



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JULIANE ZACOUR MARINHO

ESTUDO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICO DO ÓXIDO DE
ZINCO PREPARADO PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO

Uberlândia-MG
2013

JULIANE ZACOUR MARINHO

**ESTUDO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICO DO ÓXIDO DE
ZINCO PREPARADO PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós – Graduação em Química, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Renata Cristina de Lima

Uberlândia-MG
2013



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 159/COPGQ.

DATA: 01/02/2013

DISCENTE: Juliane Zacour Marinho

MATRÍCULA: 11112QMI008

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo estrutural e morfológico do óxido de zinco preparado pelo método hidrotérmico.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Estudo de materiais nanoestruturados obtidos via método hidrotermal.

Às quatorze horas do dia primeiro de fevereiro do ano dois mil e treze, no Auditório 50-E do Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Ana Paula de Azevedo Marques, da Universidade Federal de São Paulo, Antonio Otavio de Toledo Patrocinio, do Instituto de Química da UFU e Renata Cristina de Lima, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e a provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será o memo

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 20 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Profª Dra. Ana Paula de Azevedo Marques –
 UNIFESP

Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo
 Patrocinio – IQUFU

Orientador(a): Profª Dra. Renata Cristina de Lima – IQUFU

“A vida pertence a Deus, pois a atividade da mente é vida e Ele é essa atividade. A pura auto-atividade da razão é a mais abençoada e eterna vida de Deus. Dizemos que Deus vive eterno e perfeito, e que a vida contínua e eterna é de Deus, pois Deus é a vida eterna”.

Aristóteles – Ensaio: A razão divina como primeiro móvel.

Dedico este trabalho aos meus pais e minha irmã que sempre acreditaram em mim.

Agradecimentos

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora por todas as graças alcançadas e por estar sempre ao meu lado.

Aos meus pais, Liliane e Sérgio, e a minha irmã Ana Luiza pelo infinito apoio e carinho.

A Prof^ª. Dra. Renata Cristina de Lima pela orientação, pelos conselhos, amizade e pela confiança depositada em mim.

Aos professores e técnicos do Instituto de Química pela colaboração com o trabalho.

Ao Prof. Dr. Elson Longo e os demais colaboradores do Laboratório do LIEC – UFSCar – São Carlos por ter concedido o laboratório para realização das medidas de caracterização e realização deste projeto.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pelas medidas de fotoluminescência.

As minhas novas amigas Ana Paula e Larissa pelo apoio, conversas e incentivos durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos e companheiros do Laboratório de Química Inorgânica pela ajuda e incentivo durante a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	9
Lista de Tabelas.....	12
Lista de Símbolos e Abreviações.....	13
Publicação oriunda deste trabalho.....	14
Resumo.....	15
Abstract.....	16
1. INTRODUÇÃO	
1.1 Os materiais nanoestruturados e a nanotecnologia.....	17
1.2 Óxido de zinco (ZnO)	18
1.3 Métodos de síntese.....	21
1.3.1 Método Hidrotérmico de micro-ondas (HM).....	21
1.3.2 Uso de surfactantes ou aditivos.....	25
1.4 Propriedades Ópticas.....	26
1.4.1 Fotoluminescência (FL).....	26
1.4.2 ZnO e suas propriedades fotoluminescentes.....	31
2. OBJETIVOS.....	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 Obtenção do ZnO.....	34
3.2 Métodos de Aquecimento.....	36
3.2.1 Hidrotérmico de Micro-ondas (HM).....	36

3.2.2 Aquecimento Convencional (AC).....	38
3.3 Técnicas de Caracterização das Amostras.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1 Parte I: resultados a partir das Rotas I e II.....	41
4.1.1 Difração de Raios X (DRX).....	41
4.1.2 Espectroscopia Raman.....	43
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).....	46
4.1.4 Fotoluminescência (FL).....	54
4.2 Parte II: resultados a partir da Rota III.....	59
4.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	59
4.2.2 Espectroscopia Raman.....	60
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).....	61
4.2.4 Fotoluminescência (FL).....	64
5. CONCLUSÕES.....	66
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	67
7. REFERÊNCIAS.....	68

Lista de Figuras

Figura 1: Estruturas cristalinas do ZnO do tipo (a) Sal de rocha (NaCl), (b) Blenda de zinco e (c) Wurtzita, no qual as esferas em cinza e em preto representam o zinco e o oxigênio, respectivamente.....	19
Figura 2 : Célula unitária do ZnO com os parâmetros de rede externos: o plano basal (a) e o plano uniaxial (c) e um parâmetro interno u.....	20
Figura 3: Espectro eletromagnético.....	22
Figura 4: Esquema representativo da direção de fluxo de calor por (a) aquecimento de convecção convencional e (b) por aquecimento de micro-ondas.....	24
Figura 5: Representação dos processos de excitação, decaimento radiativo e decaimento não radiativo durante o fenômeno da luminescência.....	26
Figura 6: Principais modelos teóricos para a explicação do fenômeno de emissão fotoluminescente (FL), em que (a) representa o modelo de Blasse, (b) o modelo de Korzhik e (c) o modelo de Leonelli.....	29
Figura 7: Representação esquemática do modelo banda larga, em que (a) descreve antes da excitação, (b) excitação e formação do éxciton auto-armadilhado e (c) recombinação do éxciton (par elétron-buraco).....	30
Figura 8: Representação esquemática dos surfactantes utilizados no meio reacional.....	35
Figura 9: Fluxograma representativo das sínteses das nanoestruturas de ZnO.....	36
Figura 10: Sistema hidrotérmico de micro-ondas.....	37
Figura 11: Acessórios utilizados no sistema hidrotérmico de micro-ondas. [1] Parte superior do reator (manômetro e válvula de segurança), [2] reator de teflon, [3] copo de teflon, [4] parafusos de encaixe e aterramento (“borboleta”), [5] borracha vedadora, [6] fita veda-rosca, [7] ferramentas para vedação do reator.....	37
Figura 12: Acessórios utilizados no AC. [1] Placa de agitação magnética/aquecimento, [2] béquer e [3] barra magnética.....	38

Figura 13: Difrátogramas de raios X dos pós de ZnO obtidos pelo método HM à 130 °C em diferentes taxas de aquecimento de (A) 5°C/min e (B) 130°C/min.....42

Figura 14: Espectros de Raman dos pós de ZnO obtidos pelo método HM em diferentes taxas de aquecimento de (A) 5°C/ min e (B) 130°C/ min.....44

Figura 15: Imagens de MEV-FEG dos pós de ZnO obtidos pelo método HM a 130 °C nos tempos de (a) e (b) 2 min; (c) e (d) 8 min; (e) e (f) 32 minutos a 5°C/min.....46

Figura 16: Distribuição de tamanho de partículas para as amostras obtidas pelo método HM por uma taxa de aquecimento de 5°C/min nos tempos de (A) 2 min, (B) 8 min e (C) 32 min.....48

Figura 17: Imagens de MEV-FEG dos pós de ZnO obtidos pelo método HM a 130 °C nos tempos de (a) e (b) 2 min; (c) e (d) 8 min; (e) e (f) 32 minutos a 130°C/min.....50

Figura 18: Distribuição de tamanho de partículas para as amostras obtidas após tratamento HM por uma taxa de aquecimento de 130°C/ min nos tempos de (A) 2 min, (B) 8 min e (C) 32 min.....51

Figura 19: Espectros de FL à temperatura ambiente ($\lambda = 350,7$ nm) das amostras obtidas após tratamento HM a 5°C/min nos diferentes tempos (A) e decomposição das bandas das amostras sintetizadas por 2 min (B), 8 min (C) e 32 min (D).....54

Figura 20: Espectros de FL à temperatura ambiente ($\lambda = 350,7$ nm) das amostras obtidas após tratamento HM a 130°C/min nos diferentes tempos (A) e decomposição das bandas das amostras sintetizadas por 2 min (B), 8 min (C) e 32 min (D).....56

Figura 21: Difrátograma de raios X dos pós de ZnO obtidos por (a) AC por 32 min, (b) HM por 2 min e (c) HM por 8 min.....58

Figura 22: Espectros de Raman dos pós de ZnO obtidos por (a) AC por 32 min, (b) HM por 2 min e (c) HM por 8 min.....59

Figura 23: Imagens de MEV-FEG dos pós de ZnO obtidos por método HM a 2 min (a) e (b); HM a 8 min (c) e (d); AC a 32 min(e) e (f).....60

Figura 24: Distribuição de tamanho de partículas para os pós obtidos após tratamento hidrotérmico de micro-ondas a 100°C nos tempos de (A) 2 min, (B) 8 min.....61

Figura 25: Espectros de FL à temperatura ambiente ($\lambda = 350,7$ nm) das amostras obtidas por HM e AC (A). Decomposição das bandas das amostras sintetizadas a: HM por 2 min (B), HM por 8 min (C) e AC por 32 min (D).....63

Lista de Tabelas

Tabela 1: Reagentes químicos utilizados na obtenção dos pós de ZnO.....	34
Tabela 2: Condições experimentais empregadas durante o processo de síntese.....	35
Tabela 3: Valores de largura à meia altura relativa ao modo AT_1 no Raman.....	45
Tabela 4: Energia (eV) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento HM a 130°C nos tempos de 2 min, 8 min e 32 min . Amostras sintetizadas à taxa de aquecimento de 5°C/min.....	56
Tabela 5: Energia (eV) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento HM a 130°C nos tempos de 2 min, 8 min e 32 min . Amostras sintetizadas à taxa de aquecimento de 130°C/min.....	58
Tabela 6: Energia (eV) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento HM a 100°C nos tempos de 2 min e 8 min e obtidos após aquecimento convencional a 32 min.....	65

Lista de Símbolos e Abreviações

HM - hidrotérmico de micro-ondas

AC – aquecimento convencional

PEG – polietilenoglicol

FL – Fotoluminescência

Eg – energia do gap óptico

BV- banda de valência

BC- banda de condução

DRX – Difração de raios X

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

eV – elétron-volt

λ – Comprimento de onda.

Å – “Angstron”

Publicação oriunda deste trabalho

J. Z.Marinho, F. C. Romeiro, S. C. S. Lemos, F. V.Motta, C. S. Riccardi, M. S. Li, E. Longo, and R. C. Lima. Urea-Based Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures at Low Temperature, **Journal of Nanomaterials**, 2012, 1-7 (2012).

doi:10.1155/2012/427172.

Resumo

“Estudo estrutural e morfológico do óxido de zinco preparado pelo método hidrotérmico”

No presente trabalho foram preparadas amostras de óxido de zinco (ZnO) pelo método hidrotérmico de micro-ondas (HM) e realizado um estudo estrutural e morfológico das amostras obtidas avaliando o efeito dos diferentes parâmetros experimentais utilizados: método de aquecimento, temperatura de síntese, tempo de reação, taxa de aquecimento e adição de surfactantes. As amostras foram caracterizadas estruturalmente pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. A morfologia e tamanho das partículas foram investigados por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG). As propriedades ópticas foram analisadas por meio da espectroscopia de fotoluminescência (FL). Os resultados de DRX mostraram a formação de estruturas cristalinas referentes à fase wurtzita do ZnO, indicando uma organização estrutural periódica a longo alcance. Os modos ativos no Raman que caracterizam a estrutura hexagonal do ZnO foram observados e a presença de defeitos estruturais a curto alcance mostraram influência nas propriedades ópticas dos materiais obtidos. As amostras apresentaram propriedades fotoluminescentes com emissão máxima na região do verde no espectro visível, a qual está relacionada com os defeitos estruturais à médio e curto alcances, às vacâncias de oxigênio, Zn^{2+} intersticiais na rede cristalina do ZnO, que são tipos de defeitos que podem ser gerados durante o processo de síntese. A adição de ureia na síntese levou à formação de nanopartículas arredondadas e mais uniformes em relação às amostras obtidas na presença de polietilenoglicol. Os materiais preparados neste trabalho apresentam potencial aplicação em dispositivos ópticos, catálise, sensores de gás e células solares.

Palavras-Chave: óxido de zinco; hidrotérmico de micro-ondas; nanopartículas.

Abstract

"Structural and morphological study of zinc oxide prepared by hydrothermal method"

In this work were prepared zinc oxide (ZnO) samples by microwave - hydrothermal (MH) method and realized a structural analysis and morphology of the samples assessing the effect of different experimental parameters used: heating method, synthesis temperature, reaction time, heating rate and addition of surfactants. The samples were characterized structurally by the techniques of X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The particle size and morphology were investigated by scanning electron microscopy by field emission (FEG-SEM). The optical properties were analyzed by photoluminescence spectroscopy (PL). The results of XRD showed the formation of crystalline structures related to ZnO wurtzite phase, indicating a periodic structural organization at long range. The Raman active modes that characterize the hexagonal structure of ZnO were observed and the presence of structural defects showed the short-range influence on the optical properties of the obtained materials. Samples showed photoluminescent properties with maximum emission in the green region of the visible spectrum, which is related to structural defects in the medium and short ranges, the oxygen vacancies, Zn^{2+} interstitials in the ZnO crystal lattice, which are types of defects that can be generated during the synthesis process. The addition of urea synthesis led to the formation of nanoparticles rounded and more uniform than the samples obtained in presence of polyethylene glycol. The materials prepared in this work have potential application in optical devices, catalysis, gas sensors and solar cells.

Keywords: zinc oxide, hydrothermal microwave; nanoparticles.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Materiais nanoestruturados e a Nanotecnologia

Nas últimas décadas, os nanomateriais, aqueles que possuem graus estruturais na ordem de 10^{-9} metros, têm atraído grande interesse devido às suas propriedades físicas e químicas, assim como suas potenciais aplicações. O tamanho extremamente pequeno destes materiais pode resultar em novas propriedades e reatividades em comparação com um material de tamanho maior com a mesma composição química. Nos compostos nanoestruturados suas propriedades ópticas, magnéticas, dielétricas e catalíticas dependem da forma (morfologia) e do tamanho de suas partículas (LOWRY et. al., 2012; MOURA, 2010; ZARBIN, 2007; PASCHOALINO et. al., 2010).

O estudo da manipulação da matéria em uma escala atômica e molecular é conhecido como nanotecnologia, ou seja, refere-se ao estudo de estruturas muito pequenas (geralmente entre 0,1 e 100 nanômetros) que eram até então desconhecidas por tecnologias convencionais. A nanotecnologia abrange diversas áreas de pesquisas tais como, medicina, física, química, ciência da computação e engenharias, que atuam no desenvolvimento de novos materiais e também nas diversas aplicações que eles possuem: produção de semicondutores, nanocompósitos, biomateriais, chips, entre outros (ZARBIN, 2007). A compreensão do termo nanotecnologia foi apresentada em 1974, pelo professor Norio Taniguchi, com o desenvolvimento de pesquisas para o processamento de novos materiais (TORGAL; JALALI, 2011).

A popularização da palavra "nanotecnologia" deu-se na década de 80 pelo cientista americano Eric Drexler, ao qual se referia à construção de máquinas em escala molecular, de apenas uns nanômetros de tamanho, dentre eles: motores, braços mecânicos, computadores e as várias pesquisas realizadas na engenharia molecular (TOMA, 2004). Drexler passou a descrever e analisar esses aparelhos, dando resposta às acusações de ficção científica geradas na época.

A nanotecnologia recebeu ainda mais atenção da comunidade científica com a descoberta do microscópio eletrônico de varredura de tunelamento por Binning, Rohrer, Gerber e Weibel em 1982 (GARCIA, 1986) e ainda pela descoberta dos nanotubos de carbono por Sumio Iijima (IJIMA, 1991).

Diversos óxidos metálicos têm recebido grande atenção devido ao seu uso como componente em dispositivos eletrônicos, óticos e eletroquímicos produzidos em nano escala (CHEN; LO, 2011). O grande interesse na síntese de óxido zinco, por exemplo, é a obtenção das nanoestruturas em 1D (nanofios, nanoplacas, nanobastões, nanoesferas, etc.) ou 3D (nanoflores, nanoestrelas, nanoouriço, etc.) em virtude de várias aplicações que possuem (SUGIMURA et. al., 2011).

As propriedades químicas, óticas, elétricas e magnéticas dos materiais dependem também do meio de síntese e das condições de obtenção. O material preparado por diferentes métodos de síntese pode apresentar mudanças significativas na sua estrutura cristalina, na morfologia e em suas propriedades (SHARMA et. al., 2011; SHOJAEE et. al., 2010; MUSIC et. al., 2002).

Na busca por novos materiais, várias metodologias e técnicas de preparação de materiais têm sido desenvolvidas com a finalidade de melhorar suas propriedades. A rota de refluxo (ZHANG. J. et. al., 2007), a decomposição térmica (SRIKANTH; JEEVANANDAM, 2009), o método sol-gel (LIMA et. al., 2007; ANSARI et. al., 2009), as micro-ondas ativadas com banho de deposição química (MW-CBD) (PEIRÓ et. al., 2005), o hidrotérmico convencional (CAVALCANTE et. al., 2012; JIANG et. al., 2010; MO et. al., 2005), o hidrotérmico por deposição de vapor químico (ZHOU et. al., 2005) e hidrotérmico assistido de micro-ondas (MENDES et. al., 2012; TSENG et. al., 2012; KAJBAFVALA et. al., 2010; MOURA et. al., 2010; SREEJA; JOY, 2007) são métodos de síntese amplamente empregados na preparação de óxidos metálicos.

1.2 Óxido de zinco (ZnO)

A maioria dos compostos binários dos semicondutores do grupo II-VI se cristalizam na estrutura cúbica do tipo blenda de zinco ou na estrutura hexagonal do tipo wurtzita, na qual, cada ânion está cercado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro e vice-versa. Esta coordenação tetraédrica é típica de uma ligação sp^3 covalente, mas estes materiais também apresentam um caráter substancial iônico (OZGUR et. al., 2005). As estruturas cristalinas do ZnO podem ser do tipo wurtzita, blenda de zinco e sal rocha, conforme ilustrado na Figura 1. Das três estruturas cristalinas apresentadas, apenas a estrutura do tipo wurtzita é termodinamicamente

estável a temperatura ambiente, as demais estruturas são obtidas somente em condições especiais de síntese. A estrutura blenda de zinco pode ser estabilizada somente por crescimento em substratos cúbicos e a estrutura sal rocha (NaCl) pode ser obtida somente a uma pressão relativamente alta (OZGUR et. al., 2005; ZHANG. L.; HUANG, 2007).

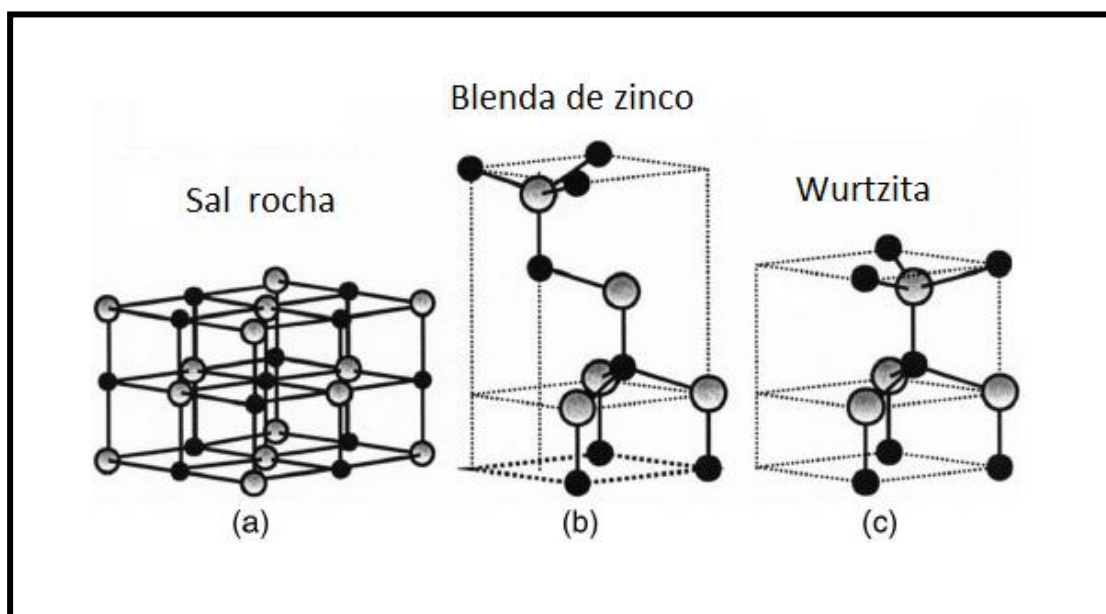


Figura 1: Estruturas cristalinas do ZnO do tipo (a) Sal de rocha (NaCl), (b) Blenda de zinco e (c) Wurtzita, no qual as esferas em cinza e em preto representam o zinco e o oxigênio, respectivamente (OZGUR et. al., 2005).

O ZnO na fase wurtzita consiste em uma estrutura hexagonal na qual, na cela unitária, cada átomo de zinco ocupa o centro de um tetraedro distorcido, coordenado a quatro outros átomos de oxigênio (Figura 2). A célula unitária da wurtzita possui dois parâmetros de rede externos: o plano basal (a) e o plano uniaxial (c) e um parâmetro interno u , que descreve as posições do cátion e do ânion em relação ao eixo z . A constante interna u e o volume, V , podem ser expressos em função dos parâmetros externos a e c da seguinte maneira: $u = \frac{1}{4} + (c^2 / 3.a^2)$, e $V = (3^{1/2}/2). a^2.c$ (MARANA et. al., 2010), pertencente ao grupo espacial C_{6v}^4 ou $P6_3mc$ e classe cristalográfica $6mm$ (OZGUR et. al., 2005).

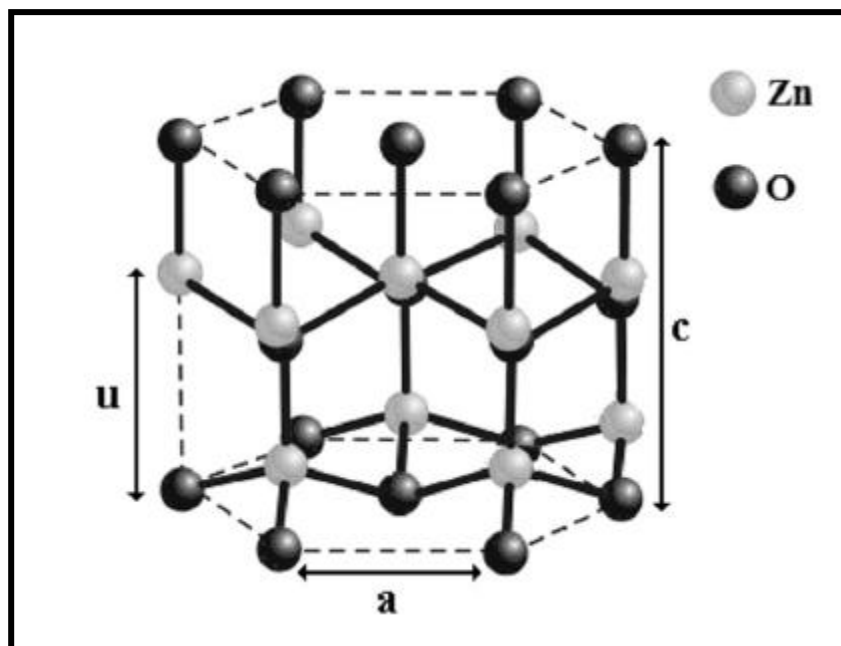


Figura 2 : Célula unitária do ZnO com os parâmetros de rede externos: o plano basal (a), o plano uniaxial (c) e um parâmetro interno (u) (MARANA et. al., 2010).

O ZnO, dentre os diversos óxidos metálicos, é um dos materiais mais importantes de uso industrial e tecnológico, pois é de grande interesse suas propriedades físico-químicas, tais como eletroluminescência (ALVI et. al., 2010), catodoluminescência (DU; ZENG, 2011), fotoluminescência (XU. N et. al., 2012; XU. X. et. al., 2012), piezoelectricidade (LEE et. al., 2011) e as propriedades magnéticas (WANG et. al., 2012), assim como suas aplicações em sensores de gás (SHINDE et. al., 2012; LIM et. al., 2011) devido às vacâncias de oxigênio, substrato condutor transparente sensível a tinta (OH et. al., 2012), células solares (KIM et. al., 2012), além de ser aplicado em dispositivos optoeletrônicas, devido à sua energia de *gap* (3,37 eV) (KIOMARSIPOUR; RAZAVI, 2012).

Nanoestruturas deste óxido tem seu efeito de tamanho pequeno e o efeito de superfície sobre as propriedades elétricas e magnéticas (LAI et. al., 2011). Óxido de zinco, como um importante semicondutor II-VI, apresenta uma energia de *gap* direto de 3,37 eV e uma energia de ligação excitônica de 60 meV (LAI et. al., 2011; MOURA et. al., 2010; MOHAJERANI et. al., 2008) que é substancialmente maior do que outros

semicondutores de *gap* elevado como ZnSe (22 meV) ou GaN (25 meV), assegurando assim uma emissão de luz mais eficiente em temperatura ambiente (WEI et. al., 2007). O ZnO ainda exibe maior resistência à radiação do que o GaN para dispositivos utilizados no espaço e em aplicações nucleares (WEI et. al., 2007).

Em particular, a síntese de partículas nanoestruturadas de óxido de zinco tem atraído grande interesse em razão das diversas aplicações apresentadas devido às novas possibilidades de aplicações geradas com a variação do método de preparação.

1.3 Métodos de síntese

Vários métodos de obtenção do ZnO têm sido utilizados, dentre eles, o método sol-gel (CHANDARSEKARAN et. al., 2012; LIMA et. al., 2007), o método decomposição térmica (SRIKANTH; JEEVANANDAM, 2009), o aquecimento por micro-ondas (TSAI et. al., 2012), o hidrotérmico convencional (UENO et.al., 2012; JIANG et. al., 2010; MO et. al., 2005), o método de precursores poliméricos (SANCHEZ et. al., 2010) e o método hidrotérmico de micro-ondas (TSENG et. al., 2012; KAJBAFVALA et. al., 2010; MOURA et. al., 2010).

O método hidrotérmico de micro-ondas (HM) tem gerado grande interesse devido à simples manipulação do equipamento, o baixo custo deste, tecnologia limpa, e os tempos curtos e as baixas temperaturas de síntese que são requeridos (MENDES et. al., 2012; GHULE et. al., 2011; Dos SANTOS et. al., 2008).

1.3.1 Método Hidrotérmico de Micro-ondas (HM)

As micro-ondas são definidas por ondas eletromagnéticas com frequência entre 0,3 e 300 GHz, correspondendo a comprimentos de onda de 1 cm a 1 m, encontrando-se na região do espectro eletromagnético entre o infravermelho e as ondas de rádio (Figura 3). A energia associada a estas ondas eletromagnéticas possuem uma energia muito baixa, diferentemente do que é observado para a radiação ultravioleta na qual é principalmente utilizada em processos fotoquímicos (SOUZA, R. O. M. A. et. al., 2011).

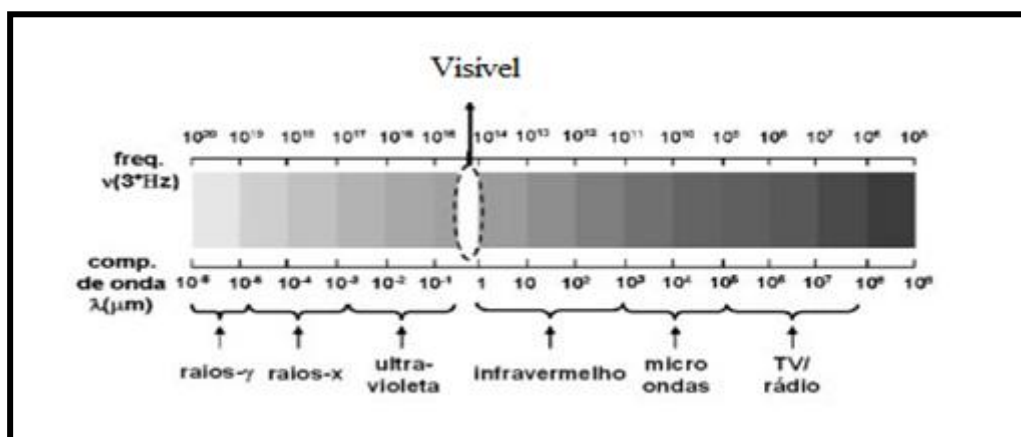


Figura 3: Espectro eletromagnético (MICHA et. al., 2011).

No âmbito da Ciência dos Materiais, da Química e Ciências da saúde, o uso da tecnologia de micro-ondas tem despertado um interesse especial na síntese de compostos inorgânicos, orgânicos, no tratamento térmico dos materiais em escala laboratorial e industrial e na inativação de micro-organismos (SANTOS et. al., 2006; SUTTON et. al., 1989; JÚNIOR et. al., 2008).

Um dos primeiros usos do forno de micro-ondas nos laboratórios foi na década de 60, na secagem de cerâmicas vermelhas. A Química Analítica foi a primeira a utilizar o forno micro-ondas, sendo que os primeiros relatos de secagem de amostras, digestão de solução para análise elementar e dessorção térmica de compostos se deu na década de 70 (SANSEVERINO, 2002; BARBOZA et. al., 2001).

Nos últimos tempos, o interesse pelo uso de micro-ondas em outras áreas da Química tem decorrido da redução das etapas de síntese, melhoria das propriedades físico-químicas em cerâmicas e na economia de tempo e energia alcançada no processamento de diferentes materiais (SANSEVERINO, 2002).

A síntese via tratamento hidrotérmico tem se mostrado bastante útil na preparação de materiais nanoestruturados, levando em conta que o processo de reação é simples e fácil de ser controlado; sobretudo, a temperatura de reação é baixa. O método geralmente proporciona também um controle sobre o tamanho das partículas. Dentro deste contexto, Sridhar Komarneni et. al (1992) foram os pioneiros a combinar a radiação de micro-ondas como o sistema hidrotérmico na síntese de pós cerâmicos. A utilização da energia de micro-ondas associada ao sistema hidrotérmico para a síntese

de materiais oferece vantagens quanto à redução do tempo de processamento, economia de energia e baixa poluição atmosférica (KOMARNENI; KATSUKI, 2010; IVANOV et. al., 2007).

Nanomateriais como óxidos de cobre, níquel, titânio e zinco têm sido obtidos por síntese hidrotérmica convencional em temperaturas amenas, na ordem de 90°C a 200°C, com tempos longos que podem variar entre 12 a 120 horas (PRATHAP et. al., 2012; ZHAO et. al., 2012; THAPA et. al., 2012; CHO et. al., 2012).

No sistema hidrotérmico convencional o solvente é aquecido de forma indireta, ou seja, por transmissão de calor, a qual aquece primeiro o reator que, por conseguinte aquece a solução, existindo assim um gradiente de temperatura. Neste caso, o material começa a aquecer a partir da sua superfície que transfere energia térmica para o óxido a ser processado hidrotérmicamente (Figura 4 (a)). Já no sistema hidrotérmico de micro-ondas, o aquecimento da solução é direto e homogêneo. Na associação do método hidrotérmico com a radiação por micro-ondas, o gradiente térmico praticamente não existe, existindo assim uma nucleação homogênea e um crescimento uniforme das partículas. Logo, o aquecimento ocorre no interior do material e dele é transferido para toda vizinhança (Figura 4 (b)) (VOLANTI et. al., 2007).

Desta maneira, a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas proporciona um rápido tratamento térmico, chamado de aquecimento dielétrico, que envolve dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro deles é chamado rotação de dipolo que se relaciona com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo eletromagnético aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado, e então, a energia que foi absorvida é dissipada na forma de calor. Como o campo eletromagnético oscila constantemente, ocorre assim um pronto aquecimento destas moléculas (SANSEVERINO, 2002; VOLANTI et. al., 2007).

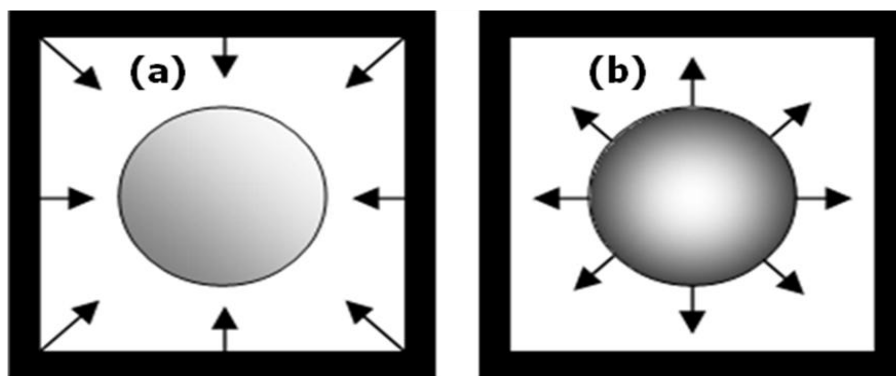


Figura 4: Esquema representativo da direção de fluxo de calor por (a) aquecimento de convecção convencional e (b) por aquecimento de micro-ondas (VOLANTI et. al., 2007).

Em decorrência das vantagens que o sistema hidrotérmico de micro-ondas apresenta frente ao sistema hidrotérmico convencional, vários trabalhos vêm sendo relatados na literatura sobre a preparação e obtenção de óxidos nanoestruturados.

Paulo G. Mendes et. al (2012) sintetizaram nanocristais de SnO_2 pelo método HM nas condições de síntese de 160°C por 10 e 60 minutos. Neste estudo, descreveram um processo para a obtenção direta de pós nanoestruturados de SnO_2 através do método HM, utilizando temperaturas baixas e curtos tempos de síntese, cujas condições de síntese para outros métodos envolviam temperaturas e tempos superiores às condições adotadas.

Luís F. da Silva et. al (2012) descrevem o efeito da utilização de diferentes precursores de titânio sobre a síntese, as propriedades físicas e as morfologias dos cristais de SrTiO_3 obtidos pelo método HM a 140°C por 10 min. A variação do precursor levou a formação de diferentes morfologias de SrTiO_3 assim como a formação de diferentes defeitos estruturais, influenciando nas medidas de fotoluminescência.

J. F. Huang et. al (2010) sintetizaram nanopartículas de ZnO com diversas morfologias pelo método HM a partir de diferentes fatores experimentais: variando o tempo de aquecimento (10-100 min), a temperatura de reação ($100\text{-}180^\circ\text{C}$) e a concentração do precursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,2-2,0 mol/L).

1.3.2 Uso de surfactantes ou aditivos

A utilização de polímeros ou de agentes tenso-ativos na síntese de nanopartículas de óxido de zinco pode ser vantajosa, pois são responsáveis por um processo de modificação da superfície das partículas que elimina a aglomeração e controla a morfologia dos cristais obtidos. No entanto, é necessária uma lavagem e centrifugação repetitiva com solventes apropriados para a eliminação do surfactante em suspensão. O controle de fatores experimentais para obter nanopartículas com morfologias uniformes é essencial para a aplicação do material em dispositivos ópticos ou eletrônicos (Dos SANTOS et. al., 2008; SAVARY et. al., 2011).

A utilização de um polímero simples e amplamente disponível como o polietilenoglicol (PEG) que não é tóxico, de baixo custo, é não iônico e de baixa volatilidade tem sido explorado em diversos meios sintéticos (REDDY et. al., 2011).

O PEG, tal como um surfactante polimérico, tem sido utilizado por muitos pesquisadores para preparar diferentes morfologias de ZnO. Yingjie Feng et. al (2010) sintetizaram micro-hastes e microesferas de ZnO em um substrato não modificado de óxido de índio e estanho (ITO) na presença de PEG 10000 pelo método hidrotérmico. Titipun Thongten et. al (2010) investigaram a influência de H₂O e de PEG (200, 400 e 600) sobre as morfologias de amostras de ZnO sintetizadas, utilizando radiação de micro-ondas e sem qualquer calcinação posterior. Xingfu Zhou et. al (2006) utilizaram PEG com variados pesos moleculares na síntese de ZnO para obtenção de diferentes morfologias.

M. Faisal et. al (2012) obtiveram esferas de ZnO de vários tamanhos na presença de ureia, pelo método hidrotérmico e X. Liu et. al (2012) apresentaram a síntese de estruturas hierárquicas tipo “flor” de ZnO através de um processo de calcinação simples do precursor. Shao-Hwa Hu et. al (2010) demonstraram a síntese de cristais de ZnO como crisântemo por meio de um processo de calcinação simples do precursor.

1.4 Propriedades Ópticas

1.4.1 Fotoluminescência (FL)

A luminescência é uma propriedade que alguns materiais possuem de converter certo tipo de energia em emissão de radiação eletromagnética. A radiação eletromagnética emitida por um material fotoluminescente ocorre geralmente na região do visível do espectro, mas também pode ocorrer em outras regiões espectrais como do ultravioleta ou do infravermelho próximo (MOURA, 2010).

O processo de luminescência é apresentado na Figura 5, em que a radiação de excitação é absorvida por um elétron no estado fundamental (E_0), conduzindo-o ao estado excitado (E_7). Ao retornar para o estado fundamental (E_0) este emite a radiação eletromagnética (processo radiativo). No entanto, existe um processo competitivo com o fenômeno fotoluminescente (processo não radiativo), no qual a energia é perdida na forma de vibrações (OLIVEIRA, L. H., 2012; SCZANCOSKI, 2011).

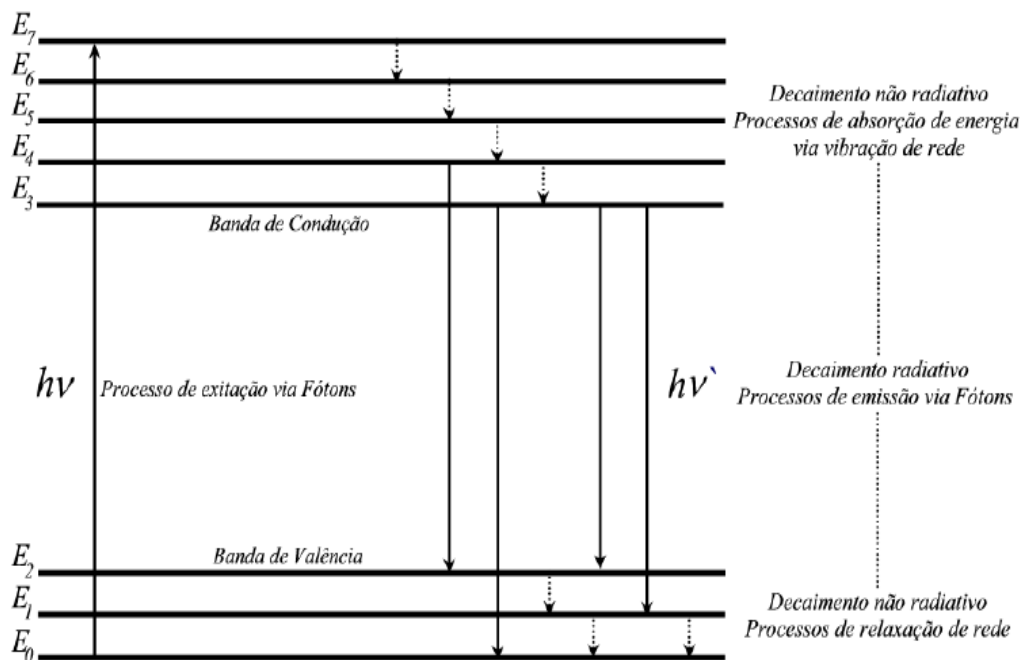


Figura 5: Representação dos processos de excitação, decaimento radiativo e decaimento não radiativo durante o fenômeno da luminescência (OLIVEIRA, L. H., 2012).

Existem diversos tipos de luminescência, as quais podem ser atribuídas de acordo com o tipo de energia responsável pelo processo de excitação. A eletroluminescência consiste no processo em que a energia de excitação é proveniente de tensões elétricas, entretanto, na termoluminescência a emissão de luz é resultante de estímulos por aquecimento. Na quimiluminescência e bioluminescência, a energia é proveniente das reações químicas e dos mecanismos biológicos, respectivamente. Na catodoluminescência, a energia provém do feixe de elétrons ou de raios catódicos e na fotoluminescência, o processo de excitação ocorre por meio de fótons cujos comprimentos de onda estão localizados na região do visível e ultravioleta do espectro eletromagnético (MOURA, 2010; LUCENA et. al., 2004).

No presente trabalho o estudo do comportamento óptico dos materiais no estado sólido será baseado no fenômeno da fotoluminescência, sendo que, esta abrange tanto fluorescência como a fosforescência. Estes processos podem ser distinguidos pelo tempo decorrido entre a emissão e a excitação. A fluorescência difere da fosforescência, pois as transições eletrônicas responsáveis pela fluorescência não envolvem mudança do spin eletrônico. Os estados excitados envolvidos na fluorescência possuem tempo de vida curto ($< 10^{-5}$ s), entretanto, uma mudança no spin eletrônico acompanha a emissão de fosforescência e o tempo de vida dos estados excitados é mais longo, frequentemente na ordem de segundos ou minutos. A fotoluminescência ocorre em comprimentos de onda maiores que os da radiação de excitação (HOLLER et. al., 2009).

Na fotoluminescência em sólidos semicondutores, a emissão de luz se dá através de uma luminescência interbanda (onde o elétron decai da banda de condução para a banda de valência) quando o semicondutor é excitado por um fóton com energia maior que a energia da banda proibida do semicondutor (energia do *gap* óptico) (E_g) (OLIVEIRA, A. L. M., 2009).

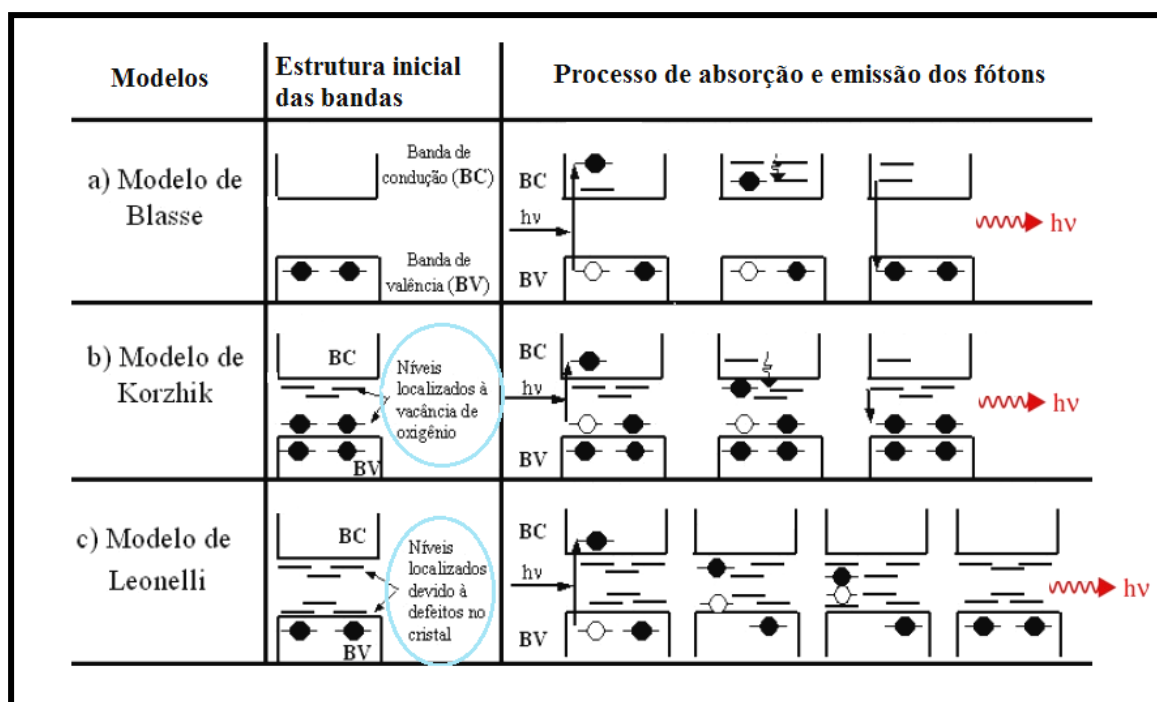
Uma fonte de excitação emite fótons que promovem os elétrons da banda de valência para a banda de condução, que momentaneamente geram buracos na banda de valência. Neste processo, inicialmente, os elétrons são promovidos para estados mais altos na banda de condução, permanecendo por pouco tempo nestes estados (OLIVEIRA, A. L. M., 2009; CAVALCANTE et. al., 2008).

A fotoluminescência tem sido aplicada como uma técnica eficaz de caracterização óptica de materiais. Ela fornece informações importantes de defeitos e formação de novos estados intermediários na região do *gap* em níveis superficiais e

profundos da maioria dos semicondutores (SCZANCOSKI, 2011; OLIVEIRA, L. H. et. al., 2012). Os semicondutores também podem apresentar defeitos intrínsecos que poderão influenciar as propriedades ópticas ou elétricas ou magnéticas.

O efeito da fotoluminescência, na grande maioria dos sólidos inorgânicos, está relacionado às impurezas ou defeitos estruturais. As impurezas geram defeitos na estrutura cristalina dos materiais e podem ser classificadas em três tipos: doadoras, aceptoras e isoeletrônicas. Impurezas doadoras são átomos ou moléculas que podem doar um de seus elétrons para a banda de condução de um semicondutor. Se as impurezas presentes são capazes de retirar um elétron da banda de valência de um semicondutor e gerar um buraco na mesma, são denominadas aceptoras. Impurezas isoeletrônicas são átomos ou moléculas que não contribuem para a condutividade elétrica de um semicondutor, mas podem influenciar nas propriedades luminescentes do material, atuando como centros de recombinação de elétrons excitados e buracos (LUCENA et. al., 2004; SOSMAN et. al., 2007).

Na literatura (ANICETE-SANTOS et. al., 2007) é descrito vários modelos que interpretam os mecanismos responsáveis pelo processo de fotoluminescência. O modelo proposto por *Blasse* baseia-se diretamente nas transições dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), na qual o processo de decaimento do elétron pode ser acompanhado por recombinações radiativas e não radiativas (BLASSE; GRABMAIER, 1994). O modelo de *Korzhik* é baseado na modificação do modelo de *Blasse* e sugere a existência de estados intermediários entre as bandas de valência e de condução, principalmente devido à presença de defeitos estruturais causados pelas vacâncias de oxigênio (KORZHIK, et. al., 1996). O modelo de *Leonelli* é uma adaptação do modelo de *Korzhik*, em que os autores inseriram o processo de polarização eletrônica no sistema (LEONELLI; BREBNER, 1986). Uma representação esquemática dos modelos descritos acima pode ser visualizada na Figura 6.



Legenda: os círculos pretos representam os elétrons e os círculos brancos representam os buracos.

Figura 6: Principais modelos teóricos para a explicação do fenômeno de emissão fotoluminescente (FL), em que (a) representa o modelo de Blasse, (b) o modelo de Korzhik e (c) o modelo de Leonelli. (Baseado em ANICETE-SANTOS et. al., 2007).

CAVALCANTE et. al (2007) apresentaram um novo modelo teórico para a explicação do fenômeno da emissão de fotoluminescência em filmes contendo bário, titânio e zircônio, em que foi chamado de Modelo de Banda Larga. A Figura 7 ilustra um esquema deste modelo.

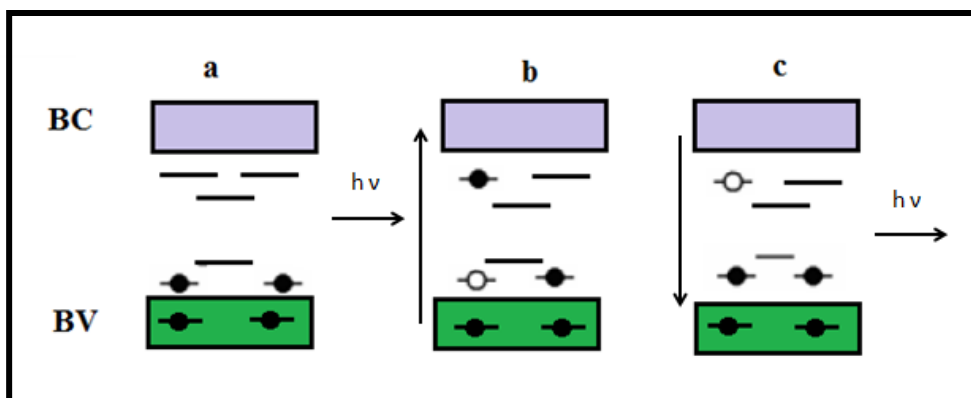


Figura 7: Representação esquemática do modelo banda larga, em que (a) descreve antes da excitação, (b) excitação e formação do éxciton auto-armadilhado e (c) recombinação do éxciton. (CAVALCANTE et. al., 2007)

No Modelo de Banda larga, a característica fundamental é a consideração de que existem estados localizados e energeticamente bem distribuídos dentro do *band gap* do material. Isso ocorre devido à presença de defeitos pontuais na estrutura, tais como as vacâncias de oxigênio. Os estados intermediários acima da banda de valência (BV) e abaixo da banda de condução (BC) geralmente resultam em um abaixamento do *band gap* do material, o que favorece a formação de pequenas deformações estruturais. No processo de excitação (Fig.7b), os elétrons ocupam os níveis próximos acima da BV e são excitados para níveis abaixo da BC. A volta desses elétrons ao nível inicial de energia ocorre com a emissão fotoluminescente (Fig. 7c).

1.4.2 ZnO e suas propriedades fotoluminescentes

O ZnO pode apresentar bandas de luminescência na região do ultravioleta e visível sendo que a emissão principal é na região do verde do espectro eletromagnético. Estas emissões estão associadas aos diferentes defeitos presentes no material, sendo que o mecanismo e a origem destes defeitos podem ser dependentes da forma de obtenção do material (BEHERA; ACHARYA 2008).

Pesquisadores têm proposto explicações que sugerem que os diferentes centros de defeitos são responsáveis por cada tipo de emissão. As emissões amarela e vermelha exibem diferentes propriedades de decaimento que podem ser atribuídas à impurezas doadoras presentes no material semicondutor (OLIVEIRA, A. L. M., 2009; TAM et. al., 2006). Algumas hipóteses têm sido utilizadas para explicar a emissão verde por meio das vacâncias de oxigênio monopositivas (V_O^\bullet), dipositivas ($V_O^{\bullet\bullet}$), oxigênio em sítio catiônico (O_{Zn}) e vacâncias de Zn^{2+} (V_{Zn}). A emissão na região do ultravioleta (UV) provavelmente está associada com a recombinação de elétrons livres e buracos (portadores de carga degenerados) (STUDENIKIN et. al., 1998; DIJKEN et. al (2000a, 2000b); WU et. al., 2001).

K. Vanheusden et. al (1995) estudaram a propriedade fotoluminescente do ZnO comercial de variados fornecedores e correlacionaram com os resultados obtidos por Ressonância Paramagnética Eletrônica. Os autores relataram que V_O^\bullet é o defeito paramagnético que está relacionado com a emissão verde. Isto ocorre devido a recombinação dos elétrons do V_O^\bullet com os buracos excitados na banda de valência.

S. A. Studenikin et. al (1998) estudaram o efeito da fotoluminescência em filmes de ZnO preparados pelo método spray pirólise. As bandas de FL observadas na região do visível estão associadas com a quantidade de oxigênio no filme e não a possíveis traços de dopantes. A emissão verde surge pela deficiência de oxigênio em uma camada abaixo da superfície do cristalito, enquanto que as emissões amarelo-laranja surgem nas amostras ricas em oxigênio devido a uma oxidação.

A. van Dijken et. al (2000b) observaram as propriedades de emissão fotoluminescente das suspensões de nanopartículas cristalinas de ZnO com diferentes tamanhos. Duas bandas de emissão foram observadas, sendo uma delas uma emissão excitônica e a outra a emissão no visível, sendo que a energia das duas emissões depende das dimensões das partículas. A emissão visível é devida à transição de um

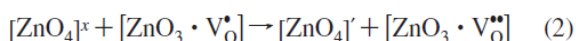
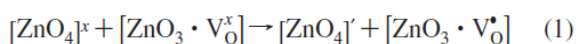
elétron da banda de condução para um buraco profundo aprisionado. Por causa da diferença superfície/volume das nanopartículas de ZnO, capturas eficientes de buracos fotogerados em sítios de superfície são esperados, sendo o O^{2-} um possível candidato para esta captura.

Segundo A. van Dijken et. al (2000a), para um melhor entendimento da natureza dos processos de emissão na região do visível que envolvem os níveis mais profundos deve-se considerar os defeitos do ZnO. A presença de vacâncias de oxigênio monopositivas (V_O^\bullet), como defeito paramagnético presente no ZnO, cria um nível eletrônico em torno de 1,5-2,0 eV abaixo da banda de condução e pode ser considerado como um centro de recombinação para a emissão visível.

S.A.M. Lima et. al (2001) sintetizaram óxido de zinco pela decomposição térmica do hidroxicarbonato de zinco, na qual, a emissão na região ultravioleta se dá pela transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução (recombinação excitônica) e que a emissão na região do visível é devido às transições dos elétrons da banda proibida para a banda de valência. Atribuíram também que banda de emissão na região verde-amarela em 2,32 eV é devido à presença de Zn^{2+} intersticial (Zn_i).

Changle Wu et. al (2008) sintetizaram micro e nanoestruturas de ZnO do tipo “flor” pelo tratamento térmico do precursor e estudaram a fotoluminescência das amostras. Observaram dois tipos de emissão: a amarela (em torno de 585 nm) atribuíram à vacância monopositiva de oxigênio que transfere elétrons para banda de valência e a azul (440-480nm).

R. C. Lima et. al (2008) descreveu o mecanismo envolvido na fotoluminescência do ZnO em relação ao grau de ordem/desordem estrutural que o material pode apresentar de acordo com as possíveis configurações adotadas pelo ZnO durante o processo de síntese. A ordem/desordem está ligada com a modulação de oxigênio em relação ao cluster $[ZnO_4]$ dando origem a interação entre os clusters $[ZnO_3]$ e as espécies V_O^x , V_O^\bullet e $V_O^{\bullet\bullet}$ e criando clusters complexos, $[ZnO_3 \cdot V_O^x]$, $[ZnO_3 \cdot V_O^\bullet]$ e $[ZnO_3 \cdot V_O^{\bullet\bullet}]$ segundo as equações 1 e 2. Com a criação destes clusters complexos são formados novos estados intermediários dentro do *band gap* que podem ser associados às vacâncias de oxigênio – Zn^{2+} intersticiais.



2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos:

- Sintetizar amostras de ZnO usando o método hidrotérmico de micro-ondas.
- Caracterizar as amostras obtidas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia Raman e fotoluminescência (FL).
- Investigar a influência da temperatura de reação, do tempo de síntese, da taxa de aquecimento e adição de surfactantes, na estrutura, morfologia e tamanho das partículas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Obtenção do óxido de zinco (ZnO)

Os reagentes utilizados na síntese do óxido de zinco estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes químicos utilizados na obtenção das amostras de ZnO.

Reagente	Fórmula	Fornecedor
Acetato de zinco	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Sigma – Aldrich
Hidróxido de potássio	KOH	Synth
Polietilenoglicol (200)	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}_2\text{O}$	Sigma - Aldrich
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Synth
Álcool etílico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Synth

No presente trabalho, as amostras de ZnO foram obtidas a partir da variação de alguns parâmetros experimentais tais como: tipo de aquecimento, temperatura de síntese, tempo de reação e uso de surfactantes.

As suspensões foram preparadas a partir da hidrólise do acetato de zinco. Foram propostas quatro rotas de síntese:

Rotas I e II - Foram adicionados 0,0024 mols de acetato de zinco em 40 mL de água destilada, sob agitação constante. Após a dissolução completa do sal, adicionou-se 0,011 mols de PEG 200 e a solução foi agitada por mais 15 min. Uma solução de KOH 3,0 mol/L foi adicionada até pH 12. A diferença entre as rotas I e II está na taxa de aquecimento utilizada, conforme apresentado na Tabela 2.

Rotas III e IV – Foram adicionados 0,0024 mols de acetato de zinco em 40 mL de água destilada, sob agitação constante. Após a dissolução completa do sal, adicionou-se 0,0022 mols de ureia e a solução foi agitada por mais 15 min. Uma solução de KOH 3,0

mol/L foi adicionada até pH 12. A diferença entre as rotas III e IV está no tipo de aquecimento e no tempo de reação, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Condições experimentais empregadas durante o processo de síntese.

Rota sintética	Métodos de aquecimento	Surfactantes	Temperatura	Tempo (min)	Taxa de aquecimento (°C/min)
Rota I	HM	PEG 200	130°C	2, 8 e 32	5
Rota II	HM	PEG 200	130°C	2, 8 e 32	130
Rota III	HM	Ureia	100°C	2 e 8	5
Rota IV	AC	Ureia	100°C	32	----

HM = hidrotérmico de micro-ondas; AC = aquecimento convencional.

As estruturas dos surfactantes seguem ilustradas na Figura 8.

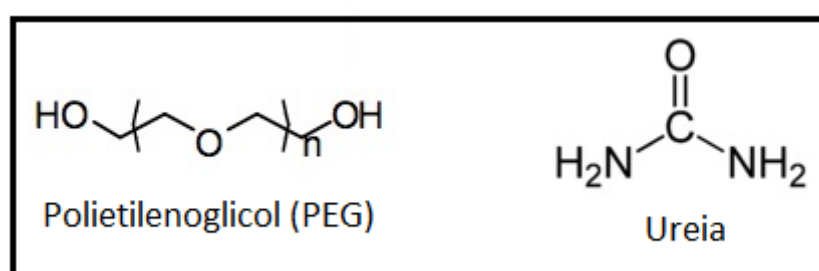


Figura 8: Representação esquemática dos surfactantes utilizados no meio reacional.

Os processos de síntese foram realizados sob condições de alta pureza a fim de se evitar quaisquer contaminações externas. Nas rotas de síntese I-III, as suspensões coloidais foram transferidas para um recipiente de teflon (politetrafluoretileno- PTFE) e

colocadas no reator hidrotérmico. Em seguida, o reator foi fechado e aquecido pelo método hidrotérmico de micro-ondas (HM). A pressão interna no reator foi estabilizada a 1 atm. As condições experimentais empregadas nas rotas de síntese são apresentadas na Tabela 2. Na rota de síntese IV a suspensão coloidal foi preparada e o método por aquecimento convencional (AC) foi utilizado a fim de se comparar os resultados.

O precipitado branco obtido nas quatro rotas de síntese foi centrifugado e lavado várias vezes com água destilada e etanol. Posteriormente foi seco em estufa a 80°C por 1 h. O fluxograma das sínteses é apresentado a seguir:

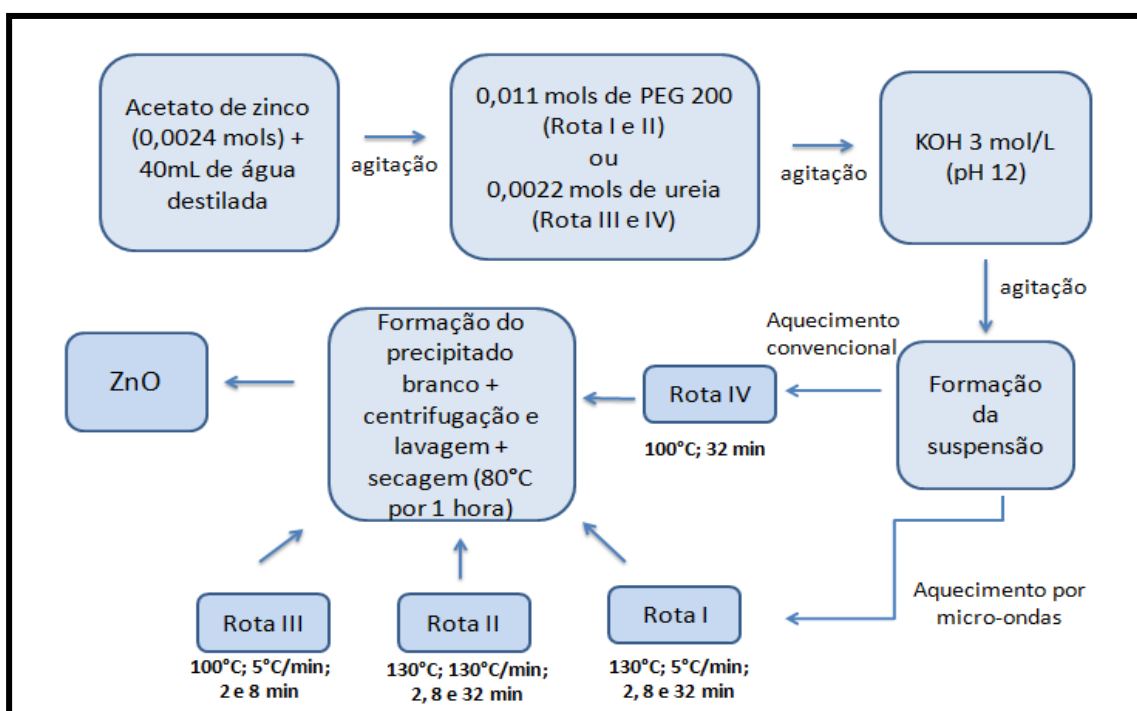


Figura 9: Fluxograma representativo das sínteses das nanoestruturas de ZnO.

3.2 Métodos de aquecimento

3.2.1 Hidrotérmico de Micro-ondas (HM)

O sistema hidrotérmico de micro-ondas utilizado neste trabalho foi desenvolvido a partir da modificação de um forno de micro-ondas doméstico (Panasonic - 2,45 GHz, 800 W). Como garantia de um melhor desempenho, segurança e controle durante as sínteses, o painel eletrônico do forno micro-ondas foi desativado e o funcionamento do magnetron foi diretamente ligado ao comando de um controlador externo de

temperatura. Todos os equipamentos metálicos do sistema foram aterrados para evitar a formação de arcos voltaicos que possa causar danos ao equipamento. A célula reacional para o processamento hidrotérmico foi quase toda constituída em Teflon, pois é inerte e um bom isolante térmico.

As figuras 10 e 11 ilustram o sistema hidrotérmico de micro-ondas e os componentes utilizados, respectivamente.



Figura 10: Sistema hidrotérmico de micro-ondas.



Figura 11: Acessórios utilizados no sistema hidrotérmico de micro-ondas. [1] Parte superior do reator (manômetro e válvula de segurança), [2] reator de teflon, [3] copo de teflon, [4] parafusos de encaixe e aterramento ("borboleta"), [5] borracha vedadora, [6] fita veda-rosca, [7] ferramentas para vedação do reator.

3.2.2 Aquecimento convencional (AC)

A solução submetida ao aquecimento convencional foi mantida no béquer e colocada sobre uma placa de agitação e aquecimento (Figura 12). A placa de agitação magnética proporcionou uma agitação contínua da solução, evitando assim um acúmulo de partículas no fundo do béquer. A medição do tempo (32 min) foi controlada com auxílio de um cronômetro. Este método de aquecimento foi utilizado para uma comparação com o método HM.



Figura 12: Acessórios utilizados no AC. [1] Placa de agitação magnética/aquecimento, [2] béquer e [3] barra magnética.

3.3 Técnicas de Caracterização das Amostras

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Para investigar a estrutura e cristalinidade dos pós de ZnO preparados pelo método de aquecimento hidrotérmico de micro-ondas e método de aquecimento convencional, medidas de difratometria de raios X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 40 mA em um intervalo de 20 a 70° no modo 2 θ , com passo de 0,02° e com acumulação de 1s / ponto.

Os difratogramas das amostras foram comparados e analisados com base nas fichas cristalográficas padrão JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

A caracterização morfológica e distribuição do tamanho das partículas foram determinadas diretamente por medidas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).

As morfologias das amostras de óxido de zinco foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operando com feixe de elétrons incidentes 6 kV. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

A distribuição média do tamanho das partículas de ZnO foi obtida por meio da contagem das partículas (em torno de 100 partículas) das imagens de microscopia eletrônica utilizando o programa ImageJ. O cálculo de distribuição de frequências foi realizado pelo programa Origin 7.0.

3.3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para a caracterização das estruturas obtidas das amostras de ZnO para a identificação dos tipos de ligações e obtenção de informações sobre o grau de desordem da rede cristalina à curto alcance. Por Raman podem ser observados modos vibracionais e as bandas características do sistema analisado e, ainda, o ordenamento a curta distância das ligações. Neste trabalho, as medidas de espectroscopia Raman com transformada de Fourier foram realizadas à temperatura ambiente com um espectrômetro modelo RFS100 (Bruker, Alemanha) equipado com laser de Nd-YAG, λ de 1064 nm, operado em 100 mW com uma

resolução espectral de 4 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.4 Fotoluminescência (FL)

A fotoluminescência associada às outras técnicas de caracterização permite uma avaliação do grau de ordem e desordem estrutural das amostras. O comprimento de onda de excitação ($\lambda = 350,7\text{ nm}$) é fornecido por meio de um *laser* com íons de kriptônio (Coherent Innova). Uma potência de saída é ajustada de 200 a 800 mW utilizando-se filtros e prismas adequados para eliminação de plasma carregado pelo feixe. A largura da fenda empregada no monocromador é de 200 nm. O monocromador (Thermal Jarrel–Ash Monospec 27) e uma fotomultiplicadora (Hamatsu R446) acoplados a um sistema de aquisição composto de um *lock-in* SR–530 são controlados através de um microcomputador. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos.

A decomposição das bandas de emissão fotoluminescente foi realizada pelo programa PeakFit (versão 4.05) que permite identificar e quantificar os picos, a função Gaussiana foi utilizada para ajuste de cada componente da banda larga de FL que foi determinada a área e sua porcentagem de área.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho serão apresentados em duas partes. Na primeira parte serão descritos os resultados e discussão das amostras obtidas com adição de polietilenoglicol (PEG 200), o que corresponde às rotas de síntese I e II. Na segunda parte serão apresentados os resultados e discussão das amostras obtidas com adição de ureia, conforme descrito nas rotas de síntese III e IV.

4.1 Parte I: Resultados a partir das Rotas I e II

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Um material pode exibir diferentes graus de organização estrutural, ou seja, variando do amorfo (desordenado) até um padrão de rede periódico (cristalino). Em relação à ordem-desordem estrutural a longa distância, a técnica de difração de raios X é uma ferramenta eficiente para os estudos destinados a esse respeito.

A Figura 13 ilustra os difratogramas de raios X para os pós de ZnO a partir das Rotas I e II usando tratamento hidrotérmico de micro-ondas.

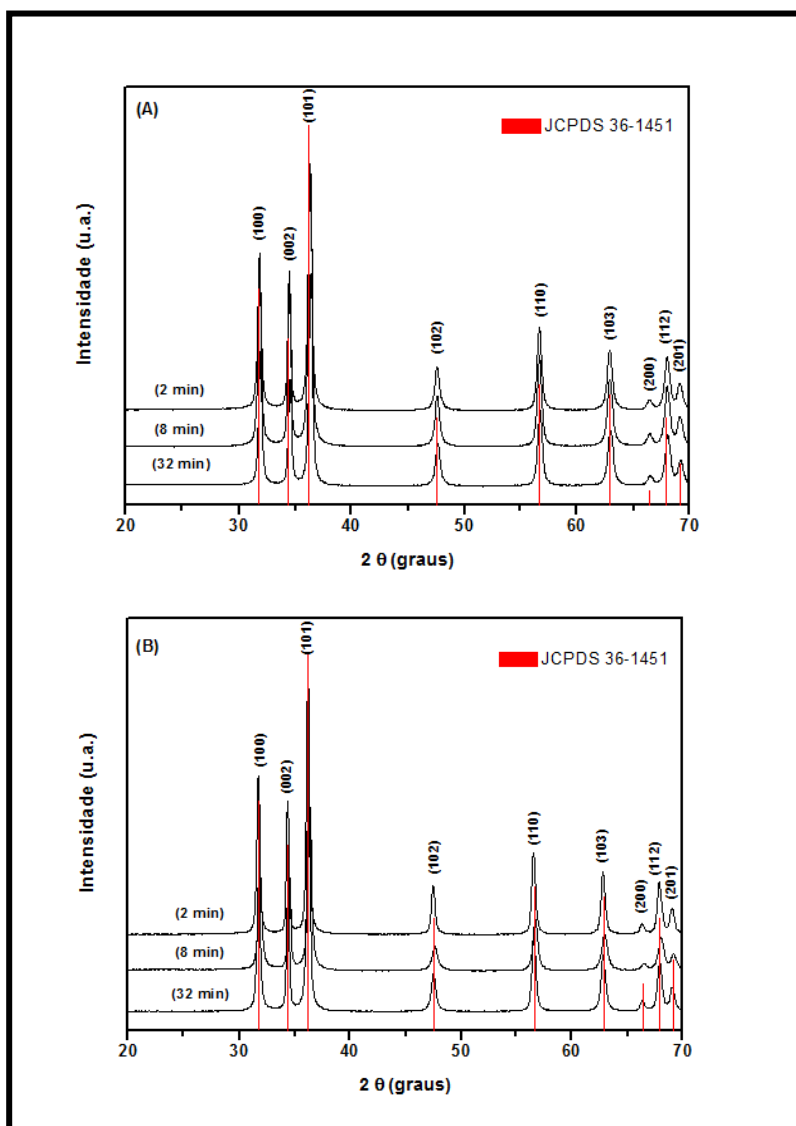


Figura 13: Difratomogramas de raios X dos pós de ZnO obtidos pelo método HM à 130 °C em diferentes taxas de aquecimento de (A) 5°C/min e (B) 130°C/min.

Observa-se que os difratogramas para as amostras hidrotermalizadas em diferentes taxas de aquecimento (5°C/min e 130°C/min) e nas mesmas condições experimentais de temperatura e tempo de reação, são muito semelhantes. Para os dois difratogramas os picos de difração obtiveram uma ótima correlação com planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) e podem ser indexados à fase hexagonal do tipo wurtzita do ZnO, grupo espacial $P6_3mc$ e

parâmetros de rede $a = b = 3,250 \text{ \AA}$ e $c = 5,207 \text{ \AA}$, de acordo com sua ficha cristalográfica padrão JCPDS 36-1451.

De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 13, observa-se a alta cristalinidade das amostras evidenciada pelos picos estreitos e bem definidos, indicando uma organização periódica das estruturas formadas. Os pós de ZnO obtidos por condições hidrotérmicas de micro-ondas apresentam ordenamento estrutural a longo alcance e fases secundárias não foram observadas.

O pico máximo de difração a $2\theta = 36, 20^\circ$ pertence ao plano cristalográfico (101) indicando que as amostras cresceram ao longo do eixo-c (CHEN; LO, 2011).

4.1.2 Espectroscopia Raman

Neste trabalho os pós de ZnO obtidos pelo método hidrotérmico de micro-ondas foram analisados por espectroscopia Raman à temperatura ambiente para a identificação das bandas e modos vibracionais, verificando seu ordenamento a curta distância.

Os espectros Raman dos pós de ZnO obtidos pelo método HM em diferentes taxas de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e $130^\circ\text{C}/\text{min}$ são apresentados nas Figuras 14 (A) e 14 (B), respectivamente.

Baseado nos dados de célula unitária (grupo espacial C_{6v}^4) e na teoria de grupo, o óxido de zinco apresenta oito conjuntos de modo Raman óticos (modos fônons) no ponto Γ da zona de Brillouin no monocristal de ZnO, sendo descrito da seguinte forma pela equação 3:

$$\Gamma = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2 E_1 + 2 E_2 \quad (3)$$

Os modos vibracionais A_1 , E_1 e E_2 são ativos no Raman (GAO et.al., 2006; YADAY; PANDEY 2009). Os modos vibracionais A_1 e E_1 são polares, separando-se em fônons óticos longitudinais (LO) e em fônons óticos transversais (TO) com frequências diferentes. Isso ocorre principalmente devido aos campos elétricos macroscópicos relacionados aos fônons LO (OLIVEIRA, 2009).

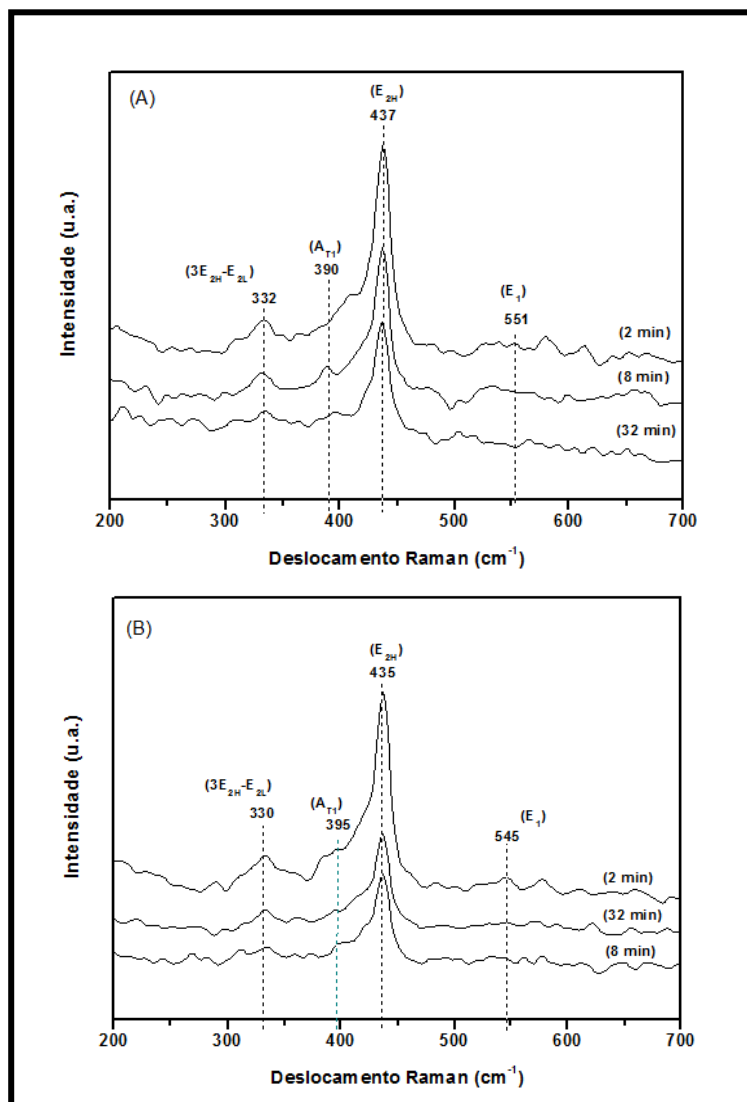


Figura 14: Espectros de Raman dos pós de ZnO obtidos pelo método HM em diferentes taxas de aquecimento de (A) 5°C/min e (B) 130°C/min.

A partir dos espectros apresentados pode-se observar quatro modos vibracionais ativos nas amostras de ZnO: (i) a 435- 437 cm⁻¹ um banda forte e estreita é atribuída ao modo E_{2H} característico à fase wurtzita do ZnO; (ii) bandas em torno de 330-332 cm⁻¹ e outras bandas comuns características de baixa frequência podem ser atribuídas ao espectro Raman de segunda ordem resultante da zona de fronteira dos fônons 3E_{2H}-E_{2L}; (iii) na região de 545 à 551 cm⁻¹ uma banda pouco intensa característica do modo vibracional E₁ (LO) associado com defeitos estruturais formados por vacâncias de

oxigênio e portadores de carga livres (WINDISCH JR et. al., 2007), foi observada para as amostras obtidas durante 2 min sob condições hidrotermais. Essa intensidade depende da cristalinidade, do método de preparação, das condições experimentais e da orientação do cristal; (iv) a banda de baixa intensidade na região de $390\text{-}395\text{ cm}^{-1}$ (modo A_{TI}) pode ser atribuída à relação ordem-desordem estrutural na rede do ZnO (DONG et. al., 2006). Essas pequenas variações observadas nos valores das bandas são possivelmente devido à variação do parâmetro experimental taxa de aquecimento, de uma taxa lenta ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para uma taxa extremamente rápida ($130^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

As amostras sintetizadas à uma taxa de aquecimento lenta por 8 min e à uma taxa de aquecimento rápida por 32 min apresentam menores valores de largura à meia altura (FWHM – “full width at half-maximum”) (Tabela 3), o que demonstra um menor grau de desordem estrutural a curto alcance em relação as demais amostras. Uma alta desordem estrutural desfavorece a ocorrência do fenômeno da fotoluminescência (CHEN, et. al., 2006; LONGO, V. M. et. al., 2008).

Tabela 3: Valores de largura à meia altura relativa ao modo A_{TI} no Raman.

Rota I (tempo de síntese)	FWHM	Rota II (tempo de síntese)	FWHM
2 min	-	2 min	-
8 min	13	8 min	34
32 min	33	32 min	27

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) referente às amostras preparadas pelo método HM a 130°C em diferentes taxas de aquecimento estão ilustradas nas Figuras 15 e 17, respectivamente. As Figuras 16 e 18, ilustram a distribuição média das partículas para as amostras de ZnO sintetizadas a taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $130^{\circ}\text{C}/\text{min}$, respectivamente.

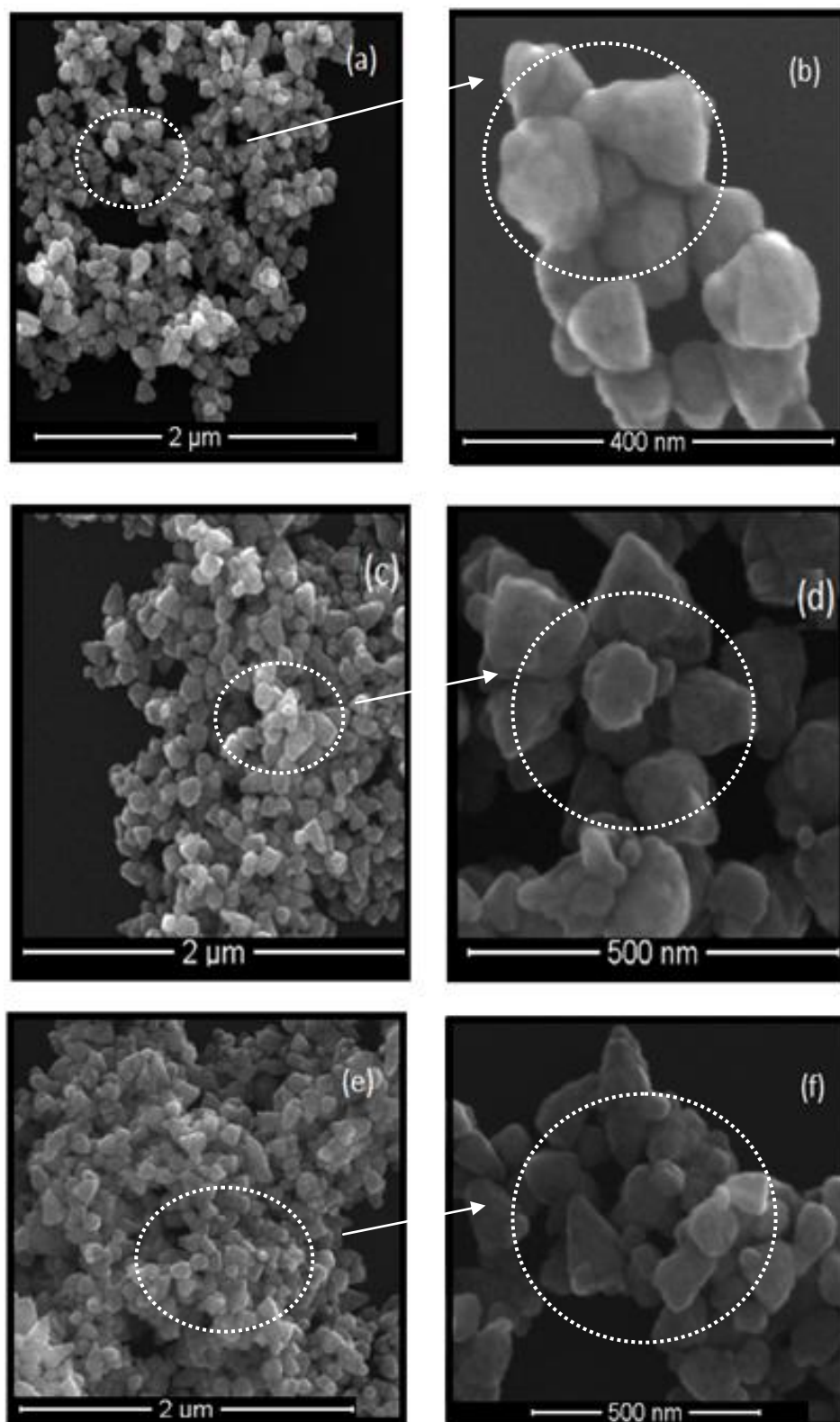


Figura 15: Imagens de MEV-FEG dos pós de ZnO obtidos pelo método HM a 130 °C nos tempos de (a) e (b) 2 min; (c) e (d) 8 min; (e) e (f) 32 minutos a 5°C/min.

Analisando a Figura 15, observa-se que as imagens de microscopia eletrônica apresentam morfologias semelhantes para todas as amostras. À medida que aumenta o tempo de síntese de 2 min para 32 min observa-se uma tendência de alongamento das partículas, apresentando formas circulares e triangulares. A amostra de ZnO obtida em 32 min foi a que apresentou partículas mais aglomeradas, conforme observado nas Figuras 15 (e) e (f). Isto acontece devido a um processo de recristalização que pode estar ocorrendo na solução dentro do reator, já que esta permanece em aquecimento por um tempo maior de síntese. A partir das imagens de MEV-FEG, concluiu-se que as estruturas do tipo circulares e triangulares podem ser obtidas através de um processo de cristalização – dissolução – recristalização, um mecanismo de crescimento de auto-montagem. Na fase inicial, os pequenos núcleos cristalinos são formados em uma supersaturação da solução, que age como centros de cristalização seguida por crescimento de cristais, em que as partículas maiores cresceram a partir das partículas menores (MOURA et. al., 2010). Quando aumenta o tempo de síntese, as partículas tornaram-se irregulares (Fig. 15 (a)-(f)).

Os surfactantes, dentre eles o polietilenoglicol, desempenham um papel importante na modificação da superfície e da morfologia das nanopartículas de ZnO *in situ* sob condições hidrotermais (NAMRATHA et. al., 2011). Os surfactantes auxiliam na nucleação de uma fase desejada, sendo que a homogeneidade da fase, a forma, o tamanho e a dispersibilidade podem ser alcançadas durante a cristalização das partículas. A presença de PEG 200 nas sínteses combinado com a variação da taxa de aquecimento durante o processo de hidrotermalização no micro-ondas, afeta a morfologia e o crescimento das partículas de óxido de zinco, conforme observado na Figura 15.

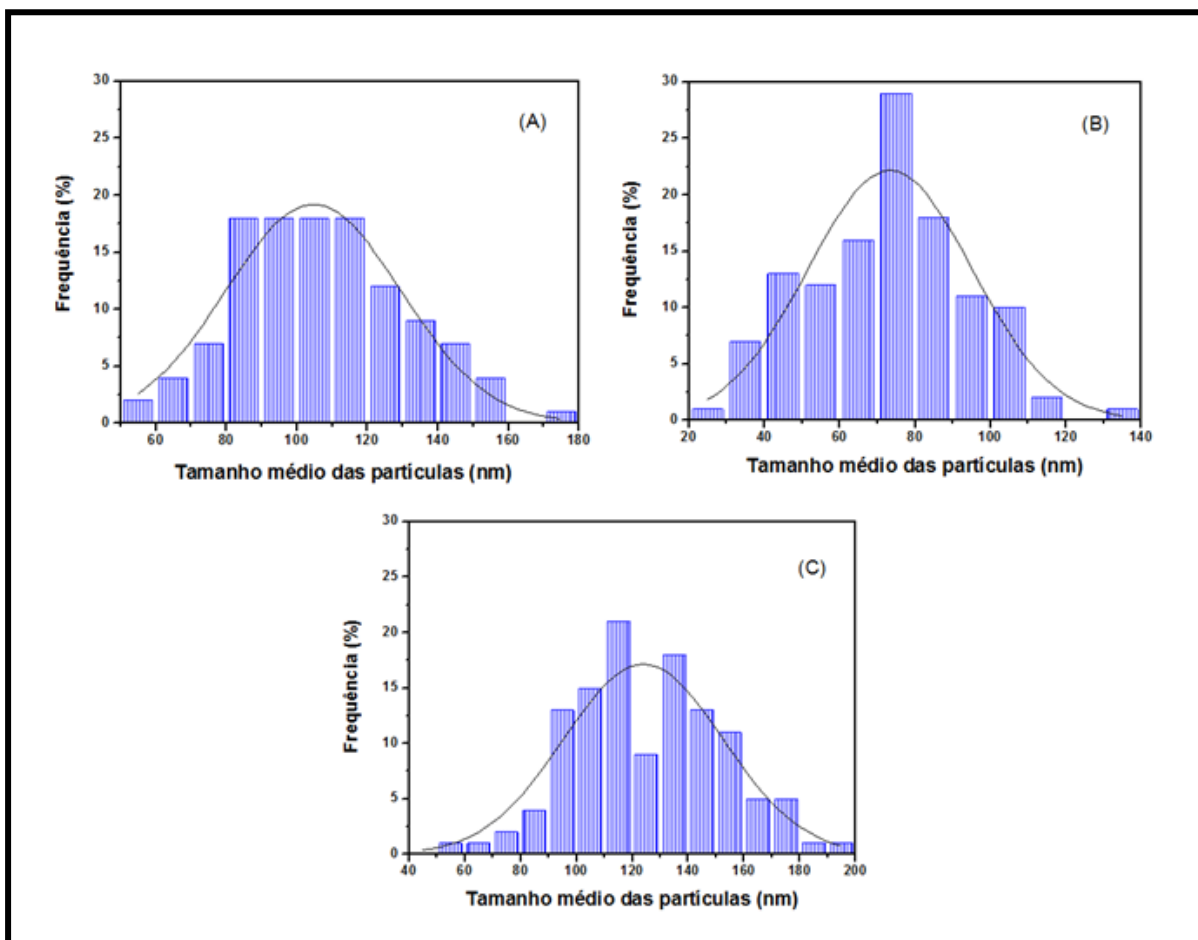


Figura 16: Distribuição de tamanho de partículas para as amostras obtidas pelo método HM por uma taxa de aquecimento de 5°C/min nos tempos de (A) 2 min, (B) 8 min e (C) 32 min.

A Figura 16 ilustra a distribuição média das partículas para as amostras de ZnO sintetizadas com taxa de aquecimento de 5°C/min nos tempos de 2, 8 e 32 minutos. Pode-se analisar que a amostra sintetizada por 2 min apresentou maior distribuição de partículas de tamanho entre 74 a 114 nm. Para a síntese realizada no tempo de 8 min observa-se que 29% das partículas apresentam um tamanho em torno de 75 nm. As amostras sintetizadas por 32 minutos apresentam uma maior quantidade de tamanhos está na faixa de 96 a 155 nm.

Sob diferentes condições de crescimento proporcionadas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, diversas morfologias podem ser formadas, assim como defeitos de vacância e de superfície do Zn e do O podem ser gerados, e consequentemente uma variação na distribuição média das partículas (MOURA et. al., 2010; LIMA et. al., 2008).

As imagens de microscopia eletrônica das amostras sintetizadas a 130°C/min por 2 min ilustram a formação de partículas irregulares com formas circulares e triangulares (Figura 17). Isso pode ser explicado pelo rápido aquecimento da solução no interior do reator hidrotérmico devido à rápida taxa de aquecimento de 130°C/min empregada, que combinado com o rápido tempo de síntese gerou partículas com formas irregulares e aglomeradas.

Com o aumento do tempo de síntese para 8 min, a amostra apresentou uma maior homogeneidade das partículas, com maior regularidade e menor aglomeração. A amostra de ZnO obtida por 32 min foi a que apresentou partículas menos aglomeradas, conforme observado na Figura 17 (e) e (f), indicando que o tempo é um fator importante para obtenção de partículas regulares já que a taxa de aquecimento utilizada foi rápida.

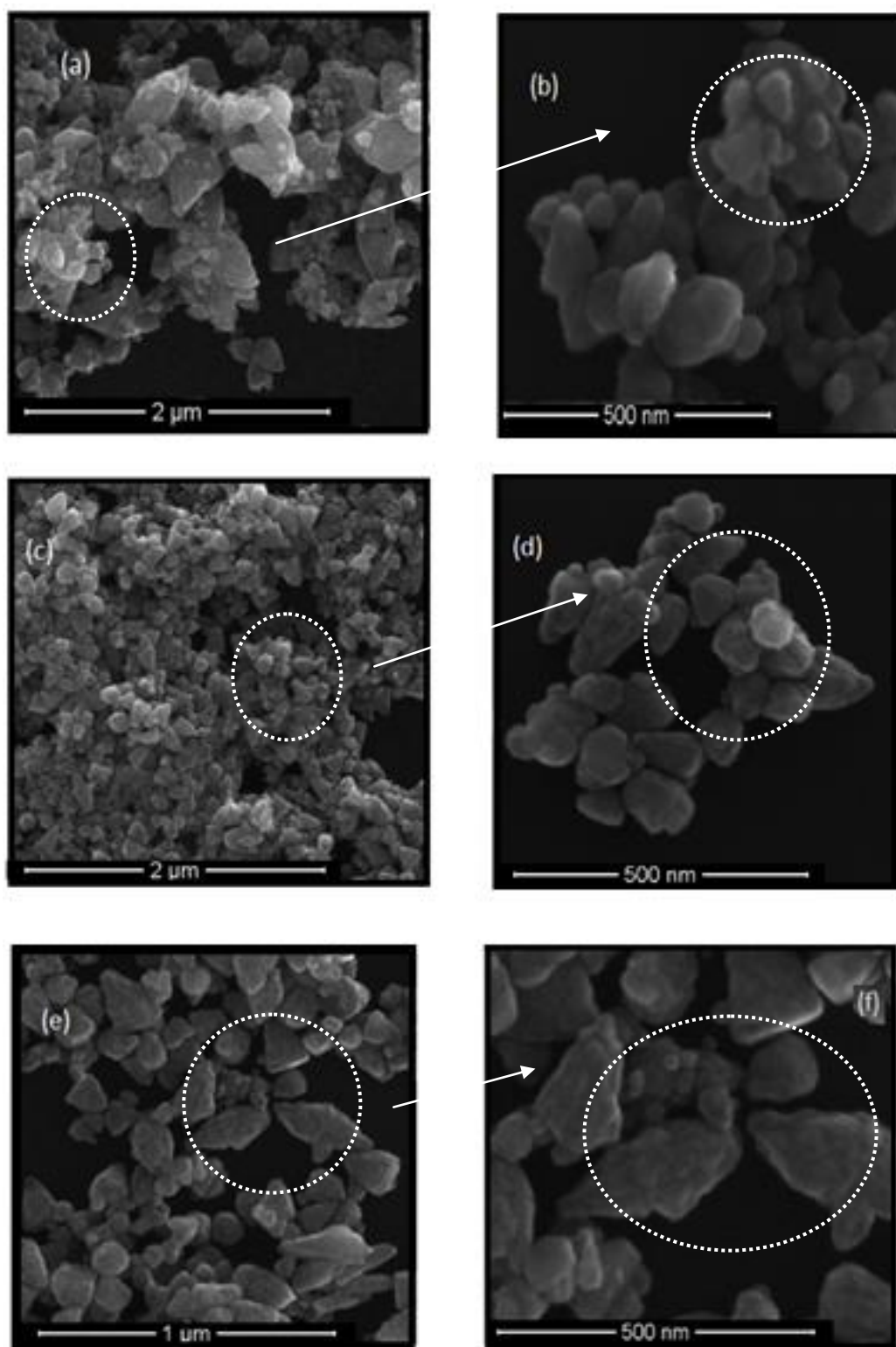


Figura 17: Imagens de MEV-FEG dos pós de ZnO obtidos pelo método HM a 130 °C nos tempos de (a) e (b) 2 min; (c) e (d) 8 min; (e) e (f) 32 minutos a 130°C/ min.

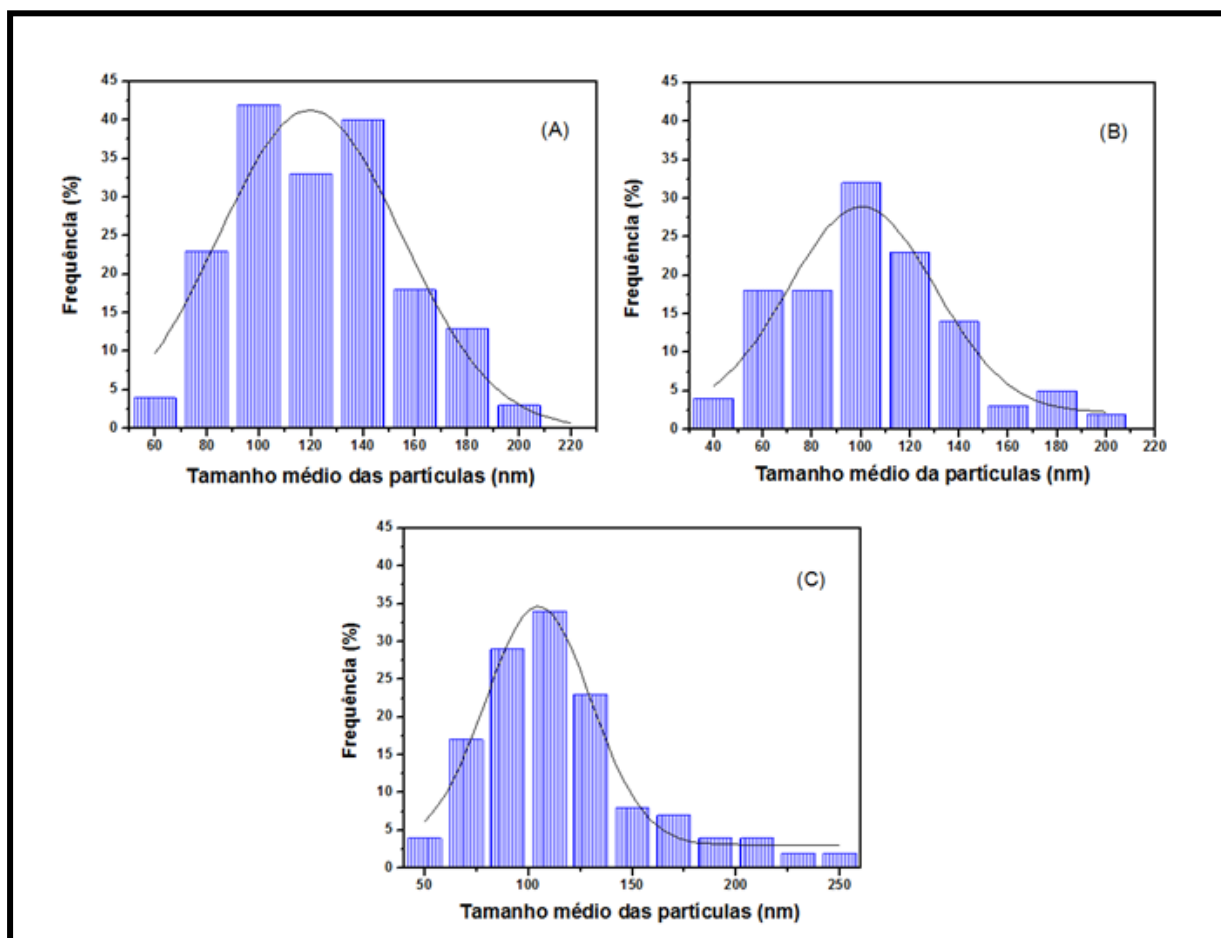


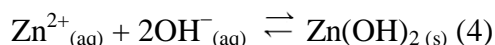
Figura 18: Distribuição de tamanho de partículas para as amostras obtidas após tratamento HM por uma taxa de aquecimento de 130°C/min nos tempos de (A) 2 min, (B) 8 min e (C) 32 min.

A Figura 18 ilustra a distribuição média das partículas para as amostras de ZnO preparadas com taxa de aquecimento de 130 °C/ min por 2, 8 e 32 minutos. A amostra sintetizada por 2 minutos apresentou maior distribuição de partículas de tamanho entre 80 a 140 nm. Para a síntese realizada no tempo de 8 min as partículas apresentaram maior quantidade de tamanhos variando de 60 a 120 nm. E para as amostras sintetizadas por 32 min observa-se que 34% das partículas apresentam um tamanho em torno de 110 nm.

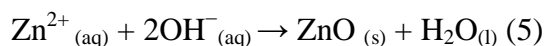
Comparando-se as imagens das amostras obtidas pelas Rotas I e II observa-se que o aumento da taxa de aquecimento favoreceu o aumento do tamanho das partículas de óxido de zinco.

Abaixo seguem as reações que possivelmente estão ocorrendo dentro do reator hidrotérmico durante o aquecimento sob condições hidrotermais.

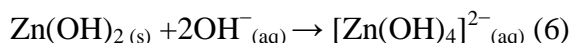
Na síntese de ZnO durante o processo HM, íons Zn^{2+} reagem com os íons OH^- , formando Zn(OH)_2 :



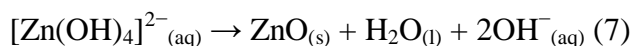
A partir do aquecimento por micro-ondas, os núcleos de ZnO começam a se formar quando as concentrações de Zn^{2+} e OH^- atingirem a supersaturação:



Ao mesmo tempo, algumas quantidades de Zn(OH)_2 da Eq. (4) reagem com íons OH^- para formar $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$:



$[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ pode atuar então como a unidade de crescimento de cristais de ZnO sob pH elevado (pH 12), e pode ser decomposto por aquecimento de micro-ondas:



Devido ao gradiente de concentração, $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ atua como unidades de crescimento difuso para núcleos de ZnO e adsorvido em locais ativos dos núcleos produzem partículas com diferentes morfologias em conjunto com o surfactante PEG no meio reacional. A irradiação de micro-ondas tem um papel crítico na formação de pós de ZnO; os campos magnéticos das micro-ondas podem aumentar consideravelmente a cinética de reação/difusão e aumentar a taxa de crescimento dos cristais.

No processo de aquecimento por microondas, a introdução de radiação de microondas oferece vantagens significativas em relação ao método de aquecimento convencional. Além disso, o aquecimento rápido sob condições hidrotérmicas de pressão e temperatura oferece maior mobilidade aos íons dissolvidos e moléculas. E acelera as partículas sólidas a altas velocidades, proporcionando um aumento da taxa de

colisão e fusão eficaz no ponto de colisão (MOREIRA, et. al., 2008; WANG, Z. et. al., 2012).

4.1.4 Fotoluminescência (FL)

Foi realizado um estudo do comportamento óptico dos pós de ZnO a partir de medidas de fotoluminescência (FL) a temperatura ambiente. As Figuras 19 (A) e 20 (A) exibem o espectro de FL para os pós de ZnO sintetizados pelo método HM durante 2, 8 e 32 min com diferentes taxas de aquecimento de 5°C/min e 130°C/min, respectivamente.

Observa-se nos espectros das Figuras 19 e 20, que à medida que se variou o tempo de síntese houve mudanças na intensidade fotoluminescente.

A banda larga correspondente à emissão fotoluminescente foi decomposta em cinco componentes, conforme apresentado nas Figuras 19 (B-D) e 20 (B-D) para as amostras obtidas com taxas de aquecimento de 5°C/min e 130°C/min, respectivamente. As posições das bandas e as suas áreas correspondentes são mostradas na Tabela 4 e 5, para as amostras obtidas com taxas de aquecimento de 5°C/min e 130°C/min, respectivamente.

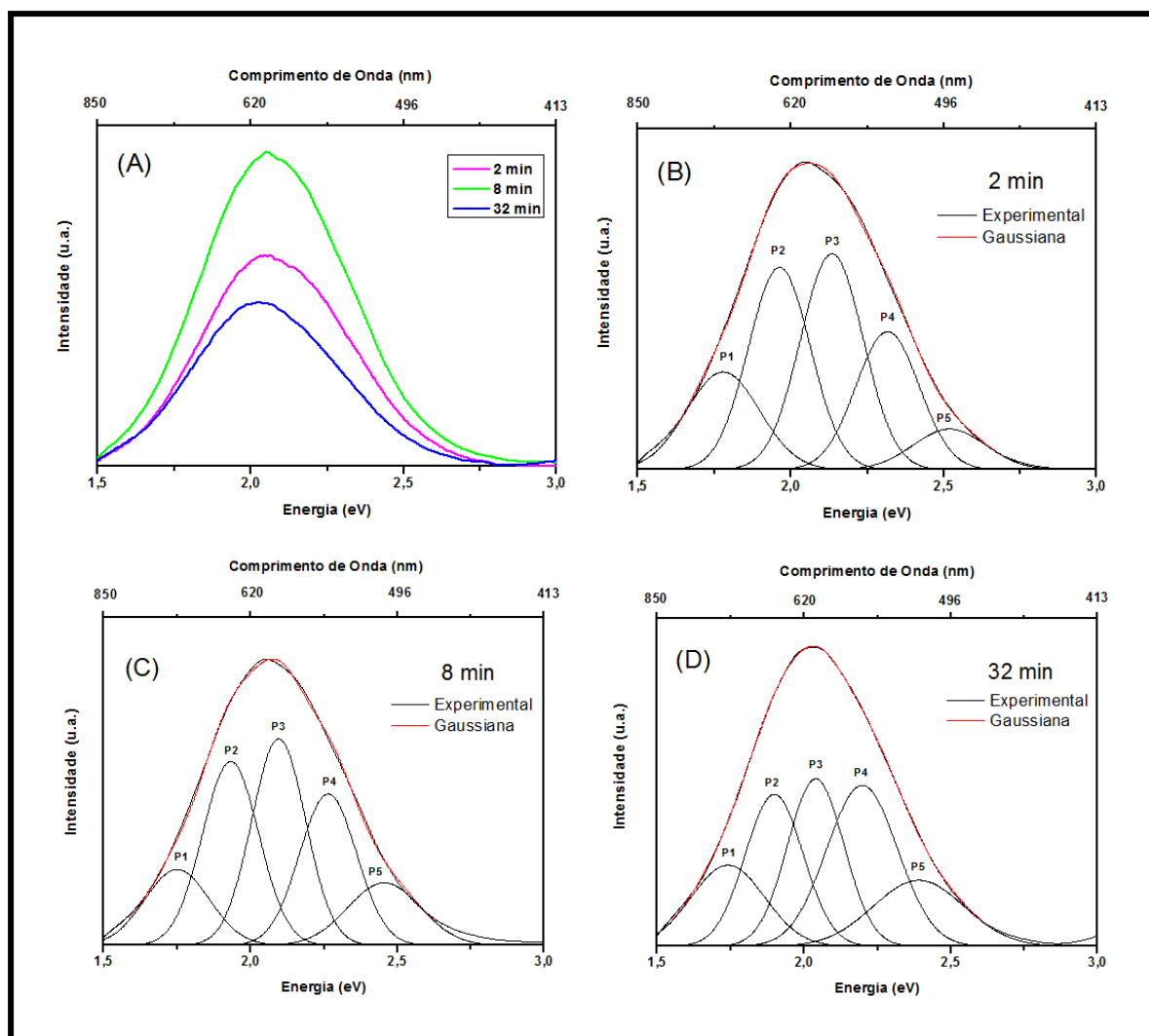


Figura 19: Espectros de FL à temperatura ambiente ($\lambda = 350,7 \text{ nm}$) das amostras obtidas após tratamento HM a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ nos diferentes tempos (A) e decomposição das bandas das amostras sintetizadas por 2 min (B), 8 min (C) e 32 min (D).

Tabela 4: Energia (eV) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento HM a 130°C nos tempos de 2, 8 e 32 min . As amostras foram sintetizadas à taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Emissões	2 min	8 min	32 min
Pico-P1 (Vermelho)	Centro (eV) 1,78 Área (%) 15,89	Centro (eV) 1,75 Área (%) 12,38	Centro (eV) 1,74 Área (%) 16,42
Pico-P2 (Amarelo)	Centro (eV) 1,96 Área (%) 27,89	Centro (eV) 1,93 Área (%) 26,15	Centro (eV) 1,90 Área (%) 24,31
Pico-P3 (Verde)	Centro (eV) 2,13 Área (%) 30,19	Centro (eV) 2,09 Área (%) 28,14	Centro (eV) 2,08 Área (%) 27,38
Pico-P4 (Verde)	Centro (eV) 2,32 Área (%) 19,45	Centro (eV) 2,26 Área (%) 21,83	Centro (eV) 2,27 Área (%) 22,44
Pico-P5 (Azul)	Centro (eV) 2,51 Área (%) 6,58	Centro (eV) 2,45 Área (%) 11,50	Centro (eV) 2,50 Área (%) 9,45

A porcentagem foi obtida dividindo-se a área de cada curva de FL decomposta pela a área total de FL. Cada banda resultante da decomposição da banda larga representa os diferentes tipos de transições eletrônicas e pode ser relacionado a um arranjo estrutural específico. Em todas as amostras, o pico máximo de fotoluminescência foi encontrado em torno de 2,10 eV, o que corresponde a região verde do visível do espectro eletromagnético (Fig. 19 B-D).

A emissão fotoluminescente na região do verde do espectro eletromagnético está relacionada com o grau de defeitos estruturais que o material apresenta. Resultando em diferentes processos de transferência eletrônica, devido às diferentes distribuições dos níveis de energia entre a banda de valência e a banda de condução.

A banda larga de emissão fotoluminescente consiste basicamente na soma de diferentes emissões na região do visível, na qual, essas emissões surgem a partir da soma radiativa do par elétron-buraco nos níveis intermediários no *band gap*, que podem ser associados aos defeitos na estrutura cristalina.

A amostra obtida após tratamento HM por 8 min (Fig. 19 C) foi a que apresentou maior porcentagem de área referente a soma das áreas dos Picos P3 e P4 (49,97%), conforme pode ser observado na Tabela 4. A maior intensidade fotoluminescente exibida pela amostra obtida após 8 minutos nas condições HM parece indicar que este material apresenta ótima relação ordem-desordem estrutural para a FL ocorrer, o que está de acordo com os resultados de Raman e de DRX. As amostras, obtidas por 2 e 32 min, apresentaram baixa intensidade de fotoluminescência, exibindo maior desordem estrutural a médio e/ou curto alcance.

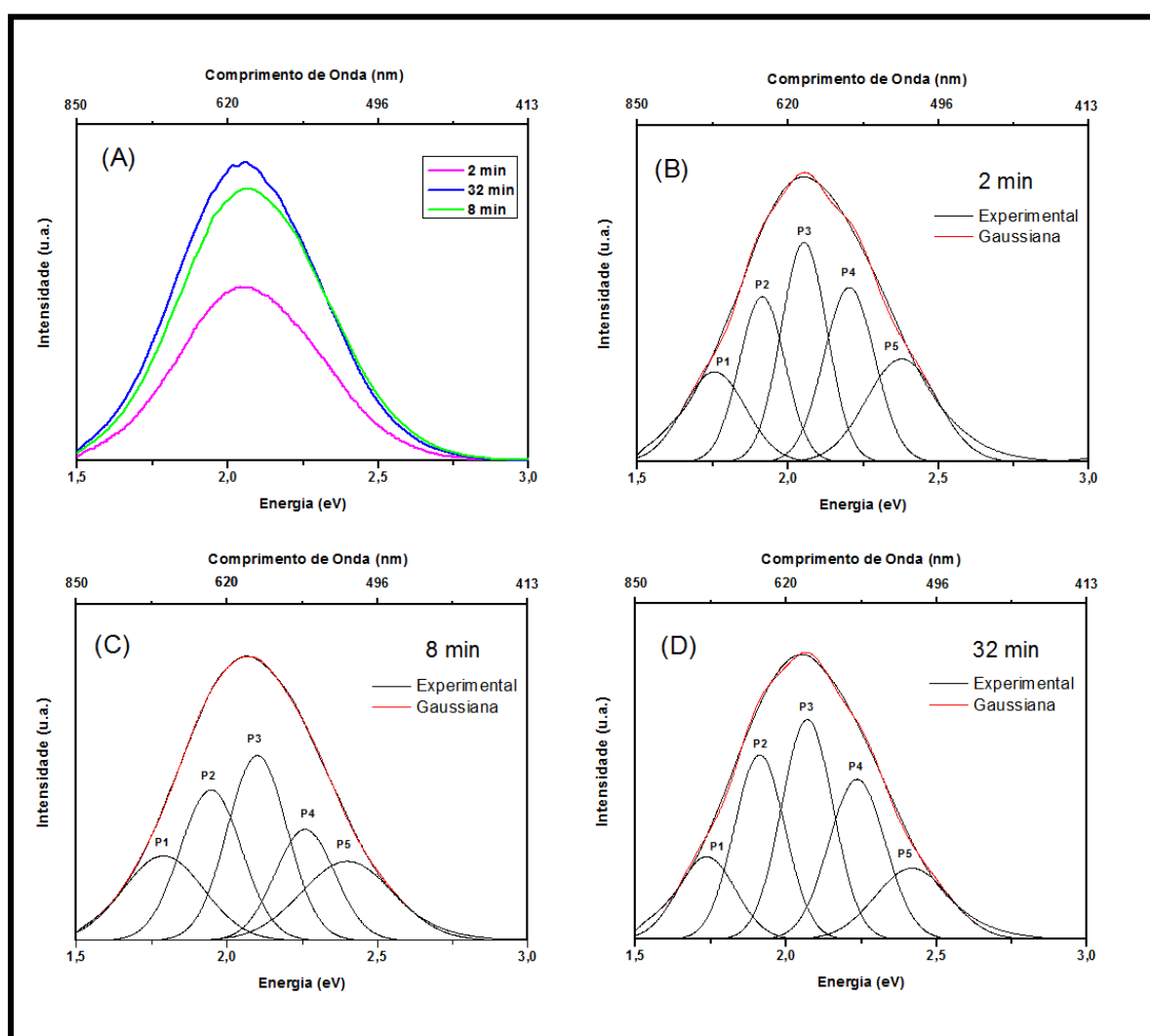


Figura 20: Espectros de FL à temperatura ambiente ($\lambda = 350,7 \text{ nm}$) das amostras obtidas após tratamento HM a $130^\circ\text{C}/\text{min}$ nos diferentes tempos (A) e decomposição das bandas das amostras sintetizadas por 2 min (B), 8 min (C) e 32 min (D).

Tabela 5: Energia (eV) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento HM a 130°C nos tempos de 2 min, 8 min e 32 min . As amostras foram sintetizadas à taxa de aquecimento de 130°C/min.

Emissões	2 min	8 min	32 min
Pico-P1 (Vermelho)	Centro (eV) 1,75 Área (%) 15,23	Centro (eV) 1,79 Área (%) 15,63	Centro (eV) 1,74 Área (%) 12,97
Pico-P2 (Amarelo)	Centro (eV) 1,92 Área (%) 23,14	Centro (eV) 1,95 Área (%) 24,42	Centro (eV) 1,91 Área (%) 23,62
Pico-P3 (Verde)	Centro (eV) 2,06 Área (%) 21,57	Centro (eV) 2,10 Área (%) 27,85	Centro (eV) 2,07 Área (%) 27,50
Pico-P4 (Verde)	Centro (eV) 2,22 Área (%) 19,85	Centro (eV) 2,26 Área (%) 15,70	Centro (eV) 2,23 Área (%) 22,71
Pico-P5 (Verde)	Centro (eV) 2,39 Área (%) 20,21	Centro (eV) 2,40 Área (%) 16,40	Centro (eV) 2,42 Área (%) 13,20

Para as amostras obtidas com taxa de aquecimento rápida, o pico máximo de fotoluminescência se encontra em torno de 2,08 eV, o que corresponde ao Pico-P3, região verde do espectro visível (Fig. 20 B-D).

A amostra obtida após tratamento HM por 32 min (Fig. 20 D) foi a que apresentou maior porcentagem de área referente à soma das áreas dos Picos P3 e P4 (50,21%), conforme mostrado na Tabela 5. A maior intensidade fotoluminescente observada para a amostra obtida durante 32 min nas condições HM parece indicar que este material apresenta ótima relação ordem-desordem estrutural, o que está de acordo com os resultados de Raman e de DRX. A amostra preparada após 2 min de síntese apresentou baixa intensidade de fotoluminescência, exibindo maior desordem estrutural a médio e/ou curto alcance.

Os pequenos deslocamentos dos picos de fotoluminescência podem estar associados com a formação de diferentes defeitos presentes na estrutura ou na própria superfície do material, que podem ser provocados pelo tempo de exposição às micro-

ondas, à presença de defeitos ou distorções. O que pode levar ao deslocamento da banda para regiões menos energéticas ou para regiões mais energéticas.

4.2 Parte II: Resultados obtidos a partir das Rotas III e IV

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 21 ilustra os difratogramas de raios X para os pós de ZnO obtidos a partir da Rota III, sob condições hidrotérmicas de micro-ondas por 2 e 8 min e por aquecimento convencional (AC) da suspensão por 32 min.

Os resultados de DRX revelam que todos os picos de difração podem ser indexados como estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO, de acordo com sua ficha cristalográfica padrão (JCPDS 36-1451), os quais indicam que a estrutura cristalina monofásica foi obtida sem a presença de outras fases ou impurezas.

Os picos intensos e estreitos indicam que os pós de óxido de zinco são estruturalmente ordenados a longo alcance e altamente cristalinos. Estes resultados mostram que o processo HM promove uma completa cristalização das amostras de ZnO à baixa temperatura de síntese e a curto tempo de reação.

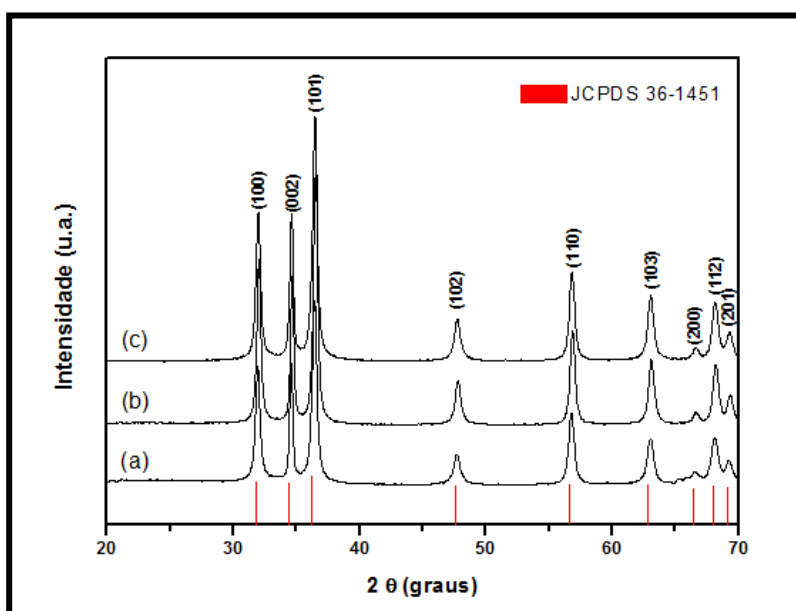


Figura 21: Difratograma de raios X dos pós de ZnO obtidos por (a) AC por 32 min, (b) HM por 2 min e (c) HM por 8 min.

4.2.2 Espectroscopia Raman

De acordo com os espectros Raman apresentados na Figura 22, observa-se quatro modos vibracionais ativos nas amostras de ZnO: (i) a 437 cm^{-1} uma banda estreita é atribuída ao modo E_{2H} característico da fase wurtzita do ZnO; (ii) bandas em torno de 332 cm^{-1} e outras comuns de baixa frequência podem ser atribuídas ao espectro Raman de segunda ordem resultante dos fônons $3E_{2H}-E_{2L}$; (iii) a 530 cm^{-1} uma banda de baixa intensidade é característica ao modo vibracional E_1 (LO) associado com defeitos estruturais formados por vacâncias de oxigênio; (iv) a banda de baixa intensidade entre 380 e 395 cm^{-1} referente ao modo A_{T1} , atribuída à relação ordem-desordem estrutural na rede do ZnO encontra-se encoberta pela banda alargada característica da ligação Zn-O a 437 cm^{-1} (Fig. 22), o que dificultou o cálculo de largura à meia altura (FWHM – “full width at half-maximum”). Sobretudo, é possível observar que a amostra obtida por AC, pelo alargamento das bandas, apresenta maior desordem estrutural local à curto alcance quando comparada às amostras obtidas por tratamento HM.

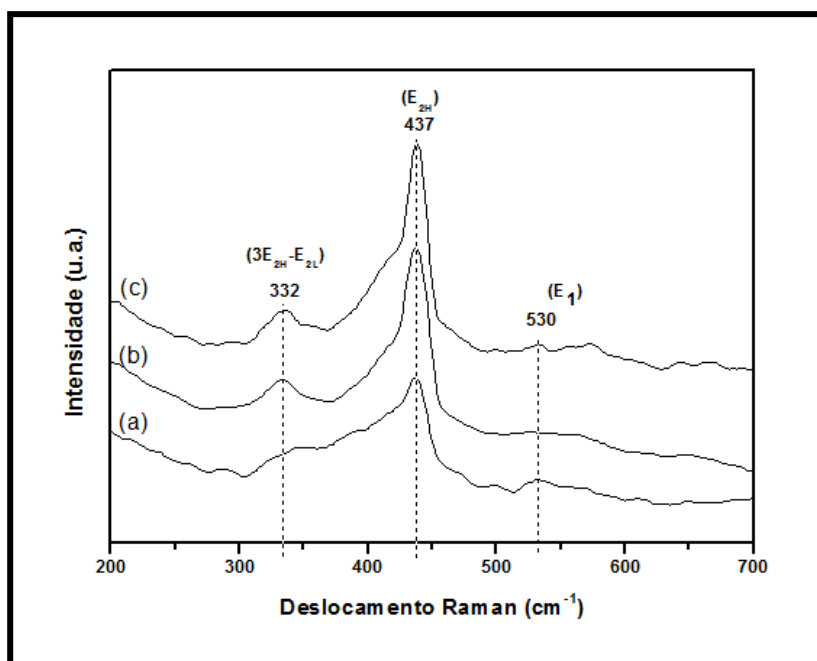


Figura 22: Espectros de Raman dos pós de ZnO obtidos por (a) AC por 32 min, (b) HM por 2 min e (c) HM por 8 min.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia dos pós de ZnO foi investigada utilizando microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG). As imagens referentes às amostras obtidas pelo método HM e por AC seguem na Figura 23.

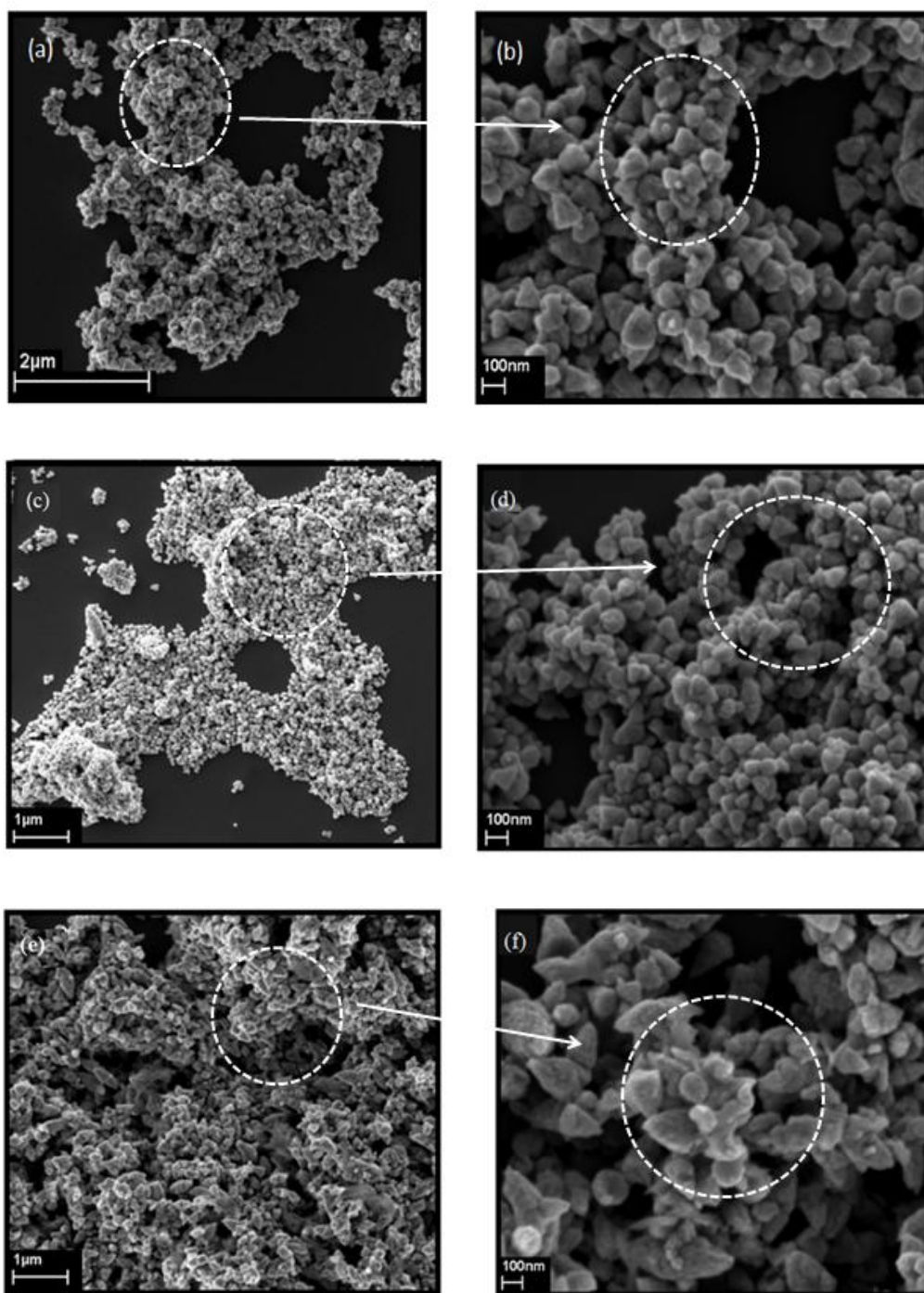


Figura 23: Imagens de MEV-FEG dos pós de ZnO obtidos por método HM a 2 min (a) e (b); HM a 8 min (c) e (d); AC a 32 min(e) e (f).

As imagens ilustram que as amostras preparadas sem o processo hidrotérmico de micro-ondas possuem uma morfologia irregular com um formato ligeiramente alongado e não apresenta homogeneidade. Entretanto, as amostras preparadas sob condições hidrotérmicas de micro-ondas apresentam partículas esféricas e uniformes, na qual, o método de aquecimento é um fator que pode influenciar bastante na morfologia das partículas (GHULE et. al., 2011).

A difusividade no meio reacional pode ser melhorada utilizando o processo HM, o que contribui significativamente para a produção de partículas uniformes de ZnO após tempos de síntese curtos.

O método HM favoreceu a formação de partículas nanométricas, conforme pode ser observado nas Figuras 24 (A) e (B). Os diâmetros médios das partículas foi de 90 nm e 85 nm para as amostras tratadas pelo processo de MH por 2 e 8 min, respectivamente.

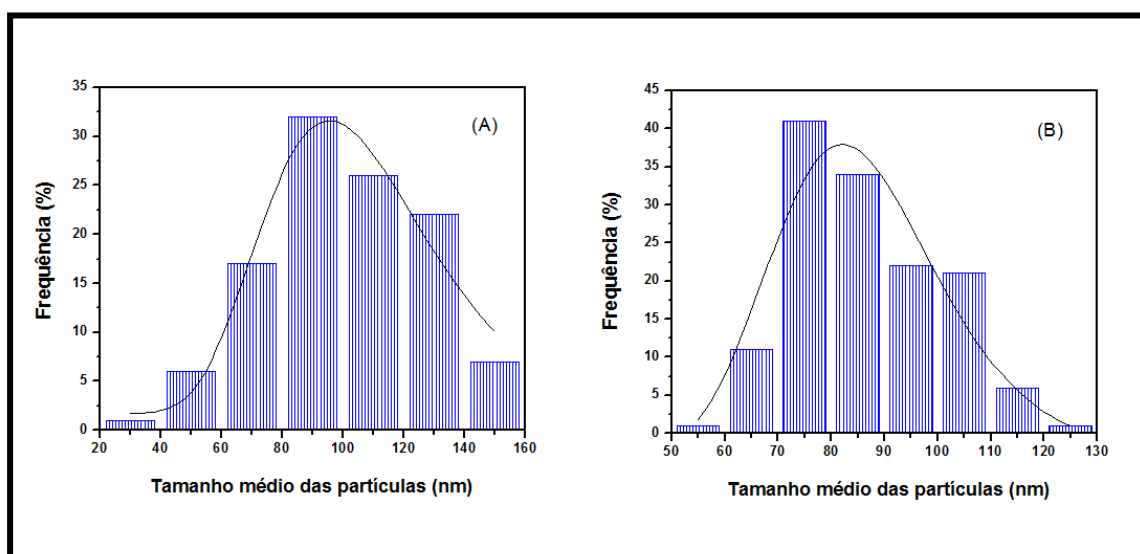
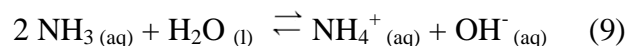
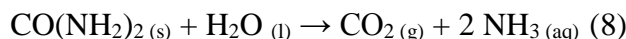


Figura 24: Distribuição de tamanho de partículas para os pós obtidos após tratamento hidrotérmico de micro-ondas a 100°C nos tempos de (A) 2 min, (B) 8 min.

A adição de ureia combinada com o aquecimento hidrotérmico de micro-ondas também favoreceu a regularidade na forma e tamanho das partículas. A ureia é muito solúvel em água e sua hidrólise controlada em solução aquosa produz amônia e dióxido de carbono quando a temperatura aumenta durante o processo de síntese (eq. 8 e 9). Este

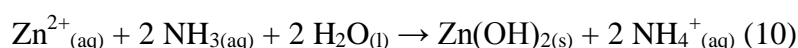
processo acompanha a formação dos núcleos de ZnO e pode interferir no crescimento das partículas.



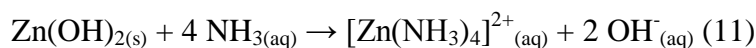
No decorrer do processo HM, a ureia é rapidamente hidrolisada, resultando na formação de gás e em um aumento da pressão interna no sistema, o que deverá perturbar o crescimento dos cristais, podendo afetar a morfologia das partículas. Este processo pode acelerar a reação entre os precursores de síntese levando a um crescimento anisotrópico dos cristais em condições brandas de temperatura e tempo rápido de reação.

Para a amônia em água, o valor experimental de K_b é $1,8 \times 10^{-5}$. Este valor pequeno indica que só uma pequena fração das moléculas de NH_3 está presente como NH_4^+ . Como o equilíbrio de transferência de prótons é dinâmico, podem-se observar, em nível molecular, os prótons sendo incessantemente trocados entre as moléculas de NH_3 e H_2O , de forma a manter uma pequena concentração constante de íons NH_4^+ e OH^- .

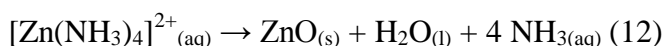
Durante a síntese hidrotérmica de micro-ondas, íons Zn^{2+} reagem com NH_3 , formando $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



Sob pH elevado (pH 12), o equilíbrio fica deslocado para esquerda, favorecendo a reação inversa (Eq. 9), o precipitado solubiliza com a formação do íon complexo tetraminozincato(II):



O aquecimento por radiação de micro-ondas leva a decomposição do complexo $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



4.2.4 Fotoluminescência (FL)

Realizou-se um estudo do comportamento óptico dos pós de ZnO a partir das medidas de FL, de acordo com os diferentes meios de aquecimento: hidrotérmico de micro-ondas (HM) e o aquecimento convencional (AC). A Figura 25 exhibe os espectros de FL para os pós de ZnO sintetizados pelo método HM por 2 e 8 min e pelo aquecimento AC por 32 min.

Foi realizada a decomposição das bandas usando o programa PeakFit 4.05 com o método da Gaussiana para o ajuste das bandas de fotoluminescência. As posições das bandas e as suas áreas correspondentes estão apresentadas na Tabela 6.

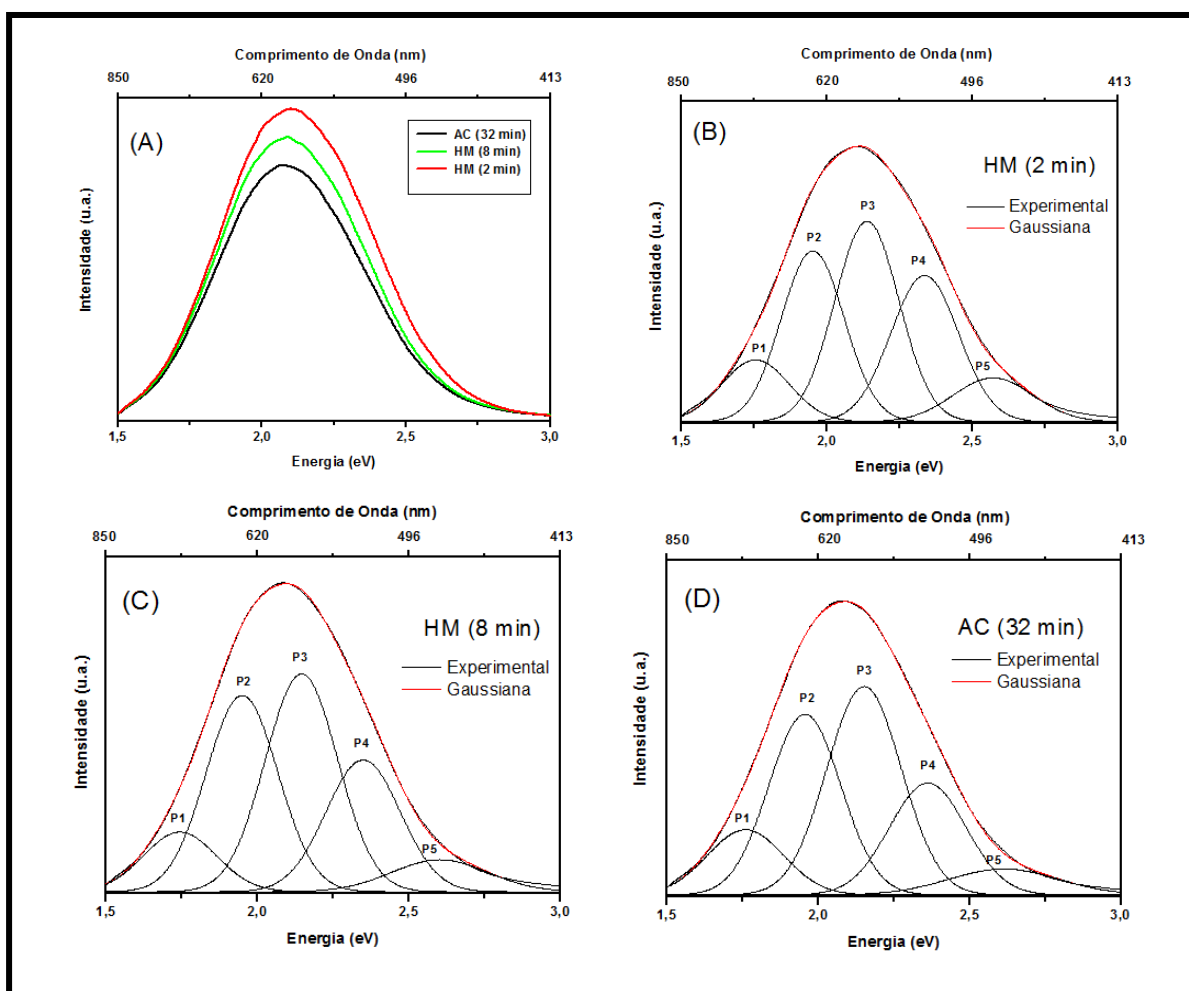


Figura 25: Espectros de FL à temperatura ambiente ($\lambda = 350,7 \text{ nm}$) das amostras obtidas por HM e AC (A). Decomposição das bandas das amostras sintetizadas a: HM por 2 min (B), HM por 8 min (C) e AC por 32 min (D).

Tabela 6: Energia (eV) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento HM a 100°C nos tempos de 2 min e 8 min e obtidos após aquecimento convencional a 32 min .

Emissões	HM (2 min)	HM (8 min)	AC (32 min)
Pico-P1 (Vermelho)	Centro (eV) 1,75 Área (%) 10,16	Centro (eV) 1,74 Área (%) 9,22	Centro (eV) 1,75 Área (%) 11,10
Pico-P2 (Amarelo)	Centro (eV) 1,95 Área (%) 26,12	Centro (eV) 1,95 Área (%) 29,92	Centro (eV) 1,95 Área (%) 28,95
Pico-P3 (Verde)	Centro (eV) 2,15 Área (%) 31,20	Centro (eV) 2,15 Área (%) 33,52	Centro (eV) 2,15 Área (%) 34,55
Pico-P4 (Verde)	Centro (eV) 2,34 Área (%) 24,04	Centro (eV) 2,35 Área (%) 20,80	Centro (eV) 2,36 Área (%) 19,05
Pico-P5 (Azul)	Centro (eV) 2,57 Área (%) 8,48	Centro (eV) 2,60 Área (%) 6,50	Centro (eV) 2,61 Área (%) 6,35

Para todas as amostras, o pico máximo de emissão fotoluminescente foi em 2,15 eV, correspondendo a região verde do espectro eletromagnético.

A amostra obtida após tratamento HM por 2 min (Fig. 25 B) foi a que apresentou maior porcentagem em área referente à soma das áreas dos Picos P3 e P4 (55,24%), conforme observado na Tabela 6. A intensidade elevada de FL exibida pela amostra obtida durante 2 min nas condições HM parece indicar que este material apresenta ótima relação ordem-desordem estrutural, o que está em concordância com os resultados estudados anteriormente. A amostra preparada a 32 min por AC (Fig. 25 D) apresentou mais baixa intensidade de fotoluminescência, exibindo um maior grau de desordem estrutural a médio ou curto alcance, o que interferiu no efeito da fotoluminescência.

As diferenças nas intensidades de fotoluminescência podem estar associadas com a formação de diferentes defeitos ou distorções presentes na estrutura do material, que possivelmente foram gerados pelos métodos de aquecimento empregados durante os processos de síntese.

5. CONCLUSÕES

O método hidrotérmico de micro-ondas se mostrou eficiente na preparação das amostras de ZnO à baixas temperaturas de síntese e tempos curtos de reação.

Os resultados de difração de raios X indicaram que todas as amostras obtidas no trabalho se cristalizaram em uma estrutura hexagonal do ZnO do tipo wurtzita e apresentaram alta cristalinidade, indicando um ordenamento estrutural à longo alcance.

Por análise dos espectros Raman foi possível observar as bandas características à fase wurtzita do óxido em questão e avaliar o grau de desordem estrutural a curto alcance das amostras preparadas. Um menor grau de desordem estrutural a curto alcance foi observado para as amostras sintetizadas por 8 min com taxa de aquecimento lenta (5°C/min) e por 32 min com taxa de aquecimento rápida (130°C/min), conforme valores de FWHM calculados a partir do modo Raman A_{T1} .

Todas as amostras apresentaram uma banda larga de emissão fotoluminescente com emissão máxima na região do verde do espectro eletromagnético. Nessa região, os defeitos estruturais presentes nas amostras estão associados às vacâncias de oxigênio. As diferentes intensidades de emissão fotoluminescente observadas variaram com os parâmetros de síntese utilizados. O método e a taxa de aquecimentos, a temperatura e o tempo de reação e os precursores utilizados são fatores importantes que geraram diferentes defeitos estruturais na rede do ZnO contribuindo assim para o efeito da fotoluminescência e suas diferentes intensidades.

As morfologias das amostras sintetizadas foram observadas por imagens de MEV-FEG, indicando a dependência da forma das partículas com os diferentes parâmetros experimentais utilizados: método de aquecimento, temperatura de síntese, tempo de reação, taxa de aquecimento e o uso de surfactantes. Para as amostras preparadas com adição de PEG a uma taxa de aquecimento lenta (5°C/min), as imagens de microscopia ilustraram partículas mais homogêneas e uniformes quando comparadas com as amostras sintetizadas a uma taxa rápida de aquecimento. A adição de ureia nas sínteses como surfactante, combinada com o aquecimento hidrotérmico, levou a formação de partículas regulares e homogêneas, mostrando a eficiência do método HM, sendo que a amostra sintetizada a 2 min foi a que apresentou resultados mais promissores.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir da preparação com sucesso de amostras de ZnO usando o método hidrotérmico de micro-ondas e das propriedades fotoluminescentes observadas, pretende-se:

- Avaliar amostras de ZnO na presença de outros surfactantes, tais como o CTAB e triton X e outros precursores, a fim de se estudar o efeito dos mesmos no tamanho e na morfologia das partículas;
- Estudar condições de síntese ainda mais amenas que as apresentadas no presente trabalho visando a obtenção do óxido com redução de custos de energia elétrica;
- Preparar amostra de ZnO dopado com íons terras-raras e estudar suas propriedades fotoluminescentes;
- Investigar a possível aplicação das amostras sintetizadas como dispositivos ópticos e eletrônicos.

7. REFERÊNCIAS

ALVI, N.H., WILLANDER, M., NUR, O. The effect of the post-growth annealing on the electroluminescence properties of n-ZnO nanorods/p-GaN light emitting diodes, **Superlattices and Microstructures**, vol. 47, p. 754-760, 2010.

ANICETE-SANTOS, M., ORHAN, E., DE MAURERA, M.A.M.A., SIMÕES, L. G. P., SOUZA, A. G., PIZANI, P. S., LEITE, E. R., VARELA, J. A., ANDRÉS, J., BELTRÁN, A., LONGO, E. Contribution of structural order-desorder to the green photoluminescence of PbWO₄, **Physical Review B: Condensed Matter**, vol. 75, p. 165105, 2007.

ANSARI, S. G., WAHAB, R., ANSARI, Z. A., KIM, Y-S., KHANG, G., AL-HAJRY, A., SHIN, H-S. Effect of nanostructure on the urea sensing properties of sol-gel synthesized ZnO, **Sensors and Actuators B: Chemical**, vol. 137, p. 566–573, 2009.

BARBOZA, A. C. R. N., CRUZ, C. V. M. X., GRAZIANI, M. B., LORENZETTI, M. C., SABADINI, E. Aquecimento em Forno de Microondas/Desenvolvimento de Alguns conceitos fundamentais, **Química Nova**, vol. 24, p. 901-904, 2001.

BEHERA, D., ACHARYA, B. S. Nano-star formation in Al-doped ZnO thin film deposited by dip-dry method and its characterization using atomic force microscopy, electron probe microscopy, photoluminescence and laser Raman spectroscopy, **Journal of Luminescence**, vol. 128, p. 1577–1586, 2008.

BLASSE, G., GRABMAIER, B.C. Luminescent Materials, Berlin, Springer-Verlag, p. 1-77, 1994.

CAVALCANTE, L. S., SCZANCOSKI, J.C., Siu Li, M., LONGO, E., VARELA, J.A. β -ZnMoO₄ microcrystals synthesized by the surfactant-assisted hydrothermal method: Growth process and photoluminescence properties, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, vol. 396, p. 346-351, 2012.

CAVALVANTE, L. S., GURGEL, M. F. C., SIMÕES, A. Z., LONGO, E., VARELA, J. A., JOYA, M. R., PIZANI, P. S. Intense visible photoluminescence in $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ thin films, **Applied Physics Letters**, vol. 90, p. 011901, 2007.

CAVALVANTE, L. S., SIMÕES, A. Z., ESPINOSA, J. W. M., SANTO, L. P. S., LONGO, E., VARELA, J. A., PIZANI, P. S. Study of structural evolution and photoluminescent properties at room temperature of $\text{Ca}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ powders, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 464, p. 340-346, 2008.

CHANDRASEKARAN, P., VIRUTHAGIRI, G., SRINIVASAN, N. The effect of various capping agents on the surface modifications of sol-gel synthesised ZnO nanoparticles, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 540, p. 89-93, 2012.

CHEN, Y-C., LO. S-L. Effects of operational conditions of microwave-assisted synthesis on morphology and photocatalytic capability of zinc oxide, **Chemical Engineering Journal**, vol. 170, p. 411-412, 2011.

CHEN, S. J., LIU, Y. C., LU, Y. M., ZHANG, J. Y., SHEN, D. Z., FAN, X. W. Photoluminescence and Raman behaviors of ZnO nanostructures with different morphologies, **Journal of Crystal Growth**, vol. 289, p. 55-58, 2006.

CHO, J. W., LEE, C. S., LEE, K II., KIM, S. M., KIM, S. H., KIM, Y. K. Morphology and electrical properties of high aspect ratio ZnO nanowires grown by hydrothermal method without repeated batch process, **Applied Physics Express**, vol. 101, p. 083905, 2012.

DIJKEN, A., MEULEMKAMP, E. A., Vanmaekelbergh, D., Meijerink. A. The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission, **Journal of Luminescence**, vol 87-89, p. 454-456, 2000a.

DIJKEN, A., MEULEMKAMP, E. A., Vanmaekelbergh, D., Meijerink. A. Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects, **Journal of Luminescence**, vol 90, p. 123-128, 2000b.

DONG, Z. W., ZHANG, C. F., DENG, H., YOU, G. J., QIAN, S. X. Raman spectra of single micrometer-sized tubular ZnO, **Materials Chemistry and Physics**, vol. 99, p. 160-163, 2006.

DOS SANTOS, M. L., LIMA, R. C., RICARDI, C. S. et al., Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method, **Materials Letters**, vol. 62, p. 4509-4511, 2008.

DREXLER, E. What is 'Nanotechnology'?, 2009. Disponível em: <http://e-drexler.com/p/04/03/0325nanoMeanings.html>. Acesso em: 10/10/2012

DU, Y., ZENG, F. Annealing effects on the cathodoluminescence properties of individual ZnO nanowire, **Materials Letters**, vol. 65, p. 2238-2240, 2011.

FAISAL, M., KHAN, S. B., RAHMAN, M. M., JAMAL, A., ABDULLAH. Fabrication of ZnO nanoparticles based sensitive methanol sensor and efficient photocatalyst. **Applied Surface Science**, vol. 258, p. 7515-7516, 2012.

FENG, Y., ZHANG, M., GUO, M., WANG, X. Studies on the PEG-Assisted Hydrothermal Synthesis and Growth Mechanism of ZnO Microrod and Mesoporous Microsphere Arrays on the Substrate, **Crystal Growth & Design**, vol. 10, p.1500-1507, 2010.

GAO et al, ZnO-Based Hollow Microspheres: Biopolymer-Assisted Assemblies from ZnO nanorods, **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 110, p. 15847, 2006.

GARCIA, N. Theory of scanning tunneling microscopy and spectroscopy: Resolution, image and field states, and thin oxide layers. **IBM Journal of Research and Development**, vol. 30, p. 533, 1986.

GHULE, L. A., SHIRKE, B. S., SAPNAR, K. B., DHOLE, S. D., HANKARE, P. P., GARADKAR, K. M. Preparation of zinc oxide nanorods by microwave assisted technique using ethylene glycol as a stabilizing agent, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 22, p.1120–1123, 2011.

HOLLER, F. J., SKOOG, D.A., CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman. 2009. 414p.

HUANG, J. F., XIA, C. K., CAO, L. Y., ZENG, X. R., WU, J. P., HE, H. Y. Growth conditions for zincite zinc oxide nanocrystallites in aqueous solutions by microwave hydrothermal process, **Materials Research Innovations**, vol 12, p. 200-209, 2008.

HU, S-H., CHEN, Y-C., HWANG, C-C., PENG, C-H., GONG, D-C. Analysis of growth parameters for hydrothermal synthesis of ZnO nanoparticles through a statistical experimental design method, **Journal of Materials Science**, vol. 45, p. 5309-5317, 2010.

IJIMA. S. Helical Microtubes of Graphitic Carbon. **Nature**, vol. 354, p. 56-58, 1991.

IVANOV, V. K., SHAPOREV, A. S. SHARIKOV, F. Y., BARANCHICOV, A. Y. Hydrothermal and microwave-assisted synthesis of nanocrystalline ZnO photocatalysts, **Superlattices and Microstructures**, vol. 42, p. 421–424, 2007.

JIANG, J., LI, Y., TAN, S., HUANG, Z. Synthesis of zinc oxide nanotetrapods by a novel fast microemulsion-based hydrothermal method, **Materials Letters**, vol. 64, p. 2191-2193, 2010.

JUNIOR, P. R., TONUCCI, L. R. S., INNOCENTINI, M. D. M. Inativação de *pseudomonas aeruginosa* em resíduos de serviços de saúde por microondas, **Engenharia Sanitária Ambiental**, vol. 13, p. 284-290, 2008.

KAJBAFVALA, A., ZANGANEH, S., KAJBAFVALA, E., ZARGAR, H.R., BAYATI, M.R., SADRNEZHAAD, S.K. Microwave-assisted synthesis of narciss-like zinc oxide nanostructures, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 497, p. 325-329, 2010.

KEIKE, M. L., SCHOPPELREI, J. W., BRILL, T. B. Spectroscopy of hydrothermal reactions. 1. The CO₂-H₂O system and kinetics of urea decomposition in a FTIR spectroscopy flow reactor cell operable to 725 K and 335 bar, **Journal of Physical Chemistry**, vol. 100, pp. 7455-7452, 1996

KIM, Y-T., PARK, J., KIM, S., PARK, D. W., CHOI, J. Fabrication of hierarchical ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells, **Electrochimica Acta**, vol 78, p. 417–421, 2012.

KIOMARSIPOUR, N., RAZAVI, R. S. Characterization and optical property of ZnO nano-, submicro- and microrods synthesized by hydrothermal method on a large-scale, **Superlattices and Microstructures**, vol. 52, p. 704–710, 2012.

KOMARNENI, S., ROY, R., LI, Q. H. Microwave-Hydrothermal synthesis of ceramic powders, **Materials Research Bulletin**, vol. 27, p. 1393-1405, 1992.

KOMARNENI, S., KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal synthesis of barium titanate under stirring condition, **Ceramics International**, vol. 36, p. 1165–1169, 2010.

KORZHIK, M. V., PAVLENKO, V. B., TIMOSCHENKO, T. N., KATCHANOV, V. A., SINGOVSKII, A. V., ANNEKOV, A. N., LIGUN, V. A., SOLSKII, I .M., PEIGENEUX, J. P. Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO₄ single crystals, **Physics Status Solidi A**, vol. 154, p. 779, 1996.

LAI, Y., MENG, M., YU, YIFU., WANG, X., DING, T. Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance, **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 105, p. 335–345, 2011.

LEE, Y-C., LEE, T-Y., JAN, J-H. Piezoelectric properties and microstructures of ZnO doped Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 31, p. 3145-3152, 2011.

LEONELLI R.; BREBNER, J.L; “Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate”, **Physics Review B..**, vol. 33, p. 8649, 1986.

LIMA, S. A. M., SIGOLI, F. A., JUNIOR, M. J., DAVOLO, M. R. Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide, **International Journal of Inorganic Materials**, vol. 3, p. 749–754, 2001.

LIMA, R . C., MACARIO, L. R., ESPINOSA, J. W. M., LONGO, V. M., ERLO, R., MARANA, N. L., SAMBRANO, J. R., DOS SANTOS, M. L., MOURA, A. P., PIZANI, P. S., ANDRES, J., LONGO, E. VARELA, J. A. Toward an Understanding of Intermediate- and Short-Range Defects in ZnO Single Crystals. A Combined Experimental and Theoretical Study, **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 112, p. 8970-8978, 2008.

LIMA, S. A. M., CREMONA, M., DAVOLOS, M.R., LEGNANI, C., QUIRINO, W. G. Eletroluminescence of zinc oxide thin-films prepared via polymeric precursor and via sol-gel methods, **Thin solid films**, vol. 516, p. 165-169, 2007.

LIM, S. K., HWANG, S-H, KIM, S., PARK, H. Preparation of ZnO nanorods by microemulsion synthesis and their application as a CO gas sensor, **Sensors and Actuators B**, vol. 160, p. 94– 98, 2011.

LIU, X., ZHANG, J., YANG, T., WANG, L., KANG, Y., WANG, S., WU, S. Self-assembled hierarchical flowerlike ZnO architectures and their gas-sensing properties, **Powder Technology**, vol. 217, p. 238–244, 2012.

LONGO, V.M., FIGUEIREDO, A. T., CAMPOS, A. B., ESPINOSA, J. W. M., HERNANDES, A. C., TAFT, C. A., SAMBRANO, J. R., VARELA, J. A., LONGO, E. Different Origins of Green-Light Photoluminescence Emission in Structurally Ordered and Disordered Powders of Calcium Molybdate, **Journal of Physical Chemistry A** vol. 112, p. 8920-8928, 2008.

LOWRY, G. V., GREGORY, K. B., APTE, S. C., LEAD, J. R., Transformations of Nanomaterials in the Environment, **Environmental Science & Tecnology**, vol. 46, p. 6893-6899, 2012.

LUCENA, P. R., PONTES, F. M., PINHEIRO, C. D., LONGO, E., PIZANI, P.S., LAZARO,S., SOUZA, A. G., DOS SANTOS, I.M.G. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural, **Cerâmica**, vol. 50, p. 138-144, 2004.

MARANA, N. L., SAMBRANO, J. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constante elástica do ZnO, **Química Nova**, vol. 33, p. 810-815, 2010.

MARQUES, A. P. A., PICON, F.C., MELO, D. M. A., PIZANI, P. S., LEITE, E. R., VARELA, J. A., LONGO, E. Effect of the order and disorder of BaMoO₄ powders in photoluminescence properties, **Journal of Fluorescence**, vol. 18, p. 51, 2008.

MENDES, P. G., MOREIMA, M. L., TEBCHERANI, S.M., ORLANDI, M. O., ANDRÉS, J., Siu Li, M., DIAZ-MORA, N., LONGO, E., VARELA, J.A. SnO₂ nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: towards a relationship between structural and optical properties, **Journal of Nanoparticle Research**, vol. 14, p. 750-757, 2012.

MO, M., YU, J. C., ZHANG, L., LI, S. K. A. Self-assembled of ZnO nanorods and nanosheets into hollow microhemispheres and microspheres, **Advanced Materials**, vol. 17, p. 756-760, 2005.

MICHA, D. N., PENELLO, G. M., KAWABATA, R. M. S., CAMAROTTI, T. “Vendo o invisível”. Experimentos de visualização do infravermelho feitos com materiais simples e de baixo custo, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol. 33, p. 1501, 2011.

MOHAJERANI, M. S., MAZLOUMI, M., LAK, A., KAJBAFVALA, A., ZANGANHE, S., SADRNEZHAAD, S. K. Self-assembled zinc oxide nanostructures via a rapid microwave-assisted route, **Journal of Crystal Growth**, vol. 310, p. 3621–3625, 2008.

MOURA, A. P. **Fotoluminescência de nanopartículas de Ni(OH)₂ e avaliação catalítica de NiO na redução de NO com CO**. São Carlos, 2010. 135p. Tese (Doutorado em Ciências).

MOURA, A.P., LIMA, R.C., MOREIRA, M.L., VOLANTI, D.P., ESPINOSA, J.W.M., ORLANDI, M.O., PIZANI, P.S., LONGO, E., VARELA, J.A. ZnO architectures by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties, **Solid State Ionics**, vol. 181, p. 775-778, 2010.

MOREIRA, M. L., MAMBRINI, G. P., VOLANTI, D. P., LEITE, E. R., ORLANDI, M. O., PIZANI, P. S., MASTELARO, V. R., PAIVA-SANTOS, C. O., LONGO, E., VARELA, J. A. Hydrothermal Microwave: A New Route to Obtain Photoluminescent Crystalline BaTiO₃ Nanoparticles, **Chemistry Materials**, vol. 20, p.5381–5387, 2008.

MUSIC, S., POPOVIC, S., MALJKOVIC, M., DRAGCEVIC, D. Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 347, p. 324-330, 2002.

NAMRATHA, K., NAYAN, M. B., BRYAPPA, K. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of modified and unmodified zinc oxide nanoparticles, **Materials Research Innovations** , vol. 15, p. 36-42, 2011.

OH, S., NAGATA, T., VOLK, J., WAKAYAMA, Y. Nanoimprint for Fabrication of Highly Ordered Epitaxial ZnO Nanorods on Transparent Conductive Oxide Films, **Applied Physics Express**, vol. 5, p. 095003, 2012.

OLIVEIRA, A.L.M. **Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de microondas doméstico**. João Pessoa, 2009. 126p. Dissertação (Mestre em Química).

OLIVEIRA, L. H. **Influência dos íons Cu²⁺ nas propriedades ópticas dos pós de (Ca_{1-x}Cu_x)TiO₃ preparados por métodos químicos**. São Carlos, 2012. 115p. Tese (Doutorado em Química Inorgânica).

OLIVEIRA, L. H., MOURA, A. P., MAZZO, T. M., RAMÍREZ, M. A., CAVALCANTE, L. S., ANTONIO, S. G., AVANSI, W., MASTELARO, V. R., LONGO, E., VARELA, J. A. Structural refinement and photoluminescence properties of irregular cube-like (Ca_{1-x}Cu_x)TiO₃ microcrystals synthesized by the microwave hydrothermal method, **Materials Chemistry and Physics**, vol. 136, p. 130-139.

OZGUR, U., ALIVOV, Y.I., LIU.C., TEKE, A., RESHCHICOV, M. A., DOGAN, S., AVRUTIN, V., CHO, S-J., MORKOÇ, H. A. Comprehensive review of ZnO materials and devices, **Journal of Applied Physics**, vol. 98, p. 041301, 2005.

PASCHOALINO, M. P., MARCONE, G. P. S., JARDIN, W. F. Os Nanomateriais e a questão ambiental, **Química Nova**, vol. 33, p. 421-430, 2010.

PEIRO, A. M., AYLLÓN, J. A., PERAL, J., DOMENECH, X. DOMINGO, C. Microwave activated chemical bath deposition (MW-CBD) of zinc oxide: Influence of bath composition and substrate characteristics, **Journal of Crystal Growth**, vol. 285, p. 6-10, 2005.

PRATHAP, M. U. A., KAUR, B., SRIVASTA, R. Hydrothermal synthesis of CuO micro-/nanostructures and their applications in the oxidative degradation of methylene blue and non-enzymatic sensing of glucose/H₂O₂, **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 370, p. 144–154, 2012.

RAGHUVeer, M. S., AGRAWAL, S., BISHOP, N., RAMANATH, G. Microwave Assisted Single-Step Functionalization and in Situ Derivatization of Carbon Nanotubes with Gold Nanoparticles, **Chemistry Materials**, vol. 18, p. 1390-1393, 2006.

REDDY, L. V., NALLAPATI, S. B., BEEVI, S. S., MANGAMOORI, L. N., MUKKANTI, K., PAL, S. A “Green” Synthesis of *N*-(Quinoline-3N-ylmethylene)benzohydrazide Derivatives and their Cytotoxicity Activities, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 22, p. 1742-1749, 2011.

SANCHEZ, C., DORIA, J., PAUCAR, C., HERNANDEZ, M., MOSQUERA, A., RODRIGUES, J. E., GOMEZ, A., BACA, E., MORAN, O. Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini), **Physica B**, vol. 405, p. 3679–3684, 2010.

SANSEVERINO, A. M., Microondas em síntese orgânica, **Química Nova**, vol. 25, p. 660-667, 2002.

SAVARY, E., MARINEL, S., COLDER, H., HARNOIS, C., LEFEVRE, F. X., RETOUX, R. Microwave sintering of nano-sized ZnO synthesized by a liquid route, **Powder Technology**, vol. 208, p. 521-525, 2011.

SCZANCOSKI, J. C. **Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO_4 processados em sistemas hidrotérmicos**. São Carlos, 2011. 182p. Tese (Doutorado em Ciências).

SILVA, L. F., AVANSI, W., MOREIRA, M. L., MESQUITA, A., MAIA, L. J. Q., ANDRES, J., LONGO, E., MASTELARO, V. M. Relationship between Crystal Shape, Photoluminescence, and Local Structure in SrTiO_3 Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method, **Journal of Nanomaterials**, p. 1-6, 2012.

SOUZA, R. O. M. A., MIRANDA, L. S. M., Irradiação de micro-ondas aplicada à síntese orgânica: Uma história de sucesso no Brasil, **Química Nova**, vol. 34, p. 497-506, 2011.

SOUZA, A. E., SILVA, R. A., SANTOS, G. T. A., TEIXEIRA, S. R., ANTONIO, S. G., MOREIRA, M. L., VOLANTI, D.P, LONGO, E. Order–disorder degree of self-assembled clusters: Influence on photoluminescence emission and morphology of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ nanocrystals, **Chemical Physics Letters**, vol. 514, p. 301–306, 2011.

SANTOS, J. L., LIMA, L. M., CHUNG, M.C. Microondas doméstico na síntese de derivados ftalímidicos, **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, vol. 27, p. 163-167, 2006.

SUTTON, W. H. Microwave processing of ceramic materials, **American Ceramic Society Bulletin**, vol. 68, p. 376-386, 1989.

SUGIMURA, S., ENDO, H., KASHIWABA, Y., SATO, E. Optical properties of three sectors in a zinc-oxide single crystal grown under hydrothermal process, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, vol. 654, p. 314-315, 2011.

SHARMA, D., SHARMA, P., KAITE, B.S., RAJPUT, J., KAUR., M. Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method, **Applied Surface Science**, vol. 157, p. 9661-9662, 2011.

SHOJAEI, N., EBADZADE, T., AGAHEI, A. Effect of concentration and heating conditions on microwave-assisted hydrothermal synthesis of ZnO nanorods, **Materials Characterization**, vol. 61, p. 1418-1419, 2010.

SRIKANTH, C. K., JEEVANANDAM, P. Effect of anion on the homogeneous precipitation of precursors and their thermal decomposition to zinc oxide, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 486, p. 677-678, 2009.

SREEJA, V., JOY, P.A. Microwave–hydrothermal synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their magnetic properties, **Materials Research Bulletin**, vol. 42, p. 1570-1574, 2007.

SHINDE, S. D., PATIL, G. E., KAJALE, D. D., GAIKWAD, V. B., JAIN, G. H. Synthesis of ZnO nanorods by spray pyrolysis for H₂S gas sensor, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 528, p. 109– 114, 2012.

SOSMAN, L. P., FONSECA, R. J. M., TAVARES, A. D., BARTHEM, R. B., ABRITTA, T. Fotoluminescência no infravermelho da cerâmica galato de magnésio dopada com cromo trivalente, **Revista Matéria**, vol. 12, p. 276-283, 2007.

STUDENIKIN, S. A., GOLEGO, N. COCIVERA, M. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis, **Journal of Applied Physics**, vol. 84, p. 2287, 1998.

TAM et al, Defects in ZnO nanorods prepared by hydrothermal method, **Journal of Physical Chemistry B**, vol. 110, p. 29865, 2006.

TOMA, H. E., **O Mundo nanométrico** (Livro), ed. Oficina de Textos, SP, 2004.

TORGAL, F. P., JALALI, S. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials, **Construction and Building Materials**, vol. 25, p. 582–590, 2011.

THAPA, R., MAITI, S., RANA, T.H., MAITI, U. N., CHATTOPADHYAY, K. K. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 363– 364, p. 223– 229, 2012.

TSENG, C-C., CHOU, Y-S., LIU, C-M., LIU, Y-M., GER, M-D., SHU, Y-Y. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of zinc oxide particles starting from chloride precursor, **Materials Research Bulletin**, vol. 47, p. 96-98, 2012.

TSAI, M. K., HUANG, C.C., LEE, Y. C., YANG, C.S., YU, H. C., LEE, J. W., HU, S. Y., CHEN, C.H. A study on morphology control and optical properties of ZnO nanorods synthesized by microwave heating, **Journal of Luminescence**, vol. 132, p. 226–230, 2012.

THONGTEM, T., JATTUKUL, S., PHURUANGRAT, A., THONGTEM, S. The effect of H₂O and PEG on the morphologies of ZnO nanostructures synthesized under microwave radiation, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 491, p. 654–657, 2010.

UENO, N., YAMAMOTO, A., UCHIDA, Y., EGASHIRA, Y., NISHIYAMA, N. Low-temperature hydrothermal synthesis of ZnO nanosheet using organic/inorganic composite as seed layer, **Materials Letters**, vol. 86, p. 65–68, 2012.

VANHEUSDEN, K., SEAGER, C. H., WARREN, W. L., TALLANT, D. R., VOIGT, V. A. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors, **Applied Physics Letters**, vol. 68, p. 403, 1996.

VOLANTI, D.P., CAVALCANTE, L. S., KEYSON, D., LIMA, R. C., MOURA, A. P., MOREIRA, M. L., GODINHO, M., LONGO, E., VARELA, J. A. Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas, **Metalurgia e Materiais**, vol. 63 (579), p. 353-357, 2007.

XU, N., CUI, Y., HUI, Z., YU, W., SUN, J., XU, N., WU, J. Photoluminescence and low-threshold lasing of ZnO nanorod arrays, **Optics Express**, vol. 20, p. 14857-14858, 2012.

XU, X., XU, C., LIN, Y., DING, T., FENG, S., XIA, W., HU, J. Surface photoluminescence and magnetism in hydrothermally grown undoped ZnO nanorod arrays, **Applied Physics Letters**, vol. 100, p. 172401, 2012.

WANG, X. L., LAI, K. H., RUTUOLO, A. A comparative study on the ferromagnetic properties of undoped and Mn-doped ZnO, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 542, p. 147–150, 2012.

WANG, Z., ZHU, J., XU, W., SUI, J., PENG, H., TANG, X. Microwave hydrothermal synthesis of perovskite BiFeO₃ nanoparticles: An insight into the phase purity during the

microwave heating process, **Materials Chemistry and Physics**, vol. 135, p. 330-333, 2012.

WEI, S., WANG, Z., YANG, Z. First-principles studies on the Au surfactant on polar ZnO surfaces, **Physics Letters A**, vol. 363, p. 327-331, 2007.

WINDISCH JR, C. F., EXARHOS, G. J. YAO, C., WANG, L. Q. Raman study of the influence of hydrogen on defects in ZnO, **Journal of Applied Physics**, vol. 101, p. 123711, 2007.

WU, C. QIAO, X., LUO, L., LI, H. Synthesis of ZnO flowers and their photoluminescence properties, **Materials Research Bulletin**, vol. 43, p. 1883–1891, 2008.

WU. X. L., SIU, G. G., FU, C. L., ONG, H. C. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films, **Applied Physics Letters**, vol. 78, p. 2285, 2001.

YADAV, R. S., PANDEY, A.C. Micro-Raman and photoluminescence study of urchin-like ZnO structure assembled with nanorods synthesized by hydrothermal method, **Structural Chemistry**, vol. 20, p. 1093-1097, 2009.

ZARBIN, A. J. G. Química de (Nano)Materiais, **Química Nova**, vol. 30, p. 1469-1479, 2007.

ZHANG, J., WANG, Y., ZHU. P., CHEN, J., ZHANG, Z., WU, Z. Synthesis of small diameter ZnO nanorods via refluxing route in alcohol–water mixing solution containing zinc salt and urea, **Materials Letters**, vol. 61, p. 592, 2007.

ZHANG.L., HUANG, H. Structural transformation of ZnO nanostructures, **Applied Physics Letters**, vol. 90, p. 02315-1-02315-3, 2007.

ZHAO, B., SONG, J., FANG, T., LIU, P., JIAO, Z., ZHANG, H., JIANG, Y. Hydrothermal method to prepare porous NiO nanosheet, **Materials Letters**, vol. 67, p. 24–27, 2012.

ZHOU, Y., ZHANG, Z., YUE, Y. Synthesis and self-organization of γ -Fe₂O₃ nanoparticles by hydrothermal chemical vapor deposition, **Materials Letters**, vol. 59, p. 3375-3377, 2005.

ZHOU, X., ZHANG, D., ZHU, Y., SHEN, Y., GUO, X., DING, W., CHEN, Y. Mechanistic investigations of PEG-directed assembly of one dimensional ZnO nanostructures, **Journal of Physical Chemistry B**, vol. 110, p. 25734-25739, 2006.