenollosa pela amizade e pela grande ajuda com as análises óticas realizadas nesta tese.

Ao amigo e colega Álvaro Niedersberg Correia Lima que me acompanhou nesta tese durante toda sua duração, em especial ao tempo passado na Espanha.

Ao amigo e colega Felipe Antonio Lucca Sanchez pela apresentação do programa de bolsas Erasmus Mundus e pela ajuda nas análises de espectrofluorometria.

À amiga e colega Lauren Arrusul Carús pela grande ajuda na edição das figuras e tabelas desta tese.

Ao amigo Prof. Dr. Enrique Barrera Calva pelos conselhos e pela ajuda para a realização das análises de XPS.

Aos excelentes bolsistas de iniciação científica do LACER (laboratório de materiais cerâmicos, em especial à bolsista Josiane Costa que contribuiu diretamente neste trabalho).

A todos os funcionários e professores da UPV (Universidade Politécnica de Valencia) que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho, em especial, Fidel, Inma, Mari Carmen e Motaz, expresso a minha profunda gratidão.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul por ser pública, gratuita e de qualidade, assim como todos os professores do PPGE3M pelo conhecimento técnico transmitido e pelas profundas amizades formadas.

A CAPES, pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho;

Ao programa europeu bolsas Erasmus Mundus que proporcionou a imensurável experiência de viver 22 meses em Valência (Espanha) com suporte financeiro de uma bolsa de doutorado.

A todas as pessoas que trabalham na Relinter (setor de Relações Internacionais da UFRGS) e área de assuntos internacionais da UPV, em especial à Lizângela Guerra e Begoña Lluzar Julian.

E principalmente aos meus pais José Carlos Camaratta e Varna Regina Cortezia Camaratta, meu irmão Douglas Camaratta.

# SUMÁRIO

## Sumário

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | INTRODUÇÃO .....   | 1  |
| 2     | OBJETIVOS .....  | 4  |
| 3     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....  | 5  |
| 3.1   | BIOMIMÉTICA.....   | 5  |
| 3.1.1 | Biomíneralização .....   | 6  |
| 3.1.2 | Materiais biomórficos.....   | 8  |
| 3.1.3 | Uso de <i>biotemplates</i> na obtenção de nanomateriais .....                                  | 10 |
| 3.1.4 | Uso de membranas de cascas de ovos como <i>biotemplates</i> .....                              | 11 |
| 3.1.5 | Síntese de ZnO e TiO <sub>2</sub> por biomimetização de membranas de cascas de ovos..<br>..... | 12 |
| 3.1.6 | Cascas de ovos e suas membranas.....   | 13 |
| 3.2   | ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) .....   | 14 |
| 3.2.1 | Métodos de síntese de ZnO .....  | 16 |
| 3.2.2 | Preparação de nanopartículas de ZnO por rotas químicas.....                                    | 16 |
| 3.2.3 | Síntese de nanopartículas de ZnO por combustão.....  | 18 |
| 3.2.4 | Preparação de filmes de ZnO.....   | 18 |
| 3.2.5 | Síntese de ZnO com o uso de membranas de cascas de ovos como<br><i>biotemplate</i> .....       | 21 |
| 3.3   | DIOXIDO DE TITÂNIO TiO <sub>2</sub> .....  | 25 |
| 3.3.1 | Síntese de TiO <sub>2</sub> por rotas em solução .....   | 27 |
| 3.3.2 | Síntese de redes macroporosas de TiO <sub>2</sub> .....  | 30 |
| 3.3.3 | Síntese biomimética de TiO <sub>2</sub> .....  | 30 |
| 3.3.4 | Síntese de TiO <sub>2</sub> utilizando MCOs como <i>biotemplates</i> .....                     | 31 |
| 3.4   | O FUNCIONAMENTO DAS DSSCs.....   | 33 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.4.1 | Uso de ZnO e TiO <sub>2</sub> como eletrodo de <i>DSSCs</i> .....  | 34 |
| 3.4.2 | Energia fotovoltaica integrada em edificações .....  | 35 |
| 4     | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....  | 39 |
| 4.1   | MATERIAIS .....  | 40 |
| 4.2   | MÉTODOS .....  | 41 |
| 4.2.1 | Síntese de ZnO e TiO <sub>2</sub> .....  | 41 |
| 4.2.2 | Preparação do dispositivo fotovoltaico .....   | 44 |
| 4.3   | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES .....  | 44 |
| 4.3.1 | Perda de massa e análise termodiferencial .....  | 44 |
| 4.3.2 | Fases formadas e tamanho de domínio cristalino .....   | 45 |
| 4.3.3 | Morfologia .....   | 46 |
| 4.3.4 | Comportamento ótico .....  | 46 |
| 4.3.5 | Análises de composição química .....   | 47 |
| 5     | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....   | 48 |
| 5.1   | OBTENÇÃO DE ZnO E TiO <sub>2</sub> POR BIOMIMETIZAÇÃO DE MCOS .....  | 48 |
| 5.1.1 | Estudo morfológico das cascas de ovos. ....  | 48 |
| 5.1.2 | Diferenças morfológicas entre pós de TiO <sub>2</sub> produzidos com as diferentes membranas .....         | 50 |
| 5.1.3 | Decomposição das membranas <i>in natura</i> (seca) e híbridas com Ti (efeito da atmosfera de queima) ..... | 51 |
| 5.1.4 | Decomposição de membranas híbridas com diferentes fontes de Zn .....                                       | 53 |
| 5.1.5 | Efeito da temperatura de tratamento térmico nas fases formadas e tamanhos de domínios cristalinos .....    | 54 |
| 5.1.6 | Efeito da temperatura de calcinação na morfologia dos óxidos biomiméticos ..<br>.....                      | 60 |
| 5.1.7 | Propriedades óticas do ZnO e TiO <sub>2</sub> biomiméticos .....   | 63 |
| 5.1.8 | Área superficial e porosidade do TiO <sub>2</sub> biomimético .....  | 71 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 5.1.9 | Identificação de contaminantes do processo de biomimetização do ZnO..... | 72 |
| 5.2   | DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO .....   | 78 |
| 5.2.1 | Caracterização e fabricação do substrato cerâmico esmaltado.....         | 78 |
| 5.2.2 | Fabricação do contato traseiro.....                                      | 79 |
| 5.2.3 | Deposição da camada de ZnO biomimético .....                             | 85 |
| 6     | CONCLUSÕES .....   | 89 |
| 7     | SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....                                     | 91 |
|       | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....   | 92 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 3.1: Entrada criada por René Binet para a <i>World Exposition</i> ocorrida em Paris, em 1900, inspirada nos desenhos de radiolárias (BALL, 2001).....  | 5  |
| Figura 3.2: Material cerâmico natural de uma concha de molusco. a) fotografia da concha do molusco inteira. b) microscopia eletrônica de varredura (MEV) da interface entre a camada nacarada (superior) e prismática (inferior) da concha. Com maior ampliação, é possível ver os prismas envoltos com uma camada orgânica (micrografia superior) e a camada orgânica desmineralizada (micrografia inferior) (AIZENBERG, 2006).....  | 7  |
| Figura 3.3: Micrografias de um monocristal poroso de um espinho de ouriço do mar o qual é composto de macromoléculas orgânicas e $\text{CaCO}_3$ (calcita) orientada (DOUGLAS, 2003).....   | 8  |
| Figura 3.4: Focos da mineralização biomórfica e dos materiais biomórficos .....   | 9  |
| Figura 3.5: Esquema mostrando a estrutura de uma casca de ovo (adaptado de MAXWELL, 2012). .....  | 14 |
| Figura 3.6: Representação das diferentes estruturas cristalinas do ZnO. (a) sal de rocha cúbico. (b) blenda de zinco cúbico. (c) wurzita hexagonal. Esferas cinzas e pretas representam átomos de Zn e O respectivamente (adaptado de IZYUMSKAYA, 2007).....  | 15 |
| Figura 3.7: Imagens de MEV do ZnO calcinado a $550^\circ\text{C}$ . (a) panorama da estrutura hierárquica de fibras entrelaçadas obtidas em pH 5. (b) maior magnificação da imagem a. (c) Morfologia da estrutura obtida em pH 2. (d) maior magnificação da imagem c ( DONG <i>et al.</i> , 2008).....  | 23 |
| Figura 3.8: Ilustração esquemática do processo de imitação dirigindo a síntese de ZnO hierárquico: (a) as interações entre os íons de zinco e a fibra de MCO; (b) A montagem dirigida pelas biomoléculas MCO em um $\text{pH} = 2$ . (c) a formação das fibras porosas de ZnO depois da remoção da MCO; (d) a construção de estruturas hierárquicas; (e) os flocos encrustados nas fibras preparadas em pH 5. Inserções em (e) mostram o estágio inicial, estágio de maturação, e o processo depois da remoção do MCO, respectivamente (DONG <i>et al.</i> , 2008)..... | 24 |
| Figura 3.9: Estruturas da rutila e anatase.....   | 26 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 3.10: DSSC baseada no sistema eletroquímico. (a) Esquema da construção e do princípio operacional do dispositivo. (b) Imagem de MEV de um eletrodo de TiO <sub>2</sub> nanocristalino (~20 nm de diâmetro) (Adaptado de ZHANG <i>et al.</i> , 2009).....   | 33 |
| Figura 3.11: Painel fotovoltaico independente (TOLOSA, 2011).....   | 36 |
| Figura 3.12: Painel fotovoltaico sobreposto (TOLOSA, 2011).....   | 36 |
| Figura 3.13: Painéis fotovoltaicos integrados (TOLOSA, 2011). .....   | 37 |
| Figura 3.14: Módulo fotovoltaico integrado como guarda-sol (TOLOSA, 2011). .....  | 37 |
| Figura 3.15: Esquema de funcionamento da fachada ventilada (TOLOSA, 2011). .....  | 38 |
| Figura 4.1: Fluxograma mostrando as diferentes etapas para a obtenção dos óxidos de zinco e de titânio biomiméticos. ....   | 39 |
| Figura 4.2: Esquema simplificado do dispositivo proposto.....   | 40 |
| Figura 4.3: Esquema do processo de mimetização das MCOs.....  | 43 |
| Figura 5.1: a) vista lateral de uma casca de ovo com as suas membranas parcialmente removidas. b) casca de ovos e suas membranas. c) vista lateral de uma casca de ovo e suas distintas camadas. d) vista em detalhe lateral de uma MCO. e) vista superior da face externa da uma MI. f) vista superior da face interna da MI. g) vista superior da face interna de uma ME. h) vista superior da parte externa da ME..... | 49 |
| Figura 5.2: Micrografias do TiO <sub>2</sub> biomimético calcinado a 600 °C obtido pela mimetização de membranas internas (MI) (a) e (b), membranas interna (MI) mais a membrana externa (ME) (c), e membrana externa (ME) (d).....   | 51 |
| Figura 5.3: ATG/ATD em ar sintético de uma amostra seca de MCO.....   | 52 |
| Figura 5.4: ATG em atmosfera de N <sub>2</sub> de uma membrana in natura e uma membrana híbrida;.....   | 53 |
| Figura 5.5: ATG das amostras preparadas com diferentes precursores.....   | 54 |
| Figura 5.6: Difractogramas das amostras preparadas replicando as MCOs (Biomimético)(a), amostras precipitadas da solução controle (CP) (b) e amostras precipitadas da solução restante do processo de biomimetização (RP) (c). .....  | 55 |
| Figura 5.7: Difractogramas dos principais picos da zincita para a amostra preparada com nitrato por biomimetização (a), por precipitação da solução controle (b) e por precipitação da solução restante do processo de biomimetização (c). .....  | 56 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 5.8: Difractogramas dos principais picos da zinicita para as diferentes amostras biomiméticas preparadas com acetato de zinco.....   | 56 |
| Figura 5.9: MET da amostra preparada com acetato de zinco e calcinada a 700°C mostrando em a e b dois agregados diferentes. ....  | 58 |
| Figura 5.10: DRX das amostras de TiO <sub>2</sub> calcinadas a 600, 700 e 800°C.....  | 60 |
| Figura 5.11: Micrografias das amostras de ZnO preparadas com nitrato calcinadas a 600°C (a e b), 700°C (c e d) e 800°C (e e f).....   | 61 |
| Figura 5.12: Micrografia da amostra preparada com acetato de zinco e calcinada a 600°C.....   | 62 |
| Figura 5.13: Microestrutura do TiO <sub>2</sub> biomimético obtido em diferentes temperaturas de calcinação.....  | 63 |
| Figura 5.14: Reflectância difusa e transformada de Kubelka- Munk para as amostras preparadas com nitrato de zinco. ....   | 64 |
| Figura 5.15: Reflectância difusa e transformada de Kubelka- Munk para as amostras preparadas com acetato de zinco. ....   | 65 |
| Figura 5.16: Reflectância difusa das amostras CP preparadas com acetato e nitrato de zinco .....  | 66 |
| Figura 5.17: Reflectância difusa das amostras de TiO <sub>2</sub> calcinadas a 600, 700 e 800°C. ....   | 67 |
| Figura 5.18: Espectro de reflectância com a transformada de Kubelka Munk.....   | 68 |
| Figura 5.19: Gráficos de espectrofotometria das amostras preparadas utilizando MCOs em (a) acetato de zinco, (b) nitrato de zinco, e as amostras preparadas por precipitação de (c) acetato de zinco e (d) nitrato de zinco. .... | 70 |
| Figura 5.20: Isotermas das amostras de TiO <sub>2</sub> calcinadas a 600, 700 e 800°C.....  | 71 |
| Figura 5.21: Análise elementar por EDS das amostras preparadas com nitrato de zinco queimadas a 600°C (a), 700°C (b) e 800°C (c) .....  | 73 |
| Figura 5.22: Análise elementar por EDS das amostras preparadas com acetato de zinco queimadas a 600°C (a), 700°C (b) e 800°C (c). ....  | 74 |
| Figura 5.23: Análise elementar por EDS das amostras queimadas a 600°C e preparadas por precipitação sem a presença das MCOs com acetato de zinco (a) e nitrato de zinco (b)...  | 75 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 5.24: Espectro de XPS para a amostra de ZnO biomimético produzido com acetato e queimada a 600°C comparada com um ZnO padrão usado como referência..... | 76 |
| Figura 5.25: Espectros com maior resolução foram realizados nas posições do O orbital 1s e do Zn orbital 2p <sub>3/2</sub> .....                               | 77 |
| Figura 5.26: Imagem de AFM da superfície esmaltada.....  | 79 |
| Figura 5.27: Ponto de possível formação de um curto-circuito devido à rugosidade superficial .....   | 81 |
| Figura 5.28: Esquema de aspersão térmica.....  | 81 |
| Figura 5.29: Cerâmicas projetadas com Zn metálico. ....  | 82 |
| Figura 5.30: Morfologia superficial da projeção térmica de Zn sobre substrato cerâmico. ....   | 83 |
| Figura 5.31: AFM da superfície metálica e polida. ....   | 83 |
| Figura 5.32: Micrografia da cerâmica esmaltada e projetada.....  | 84 |
| Figura 5.33: Diferentes pontos da interface esmalte/Zn analisados por EDS. ....  | 85 |
| Figura 5.34: Tela de serigrafia usada para a impressão do eletrodo de ZnO biomimético.....   | 86 |
| Figura 5.35: Imagens de AFM para as amostras a) 400°C liq. b) 400°C sol. c) 450°C liq. d) 450°C sol.....   | 87 |
| Figura 5.36: Imagens obtidas com perfilômetro a laser da superfície homogênea (a) e do risco feito para a medida da espessura da capa de ZnO (b).....          | 88 |
| Figura 5.37: Perfil de rugosidade amostra tratada termicamente a 400°C. ....   | 88 |
| Figura 5.38: Imagens de MEV da superfície de ZnO depositado por serigrafia a)1000x b)100x.....   | 88 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 3.1: Comparação das propriedades físicas do ZnO e do TiO <sub>2</sub> (ZHANG <i>et al.</i> , 2009).....                        | 34 |
| Tabela 4.1: Membranas obtidas e suas respectivas metodologias utilizadas para.....  | 42 |
| Tabela 4.2: Ângulos das medidas das análises de tamanho de domínio cristalinos para cada fase identificada.....                       | 45 |
| Tabela 5.1: Valores de tamanhos médios de cristalito de zircina das amostras de óxido de zinco.....                                   | 57 |
| Tabela 5.2: Tamanhos médios de cristalitos do TiO <sub>2</sub> .....  | 60 |
| Tabela 5.3: Os valores de <i>band gap</i> calculados com a transformada de Kubelka-Munk. ....   | 67 |
| Tabela 5.4: Área superficial e tamanho médio de poros medidos por BET para as amostras de TiO <sub>2</sub> biomimético. ....          | 72 |
| Tabela 5.5: Quantidades de enxofre e fósforo detectados por análise quali-quantitativa por EDS nas diferentes amostras. ....          | 75 |
| Tabela 5.6: Posições de energia de ligação dos elétrons Zn 2p <sub>3/2</sub> e O 1s para o ZnO mimetizado e o ZnO de referência. .... | 77 |
| Tabela 5.7: Tabela de composições encontradas em diferentes pontos próximos à interface esmalte/Zn. ....                              | 85 |
| Tabela 5.8: Composição da pasta de ZnO utilizada. ....  | 86 |
| Tabela 5.9: Valores de rugosidade medidos por AFM. ....   | 87 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ATD – análise termodiferencial
- ATG – análise termogravimétrica
- CBD - *chemical bath deposition* (deposição por banho químico)
- CIGS - *copper indium gallium selenide* (seleneto de cobre/índio/gálio)
- DRX – difração de raios X
- DSSC – *dye sensitized solar cell* (célula solar sensibilizada por corante)
- EDS - *energy dispersive system* (sonda de dispersão de energia)
- ESD - *electrostatic spray deposition* (deposição por spray eletrostático)
- FTO - *fluorine-doped tin oxide* (óxido de estanho dopado com flúor)
- FWHM - *full width at half maximum* (largura a meia altura)
- HTM - hexametilenteramina
- ITO – *indium tin oxide* (óxido de estanho-índio)
- LBZA - *layered basic zinc acetate* (camada básica de acetato de zinco)
- LHZC - *layered hydroxide zinc carbonate* (camada de carbonato hidróxido de zinco)
- MCO – membrana de casca de ovos
- ME – membrana externa
- MET – microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- MI – membrana interna
- ML – membrana limitante
- PEG – polietileno glicol
- PVP - poli vinil porrolidona
- TBT - titânio-tetra-n-butil
- TCO – *transparent conductive oxide* (óxido transparente e condutor)
- XPS - *X-Ray photoelectron spectroscopy* (espectroscopia de fotoelétrons por raios X)

## RESUMO

Esta tese de doutorado versou sobre a obtenção e caracterização do semicondutor ZnO obtido por biomimetização de membranas da cascas de ovos (MCOs) e a sua aplicação como coletor fotovoltaico do tipo sensibilizado por corante. Na síntese do ZnO, as MCOs foram submergidas em uma solução contendo os íons precursores de Zn. As membranas atuaram como um *biotemplate*, servindo como base para que o ZnO tivesse sua nucleação e crescimento na forma de nanocristais. Foram investigados dois diferentes precursores de Zn (nitrato de zinco hexahidratado e acetato de zinco dihidratado) e verificou-se a influência do tratamento térmico na formação do ZnO. Os materiais obtidos foram caracterizados quanto à sua morfologia, área superficial, porosidade e propriedades óticas em função do tratamento térmico praticado. Para efeito de comparação, foi obtido TiO<sub>2</sub> por biomimetização de cascas de ovos, além de ZnO por processo de precipitação. As amostras que foram preparadas utilizando o *biotemplate* apresentaram como características, pequeno tamanho de domínio cristalino e larga área superficial em comparação com as amostras de ZnO preparadas por precipitação. As propriedades óticas e cristalinidade apresentadas pelo ZnO obtido por biomimetização são comparáveis às da fase anatase do TiO<sub>2</sub> e portanto compatíveis com a aplicação em células fotovoltaicas sensibilizadas por corante (*DSSC – Dye sensitized solar cells*). Para a formação de um filme fino e poroso, o ZnO obtido pela biomimetização das MCOs foi então depositado pela técnica de *screen printing* sobre um substrato cerâmico preparado para servir como uma cerâmica solar baseada nas *DSSCs*.

A preparação da base de uma *DSSC* sobre uma placa cerâmica foi possível pela deposição de uma camada metálica, produzida por aspersão térmica sobre o substrato cerâmico, e pela deposição de uma fina camada de ZnO por serigrafia. A aspersão térmica se mostrou uma técnica eficiente, obtendo uma boa ancoragem do metal aspergido sobre o substrato cerâmico esmaltado, demonstrado por análise EDS que ocorre difusão do metal depositado na camada esmaltada significando inclusive uma ancoragem química. A deposição por serigrafia da camada de ZnO porosa mostrou-se um método simples e barato obtendo-se camadas com morfologia razoável para a aplicação em *DSSCs*. Um melhor controle do tamanho dos poros pode ser obtido, otimizando-se ainda mais a pasta e a calcinação da peça.

**Palavras-chave:** ZnO, TiO<sub>2</sub>, membranas de cascas de ovos, *DSSCs*

## ***ABSTRACT***

This doctoral thesis dealt about the obtaining and characterization of ZnO semiconductor obtained by biomimetization of eggshell membranes (ESMs) and its application as photovoltaic collector in dye sensitized solar cells (DSSCs). In the synthesis of ZnO, the ESMs were submerged in a solution containing the precursor ions of Zn. The membranes acted as a biotemplate, serving as basis for the ZnO had their nucleation and growth in the form of nanocrystals. We investigated two different precursors of Zn (zinc nitrate hexahydrate and zinc acetate dihydrate) and verified the influence of thermal treatment on the formation of ZnO. The materials were characterized according to their morphology, surface area, porosity and optical properties, as a function of the thermal treatment practiced. For comparison, TiO<sub>2</sub> was obtained by biomimetization of ESM, and ZnO by precipitation process. The samples that were prepared using the biotemplate presented as characteristics small crystallite size and large surface area in comparison to the samples prepared by precipitation of ZnO. The optical properties and crystallinity presented by ZnO obtained by biomimetization are comparable to those of anatase phase of TiO<sub>2</sub> and therefore compatible with the application in dye-sensitized solar cells (DSSC - Dye sensitized solar cells). ZnO obtained by biomimetization of ESMs was then used with the screen printing technique to form a thin porous film on a ceramic substrate, prepared to serve as a solar ceramic based on DSSCs.

The preparation of a DSSC basis on a ceramic substrate was possible by the deposition of a metal layer by thermal spray on the ceramic substrate, and the deposition of a thin layer of ZnO by screen printing. The thermal spray proved to be an effective technique, getting a good anchoring of the metal sprayed on the glazed ceramic substrate, demonstrated byEDS analysis that diffusion occurs of the metal into the glazed ceramic substrate meaning chemical anchoring. The deposition by screen printing of the porous ZnO layer has shown to be a simple and inexpensive method yielding layers with reasonable morphology for use in DSSCs. A better control of pore size can be obtained by optimizing even more the paste and calcination of the samples.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, ZnO, eggshell membranes, *DSSCs*

# 1 INTRODUÇÃO

Energia solar, como fonte primária de energia para todos os seres vivos da terra, é considerada a solução para os desafios ambientais e energéticos da sociedade atual. Nas últimas 5 décadas, muitos dispositivos que convertem a energia solar em eletricidade foram desenvolvidos. No entanto, seu uso em larga escala ainda é limitado devido a dois fatores: baixa eficiência na conversão e custos. Um dos mais tradicionais dispositivos solares que é baseado no silício monocristalino foi inventado há mais de 50 anos e atualmente detém 94% do mercado. No entanto, o silício monocristalino é bastante caro. Um substituto promissor para o silício monocristalino é o silício amorfo que pode ter os níveis energéticos dos defeitos controlados pela sua hidrogenação e o *band gap* pode ser reduzido, aumentando assim sua eficiência na absorção da luz solar. Entretanto, o silício amorfo tende a ser instável e pode perder até 50% de sua eficiência nas primeiras 100 horas de exposição à luz solar. Como um intermediário entre o silício monocristalino e o amorfo, surgiram as células de silício policristalino que podem chegar a eficiências de até 15%.

Compostos semicondutores como arseneto de gálio (GaAs), telureto de cádmio (CdTe), seleneto de cobre/índio/gálio (CIGS) têm recebido muita atenção por apresentarem *band gap* direto, correspondente ao espectro solar, podendo ser dopados tanto como tipo *p* ou tipo *n*, possuindo alta absorvância ótica. Estes dispositivos têm demonstrado eficiências de 16 a 32%. Embora os dispositivos fotovoltaicos de silício ou de semicondutores tenham atingido alta eficiência para um uso prático, ainda necessitam de grandes avanços para cumprir a meta de baixos custos (U\$0,40/kWh) a longo prazo (ZHANG; PARK; CAO, 2010).

As células solares sensibilizadas por corante (*DSSCs*, do inglês *dye sensitized solar cell*) são baseadas em semicondutores óxidos e sensibilizadores orgânicos. Este tipo de dispositivo solar vem sendo bastante estudado devido à possibilidade de uma eficiente conversão de energia solar a um baixo custo. Desde que M. Grätzel em 1991 introduziu os filmes de semicondutores mesoporosos com grande área superficial interna como eletrodos de células solares tipo *DSSC*, muitas pesquisas foram realizadas para a melhoria no seu desempenho, aumento de vida útil e redução de custos de fabricação. Não menos importante para o sucesso futuro das *DSSCs* é a sua diversidade (HAGFELDT *et al.*, 2010).

Nos anos recentes, milhares de sensibilizadores, assim como centenas de sistemas eletrólitos e numerosos tipos de filmes mesoporosos com diferentes morfologias e

composições foram investigados. Atualmente, para as *DSSCs*, o *record* de eficiência foi obtido pela empresa Sharp no Japão com  $10,4\% \pm 0,3\%$ . Um dos critérios para as tabelas de eficiências é que o tamanho da célula não pode ser menor que  $1 \text{ cm}^2$ . Para células menores, se obteve uma eficiência certificada de  $11,1\%$ , utilizando *black dye* como sensibilizador (HAGFELDT *et al.*, 2010).

Durante os últimos anos, muitos esforços foram realizados para aprimorar a morfologia do eletrodo nanoestruturado e um grande número de nanoestruturas vem sendo testadas, abrangendo desde montagens aleatórias de nanopartículas até arranjos organizados de nanotubos ou nanobastões monocristalinos. Estes estudos são motivados pela expectativa de um transporte direto de cargas e pela melhoria no preenchimento dos poros do semicondutor pelo corante.

Os principais óxidos semicondutores usados em *DSSC* são o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (HAGFELDT *et al.*, 2010). O  $\text{TiO}_2$  vem sendo o semicondutor mais usado em *DSSC* devido a seu baixo custo, abundância no mercado, não toxicidade, biocompatibilidade e seu amplo uso em tintas e em produtos de cuidados com a saúde (KONG; DAI; WANG, 2007).

Historicamente, o  $\text{ZnO}$  foi um dos primeiros semicondutores usados em *DSSC*. Com *band gap* e limite de banda de condução semelhantes aos do  $\text{TiO}_2$  (anatase). O  $\text{ZnO}$  tem uma maior mobilidade eletrônica que o  $\text{TiO}_2$ , porém possui uma menor estabilidade química, dissolvendo-se tanto em condições ácidas como básicas.

Nos últimos anos, o número de publicações sobre o uso de  $\text{ZnO}$  como eletrodo em *DSSC* vem aumentando consideravelmente. Isto pode ser atribuído principalmente à facilidade de sua síntese com alto grau de cristalinidade na estrutura de wurtzita com diferentes morfologias, como nanopartículas, nanofios, nanotubos, nanoestruturas ramificadas, dentre outras (HAGFELDT *et al.*, 2010).

O uso de estruturas naturais como inspiração para novos materiais é frequentemente chamado de biomimética. Métodos que utilizam *biotemplates* vêm sendo utilizados para a obtenção de óxidos metálicos nanoestruturados. Entre os *biotemplates* utilizados, a membrana de cascas de ovos (MCO) merece uma atenção especial devido à possibilidade de replicar a sua morfologia, dando origem a um material composto por fibras mesoporosas entrelaçadas. Através de um simples método de imersão das MCOs em uma solução contendo os íons de interesse, é possível obter a reprodução das membranas na forma de óxidos com uma estrutura mesoporosa.

O ZnO, assim como o TiO<sub>2</sub>, possui um amplo *band gap* (3,37 eV no caso do ZnO e 3,27 eV no caso da anatase) e um vasto campo de aplicações como em catálise, atuadores e transdutores piezoelétricos, microsensores, células fotoeletroquímicas e assim por diante, as quais dependem principalmente das microestruturas do material, como tamanho de cristal, orientação e morfologia. Por este motivo, muitos químicos e cientistas de materiais atualmente começam a focar no desenho de materiais com novas estruturas e morfologias (DONG *et al.*, 2007b). O desenho de uma estrutura hierárquica e mesoporosa de ZnO com estruturas e morfologias adaptadas deve promover, portanto, propriedades promissoras para seu emprego em células fotovoltaicas (DONG *et al.*, 2007a).

Nesta tese, buscou-se sintetizar ZnO nanoestruturado com características adequadas para aplicação em *DSSCs*. Para isso, produziu-se pós de ZnO através da biomimetização de MCOs utilizando-se dois precursores diferentes e comparou-se os resultados com os de TiO<sub>2</sub> obtido pelo mesmo processo e com os resultados de ZnO produzido pelo método de precipitação. O ZnO produzido pelo método de biomimetização das MCOs foi usado para a produção do ânodo em um dispositivo fotovoltaico que usa um substrato cerâmico como base, buscando-se assim, a funcionalização de uma cerâmica tradicional e transformando placas cerâmicas em dispositivos capazes de converter energia solar em energia elétrica, agregando valor a um produto tipicamente de baixo valor agregado.

O domínio da relação entre os parâmetros da síntese, as características microestruturais obtidas e as propriedades elétricas e ópticas do ZnO obtido é de fundamental importância para sua produção e aplicação em células fotovoltaicas. É nesse contexto que se insere este trabalho.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo desta tese é investigar a obtenção de ZnO com propriedades adequadas para o uso em *DSSCs*, utilizando MCOs como *biotemplate* e a produção filmes finos de ZnO biomimético sobre substratos preparados para servirem como cerâmicas coletoras fotovoltaica.

Para alcance do objetivo proposto, é necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

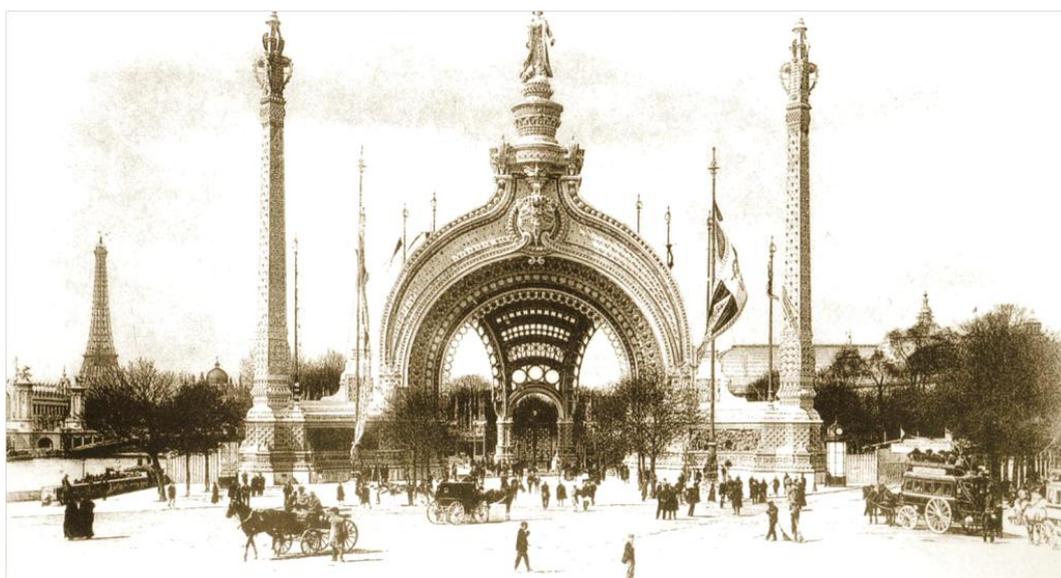
- Caracterizar as MCOs que serão usadas como *biotemplates*;
- Avaliar a influência de parâmetros como tipo de precursores e temperatura de tratamento térmico na síntese dos óxidos de interesse por mimetização das MCOs;
- Caracterizar o material obtido quanto a propriedades de interesse para a aplicação em *DSSCs*;
- Comparar características do ZnO biomimético com de ZnO obtido por precipitação e TiO<sub>2</sub> biomimético;
- Definir uma metodologia para a produção de células solares sobre substrato cerâmico;
- Produzir uma camada fina de ZnO para atuar como ânodo da célula solar;
- Caracterizar as camadas do *DSSC* produzidas neste trabalho.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 BIOMIMÉTICA

O conceito de obter ideias a partir da natureza e implementá-las na tecnologia é conhecido como biomimética e tem tido um interesse particular no desenvolvimento de materiais em escala nanométrica (LAGZIEL-SIMIS *et al.*, 2006). Reis (2003) sugere que a biomimética é um campo muito importante da ciência que estuda como a natureza desenha, processa, monta/desmonta blocos para a fabricação de compósitos mineral/polímeros de alto desempenho (ex.: conchas de moluscos, dentes, ossos, etc.) e/ou materiais macios (cartilagens, peles, tendões) e então tenta transferir estes processos para obter novas moléculas e materiais com propriedades exclusivas para emprego em engenharia.

Engenheiros, cientistas e artistas vêm buscando já a longo tempo inspiração na natureza. Durante o século XIX, a biomimética foi utilizada com propósitos no mínimo estéticos. Um exemplo disto pode ser observado no portão de entrada para a Exposição Mundial que ocorreu em Paris em 1900 (Figura 3.1). O *designer* responsável pelo projeto, René Binet, afirmou que sua inspiração, da composição geral até aos menores detalhes, foi os estudos de Ernst Haeckel sobre radiolárias (BALL, 2001).



**Figura 3.1:** Entrada criada por René Binet para a *World Exposition* ocorrida em Paris, em 1900, inspirada nos desenhos de radiolárias (BALL, 2001).

### **3.1.1 BIOMINERALIZAÇÃO**

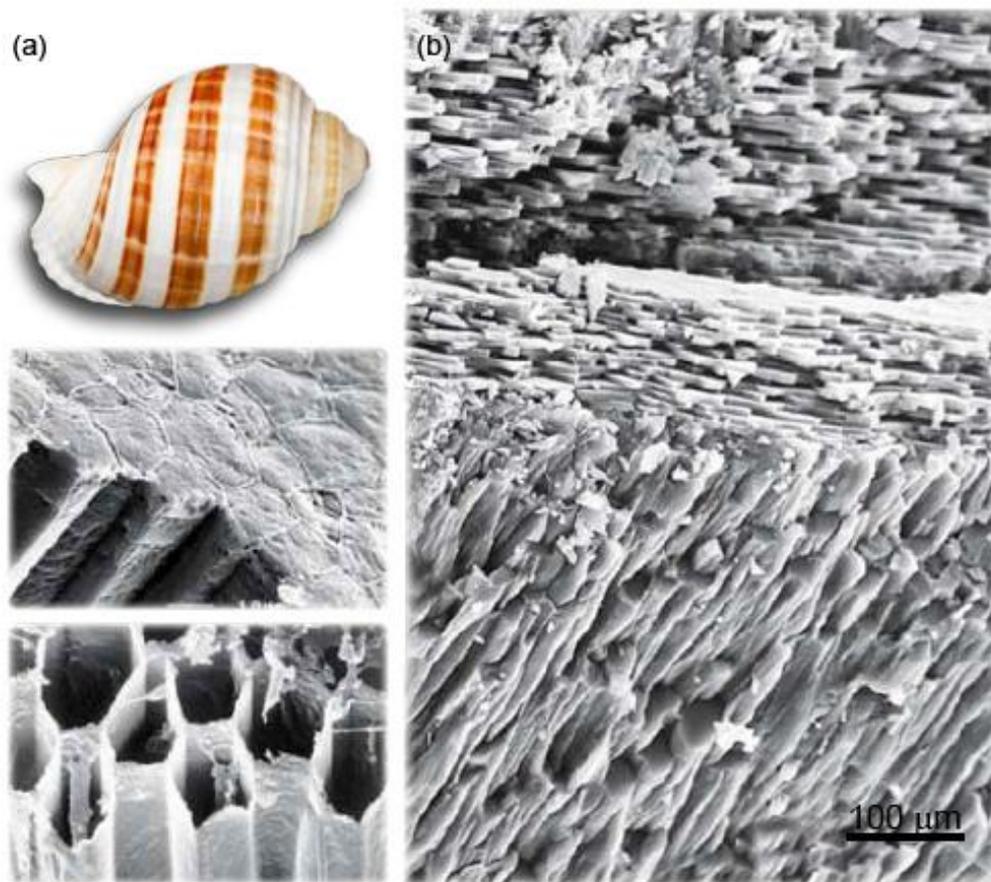
O termo biomineralização define a formação mineral por organismos. Este é um fenômeno amplamente encontrado em várias criaturas, desde micro-organismos até vertebrados. Biominerais são normalmente diferentes em aspectos morfológicos de suas partes inorgânicas assim como em suas propriedades mecânicas, composição e estabilidade química. Isto é uma consequência das diferenças entre os ambientes onde ocorre a precipitação e em particular à presença de uma ordenação nas macromoléculas biológicas que atuam durante o processo de biomineralização (AIZENBERG, 2006).

Os processos de biomineralização são amplamente dominados por macromoléculas, cuja complementaridade com a estrutura da superfície é a base para o reconhecimento do padrão molecular. Esta complementaridade pode resultar tanto no controle do crescimento do cristal e de sua morfologia ou como induzir a nucleação de um cristal. Estas macromoléculas podem estar envolvidas em uma ampla variedade de funções, como adesão na célula, transporte de íons, construção da matriz, nucleação de cristais ou controle de crescimento do cristal (ADDADI; WEINER; GEVA, 2001).

A maioria dos tecidos mineralizados é constituída por materiais cristalinos. Estes materiais cristalinos se formam no interior de organismos, tanto sob condições normais, como patológicas. Quando criados sob condições normais, os cristais inorgânicos são usados pelos organismos para cumprir diferentes funções, sendo a mais comum delas prover rigidez às partes do esqueleto (ADDADI; WEINER; GEVA, 2001).

Funções dos materiais biologicamente mineralizados incluem um esqueleto de suporte nos ossos dos vertebrados ou nas espículas de animais marinhos, proteção de tecidos macios como nas conchas de moluscos, ovos ou carapaças de crustáceos, e para moagem de comida, como nos dentes de muitos vertebrados e invertebrados (ADDADI; WEINER; GEVA, 2001). Ainda que uma ampla variedade de tipos de minerais é usada, a maioria dos esqueletos produzidos por organismos são constituídos das formas estáveis do carbonato de cálcio – calcita e/ou aragonita (AIZENBERG, 2006).

Duas são as principais estratégias utilizadas por organismos para o desenho de seus esqueletos calcíticos. Na primeira estratégia, cristais são usados como agentes enrijecedores em uma matriz orgânica pré-formada. Como resultado, um material compósito, como as conchas de moluscos, é formado (Figura 3.2). Este tipo de estrutura cerâmica é amplamente empregado pelo homem na fabricação de materiais compósitos sintéticos (DOUGLAS, 2003).

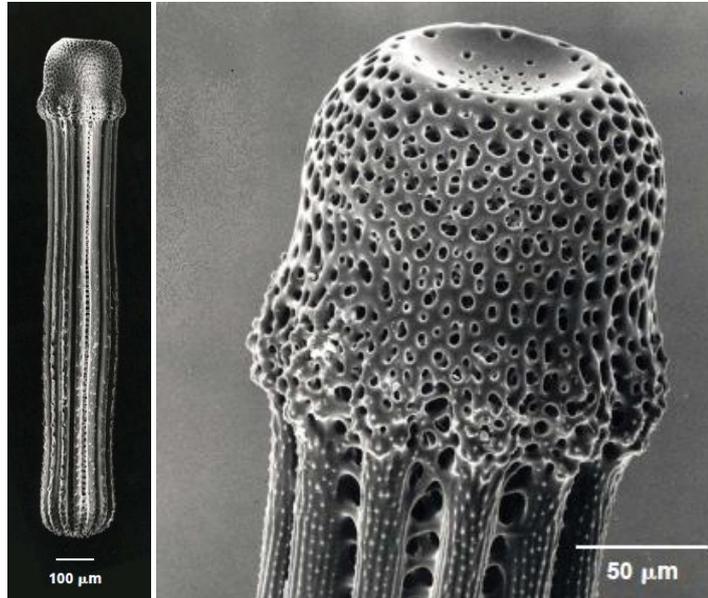


**Figura 3.2: Material cerâmico natural de uma concha de molusco. a) fotografia da concha do molusco inteira. b) microscopia eletrônica de varredura (MEV) da interface entre a camada nacarada (superior) e prismática (inferior) da concha. Com maior ampliação, é possível ver os prismas envoltos com uma camada orgânica (micrografia superior) e a camada orgânica desmineralizada (micrografia inferior) (AIZENBERG, 2006).**

Muitos grupos de organismos utilizam uma estratégia diferente e produzem uma estrutura de compósito de uma única fibra reforçada. Esta tática é usada por organismos que constroem seus esqueletos com um único grande monocristal, como por exemplo, equinodermos, esponjas calcárias, foraminíferos, entre outros (AIZENBERG, 2006).

O conceito básico de combinar um componente rígido com um flexível ainda se aplica, porém neste caso as funções são inversas. Nestes compósitos peculiares, a matriz é um monocristal e as macromoléculas deliberadamente obstruem o monocristal em um plano cristalino específico durante seu crescimento. Este tipo de compósito ainda não foi explorado em materiais sintéticos. Em ambos os casos, tecidos mineralizados são adaptados para funções específicas.

Douglas (2003) estudou a estrutura de natureza aparentemente monocristalina de biominerais como o espinho de ouriço do mar (Figura 3.3). Ele constatou um conteúdo de até 0,05% em peso de macromoléculas orgânicas junto com a parte inorgânica.

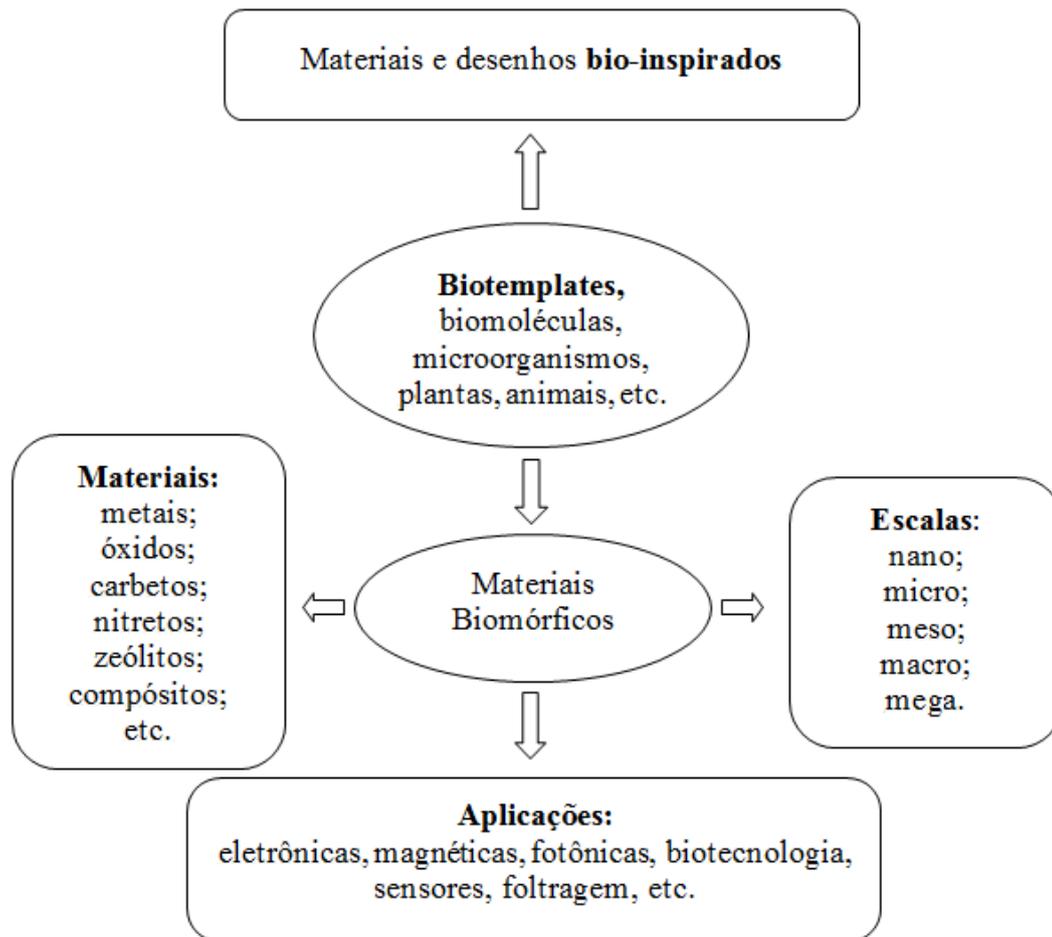


**Figura 3.3:** Micrografias de um monocristal poroso de um espinho de ouriço do mar o qual é composto de macromoléculas orgânicas e  $\text{CaCO}_3$  (calcita) orientada (DOUGLAS, 2003).

### 3.1.2 MATERIAIS BIOMÓRFICOS

A mineralização biomórfica é um assunto multi-disciplinar relacionado à ciência dos materiais, biologia, nanotecnologia, física, entre outras áreas de conhecimento. Nesta técnica, através da aplicação de bioestruturas como *templates* para a mineralização, se produz materiais com morfologias e estruturas que imitam aquelas encontradas em seres vivos. Os produtos, chamados de materiais biomórficos, combinam a geometria natural com a síntese química de materiais.

Comparada com métodos convencionais de produção de materiais, a mineralização biomórfica é fácil, ambientalmente amigável e econômica. Normalmente, a mineralização biomórfica tem poucos requerimentos para equipamentos e é conduzida em condições relativamente brandas. A maioria dos *biotemplates* pode ser obtida em grandes quantidades e com baixos custos, fazendo um uso eficiente de materiais naturais com a capacidade de transformar resíduos em materiais úteis. A Figura 3.4 apresenta os focos da mineralização biomórfica e dos materiais biomórficos (FAN; CHOW; ZHANG, 2009).



**Figura 3.4: Focos da mineralização biomórfica e dos materiais biomórficos (FAN; CHOW; ZHANG, 2009).**

Os *biotemplates* são aplicados em um *range* multi-escalar que vai desde o nano e micrométrico até o macro e megamétrico. *Templates* nanodimensionados incluem biomoléculas (DNA, proteínas, peptídeos, lipídios, etc.), e microorganismos (vírus, bactérias, fungos e leveduras). Suas dimensões nanométricas os tornam *templates* para produzir nanomateriais. Superestruturas destas nanopartículas naturais (isto é, arranjos de partículas virais, arranjos de partículas bacteriológicas, arranjos de biomoléculas) podem servir como esqueleto e direcionar a montagem de nanopartículas inorgânicas pré-determinadas, formando arquiteturas inorgânicas ou nanocompósitos complexos e de alto ordenamento.

Os *templates* acima da escala nanométrica incluem materiais de plantas (fibras de celulose, cascas, folhas, raízes, tecidos de madeira, esponjas marinhas, grãos de pólen, brotos de vagens, MCOs, cogumelos, etc.). Alguns deles possuem estrutura hierárquica de poros e podem ser convertidos em materiais de porosidade multi-escalar. Alguns têm estruturas fotônicas que podem ser convertidas em atrativos materiais funcionais como Au, Ag, TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, possuindo propriedades óticas exclusivas advindas das propriedades óticas das

estruturas dos *templates*. Alguns outros, a despeito de suas formas macroscópicas, possuem aspectos ultra-finos em nanoescala (na superfície e/ou no corpo) que podem levar à formação de delicadas nanoestruturas inorgânicas (FAN; CHOW; ZHANG, 2009).

A mineralização biomórfica pode ser grosseiramente dividida em três tipos de processos: i) convertendo quimicamente os *biotemplates* em materiais biomórficos; ii) fazendo um molde do *template*, utilizando precursores que são convertidos em materiais inorgânicos posteriormente; e iii) montando partículas pré-formadas (usualmente em escala nanométrica), em estruturas ordenadas, utilizando moléculas naturais como blocos construtores ou superestruturas naturais e *scaffolds* como *templates*, via interações como interações eletrostáticas, interações metal-ligante, e interações inter-biomoleculares. Materiais que podem ser desenvolvidos incluem metais, carbetos, óxidos, sulfetos, nitretos e compósitos em geral (FAN; CHOW; ZHANG, 2009).

### 3.1.3 USO DE BIOTEMPLATES NA OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS

Uma maneira de se conseguir obter materiais nanoestruturados é utilizando *biotemplates*, pois estes possuem proteínas capazes de mediar a nanoestruturação do material inorgânico. Recentemente, existem dois avanços-chaves neste campo. Primeiro, o número de *biotemplates* aplicados com sucesso, incluindo estruturas cristalinas tridimensionais. Segundo, a obtenção de mutações localizadas na proteína do *template*, ou a descoberta de peptídeos que exibem sequências de bioreconhecimento para estruturas inorgânicas têm trazido melhorias substanciais na nossa habilidade de controlar a síntese de materiais mediados por proteínas de *biotemplates* (LAGZIEL-SIMIS *et al.*, 2006).

Uma ampla variedade de estruturas biológicas com morfologias complexas vem sendo usada como sofisticados *templates* para o preparo de materiais porosos com estruturas sob medida. Exemplos típicos de *biotemplates* incluem fios de bactérias (DAVIS *et al.*, 1997), placas de esqueletos de equinodermos (MELDRUM; SESHADRI, 2000), MCOs (DONG *et al.*, 2007a; DONG *et al.*, 2007b; YANG; QI; MA, 2002; YANG; QI; MA, 2003; LIU *et al.*, 2004; LIU; WU; DING, 2005; DONG *et al.* 2006; DONG *et al.* 2007c; DONG *et al.* 2007d; SU *et al.*, 2008a; SU *et al.*, 2008b; DONG *et al.*, 2008), asas de insetos (COOK; TIMMS; GÖLTNER-SPICKERMANN, 2003), grãos de pólen (HALL; BOLGER; MANN, 2003), folhas de plantas (VALTCHEV *et al.*, 2003), madeira (SHIN *et al.*, 2004), matrizes de celulose natural como papel filtro, tecido, e algodão (HUANG; KUNITAKE, 2003). Ainda,

redes cristalinas com estruturas hierárquicas foram fabricadas por redução carbotérmica de papel de celulose revestido com titânia (SHIN; WANG; EXARHOS, 2005).

No entanto, a maioria das estruturas porosas fabricadas usando *biotemplates* naturais não exibe uma estrutura totalmente ordenada; muitos deles compreendem apenas perfurações de formas irregulares e são formadas por fibras interconectadas e sem nenhum ordenamento. As únicas exceções são fios de bactérias (DAVIS *et al.*, 1997) e equinodermos (ouriço do mar) (MELDRUM; SESHADRI, 2000). Isto ocorre porque o *template* original (filamentos multicelulares na bactéria e poros nas placas dos equinodermos) possui um ordenamento hexagonal e subsequentemente, as estruturas porosas originadas a partir destes dois *biotemplates* em particular também contêm poros com ordenamento regular (HOA; LU; ZHANG, 2006).

### **3.1.4 USO DE MEMBRANAS DE CASCAS DE OVOS COMO BIOTEMPLATES**

As MCOs são um material semi-permeável de alta área superficial e com uma estrutura composta por fibras interconectadas e entrelaçadas. Estas fibras de material orgânico contêm grupos funcionais do tipo amina, amida e carboxílico em sua superfície. Durante um processo tipo sol-gel, estes grupos podem interagir com o precursor, ancorando as moléculas precursoras à superfície da fibra da membrana, onde pode formar um revestimento através de geleificação (YANG; QI; MA, 2002).

Estas características inspiraram cientistas a utilizar MCOs como um *biotemplate* em um processo sol-gel para obter estruturas fibrosas como as das MCOs compostas por óxidos diversos. Exemplo de materiais sintetizados utilizando este processo são  $ZrO_2$  (YANG; QI; MA, 2003);  $BaCrO_4$  (LIU *et al.*, 2004);  $CaWO_4$  (LIU; WO; DING, 2005);  $TiO_2$  (DONG *et al.*, 2007a; DONG *et al.* 2007e; YANG; QI; MA, 2002),  $SnO_2$  (DONG *et al.*, 2006; DONG *et al.* 2007c);  $ZnO$  (DONG *et al.*; 2007b; DONG *et al.*, 2008),  $Co_3O_4$  e  $PdO$  (DONG *et al.*, 2007d). Nanocompósitos de  $Pd-PdO/TiO_2$  também foram sintetizados utilizando as MCOs (SU *et al.*, 2008c). Outro tipo de nanocompósito já sintetizado foi um nanocompósito híbrido que consiste da própria MCO recoberta com *nanoclusters* de sulfeto de chumbo (SU *et al.* 2008b). Além destes materiais cerâmicos, as MCOs já foram usadas também como *biotemplates* para a síntese de nanotubos de polianilina (GAO *et al.*, 2008).

Em todos os trabalhos, a remoção das membranas é a primeira etapa do processo. O isolamento destas membranas pode ser feito manualmente, ou com o auxílio de uma solução

ácida capaz de remover a parte inorgânica das cascas de ovos. Após remoção das membranas, a rota experimental normalmente segue por uma etapa de imersão das membranas em uma solução contendo os cátions de interesse onde irá ocorrer a geleificação e a consequente formação de um revestimento das fibras das MCOs. Após esta etapa, o material é seco e calcinado. Em comum, os trabalhos que utilizaram MCOs como *biotemplates* para a síntese de óxidos está o êxito na mimetização das estruturas das MCOs a partir da automontagem dos blocos construtores. Os materiais obtidos normalmente apresentam-se nanocristalinos e na forma de estruturas tubulares com 200 a 400 nm de diâmetro, com uma porosidade micrométrica devido à estrutura de fibras entrelaçadas e uma porosidade nas paredes das fibras que frequentemente está na escala nanométrica.

### **3.1.5 SÍNTESE DE ZnO E TiO<sub>2</sub> POR BIOMIMETIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE CASCAS DE OVOS**

No melhor do nosso conhecimento, atualmente existem 3 publicações sobre ZnO sintetizado por mimetização de MCOs, sendo todas as publicações de mesmo autor principal (DONG *et al.*, 2007b; DONG *et al.*, 2007d; DONG *et al.*, 2008). Em todas estas publicações, foi utilizado uma solução 0,5M de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em etanol, avaliando-se principalmente a influência da temperatura de calcinação no ZnO formado. O tempo de imersão das MCOs variou entre 13 e 15 horas e as estruturas das MCOs puderam ser replicadas com algumas variações em sua textura de acordo com algumas variáveis do processo como temperatura de calcinação ou pH.

Já a obtenção de TiO<sub>2</sub> com o emprego de MCOs como *biotemplates*, foi descrita em outras 4 publicações (DONG *et al.*, 2007a; YANG; QI; MA, 2002; DONG *et al.*, 2007e; SU *et al.*, 2008c). O procedimento sempre envolveu, primeiramente, a remoção das MCOs da parte inorgânica (CaCO<sub>3</sub>) e posteriormente a imersão das membranas na solução precursora. Normalmente, a literatura descreve as MCOs como 2 membranas: membrana interna (MI) e membrana externa (ME). O método de remoção das membranas pode influenciar no tipo de membrana que se obtém, se MI ou ME.

Em um dos artigos sobre síntese de TiO<sub>2</sub> biomimético (YANG; QI; MA, 2002), a membrana externa (ME) foi utilizada isoladamente por meio de um processo envolvendo 3 etapas: i) remoção manual das MIs. ii) imersão do material restante (ME e material inorgânico) em uma solução de HCl para a dissolução da parte inorgânica. iii) remoção com o uso de uma pinça das MEs sobrenadantes na solução ácida. Com este procedimento, as MEs

são isoladas. Nas outras publicações sobre o tema, (DONG *et al.*, 2007a; DONG *et al.*, 2007e; SU *et al.*, 2008c), as membranas utilizadas foram as retiradas manualmente, sendo que provavelmente deve ter-se usado as membranas internas.

Nestes trabalhos, a solução precursora é a solução que irá fornecer os íons de Ti e as condições da síntese. Yang *et al.* (2002) utilizaram como fonte de Ti uma solução de 10% em volume de TBT (titânio-tetra-n-butil) em 2-propanol. Já nos outros trabalhos (DONG *et al.*, 2007a; DONG *et al.*, 2007e; SU *et al.*, 2008c) a solução precursora foi TiCl<sub>4</sub> em solução aquosa. No artigo de Su *et al.* (2008), foi descrita a fabricação das estruturas de TiO<sub>2</sub> com *nanoclusters* de Pd-PdO localizados internamente nas fibras de TiO<sub>2</sub> fazendo previamente a imersão das MCOs em uma solução de PdCl<sub>2</sub>. Os tempos de imersão usados são de 4 a 13 horas. Após o período de imersão na solução precursora as membranas são retiradas e secas para depois serem calcinadas preferencialmente em temperaturas acima de 550°C para que reste apenas o material inorgânico formado durante a síntese.

### 3.1.6 CASCAS DE OVOS E SUAS MEMBRANAS

As cascas de ovos de aves são constituídas de uma matriz orgânica (3,5% em peso) que compreende as membranas e alguns constituintes incrustados em uma camada de carbonato de cálcio (95%) na forma de calcita. A casca de ovo de ovos de galinhas é uma biocerâmica porosa natural, resultante de uma deposição sequencial de diferentes camadas dentro dos segmentos do oviduto durante um período pré-determinado. Esta é uma estrutura perfeitamente ordenada com uma organização policristalina através da casca calcificada, descrita em muitas revisões (NYS *et al.*, 2004; WU *et al.*, 1995; GAUTRON; NYS, 2007).

As membranas são duas (chamadas de membrana interna - MI e membrana externa - ME) e constituem a fundação da casca (HUNTON, 2005; WU *et al.*, 1995). Estas membranas orgânicas contêm colágeno dos tipos I, V e X, e glicosaminoglicanos (DENNIS *et al.*, 2000) e são estáveis em meio aquoso e alcoólico e sofrem pirólise quando aquecidas.

Segundo Nys e Gautron (2007), estruturalmente falando, de dentro para fora são seis camadas que são observadas formando a casca do ovo. A membrana mais interna tem cerca de 20 µm e está em contato direto com o albúmen. A membrana externa possui cerca de 50 µm e é localizada entre a membrana interna e a parte calcificada. A camada mamilar ou cone mamilar de cerca de 70 µm de espessura é a que contém os conjuntos de reserva de cálcio e é onde a parte inorgânica de CaCO<sub>3</sub> é aderida. A seguir, vem a camada palisade que é

constituída de grãos colunares de  $\text{CaCO}_3$ . Esta camada é a mais espessa da casca de ovo, medindo cerca de 200  $\mu\text{m}$  de espessura. Por fim, vem a cutícula ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ), uma última camada externa sobre a casca do ovo propriamente dita que contém a maior parte dos pigmentos do ovo. Na parte interna da cutícula, ainda pode-se observar uma camada de cristais de hidroxiapatita.

Portanto, as MCOs são um material orgânico fibroso composto principalmente por proteínas que controlam reações bioquímicas que determinam o crescimento da estrutura física da parte inorgânica da casca de ovo. A estrutura das MCOs em conjunto com a porosidade encontrada na parte inorgânica das cascas serve como um órgão para a troca gasosa (PAGANELLI, 1991). Figura 3.5 ilustra as camadas formadoras das cascas de ovos.

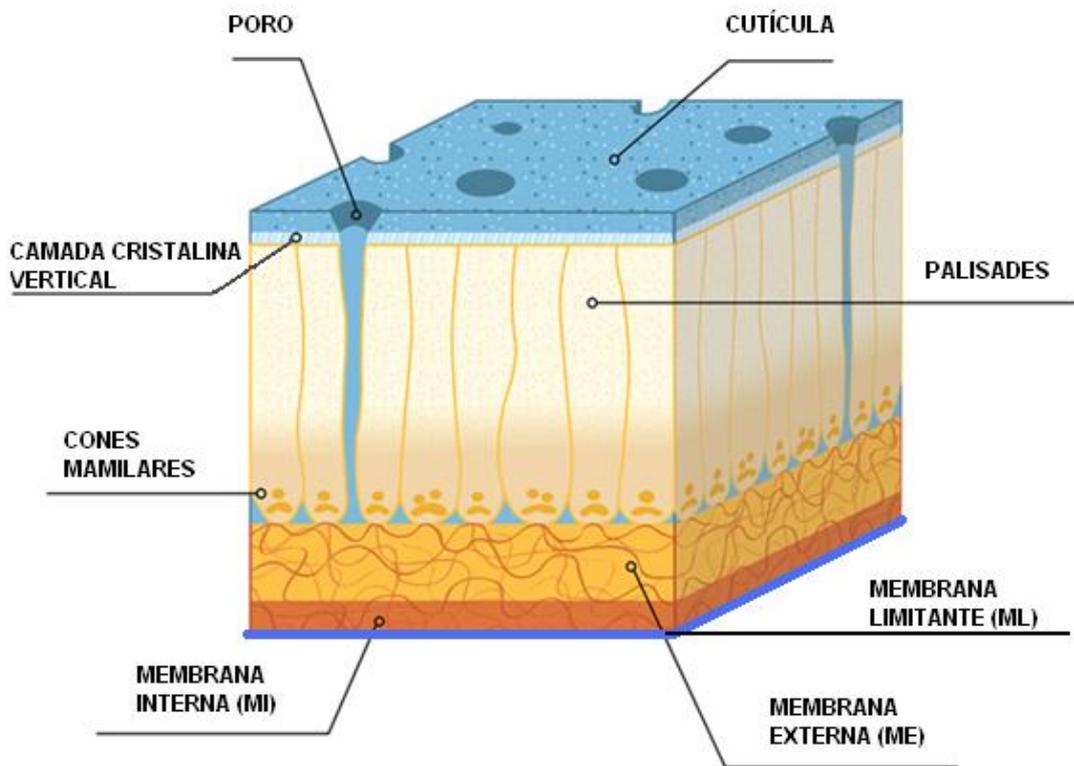
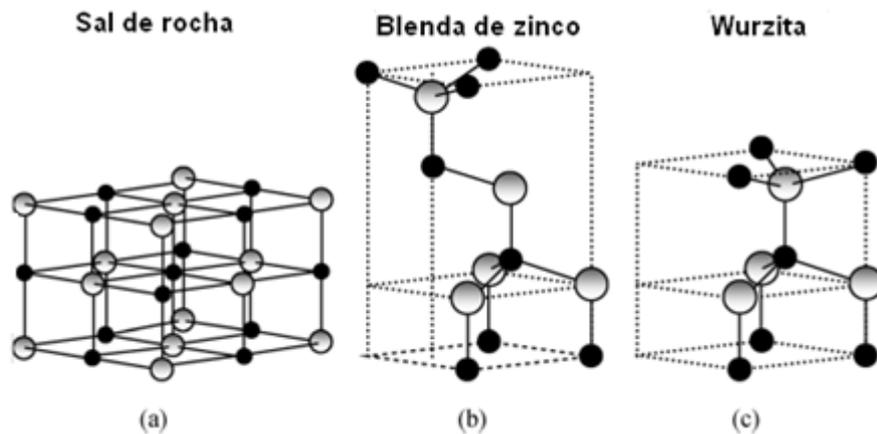


Figura 3.5: Esquema mostrando a estrutura de uma casca de ovo (adaptado de MAXWELL, 2012).

### 3.2 ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O ZnO é um material semicondutor da família II-VI. A diferença de eletronegatividades entre o zinco e oxigênio produz um alto grau de ionicidade na sua ligação, o convertendo em uns dos compostos mais iônicos desta família. Bastante conhecido como um semicondutor tipo *n*, o ZnO possui um *band gap* direto bastante grande (3,37 eV) e grande energia de excitação em temperatura ambiente (60 meV) (ARYA *et al.*, 2012). As estruturas

crystalinas do ZnO são a wurzita, blenda de zinco e sal de rocha (Figura 3.6) (IZYUMSKAYA *et al.*, 2007). No entanto a temperatura e pressão ambiente ZnO cristaliza normalmente na estrutura de wurzita com uma rede hexagonal que possui duas sub-redes interconectadas de  $Zn^{2+}$  e  $O^{2-}$ , com o íon de zinco cercado por íons de oxigênio em forma tetraédrica e vice-versa. Esta coordenação tetraedral dá origem a uma simetria polar ao longo do eixo hexagonal, o que é responsável por muitas das propriedades físicas e químicas do ZnO, incluindo piezoelectricidade e polarização espontânea. A estrutura do ZnO é fator chave no crescimento do cristal e na geração de defeitos. A variação nas propriedades elétricas como a condutividade é ditada pela presença de vacâncias de oxigênio, zinco intersticial, impurezas de hidrogênio e outros defeitos pontuais tipo doadores. Além disso, a região perto da superfície do ZnO pode ser altamente condutora devido a doadores e à grande densidade de elétrons (ARYA *et al.*, 2012).



**Figura 3.6: Representação das diferentes estruturas cristalinas do ZnO. (a) sal de rocha cúbico. (b) blenda de zinco cúbico. (c) wurzita hexagonal. Esferas cinzas e pretas representam átomos de Zn e O respectivamente (adaptado de IZYUMSKAYA, 2007).**

A estrutura de wurzita (mais comum) pertence ao grupo espacial  $P63mc(C46v)$  e pode ser descrita como uma combinação alternada de planos de átomos de oxigênio e de planos de átomos de zinco montados ao longo do eixo  $c$ , com um deslocamento entre eles de  $0,38c$ , sendo  $c$  seu parâmetro de rede na direção vertical. Os valores dos parâmetros de rede para dito material, em condições normais de pressão e temperatura, variam entre  $3,2475 \text{ \AA}$  e  $3,2501 \text{ \AA}$  para  $a$  e  $5,2042 \text{ \AA}$  e  $5,2075 \text{ \AA}$  para  $c$  (IZYUMSKAYA *et al.*, 2007).

Do ponto de vista tecnológico, o ZnO é um importante material multifuncional com aplicações como material eletrônico transparente, janelas inteligentes, aparelhos piezelétricos, lasers UV, fotodetectores UV, sensores de gás, sensores químicos, biosensores e células solares sensibilizadas por corante (*DSSCs*). Adicionalmente, as propriedades ferromagnéticas

no ZnO dopado com metais terras raras mostram potencial para mecanismos spintrônicos. Além disso, devido à sua biocompatibilidade além das suas propriedades antibacterianas, ZnO tem sido utilizado em uma variedade de aplicações, tais como *drug-delivery*, tratamento de câncer, produtos médicos, bloqueadores solares, loções para a pele, etc.. Sua excelente habilidade de comunicação eletrônica, e estabilidade química com alto ponto isoelétrico (aproximadamente 9) faz do ZnO uma matriz atrativa para aplicações em biosensores. Além disso, as características do ZnO podem ser modificadas através da funcionalização química de sua superfície (ARYA *et al.*, 2012).

### 3.2.1 MÉTODOS DE SÍNTESE DE ZnO

Até hoje, muitos métodos vem sendo usados para a fabricação de ZnO. Exemplos são, deposição química a vapor (CVD), evaporação térmica, *sputtering*, *spray pyrolysis*, *freeze-drying* e hidrotermal. No entanto, condições rigorosas e procedimentos complicados restringem drasticamente a aplicação em larga escala para a indústria. Por outro lado, as rotas químicas vêm provando ser uma promissora opção por sua simplicidade, rapidez e recursos mais baratos. Os principais métodos são a síntese hidrotérmica, sol-gel e crescimento em micro-emulsão. Enquanto isso, vem crescendo rapidamente o número de reportes de várias morfologias do ZnO como bastões, fios, microesferas ocas, torres, sinos, nozes e flores (XIE *et al.*, 2011). É bem aceito que a formação do cristal em solução pode ser dividida em dois estágios: ocorre a nucleação do cristal seguida do crescimento do cristal a partir do núcleo. Portanto as taxas de nucleação e crescimento são responsáveis pela formação do ZnO com diferentes morfologias.

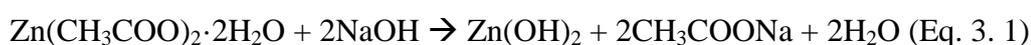
### 3.2.2 PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO POR ROTAS QUÍMICAS

Existem diversas publicações sobre a síntese de nanopartículas de ZnO por meio de soluções à temperatura ambiente. A síntese destas partículas é principalmente baseada na hidrólise alcoólica dos precursores de zinco, métodos hidrotérmicos, e rotas eletroquímicas. Entre estas técnicas, a rota por hidrólise é bastante atrativa devido à sua facilidade de preparo e controle da morfologia das partículas pelo controle das reações de hidrólise e condensação.

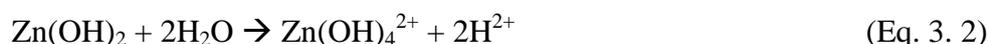
Spanhel e Anderson (1991) explicaram a síntese de nanocristais de ZnO utilizando acetato de zinco e etanol como precursores com um aparato de destilação. Eles obtiveram uma alta concentração de cristais coloidais no range de 3,5 a 5,5 nm. Hossain, *et al.* (2005), com

modificações desta técnica obteve nanocintos de 700  $\mu\text{m}$  de comprimento com auxílio da técnica de refluxo. Muitas pesquisas envolveram o uso de um agente encapsulante como PVP (polivinilpiridina), PEG (polietilenoglicol), etc. para impedir a aglomeração das partículas e obter nanopartículas com tamanhos menores que 5 nm (RANI *et al.*, 2008).

O crescimento do ZnO a partir do acetato de zinco dihidratado como precursor para um processo sol-gel, geralmente ocorre em 4 estágios: a solvatação, hidrólise, polimerização e transformação em ZnO. O acetato de zinco dihidratado é primeiramente solvatado no metanol e então hidrolisado, considerado como a remoção dos íons intercalados de acetato e resultando num gel coloidal de hidróxido de zinco (Eq. 3. 1).



O tamanho e a atividade do solvente têm obviamente influência no processo de reação e produto. Metanol tem tamanho pequeno e grupos  $-\text{OH}$  e  $-\text{OCH}_3$  mais ativos. Metanol pode reagir mais facilmente para formar um polímero precursor com alto grau de polimerização, o que é necessário para converter o sol em gel. Este hidróxido de zinco se divide no cátion  $\text{Zn}^{2+}$  e o ânion  $\text{OH}^-$  de acordo com as reações (Eq. 3. 2) e seguida pela polimerização do complexo hidroxilado para formar pontes Zn-O-Zn e finalmente transformar em ZnO (Eq. 3. 3) (RANI *et al.*, 2008).



Quando a concentração de  $\text{OH}^-$  é baixa, isto é, o pH é baixo, o crescimento das partículas de ZnO não ocorre devido à falta de formação de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  na solução. No entanto, no método sol-gel, existe um pH limite acima do qual a nanoestrutura pode ser formada. No estudo de Rani *et al.*, 2008, a solução com  $\text{pH} < 7$  tinha concentração de grupos  $\text{OH}^-$  insuficiente para sintetizar ZnO. Sendo que o pH controla a taxa de formação de ZnO, isto afeta o tamanho e o sua forma de combinação para a chegada a um estado estável. Como os núcleos recém formados na solução são instáveis, existe a tendência de crescer em partículas grandes. Os maiores tamanho de domínio cristalinos observados foi em pH 9. Aumentos maiores na concentração de  $\text{OH}^-$  a partir deste ponto, reduz o tamanho de domínio cristalino do ZnO. Presume-se que isto ocorra devido à dissolução de ZnO (reação reversa da Eq. 3. 3), quando o ZnO reage com o  $\text{OH}^-$  a dissolução do ZnO ocorre.

### 3.2.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO POR COMBUSTÃO

Perraud *et al.* (2012) investigaram a produção de ZnO por métodos de combustão. Como descrito anteriormente, este método envolve uma reação exotérmica entre sólidos, líquidos, líquidos/sólidos ou gás/sólidos. O processo pode ser dividido em dois estágios, a iniciação da reação e então, dependendo das condições experimentais, a propagação da onda de combustão ao longo do compacto. Em um tempo muito curto se obtém a total conversão dos reagentes em produtos. Este método possui muitas vantagens potenciais como baixo custo de processamento, alta eficiência energética e alta taxa de produção. Devido à alta exotermicidade, a síntese direta de ZnO a partir de Zn e O<sub>2</sub> não permite um controle de porosidade do produto final pois a reação é demasiada explosiva ( $\Delta_f H \text{ ZnO} = -348 \text{ kJmol}^{-1}$ ). Alguns estudos descrevem a síntese por combustão de ZnO usando glicina e nitrato de zinco como reagentes e obtendo ZnO com controlada morfologia. Outros estudos mencionam o uso de Zn e NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> como reagentes.

Perraud *et al.* (2012), sintetizou primeiramente monólitos compactos de ZnS a partir de Zn e S (ZnS  $\Delta_f H = -189 \text{ kJmol}^{-1}$ ) e convertendo este em ZnO com um subsequente tratamento térmico e ar, foi verificado que ZnS se torna ZnO quando aquecido em atmosfera oxidante entre 577 °C e 770 °C com um pico exotérmico em 738 °C e uma perda de massa de 15%.

Resultados experimentais de absorvância mostraram um salto de absorvância na região do azul dependendo da morfologia e tamanho de partícula do ZnO sendo que este salto azul aumenta conforme diminui o tamanho de partícula de ZnO. O salto de absorção ocorreu com um deslocamento para o azul de cerca de 10 nm para estruturas ovais em comparação com as estruturas tipo flor.

### 3.2.4 PREPARAÇÃO DE FILMES DE ZnO

Filmes de ZnO nanocristalino derivado de sol-gel: Assim como para o TiO<sub>2</sub>, um método tradicional de sintetizar nanopartículas de ZnO é o sol-gel. Neste caso, utilizam-se normalmente soluções de etanol e precursores de hidróxido de lítio e acetato de zinco. O sol resultante contém nanopartículas com um tamanho médio acima de 10 nm. Para a formação de filmes finos, um processo posterior, (comumente *spin coating* ou *dip coating*) é realizado com o sol. Durante este processo, o sol líquido é convertido em um gel e posteriormente, através de secagem e aquecimento se obtém uma estrutura porosa na forma de filme.

O método conhecido como *doctor blade* é também frequentemente adotado para a preparação de um filme nanocristalino de ZnO. Neste método, Triton X-100 (1% em volume) é convencionalmente adicionado ao sol para facilitar a formação do filme. Os resíduos orgânicos são então removidos por um subsequente tratamento térmico, tipicamente em temperaturas entre 300 e 400°C (ZHANG *et al.* 2009).

Deposição de filmes por *Spray* Eletrostático: O princípio básico do ESD (*Electrostatic Spray Deposition*) é a geração de um aerosol usando solventes orgânicos que contém precursores inorgânicos ou organometálicos sob a influência de uma alta voltagem. Um aerosol é definido como uma dispersão de partículas sólidas ou gotículas em um ambiente gasoso. O precursor líquido é bombeado através de uma agulha metálica com o objetivo de obter um aerosol de gotas de tamanho micrométrico. Usualmente, uma gota esférica é formada na ponta da agulha, mas se uma alta tensão (tipicamente 6 – 15 kV) é aplicada entre a agulha e o substrato aterrado, esta gota na ponta da agulha se transforma em uma forma cônica e desprende-se formando um *spray* de gotas altamente carregadas. As gotas eletricamente carregadas são atraídas pelo substrato aterrado e aquecido, como resultado da diferença de potencial aplicada. Consequentemente, as gotas chocam-se com o substrato onde perdem a sua carga. Depois de uma completa evaporação do solvente, resta uma fina camada constituída pelo produto inorgânico sobre o substrato (ZHANG *et al.* 2009). As vantagens da técnica ESD são:

- i. A grande variedade de morfologias adaptadas para filmes;
- ii. A possibilidade de controlar quimicamente a composição dos revestimentos;
- iii. A alta eficiência de deposição, desde que o campo elétrico direcione as gotas carregadas diretamente ao substrato.

Deposição eletroquímica: A deposição eletroquímica é uma rota simples e de baixo custo para a preparação de filmes nanoporosos com grande área superficial. A vantagem deste método é que a orientação do crescimento, morfologia e espessura do filme podem ser modestamente controladas pelo ajuste dos parâmetros de deposição (voltagem, densidade de corrente, temperatura, etc.).

Um típico processo de deposição eletroquímica é descrito por XI *et al.*,(2008). Neste trabalho, é utilizado um sistema com dois eletrodos, uma placa de Zn como ânodo, e vidro revestido com óxido de estanho-índio (ITO) como o cátodo. O eletrólito continha 0,04M de nitrato de zinco e 0,04M de hexametilteramina (HTM) em um solvente formado por uma

mistura de água destilada e etanol na proporção 1:1. O HMT foi utilizado como um tampão, mantendo o pH por volta de 6. O etanol age como agente molhador para melhorar a uniformidade da espessura e a cobertura da superfície. A deposição foi conduzida a 40°C em um banho de água com uma voltagem de 0,5-0,7 V. Foi demonstrado que no caso de uma voltagem de apenas 0,5 V, os filmes obtidos apresentaram uma morfologia tipo folhas e, com maiores voltagens, observaram-se partículas policristalinas na forma de *pellet* com tamanho de cerca de 250 nm de diâmetro (20-30 nm de domínio cristalino). Estas partículas são interconectadas com poros de tamanhos de 500 nm até 2 µm. Outras voltagens aplicadas produzem filmes com estruturas porosas mais irregulares. A espessura do filme depositado é correlacionada à voltagem e ao tempo de deposição. Tipicamente uma espessura de 2,6 µm pode ser obtida com 0,5 V por 30 min., 2,4 µm com 0,7 V por 20 min. e 3,4 µm com 0,7 V por 30 min. A temperatura do banho de água também mostra uma influência na estrutura do filme. Um aumento de temperatura para 70°C resulta em um filme com uma estrutura compacta menos porosa.

Na deposição eletroquímica, a taxa de nucleação pode afetar significativamente a estrutura do filme, especialmente em termos de porosidade. Através do uso de um surfactante para mediar a nucleação, pode-se obter filmes de ZnO mais porosos. Poli vinil porrolidona (PVP) foi descrito como um eficiente surfactante combinado com a deposição eletroquímica para a produção de filmes de ZnO com boas eficiências fotovoltaicas. Foi demonstrado que os filmes possuem estrutura de grãos cristalinos interconectados.

O tamanho de grão e conseqüentemente a morfologia da superfície dos filmes de ZnO podem ser fortemente influenciadas pela concentração de PVP. Aumentando a concentração de PVP resulta em uma diminuição do tamanho de grão. Tipicamente, quando a concentração é de 4 g/L, o tamanho de grão foi reduzido a 20-40 nm. No entanto, nenhum filme de ZnO pode ser formado se a concentração for maior de 6 g/L. As *DSSCs* formadas com filmes sintetizados por este método obtiveram uma eficiência extremamente alta de 5,08% sob 53 mW/cm<sup>2</sup> de iluminação, enquanto o fotoeletrodo consistia de um filme nanoporoso ZnO de cerca de 8 µm de espessura sobre um filme nanocristalino compacto de 200 nm de espessura.

Deposição por banho químico: Deposição por banho químico ou *CBD* (do inglês *chemical bath deposition*), foi desenvolvida para produzir filmes cerâmicos a partir de soluções aquosas em baixas temperaturas pela pirólise de camadas de hidróxidos metálicos. Esta técnica tem também sido usada para a fabricação de filmes nanoporosos de ZnO. Um processo típico de fabricação por *CBD* segue os seguintes passos (ZHANG *et al.*, 2009):

- i. A formação de uma camada básica de acetato de zinco (LBZA) (*layered basic zinc acetate*),  $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , pela hidrólise do acetato de zinco dihidratado em metanol;
- ii. A deposição do filme LBZA no substrato a 60°C através de nucleação heterogênea;
- iii. Tratamento térmico em temperatura acima de 150°C para transformar o filme LBZA em ZnO cristalino.

Um método similar também já foi realizado para a formação de filme de ZnO nanoporoso através de uma camada de carbonato hidróxido de zinco (LHZC) (*layered hydroxide zinc carbonate*), utilizando uma solução de nitrato de zinco hexahidratado e uréia em água (HOSINO *et al.*, 2005). Filmes sintetizados através deste método mostraram uma morfologia tipo ninhos e uma estrutura porosa. Estudos mais detalhados apontaram que filmes fabricados por CBD são compostos de grãos em forma de folhas com cristalitos de ZnO de aproximadamente 11 nm, poros de aproximadamente 12 nm, e áreas superficiais de cerca de 25 m<sup>2</sup>/g (ZHANG *et al.* 2009).

### **3.2.5 SÍNTESE DE ZnO COM O USO DE MEMBRANAS DE CASCAS DE OVOS COMO BIOTEMPLATE**

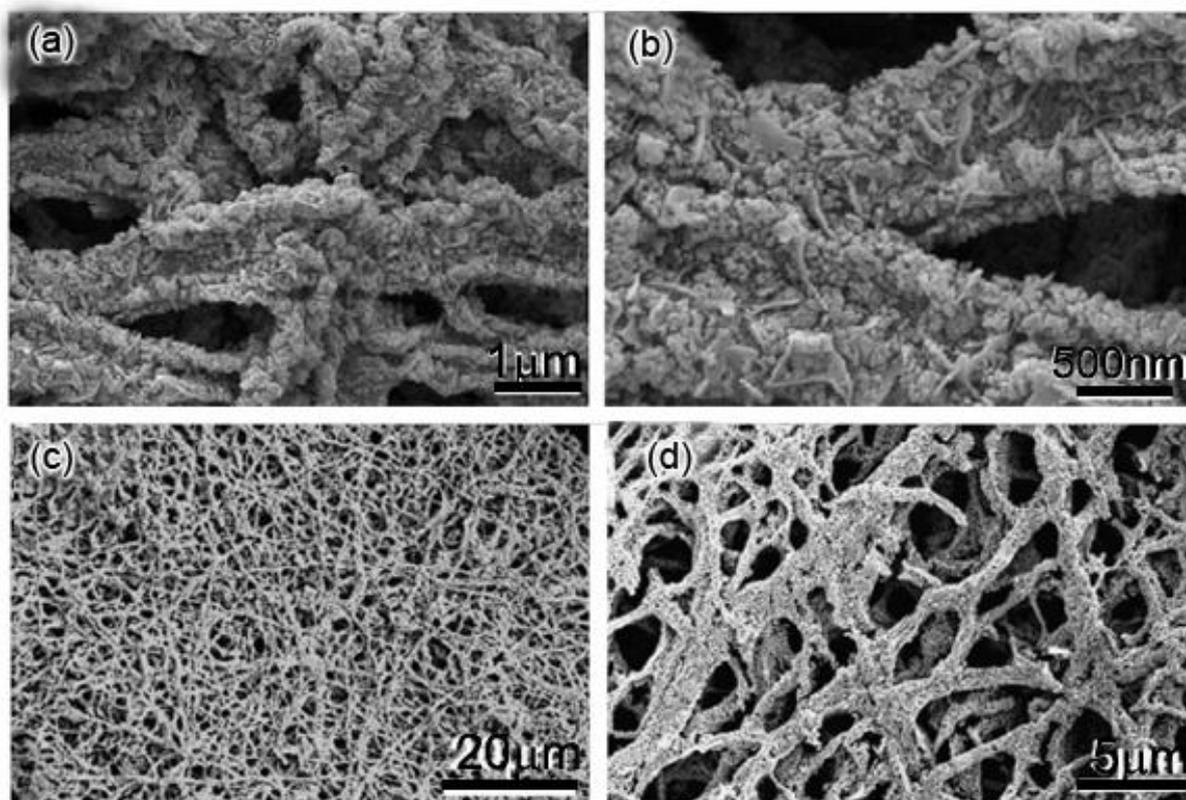
Assim como o TiO<sub>2</sub>, o preparo de ZnO utilizando MCOs como um *biotemplate* foi estudado em poucos trabalhos anteriores. No caso particular do ZnO, todos os trabalhos encontrados sobre esta síntese utilizaram como precursor fonte de Zn, o nitrato de zinco. Em sua primeira publicação sobre a síntese de ZnO por biomimetização de MCOs, Dong *et al.* (2007b) imergiu as MCOs em uma solução de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em etanol por 13 horas. Depois secou a temperatura ambiente por mais 10 horas e calcinou a 400, 550 e 700°C por 1,5 hora. As caracterizações feitas em ATG e ATD revelaram que as membranas começam a pirolisar em 200°C e são absolutamente queimadas a 550°C enquanto que membranas impregnadas com a solução precursora, a partir de 550°C possuem uma massa residual constante de 17,9% (massa) de material inorgânico.

Dong *et al.* (2007b) concluíram que a perda de massa entre 200 e 350°C pode ser resultado da carbonização da MCO orgânica, e que até 550°C ocorreu a queima dos produtos desta carbonização. As curvas de ATD mostraram dois picos a 357 e 531°C com um intervalo de cerca de 100°C, os quais devem representar as decomposições do Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e MCO,

respectivamente. Com análises de DRX, e baseado nas análises de ATG e ATD, concluiu-se que a 550°C todos os picos de difração são atribuídos à zinicita (SG: P63mc, JCPDS 36-1451), e o alargamento destes picos implicam em um tamanho pequeno de nanocristais.

Através de análises de MEV, pôde-se observar a microestrutura biomórfica do ZnO calcinado a 550°C apresentando a estrutura de fibras entrelaçadas como as da MCO. Com maiores aumentos foi constatado que o diâmetro das fibras ficou entre 0,2 e 1,5 µm. As amostras calcinadas a 400 e 700°C também apresentaram a mesma estrutura, porém como os cristalitos crescem com o incremento na temperatura, a superfície das fibras de ZnO queimadas em temperaturas mais altas aparecem mais grosseiras em virtude do grande tamanho das partículas. Nas imagens de MEV se pôde observar que as fibras de ZnO consistem de canais semi-fechados os quais são provavelmente formados devido à nucleação dos nanocristais ao longo das fibras da membrana em solução e a subsequente remoção do *template*. Em uma fibra de cerca de 200 nm de diâmetro, analisada em MET, pode-se verificar a estrutura porosa uniforme constituída de nanocristais. Pela imagem de MET, verificou-se para a amostra queimada a 550°C, nanocristais de aproximadamente 4,5 nm e microporos de cerca de 1 nm entre os conjuntos de nanocristais da amostra.

Em outra publicação sobre a síntese de ZnO com MCOs como *biotemplate*, Dong *et al.* (2008) prepararam amostras utilizando a mesma metodologia anteriormente descrita e analisaram a evolução térmica, fases formadas, morfologia e distribuição de poros de amostras calcinadas em 3 temperaturas (450, 550 e 700°C) e dois pHs (2 e 5). Neste trabalho é utilizada uma solução de 0,5M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em etanol. As análises de DRX mostraram que membranas híbridas, que foram impregnadas com a solução de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mas não foram calcinadas, mantiveram-se amorfas sendo parcialmente cristalinas na temperatura de 450°C na estrutura de zinicita. Estimando-se tamanhos de domínios cristalinos pelos alargamentos dos picos de difração e baseando-se na formula de Scherrer, obtiveram os valores de 3,5 e 5,5 nm de diâmetro de cristalitos para as amostras tratadas a 450 e 550°C respectivamente. Neste trabalho, os autores ainda reforçam que a estrutura de fibras entrelaçadas da MCO natural, foi preservada e que as fibras de ZnO tem entre 0,2 e 1,5 µm de diâmetro. Com uma amostra preparada em pH 5 e tratada termicamente a 550°C, obtiveram uma morfologia semelhante das preparadas em pH 2 porém com alguns flocos encravados na superfície das fibras. A Figura 3.7 mostra a morfologia das membranas obtidas em pH 5 e pH 2.



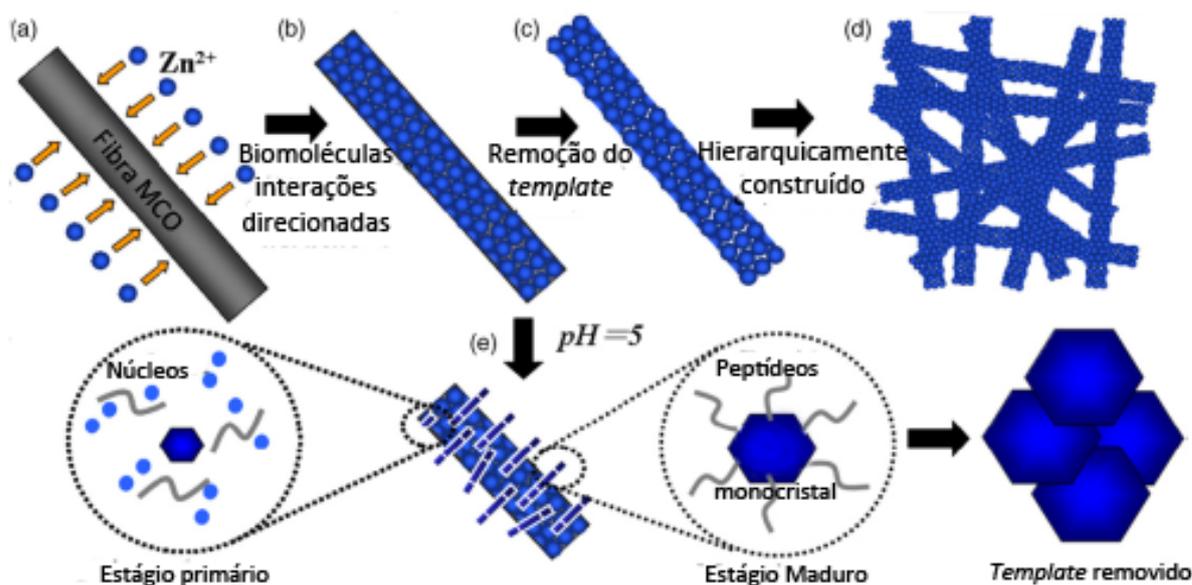
**Figura 3.7:** Imagens de MEV do ZnO calcinado a 550°C. (a) panorama da estrutura hierárquica de fibras entrelaçadas obtidas em pH 5. (b) maior magnificação da imagem a. (c) Morfologia da estrutura obtida em pH 2. (d) maior magnificação da imagem c ( DONG *et al.*, 2008).

Os resultados de FTIR de Dong *et al.* (2008) comprovaram a captura dos íons de Zn pela membrana após a imersão desta na solução precursora, e a amostra calcinada a 450°C apresentou diferenças no espectrograma com relação às amostras queimadas a 550 e 700°C que foram atribuídas aos produtos da carbonização da membrana.

Como se sabe, as MCOs não são mineralizadas e são constituídas de uma matriz baseada em colágeno dos tipos I, V e X, que está localizada no centro de cada fibra, coberta com uma camada de glicoproteína. Neste sentido, as macromoléculas de glicoproteína devem agir como espécies solúveis para dirigir as reações nas fibras da MCO durante a imersão na solução, além de predefinir a nucleação, crescimento e montagem dos nanocristalitos de ZnO em uma nanoarquitetura hierárquica. Esta camada das fibras das MCOs que contém lisozima é propensa a dissociar na solução impregnante diferentemente do núcleo colagenoso. Além do mais, lisozima é um tipo de proteína instável em pHs pouco ácidos. Portanto, a morfologia do material obtido tem uma inerente associação com o pH da solução impregnante. Esta camada de lisozima pode existir em  $\text{pH} < 2,5$ , enquanto a manta de proteína pode dissociar-se

intensamente em pH 5. Aqui, a lisozima é parcialmente ativada em pH = 2 e interage com os íons de zinco. Os precursores inorgânicos de Zn podem fazer ligações cruzadas e polimerizar para formar complexos mesoscopicamente ordenados devido ao comportamento de auto-montagem dos grupos hidrofílicos da glicoproteína.

A lisozima é propensa a dissociar-se na solução precursora, ao contrário do núcleo colagenoso. A dissociação e desintegração do revestimento das fibras podem levar estas cadeias peptidoglicanicas a interagirem com o núcleo inicial de óxido de zinco. A face (0001) tem menor energia de superfície e o peptídeo pode controlar o crescimento do cristal por permitir acumulação de átomos na face (0001). A formação de filmes de ZnO hexagonal biomórfico pode ser atribuída à função surfactante das biomacromoléculas das MCOs. Uma característica especial deste processo é que estruturas inorgânicas são replicadas em montagens auto-organizadas, e então o *biotemplate*, provê tanto os grupos químicos responsáveis pelas reações como o substrato físico (DONG *et al.*, 2008). A Figura 3.8 mostra como devem ocorrer as interações entre as fibras da MCO e o precursor de Zn.



**Figura 3.8:** Ilustração esquemática do processo de imitação dirigida a síntese de ZnO hierárquico: (a) as interações entre os íons de zinco e a fibra de MCO; (b) A montagem dirigida pelas biomoléculas MCO em um pH = 2. (c) a formação das fibras porosas de ZnO depois da remoção da MCO; (d) a construção de estruturas hierárquicas; (e) os flocos encrustados nas fibras preparadas em pH 5. Inserções em (e) mostram o estágio inicial, estágio de maturação, e o processo depois da remoção do MCO, respectivamente (DONG *et al.*, 2008).

Ainda no trabalho de Dong et al. (2008), isotermas realizadas na amostra elaborada em pH = 2 e tratadas termicamente a 550°C foram relacionadas como tipo IV da classificação Brunauer, significando que possui uma estrutura mesoporosa. A distribuição de tamanhos de

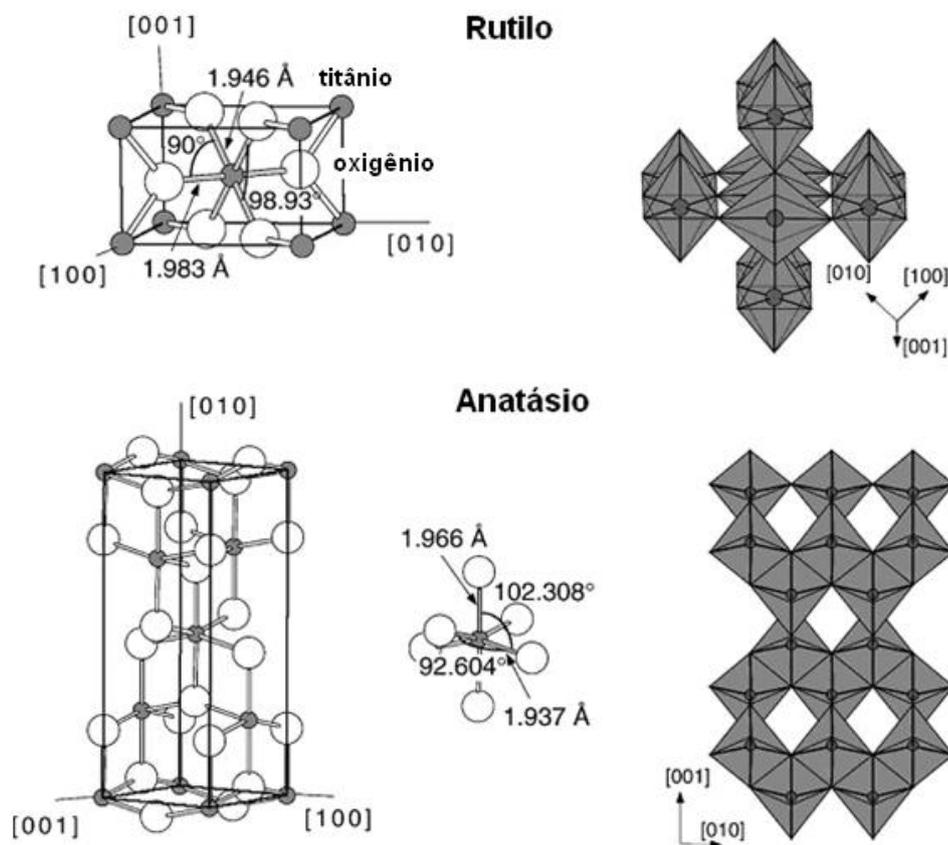
poros foi ainda calculada a partir da ramificação da isoterma de nitrogênio usando o método Barrett–Joyner–Halenda revelando uma porosidade média entre 20 e 30 nm. A área superficial medida por BET não apresentou grandes variações para as diferentes temperaturas de tratamentos térmicos sendo de 9,86, 8,92 e 7,58 m<sup>2</sup>/g para as amostras queimadas a 450, 550 e 700°C respectivamente.

### 3.3 DIOXIDO DE TITÂNIO TiO<sub>2</sub>

O TiO<sub>2</sub> é um óxido com muitas aplicações em engenharia. Alguns exemplos de uso do dióxido de titânio são: em catálise heterogênea, como fotovoltaico, em células solares para a produção de hidrogênio e energia elétrica, como sensor de gás, como pigmento branco (em tintas e produtos cosméticos), como revestimento protetor de corrosão, como revestimento ótico, em cerâmicas, em aparatos elétricos como varistores (DIEBOLD, 2003).

O dióxido de titânio cristaliza em três estruturas principais; rutila (tetragonal  $D_{4h}^{14}$  - P4<sub>2</sub>/mnm,  $a = b = 4,584 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,953 \text{ \AA}$ ) anatase (tetragonal,  $D_{4h}^{19}$  - I4<sub>1</sub>/amd,  $a = b = 3,782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,502 \text{ \AA}$ ) e broquita, (romboédrica,  $D_{2h}^{15}$  - Pbc<sub>a</sub>  $a = 5,436 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,166 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,135 \text{ \AA}$ ). No entanto, rutila e anatase dominam as aplicações de TiO<sub>2</sub>. As suas células unitárias são mostradas na Figura 3.9. Em ambas as estruturas, o bloco construtor básico consiste em um íon de Ti cercado por 6 íons de oxigênio em uma configuração octaédrica um pouco distorcida (DIEBOLD, 2003).

A fotoatividade do TiO<sub>2</sub> é uma de suas propriedades tecnologicamente mais atraentes. A criação de um par elétron-buraco pela irradiação de luz, tanto no TiO<sub>2</sub> mesmo, ou nas moléculas adsorvidas, e as seguintes reações químicas ou de transferência de elétrons são o coração dos aparelhos baseados em TiO<sub>2</sub>. Intensas pesquisas foram iniciadas pela descoberta de Fujishima e Honda (1972) de que água pode ser fotocataliticamente decomposta em hidrogênio e oxigênio. Como esta descoberta ocorreu no auge da elevação dos preços do petróleo nos anos 70, foi imediatamente considerada como um caminho seguro e de baixo custo para produzir energia. No entanto, o uso de TiO<sub>2</sub> para a produção de hidrogênio nunca alcançou a comercialização, embora exista um recente interesse em reviver este assunto. O *band gap* do TiO<sub>2</sub> é relativamente amplo e suas propriedades e absorção não são bem combinadas com o espectro de frequências da luz solar natural. A funcionalização da superfície do TiO<sub>2</sub> com moléculas dopantes fazem das células solares baseadas em TiO<sub>2</sub> muito mais eficiente para a conversão de energia solar em energia elétrica (DIEBOLD, 2003).



**Figura 3.9: Estruturas da rutila e anatase.**

As propriedades fotoelétricas e fotoquímicas do  $\text{TiO}_2$  ainda são um foco ativo de pesquisas. O trabalho inicial de Fujishima e Honda (1972) na fotólise de água sob eletrodos de  $\text{TiO}_2$  sem influências externas, e o pensamento de que estados de defeito superficial podem ter um papel na decomposição da água em  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  têm estimulado fortemente os recentes trabalhos sobre  $\text{TiO}_2$ . Infelizmente,  $\text{TiO}_2$  tem um baixo rendimento quântico para a conversão fotoquímica de energia solar. O uso de suspensões coloidais com a adição de moléculas dopantes tem revelado uma melhoria na eficiência das células solares (GRÄTZEL, 2001) e tem levado os conversores fotoeletroquímicos baseados em  $\text{TiO}_2$  a uma melhor competitividade econômica (DIEBOLD, 2003).

### 3.3.1 SÍNTESE DE TiO<sub>2</sub> POR ROTAS EM SOLUÇÃO

TiO<sub>2</sub> pode ser preparado na forma de pó, fibras, cristais ou filmes finos. Tanto pós como filmes cristalinos podem ser construídos no range de poucos nanômetros até muitos micrômetros. Deve ser levado em consideração que os cristalitos nanométricos de TiO<sub>2</sub> tendem a aglomerar-se (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

Para algumas aplicações, o processamento em fase líquida é um dos mais convenientes métodos de síntese. Este método tem como vantagem o controle sobre a estequiometria, a produção de materiais homogêneos, possibilidade de formas complexas, e preparação de materiais compósitos. No entanto, existem possíveis desvantagens, como: precursores caros, longos tempos de processamento e a presença de carbono como impureza (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). As rotas em solução mais comuns de síntese de TiO<sub>2</sub> estão apresentadas abaixo:

Métodos de (co-) precipitação: Envolvem a precipitação de hidróxidos pela adição de uma solução básica (NaOH, NH<sub>4</sub>OH, ureia) à matéria-prima, seguida de calcinação para cristalizar o óxido. Normalmente, assim é produzido anatase tanto com o uso de sulfatos ou com o uso de cloretos (POZNYAK; KOKORIN; KULAK, 1998). Em condições particulares, rutila pode ser obtida em temperaturas ambiente (PEDRAZA; VAZQUEZ, 1999). A desvantagem é o controle crítico do tamanho de partícula e distribuição, sendo que uma rápida precipitação (incontrolada) causa com frequência a aglomeração em partículas maiores no lugar de nanopartículas. Como matérias-primas, as mais utilizadas são TiCl<sub>3</sub> (PEDRAZA; VAZQUEZ, 1999) ou TiCl<sub>4</sub> (POZNYAK; KOKORIN; KULAK, 1998).

Método solvotérmico: Este método aplica reações químicas em um meio aquoso (hidrotérmico) ou orgânico (solvotérmico) como metanol (YIN *et al.*, 2003), 1,4 butanol (KANG, 2003) e tolueno (KIM *et al.*, 2003) sob pressões auto-produzidas em temperaturas baixas (normalmente abaixo de 250°C). Geralmente, mas não sempre, um subsequente tratamento térmico é necessário para cristalizar o material. O tratamento solvotérmico pode ser útil por controlar o tamanho de grão, morfologia de partícula, fase cristalina, e a química de superfície pela regulagem da composição da solução, temperatura de reação, pressão, propriedades dos solventes, aditivos e tempo de envelhecimento.

Métodos sol-gel: Estes métodos são utilizados para a síntese de filmes finos, pós, e membranas. Duas rotas são conhecidas: a rota com alcóxidos e sem alcóxidos. Dependendo da abordagem de síntese, podem ser obtidos óxidos com diferentes propriedades físicas e químicas. O método sol-gel tem muitas vantagens sobre outras técnicas de fabricação como

pureza, homogeneidade, flexibilidade em introduzir dopantes em altas concentrações, controle de estequiometria, fácil processamento, controle sobre a composição e habilidade em revestir áreas grandes e complexas. A rota sem alcóxidos usa sais inorgânicos (BACH *et al.*, 1998; SIVAKUMAR *et al.*, 2002), (como nitratos, cloretos, acetatos, carbonatos, acetilacetatos, etc.) os quais requerem uma remoção adicional do ânion inorgânico, enquanto a rota por alcóxidos (a mais empregada) usa alcóxidos metálicos como o material de início (WATSON *et al.*, 2003; HAGA; AN; YOSOMIYA, 1997). Este método envolve a formação de um sol ou gel de TiO<sub>2</sub> ou a precipitação por hidrólise e condensação (com formação de um polímero) de alcóxidos de titânio.

Mais recentemente, sol-gel associado ao uso de *templates* foram métodos utilizados para preparar fases da titânia com grandes áreas superficiais (ZHANG; RELLER, 2001; STONE; DAVIS, 1998), as quais exibem estrutura mesoporosa. Surfactantes iônicos e neutros têm sido empregados com sucesso como *templates* para preparar TiO<sub>2</sub> mesoporoso (THIEME; SCHUTH, 1999; CABRERA *et al.*, 2000; SINGHAL *et al.*, 1997; PUTNAM *et al.* 1997). Copolímeros em bloco também podem ser usados como *templates* para a formação direta de TiO<sub>2</sub> mesoporoso (YANG *et al.*, 1998; LI *et al.*, 2011). Além do mais, muitos compostos orgânicos não-surfactantes têm sido usados como formadores de poros, como diolatos (THOMS *et al.*, 1998) e glicerina (WANG; LI; WANG, 2004). Métodos sol-gel associados com rotas hidrotérmicas para estruturas mesoporosas (WANG; LI; WANG, 2004) levam a uma alta área superficial, mesmo depois de aquecimentos em temperaturas até 500°C. Isto pode ser explicado da seguinte maneira: geralmente mesoporos colapsam durante a calcinação devido à cristalização da parede. Quando um tratamento hidrotérmico induz a cristalização de pós amorfos, os pós obtidos podem efetivamente sustentar a tensão local durante a calcinação e impedir os mesoporos de colapsar (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

*Métodos de microemulsão*: Microemulsão de água em óleo tem sido utilizada com sucesso para a síntese de nanopartículas. Microemulsão pode ser definida como soluções termodinamicamente estáveis, óticamente isotópicas, feitas de dois líquidos imiscíveis consistindo de microdomínios de uma ou de ambas as soluções, estabilizadas por um filme surfactante interfacial. A molécula surfactante geralmente tem uma cabeça polar (hidrofílica) e uma cadeia alifática longa (hidrofóbica) em sua calda. Estas moléculas otimizam as suas interações residindo na interface entre os dois líquidos, e por meio disso reduzem consideravelmente a tensão superficial. Apesar dos estudos iniciais promissores, existem poucas publicações sobre a síntese controlada de titânia a partir destas microemulsões

(ZHANG; GAO, 2002; LIM *et al.*, 2004). Em particular, a hidrólise de alcóxidos de titânio em microemulsões baseadas no método sol-gel tem gerado floculação e agregação incontroladas (PILLAI *et al.* 1995), exceto em concentrações muito baixas (CHHABRA *et al.*, 1996). Também, um método melhorado utilizando dióxido de carbono no lugar de óleo foi aplicado para produzir TiO<sub>2</sub> nanométrica (HONG *et al.*, 2003).

Síntese por combustão: A síntese por combustão (reação hiperbólica) leva a partículas altamente cristalinas, finas e com grandes áreas superficiais (NAVEGANI *et al.*, 2004a; NAVEGANI *et al.*, 2004b). O processo envolve um rápido aquecimento de uma solução ou composto contendo as misturas ou grupos redox. Durante a combustão, a temperatura alcança cerca de 650°C por um curto período de tempo (1-2 min.) cristalizando o material. Sendo o tempo tão curto, o crescimento das partículas de TiO<sub>2</sub> e a transição de fase para rutila são evitadas (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

Síntese eletroquímica: A síntese eletroquímica pode ser utilizada para preparar avançados filmes finos. Variando parâmetros da eletrólise como potencial, densidade de corrente, temperatura, e pH, pode-se facilmente controlar as características dos filmes. Portanto a eletrodeposição de filmes de TiO<sub>2</sub> por vários compostos de Ti como o TiCl<sub>3</sub> (KAVAN *et al.*, 1993, ZHANG *et al.* 2001); TiO(SO<sub>4</sub>) (KARUPPUCHAMY; ANDOU; ENDO, 2012), e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (ISHIKAWA; MATSUMOTO, 2001) são realizados. O uso de sais inorgânicos de titânio em soluções aquosas é sempre acompanhado por dificuldades, devido a alta tendência dos sais a hidrolisar. Conseqüentemente, a eletrólise requer um meio ácido e um ambiente livre de oxigênio (ZHITOMIRSKY, 1998). Soluções não aquosas são ideais para superar este problema (KAMADA; MUKAI; MATSUMOTO, 2002).

Síntese hidrotérmica: Condições hidrotérmicas implicam que reações químicas ocorrem em meio aquoso em altas temperaturas e elevadas pressões. Vantagens da síntese hidrotermal são: a cristalização sem o crescimento de grão extensivo e reduzida aglomeração de partículas. Em alguns casos específicos, surfactantes são adicionados antes do tratamento hidrotermal como agentes dispersantes para serem adsorvidos na superfície das partículas sintetizadas que sofrerão peptização. (SOUVEREYNS *et al.*, 2013). OU e LO, 2007 também descrevem como vantagens dos métodos hidrotermais, a facilidade de obtenção de nanotubos, um grande número de modificações possíveis que pode ser usadas para aprimorar propriedades e a viabilidade com extensivas aplicações. Como desvantagens, este método

requer um longo período de reação, alta concentração de NaOH é necessária e é difícil obter um tamanho uniforme.

### 3.3.2 SÍNTESE DE REDES MACROPOROSAS DE TiO<sub>2</sub>

Muitos trabalhos vêm sendo realizados para sintetizar materiais com estruturas macroporosas hierarquicamente ordenadas com porosidade bimodal. Estes materiais combinam a grande disponibilidade de caminhos para a difusão devido à estrutura da rede macroporosa com a grande área superficial, seletividade, propriedades catalíticas ou de trocas de íons dos sistemas de porosidades menores (DAVIS *et al.*, 1997; ZHANG *et al.*, 2000; ZHANG; DAVIS; MANN, 2002; ANTONIETTI *et al.*, 1998; LEE *et al.*, 2001).

A síntese de redes macroporosas de TiO<sub>2</sub> e de fibras ocas tem atraído um crescente interesse (BREULMANN *et al.*, 2000; CARUSO *et al.*, 1998; CARUSO; SCHATTKA; GREINE, 2001; LIU *et al.*, 2002). Revestimentos obtidos por sol-gel (CARUSO; ANTONIETTI, 2001) têm se mostrado um método simples e versátil para obter TiO<sub>2</sub> com estas estruturas. Por exemplo, TiO<sub>2</sub> com estrutura de uma rede macroporosa “tipo coral” foram fabricadas revestindo por sol-gel, um gel polimérico (CARUSO *et al.*, 1998; CARUSO; SCHATTKA; GREINE, 2001), membranas de acetato de celulose (CARUSO; SCHATTKA, 2000), e ainda foram produzidos tubos de TiO<sub>2</sub> revestindo por sol-gel fibras poliméricas obtidas por *electrospinning* (CARUSO; SCHATTKA; GREINE, 2001).

Também têm sido utilizados para a produção destas estruturas macroporosas constituídas de porosidade bimodal, *templates* sintéticos como partículas de látex (ANTONIETTI *et al.*, 1998); e espumas de poliuretano (LEE *et al.* 2001), algumas matrizes biológicas, incluindo tecidos bacteriológicos (DAVIS *et al.*, 1997; ZHANG *et al.*, 2000), estruturas celulares de madeira (SHIN *et al.* 2001) e géis de amido (ZHANG; DAVIS; MANN, 2002).

### 3.3.3 SÍNTESE BIOMIOMIMÉTICA DE TiO<sub>2</sub>

Devido à grande possibilidade de melhoria nas suas propriedades, a síntese de dióxido de titânio utilizando *biotemplates* é de especial interesse tecnológico. No melhor de nosso conhecimento, poucas publicações foram realizadas sobre a síntese de TiO<sub>2</sub> utilizando *biotemplates* e em especial, MCOs. Em comum a estas publicações, está o destaque dado à possibilidade de desenvolvimento de propriedades promissoras em diversas áreas como

fotocatálise, fotovoltaicos, entre outros. Isto se deve à contribuição do pequeno tamanho de domínio cristalino, possibilidade de obtenção de anatase e/ou rutila como fase presente e morfologias diferenciadas.

Para a mimetização de biomateriais, o processo sol-gel é utilizado. Nesta rota, os ingredientes do sol, sofrem a geleificação preferencialmente sobre a superfície do biomaterial interagindo com bioelementos como proteínas, polissacarídeos e bioresíduos funcionais. Portanto, a síntese dirigida por um *biotemplate* em um sistema coloidal prova ser uma metodologia ideal para o desenho e construção de materiais avançados com propriedades físicas e químicas avançadas (DONG *et al.*, 2007a).

### 3.3.4 SÍNTESE DE TiO<sub>2</sub> UTILIZANDO MCOs COMO BIOTEMPLATES

A primeira publicação (YANG; QI; MA, 2002) que consta a utilização de MCO como um *biotemplate* para a sobre a síntese de TiO<sub>2</sub> nanométrico e relata a formação rede macroporosa de TiO<sub>2</sub> composta de fibras de diâmetros entre 0,3 e 1,5 µm entrelaçadas e coalescidas. Esta estrutura foi caracterizada com análises termogravimétricas, difração de raios X, análise BET e microscopias, eletrônica de varredura e de transmissão. Utilizando como fonte de titânio o titânio-tetra-*n*-butil (TBT) em uma solução neutra e outra ácida, foram obtidas estruturas hierárquicas tubulares de TiO<sub>2</sub> com espessuras de parede menores que 200 nm. Baseando-se no resultado de TGA, a temperatura de queima foi de 500°C e a fase encontrada foi anatase com tamanho de domínio cristalino de 5 a 10 nm. A principal diferença entre as membranas obtidas em diferentes condições foi com relação aos macroporos. A membrana obtida em meio ácido apresentou macroporos maiores do que a membrana obtida em meio neutro (4 µm para o meio ácido e 1,5 µm para o meio básico). Segundo Yang, Qi e Ma (2002), na hidrólise ácida ocorreu a complexação da acetil-acetona com o TBT e assim resultando numa hidrólise mais lenta, e conseqüentemente, uma deposição mais homogeneia de TiO<sub>2</sub>, resultando em um revestimento de TiO<sub>2</sub> com menor contração após a queima. A medida de área superficial foi de 62 m<sup>2</sup>/g e o tamanho médio de poros medidos por BJH foi de 8,2 nm, indicando a presença de mesoporos nas paredes dos tubos.

No trabalho de Dong *et al.* (2007c), foram sintetizadas com sucesso membranas constituídas de uma rede de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, contendo microporos e mesoporos. Para isso, foram utilizadas MCOs como *biotemplates*. As condições da síntese controladas foram a concentração de uma solução aquosa de TiCl<sub>4</sub> e o pH da solução. As membranas utilizadas foram manualmente separadas do CaCO<sub>3</sub>, lavadas em água destilada e secas naturalmente.

Estas membranas foram então mergulhadas na solução de  $\text{TiCl}_4$  por 13 horas e depois lavadas em água destilada e secas naturalmente. Foi efetuado um tratamento térmico para a remoção do biotemplate a  $550^\circ\text{C}$  por 1,5 hora. Foi constatado que as fases formadas dependem do pH da síntese, sendo que em pH em torno de 1 ocorre a formação de rutilo e pH maior ou igual a 4 favorece a formação de anatase. Similarmente, a concentração da solução também influencia nas fases formadas, tendo para concentrações mais baixas uma maior tendência à formação de anatase. O tamanho de domínio cristalino médio obtido pela fórmula de Scherer foi de 5-8 nm. A influência do pH também foi verificada na morfologia do material obtido, sendo que uma estrutura em grumos e com fibras distorcidas foi obtida com pHs mais elevados. Foi observado também que concentrações mais altas formam partículas maiores, enquanto nanocristais menores são obtidos com concentrações menores. Com microscopia de transmissão, foi confirmado um tamanho de domínio cristalino médio de 6 nm. Os padrões de difração circulares e uniformes revelaram se tratar de  $\text{TiO}_2$  policristalino. As isotermas feitas para as membranas obtidas em todos os pH foram do tipo IV com ciclo de histerese tipo H3 na classificação Brunauer, indicando um sistema mesoporoso interconectado e com condutividade de poros muito alta de acordo com a teoria da percolação. Complementarmente, neste trabalho, a atividade fotocatalítica foi avaliada e mostrou-se mais alta que a do P25 (DONG *et al.*, 2007c).

Em outro artigo, Dong *et al.* (2007e) descrevem a influência do pH, taxa de aquecimento e temperatura de calcinação na produção de membranas obtidas com uma solução de  $\text{TiCl}_4$  em água. Neste trabalho, verificou-se que as membranas, antes da calcinação, são completamente amorfas e iniciam a cristalização de anatase a  $400^\circ\text{C}$  e ocorrendo a formação de rutilo a  $800^\circ\text{C}$ . A morfologia do material obtido foi sendo alterada com o aumento da temperatura, sendo que foi considerada a ocorrência de réplica até  $700^\circ\text{C}$  e acima de  $800^\circ\text{C}$  a ocorrência de peneiras laminadas. Nesse trabalho, conclui-se que as membranas de titânia preparadas mostram característica de poros em nanoescala até macroescala com o range de 2 nm até 8  $\mu\text{m}$ . As isotermas apresentaram tipo IV com ciclo de histerese tipo H3, indicando um sistema mesoporoso com alta conectividade de poros. Além disso, verificou-se que um aumento na temperatura de calcinação causa uma menor quantidade de poros, porém com poros maiores. A distribuição de tamanhos de poros é afetada predominantemente pela temperatura de calcinação e não pela taxa de aquecimento.

### 3.4 O FUNCIONAMENTO DAS DSSCs

O principal avanço nas produções de células solares sensibilizadas por corantes foi em 1991 quando Grätzel e O'Regan publicaram sobre o uso de um eletrodo semiconductor mesoporoso. O uso de eletrodos mesoporosos levou ao rompimento de um paradigma nesta área, pois se acreditava que somente semicondutores de superfície lisa poderiam ser usados. A configuração típica básica é a seguinte: O coração do dispositivo é a camada mesoporosa de óxido composta de uma rede de nanopartículas interligadas que foram sinterizadas juntas para estabelecer a condução eletrônica. Um esquema das reações que ocorrem em uma DSSC e a morfologia típica da camada de óxido está representada na Figura 3.10.

Figura 3.10

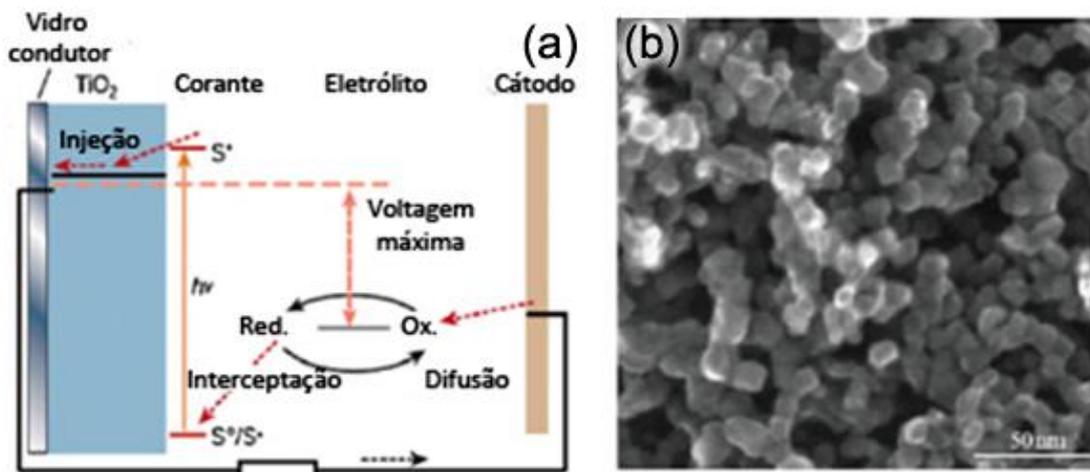


Figura 3.10: DSSC baseada no sistema eletroquímico. (a) Esquema da construção e do princípio operacional do dispositivo. (b) Imagem de MEV de um eletrodo de  $\text{TiO}_2$  nanocrystalino (~20 nm de diâmetro) (Adaptado de ZHANG *et al.*, 2009).

Tipicamente a espessura desta camada é em torno de 10  $\mu\text{m}$  e o tamanho das nanopartículas está entre 10 e 30 nm de diâmetro. A porosidade é de 50 a 60% (HAGFELDT; *et al.*, 2010). Esta camada mesoporosa é depositada sobre um óxido condutor e transparente chamado TCO (*transparent conducting oxide*) que por sua vez está sobre um vidro ou substrato plástico. O substrato mais comumente usado é vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor (FTO – *fluorine-doped tin oxide*). Sobre a camada de óxido nanocrystalino está adsorvida uma monocamada do sensibilizador. A fotoexcitação do sensibilizador resulta na injeção de um elétron na banda de condução do óxido, deixando o sensibilizador em um estado oxidado. O sensibilizador é restaurado ao seu estado inicial por uma transferência

eletrônica do eletrólito, usualmente um solvente orgânico contendo o sistema redox iodeto/triiodeto. Os íons  $I_3^-$  formados pela oxidação do  $I^-$  difundem por uma distância curta ( $< 50 \mu\text{m}$ ) através do eletrólito para o cátodo, o qual normalmente é revestido com uma fina camada de platina que serve como catalisador e o ciclo regenerativo é completado pela redução do  $I_3^-$  para  $I^-$  (HAGFELDT *et al.*, 2010).

### 3.4.1 USO DE ZnO E TiO<sub>2</sub> COMO ELETRODO DE DSSCS

Assim como o TiO<sub>2</sub>, o ZnO é um semicondutor com grande *band gap* com estrutura e propriedades físicas semelhantes (Tabela 3.1). No entanto, o ZnO possui maior mobilidade eletrônica, o que favorece o transporte de elétrons, podendo assim diminuir as perdas por recombinação nas DSSCs.

**Tabela 3.1: Comparação das propriedades físicas do ZnO e do TiO<sub>2</sub> (ZHANG *et al.*, 2009)**

|  | <b>ZnO</b>   | <b>TiO<sub>2</sub></b>  |
|--|--|---|
| <b>Estrutura Cristalina</b>  | Sal de rocha, blenda de zinco e wurzita                                  | Rutila, anatase e brokita   |
| <b><i>Band gap</i> (eV)</b>  | 3,2 - 3,3  | 3,0 – 3,2   |
| <b>Mobilidade eletrônica (cm<sup>2</sup>Vs<sup>-1</sup>)</b>             | 205 - 300 (ZnO <i>bulk</i> )<br>1000 (ZnO nanofio único)                 | 0,1 – 4   |
| <b>Índice de refração</b>  | 2,0  | 2,5   |
| <b>Massa do elétron efetiva (m<sub>e</sub>)</b>                          | 0,26   | 9   |
| <b>Constante dielétrica relativa</b>                                     | 8,5  | 170   |
| <b>Coefficiente de difusão eletrônica (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)</b> | 5,2 (ZnO <i>bulk</i> )<br>1,7 x 10 <sup>-4</sup> (filme nanoparticulado) | 0,5 (TiO <sub>2</sub> <i>bulk</i> )<br>~10 <sup>-8</sup> a – 10 <sup>-4</sup> (filme nanoparticulado) |

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas com o ZnO como substituto do TiO<sub>2</sub> nas *DSSC*, porém as eficiências obtidas entre 0,4 e 5,8% estão muito abaixo da de cerca de 11% obtida com o TiO<sub>2</sub>. Mesmo assim, o ZnO ainda é pensado como uma alternativa de destaque para a substituição do TiO<sub>2</sub> devido a sua fácil cristalização e crescimento anisotrópico. Estas propriedades permitem o ZnO ser produzido em diversas nanoestruturas apresentando propriedades particulares para aplicações eletrônicas, óticas ou em fotocatalise (ZHANG *et al.*, 2009).

Estudos recentes com *DSSCs* baseadas em nanoestruturas de ZnO têm trazido muitos novos conceitos, levando a um melhor entendimento da conversão de energia baseada em fotoeletroquímica. Isto, conseqüentemente acelerará o desenvolvimento das *DSSCs* de uma forma geral. Filmes de ZnO nanoestruturados podem melhorar significativamente a performance das células solares oferecendo uma grande área superficial para a absorção do sensibilizante, caminhos diretos para os elétrons fotoexcitados e eficientes centros de espalhamento de luz para um aumento na quantidade de luz coletada. Além disso, ZnO pode ser combinado com TiO<sub>2</sub> em uma estrutura núcleo-casca, para menores taxas de recombinação.

### **3.4.2 ENERGIA FOTOVOLTAICA INTEGRADA EM EDIFICAÇÕES**

Até o momento os painéis solares são instalados em edificações das seguintes maneiras:

Independente: é um método fácil e simples, muito utilizado em telhados planos e edificações já existentes. Os painéis fotovoltaicos são montados sobre uma estrutura independente do edifício. Assim, os painéis fotovoltaicos podem situar-se com orientação e inclinação ótimas, porém podem apresentar um impacto visual forte no edifício. Não existe nenhuma economia por substituição dos elementos da edificação (Figura 3.11).

Sobreposto: este é outro método simples e de fácil implementação para edifícios já existentes. Os painéis fotovoltaicos são montados com uma pequena estrutura sobre a superfície do edifício e em paralelo com ela (Figura 3.12). O impacto visual não é tão forte. Neste caso também não há nenhuma economia por substituição de elementos da edificação.



**Figura 3.11: Paineis fotovoltaicos independentes (TOLOSA, 2011)**



**Figura 3.12: Paineis fotovoltaicos sobrepostos (TOLOSA, 2011)**

Integrado: nos seguintes casos, os painéis fotovoltaicos têm uma função arquitetônica além de gerar eletricidade. Então alguns elementos da construção são substituídos produzindo em cada caso uma economia de outros materiais. É a técnica mais indicada para novos edifícios. Oferece um aspecto limpo e bonito (Figura 3.13). Deve-se notar que esta solução não é mais que um adereço à edificação, não podendo se considerar uma solução totalmente integrada.



**Figura 3.13: Painéis fotovoltaicos integrados (TOLOSA, 2011).**

Revestimento: vale para fachadas e telhados frios. Uma camada externa impermeável de painéis fotovoltaicos se situa sobre uma camada opaca que isola termicamente.

Fechamento: apto para fachadas e telhados quentes. O painel fotovoltaico é o próprio telhado ou fachada. Utilizam-se sistemas convencionais adaptados de colocação de vidros. Também para estes painéis, uma parede dupla com uma câmara ventilada melhora o desempenho térmico e permite gerar ar quente para calefação. A economia é máxima.

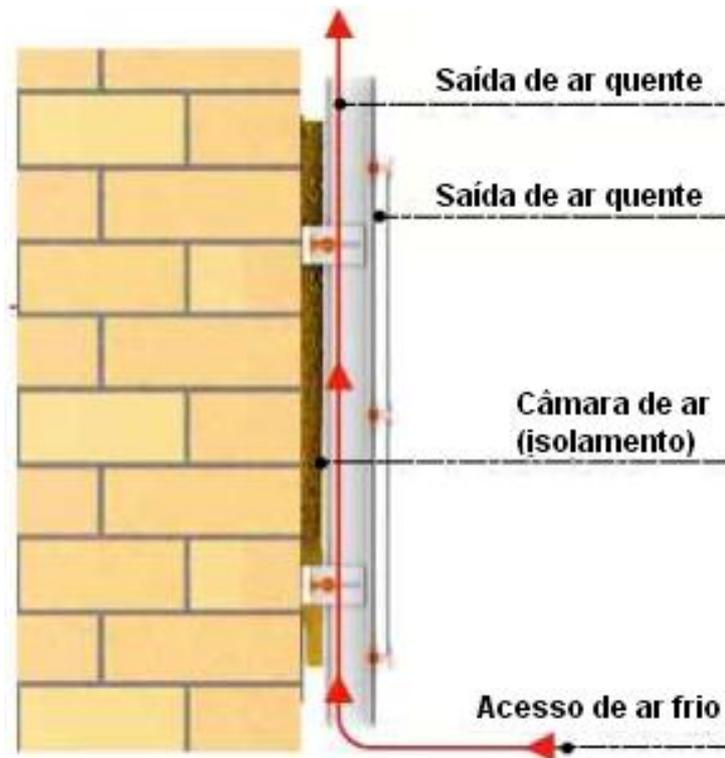
Guarda-sol: Diferentes soluções como toldos, etc., dão sombra ao interior, protegendo da luz direta do sol e permitindo a passagem de luz indireta (Figura 3.14). Permitem o uso de sistemas de controle para otimizar a produção de eletricidade. A economia é significativa.



**Figura 3.14: Módulo fotovoltaico integrado como guarda-sol (TOLOSA, 2011).**

Como se pode ver, em nenhum dos métodos de instalação dos painéis, a integração com a edificação é completa, tendo-se um aumento considerável dos custos totais, além de gerar um impacto visual considerável. A busca por alternativas mais baratas e com menor impacto visual é de grande interesse tecnológico e comercial.

Produtos como as fachadas ventiladas se distinguem por criar uma câmara de ar em movimento ou um colchão térmico entre a parede revestida e a parte mais exterior do revestimento. O objetivo primordial deste tipo de fechamento é o de criar um efeito de chaminé (Figura 3.15), com o qual se garante uma redução considerável das transmissões térmicas com o exterior da edificação tanto em situações frias como quentes.

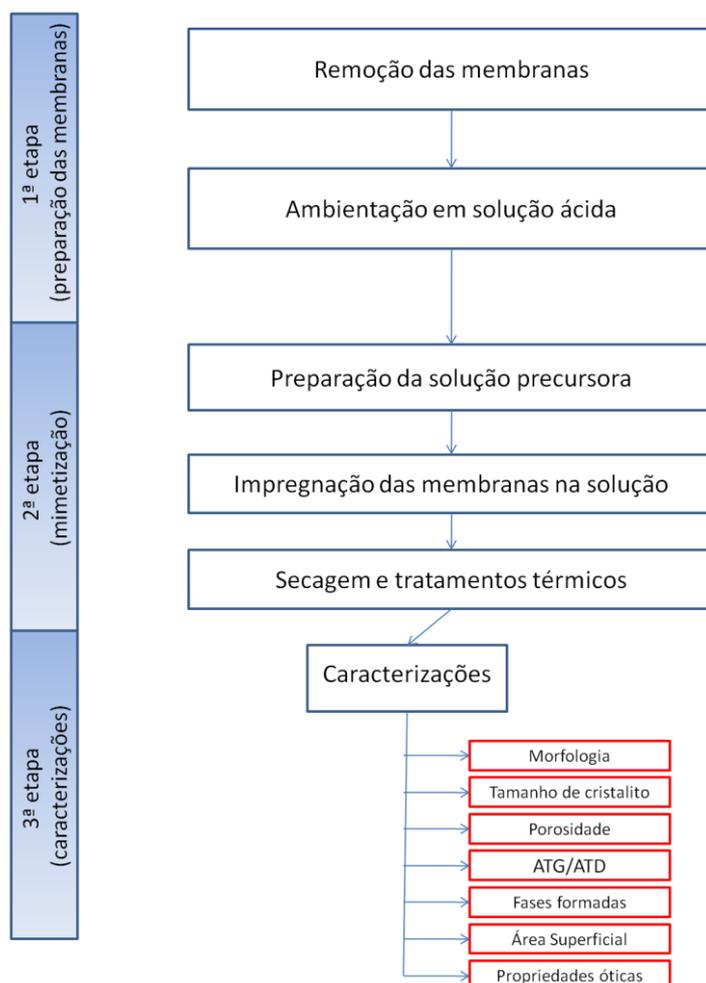


**Figura 3.15:** Esquema de funcionamento da fachada ventilada (TOLOSA, 2011).

Como pode deduzir-se, no setor cerâmico existe um interesse por aumentar a funcionalidade das placas cerâmicas nas edificações, e ainda integrar nestas células fotovoltaicas. Desta forma se combinam os efeitos da fachada ventilada com os de um painel fotovoltaico, dando lugar assim a amplas superfícies ativas, geradoras de energia em uma edificação, permitindo a autossuficiência energética nas edificações e a diminuição total de custos.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esta tese foi dividida em duas partes, sendo que primeiramente foi abordada produção de ZnO biomimético. Nesta etapa, por vezes, comparou-se resultados do ZnO biomimético com ZnO obtido por precipitação e TiO<sub>2</sub> biomimético. A segunda parte da pesquisa tratou de empregar o ZnO produzido em uma DSSC que tem como base um substrato cerâmico. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma esquemático da metodologia utilizada para a produção dos pós de ZnO e TiO<sub>2</sub> através da biomimetização das MCOs. Nesta fase da pesquisa, utilizaram-se ovos comprados nos mercados locais para a separação de suas membranas.



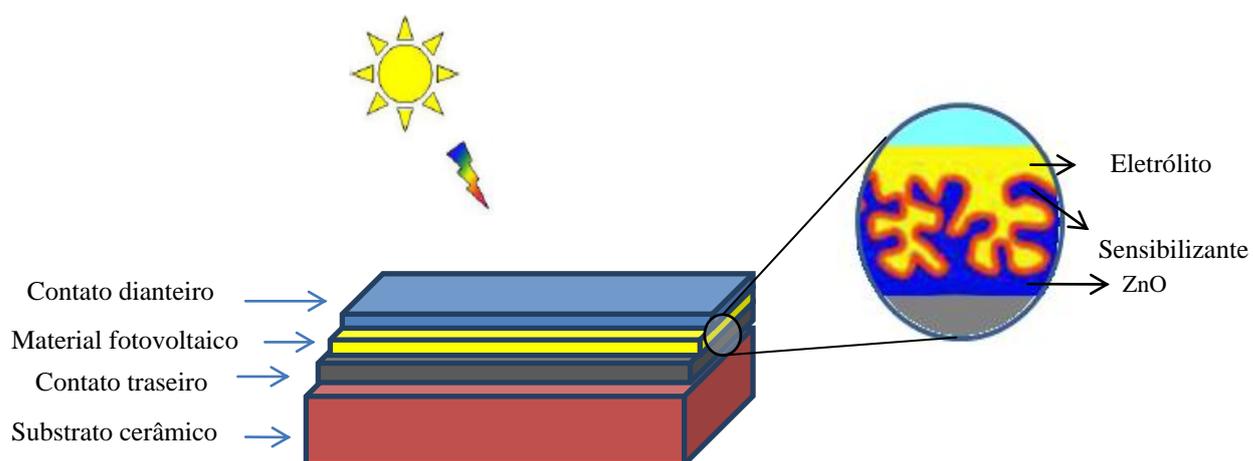
**Figura 4.1:** Fluxograma mostrando as diferentes etapas para a obtenção dos óxidos de zinco e de titânio biomiméticos.

Depois de removidas as membranas e lavadas com água, estas passam por uma solução de ácido acético ou ácido clorídrico por cerca de um dia, de onde são retiradas,

lavadas novamente em água destilada ou ethanol e então depositadas nas soluções precursoras, onde ficam por 24 horas para que ocorram as reações de hidrólise e condensação.

Após o período de imersão, as membranas são retiradas, e secas ao ar livre por pelo menos 48 horas. A terceira etapa da produção dos óxidos biomiméticos, é a calcinação das membranas híbridas. Nesta etapa ocorre a volatilização do material orgânico e formação dos óxidos. Nesta etapa, utilizou-se um forno tipo mufla com taxa de aquecimento de 100°/h e patamar de 30 min. As temperaturas de calcinação estudadas foram de 600, 700 e 800°C. O material óxido formado foi então caracterizado.

A última parte da pesquisa envolveu a preparação de um dispositivo fotovoltaico sobre um substrato cerâmico utilizando o ZnO biomimético como o eletrodo do dispositivo. O dispositivo proposto está ilustrado esquematicamente na Figura 4.2.



**Figura 4.2: Esquema simplificado do dispositivo proposto.**

## 4.1 MATERIAIS

Nesta tese, ovos de galinha comprados nos comércios locais foram utilizados para a remoção das MCOs.

Para a remoção do  $\text{CaCO}_3$ , foi utilizado ácido acético diluído em água destilada no laboratório. O ácido acético utilizado foi o ácido acético glacial, da marca Scharlau, grau de reagente.

Para a síntese do ZnO foram feitas soluções aquosas com água destilada utilizando-se como fonte de Zn, nitrato de zinco hexahidratado e acetato de zinco dihidratado, ambos marca Scharlau e grau de reagente.

Na síntese do  $\text{TiO}_2$ , foi preparada uma solução alcoólica em que foi utilizado álcool etílico 96 % v/v, extra puro, marca Scharlau. Como fonte de Ti, utilizou-se  $\text{TiCl}_4$  marca Fluka (98% de pureza).

A etapa de precipitação dos sais foi realizada adicionando-se a base hidróxido de amônio, 32% p/p, marca Scharlau.

## **4.2 MÉTODOS**

A metodologia empregada neste trabalho foi dividida em dois itens. Primeiramente, no item 4.2.1 descreve-se a obtenção dos óxidos de zinco e titânio nanoestruturados, e posteriormente, no item 4.2.2, descreve-se a obtenção do dispositivo fotovoltaico.

### **4.2.1 SÍNTESE DE $\text{ZnO}$ E $\text{TiO}_2$**

A primeira etapa envolve a separação das membranas orgânicas da parte inorgânica ( $\text{CaCO}_3$ ) da casca de ovo. Primeiramente desenvolveu-se uma metodologia para o isolamento de cada tipo de membrana. A membrana interna (MI) é facilmente removível manualmente, restando a membrana externa (ME) aderida junto à casca de  $\text{CaCO}_3$ . Portanto, para a utilização apenas da MI, esta foi retirada manualmente da casca com cuidado para que não haja a remoção da ME. Após isto, o isolamento da ME é realizado mergulhando a casca com a ME em uma solução ácida por cerca de dois dias, ocorrendo assim a dissolução do  $\text{CaCO}_3$  e o consequente isolamento da ME. Para a utilização de ambas ME e MI, a casca de ovo com as duas membranas deve ser mergulhada em uma solução ácida por cerca de 2 dias até que ocorra a completa dissolução da camada de  $\text{CaCO}_3$ . Em todos os processos, as membranas passam por uma nova solução de ácido acético em água para a certificação da completa remoção do  $\text{CaCO}_3$ . A Tabela 4.1 revela quais membranas são obtidas com as diferentes metodologias para o seu isolamento. Testes preliminares foram realizados com os 3 métodos de isolamento das membranas e os estudos posteriores foram realizados separando-se as membranas internas manualmente.

**Tabela 4.1: Membranas obtidas e suas respectivas metodologias utilizadas para o isolamento das mesmas.**

| Membranas obtidas           | Processo para a obtenção   |
|-----------------------------|--|
| Membrana interna            | Remoção manual   |
| Membrana externa            | Após remoção manual da membrana interna, o restante ( $\text{CaCO}_3$ + membrana externa) é colocado em uma solução ácida para a remoção da parte inorgânica da casca. |
| Membranas interna e externa | Remoção do $\text{CaCO}_3$ através de sua dissolução em solução ácida.   |

A segunda etapa do procedimento experimental envolve a precipitação dos óxidos de interesse pela mimetização das MCOs. Nesta etapa, membranas orgânicas removidas manualmente, são primeiramente lavadas com água em abundância e imersas em uma solução de ácido acético por 24 h. Posteriormente, as MCOs são retiradas da solução ácida e lavadas novamente com água destilada no caso das membranas que serão usadas para o preparo de  $\text{ZnO}$ , e álcool etílico no caso das membranas que serão usadas para o preparo de  $\text{TiO}_2$ . As MCOs são, então, imersas na solução precursora por 24h. Para a solução precursora do  $\text{ZnO}$ , foram utilizados: nitrato de zinco hexahidratado e acetato de zinco dihidratado, Estes sais foram dissolvidos em soluções 0,25M de Zn em água destilada. A solução precursora do  $\text{TiO}_2$  foi preparada utilizando-se  $\text{TiCl}_4$  em solução 0,05M em etanol. Após o processo de imersão, as membranas são colocadas sobre uma superfície lisa e secas à temperatura ambiente por no mínimo 24 h. Depois de secas, as membranas são calcinadas em diferentes temperaturas (600, 700 e 800°C) com um patamar de 30 min. na temperatura máxima e com taxa de aquecimento de 100°/h. Resumidamente, na Figura 4.3 é mostrado um esquema passo a passo de como é realizada a mimetização das MCOs.

Os estudos sobre a decomposição das membranas híbridas, assim como a evolução microestrutural, se deram utilizando soluções aquosas de nitrato e de acetato de zinco.

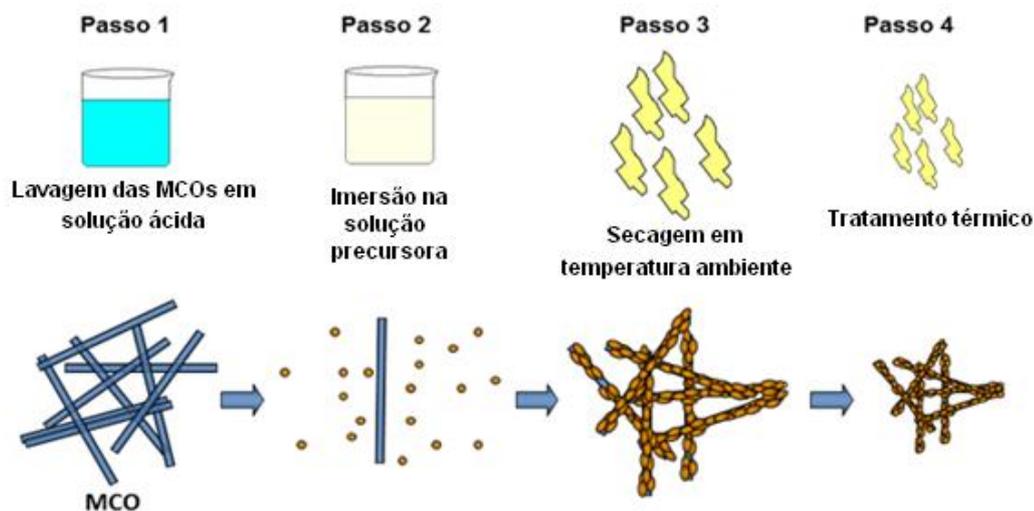


Figura 4.3: Esquema do processo de mimetização das MCOs.

Posteriormente à síntese utilizando os *biotemplates*, comparou-se algumas propriedades dos pós de ZnO sintetizados com o uso dos *biotemplates* com pós de ZnO produzidos por precipitação e pós de TiO<sub>2</sub> sintetizados também com o uso de *biotemplates*. Para o processo de precipitação, adicionou-se lentamente hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) até que um gel branco seja formado. Este gel foi então filtrado, seco e depois calcinado. Para a produção dos pós por precipitação, partiu-se de duas soluções aquosas com concentração de Zn de 0,25M cada. Uma preparada com nitrato de zinco e a outra com acetato de zinco. Os pós obtidos com estas soluções foram chamados de CP nit e CP acet para as soluções de nitrato e acetato respectivamente. Paralelamente, com a solução restante do processo de mimetização das MCOs, fez-se uma precipitação com a adição de (NH<sub>4</sub>OH). Os pós obtidos desta maneira foram chamados de RP nit e RP acet para as soluções residuais de nitrato de zinco e acetato de zinco respectivamente.

A terceira etapa envolve a caracterização das amostras. Estas caracterizações envolveram o estudo de sua morfologia, fases presentes, tamanho de domínio cristalino, área superficial, porosidade e propriedades ópticas. Além destas caracterizações, análises de termodiferenciais e termogravimétricas foram realizadas com o intuito de observar o comportamento durante o tratamento térmico.

#### **4.2.2 PREPARAÇÃO DO DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO**

Para chegar-se ao dispositivo proposto, durante a investigação, foi necessário passar pela experimentação, caracterização e otimização das seguintes camadas:

- i. Substrato cerâmico
- ii. Esmalte cerâmico,
- iii. Contato traseiro,
- iv. Filme poroso semicondutor,
- v. Sensibilizador,
- vi. Eletrólito,
- vii. Contato dianteiro,
- viii. Selante.

Nesta tese, foram produzidas e caracterizadas as camadas i, ii, iii e iv da célula solar proposta.

#### **4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES**

As técnicas de caracterizações utilizadas na tese são descritas nos itens a seguir. Devido ao trabalho ter sido desenvolvido na UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul) e na UPV (Universidade Politécnica de Valência - Espanha), a maioria dos ensaios foi realizada com equipamentos semelhantes localizados nas duas universidades. Uma breve descrição das técnicas e dos equipamentos utilizados está listada a seguir.

##### **4.3.1 PERDA DE MASSA E ANÁLISE TERMODIFERENCIAL**

Para o estudo da decomposição dos produtos das sínteses de ZnO e TiO<sub>2</sub>, análises termodiferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG) foram realizadas em dois equipamentos. O primeiro, na UFRGS, foi o equipamento marca Mettler (ATG/ATD A851e), utilizando uma atmosfera de ar sintético e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 800°C, tendo alumina como material de referência. Um segundo equipamento foi utilizado para as análises realizadas na UPV marca TA instrument, modelo Q50. Neste

equipamento, foi utilizado taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 950°C em atmosfera de nitrogênio.

Para estas análises, pequenas quantidades de amostra foram preparadas cortando as membranas puras ou híbridas em pequenos pedaços de aproximadamente 1 mm<sup>2</sup>. As amostras calcinadas são facilmente transformadas em pó com o uso de um almofariz e pistilo.

#### 4.3.2 FASES FORMADAS E TAMANHO DE DOMÍNIO CRISTALINO

Para a avaliação das fases formadas e tamanho de domínio cristalino dos produtos obtidos, foram utilizados os difratômetros de raios X marca PHILIPS, modelo X'Pert MPD, equipado com um monocromador de grafite e um ânodo rotativo de cobre, operando a 40 KV e 40 mA e o equipamento marca Bruker, modelo D2 PHASER, também equipado com ânodo de cobre operando a 30 kV de voltagem e 10 mA de corrente, porém com um detector modelo lynxeye. O primeiro equipamento localizado no LACER (UFRGS) e o segundo no laboratório de superfícies (UPV).

Em ambos os difratômetros, para a identificação das fases formadas, foram realizadas análises na faixa de varredura de  $2\theta = 5^\circ$  até  $75^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ$  por 1 s. Para a interpretação dos tamanhos de cristalito, foram feitas medidas com maior detalhamento (passo de  $0,01^\circ$  por 8 s) nos picos principais de cada fase conforme a Tabela 4.2.

**Tabela 4.2: Ângulos das medidas das análises de tamanho de domínio cristalinos para cada fase identificada.**

| <b>Fase</b>    | <b>2 <math>\theta</math></b> |
|----------------|------------------------------|
| <b>Rutila</b>  | 26,2° - 28,7°                |
| <b>Anatase</b> | 23,2° - 27,0°                |
| <b>Zincita</b> | 30,5° - 37,5°                |

Baseando-se no alargamento dos principais picos de cada fase, o tamanho de domínio cristalino foi calculado utilizando o software EVA da Bruker, a partir da equação de Scherrer (Equação 4.1). Para esta análise, deve-se indicar o valor do alargamento provocado por fatores instrumentais para que seja descontado este valor da medida do alargamento causado pelo tamanho dos cristalitos.

$$d = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Onde  $d$  é o tamanho de domínio cristalino,  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente,  $\beta$  é a largura do pico (tomada à metade da altura máxima do pico ou *full width at half maximum* – FWHM) depois da correção do erro instrumental,  $\theta$  é o ângulo de Bragg e  $K$  é a constante de Scherrer.

Para as análises de DRX, as amostras foram levemente cominuídas em um almofariz e pistilo de ágata.

### 4.3.3 MORFOLOGIA

A morfologia das amostras foi observada primeiramente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e posteriormente microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para análises com maior magnificação. As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no centro de microscopia eletrônica da UFRGS e no centro de microscopia da UPV. No centro de microscopia da UFRGS, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800. No centro de microscopia da UPV foi utilizados um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM6300. No segundo microscópio, utilizou-se a microsonda de dispersão de energias para análises semiquantitativa da composição química das amostras.

As análises de MET foram realizadas no centro de microscopia da UPV. Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão marca PHILIPS, modelo CM10.

A rugosidade das camadas do dispositivo solar foi analisada por microscopia de força atômica (AFM) em um microscópio de força atômica marca Veeco, modelo Multimode.

### 4.3.4 COMPORTAMENTO ÓTICO

Para a análise de materiais opacos, devido à impossibilidade de utilização da análise tradicional UV-Vis utilizou-se um sistema onde a luz refletida é analisada. Neste sistema, a intensidade de luz refletida é obtida a partir da análise de um padrão cujas propriedades são conhecidas. A refletância é então medida com a seguinte fórmula da Equação 4.2

$$r_{am} = \frac{I_{am}}{I_{bra}} \times r_{bra} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Onde  $r_{am}$  é a refletância da amostra,  $I_{am}$  e  $I_{bra}$  são as intensidades da amostra e da luz refletida pelo branco respectivamente e  $r_{bra}$  é a refletância do branco.

O modelo mais utilizado para a interpretação dos dados obtidos a partir do espectro de refletância é a teoria Kubelka-Munk, a partir da qual se obtêm a função de remissão de Kubelka-Munk que é dada pela Eq.4.3:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Onde  $F(R_{\infty})$  é a refletância da amostra,  $k$  é a constante de absorção e  $s$  é o coeficiente de espalhamento. Sendo assim, pode-se estimar o valor do *band gap* do semicondutor plotando a raiz quadrada da função Kubelka-Munk ( $\sqrt{F(R_{\infty})}$ ) pela energia de excitação do fóton emitido. Ao traçar uma reta linear no gráfico obtido, o valor que intercepta o eixo das abscissas (eixo E (eV)) é a estimativa do *band gap*.

As propriedades óticas das amostras foram medidas na UPV utilizando um espectrofotômetro Newport UV-VIS no range de comprimentos de onda de 200–850 nm.

O espectro de fluorescência das amostras de ZnO foi analisado utilizando-se um espectrofluorímetro Shimadzu RF5301 com excitação em 325 nm e observando-se um range de fluorescência de 280 a 700 nm.

#### 4.3.5 ANÁLISES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Análises semiquantitativas foram realizadas utilizando sonda de dispersão de energias (EDS) acoplada no MEV. Análises de espectroscopia de fotoelétrons por raios X, XPS (do inglês, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), foram realizadas utilizando-se um sistema de ultra alto vácuo de VG Microtech Multilab ESCA200, com um detector CLAM4 MCD. Se utilizou uma fonte de raios X de Al  $K_{\alpha}$  ( $h\nu= 1453,6$  eV) a 16 mA de intensidade de feixe, com ânodo polarizado a 12,5 kV. O espectro XPS se obteve a  $55^{\circ}$  com respeito a normal da superfície com um passo de energia constante de  $E_0=50$ eV e  $E_0=20$ eV para varredura completa e espectros de alta resolução, respectivamente. A pressão se manteve, durante a medição a  $5 \times 10^{-9}$  mb. A posição de energia de ligação se calibrou com o orbital de C 1s a 285,00 eV, Au  $4f_{7/2}$  em 84,00 eV e Ag  $3d_{5/2}$  em 367,30 eV com uma resolução (FWHM) de 1,10 eV. As deconvoluções dos espectros se fizeram com o software SDPv4.1.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

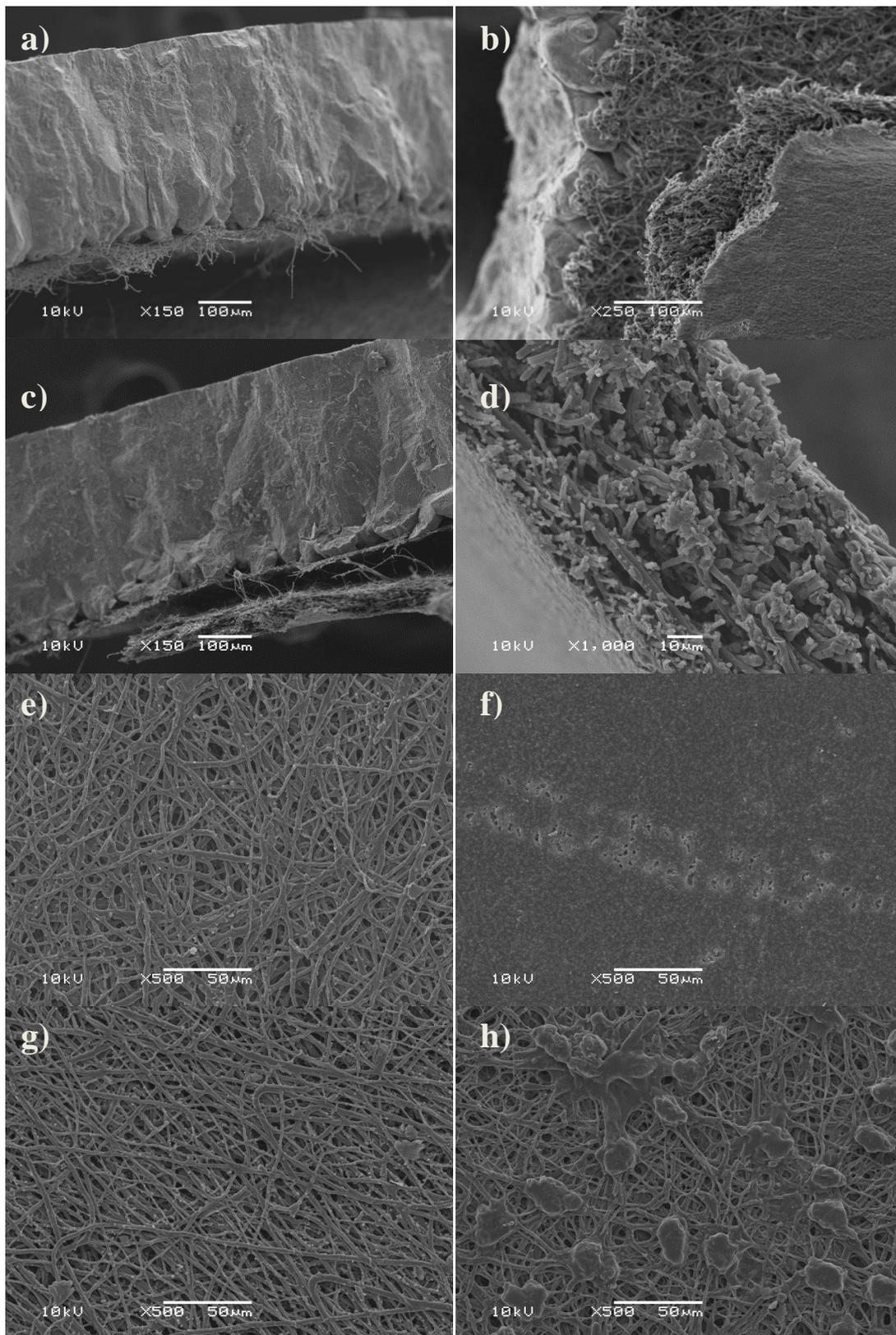
### 5.1 OBTENÇÃO DE ZnO E TiO<sub>2</sub> POR BIOMIMETIZAÇÃO DE MCOs

Baseando-se nos procedimentos descritos no item 3.1.5, utilizou-se uma metodologia semelhante e adaptada às condições disponíveis para a obtenção de ZnO e TiO<sub>2</sub>. Primeiramente, se desenvolveu um estudo sobre a morfologia das MCOs e de pós de TiO<sub>2</sub> produzidos com as MI e ME, e posteriormente investigou-se especificamente algumas das propriedades obtidas para pós produzidos por biomimetização de MCOs e calcinados em diferentes temperaturas.

#### 5.1.1 ESTUDO MORFOLÓGICO DAS CASCAS DE OVOS.

Previamente à síntese de biomimética, fez-se um estudo morfológico das cascas de ovos para um melhor entendimento da morfologia das mesmas. As imagens obtidas por MEV revelaram com clareza a estrutura das cascas de ovos e suas membranas. A Figura 5.1 mostra micrografias cascas de ovos *in natura* (apenas limpas e secas a 110°C).

Na Figura 5.1 podem-se observar as características morfológicas das cascas de ovos e membranas utilizadas. As espessuras medidas nas imagens com o auxílio do *software* Image J estão de acordo com as encontradas na bibliografia sendo que a MI apresentou aproximadamente 19 µm de espessura e a ME aproximadamente 58 µm com fibras que variam de 1,2 a 4,3 µm. Também se pode observar que a MI possui na sua parte mais interna uma superfície lisa com a presença de poucos poros. Esta superfície interna da MI é descrita por Hincke *et al.* (2000), como membrana limitante (ML). Ela é a que separa o albúmen das MCOs. Na Figura 5.1 (h) se pode observar também que a superfície externa da ME apresenta saliências na forma de botões. Segundo Nys e Gautron (2007), alguns centros orgânicos são depositados na superfície da ME durante a passagem do ovo em determinada região do oviduto. Estes centros orgânicos são os centros de nucleação sobre os quais os cristais de carbonato de cálcio começam a ser depositados, começando com uma deposição esferulítica de microcristais de calcita (o carbonato de cálcio polimórfico da casca) em volta destes botões resultando em centros hemisféricos de nucleação. A mineralização interna é, no entanto, inibida pela estrutura das membranas, e pela presença de colágeno X que facilita esta inibição (NYS e GAUTRON (2007) *apud* Arias *et al.* 1997).

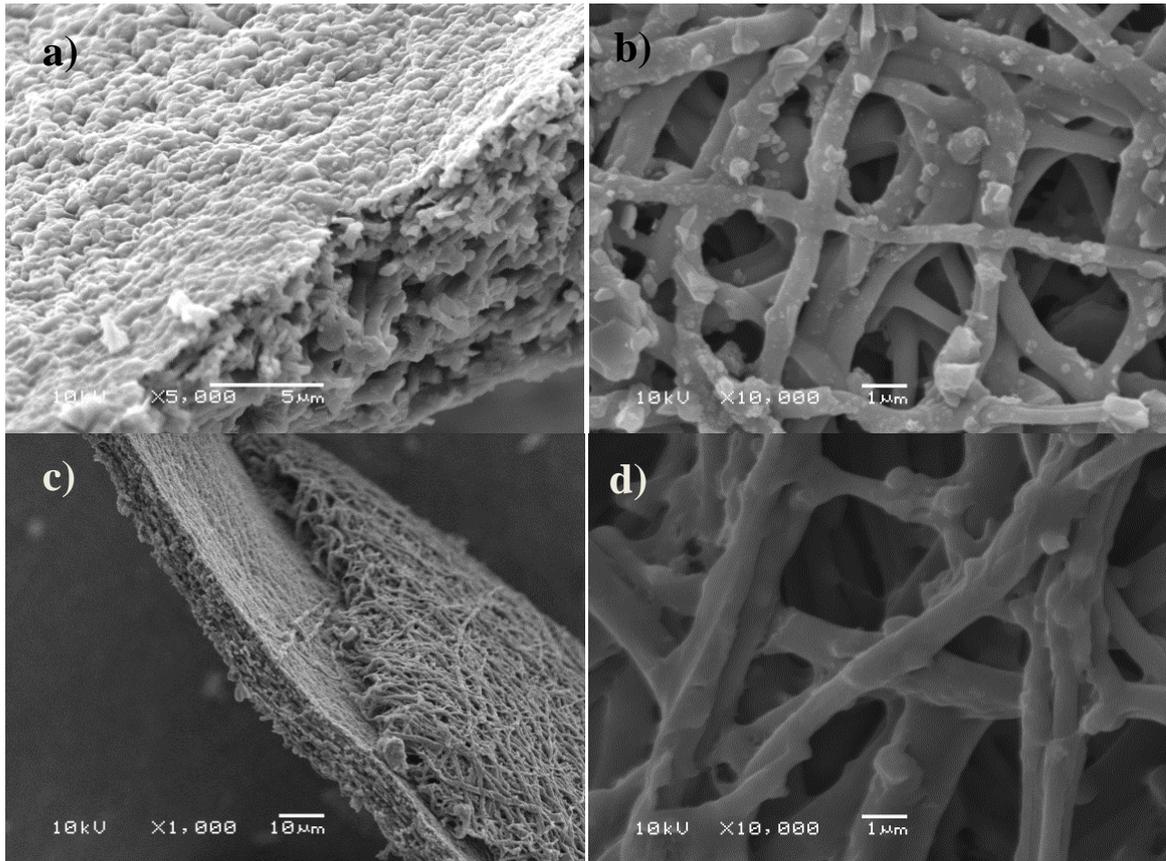


**Figura 5.1:** a) vista lateral de uma casca de ovo com as suas membranas parcialmente removidas. b) casca de ovos e suas membranas. c) vista lateral de uma casca de ovo e suas distintas camadas. d) vista em detalhe lateral de uma MCO. e) vista superior da face externa da uma MI. f) vista superior da face interna da MI. g) vista superior da face interna de uma ME. h) vista superior da parte externa da ME.

### 5.1.2 DIFERENÇAS MORFOLÓGICAS ENTRE PÓS DE TiO<sub>2</sub> PRODUZIDOS COM AS DIFERENTES MEMBRANAS

O procedimento de remoção das membranas orgânicas da parte inorgânica das cascas de ovos consiste em uma etapa importante do processo, sendo que, conforme a forma de extração, se pode estar utilizando os diferentes tipos de membranas (MI ou ME). Em escala laboratorial, a remoção manual é a forma mais rápida e fácil para separar uma pequena quantidade de MCOs, porém desta forma, normalmente ocorre a remoção apenas da MI, podendo ficar grande parte da ME aderida na parte inorgânica da casca de ovo. Para a obtenção de MCOs em larga escala, o processo de remoção manual se tornaria inviável, pois se gastaria demasiado tempo e mão de obra para a obtenção de uma quantidade razoável de membranas. Mergulhar a casca inteira em uma solução ácida é a alternativa mais adequada para se obter uma grande quantidade de membranas. Neste caso, o isolamento da parte orgânica ocorre quando o material inorgânico é completamente dissolvido por algum ácido (ex.: ácido clorídrico ou ácido sulfúrico). Nos procedimentos documentados para a síntese de TiO<sub>2</sub> pela mimetização de MCOs, normalmente se faz a remoção manual das membranas, porém no artigo de YANG; QI; MA, (2002) usa-se apenas as ME através da remoção manual das MI e posterior lavagem ácida da ME junto com a casca inorgânica. Portanto partindo das diferentes metodologias para a remoção das membranas descritas no item 4.2.1 desta tese, e utilizando o procedimento de imersão em uma solução 0,05M de TiCl<sub>4</sub>, obteve-se a reprodução das estruturas das membranas em forma de TiO<sub>2</sub> com o uso de qualquer uma das membranas, como pode ser observado nas micrografias da Figura 5.2.

A espessura medida das membranas biomimetizadas foi de 9,8 e 16,5 µm para as MI e ME respectivamente e o diâmetro das fibras variaram de 0,36 a 1,4 µm sendo que aparentemente as fibras da MI apresentaram diâmetros ligeiramente menores que os da ME assim como na amostra de MCO *in natura*. Também é possível observar na Figura 5.2 (a) que a chamada membrana limitante (parte mais interna da MI) também é replicada. Portanto conclui-se que a estrutura das membranas foi fielmente mimetizada na forma de TiO<sub>2</sub> com uma considerável redução em suas dimensões.



**Figura 5.2: Micrografias do TiO<sub>2</sub> biomimético calcinado a 600 °C obtido pela mimetização de membranas internas (MI) (a) e (b), membranas interna (MI) mais a membrana externa (ME) (c), e membrana externa (ME) (d).**

### **5.1.3 DECOMPOSIÇÃO DAS MEMBRANAS *IN NATURA* (SECA) E HÍBRIDAS COM Ti (EFEITO DA ATMOSFERA DE QUEIMA)**

O processo de mimetização envolve a decomposição térmica das membranas para que sua estrutura orgânica se volatilize dando lugar à nova estrutura inorgânica. Nesta etapa da investigação, estudou-se a decomposição térmica das membranas primeiramente sob uma atmosfera de ar sintético e posteriormente sob uma atmosfera de N<sub>2</sub>. A Figura 5.3 mostra a análise de TG e TD realizada em atmosfera de ar sintético para uma MCO seca. É possível perceber nestas análises que inicialmente (até cerca de 120 °C) tem-se uma pequena perda de massa de cerca de 10% associada à perda de água adsorvida na membrana. Por volta de 250°C tem-se uma acentuada perda de massa associada a um pico exotérmico devido ao início da pirólise da membrana orgânica. A membrana esta completamente pirolisada somente em temperaturas próximas a 600°C. Os valores de temperatura de início da pirólise encontrados na literatura divergem um pouco, sendo que YANG; QI e MA, (2002), afirmam começar a pirólise da membrana a 270°C estando completamente pirolisada a 500°C. Já nos trabalhos de

Dong *et al.*, (2007a e 2007e) afirma-se que a pirólise das membranas começa a 200°C e a queima completa das membranas ocorre a 550°C. Estas diferenças de valores poderiam ser atribuídas a pequenas diferenças nas amostragens ou fatores instrumentais de análise. Na Figura 5.3 pode-se perceber que existem três picos exotérmicos aproximadamente a 288, 335 e 476°C. Estes picos são atribuídos provavelmente à pirólise de diferentes proteínas presentes na estrutura das MCOs.

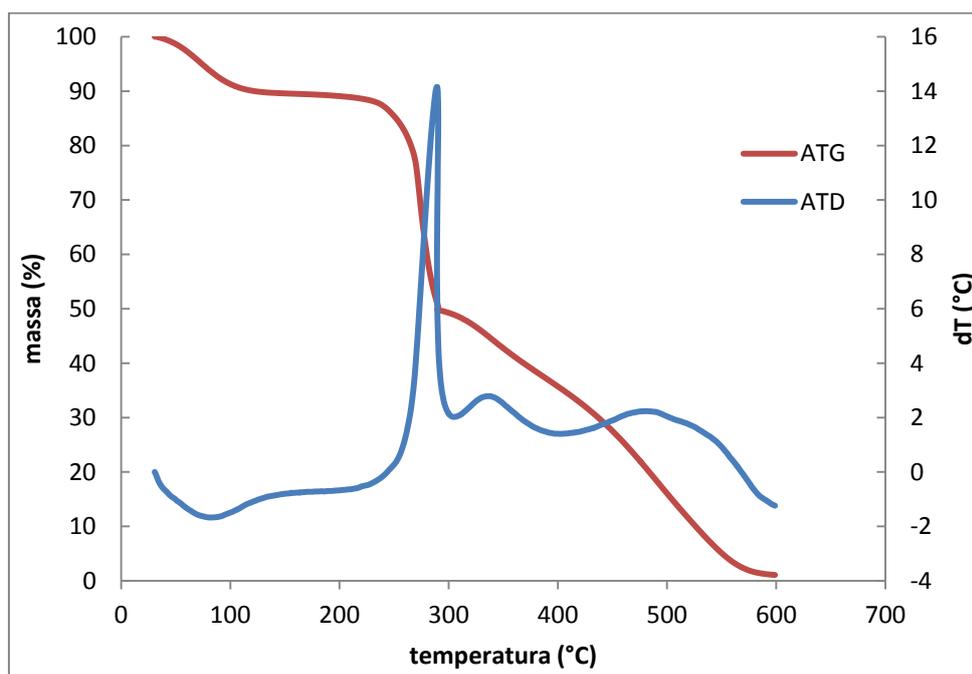


Figura 5.3: ATG/ATD em ar sintético de uma amostra seca de MCO.

As análises de ATG em atmosfera de  $N_2$  (Figura 5.4) revelaram uma diferenciada decomposição da membrana *in natura* em comparação com a decomposição em atmosfera de ar artificial. Isto se deve a carência de oxigênio para a volatilização do material orgânico na forma de  $CO_2$  quando a amostra é analisada em atmosfera neutra ( $N_2$ ). Em contra partida, a amostra híbrida queimada em atmosfera de  $N_2$  apresentou uma mais rápida decomposição da matéria orgânica e uma estabilização de sua massa após temperaturas pouco superiores a 600°C. A formação de compostos de titânio, oxigênio e hidrogênio durante os processos de hidrólise e condensação dos precursores sobre a superfície das MCOs fornece oxigênio suficiente para as reações de oxidação e consequente volatilização da matéria orgânica das membranas, fazendo com que, mesmo em atmosfera neutra, ocorra uma perda de massa mais

acentuada para a membrana híbrida do que a membrana in natura. Após cerca de 620°C resta cerca de 11,81% de massa de  $\text{TiO}_2$ .

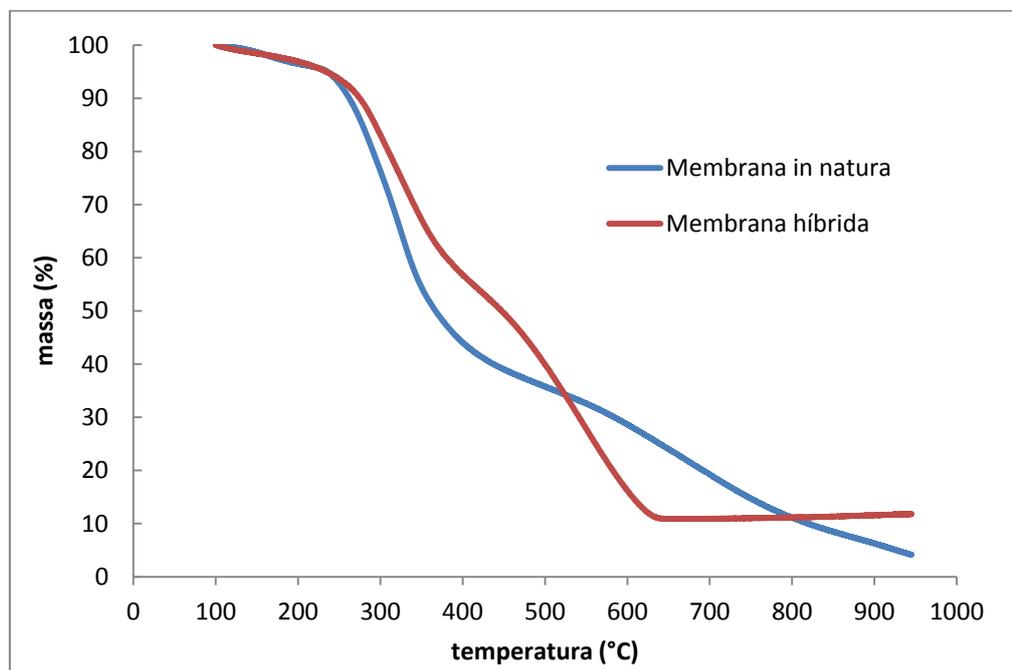
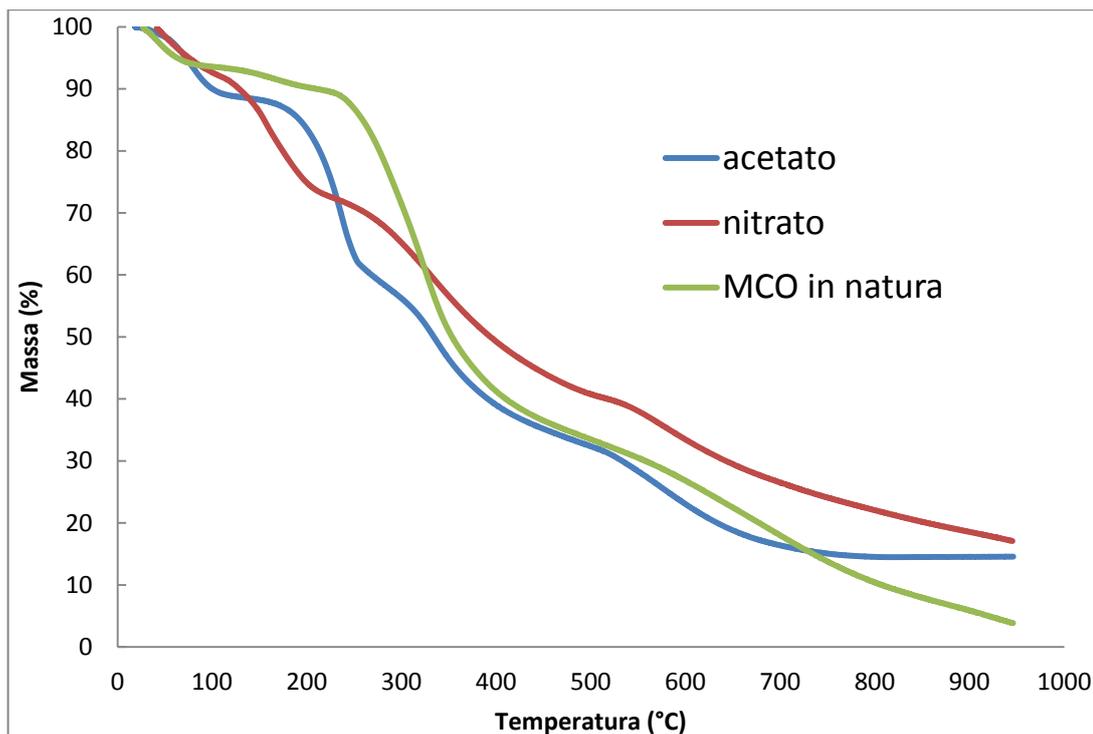


Figura 5.4: ATG em atmosfera de  $\text{N}_2$  de uma membrana in natura e uma membrana híbrida;

#### 5.1.4 DECOMPOSIÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS COM DIFERENTES FONTES DE Zn

Durante o processo de calcinação das membranas híbridas, ocorre simultaneamente a cristalização do  $\text{ZnO}$  e a volatilização da membrana orgânica. Nas análises de ATG realizadas em atmosfera de  $\text{N}_2$  pôde-se observar que a volatilização das MCOs é influenciada pela presença dos produtos das reações de precipitação do Zn. No gráfico da Figura 5.5, podemos observar que a membrana pura não tem sua completa decomposição até o fim da análise por volta de 950°C. Da mesma forma, a membrana híbrida preparada com a solução de nitrato de zinco, aparentemente não estabiliza sua massa até 950°C, significando a não completa combustão da membrana orgânica. Por outro lado, a membrana híbrida preparada com acetato de zinco teve sua massa estabilizada por volta de 800°C. Provavelmente as reações de hidrólise e condensação, neste caso, são responsáveis por formar compostos de Zn com maiores quantidades de oxigênio. Isto pode explicar a mais rápida volatilização da massa orgânica que primeiramente carboniza-se para depois ser volatilizada principalmente sob a forma de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 5.5: ATG das amostras preparadas com diferentes precursores.**

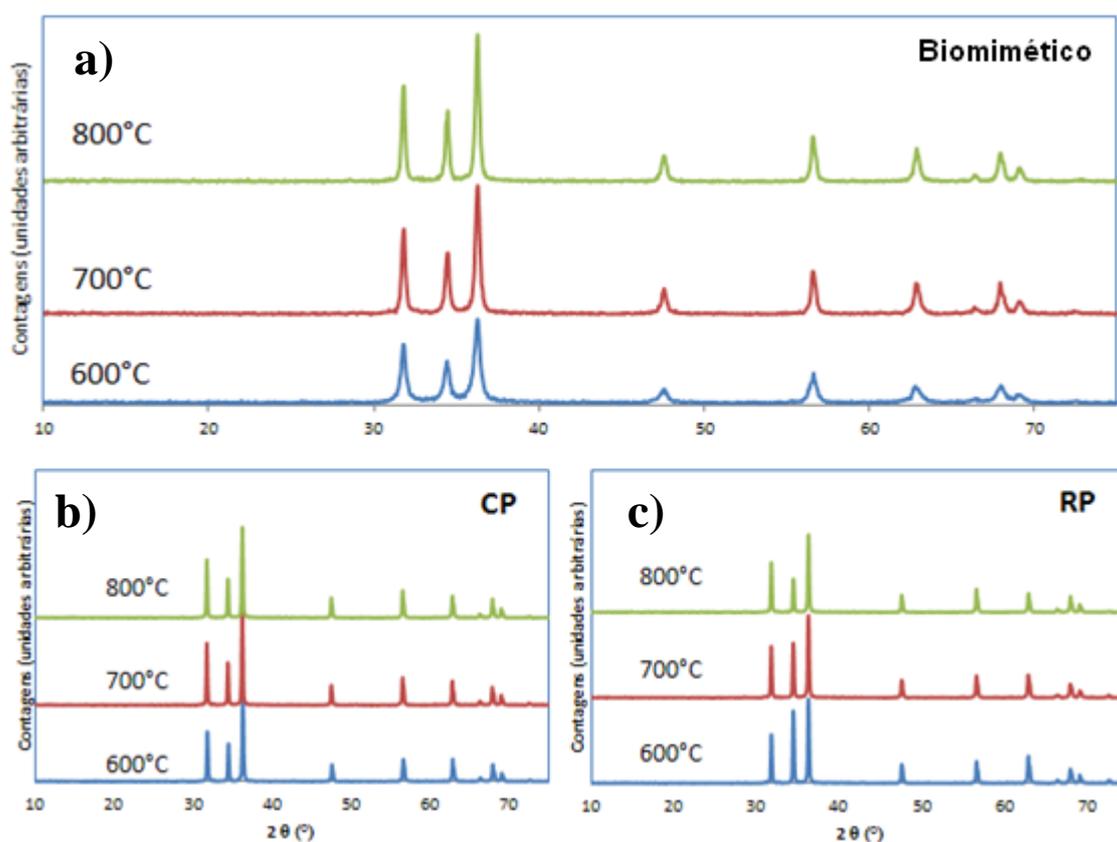
Nos trabalhos de Dong *et al.* (2007b, 2007d e 2008), as análises termogravimétricas deixaram uma massa residual de 17,9 e 25,2% de ZnO. Para nossas amostras, a massa residual apresentada pela amostra híbridas com acetato foi de aproximadamente 14,6% a partir de cerca de 800°C, enquanto a amostra híbrida com nitrato de zinco apresentou uma massa residual de 17,2% a 950°C. Contudo, vale ressaltar que, mesmo nas temperaturas mais altas, a amostra preparada com nitrato de zinco não apresentou uma massa constante, significando que ainda poderia continuar se decompondo em temperaturas mais elevadas.

### **5.1.5 EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS FASES FORMADAS E TAMANHOS DE DOMÍNIOS CRISTALINOS**

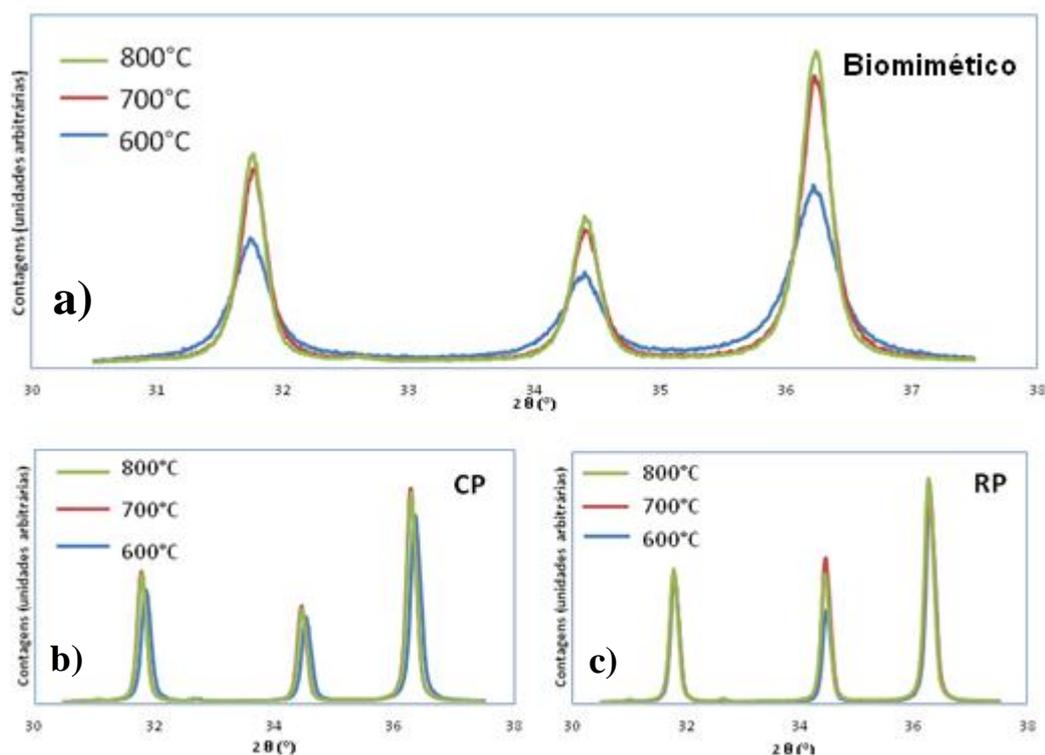
As amostras preparadas com nitrato e com acetato de zinco, produzidas ou por mimetização (Biomimético), ou precipitadas da solução residual (RP) ou precipitadas da solução de controle (CP) tiveram seus tamanhos de domínios cristalinos e fases analisadas por DRX. Em todas as amostras, foi identificada apenas a fase zincita do óxido de zinco (ICDD 36-1451).

A Figura 5.6 mostra os difratogramas obtidos para as amostras preparadas com nitrato de zinco. A diferença entre os difratogramas se deu somente quanto ao alargamento dos picos, sendo que para algumas amostras, obtiveram-se tamanhos de domínios cristalinos de ordem de poucas dezenas de nanômetros.

Já a Figura 5.7 mostra os difratogramas feitos com maior detalhamento para os picos principais para a fase zincita das amostras preparadas com solução de nitrato de zinco.

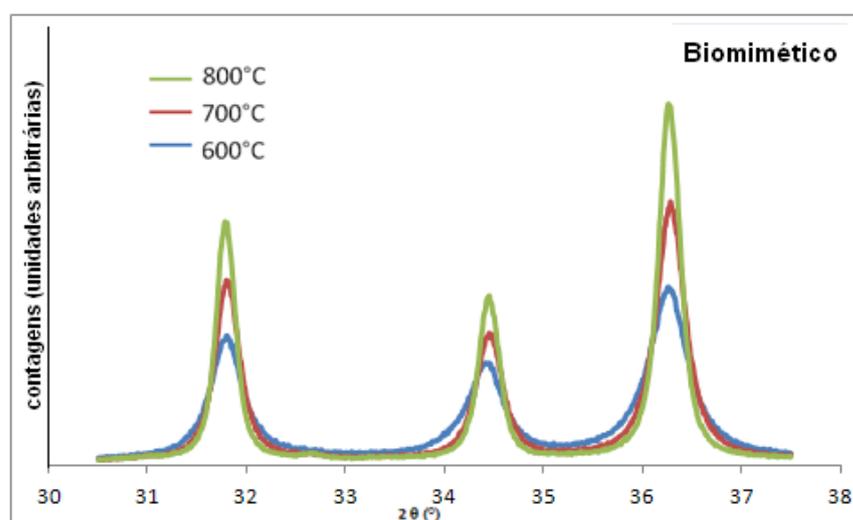


**Figura 5.6:** Difratogramas das amostras preparadas replicando as MCOs (Biomimético)(a), amostras precipitadas da solução controle (CP) (b) e amostras precipitadas da solução restante do processo de biomimetização (RP) (c).



**Figura 5.7:** Difratomogramas dos principais picos da zincita para a amostra preparada com nitrato por biomimetização (a), por precipitação da solução controle (b) e por precipitação da solução restante do processo de biomimetização (c).

Os tamanhos de domínios cristalinos médio estimados pela equação de Scherrer (Equação 4.1) das amostras preparadas com nitrato e acetato estão representados na Tabela 5.1. De forma semelhante, os difratogramas com maior detalhamento das amostras preparadas com acetato de zinco são apresentados na Figura 5.8.



**Figura 5.8:** Difratomogramas dos principais picos da zincita para as diferentes amostras biomiméticas preparadas com acetato de zinco.

**Tabela 5.1: Valores de tamanhos médios de cristalito de zincita das amostras de óxido de zinco.**

|                         | <b>600°C</b> | <b>700°C</b> | <b>800°C</b> |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Biomimético Nit</b>  | 28,99 nm     | 44,23 nm     | 48,18 nm     |
| <b>RP Nit</b>           | 103,38 nm    | 95,62 nm     | 94,62 nm     |
| <b>CP Nit</b>           | 86,98 nm     | 95,83 nm     | 99,82 nm     |
| <b>Biomimético Acet</b> | 25,65 nm     | 34,86 nm     | 49,93 nm     |
| <b>RP Acet</b>          | 50,72 nm     | 63,56 nm     | 81,67 nm     |
| <b>CP Acet</b>          | 58,74 nm     | 79,13 nm     | 105,68 nm    |

As medidas de tamanhos de cristalito revelaram que, independentemente do precursor utilizado, as amostras preparadas utilizando as MCOs como *biotemplate* possuem um tamanho médio de cristalito inferior às amostras produzidas por precipitação. Este pequeno tamanho de domínio cristalino do ZnO biomimético, provavelmente se deve à grande quantidade de núcleos de cristais formados na superfície das fibras das MCOs. Estes cristais poderiam estar competindo entre si para o seu crescimento. Outra hipótese é a de elementos presentes nas MCOs como o enxofre, quando volatilizados durante a queima, interagem no crescimento dos grãos de ZnO, reagindo principalmente nos contornos de grão e dificultando o crescimento dos grãos de zincita.

A amostra preparada com acetato de zinco e calcinada a 700°C foi analisada por MET para a confirmação dos tamanhos de domínios cristalinos medidos. Pode-se observar pelas imagens da Figura 5.9 que os tamanhos de domínios cristalinos medidos por DRX estão de acordo com os medidos pela análise da imagem de MET sendo que os tamanhos de domínios cristalinos medidos no MET variaram por volta de 25 a 47 nm de diâmetro.

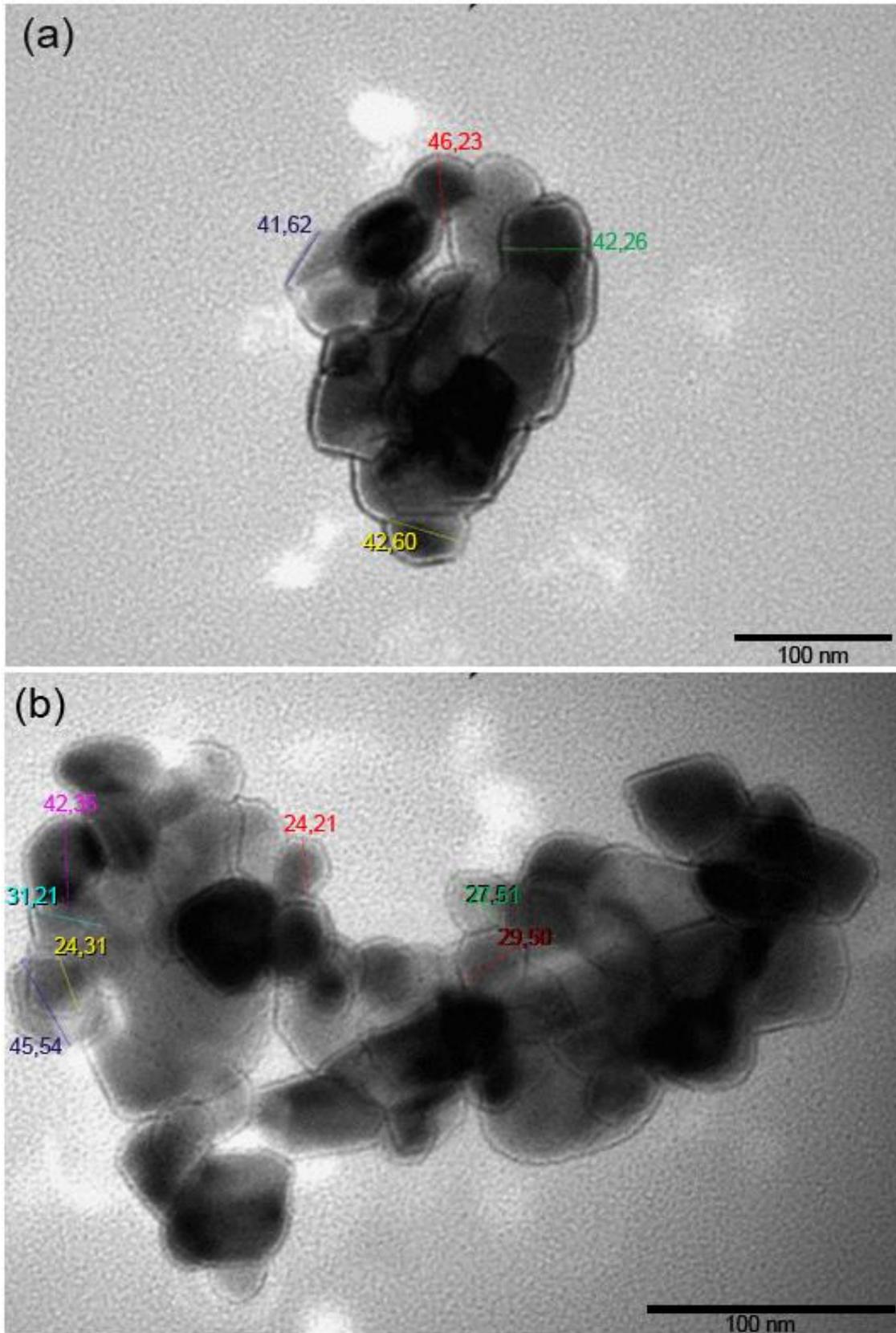


Figura 5.9: MET da amostra preparada com acetato de zinco e calcinada a 700°C mostrando em a e b dois agregados diferentes.

Paralelamente, o estudo do crescimento dos grãos de TiO<sub>2</sub> biomimético revelou a possibilidade de formação de duas fases (anatase e rutila) conforme o tratamento térmico realizado.

Através das análises de DRX (Figura 5.10), foi possível observar que apenas anatase cristalizada a 600°C e, posteriormente a 700°C ocorre o surgimento de pequenos picos correspondentes à fase rutila. Como a rutila é a fase estável, os picos referentes a rutila continuam a crescer sendo que, em 800°C ocorre a predominância da fase rutila em relação à fase anatase. Esta transformação de fase é esperada para temperaturas acima de 600°C, visto que Prasad et al. (2010) verificaram a transformação de anatase para rutila em temperaturas acima de 650°C tanto com tratamento térmico convencional como com tratamento térmico assistido por ultrassom para amostras preparadas por sol-gel. Shao et al., (2004) também observaram a formação incipiente da fase rutila já a 600°C.

Com uma análise de DRX com maior detalhamento para os picos principais de cada fase, através da Equação 4.1, puderam-se obter os valores médios de tamanhos de domínios cristalinos (Tabela 5.2) para a fase anatase e rutila. Observou-se, portanto, que se trata de um material nanoestruturado. É possível observar também que a fase rutila tem um crescimento bastante rápido, sendo que mesmo em quantidade muito menor que a de anatase (observado pelas alturas relativas dos picos de anatase e rutila). A 700°C a rutila já apresenta um tamanho de domínio cristalino maior do que o da fase anatase que foi formada primeiramente.

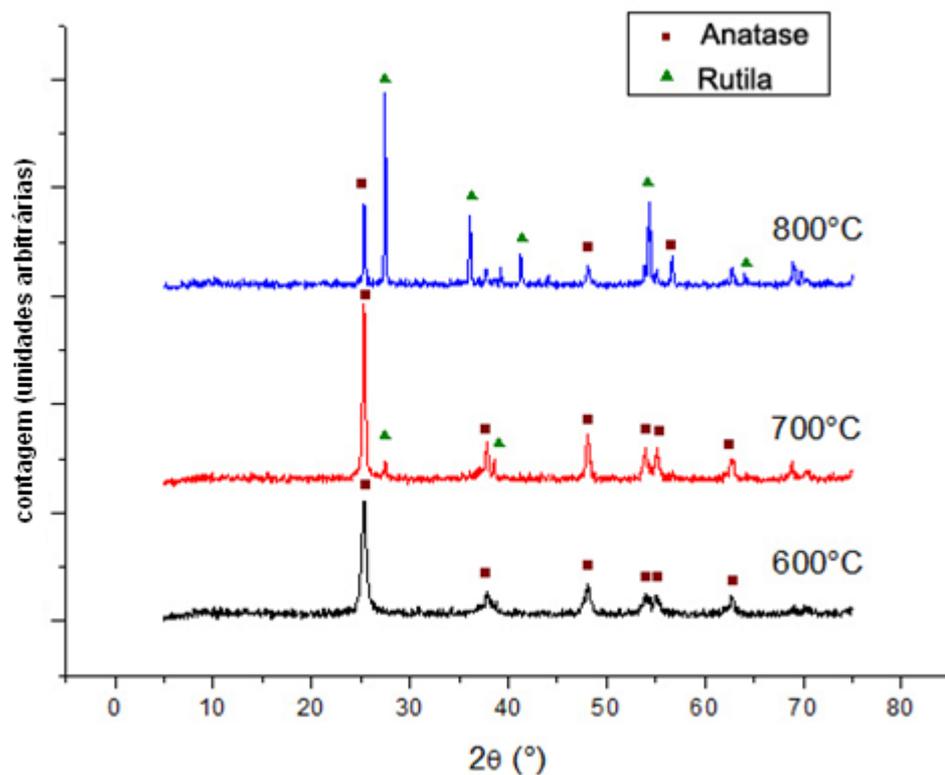


Figura 5.10: DRX das amostras de TiO<sub>2</sub> calcinadas a 600, 700 e 800°C.

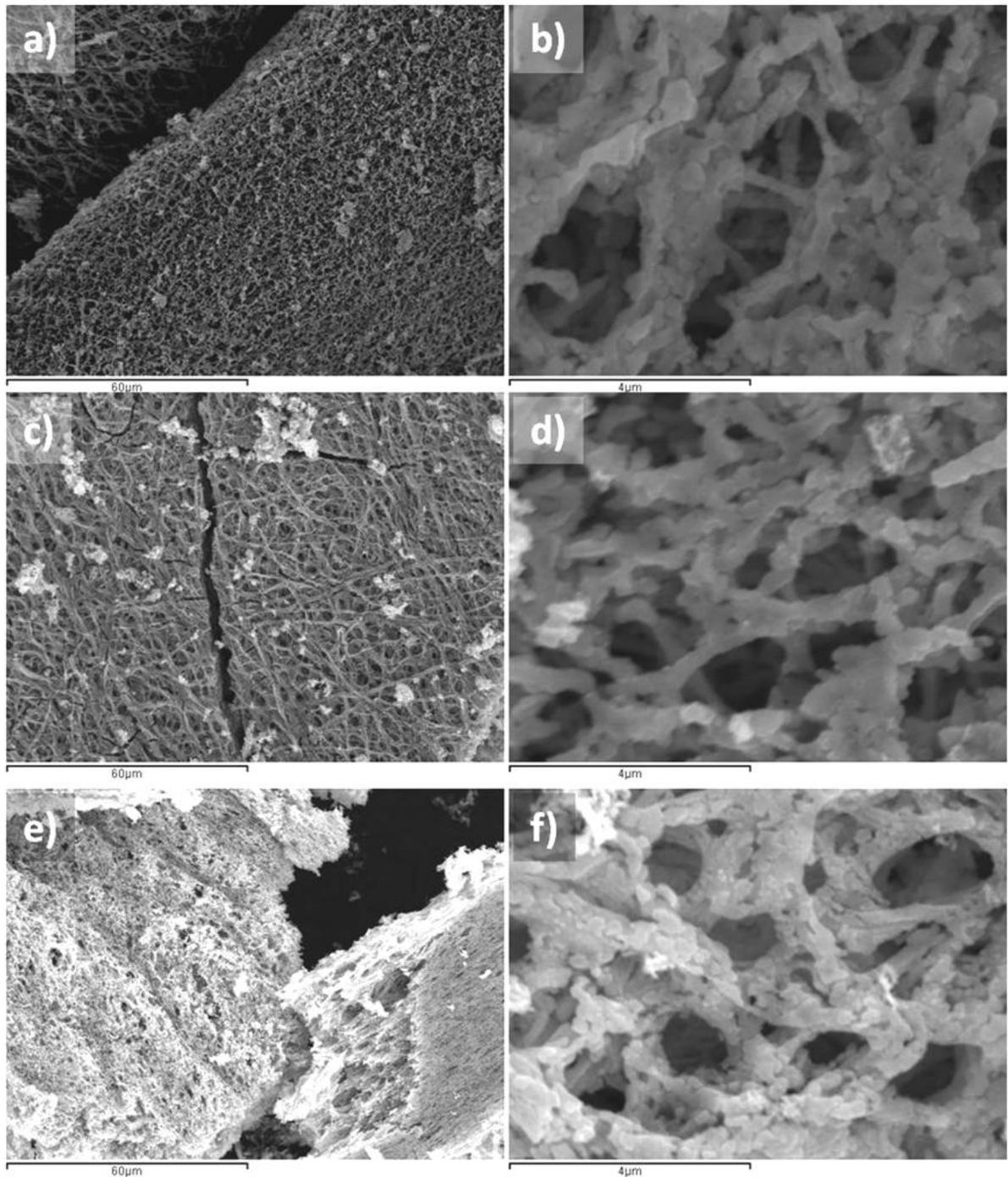
Tabela 5.2: Tamanhos médios de cristalitos do TiO<sub>2</sub>.

|   | 600°C | 700°C | 800°C |
|---|-------|-------|-------|
| Tamanho de domínio cristalino de anatase (nm) | 15,82 | 30,73 | 60,94 |
| Tamanho de domínio cristalino de rutila (nm)  | -     | 58,01 | 86,03 |

### 5.1.6 EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA MORFOLOGIA DOS ÓXIDOS BIOMIMÉTICOS

Na síntese biomimética de ZnO, as amostras preparadas em soluções aquosas de nitrato e acetato de zinco, calcinadas em diferentes temperaturas (600, 700 e 800°C), foram analisadas por MEV. Com as análises, pôde-se observar que a microestrutura das membranas foi reproduzida, significando que as reações de hidrólise e condensação da fase inorgânica ocorreram na superfície das fibras das MCOs dando origem ao novo sólido de ZnO na mesma forma das fibras das MCOs para ambos os precursores. A Figura 5.11 mostra que a

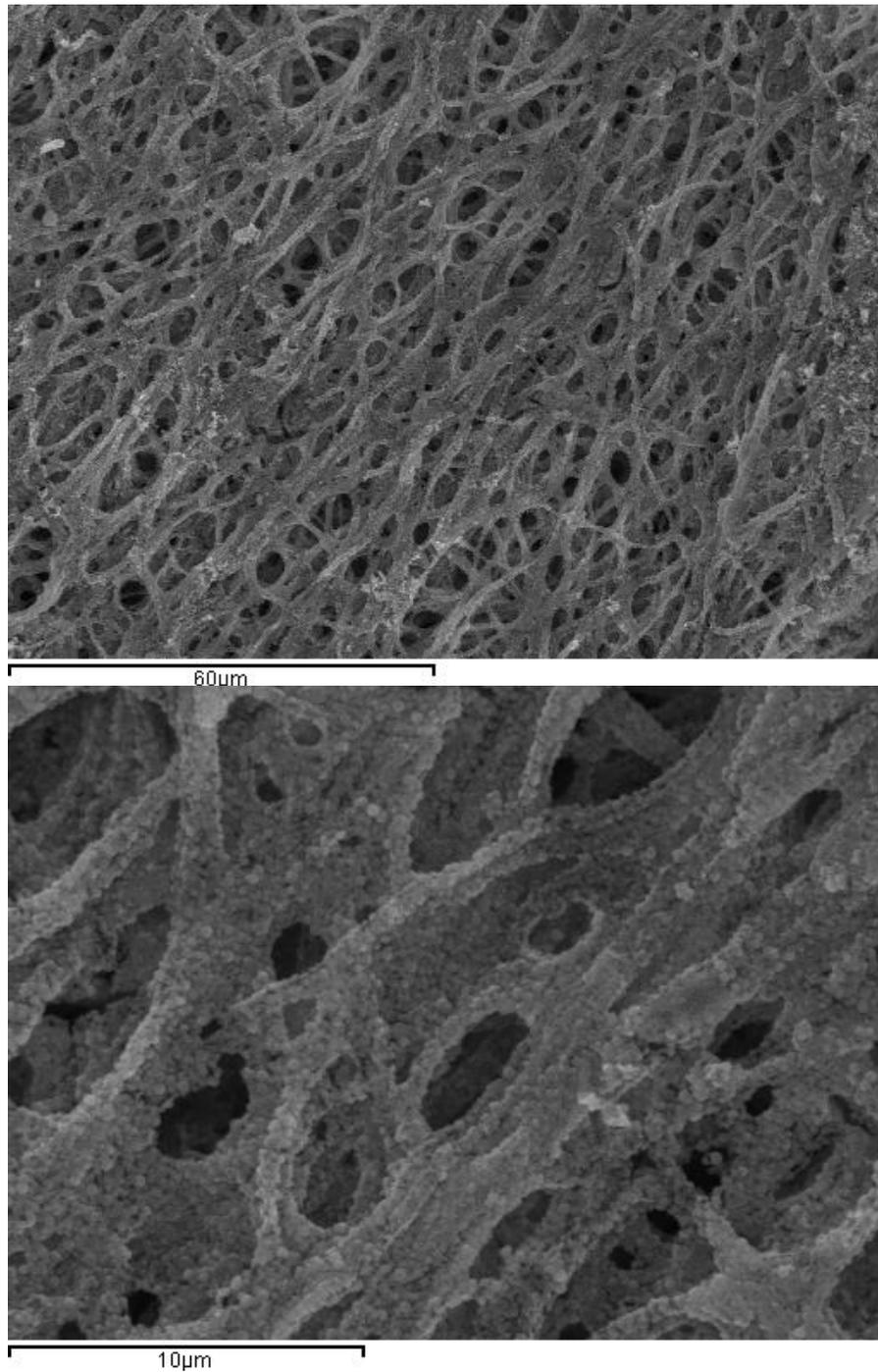
microestrutura de fibras entrelaçadas das MCOs se mantém mesmo depois da calcinação a 800°C.



**Figura 5.11: Micrografias das amostras de ZnO preparadas com nitrato calcinadas a 600°C (a e b), 700°C (c e d) e 800°C (e e f).**

Devido ao comportamento de auto-montagem dos grupos hidrofílicos das glicoproteínas das MCOs, os precursores de Zn fazem ligações cruzadas e polimerizam-se formando complexos *biotemplate*/fase inorgânica, mesoscópicamente ordenados. À medida

que a temperatura de calcinação aumenta, percebe-se que o material se torna mais pulverulento e quebradiço. Isto se deve ao crescimento dos grãos de ZnO com o aumento da temperatura tornando as fibras mais frágeis. A Figura 5.12 mostra a micrografia da amostra preparada com acetato de zinco como precursor. Pode-se perceber que as membranas também são replicadas quando se usa acetato de zinco como precursor.



**Figura 5.12: Micrografia da amostra preparada com acetato de zinco e calcinada a 600°C.**

No caso da síntese do  $\text{TiO}_2$  biomimético, pode-se observar que a microestrutura das fibras das MCOs é replicada com fidelidade para as temperaturas de síntese testadas. A transformação de fase do anatase para rutila envolve uma mudança de densidade de  $3,8 \text{ g/cm}^3$  do anatase para  $4,25 \text{ g/cm}^3$  da rutila, assim, pode-se esperar alguma mudança também na morfologia do material obtido com as diferentes fases. Porém, as análises de MEV revelaram que mesmo com a mudança de fases, a estrutura de fibras entrelaçadas é mantida coesa, no entanto pode-se observar a formação de uma superfície com uma rugosidade numa devido à presença dos novos cristais de rutila (Figura 5.13).

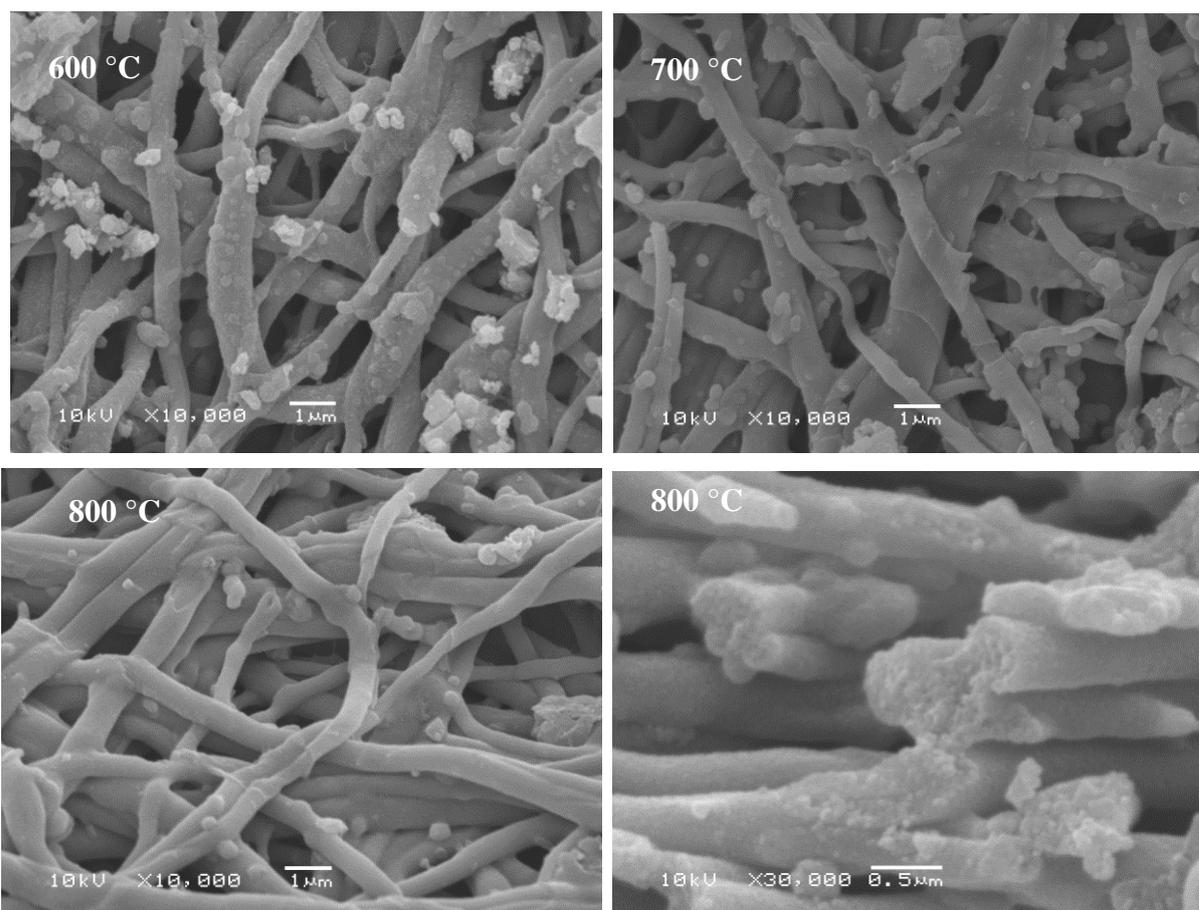
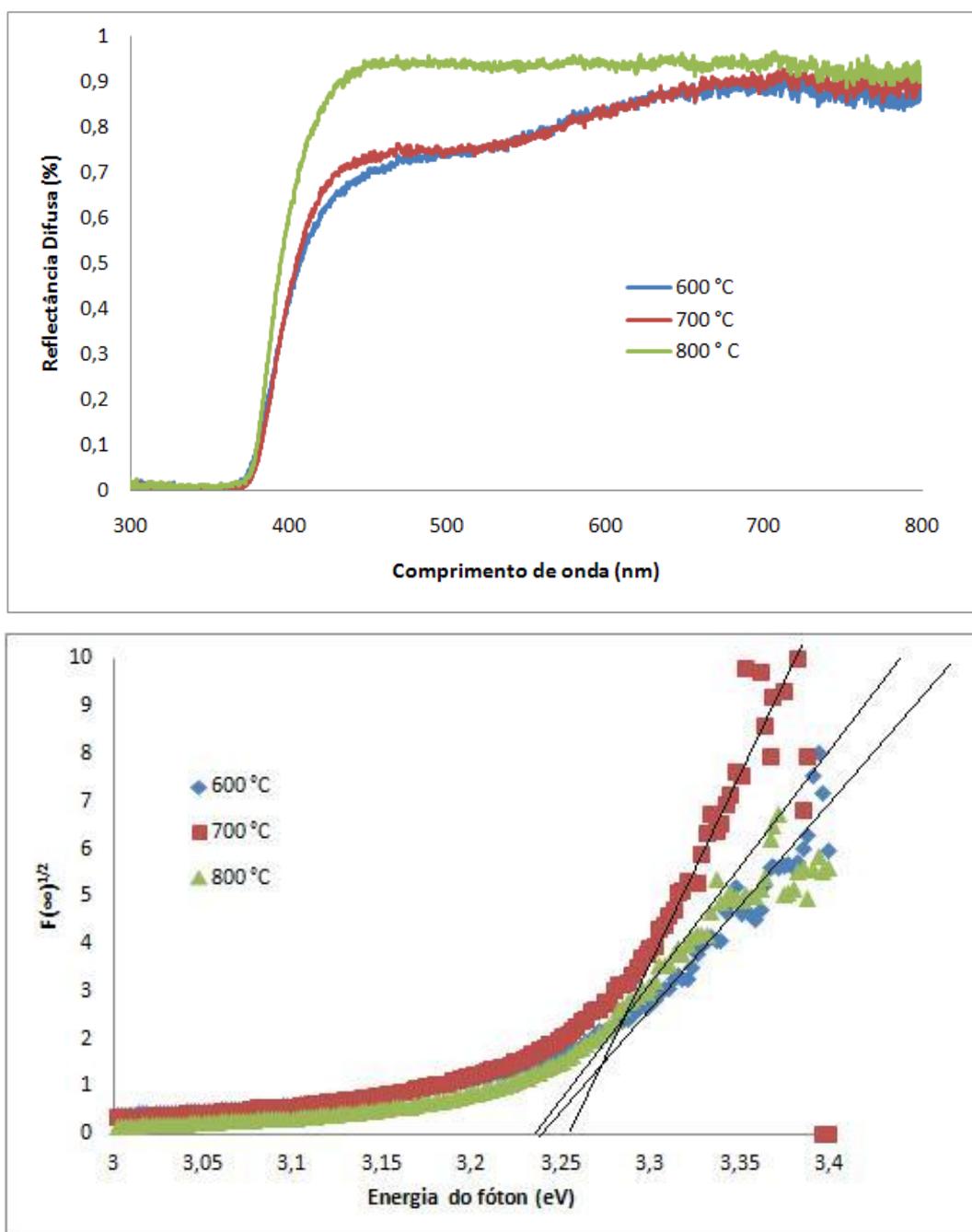


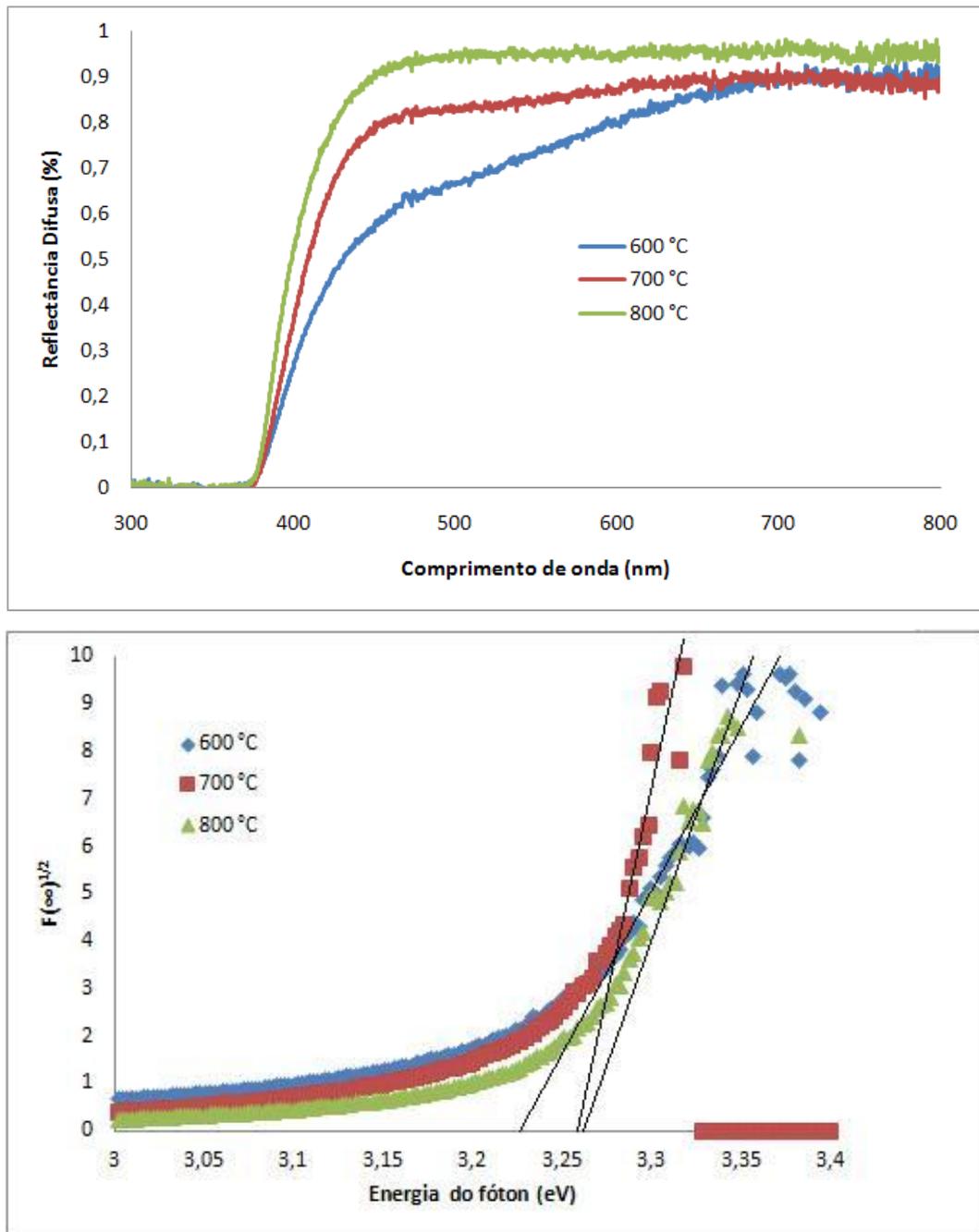
Figura 5.13: Microestrutura do  $\text{TiO}_2$  biomimético obtido em diferentes temperaturas de calcinação.

### 5.1.7 PROPRIEDADES ÓTICAS DO $\text{ZnO}$ E $\text{TiO}_2$ BIOMIMÉTICOS

O comportamento ótico do  $\text{ZnO}$  depende tanto de defeitos na sua estrutura cristalina, como do tamanho de grão e da morfologia das partículas. Nas Figura 5.14 e Figura 5.15 se podem observar os gráficos de refletância difusa e a transformada de Kubelka-Munk usada para calcular os valores de *band gap* para as amostras preparadas com nitrato e acetato de zinco respectivamente.



**Figura 5.14: Reflectância difusa e transformada de Kubelka- Munk para as amostras preparadas com nitrato de zinco.**



**Figura 5.15: Reflectância difusa e transformada de Kubelka- Munk para as amostras preparadas com acetato de zinco.**

Através da análise de refletância difusa, pôde-se observar que quanto menor a temperatura de calcinação, menor é a refletância das amostras para comprimentos de ondas acima de 400 nm. Isto pode ocorrer devido a algumas razões. Uma delas é a presença de resíduos carbonizados das MCOs presentes em pequenas quantidades ainda nas calcinações até 700°C. Outra razão é a menor cristalinidade das amostras queimadas em baixas temperaturas aliada a presença de impurezas dentro da estrutura do ZnO produzido.

Os pós produzidos por precipitação de soluções de nitrato e acetato de zinco (chamados CP) revelaram pequena diferença no seu comportamento ótico, sendo que a amostra preparada com nitrato apresenta uma maior refletância para maiores comprimentos de onda ( $> 400$  nm) e um menor valor de *band gap*, como mostra a Figura 5.16. Os valores de *band gap* estão descritos na Tabela 5.3.

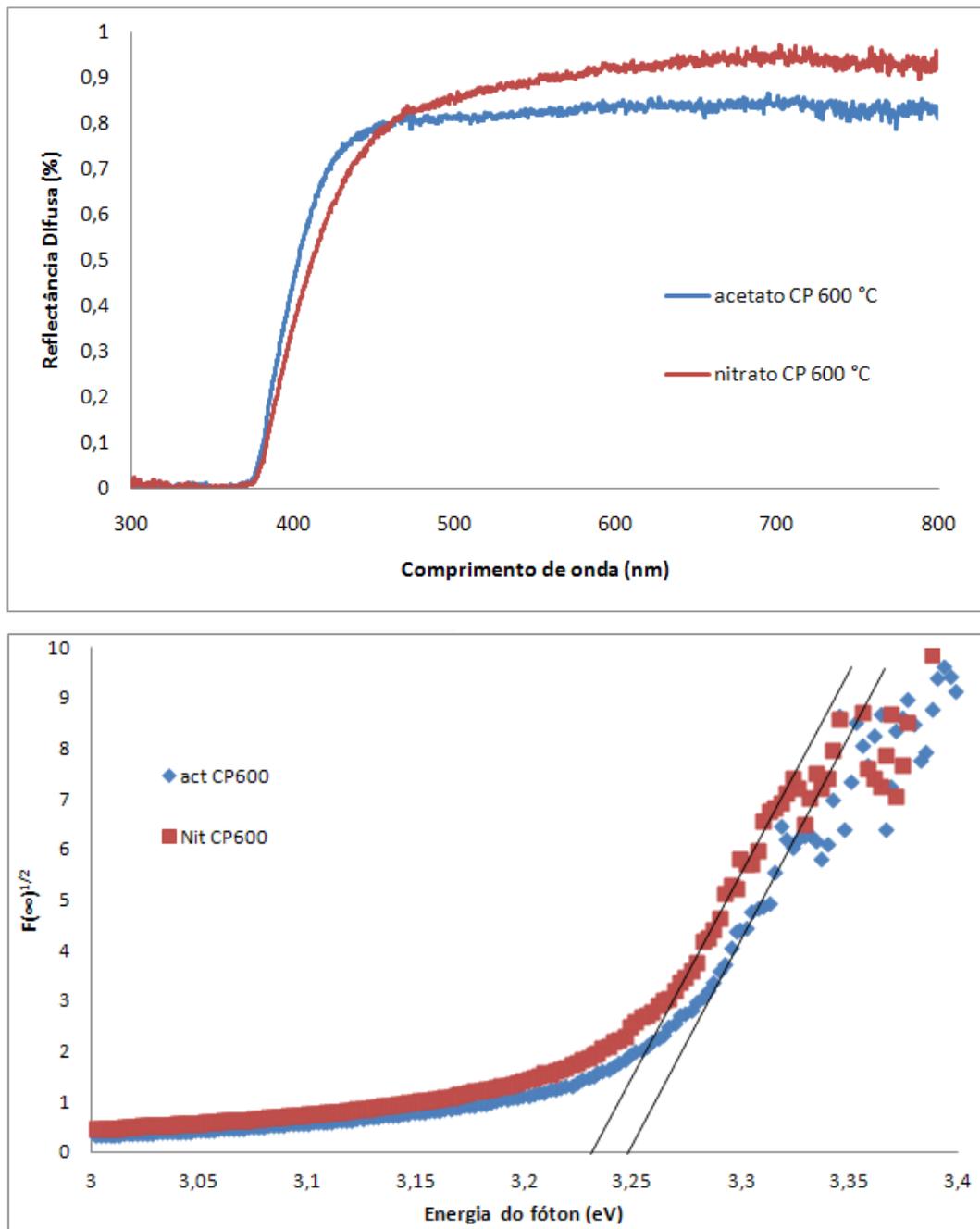


Figura 5.16: Reflectância difusa das amostras CP preparadas com acetato e nitrato de zinco

Tabela 5.3: Os valores de *band gap* calculados com a transformada de Kubelka-Munk.

|                 | Acetato<br>600°C | Acetato<br>700°C | Acetato<br>800°C | Nitrato<br>600°C | Nitrato<br>700°C | Nitrato<br>800°C | Nitrato<br>CP 600°C | Acetato CP<br>600°C |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|
| <i>Band gap</i> | 3,23             | 3,26             | 3,26             | 3,23             | 3,25             | 3,23             | 3,23                | 3,25                |

Os valores de *band gap* encontrados para o ZnO biomimético e precipitado, estão de acordo com os valores descritos na literatura. Pequenas variações nos valores se devem principalmente a erros experimentais e/ou a presença de impurezas nas amostras.

O estudo das propriedades ópticas é fundamental para um material semicondutor cuja finalidade é a aplicação como eletrodo em *DSSCs*. Comparativamente, estudou-se o comportamento ótico do TiO<sub>2</sub> produzido pela biomimetização de MCOs. A análise de refletância difusa das amostras de TiO<sub>2</sub> (Figura 5.17) mostra diferentes comportamentos para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas. Como esperado para o TiO<sub>2</sub>, nota-se claramente o salto de reflexão na faixa de 300 – 400 nm, porém quanto menor a temperatura de calcinação, o salto de reflexão é deslocado para menores comprimentos de onda.

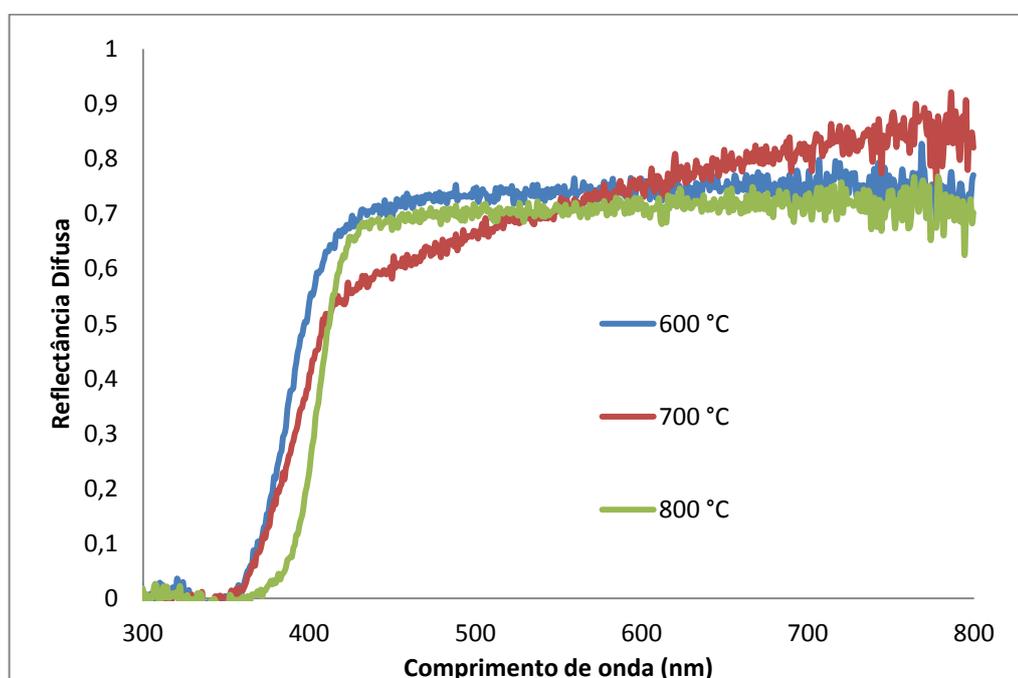
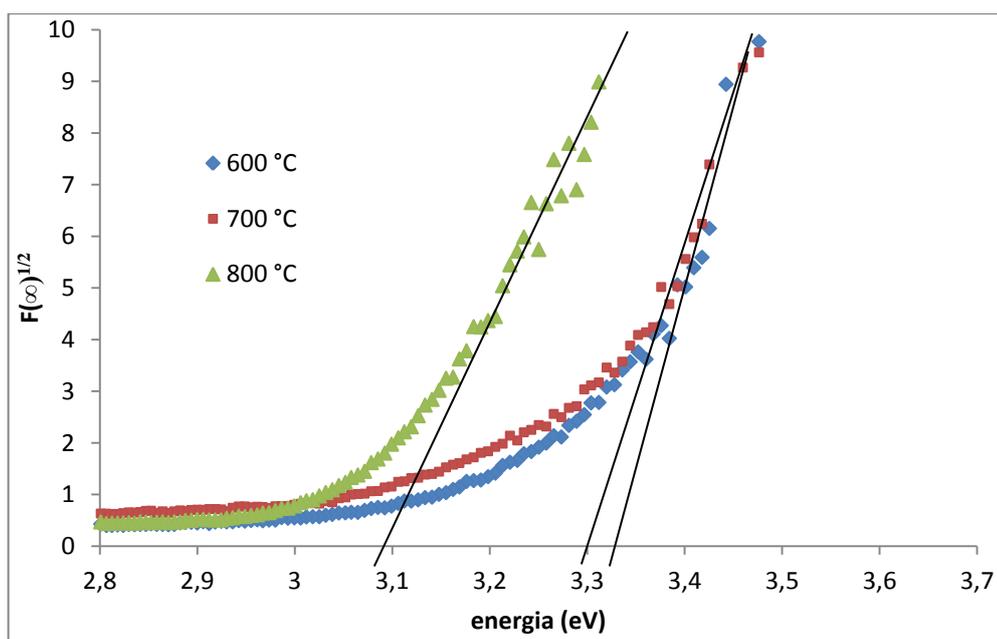


Figura 5.17: Reflectância difusa das amostras de TiO<sub>2</sub> calcinadas a 600, 700 e 800°C.

Quando um semicondutor absorve fótons com energias maiores que seu *band gap*, um elétron é transferido da banda de valência para a banda de condução ocorrendo um abrupto

aumento no valor da absorção indicando a energia do seu *band gap*. Quando, nesta transição, o momento do elétron é conservado, a transição é direta, mas se o momento não é conservado nesta transição, deve-se ter a participação de um fóton e chama-se, portanto, uma transição indireta. A fase anatase possui somente transição indireta, enquanto a rutila pode experimentar os dois tipos de transições (VALENCIA; MARÍN; RESTREPO, 2010). A amostra tratada termicamente a 600°C apresenta um limite de absorção em menores comprimentos de onda do que a tratada a 800°C. Isto ocorre devido à quantidade predominante de rutila presente na amostra tratada a 800°C. O valor de *band gap* indireto foi calculado usando o tratamento matemático Kubelka-Munk, (VALENCIA; MARÍN; RESTREPO, 2010; TSAI; CHENG, 1991; MORALES; MORA; PAL, 2007). Estes resultados (Figura 5.18) estão em acordo com os resultados de difração, visto que a amostra que apresenta predominantemente a fase rutila (calcina a 800°C) é a que mostra o menor valor de *band gap* (3,07 eV).



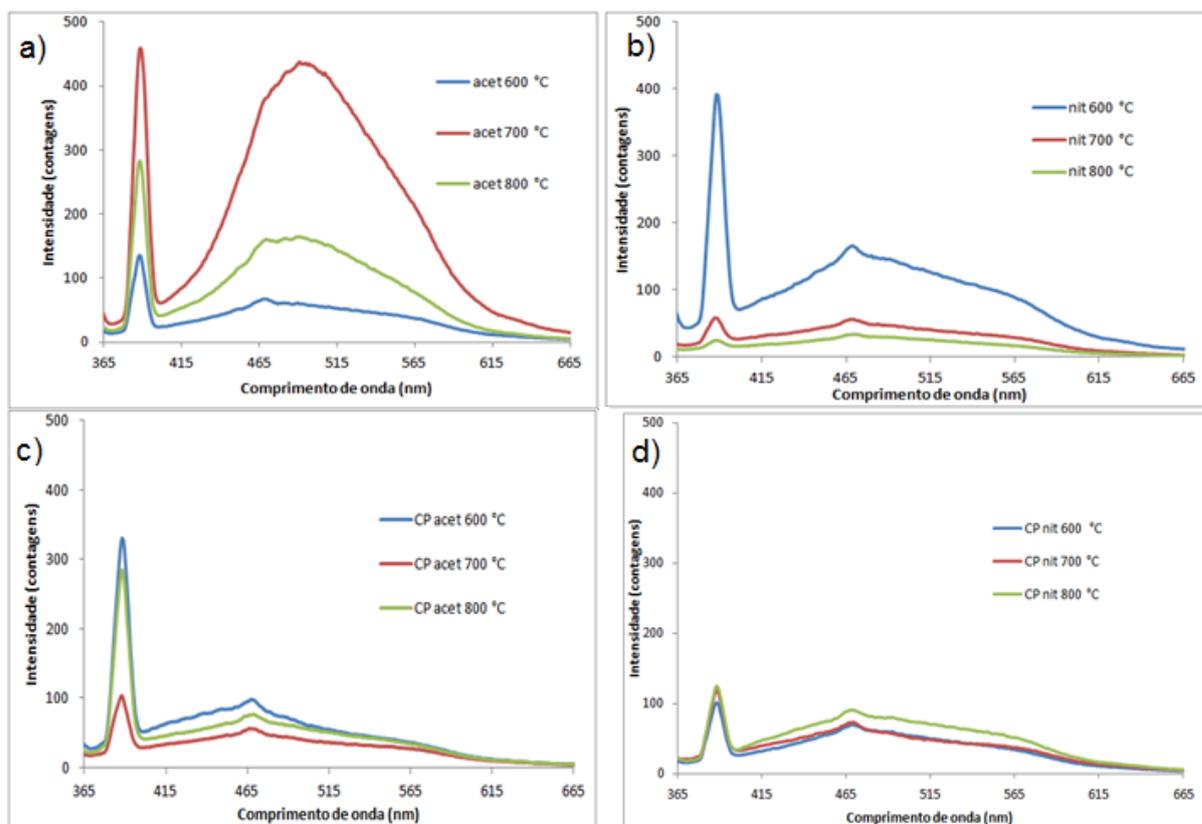
**Figura 5.18: Espectro de reflectância com a transformada de Kubelka Munk para as amostras de TiO<sub>2</sub>.**

A amostra tratada termicamente a 700°C apresentou uma resposta singular de reflexão provavelmente devido ao crescimento insipiente da rutila que pode ocasionar um desordenando na estrutura da anatase. A curva obtida com o tratamento Kubelka-Munk está menos definida, mas pode-se inferir que seu valor de *band gap* é cerca de 3,27 eV. Já a

amostra que possui apenas anatase como fase cristalina (calcinação a 600°C), apresentou o maior valor de *band gap* (3,31 eV). Os valores obtidos estão um pouco maiores que os valores encontrados na literatura, principalmente para as amostras de menor temperatura de tratamento térmico. Isto pode ser explicado devido à presença de material amorfo ou de pequenas variações na estequiometria das amostras.

O ZnO, ao ser iluminado, tem seus elétrons mais externos promovidos a níveis mais altos de energia. Estes elétrons tendem a voltar aos seus estados de mínima energia, e quando isto ocorre, o ZnO libera a energia absorvida em forma de luz e calor. Analisando a luz emitida pela amostra pode-se obter maiores informações existentes no *gap* do material como, por exemplo, a presença de defeitos do tipo vacância de oxigênios.

Os resultados de fotoluminescência são mostrados nos gráficos da Figura 5.19. Nestes gráficos podem-se observar a presença de duas bandas de emissão de energia. A primeira banda, mais estreita, se apresenta em comprimentos de onda mais baixos (~388 nm) e corresponde à proximidade do limite da banda (*Near Band Edge* – NBE). A outra banda de emissão compreende um espectro largo de comprimentos de ondas (energia), indo desde os 400 nm até perto dos 750 nm. Esta banda é chamada de emissão de nível profundo (*Deep Level Emission* – DLE). A origem destas emissões é discutida em muitas publicações e se deve à presença de defeitos tanto intrínsecos como extrínsecos. Pode-se observar que de forma geral, as amostras preparadas com o uso das MCOs como *templates* tendem a apresentar uma banda de DLE mais intensa em relação às amostras preparadas por precipitação. Durante o processo de calcinação, ocorre simultaneamente o crescimento do ZnO e a expulsão da matéria orgânica das membranas na forma de gases. Estes gases podem interferir no crescimento do ZnO modificando a quantidade e tipo de defeitos presentes no material. Sabe-se que as membranas são compostas principalmente por carbono e hidrogênio, com pequenas quantidades de enxofre e fósforo (DENNIS *et al.*, 2000). Na queima das membranas, oxigênio é consumido, podendo fazer com que diminua localmente a pressão de oxigênio e uma maior quantidade de defeitos tipo vacâncias de oxigênio se forme na amostra. Outra hipótese é a da reação do enxofre das membranas na formação do ZnO, proporcionando assim impurezas que poderão fornecer novos estados de energia possíveis dentro do *band gap* do ZnO e assim originar novas transições eletrônicas.



**Figura 5.19:** Gráficos de espectrofotometria das amostras preparadas utilizando MCOs em (a) acetato de zinco, (b) nitrato de zinco, e as amostras preparadas por precipitação de (c) acetato de zinco e (d) nitrato de zinco.

Nas amostras biomimetizadas preparadas com acetato de zinco (Figura 5.19a), observa-se que a calcinada a 700°C é a que apresenta maior intensidade da emissão de nível profundo. Já as amostras biomimetizadas preparadas com nitrato de zinco (Figura 5.19b), possuem uma diminuição gradual da intensidade da banda de emissão de nível profundo com o incremento da temperatura de calcinação, sendo que a 600°C se obtém o ZnO com maior emissão nesta banda. Provavelmente, as reações formadoras de defeitos responsáveis por esta emissão, ocorrem em temperaturas diferentes para os diferentes precursores. A 800°C, a estrutura cristalina do ZnO já possui um maior grau de homogeneidade não apresentando uma grande emissão de nível profundo. Já as amostras biomimetizadas preparadas com nitrato de zinco possuem uma diminuição gradual da intensidade da banda de nível profundo com o incremento da temperatura de calcinação, sendo que a 600 °C se obtém o ZnO com maior emissão nesta banda.

As amostras preparadas por precipitação (Figura 5.19c e Figura 5.19d) não apresentaram uma intensa emissão de nível profundo. Como esperado, as amostras preparadas por precipitação, por formarem o ZnO sem as reações de pirólise das MCOs, apresentam uma

rede cristalina com menor quantidade de defeitos. Isto vai de acordo com os resultados de tamanho de domínio cristalinos medidos por DRX que revelaram um mais rápido crescimento de cristalito para as amostras produzidas por precipitação.

### 5.1.8 ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE DO TiO<sub>2</sub> BIOMIMÉTICO

Uma grande área superficial interna é o principal requerimento para um filme fotoeletrodo de *DSSCs*. Assim mais moléculas do sensibilizador podem ser adsorvidas e atuarem como antena para a captura dos fótons incidentes. Materiais nanoestruturados podem satisfazer este requerimento ao formarem uma rede porosa interconectada a qual a área superficial pode aumentar mais de 1000x quando comparada com o material maciço (XI *et al.*, 2008).

Fundamentalmente, um eletrodo de *DSSC* deve possuir um amplo *band gap* e uma estrutura mesoporosa composta de partículas nanométricas sinterizadas juntas para que permita uma boa condução elétrica. A amostra de tratada termicamente a 600°C possui a fase anatase com amplo *band gap* e tamanho de domínio cristalinos de valor adequado para a produção de eletrodos de *DSSCs*, restando saber se as características de porosidade e área superficial se apresentam favoráveis a esta aplicação. As análises por BET das amostras tratadas a 600, 700 e 800°C revelaram tratar-se de materiais com grandes áreas superficiais e com porosidade média com poucos nanômetros de diâmetro. Observando as curvas das isotermas (Figura 5.20) e comparando com os 5 tipos clássicos de isotermas descritos por Brunauer, Deming e Teller, pode-se dizer que o tipo de isoterma destas amostras correspondem ao tipo V. Este tipo de curva é observada quando há baixo potencial de interação entre adsorbato/adsorvente associada a poros de 1,5 a 100 nm.

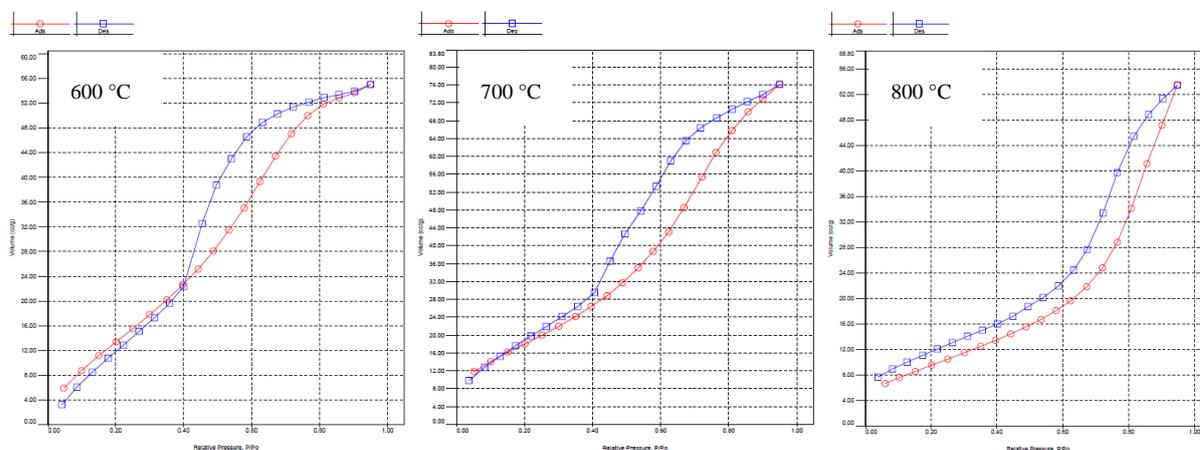


Figura 5.20: Isotermas das amostras de TiO<sub>2</sub> calcinadas a 600, 700 e 800°C.

A Tabela 5.4 mostra os valores de área superficial e tamanho médio de poros medidos por BET e BJH para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas. É possível observar que o tamanho de poros aumenta com o aumento de temperatura de calcinação e a área superficial tem um pequeno aumento a 700°C e diminui drasticamente na temperatura de 800°C. Isto pode ser atribuído à formação incipiente de rutila a 700°C que leva a um pequeno aumento de área superficial. A 800°C os grãos de rutila crescem fazendo com que a área superficial da amostra diminua.

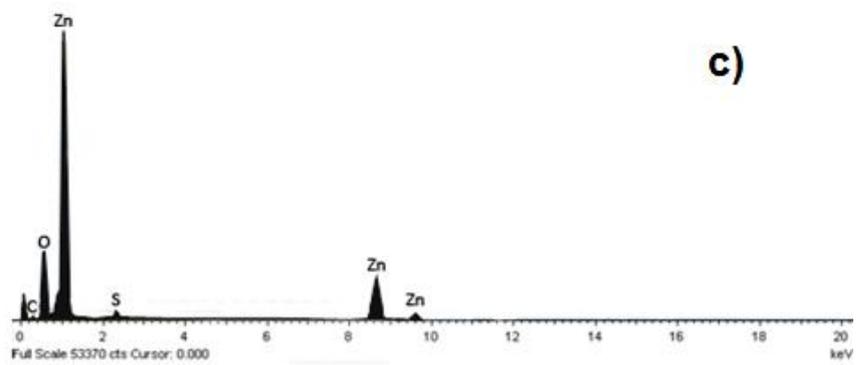
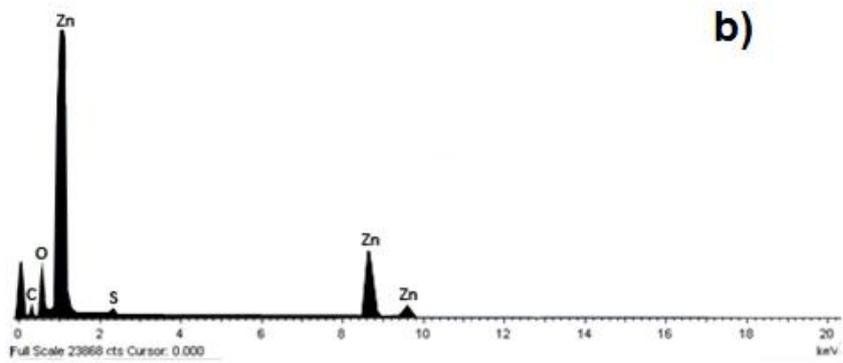
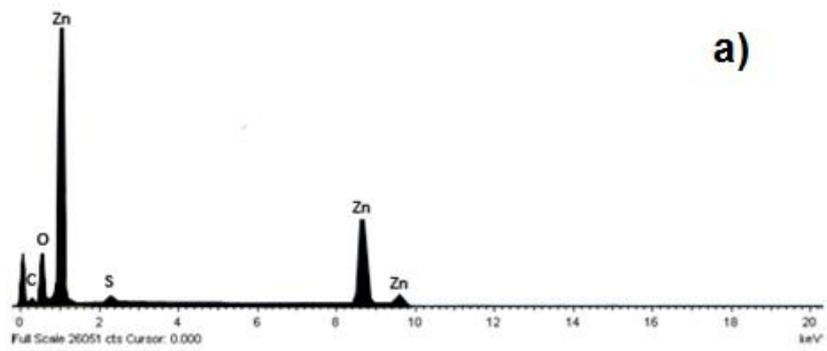
**Tabela 5.4: Área superficial e tamanho médio de poros medidos por BET e BJH para as amostras de TiO<sub>2</sub> biomimético.**

|   | <b>600°C</b> | <b>700°C</b> | <b>800°C</b> |
|---|--------------|--------------|--------------|
| <b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>64,75</b> | <b>70,74</b> | <b>36,85</b> |
| <b>Tamanho médio de poros (nm)</b>        | <b>2,63</b>  | <b>3,31</b>  | <b>4,48</b>  |

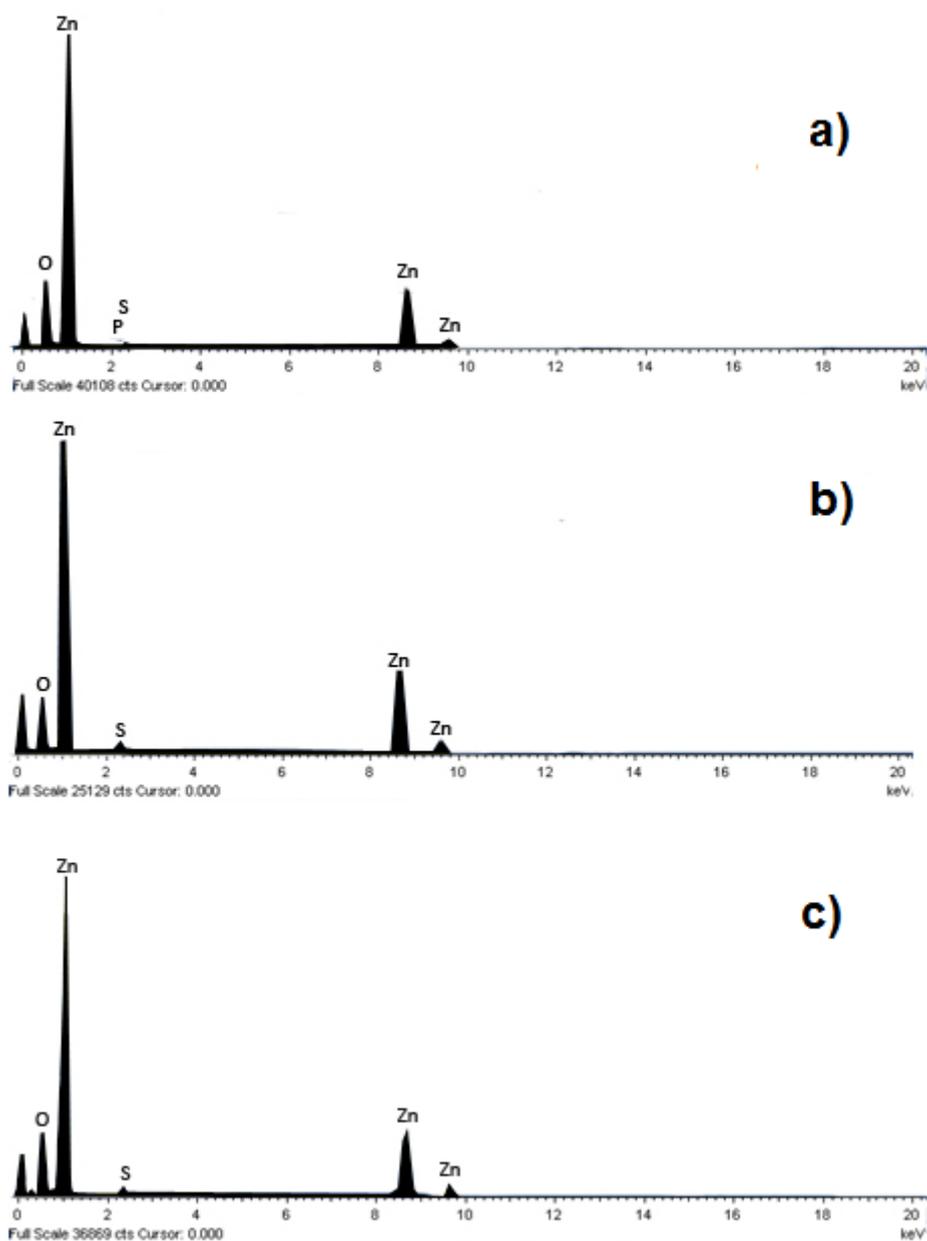
### **5.1.9 IDENTIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES DO PROCESSO DE BIOMIMETIZAÇÃO DO ZnO**

Sabe-se que as membranas de cascas de ovos são formadas por compostos orgânicos que são volatilizados quando queimados em temperaturas acima de 600°C. As análises de EDS feitas utilizando MEV revelaram a presença de pequenas quantidades de fósforo e enxofre nas amostras replicadas principalmente nas amostras calcinadas nas temperaturas mais baixas.

Nas Figura 5.21 e Figura 5.22 são apresentadas as análises de EDS para as amostras de ZnO mimetizado produzido com nitrato de zinco e acetato de zinco respectivamente. Podem-se observar picos de enxofre para todas as amostras. Tanto como nas amostras preparadas com nitrato como nas preparadas com acetato, a intensidade do pico de enxofre é bastante baixa e diminui com o aumento da temperatura de calcinação.



**Figura 5.21: Análise elemental por EDS das amostras preparadas com nitrato de zinco queimadas a 600°C (a), 700°C (b) e 800°C (c)**



**Figura 5.22: Análise elementar por EDS das amostras preparadas com acetato de zinco queimadas a 600°C (a), 700°C (b) e 800°C (c).**

Esta pequena quantidade de enxofre e fósforo encontrada nas amostras preparadas por biomimetização foi atribuída à queima dos compostos orgânicos sulfurados das MCOs, pois nas análises por EDS das amostras preparadas por precipitação dos precursores, queimadas a 600°C (Figura 5.23), não foram identificadas a presença de elementos como o enxofre e o fósforo, significando tratar-se de amostras mais puras de ZnO. Na Tabela 5.5 são mostrados os valores calculados pela média e 4 medidas de EDS para cada amostra.

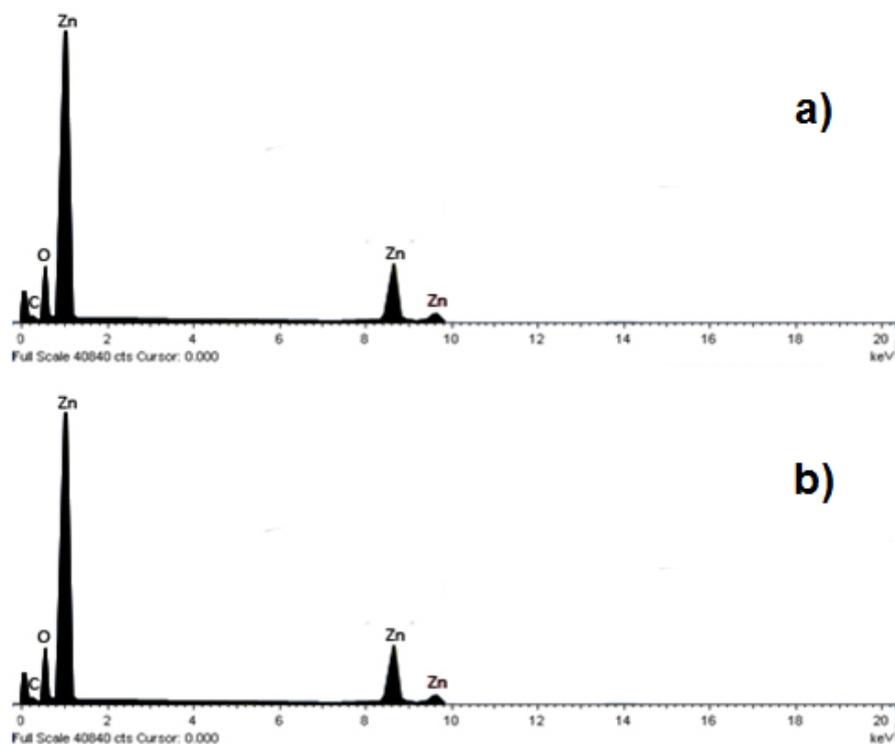
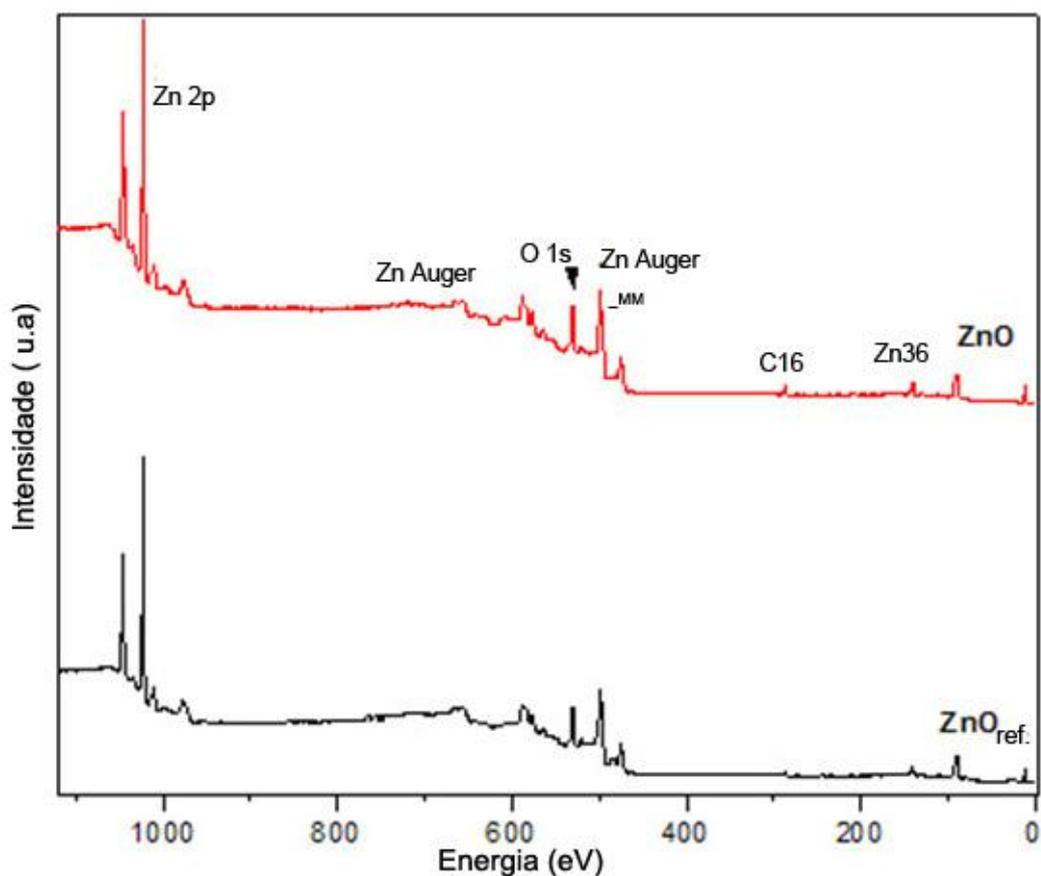


Figura 5.23: Análise elementar por EDS das amostras queimadas a 600°C e preparadas por precipitação sem a presença das MCOs com acetato de zinco (a) e nitrato de zinco (b)

Tabela 5.5: Quantidades de enxofre e fósforo detectados por análise quali-quantitativa por EDS nas diferentes amostras.

|                   | P (% atômico) | S (% atômico) |
|-------------------|---------------|---------------|
| Acetato 600 °C    | 0,09          | 0,68          |
| Acetato 700 °C    | 0             | 0,36          |
| Acetato 800 °C    | 0,175         | 0,18          |
| Nitrato 600 °C    | 0             | 0,79          |
| Nitrato 700 °C    | 0,05          | 0,35          |
| Nitrato 800 °C    | 0             | 0,22          |
| Acetato CP 600 °C | 0,0425        | 0             |
| Acetato CP 700 °C | 0             | 0             |
| Acetato CP 800 °C | 0,04          | 0             |
| Nitrato CP 600 °C | 0,0475        | 0             |
| Nitrato CP 700 °C | 0             | 0             |
| Nitrato CP 800°C  | 0             | 0             |

Buscando-se entender a forma como estes átomos de enxofre e fósforo estão presentes no ZnO fabricado pelas biomimetização das MCOs, fez-se uma análise por XPS para a amostra preparada com acetato e calcinada a 600°C comparando com uma amostra de ZnO puro utilizada como referência. Porém, nestas análises não foi encontrada a presença destes elementos e também não foram encontradas diferenças significativas nas posições dos picos de Zn ou O. Os teores muito baixos de enxofre e de fósforo verificados nas análises por EDS se devem provavelmente a subprodutos da queima das MCOs, não estando presente na estrutura cristalina das amostras.



**Figura 5.24:** Espectro de XPS para a amostra de ZnO biomimético produzido com acetato e queimada a 600°C comparada com um ZnO padrão usado como referência.

Na Figura 5.24 pode-se verificar que a amostra preparada por biomimetização utilizando acetato de zinco e calcinada a 600°C possui um espectro de XPS praticamente igual ao do ZnO usado como referência. Isto significa que a amostra possui um elevado grau de

pureza. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta os espectros com maior resolução das posições do O orbital 1s e do Zn orbital  $2p_{3/2}$  os valores de energias encontrados estão listados na Tabela 5.6. Estes valores são praticamente idênticos, significando que tanto o Zn como o O estão presentes nas duas amostras fazendo os mesmos tipos de ligações.

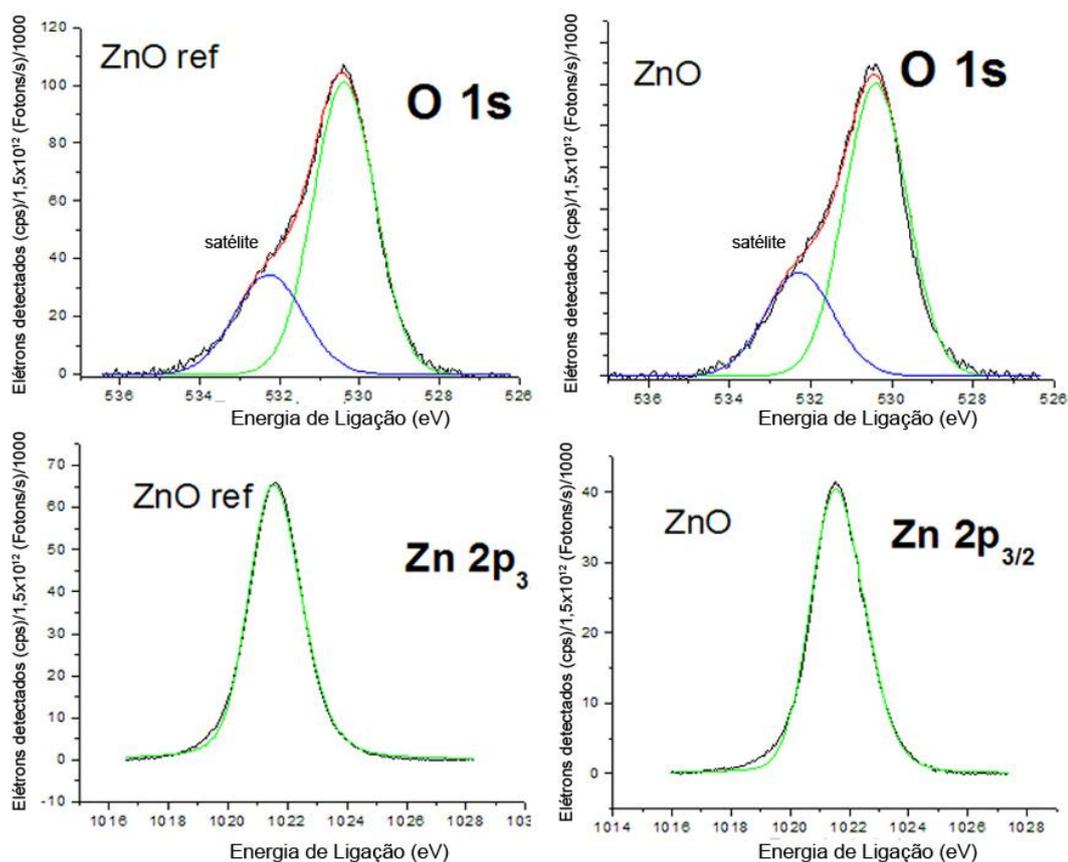


Figura 5.25: Espectros com maior resolução foram realizados nas posições do O orbital 1s e do Zn orbital  $2p_{3/2}$ .

Tabela 5.6: Posições de energia de ligação dos elétrons Zn  $2p_{3/2}$  e O 1s para o ZnO mimetizado e o ZnO de referência.

|                 | Zn $2p_{3/2}$ | O 1s   |
|-----------------|---------------|--------|
| ZnO referência  | 1021,55       | 530,40 |
| ZnO biomimético | 1021,54       | 530,40 |

## 5.2 DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO

Para a produção do dispositivo fotovoltaico, foram realizadas caracterizações dos materiais selecionados. A seleção e caracterizações dos materiais empregados são descritas nos itens a seguir.

### 5.2.1 CARACTERIZAÇÃO E FABRICAÇÃO DO SUBSTRATO CERÂMICO ESMALTADO

O processo de fabricação de substratos cerâmicos é um processo altamente industrializado com altos rendimentos de conversão de suas matérias primas em um produto acabado.

Na indústria, se partem de matérias primas, normalmente de óxidos metálicos como argilas, feldspatos, aluminas, caulim, etc. em forma pulverulenta que normalmente são compactados e sinterizados em altas temperaturas para a formação das baldosas cerâmicas. Para este trabalho, o produto cerâmico de partida foi um produto padrão de fachadas da empresa cerâmica Belcaire de Valência, Espanha, que satisfaz as normas ISO 13006, com uma absorção de água < 0,5% (ISO 10545-3) e características de dilatação térmica de acordo com a norma ISO 10545-8.

Por difração de raios X, foi possível observar que a cerâmica empregada como substrato das células solares é uma cerâmica convencional tradicional baseada principalmente em três compostos: Quartzo, caolinita e anortita. No nosso caso, a composição da baldosa produzida a 1200°C possui uma razão de 25% de materiais plásticos (caolinita) em respeito aos não plásticos (anortita e quartzo). O percentual de quartzo em massa é de 28%.

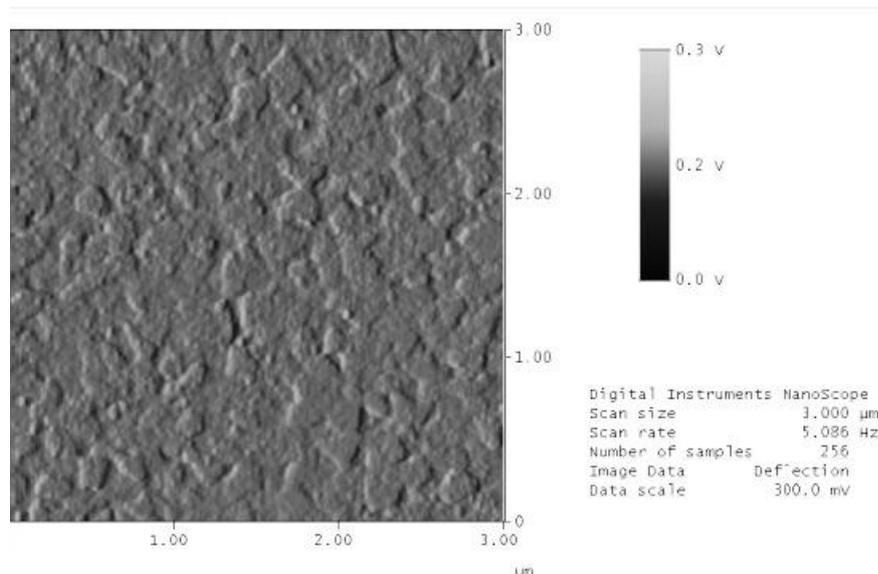
Para se obter uma superfície lisa, as peças cerâmicas foram esmaltadas pela técnica de *tape casting*. Este processo consiste em passar uma barbotina (da composição do esmalte) através da abertura situada entre as lâminas do aparelho de *tape casting* e o substrato. Finalmente, uma vez que se tem uma camada verde colada sobre o substrato, se faz uma calcinação para eliminar os aditivos orgânicos por completo. A formulação escolhida para o esmalte, baseada em estudos anteriores (TOLOSA *et al*, 2011), corresponde a:

- 120 g de esmalte em pó
- 1,6 g de dispersante (óleo de peixe)
- 64 g de solvente (etanol com acetona a 50% vol.)

- 10,4 g de aglomerante (polivinil butiral ou PVB)
- 4 g de plastificante (Butil benzil ftalato BBP)

O pó de esmalte é composto a partir de ZnO (99% puro), anatase (99% puro), quartzo, feldspato e alumina. A suspensão foi elaborada em um moinho de bolas durante uma hora para a homogeneização. Posteriormente se aplicou o esmalte sobre o substrato mediante a técnica de *tape casting* com uma espessura de 2 mm.

Realizou-se a caracterização da superfície esmaltada por microscopia de força atômica, mediante a qual se obteve dados da rugosidade superficial e, o mais importante nesta aplicação, a ausência ou não de poros. A Figura 5.26 mostra uma análise de microscopia de força atômica da superfície esmaltada.



**Figura 5.26: Imagem de AFM da superfície esmaltada.**

Como se pode observar, a capa de esmalte é uma capa contínua e não porosa, além de não apresentar uma rugosidade elevada conforme desejado.

## 5.2.2 FABRICAÇÃO DO CONTATO TRASEIRO

Toda a célula solar possui dois contatos, encarregados de fechar o circuito elétrico. O contato frontal é o que será exposto a luz solar, o que se faz necessário ter alguns requisitos especiais, como sua transparência. O contato traseiro neste caso estará em contato com a cerâmica, e, portanto os requerimentos que deve cumprir são:

- Material condutor com níveis energéticos aptos para o sistema ZnO/sensibilizante/eletrólito.

- Ausência de rugosidade superficial, evitando assim que se produzam curtos-circuitos ao se depositar sobre o substrato as capas finas do semiconductor.
- Ancoragem química e física com o substrato cerâmico (cerâmica mais esmalte).

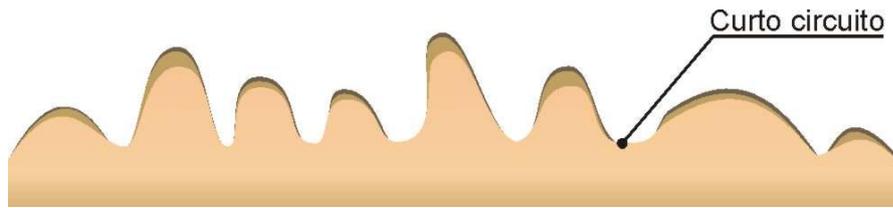
Como o contato traseiro será depositado sobre a cerâmica, e esta é opaca, não será necessário que este contato seja transparente, sendo que os tradicionais vidros recobertos com ITO ou FTO normalmente empregados como contatos não precisam ser utilizados, reduzindo assim os custos de fabricação do contato traseiro. Portanto, o emprego de metais como contato traseiro se torna uma alternativa atraente.

Entre os metais, deve-se escolher aquele que possua um nível energético apto para o transporte de elétrons entre o ZnO e o metal. Para isto, se observa os níveis de Fermi do ZnO (~3,26 eV) e se compara com o dos metais que logicamente são muito mais altos devido a suas propriedades metálicas. Por isso, se escolhe o Zn como contato traseiro, já que mesmo que seu nível de Fermi se situe em 9 eV, sabemos que o Zn se oxida naturalmente a ZnO, sendo que o nível de Fermi que estará em contato direto com a camada de ZnO porosa não será o do metal e sim da camada densa de ZnO. Espera-se que esta camada densa de ZnO possua um gradiente de composição associado à um gradiente no nível de Fermi desde o 3,26 eV do ZnO até os 9 eV do Zn metálico.

A rugosidade superficial do contato traseiro é um dos aspectos mais importantes devido a estas células serem fabricadas com tecnologia de lâminas delgadas e, portanto, se baseiam na heterounião de capas delgadas de somente algumas centenas de nanômetros de espessura. As quais se irão depositar sobre o contato traseiro e revelarão as irregularidades superficiais dos mesmos devido à sua baixa espessura. Este fato leva a possível aparição de curto-circuitos, os quais inabilitam a produção de energia (Figura 5.27).

Por esta razão, o contato traseiro deve ser uma superfície totalmente plana com ausência de irregularidades e poros sendo homogênea ao longo de toda a superfície.

O contato traseiro também deve garantir uma boa ancoragem da célula sobre a cerâmica, fazendo que a união de ambas se comporte como um único material. Desta forma, a durabilidade do dispositivo se deverá unicamente ao tempo de vida útil dos materiais da célula e não a possíveis desprendimentos ou rupturas no substrato.

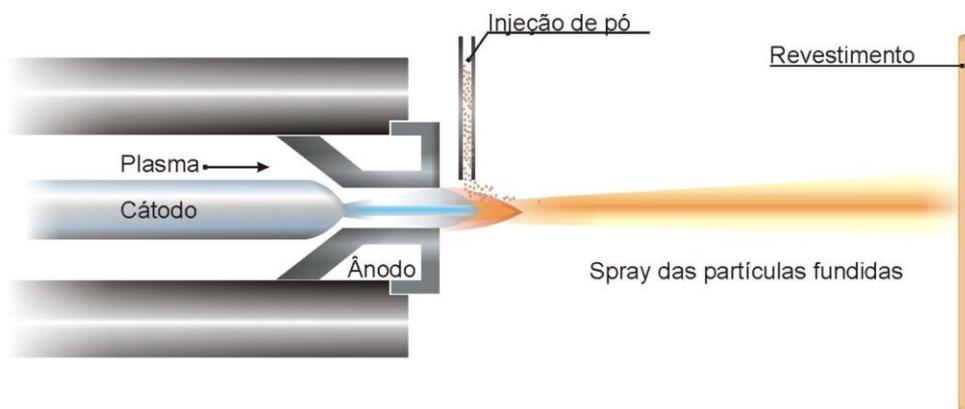


**Figura 5.27: Ponto de possível formação de um curto-circuito devido à rugosidade superficial (adaptado de TOLOSA, 2011).**

Empregando a projeção térmica como método de recobrimento se consegue uma ancoragem física e química entre o zinco e o esmalte cerâmico já que, durante o processo de projeção, se tem os seguintes mecanismos:

- Difusão dos átomos do metal para a cerâmica.
- Reações químicas na interface.
- Acoplamento mecânico das duas partes.

A projeção térmica é um processo pelo qual um material é alimentado a uma zona de calor na qual se produz a fusão do mesmo, sendo que neste momento que é propulsado, em forma de finas partículas de metal fundido, em direção ao material base a recobrir (Figura 5.28).



**Figura 5.28: Esquema de aspersão térmica.**

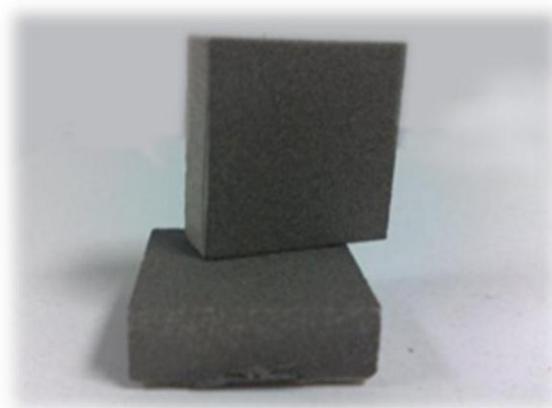
Do mesmo modo, cabe destacar que a rugosidade superficial obtida por projeção térmica não é a ideal, já que apresenta numerosas irregularidades superficiais provocadas por um rápido esfriamento do pó metálico na superfície. É por esse motivo que empregando este método, se faz necessário realizar um tratamento metalográfico nas amostras de modo que se consiga um acabamento espelhado, sendo assim livre de irregularidades e poros.

No presente estudo de investigação se empregou a técnica de projeção térmica hipersônica HVOF (*High velocity oxygen fuel spraying*). Esta técnica se diferencia do resto das técnicas de projeção por chama, pela alta velocidade de impacto das partículas fundidas.

Portanto, se procedeu a projeção térmica de Zn sobre os substratos cerâmicos com os seguintes parâmetros de processo:

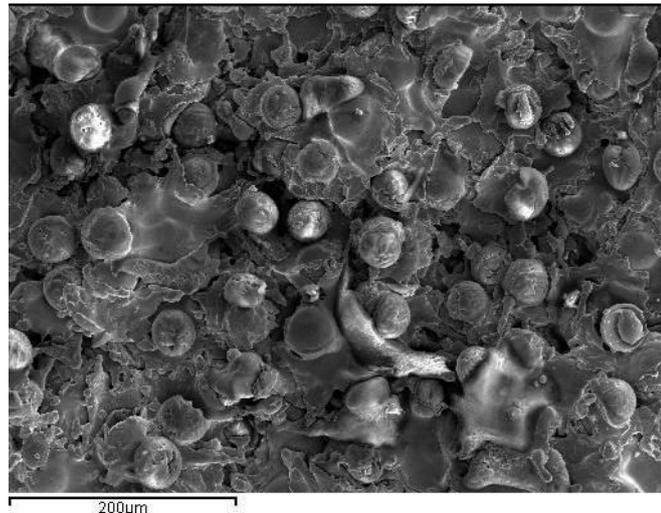
- Tamanho de partícula de pó: 30  $\mu\text{m}$ ;
- Temperatura do substrato:  $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- Temperatura de chama:  $\sim 3200\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- Velocidade de projeção das partículas:  $\sim 160\text{-}170\text{ m/s}$ ;
- Distância entre chama e substrato:  $\sim 20\text{ cm}$ ;

Estes parâmetros foram otimizados, depois da execução de diversos ensaios experimentais, obtendo assim peças cerâmicas projetadas tal como mostra a fotografia da Figura 5.29.



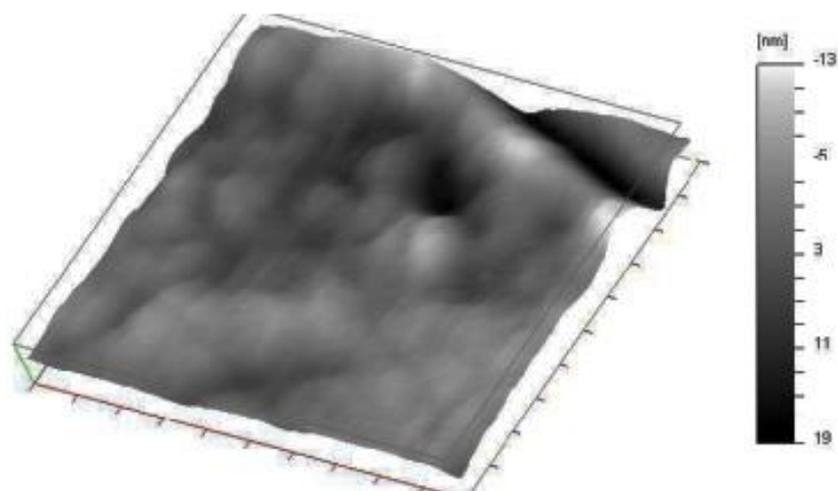
**Figura 5.29: Cerâmicas projetadas com Zn metálico.**

A morfologia superficial destas camadas foi estudada mediante MEV (Figura 5.30), onde se pode observar a elevada rugosidade superficial das capas obtidas e a morfologia característica da técnica de metalização empregada.



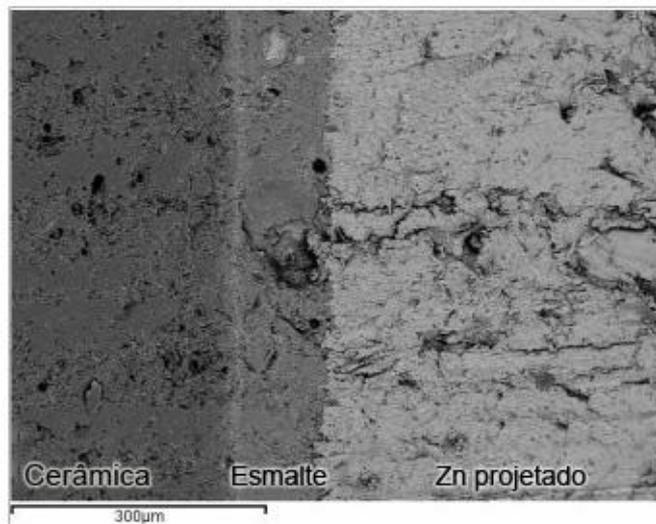
**Figura 5.30: Morfologia superficial da projeção térmica de Zn sobre substrato cerâmico.**

Assim, com a rugosidade superficial obtida, a peça ainda não está apta para a função que se pretende desempenhar. Por este motivo, se faz necessário um tratamento metalográfico de polimento das amostras para que apresentem a superfície desejada. Com o lixado e polido das amostras, se eliminam as irregularidades superficiais. Portanto, as amostras foram lixadas com lixas de número 200 até 4000. O processo de polimento, se deu com pasta de diamante de 1 μm e 0,25 μm. Mediante estes tratamentos, se obtiveram amostras cerâmicas metalizadas para a função requerida do dispositivo final, tal como mostra a caracterização realizada das mesmas por AFM (Figura 5.31).



**Figura 5.31: AFM da superfície metálica e polida.**

Para comprovar a existência ou não de uma boa união entre a capa metálica e o substrato esmaltado, foram realizados análises em MEV com EDS nos quais se comprovaram a existência de migração de íons entre as capas, e conseqüentemente, a união química entre as capas.



**Figura 5.32: Micrografia da cerâmica esmaltada e projetada.**

Na imagem da Figura 5.32, é mostrado um corte transversal do material cerâmico projetado. Se podem distinguir na imagem as 3 camadas que formam o substrato e contato traseiro do dispositivo final.

Na imagem, pode-se verificar como a capa de Zn é contínua ao longo de toda a superfície esmaltada, chegando inclusive a erodir esta em alguns pontos, já que recordamos que o esmalte apresentava uma topografia totalmente plana. O fato de ocorrer estas erosões pontuais se deve ao alto impacto que sofre o esmalte quando o metal se projeta sobre ele, e ao contrário do que poderia intuir-se a primeira vista, este fato não é prejudicial, visto que facilita a união química entre ambos os materiais como pode se observar nos estudos por EDS.

A caracterização por EDS é uma caracterização semiquantitativa, através da qual, se pode comprovar se ocorreu a migração de íons entre as capas. Cabe recordar que a migração de estes íons gera uma união química entre ambos os materiais. A Figura 5.33 mostra diferentes pontos próximos à interface esmalte/Zn projetado, onde foram feitas análises por EDS.

A variação dos elementos apresentada em detalhe na Tabela 5.7 revela como varia a concentração dos elementos no esmalte e no Zn. Vemos que, à medida que nos aproximamos da capa de Zn projetado, a concentração de átomos de Zinco aumenta. Isto significa que existe uma difusão de íons de Zn da camada metálica em direção ao esmalte. Fato este que garante a união química entre ambos os materiais.

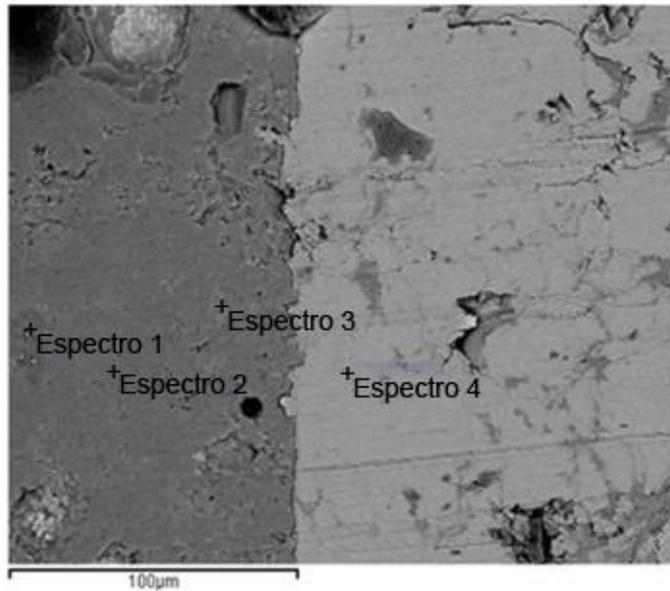


Figura 5.33: Diferentes pontos da interface esmalte/Zn analisados por EDS.

Tabela 5.7: Tabela de composições encontradas em diferentes pontos próximos à interface esmalte/Zn.

| Elemento | Espectro 1<br>(% at.) | Espectro 2<br>(% at.) | Espectro 3<br>(% at.) | Espectro 4<br>(% at.) |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Al       | 9,97                  | 3,83                  | 3,23                  | -                     |
| Si       | 12,42                 | 14,42                 | 15,56                 | -                     |
| Ca       | 5,39                  | 2,1                   | 2,24                  | -                     |
| Zn       | 1,03                  | 4,5                   | 5,84                  | 40,18                 |
| Ba       | 1,43                  | 1,33                  | 1,86                  | -                     |
| Au       | 8,84                  | 9,22                  | 8,73                  | 7,85                  |
| O        | 60,91                 | 60,27                 | 60,1                  | 51,96                 |
| Na       | -                     | 2,29                  | 1,86                  | -                     |
| K        | -                     | 0,67                  | 0,7                   | -                     |
| Ti       | -                     | 0,57                  | -                     | -                     |
| Tc       | -                     | 0,2                   | -                     | -                     |
| Pb       | -                     | 0,59                  | -                     | -                     |

### 5.2.3 DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE ZnO BIOMIMÉTICO

Com o objetivo de obter eletrodos de ZnO, um equipamento de serigrafia foi usado. A técnica de serigrafia vem sendo usada desde os anos 70. A relativa simplicidade do processo tem feito desta técnica dominante no mercado de fabricação de módulos fotovoltaicos. A técnica consiste em imprimir uma pasta com o semicondutor (no caso o ZnO produzido pela mimetização de MCOs) em um substrato condutor com o auxílio de uma lâmina de borracha.

As amostras de cerâmica metalizada e polidas foram então posicionadas abaixo da tela de serigrafia mostrada na Figura 5.34 e então a pasta de ZnO foi aplicada com o uso de uma lâmina de borracha não porosa.



**Figura 5.34:** Tela de serigrafia usada para a impressão do eletrodo de ZnO biomimético.

Após uma série de ensaios com diferentes formulações para a pasta adquirir viscosidade adequada e produzir uma capa fina sem a presença de trincas ou porosidades, chegou-se a formulação descrita na Tabela 5.8.

**Tabela 5.8:** Composição da pasta de ZnO utilizada.

| Pó de ZnO | PEG | Água destilada | Ácido acético | Terpineol |
|-----------|-----|----------------|---------------|-----------|
| 1 g       | 1 g | 1 g            | 0,05 g        | 0,05 g    |

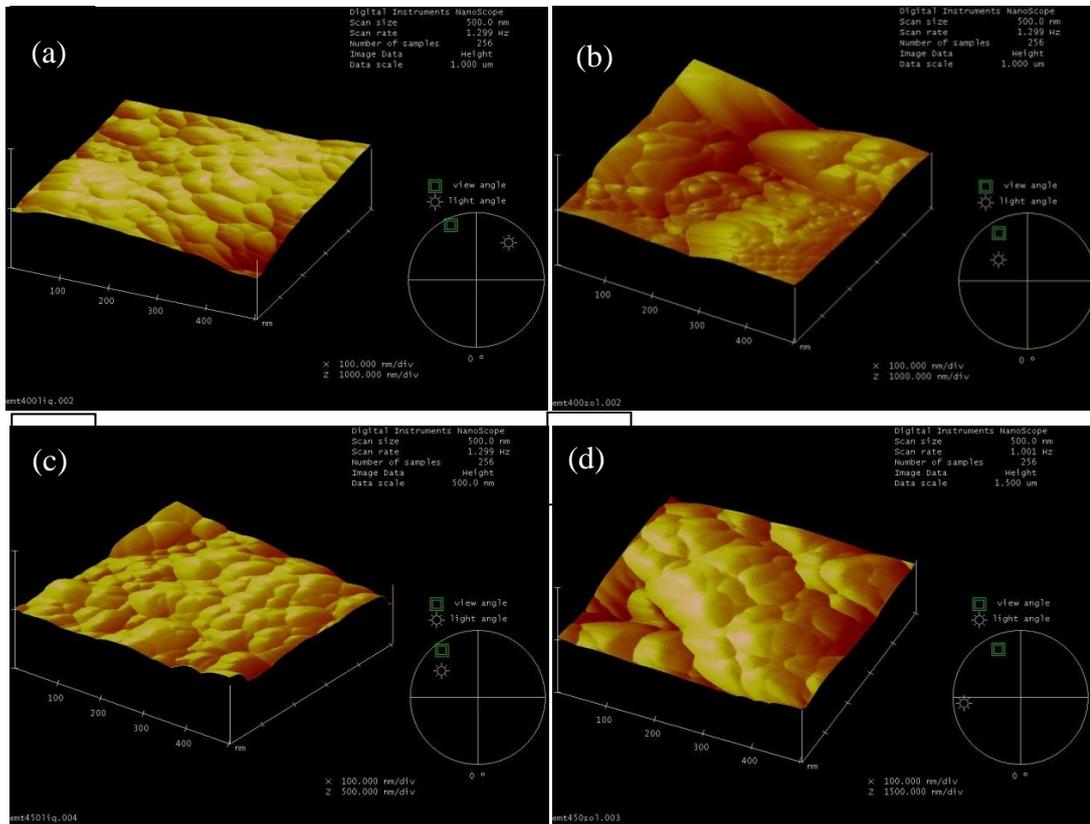
A pasta foi preparada misturando os ingredientes com o uso de um almofariz e pistilo de ágata por cerca de 15 min. A pasta vai aumentando sua viscosidade com o tempo devido à evaporação do solvente. Portanto foram produzidas primeiramente amostras com a pasta com menor viscosidade as quais foram chamadas de “liq” e amostras que foram preparadas cerca de 5 min depois das primeiras com a pasta já com maior viscosidade, estas chamadas de “sol”. As amostras então foram submetidas a um processo de calcinação onde ocorreu a evaporação dos solventes utilizados e se promoveu uma leve sinterização das partículas melhorando assim a adesão ao substrato e condutividade do filme poroso. A temperatura não deve ser maior que a de fusão do zinco metálico para não deteriorar a contato traseiro. Portanto, duas temperaturas foram testadas: 400 e 450°C.

As amostras foram então analisadas por AFM (Figura 5.35) onde se extraíram valores de rugosidade superficial.

Aparentemente as amostras não tiveram variações de rugosidade em relação a temperatura de calcinação, porém as preparadas com maior viscosidade apresentaram rugosidades maiores. Os valores de rugosidade estão descritos na Tabela 5.9.

**Tabela 5.9: Valores de rugosidade medidos por AFM.**

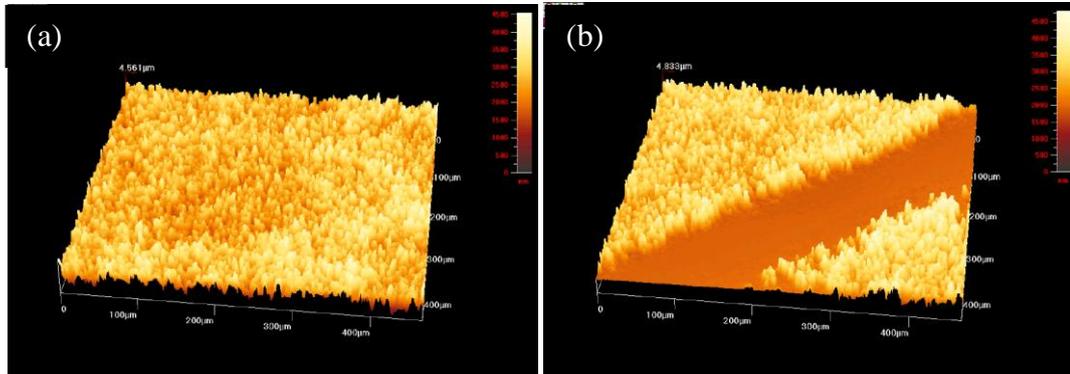
| Amostra         | 400°C liq | 400°C sol | 450°C liq | 450°C sol |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Rugosidade (nm) | 48,905    | 64,269    | 22,325    | 64,054    |



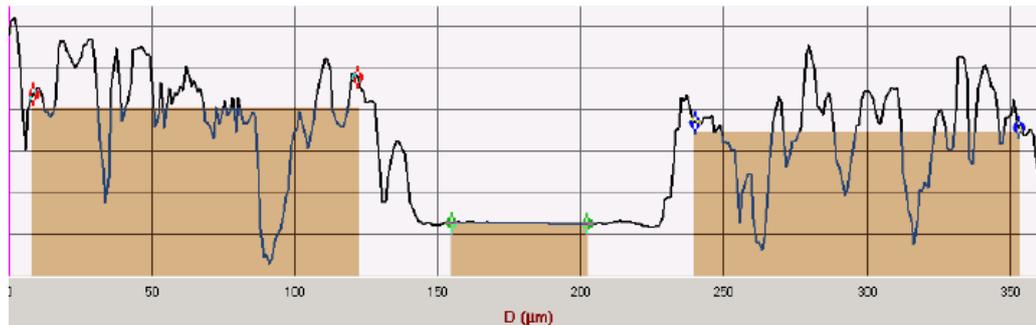
**Figura 5.35: Imagens de AFM para as amostras a) 400°C liq. b) 400°C sol. c) 450°C liq. d) 450°C sol.**

Medidas da altura das camadas foram realizadas utilizando um perfilômetro a laser. Assim como o AFM, este equipamento faz uma varredura em determinada área da amostra e consegue medir a rugosidade das mesmas. Fazendo uma ranhura na camada de ZnO depositada, foi possível medir a altura de cerca de 2,7  $\mu\text{m}$  da camada depositada. As imagens da Figura 5.36 revelam o perfil de rugosidades das peças analisadas. Pode-se

observar que as capas das preparadas a 400°C possuem homogeneidade adequada para a fabricação das células solares. O perfil de rugosidade da amostra tratada termicamente a 400°C é apresentado na Figura 5.37.

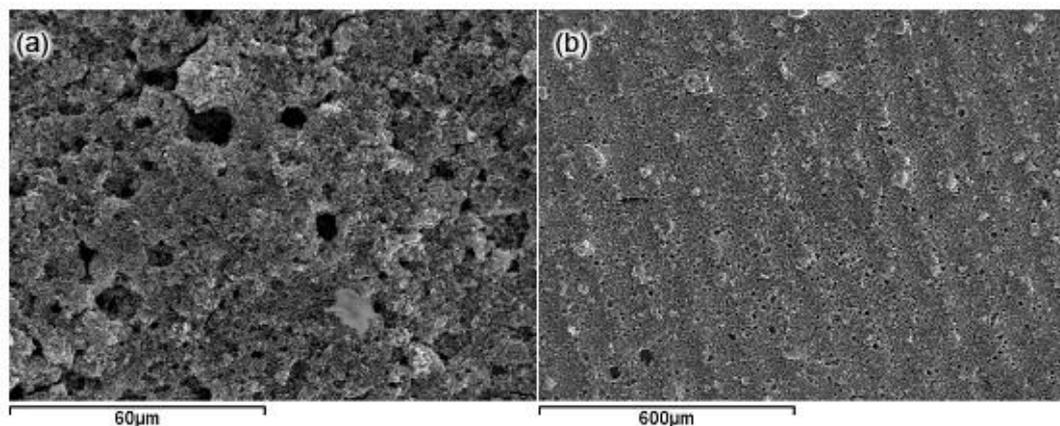


**Figura 5.36:** Imagens obtidas com perfilômetro a laser da superfície homogênea (a) e do risco feito para a medida da espessura da capa de ZnO (b).



**Figura 5.37:** Perfil de rugosidade amostra tratada termicamente a 400°C.

Tanto as medidas em AFM como as de perfilômetro, levam em consideração uma área bastante pequena da amostra. Quando analisadas em MEV (Figura 5.38), pode-se observar uma certa porosidade nas capas produzidas. Este fato deve ser corrigido através de uma otimização das pastas aplicadas e do processo de calcinação das amostras.



**Figura 5.38:** Imagens de MEV da superfície de ZnO depositado por serigrafia a)1000x b)100x.

## 6 CONCLUSÕES

A partir da realização deste trabalho é possível inferir as seguintes conclusões:

### ***-QUANTO À OBTENÇÃO DE RÉPLICAS DE MCOs NA FORMA DE ZnO E TiO<sub>2</sub>***

A estrutura microscópica das MCOs foi replicada em todas as temperaturas ensaiadas (600, 700 e 800 °C) tanto para o ZnO como para o TiO<sub>2</sub>.

Na síntese por biomimetização de MCOs, através de reações entre os ingredientes da solução e os bioelementos da superfície das fibras das MCOs, são formados os núcleos para o crescimento dos cristais de TiO<sub>2</sub> ou ZnO (dependendo do precursor), sendo que, através de um processo de calcinação, as MCOs são termicamente decompostas restando apenas os óxidos de interesse na forma uma rede hierárquica de fibras quebradiças de aproximadamente 1 µm de diâmetro para os dois óxidos testados, conforme observado por MEV. Redes hierárquicas de ZnO e TiO<sub>2</sub> montadas por nanocristais de pequeno tamanho são incomuns para estas temperatura de síntese.

### ***-QUANTO À CARACTERIZAÇÃO COMPARATIVA DOS ÓXIDOS OBTIDOS***

A mimetização das MCOs tanto nas formas de ZnO como de TiO<sub>2</sub> apresentou características promissoras para o emprego destes materiais em DSSCs.

No caso do TiO<sub>2</sub>, a temperatura de calcinação influi principalmente na fase cristalina formada, sendo que a 600°C se obtém uma amostra de TiO<sub>2</sub> nanoestruturada na fase anatase e a partir de 700°C se pode observar o crescimento de cristais de rutila. Para o ZnO produzido por biomimetização, em todas as condições testadas ocorreu a formação da fase zincita com tamanhos de domínios cristalinos que variaram entre 25 e 50 nm.

As fase zincita do ZnO e anatásio do TiO<sub>2</sub> apresentaram valores de *band gap* óticos de em torno de 3,25 eV e de 3,31 eV respectivamente, enquanto a fase rutila do TiO<sub>2</sub> apresentou 3,07 eV, o que sugere que, anatásio e zincita possuem maior potencial para aplicações em DSSCs

As MCOs tem um papel ativo na formação do ZnO, visto que utilizando soluções aquosas tanto de acetato de zinco como de nitrato de zinco, se obteve rélicas das estruturas

das MCOs. A influência do *biotemplate* na síntese pôde ser observada comparando-se os tamanhos de domínios cristalinos obtidos na síntese por biomimetização com os tamanhos de domínios cristalinos obtidos por precipitação de soluções idênticas sem o envolvimento das MCOs. As amostras preparadas por biomimetização de MCOs apresentaram tamanhos de domínios cristalinos menores do que os preparados por precipitação das soluções de mesmas concentrações.

A queima das MCOs deixa algum resíduo contendo enxofre e possivelmente carbono e fósforo no ZnO. Estes elementos foram identificados em análises por EDS, porém estas impurezas aparentemente não interferem no *band gap* do ZnO biomimético e não foram confirmados pela análise de XPS.

#### ***-QUANTO À MONTAGEM DE UMA CÉLULA FOTOVOLTAICA DO TIPO DSSC SOBRE SUBSTRATO CERÂMICO***

Foi possível a preparação da base de uma *DSSC* sobre uma superfície cerâmica. Para a obtenção de uma camada metálica, a técnica de aspensão térmica se mostrou eficiente obtendo uma boa ancoragem do metal aspergido sobre o substrato cerâmico esmaltado, demonstrado por análise EDS que ocorre difusão do metal depositado na camada esmaltada significando inclusive uma ancoragem química.

A deposição por serigrafia da camada de óxido de zinco porosa mostrou-se um método simples e barato para a produção do ânodo fotovoltaico. A morfologia das camadas obtidas é razoável para a aplicação em *DSSCs*, porém um melhor controle do tamanho dos poros pode ser obtido otimizando-se ainda mais a pasta e a calcinação da peça.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho é possível sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

-Investigar a presença de algumas impurezas no ZnO remanescentes do processo de calcinação das MCOs e a possibilidade de formar *quantun dots* de ZnS, por exemplo, na estrutura do ZnO.

-Investigar estruturas do tipo *core-shell*, utilizando MCOs como um *biotemplate* capaz de direcionar as reações de precipitados materiais desejados.

-Realizar testes de eficiência de células solares produzidas com os óxidos feitos por biomimetização de MCOs;

-Avaliar eletrólitos e agentes sensibilizadores, visando-se maior eficiência e durabilidade das células solares propostas.

-Otimizar a deposição do filme poroso de ZnO sobre o substrato cerâmico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDADI, L.; WEINER, S.; GEVA, M. On how proteins interact with crystals and their effect on crystal formation. *Zeitschrift für Kardiologie*, v. 90, n. 3, p. 92-98, 2001.

AIZENBERG, J., Nanomechanics of biological single crystals the role of intracrystalline proteins. *Nanomechanics of Materials and Structures*, p. 99-108, 2006.

ANTONIETTI, M. *et al.*; Synthesis of mesoporous silica with large pores and bimodal pore size distribution by templating of polymer latices. *Advanced Materials*, v. 10, n. 2, p. 154–159, 1998.

ARYA, S. K. *et al.*, Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: Review. *Analytica chimica acta*, v. 737, p. 1–21, 2012.

BACH, U. *et al.*, Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, v. 395, p. 583–585, 1998.

BALL, P., Life's lessons in design. *Nature*, v. 409, p. 413-416, 2001.

BREULMANN, M. *et al.*, Polymer-gel templating of porous inorganic macro-structures using nanoparticle building blocks. *Advanced Materials*, v. 12, n. 7, p. 502–507, 2000.

CABRERA, S. *et al.*, Enhanced surface area in thermally stable pure mesoporous TiO<sub>2</sub>. *Solid State Sciences*, v. 2, p. 513–518, 2000.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, p. 33–177, 2004.

CARUSO, R. A.; ANTONIETTI, M., Sol-gel nanocoating: an approach to the preparation of structured materials. *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 3272–3282, 2001.

CARUSO, R. A. *et al.*, Porous “coral-like” TiO<sub>2</sub> structures produced by templating polymer gels. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, v. 14, n. 22, p. 27–30, 1998.

CARUSO, R. A.; SCHATTKA, J. H. Cellulose acetate templates for porous inorganic. *Advanced materials*, v. 12, n. 24, p. 1921–1923, 2000.

CARUSO, R. A.; SCHATTKA, J. H.; GREINE, A., Titanium dioxide tubes from sol-gel coating of electrospun polymer fibers. *Advanced Materials*, v. 13, n. 20, p. 1577–1579, 2001.

CHHABRA, V. *et al.*, Preparation of acicular Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles from a microemulsion-mediated reaction. *Materials Letters*, v. 26, p. 21–26, 1996.

COOK, G.; TIMMS, P. L.; GÖLTNER-SPICKERMANN, C., Exact replication of biological structures by chemical vapor deposition of silica. *Angewandte Chemie*, v. 42, n. 5, p. 557-559, 2003.

DAVIS, S. A. *et al.*; Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica-surfactant mesophases. *Letters to nature*, n. 385, p. 420-423, 1997.

DENNIS, J. E. *et al.*, Monoclonal antibodies to mineralized matrix molecules of the avian eggshell. *Matrix biology: journal of the International Society for Matrix Biology*, v. 19, n. 7, p. 683-692, 2000.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, v. 48, p. 53-229, 2003.

DONG, Q. *et al.* Fabrication and gas sensitivity of SnO<sub>2</sub> hierarchical films with interwoven tubular conformation by a biotemplate-directed sol-gel technique. *Nanotechnology*, v. 17 n. 15, p. 3968-3972, 2006.

DONG, Q. *et al.* Hierarchical metal oxides assembled by nanocrystallites via a simple bio-inspired route. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, n. 2, p. 376-380, 2007d.

DONG, Q. *et al.* Synthesis of biomorphic ZnO interwoven microfibers using eggshell membrane as the biotemplate, *Materials Letters*, v. 61, n. 13, p. 2714-2717, 2007b.

DONG, Q. *et al.* Synthesis of hierarchical mesoporous titania with interwoven networks by eggshell membrane directed sol-gel technique. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 98, p. 344-351, 2007e.

DONG, Q. *et al.*, Biogenic synthesis of tubular SnO<sub>2</sub> with hierarchical intertextures by an aqueous technique involving glycoprotein. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, v. 23, n. 15, p. 8108-8113, 2007c.

DONG, Q. *et al.*, Fabrication of hierarchical ZnO films with interwoven porous conformations by a bioinspired templating technique. *Chemical Engineering Journal*, v. 137, n. 2, p. 428-435, 2008.

DONG, Q. *et al.*, Synthesis and characterizations of hierarchical biomorphic titania oxide by a bio-inspired bottom-up assembly solution technique. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, n. 3, p. 949-955, 2007a.

DOUGLAS, T., A Bright Bio-Inspired Future. *Science*, v. 299, p. 1192-1193, 2003.

FAN, T. X.; CHOW, S. K.; ZHANG, D., Biomorphic mineralization: From biology to materials. *Progress in Materials Science*, n. 54, p. 542-659, 2009.

FUJISHIMA A.; HONDA K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, v. 238 p. 37-38, 1972

GAO, Y. *et al.* Polyaniline nanotubes prepared using fiber mats membrane as the template and their gas-response behavior. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 22, p. 8215–8222, 2008.

GAUTRON, J.; NYS, Y. Chapter 16 - Eggshell matrix proteins. *Bioactive Egg Compounds*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.

GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, v. 414, p. 338–344, 2001.

HAGA, Y.; AN, H.; YOSOMIYA, R., Photoconductive properties of TiO<sub>2</sub> films prepared by the sol–gel method and its application. *Journal of Materials Science*, v. 32, p. 3183–3188, 1997.

HAGFELDT, A. *et al.* Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Reviews*, v. 110, p. 6595-6663, 2010.

HALL, S. R.; BOLGER, H.; MANN, S.; Morphosynthesis of complex inorganic forms using pollen grain templates porous micron-sized particles of silica, calcium carbonate or by template-directed synthesis employing intact pollen. *Chemical Communications*, v. 44, p. 2784-2785, 2003.

HINCKE, M. T. *et al.*, Identification and localization of lysozyme as a component of eggshell membranes and eggshell matrix. *Matrix biology*, v. 19, p. 443–453, 2000.

HOA, M. L. K.; LU, M.; ZHANG, Y.; Preparation of porous materials with ordered hole structure. *Advances in colloid and interface science*, v. 121, p. 9–23, 2006.

HONG, S. *et al.*, Application of cold crucible for melting of UO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> mixture. *Materials Science and Engineering: A*, v. 357, p. 297–303, 2003.

HOSINO, E. *et al.*, The fabrication of an upright-standing zinc oxide nanosheet for use in dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, v. 17, p. 2091–2094, 2005.

HOSSAIN M. K. *et al.*, Growth of zinc oxide nanowires and nanobelts for gas sensing. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 23, p. 27–30, 2005.

HSIEH, J., Industry partnership finds alternative uses for eggshell waste, <http://www.whistle.gatech.edu/archives/05/oct/24/eggwaste.shtml>, acessado em fevereiro/2010

HUANG, J.; KUNITAKE, T., Nano-precision replication of natural cellulosic substances by metal oxides. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 39, p. 11834-11835, 2003.

HUNTON, P., Research on eggshell structure and quality: An historical overview. *Brazilian Journal of Poultry Science*, v. 7, n. 2, p. 67–71, 2005.

ISHIKAWA, Y.; MATSUMOTO, Y., Electrodeposition of TiO<sub>2</sub> photocatalyst into nanopores of hard alumite. *Eletrochimica Acta*, v. 46, p. 2819–2824, 2001.

IZYUMSKAYA, N. *et al.*, Preparation and properties of ZnO and devices. *Physica Status Solidi (B)*, v. 244, n. 5, p. 1439–1450, 2007.

KAMADA, K.; MUKAI, M; MATSUMOTO, Y., Electrodeposition of titanium (IV) oxide film from sacrificial titanium anode in I<sub>2</sub>-added acetone bath. *Eletrochimica Acta*, v. 47, p. 3309–3313, 2002.

KANG, M., Synthesis of Fe/TiO<sub>2</sub> photocatalyst with nanometer size by solvothermal method and the effect of H<sub>2</sub>O addition on structural stability and photodecomposition of methanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 197, p. 173–183, 2003.

KARUPPUCHAMY, S.; ANDOU, Y.; ENDO, T., Preparation of nanostructured TiO<sub>2</sub> photoelectrode for flexible dye-sensitized solar cell applications. *Applied Nanoscience*, p. 1–3, 2012

KAVAN, L. *et al.*, Preparation of TiO<sub>2</sub> (anatase) films on electrodes by anodic oxidative hydrolysis of TiCl<sub>3</sub>. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 346, p. 291–307, 1993.

KIM, C. S. *et al.*, Synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in toluene by a solvothermal route. *Journal of Crystal Growth*, v. 254, p. 405–410, 2003.

KONG, F. T.; DAI, S. Y.; WANG, K. J., Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells, *Advances in OptoElectronics*, v. 2007, p. 1-14, 2007.

LAGZIEL-SIMIS, S. *et al.*, Protein-mediated nanoscale biotemplating. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 17, p. 569-573, 2006.

LEE, Y. J. *et al.*, Synthesis of large monolithic zeolite foams with variable macropore architectures. *Advanced Materials*, v. 13, n.16, p. 1259–1263, 2001.

LI, D. *et al.*, Sol-gel synthesis of porous crystalline TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide with thermal stability. *Journal of Materials Research*, v. 18, n. 12, p. 2743–2746, 2011.

LIM, K. T. *et al.*, Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles utilizing hydrated reverse micelles in CO<sub>2</sub>. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, v. 20, p. 2466–2471, 2004.

LIU, J. *et al.*, Assembling synthesis of barium chromate nano-superstructures. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 25, n. 12, p. 1775-1778, 2004.

LIU, J.; WU, Q.; DING, Y. Morphologies-controlled synthesis of CaWO crystals by a novel supramolecular template method. *Journal of Crystal Growth*, v. 279, p. 410-414, 2005.

LIU, S. M. *et al.*, Synthesis of single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Chemistry of Materials*, v. 14, p. 1391–1397, 2002.

MAXWELL, T. *et al.*, The eggshell: structure, composition and mineralization. *Frontiers in Bioscience*, v. 17, p. 1266-1280, 2012.

MELDRUM, F. C.; SESHADRI, R., Porous gold structures through templating by echinoid skeletal plates. *Chemical Communications*, v. 1, p. 29-30, 2000.

MORALES, A. E.; MORA, E. S. M.; PAL, U., Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física S*, v. 53, n. 5, p. 18–22, 2007.

NAGAVENI, K. *et al.*, Synthesis and structure of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with lower band gap showing high photocatalytic activity. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, v. 20, n. 7, p. 2900–2907, 2004b.

NAGAVENI, K. *et al.*, Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 48, p. 83–93, 2004a.

NYS, Y. *et al.*, Avian eggshell mineralization: biochemical and functional characterization of matrix proteins. *Comptes Rendus Palevol*, v. 3, p. 549–562, 2004.

NYS, Y.; GAUTRON, J. Chapter 15 – Structure and formation of the eggshell, *Bioactive Egg Compounds*. Springer-Verlag ,Berlin Heidelberg, 2007.

OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E. R., Valorização de Resíduos Sólidos: Casca de Ovos como Matéria-Prima no Desenvolvimento de Novos Produtos. *International Workshop Advances in Cleaner Production*, p. 1–11., 2009.

OU, H., e LO, S., Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. *Separation and Purification Technology*, 58 (1), 179–191, 2007.

PAGANELLI C.V., Cap 16. The avian eggshell as a mediating barrier: respiratory gas fluxes and pressures during development, *Egg Incubation, Its effects on embryonic development in birds and reptiles*, Cambridge University Press, 435 p., 1991.

PEDRAZA, F.; VAZQUEZ, A., Obtention of TiO<sub>2</sub> rutile at room temperature through direct oxidation of TiCl<sub>3</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 60, p. 445–448, 1999.

PERRAUD, I. *et al.*, Combustion synthesis of porous ZnO monoliths for sulfur removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 200-202, p. 1–9, 2012.

PILLAI, V. *et al.*, Preparation of nanoparticles and magnetic materials using water-in-oil microemulsions as nano-reactors. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 55, p. 241–269, 1995.

POZNYAK, S. K.; KOKORIN, A. I.; KULAK, A. I., Effect of electron and hole acceptors on the photoelectrochemical behaviour of nanocrystalline microporous electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 442, p. 99–105, 1998.

PRASAD, K. *et al.*, Synthesis of titanium dioxide by ultrasound assisted sol-gel technique: effect of amplitude (power density) variation. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 17, n. 4, p. 697–703, 2010.

PUTNAM, R. L. *et al.*, Titanium dioxide-surfactant mesophases and Ti-TMS<sub>1</sub>. *Chemistry of Materials*, v. 9, p. 2690–2693, 1997.

RANI, S. *et al.*, Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 92, n. 12, p. 1639–1645, 2008.

REGAN, B. O'; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature*, v. 353, p. 737-740, 1991.

REIS, R., Biomimetics, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. v. 7, p. 263-264, 2003.

SHAO, Y. *et al.*, Lattice deformation and phase transformation from nano-scale anatase to nano-scale rutile TiO<sub>2</sub> prepared by a sol-gel technique. *China Particuology*, v. 2, n. 3, p. 119–123, 2004.

SHIN, Y. *et al.*, Hierarchically ordered ceramics through surfactant-templated sol-gel mineralization of biological cellular structures. *Advanced Materials*, v. 13, n. 10, p. 728–732, 2001.

SHIN, Y. *et al.*, Synthesis of hierarchical titanium carbide from titania-coated cellulose paper. *Advanced Materials*, v. 16, n. 14, p. 1212–1215, 2004.

SHIN, Y.; WANG, C.; EXARHOS, G. J., Synthesis of SiC ceramics by the carbothermal reduction of mineralized wood with silica. *Advanced Materials*, v. 17, p. 73–77, 2005.

SINGHAL, B. *et al.*, Photocatalytic degradation of cetylpyridinium chloride over titanium dioxide powder. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 108, p. 85–88, 1997.

SIVAKUMAR, S. *et al.*, Sol-gel synthesis of nanosized anatase from titanyl sulfate. *Materials Letters*, v. 57, p. 330–335, 2002.

SOUVEREYNS, B., *et al.*, Hydrothermal synthesis of a concentrated and stable dispersion of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 223, 135–144, 2013.

SPANHEL, L.; ANDERSON, M. A., Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated ZnO colloids. *Journal of American Chemical Society*, v. 113, p. 2826–2833, 1991.

STONE, V. F., DAVIS, R. J., Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of titania and niobia mesoporous molecular sieves. *Chemistry of Materials*, v. 10, n. 5, p. 1468–1474, 1998.

SU, B. T. *et al.* Facile synthesis of ZnO hollow fibres. *Bulletin of Materials Science*, v. 30, n. 6, p. 571–574, 2008a.

SU, H. *et al.* In situ synthesis of lead sulfide nanoclusters on eggshell membrane fibers by an ambient bio-inspired technique. *Smart Materials and Structures*, v. 17, p. 015045–015050, 2008b.

SU, H. *et al.* Biogenic synthesis and photocatalysis of Pd-PdO nanoclusters reinforced hierarchical TiO<sub>2</sub> films with interwoven and tubular conformations. *Biomacromolecules*, v. 92, p. 499–504, 2008c.

THIEME, M.; SCHUTH, F., Preparation of a mesoporous high surface area titanium oxo phosphate via a non-ionic surfactant route. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, p. 193–200, 1999.

THOMS, H. *et al.*, Metal diolates: useful precursors for tailor-made oxides prepared at low temperatures. *Journal of Materials Chemistry*, v. 8, n. 6, p. 1447–1451, 1998.

TOLOSA, M. D. R., *et al.*, Modelo de nucleación y crecimiento de capas nanoestructuradas de óxido de zinc sobre sustratoscerámicos con aplicación a materiales fotovoltaicos híbridos, 296 f., Tese de Doutorado – Universidade Politécnica de Valencia, Valência - Espanha, 2011.

TOLOSA, M. D. R. *et al.*, Low Cost Hybrid Solar Cell Integration on Wall Tiles, *ECS transactions*, v. 41, p.141-156, 2011.

TSAI, S. J.; CHENG, S., Effect of TiO<sub>2</sub> crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants. *Catalysis Today*, v. 33, p. 227–237, 1997.

VALENCIA, S.; MARÍN, J. M.; RESTREPO, G., Study of the *band gap* of synthesized titanium dioxide nanoparticules using the sol-gel method and a hydrothermal treatment. *The Open Materials Science Journal*, v. 4, p. 9–14, 2010.

VALTCHEV, V. *et al.*, Biomineral-silica-induced zeolitization of equisetum arvense. *Angewandte Chemie*, v. 42, n. 24, p. 2782-2785, 2003.

VLADIMIR, Eggshell membrane separation method. <http://ip.com/pat/US20100175570>, Patente, 2010.

WANG, C.; LI, Q.; WANG, R., Synthesis and characterization of mesoporous iron-doped TiO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Science*, v. 39, p. 1899–1901, 2004.

WATSON, S. S. *et al.*, The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles. *Chemical Engineering Journal*, v. 95, p. 213-220, 2003.

WU, T. M. *et al.*, Crystallization studies on avian eggshell membranes: implications for the molecular factors controlling eggshell formation. *Matrix biology: journal of the International Society for Matrix Biology*, v. 14, n. 6, 507–513, 1995.

XI, Y. Y. *et al.*, Electrochemical synthesis of ZnO nanoporous films at low temperature and their application in dye-sensitized solar cells. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 155, n. 9, p. D595 – D598, 2008.

XIE, J. *et al.*, Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies. *Powder Technology*, v. 207, p. 140–144, 2011.

YANG, D.; QI, L.; MA, J. Eggshell Membrane Templating of Hierarchically Ordered Macroporous Networks Composed of TiO<sub>2</sub> Tubes. *Advanced Materials*, v. 14, n. 21, p. 1543–1546, 2002.

YANG, D.; QI, L.; MA, J., Hierarchically ordered networks comprising crystalline ZrO<sub>2</sub> tubes through sol–gel mineralization of eggshell membranes. *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, n. 5, p. 1119–1123, 2003.

YANG, P. *et al.*, Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature*, v. 396, p. 152–155, 1998.

YIN, S.; *et al.*, Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 137, p. 45–48, 2003.

ZHANG, B.; DAVIS, S. A.; MANN, S., Starch Gel templating of spongelike macroporous silicalite monoliths and mesoporous films. *Chemistry of Materials*, v. 14, p. 1369–1375, 2002.

ZHANG, B. *et al.*, Bacterial templating of zeolite fibres with hierarchical structure. *Chemical Communications*, p. 781–782, 2000.

ZHANG, Q. *et al.*, ZnO Nanostructures for dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, v. 21, n. 41, p. 4087–4108, 2009.

ZHANG, R.; GAO, L., Preparation of nanosized titania by hydrolysis of alkoxide titanium in micelles. *Materials Research Bulletin*, v. 37, n. 9, p. 1659–1666, 2002.

ZHANG, X. *et al.*, Electrochemical fabrication of single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> nanowire arrays. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 148, n. 7, p. G398–G400, 2001.

ZHANG, Y. H.; RELLER, A., Nanocrystalline iron-doped mesoporous titania and its phase transition. *Journal of Materials Chemistry*, v. 11, n.10, p. 2537–2541, 2001.

ZHANG, B. Q.; PARK, K.; CAO, G., Synthesis of ZnO aggregates and their application in dye-sensitized solar cells, *Material Matters*, v 5.2, n. 32, p. 1–13, 2010.

ZHITOMIRSKY, I., Cathodic electrosynthesis of titanium and ruthenium oxides. *Materials Letters*, v. 33, p. 305–310, 1998.

