



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



ESCOLA DE ENGENHARIA

ENGENHARIA DE MATERIAIS

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADO MODIFICADO
COM PRATA POR ASPERSÃO DE SOLUÇÃO EM CHAMA:
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

Rafael Hubert Silva

00143174

Orientador:

Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-orientador:

Me. Rafael Mello Trommer

Dezembro, 2010

RESUMO	4
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE SÍMBOLOS	10
1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Partículas nanoestruturadas	16
3.2 Óxido de Zinco	18
3.3 Modificação com metal de transição	21
3.4 Prata	22
3.5 Processos de síntese de pós de óxido de zinco	25
3.6 Processo de fotocatalise	25
3.7 Processo de aspersão de solução em chama	29
3.7.1 Mecanismos de formação de partículas	33
3.7.2 Conversão gota-partícula	35
3.8 Chamas e Combustão	36
3.9 Atomização	39
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
4.1 Preparação da solução precursora	42
4.2 Equipamento de aspersão de solução na chama	45
4.2.1 Sistema atomizador	45
4.2.1.1 Parâmetros operacionais	47
4.2.1.2 Chama piloto e principal	47

4.3	Tratamento térmico.....	51
4.4	Caracterização tecnológica do pó obtido.....	51
4.4.1	Análise termogravimétrica e termodiferencial.....	51
4.4.2	Análise das fases cristalinas.....	52
4.4.3	Análise microestrutural.....	52
4.4.4	Área superficial específica.....	52
4.4.5	Tamanho de cristalito.....	53
4.5	Aparato para determinação da atividade fotocatalítica.....	53
4.5.1	Escolha do corante a ser utilizado na fotocatalise.....	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	56
5.1	Análise termogravimétrica e termodiferencial.....	56
5.2	Análise de fases cristalina.....	57
5.3	Medidas de tamanho de cristalito.....	57
5.4	Análise microestrutural.....	58
5.5	Área superficial específica.....	60
5.6	Análise microestrutural com espectrometria de energia dispersiva de raios-x(EDS).....	61
5.7	Atividade Fotocatalítica.....	64
6.	CONCLUSÕES.....	68
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	69
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

Resumo

Partículas de óxido de zinco (ZnO) nanométricas têm sido amplamente utilizadas em áreas relacionadas à Nanotecnologia, atraindo a atenção de inúmeros pesquisadores devido a aplicações como absorvedor de raios ultravioleta (UV), fotocatalise e bactericida, entre outras. Recentemente, íons de prata têm sido investigados por diversos pesquisadores, pela sua contribuição no aperfeiçoamento da atividade fotocatalítica de semicondutores nanocristalinos. Nanopartículas de prata também vêm sendo estudadas e utilizadas no combate a infecções hospitalares.

Este trabalho investigou a síntese de ZnO modificado com prata. O método utilizado foi a aspersão de uma solução em chama, usando como sal precursor (oxidante) o nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na concentração de 0,5 molar, uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) como combustível e nitrato de prata (AgNO_3) como sal precursor para o agente modificador. A solução precursora foi preparada de acordo com a reação de combustão estequiométrica e com adição de Ag em 1% mol em relação ao Zn.

A atividade fotocatalítica do pó de ZnO/Ag foi avaliada utilizando-se absorvância no UV-visível, pela decomposição fotooxidativa do alaranjado de metila (AM). A análise por difração de raios X (DRX) identificou zircita como fase majoritária e prata metálica. Por análise de DRX, também foi possível determinar o tamanho de cristalito do pó de ZnO/Ag no valor de 23nm, calculado após *fitting* em software (*WinFit* versão 1.2.1). A morfologia do pó foi observada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Constatou-se a formação de agregados de partículas. A análise por microsonda de energia dispersiva (EDS) identificou a presença de prata nas partículas de ZnO/Ag. As análises de DRX e EDS em conjunto permitiram supor que o pó obtido é heteroestruturado. A área superficial específica

examinada pelo método BET foi 5.58 m²/g. O ensaio de fotocatalise identificou o tempo de degradação do corante alaranjado de metila em 45 min.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Duas divisões da Taça de Licurgo, a) Sob luz natural, b) Por iluminação interna com luz branca (SILVA, 2007).	17
Figura 3.2. Número de átomos na superfície de acordo com o diâmetro da partícula (Adaptado de PRATSINIS, 2008).	17
Figura 3.3. Célula unitária do óxido de zinco (WORLD, 2010).	19
Figura 3.4. Imagem de MET mostrando uma estrutura nanocristalina de Ag/ZnO (Zheng, 2007).	23
Figura 3.5. A durabilidade do fotocatalisador durante alguns ciclos de fotocatalise de violeta cristal (CV) sob radiação ultravioleta. (Adaptado de XIE, 2010).	24
Figura 3.6. Destino de elétrons e buracos dentro de uma partícula esférica de titânia na presença de um elétron receptor (A) e um doador (D) (ALVES, 2008).	26
Figura 3.7. Esquema simplificado do processo de fotocatalise em uma partícula de um semicondutor (Adaptado de GUIMARÃES <i>et al.</i> , 1998).	29
Figura 3.8. Esquema ilustrando os aglomerados, agregados e cristalito nos pós cerâmicos obtidos pela aspersão de uma solução em chama (CABOT, 2008).	33
Figura 3.9. Esquema simplificado dos passos de formação das partículas e crescimento a partir da fase gasosa (Adaptado de PRATSINIS, 1998).	34
Figura 3.10. Regiões de uma chama, identificando o cone interno e cone externo (Adaptado de BENVENUTI, 1999).	37
Figura 3.11. Queimador do tipo (a) Bunsen e (b) Meeker (Adaptado de GAYDON e WOLFHARD, 1953).	38
Figura 3.12. Imagem ilustrando o processo de atomização de um líquido (Adaptado de RUDOLF J. SHICK, 2006).	39

Figura 4.1. Fluxograma do procedimento adotado para a obtenção de pós de ZnO dopados com prata bem como o estudo da atividade fotocatalítica.....	41
Figura 4.2. Diagrama esquemático do aparato empregado na obtenção do ZnO dopado com Ag. A) Solução precursora; B) Entrada de ar comprimido; C) Bomba peristáltica; D) Bico Atomizador; E) Chama piloto; F) sistema de captação.	45
Figura 4.3. Em A está representado a atomização da solução precursora e em B o sistema atomizador composto por uma câmara misturadora e uma agulha por onde é forçada a solução, formando um <i>spray</i> que intercepta a chama piloto.	46
Figura 4.4. Bico de Bunsen-Meker utilizado como chama piloto.	48
Figura 4.5. Formação da chama principal devido à combustão da solução precursora na chama piloto.	49
Figura 4.6. Sistema de coleta de pós que emprega uma tela metálica.	50
Figura 4.7. Tela metálica saturada com o pó de hidroxiapatita.....	50
Figura 4.8. Esquema do reator utilizado para avaliar a atividade fotocatalítica dos pós de óxido de zinco, sendo: A- conjunto de suporte das lâmpadas, B- frasco reator, C- borbulhador de ar, D- agitador magnético..	55
Figura 4.9. Estrutura química do composto alaranjado de metila.....	55
Figura 5.1. Análise térmica (gravimétrica e diferencial) do pó de ZnO/Ag obtido aspersão de uma solução em chama com formulação de 99:1 (Ag em relação ao ZnO).....	56
Figura 5.2. Análise por difração de raios X(DRX) do pó de ZnO/Ag calcinado identificando as fases wurtzita (JCPDS # 36-1451), prata (JCPDS # 03-065-2871), e alguma contaminação de cálcio.	57
Figura 5.3. Análise por <i>fitting</i> do pico relativo a aproximadamente 36° da difração de raios x.....	58

Figura 5.4. Micrografias obtidas por MEV do pó de ZnO/Ag após a calcinação em 600°C por 2 horas, mostrando partículas agregadas e aglomeradas.	59
Figura 5.5. Análise com microsonda EDS das regiões identificadas na micrografia de microscopia eletrônica de varredura referente a amostra de ZnO/Ag calcinada a 600°C (Aumento: 5000x).....	62
Figura 5.6. Transmitância da solução com ZnO/Ag sintetizado por aspersão de solução em chama e calcinado a 600°C, do padrão contendo P25 e alaranjado de metila.	64
Figura 5.7. Estrutura de banda proposta e mecanismo fotocatalítico para pós de ZnO/Ag nanocristalinos heteroestruturados (Adaptado de ZHENG, 2007)	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Reagentes utilizados na solução precursora e sua função principal.....	42
Tabela 4.2. Parâmetros fixados durante a obtenção de ZnO/Ag.	47
Tabela 5.1. Composição química dos pontos analisados por EDS, da amostra de ZnO/Ag calcinada a 600°C.	63

LISTA DE SÍMBOLOS

h^+ - lacuna na eletrosfera de um átomo

φ - razão de equivalência entre o combustível e o oxidante

Θ - semi-ângulo de incidência com a normal na difração de raio-X

R_{est} - razão molar combustível/oxidante para a reação estequiométrica

R_{exp} - razão molar combustível/oxidante experimental

E_{bg} - energia de *band gap*

B_v - banda de valência

B_c - banda de condução

D - Doador

A - Receptor

LISTA DE ABREVIACOES

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AM - alaranjado de metila

ATD - análise termodiferencial

ATG - análise termogravimétrica

BC - bandas de condução

BV - bandas de valência

CNT - Centro de Nanotecnologia

DRX - difracção de raios-X

EDS - *energy dispersive spectroscopy*

GLP - gás liquefeito de petróleo

MO - material orgânico

MEV - microscopia eletrônica de varredura

NASA - *National Aeronautics and Space Administration*

NIST - *National Institute of Standards and Technology*

PDP - Política de Desenvolvimento Produtivo

POA - Processos Oxidativos Avançados

UV - ultravioleta

1. INTRODUÇÃO

O CNT (Centro de Nanotecnologia) da *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) define nanotecnologia como a criação de dispositivos, sistemas e materiais funcionais pelo controle da matéria em escala nanométrica (1-100 nanômetros), e exploração de novos fenômenos e propriedades (físicas, químicas, biológicas, mecânicas, elétricas, etc.) nesta escala. Por comparação, 10 nanômetros são 1000 vezes menores que o diâmetro do cabelo humano (IPT, 2010). Recentemente, materiais semicondutores de dimensões nanométricas têm atraído atenção devido a possíveis aplicações tais como células de energia solar, como materiais de conversão de energia fotoelétrica, para purificação de água ou ar e como fotocatalisadores ambientalmente corretos (LIQIANGA, 2004).

Acredita-se que a nanociência e nanotecnologia podem mudar a produção industrial e econômica nas próximas décadas. De acordo com *The Royal Society and the Royal Academy Of Engineering*, em relatório divulgado em 2004, a Nanotecnologia tem sido considerada uma ferramenta de grande potencial e que pode trazer benefícios para diversas áreas de pesquisa, atraindo rápidos e crescentes investimentos por parte de governos e empresas de diferentes regiões do mundo. Exemplo disto é o Programa Nacional de Nanotecnologia, lançado em agosto de 2005, tendo como objetivo a conquista de uma fatia do mercado global de materiais, produtos e processos baseados em Nanotecnologia; com tudo o que isto implica em termos de investimentos na formação de recursos humanos, pesquisa e inovação, bem como criação de novas empresas e ampliação das áreas de atuação dos segmentos mais tradicionais da indústria nacional.

Iniciado no dia 23 de novembro de 2009, o Fórum de Competitividade de Nanotecnologia, espaço criado pelo Ministério do

Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior dentro da Política de Desenvolvimento Produtivo (PDP), tem como objetivo aumentar a competitividade do país no mercado mundial por meio da articulação entre as necessidades do setor privado – formado por representantes do meio empresarial e dos trabalhadores - o setor governamental e a academia.

A busca por inovação na área de nanotecnologia gera uma forte competição tecnológica entre economias dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Segundo o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, entre 2010 e 2015 a produção industrial anual do setor de nanotecnologia excederá a um trilhão de dólares, exigindo a mão de obra de cerca de dois milhões de trabalhadores.

O mercado para os produtos baseado em nanotecnologia está crescendo rapidamente, incluindo produtos médicos como sistemas de entrega de fármacos controlados e técnicas de imagens, componentes eletrônicos, equipamentos esportivos, protetores solares e outros cosméticos (Borm e Berube, 2008).

Nos últimos anos, a fotocatalise tem sido largamente explorada para a purificação de águas poluídas (BLOUNT *et al.*, 2001), em processos oxidativos avançados (POV). Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em células fotoeletroquímicas, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao estudo de processos fotocatalíticos que envolviam a oxidação da água e íons inorgânicos. Para tal, o óxido de zinco juntamente com o óxido de titânio, são os principais materiais inorgânicos empregados com sucesso no processo de fotocatalise.

Partículas de óxido de zinco (ZnO) nanométricas têm sido amplamente utilizadas em áreas relacionadas à Nanotecnologia, atraindo a atenção de inúmeros pesquisadores devido as suas

aplicações como absorvedor de raios ultravioleta (UV), fotocatalise e bactericida, dentre tantas outras aplicações. Outra aplicação do ZnO é em protetores solares, pois absorve radiação ultravioleta (UV) e combate os problemas potenciais associados com a exposição ao sol (HAPPI, 2010).

Uma das maneiras que se tem estudado para aumentar a eficiência fotocatalítica das partículas catalisadoras é com a modificação de sua superfície, pela adição de partículas dopantes. Assim, nanopartículas de prata vêm sendo estudadas e utilizadas no combate a infecções hospitalares (SILVA, 2007) e na melhoria dos catalisadores aplicados na fotocatalise (ZHENG, 2007), devido a promessa de melhorias em inúmeros tipos de catalisadores.

Atualmente o desenvolvimento de processos alternativos para produção de pós de ZnO buscam um baixo custo e obtenção produtos finais puros em escala nanométrica. Neste caso, por se tratar de uma técnica simples e amplamente difundida no ramo industrial, a aspersão de solução em chama tem sido utilizada para a produção de diversos produtos como titânia, sílica e alumina.

Deste modo, considerando a diminuição dos custos, facilidade de aplicação bem como pelo impacto em questões ambientais, este trabalho tem a proposta de produzir pós de ZnO modificados com prata, pela aspersão de uma solução em chama.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo investigar a produção de nanopartículas de óxido de zinco modificadas com prata, através da técnica de aspersão de uma solução em chama, e sua caracterização quanto às propriedades fotocatalíticas.

Para atingir este objetivo, se fez necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

i) Desenvolvimento de uma solução precursora, pela escolha de sais precursores específicos, solvente e combustível, nos quais se possam dissolver estes sais, para então ser atomizados e aspergidos em uma chama;

ii) Realizar a análise térmica dos produtos obtidos diretamente do processo de aspersão, para que se possa definir o tratamento térmico adequado;

iii) Avaliar a influência da adição do metal de transição prata como modificadora durante a síntese do óxido de zinco, sobre a morfologia do pó e conseqüentemente na atividade fotocatalítica;

iv) Utilização de um aparato que permita avaliar a atividade fotocatalítica dos pós de óxido de zinco modificados com prata produzidos neste trabalho;

v) Seleção de um composto orgânico que possa ser degradado pelo óxido de zinco modificado com prata, indicando assim a atividade fotocatalítica do ZnO modificado sintetizado neste trabalho;

vii) Caracterizar os pós de óxido de zinco obtidos através de termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e área superficial específica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Partículas nanoestruturadas

O programa de nanosegurança da Universidade Estadual da Florida define nanopartículas como partículas ultrafinas com dimensões entre 1 e 100 nanômetros (nm). Este mesmo programa considera que a Nanotecnologia envolve o uso de estruturas em escalas nanométricas, dispositivos e sistemas que podem ter utilidade em sistemas biológicos ou em outros sistemas que requeiram aplicações em escala nanométrica. O uso das nanopartículas além de estar relacionado ao seu novo tamanho também está ligado as suas propriedades singulares relativas a reatividade ou condutividade(SAFETY, 2010).

Porém, a dimensão nano, ainda que tenha ganhado mais espaço nas discussões acadêmicas e na mídia apenas agora, já era manipulada no ano 300 d.C., quando homens modelaram espadas com o chamado aço de damasco, ou aço de Wootz, conhecido por sua alta resistência e eficiência de corte.

Holister *et al.* (2003) mencionam que partículas em escala nanométrica têm sido utilizadas há muito tempo, provavelmente em esmaltes de porcelana nas primeiras dinastias chinesas. Uma taça romana, denominada Taça de Licurgo, mostrada na Figura 3.1, se encontra no *British Museum*, em Londres e foi fabricada utilizando clusters nanoestruturados de ouro com o objetivo de criar cores diferentes de acordo com a iluminação de frente ou de trás.



Figura 3.1. Duas divisões da Taça de Licurgo, a) Sob luz natural, b) Por iluminação interna com luz branca (SILVA, 2007).

Na indústria, há um crescente interesse pelo estudo das nanopartículas ou partículas nanoestruturadas nos últimos tempos, tendo como causa o fato de que estas apresentam propriedades diferentes e muitas vezes melhores em certos aspectos do que materiais em escala não nanométrica. Em um artigo da Revista da USP o professor Edison Z. da Silva (2007) relata que inúmeras empresas que já se utilizam de nanopartículas em seus produtos. Tok *et al.* (2006) ainda mencionam que as nanopartículas têm atraído esta especial atenção devido as suas únicas propriedades físicas e químicas, que são significativamente diferentes da sua microestrutura dita usual. Refere também a sua superior relação entre área superficial e volume e deste modo uma alta fração de átomos próximos à superfície ou na superfície conforme apresenta a Figura 3.2.

Hariharan (2006) citam que partículas nanométricas, quando empregadas como catalisadores, têm a sua atividade catalítica acentuada devido ao aumento na sua área superficial e pelas mudanças nas propriedades superficiais, como defeitos de superfície.

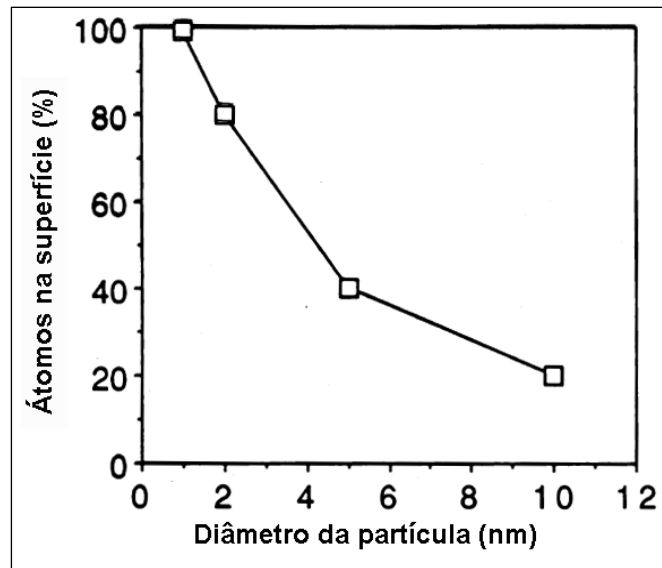


Figura 3.2. Número de átomos na superfície de acordo com o diâmetro da partícula (Adaptado de PRATSINIS, 2008).

3.2 Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) na fase zincita é um semicondutor extrínseco do tipo *n*, e devido à presença de bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), possui alta energia de ligação (60meV), amplo *band gap* (3,437 eV em 2 K), elevada atividade óptica e luminescente, coloração branca e se decompõe a pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070K (CAMPOS,2006). O óxido de zinco se cristaliza com uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita e possui grupo espacial P63mc. Os valores dos parâmetros de rede para este material são $a = 3,2539 \text{ \AA}$ e $c = 5,2098 \text{ \AA}$.

Cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido, coordenado a quatro oxigênios vizinhos, como ilustrado na Figura 3.3.

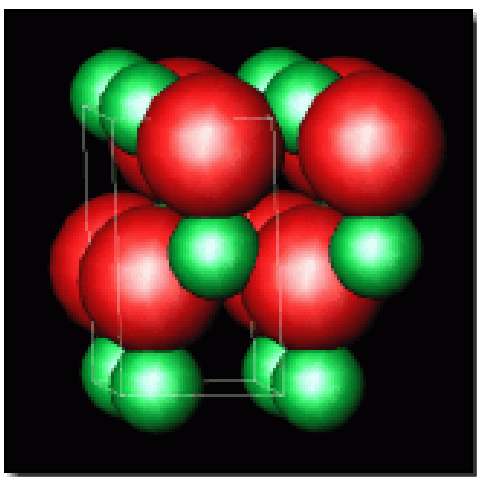


Figura 3. 3. Célula unitária do óxido de zinco (WORLD, 2010).

A estrutura cristalina do ZnO proporciona a incorporação de impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo, gerando defeitos. Os defeitos também podem surgir devido a processos de migração de átomos do próprio composto nos interstícios, denominados de defeitos nativos.

O ZnO tem sido amplamente utilizado e estudado como fotocatalisador, com o intuito de degradar diversos compostos poluentes, uma vez que apresenta um *band gap* similar ao óxido de titânio (TiO_2), que é o principal composto comercial disponibilizado por empresas como a Degussa, com o nome comercial de P25 (STROBEL *et al.*; 2006).

Em relação à atividade fotocatalítica do ZnO, esta é atribuída ao elevado número de defeitos presentes, tais como lacunas de oxigênio, átomos intersticiais de zinco em estados doadores, bem como lacunas de zinco e átomos de oxigênio intersticiais em estados receptores (ULLAH e DUTTA, 2006).

Shen *et al.* (2008) mencionam que a dispersão bem como a área superficial, as quais dependem do método de síntese, são fatores determinantes na fotocatalise.

Outra aplicação do óxido de zinco é como filtro inorgânico de raios ultravioleta (UV) em protetores solares. Entretanto, um protetor solar que usa partículas minerais inorgânicas tende a refletir a luz, fazendo com que o produto fique opaco e branco, tornando-o inoportuno para uso como cosmético (SERPONE *et al.*, 2007). Deste modo, para que se possa evitar este efeito indesejado é utilizado um tamanho partícula da ordem de 20 a 50 nm para o ZnO (ARAUJO e SOUZA, 2008).

No que compreende o óxido de zinco em escala nanométrica, Hong *et al.* (2009) citam que nanopartículas tendem à agregar, devido a sua elevada área e energia superficial. Para minimizar isto, se faz necessário a modificação da superfície das nanopartículas de ZnO através de processos químicos e físicos.

Diversas aplicações do ZnO são decorrentes das boas propriedades elétricas, mecânicas, físicas e ópticas. Esse material quando produzido na forma de nanopartículas pode apresentar algumas mudanças em suas propriedades, tais como a área superficial, estrutura e composição (JING, 2001).

As propriedades elétricas do óxido de zinco dependem da microestrutura final do material que pode ser controlada por diversos parâmetros físico-químicos, tais como processamento utilizado, temperatura de sinterização, taxa de aquecimento e resfriamento e natureza química dos dopantes (MARTINS, 2004).

Li *et al.* (2009) mencionam que a dopagem do óxido de zinco pode alterar as suas propriedades. A dopagem com elementos do grupo II (Cd, Mg) influi no valor de *band gap* e aumenta a intensidade de luminescência UV. Quando o ZnO é dopado com elementos do grupo III (Al, In), suas resistividade elétrica pode ser influenciada. Serier *et al.* (2009) citam que a introdução de Al⁺³ como dopante no ZnO é difícil do ponto de vista estérico, eletrônico e geométrico; conseqüentemente leva a um limite de solubilidade muito baixo (abaixo de 0,3 % em mol)

de acordo com investigações por difração de raios-x (DRX). Além disto, quando o óxido de zinco é dopado com elementos do grupo III da tabela periódica, tem-se o aumento da condutividade elétrica bem como alta transparência ótica (KIM *et al.*, 2000).

3.3 Modificação com metal de transição

Um dos possíveis métodos de modificar pós de ZnO é por dopagem de sua estrutura. Dopagem pode ser definida como a formação intencional de uma liga de materiais semicondutores contendo concentrações controladas de impurezas doadoras ou receptoras (CALLISTER, 1991). Assim, dopantes são elementos ou compostos adicionados deliberadamente, em concentrações conhecidas, para obter um efeito benéfico nas propriedades ou no processamento (ASKLAND e PHULÈ, 2008).

Li *et al.* (2009) mencionam que a pesquisa das propriedades de nanopartículas de ZnO dopadas com diferentes metais é de grande significância. Além disto, os autores ainda destacam que nanopartículas de ZnO dopadas com metais e produzidas em chama tem pouca produção científica reportada na literatura. Esta situação pode ser justificada pela significativa dificuldade em desenvolver materiais baseados em óxido de zinco para aplicações eletrônicas através da dopagem (PITICESCU *et al.*; 2006). A dopagem propriamente dita causa uma alteração na morfologia da partícula ou geração de defeitos internos.

Diversos metais têm sido reportados na literatura como dopantes no óxido de zinco, principalmente visando aperfeiçoar as propriedades óticas e elétricas deste material na forma de um filme ou revestimento. Por exemplo, Liu *et al.* (2006) utilizaram o índio como metal dopante no ZnO com a intenção de estudar a sua influência sobre as propriedades óticas do material.

Em relação ao processo de fotocatalise, Dodd *et al.* (2009) estudaram a dopagem de ZnO com cobalto e manganês. Os autores reportaram que a atividade fotocatalítica de óxido de zinco dopado com cobalto progressivamente decaiu com o teor de dopante. Opostamente a isto, a dopagem com manganês aumentou a atividade fotocatalítica até um máximo de 2 % em mol de dopante, posteriormente decrescendo.

Outra maneira de modificar a estrutura do ZnO é formando uma heteroestrutura.

É geralmente aceito que um surfactante ou duas fases compatíveis são necessários para formar uma heterointerface. Por exemplo, quando estruturas cristalinas são compatíveis e os parâmetros de rede das duas fases cristalinas são bem combinados, heteroestruturas normalmente surgem, em casos especiais, onde há um largo descompasso na rede global, mas existem surfactantes, algumas estruturas anisotrópicas podem ser obtidas. No entanto, no sistema incompatível ZnO/Ag, a hidrólise intermolecular deve atuar de maneira significativa na formação de heteroestruturas na ausência de surfactantes (ZHENG, 2007).

3.4 Prata

Nanopartículas de prata, um nanomaterial metálico, podem ser usadas como materiais antibacterianos, materiais antiestáticos, materiais supercondutores criogênicos, materiais biosensores, etc. (Zhang, 2007).

Tem sido demonstrado que, no caso de metais-nobres nanocristalinos, as propriedades eletromagnéticas, ópticas e catalíticas

são altamente influenciadas pelo formato e tamanho. Isto tem incentivado o desenvolvimento de métodos de síntese que permitem um melhor controle do tamanho e morfologia (ELECHIGUERRA, 2005).

Recentemente, íons de prata se tornaram alvo de interesse de diversos pesquisadores, pela sua contribuição no aperfeiçoamento da atividade fotocatalítica de semicondutores nanocristalinos. No entanto, pesquisas em nanocristalitos fotocatalisadores dopados com prata ainda são limitadas na literatura. Os artigos publicados utilizam principalmente os métodos de fotólise por mergulhamento e hidrólise por co-precipitação térmica (WANG, 2003)

Esclarecidos por uma série de estudos do papel benéfico das nanopartículas de prata metálica depositadas em TiO_2 para melhorar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 nanoestruturado, muitos pesquisadores relatam que a deposição de Ag em nanoestruturas de ZnO como representado na Figura 3.4, impulsiona sua atividade fotocatalítica.

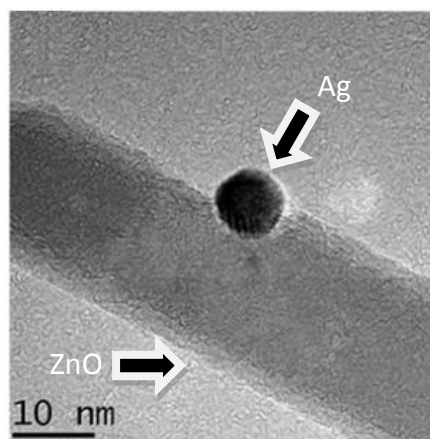


Figura 3.4. Imagem de MET mostrando uma estrutura nanocristalina de Ag/ZnO (Zheng, 2007).

É amplamente aceito que nanopartículas de prata no óxido de zinco agem como sumidouros de elétrons que podem capturar elétrons fotogerados pelo semicondutor e assim melhorarem a eficiência na

separação de elétrons e buracos fotogerados, o que resulta em uma melhora na atividade fotocatalítica do ZnO.

Entretanto, não tem sido relatado se a modificação feita pela prata pode melhorar a fotoestabilidade do ZnO. Xie, (2010), cita que carregando o ZnO com 0,2% molL⁻¹ de prata não só melhora sua atividade fotocatalítica como também melhora sua fotoestabilidade e que para quantidades de até 1% molL⁻¹, a atividade fotocatalítica é aproximadamente igual a de carregamentos 0,2% molL⁻¹. Além disso, em comparação ao ZnO puro o ZnO carregado com Ag tem uma durabilidade como fotocatalisador maior como demonstrado na Figura 3.5.

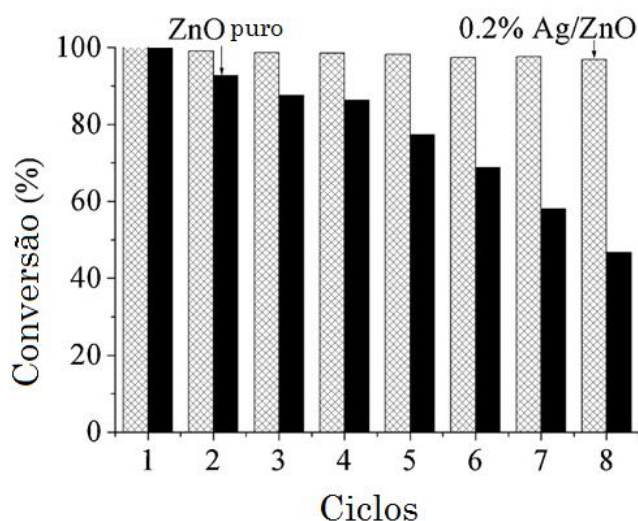


Figura 3.5. A durabilidade do fotocatalisador durante alguns ciclos de fotocatalise de violeta cristal (CV) sob radiação ultravioleta. (Adaptado de XIE, 2010).

Ainda é relatado que a prata metálica no fotocatalisador Ag/ZnO desempenha outro papel como sitio de quimissorção de O₂ exceto pela aceitação do elétron, pelo qual o oxigênio molecular quimisorvido reage com os elétrons fotogerados para formar espécies ativas de oxigênio e então facilitar o aprisionamento dos elétrons fotogerados e assim melhorando ainda mais a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores Ag/ZnO.

3.5 Processos de síntese de pós de óxido de zinco

Muitos métodos têm sido empregados para síntese e produção de pós de óxido de zinco, tais como a síntese hidrotérmica, decomposição térmica, *spray* pirólise e método de precipitação (XU *et al.*, 2007). Entre outros métodos descritos na literatura Moballegh *et al.* (2007) descrevem a preparação de ZnO através de uma rota mecânico-química.

Dentre as técnicas mais empregadas para síntese de ZnO, o sol-gel é uma das principais rotas descritas na literatura. Porém, este processo apresenta desvantagens como a necessidade de rigoroso controle da reação devido a violenta reação de hidrólise em ar durante a síntese, bem como o elevado custo dos reagentes precursores (HWANG e WU, 2004).

A preparação de ZnO através da síntese por reação de combustão de solução, compreende a reação auto-sustentada de uma solução homogênea com diferentes oxidantes (nitratos de metais, por exemplo) e combustíveis como uréia e glicina sendo considerada uma importante técnica para síntese de ZnO, conforme descrito por (ARUNA e MUKASYAN, 2009). É possível até mesmo alterar a morfologia do produto obtido, através da reação por combustão de solução, com a variação da composição dos reagentes iniciais.

3.6 Processo de fotocatalise

A fotocatalise heterogênea pode ser considerada um dos processos de oxidação avançado (POA) para tratamentos de água e do ar. Esta tecnologia está baseada na irradiação de um catalisador

sólido, geralmente um semicondutor, e pode ser realizada em vários meios: fases gasosas, fases orgânicas líquidas puras ou soluções aquosas (ALVES, 2008).

Semicondutores, tais como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS e ZnS , podem atuar como “sensibilizador” para processos redox de redução pela luz devido a sua estrutura eletrônica que é caracterizada pelo preenchimento da banda de valência (B_v) e uma vacância na banda de condução (B_c). As duas bandas estão separadas por uma distância em energia referida como *band gap* (E_{bg}) (ALVES, 2008). Quando o semicondutor é iluminado com luz ($h\nu$) de energia maior que este *gap*, um elétron é promovido da B_v para a B_c , deixando um buraco positivo na banda de valência.

Depois da separação, o par de elétrons (e^-) e buraco (h^+) podem recombinar gerando calor ou podem se envolver em reações de transferência de elétrons com outras espécies em solução, como por exemplo, oxidação ou redução de, respectivamente, espécies doadoras (D) e receptoras (A) de elétrons mostrados na Figura 3.6. Na ausência de capturadores adequados de elétrons e buracos, a energia armazenada é dissipada em poucos nanosegundos por recombinação o qual resulta na liberação de calor (ALVES, 2008).

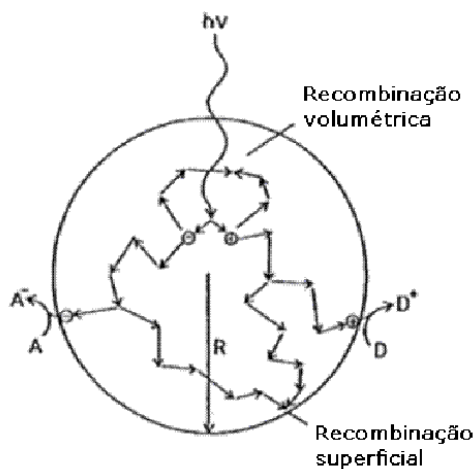
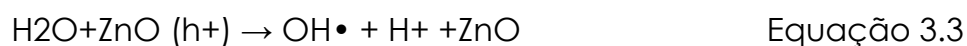


Figura 3.6. Destino de elétrons e buracos dentro de uma partícula esférica de titânia na presença de um elétron receptor (A) e um doador (D) (ALVES, 2008).

Wang *et al.* (2005) citam que a degradação de um material orgânico através da fotocatalise se inicia pela fotoexcitação do semicondutor (neste caso o óxido de zinco), seguido pela formação de um par elétron-lacuna na superfície deste catalisador, conforme apresenta a Equação 3.1. O elevado potencial oxidativo das lacunas no catalisador permite a oxidação direta do material orgânico (MO) em intermediários reativos (Equação 3.2). Radicais hidroxilas altamente reativos também podem ser formados tanto pela decomposição de água (Equação 3.3) quanto pela reação da lacuna com OH⁻ (Equação 4). Além disto, o radical hidroxila é extremamente forte e um oxidante não-seletivo (E°= +3.06 V), o que leva a uma parcial ou completa mineralização de diversos compostos orgânicos.



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

Dodd *et al.* (2009) citam que o decréscimo no tamanho de partícula aumenta a área superficial específica do material, aumentando assim o número de sítios superficiais ativos onde as cargas

foto geradas estarão disponíveis para reagir com as moléculas adsorvidas para formar radicais livres.

Assim pode-se perceber que a dependência entre o tamanho e o desempenho fotocatalítico tem sido largamente enfatizada na literatura. Por outro lado semicondutores baseados em heteroestruturas nanocatalisadoras (por exemplo, estruturas metal/semicondutor) também têm atraído a atenção de muitos pesquisadores recentemente, por causa de sua excelente atividade fotocatalítica. No entanto, existem poucos estudos publicados sobre heteroestruturas fotocatalíticas Ag/ZnO. Zheng, (2007), menciona que existe uma forte interação entre a prata metálica e os nanocristais de ZnO devido a formação de ligações entre o ZnO e o Ag na interface, que a atividade fotocatalítica é dependente da heteroestrutura e da concentração de vacâncias de oxigênio e que os nanocristais heteroestruturados apresentam uma excelente estabilidade catalítica devido a sua alta cristalinidade.

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

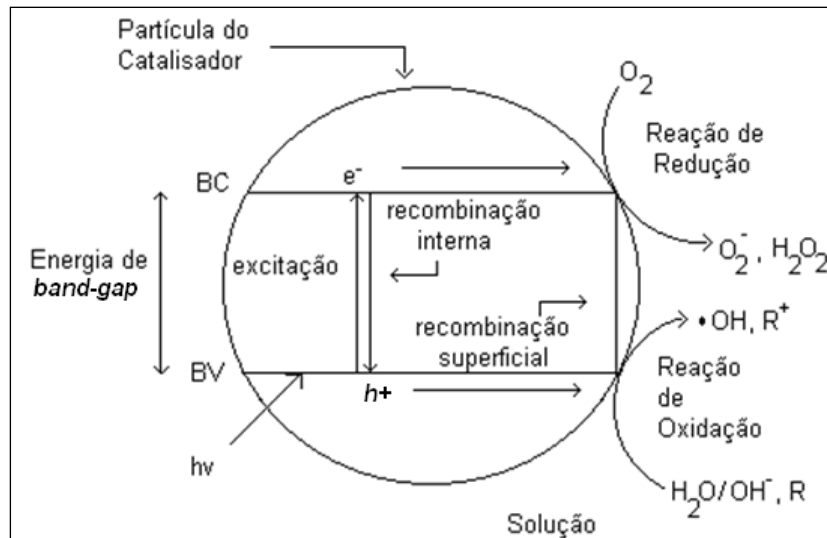


Figura 3.7. Esquema simplificado do processo de fotocatalise em uma partícula de um semiconductor (Adaptado de GUIMARÃES *et al.*, 1998).

3.7 Processo de aspersão de solução em chama

A tecnologia envolvendo a aspersão de uma solução em uma chama está associada à formação de finas partículas a partir da fase gasosa ou vapor em uma chama. Acredita-se que esta tecnologia tem sido praticada desde os tempos pré-históricos, conforme descrições observadas em pinturas nas paredes de cavernas na China (PRATSINIS, 1998). Esta técnica já foi descrita por Ulrich no início da década de 70, através da combustão de $SiCl_4$ em uma chama para obter pós de sílica (ULRICH, 1971).

Ultimamente, tem havido um grande interesse no desenvolvimento do processo de aspersão de solução em chama principalmente devido ao seu potencial de sintetizar partículas nanométricas com um baixo custo (PRATSINIS, 1998; ROTH, 2007). Atualmente, este processo é largamente utilizado pela indústria com o intuito de produzir em grande escala pigmentos de titânia, sílica e alumina, por exemplo. Destacam-se grandes empresas como DuPont, Cabot, Degussa, Kemira, Tioxide, Corning Glass, General Electric entre

tantas outras líderes no setor químico.

Apesar de ser considerada uma técnica industrialmente consolidada, os princípios e fundamentos da síntese de partículas em um chama ainda não são totalmente compreendidos. Isto se deve principalmente ao fato de que as reações químicas e a formação das partículas ocorrem em curtíssimos espaços de tempo durante o processo (ROTH, 2007). Consideram-se ainda as altas temperaturas envolvidas no processo, o que dificulta a obtenção de amostras para sua caracterização bem como desenvolvimento de modelos teóricos.

O processo de aspersão de solução em chama tem como vantagem o fato de que as partículas produzidas no fluxo gasoso não envolvem subprodutos líquidos gerados pelos processos químicos podendo ser facilmente separadas do fluxo gasoso. Além disso, em alguns casos o produto obtido não necessita nenhum processamento posterior resultando assim em um material de elevada pureza (PRATSINIS e VEMURY, 1996).

De acordo com a literatura atual, a técnica de aspersão de solução em chama envolve a formação de vapores ou um aerossol dos compostos precursores, onde estes reagem em altas temperaturas (chama) levando à formação de um produto cerâmico, tipicamente na forma de agregados. Agregado pode ser definido como um grupo de partículas que se mantém unidas devido a fortes ligações como aquelas associadas com ligações covalentes ou metálicas. As partículas primárias que compõem os agregados podem variar em diâmetro desde poucos até centenas de nanômetros, dependendo do material e dos parâmetros do processo (PRATSINIS, 1998).

Devido à elevada densidade de energia na chama, pode-se utilizar soluções precursoras em elevadas concentrações. Além disto, a temperatura na chama pode atingir valores entre 1000 a 2400°C (PRATSINIS, 1998).

O tempo de residência da partícula na região de maior temperatura é muito curto, algo entre 10 a 100 ms. Soma-se a isto o fato de que esta região de alta temperatura é crucial para a formação das partículas primárias que neste processo podem variar desde poucos nanômetros até acima de 500 nm (ROTH, 2007). A temperatura da chama, tamanho de partícula e estrutura cristalina são fortemente afetados pela solução precursora utilizada.

A chama desempenha um papel fundamental neste processo, onde recentemente uma grande atenção tem sido dada a esta, principalmente em termos da solução precursora, configuração da chama, tipo de precursor, temperatura e composição do oxidante. A temperatura de chama é um dos parâmetros que afeta profundamente o processo e características dos pós obtidos. A forma da chama pode ser influenciada pelo tipo de combustível utilizado bem como pelo modo de injeção de ar. Devem-se considerar ainda fatores como composição do gás oxidante, presença de aditivos ou dopantes, gradiente de temperatura na chama bem como existência de campo elétrico. O tempo de residência da partícula na chama é um fator importante no processo, afetando a cristalinidade, morfologia, coalescência ou sinterabilidade do produto final (STARK e PRATSINIS, 2002).

Os pós obtidos através da síntese por aspersão de uma solução em chama usualmente são finas partículas primárias, porosas ou não e que se mantêm unidas por fortes ligações químicas (fusão, sinterização ou coalescência). Tipicamente, o número de partículas primárias que compreendem um agregado de partícula varia desde poucas até centenas de micrômetros, com tamanhos entre 1 a 500 μm .

A nucleação homogênea a partir de uma fase gasosa produz partículas muito pequenas em uma elevada concentração. Inicialmente estas partículas coalescem devido à colisão. Conforme ocorre o resfriamento, o processo de coalescimento da partícula

esférica propriamente dita se encerra. Entretanto, as entidades individuais permanecem fixas e na presença de mais material produzido a partir da fase gasosa, tornam-se permanentemente unidas. O processo aleatório de chegada de mais partículas aumenta até um agregado, que é uma cadeia não-linear de esferas, que podem conter centenas de esferas unidas. Com o decorrer do processo, com a diminuição da densidade de partículas e com declínio da temperatura, a colisão e fixação continuam, mas não há mais deposição que levam à união de partículas. Estas entidades transientes são chamadas de aglomerados. Aglomerado é um grupo de partículas que se mantém unidas por ligações fracas, como forças de van der Waals, forças eletrostáticas ou tensão superficial. A Figura 3.8 apresenta os aglomerados, agregados e partícula.

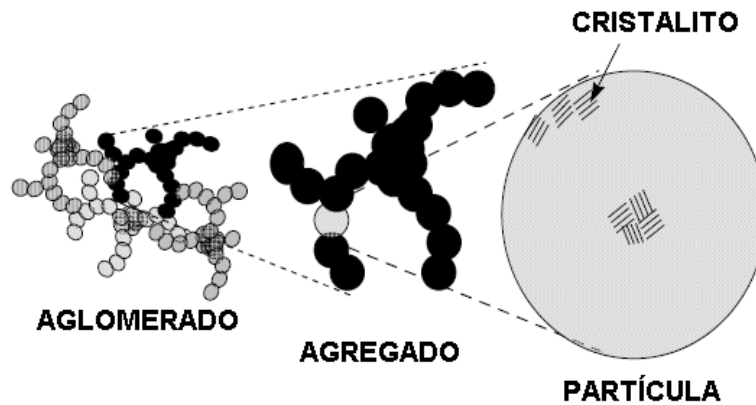


Figura 3.8. Esquema ilustrando os aglomerados, agregados e cristalito nos pós cerâmicos obtidos pela aspersão de uma solução em chama (CABOT, 2008).

As reações entre os gases precursores, na fase gasosa, resultam em inúmeras espécies que incluem radicais, intermediários e produtos. Assim, um posterior tratamento térmico pode ser necessário para remoção de carbono, nitrogênio e oxigênio (KANG *et al.*, 2002).

3.7.1 Mecanismos de formação de partículas

Os processos físico-químicos básicos envolvidos durante a formação de partículas cerâmicas em uma chama envolvem a química, o transporte e a dinâmica da partícula (PRATSINIS, 1998).

Essencialmente, a síntese de pós na fase gasosa pode ocorrer de duas maneiras: reação dos gases precursores (conversão gás-partícula) ou evaporação e/ou reação das gotas no fluxo gasoso (conversão gota-partícula). Na conversão gás-partícula, as partículas são sintetizadas a partir das moléculas até o tamanho desejado, através do controle de certos parâmetros.

Em contraste, no segundo modo o tamanho das partículas é determinado pela redução das partículas maiores e principalmente pelas gotas geradas no aerossol. Pratsinis e Vemury (1996) citam que este último modo é basicamente uma versão da técnica de *spray*

drying, altas temperaturas e que avanços nesta área podem ter impacto sobre outras tecnologias para síntese de pós.

Usualmente os precursores líquidos ou sólidos são expostos à alta temperatura da chama, reagindo e formando moléculas intermediárias através da coagulação e/ou reações na superfície, conforme apresenta a Figura 3.9.

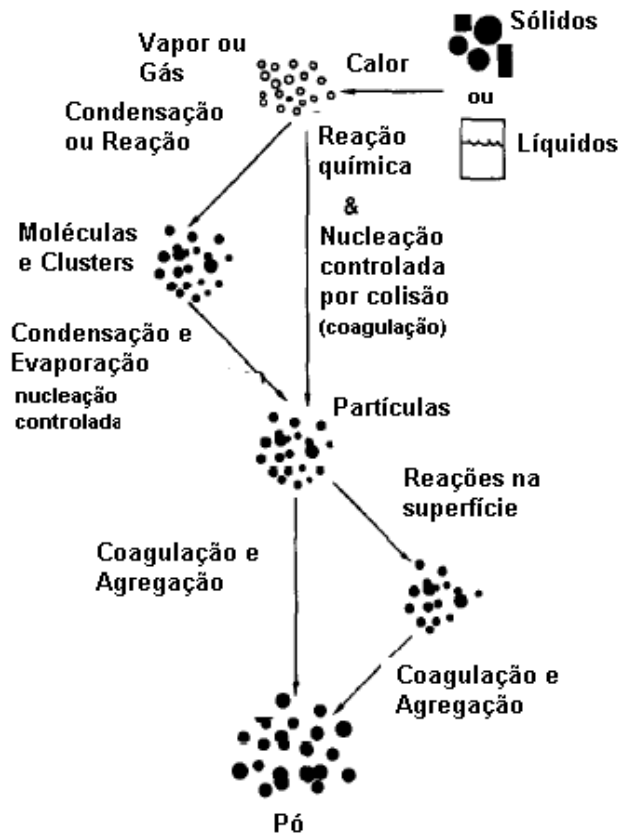


Figura 3.9. Esquema simplificado dos passos de formação das partículas e crescimento a partir da fase gasosa (Adaptado de PRATSINIS, 1998).

Roth (2007) menciona que a energia exotérmica da oxidação é usada para aumentar a temperatura do fluxo gasoso, fazendo assim com que ocorram as reações químicas do gás precursor. Isto resulta na vaporização das gotas do líquido precursor, dando início a sua decomposição. Ocorre então a formação de núcleos e clusters, que crescem para nanopartículas através do crescimento superficial e/ou coagulação e coalescência. Normalmente, a coalescência do cluster é

muito rápida, resultando em estruturas esféricas compactas que são então chamadas de partículas. Conforme o fluxo do aerossol deixa a zona da alta temperatura da chama para uma região de menor temperatura que possibilite a coleta do pó, o crescimento de partícula continua mais devido à coagulação do que a completa coalescência de partícula, resultando em agregados de partículas primárias. Algumas vezes estes agregados são mantidos unidos devido a ligações fracas, em estruturas denominadas aglomerados.

3.7.2 Conversão gota-partícula

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

A pirólise do aerossol é um processo onde o material precursor (neste caso a solução precursora) é atomizado e dirigido para uma zona de alta temperatura, como por exemplo, um forno ou uma chama. O precursor aspergido prontamente evapora e inicia a se decompor, ocorrendo a precipitação do soluto dentro da gota, seguida pela secagem e termólise da partícula precursora na alta temperatura para formar outra partícula microporosa, podendo posteriormente sinterizar e gerar uma partícula densa. Segundo Pratsinis (1996) a pirólise do aerossol facilita a retenção de uma melhor estequiometria do que o processo de conversão gás-partícula e, portanto, é particularmente vantajosa na síntese de misturas de óxidos e metais.

Roth (2007) cita que uma descrição completa da cinética de decomposição e consequente reação de oxidação são raramente obtidas. Além disto, a cinética da decomposição pode ser afetada

pela cinética de combustão, através das reações via radicais.

3.8 Chamas e Combustão

Geralmente associamos uma chama a emissão de luz por parte de gases superaquecidos, ainda que certos tipos de chamas não emitam luz no visível. Marques (1996) menciona que no caso de chamas de hidrocarbonetos, a emissão luminosa da zona de reação se deve principalmente à emissão dos radicais OH, CH e C₂.

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

Veríssimo (2006) comenta que a combustão é considerada completa quando os produtos de oxidação são completamente estáveis como, por exemplo, no caso da combustão de hidrocarbonetos (C_xH_y) em que os produtos são CO₂ e H₂O. Mas esta situação depende de certas condições de queima, tais como, da quantidade de combustível e de oxidante utilizados e da condição em que se encontram no instante da queima.

Em linhas gerais, as chamas podem ser classificadas como explosivas (ou de propagação) e estacionárias.

As primeiras caracterizam-se por serem produzidas ao longo de tubos ou de vasos fechados.

As chamas estacionárias são aquelas de maior interesse industrial, seja como fonte de aquecimento ou com outros propósitos como, por

exemplo, meio reativo. As chamas estacionárias podem ser subdivididas em dois grandes grupos: chamas difusivas e pré-misturadas (MARQUES, 1996; BENVENUTTI, 1999; SANTOS, 2005; JUNIOR, 2006).

Chamas difusivas são aquelas na qual a queima do combustível acontece à medida que este entra em contato com o oxidante. Já chamas pré-misturadas são aquelas em que o combustível e o comburente são misturados antes que a combustão ocorra. A estrutura de uma chama pré-misturada é apresentada na Figura 3.10.

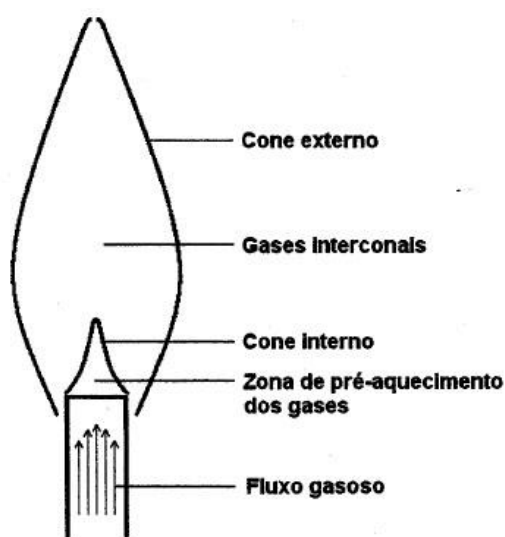


Figura 3.10. Regiões de uma chama, identificando o cone interno e cone externo (Adaptado de BENVENUTTI, 1999).

Segundo Gaydon e Wolfhard (1953), em uma chama típica de hidrocarboneto, os gases interconais apresentam os seguintes constituintes: CO , H_2 , CO_2 , H_2O e N_2 . Assim, radicais e moléculas diatômicas são formados como produtos intermediários ou finais das reações químicas que ocorrem durante a queima, como OH , NO , NH e CH .

O exemplo mais conhecido de chamas pré-misturadas foi primeiramente descrito por Bunsen em 1855, através de um dispositivo

então denominado bico de Bunsen, ilustrado na Figura 3.11a (GAYDON e WOLFHARD, 1953). Entretanto, o queimador de Bunsen apresenta certas limitações, principalmente relacionadas à sua inadequada captação de ar e a tendência de extinção da chama no caso de grandes diâmetros. Outro tipo de queimador, denominado Meker, possibilita uma maior captação de ar, aumentando assim a temperatura na chama e permitindo um queimador de diâmetro maior (GAYDON e WOLFHARD, 1953). A Figura 3.11b apresenta um esquema simples do queimador do tipo Meker.

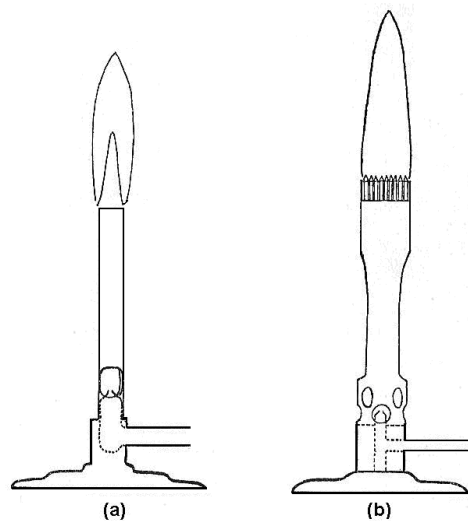


Figura 3.11. Queimador do tipo (a) Bunsen e (b) Meker (Adaptado de GAYDON e WOLFHARD, 1953).

Santos (2005) e Junior (2006) mencionam que em função da razão entre o combustível e o oxidante, as chamas podem ser classificadas em chamas ricas ($\phi > 1$), chamas estequiométricas ($\phi = 1$) e chamas pobres ($\phi < 1$), onde o termo ϕ é denominado razão de equivalência, sendo determinado através da Equação 3.5.

$$\Phi = R_{\text{exp}} / R_{\text{est}} \quad \text{Equação 3.5}$$

na qual R_{exp} é a razão molar combustível/oxidante experimental

e R est é a razão molar combustível/oxidante para a reação estequiométrica.

3.9 Atomização

Atomização é o processo de geração de gotas a partir de um líquido. O processo de atomização começa compelindo-se um líquido por um bico atomizador. A energia potencial do líquido juntamente com a geometria do bico atomizador, faz o líquido emergir como pequenos ligamentos, que depois se quebram em partes menores, normalmente chamadas de gotas, como demonstrado na Figura 3.12.

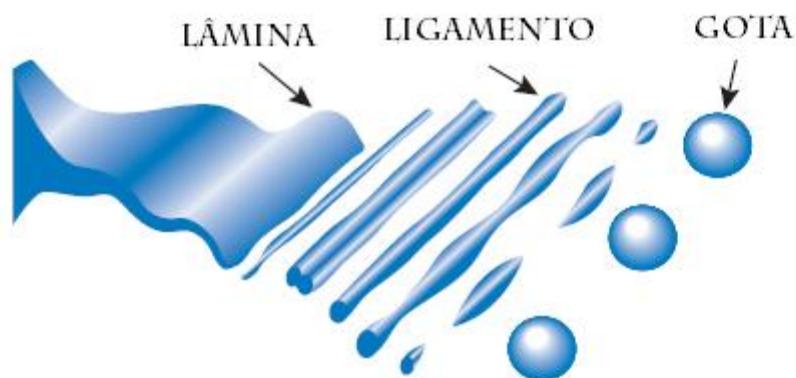


Figura 3.12. Imagem ilustrando o processo de atomização de um líquido (Adaptado de RUDOLF J. SHICK, 2006).

Lacava (2007) descreve a atomização como o rompimento de um filme líquido em gotas, aumentando sua área superficial e elevando assim as taxas de vaporização e combustão. Hinds (1982) menciona que o termo aerossol foi descrito em torno de 1920, como um termo análogo à hidrossol e que compreende uma suspensão líquida estável de partículas sólidas.

O processo de atomização necessita de energia para a produção de uma área maior (a partir de um líquido) e transporte do

fluido atomizado. Usualmente a energia disponível pelo fluido ejetado de um bico é ineficiente para a conversão deste jato em pequenas gotas (aerossol), o que justifica o uso de um fluxo de gás de certa velocidade para pneumáticamente desintegrar o líquido que emerge do bico. Assim também é possível controlar o aerossol para sua utilização industrial.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 4.1 apresenta os procedimentos neste trabalho para obter pós de óxido de zinco dopados com prata a partir da aspersão de uma solução em chama, bem como o posterior estudo do comportamento fotocatalítico dos produtos obtidos.

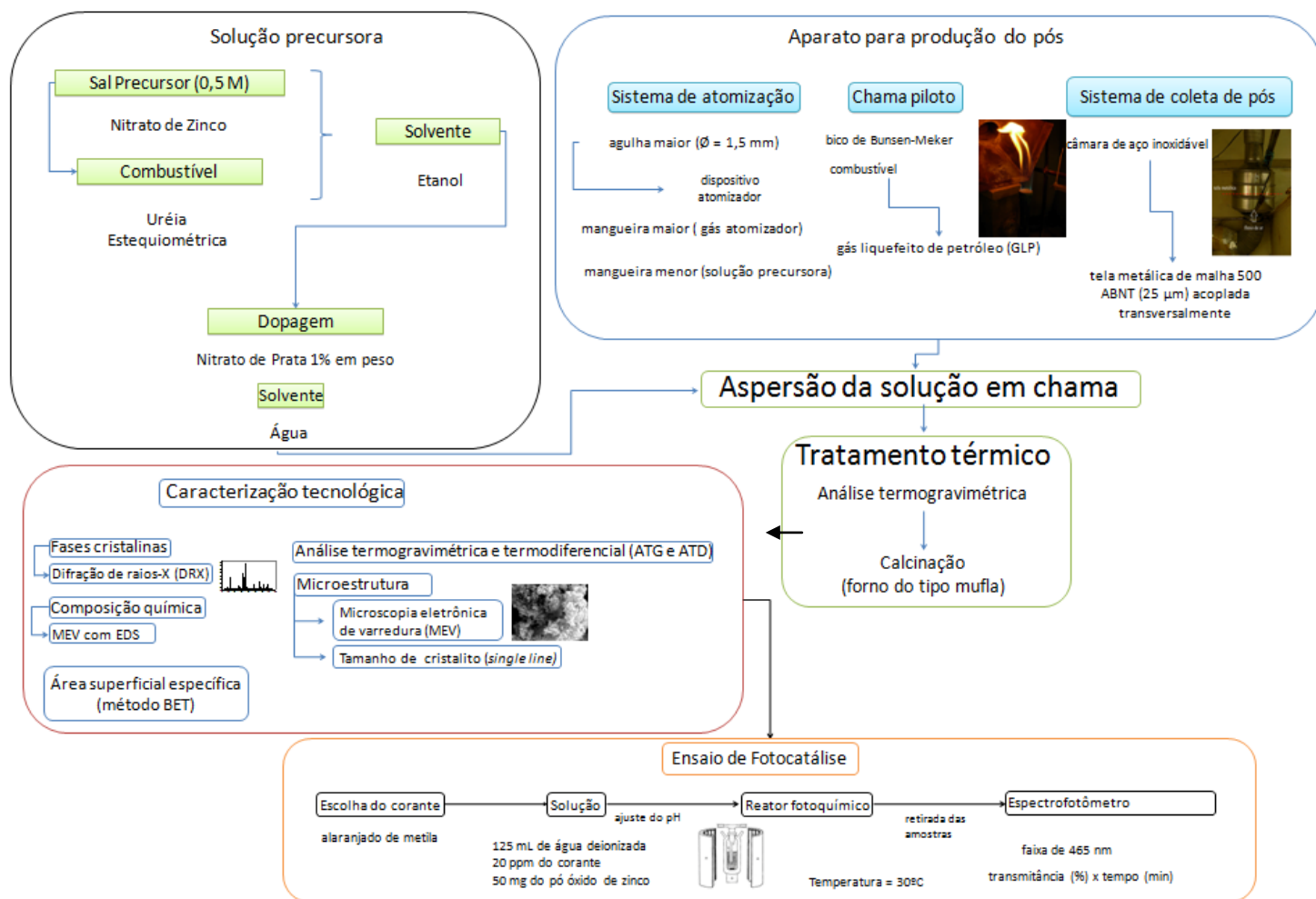


Figura 4.1. Fluxograma do procedimento adotado para a obtenção de pós de ZnO dopados com prata bem como o estudo da atividade fotocatalítica.

4.1 Preparação da solução precursora

O primeiro passo no desenvolvimento deste trabalho foi a preparação de uma solução precursora que pudesse ser aspergida na chama piloto. Para o desenvolvimento desta solução foi necessário que ela cumprisse as seguintes exigências:

- conter os íons necessários para a formação de ZnO e Ag como produto final;
- ser passível de atomização;
- que a combustão ocorresse na chama;
- ser de fácil preparação e de baixo custo;
- ser livre de precipitados que pudessem interromper o fluxo no sistema de atomização.

Os reagentes escolhidos para a preparação da solução precursora, bem como sua função, estão listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados na solução precursora e sua função principal.

SUBSTÂNCIAS	FUNÇÃO
Nitrato de Zinco	Fornecer o cátion principal
Nitrato de Prata	Fornecer o cátion dopante
Uréia	Combustível
Álcool etílico	Solvente principal da solução
Água	Solvente secundário da solução

O sal precursor fornecedor de cátions, foi o nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) fornecido pela Synth®. A concentração de sal precursor principal foi de 0,5 M para que se evitasse a presença de precipitados

na solução, que poderiam interromper o fluxo no sistema de atomização.

O combustível (uréia) foi adicionado a solução precursora durante sua preparação, pois o nitrato de zinco é um reagente oxidante, sendo necessário empregar um combustível como agente redutor.

Aruna e Mukasyan (2009) mencionam que a uréia e a glicina são os mais atrativos e populares combustíveis para a produção de pós cerâmicos com estequiometria precisamente controlada, quando utilizada a técnica de combustão por solução.

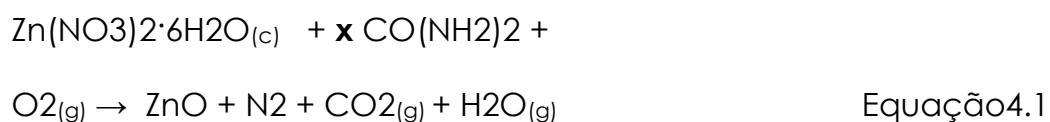
O combustível utilizado neste trabalho foi a uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), já utilizado em trabalhos anteriores e por considerado um agente complexante fraco (LENKA *et al.*, 2008). Além disto, a uréia apresenta um baixo custo e simultaneamente é fonte de energia (ZHENG e WU, 2009). Soma-se o ainda o fato de que a decomposição e combustão da uréia na região da chama fornecem calor adicional às partículas, que combinado com a larga evolução de volume de gases, contribui para a formação de nanopartículas (PURWANTO *et al.*, 2008). Terashi *et al.* (2008) mencionam que a adição de uréia na solução precursora durante o processo de *spray* pirólise assistida por chama é um fator essencial na formação das nanopartículas, onde a ausência desta leva a formação de partículas submicrométricas.

O álcool etílico foi utilizado como solvente geral da solução e como combustível. Entretanto, sua utilização também se deveu ao fato do mesmo ser inflamável na chama piloto e, deste modo, poderia fornecer mais energia para as reações químicas. Além disso, a solução contendo álcool etílico foi passível de atomização.

A quantidade em gramas relativa a cada composto na solução precursora foi calculada de acordo com a valência total dos reagentes oxidantes e redutores.

Lenka *et al.* (2008) mencionam que, considerando a reação de combustão, a razão entre o combustível e o oxidante é fixada de tal modo que a valência total dos agentes redutores seja igual a valência total dos oxidantes. Nesta situação, a reação será considerada estequiométrica.

A equação 4.1 mostra o cálculo da estequiometria entre os reagentes utilizados na solução precursora, onde **x** foi determinado para que a solução precursora fosse estequiométrica.



Após a consideração dos fatores já relatados, foi feita a preparação da solução precursora para síntese de ZnO estequiométrico com volume total de 250 ml, valor escolhido para facilitar a comparação com trabalhos anteriores e mantido como padrão.

A preparação foi feita da seguinte forma: a) primeiramente foram pesadas 37,19 g de nitrato de zinco (equivalente a 0,5 M), b) adição de 100 mL de álcool etílico e aquecimento em placa aquecedora até a temperatura de 70°C para dissolver o sal precursor, c) adição de 12,51 g de uréia. Após a preparação inicial da solução precursora, ocorreu a adição do metal de transição com o intuito de posteriormente dopar o ZnO. Assim, foram adicionados 0,372 g de nitrato de prata (AgNO_3) em 100 ml de água deionizada. Esta quantidade foi calculada para ter uma relação de 1% em peso com o nitrato de zinco e então adicionada a solução estequiométrica.

Por fim, a solução foi completada com álcool etílico, levando a uma solução total de 250 ml.

4.2 Equipamento de aspersão de solução na chama

O equipamento utilizado para a aspersão de uma solução em chama foi desenvolvido em laboratório com aparatos simples e de baixo custo. Este é basicamente formado por três componentes principais: o sistema atomizador, o conjunto de chamas (piloto e principal) e por fim o sistema de coleta de pós como mostrado na Figura 4.2.

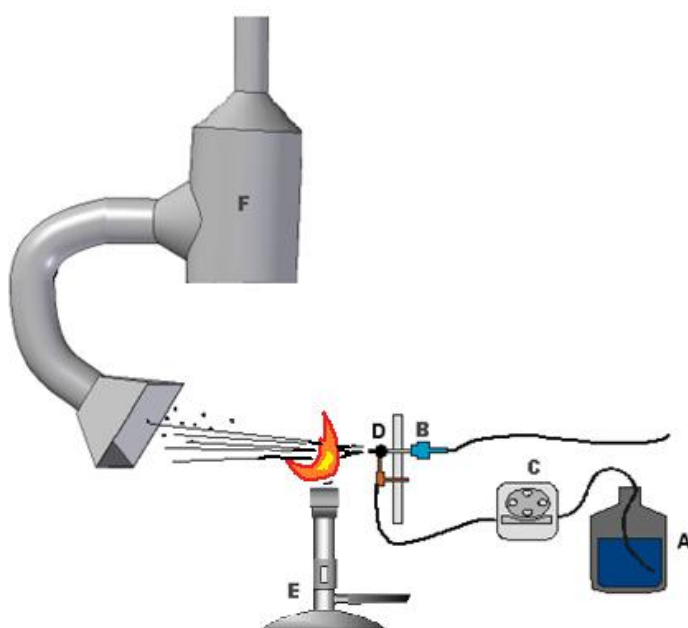


Figura 4.2. Diagrama esquemático do aparato empregado na obtenção do ZnO dopado com Ag. A) Solução precursora; B) Entrada de ar comprimido; C) Bomba peristáltica; D) Bico Atomizador; E) Chama piloto; F) sistema de captura.

4.2.1 Sistema atomizador

O sistema atomizador foi elaborado com o objetivo de ser um processo rápido e de baixo custo para a produção de um pó de ZnO/Ag. Ele emprega um dispositivo com uma câmara que mistura os

dois fluidos e os dirige para uma agulha que atua como bico atomizador, conforme apresenta a Figura 4.3.

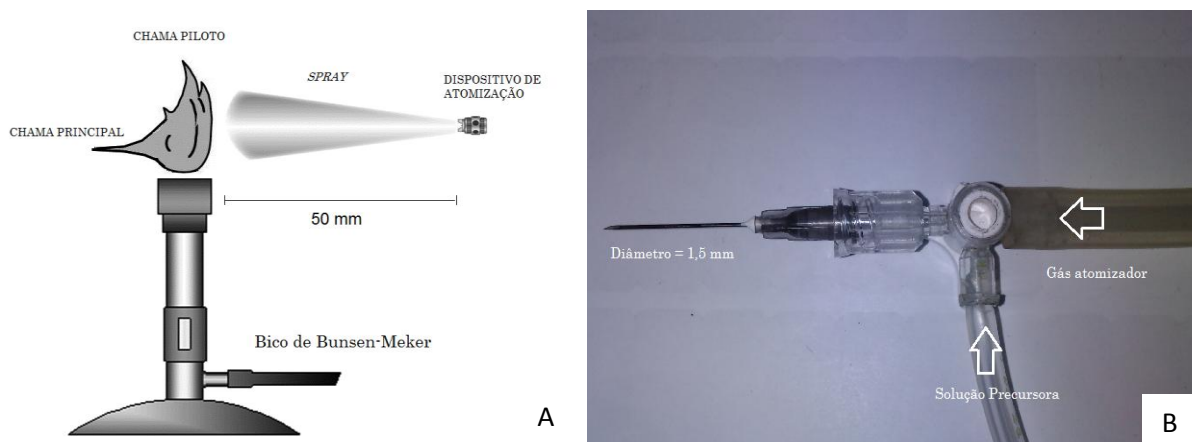


Figura 4.3. Em A está representado a atomização da solução precursora e em B o sistema atomizador composto por uma câmara misturadora e uma agulha por onde é forçada a solução, formando um *spray* que intercepta a chama piloto.

Durante o processo de atomização, através da mangueira menor passa a solução precursora que é dirigida até a câmara de mistura onde o gás atomizador (ar comprimido em uma vazão de 2 L/min e pressão de 4 atm) flui através da agulha maior (diâmetro interno de 1,5 mm). Assim gera um aerossol que é conduzido pelo fluxo de ar comprimido, até a chama piloto.

Uma vez que os parâmetros de atomização no bico atomizador (pressão do gás e fluxo da solução precursora) bem como o solvente da solução precursora foram mantidos constantes durante o ensaio, acredita-se que não ocorreu influência sobre o tamanho de gota. O controle do fluxo da solução precursora que chega até o sistema atomizador foi realizado por uma bomba peristáltica (COLE-PARMER INSTRUMENT COMPANY modelo Masterflex L/S) com um fluxo constante de 2,5 ml/min.

4.2.1.1 Parâmetros operacionais

Os parâmetros do equipamento utilizado para a síntese do pó ZnO/Ag estão descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2. Parâmetros fixados durante a obtenção de ZnO/Ag.

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

4.2.1.2 Chama piloto e principal

Um dos aparatos mais importantes no processo é a chama. No processo descrito neste trabalho, duas chamas foram obtidas. A primeira é a chama piloto, que emprega um bico de Bunsen-Meker, tendo o gás liquefeito de petróleo (GLP) como combustível e oxigênio do ar atmosférico como comburente. A Figura 4.4 apresenta a chama piloto. O controle da vazão de GLP que chega até o queimador foi feito visualmente, de modo a manter os parâmetros da chama constantes.

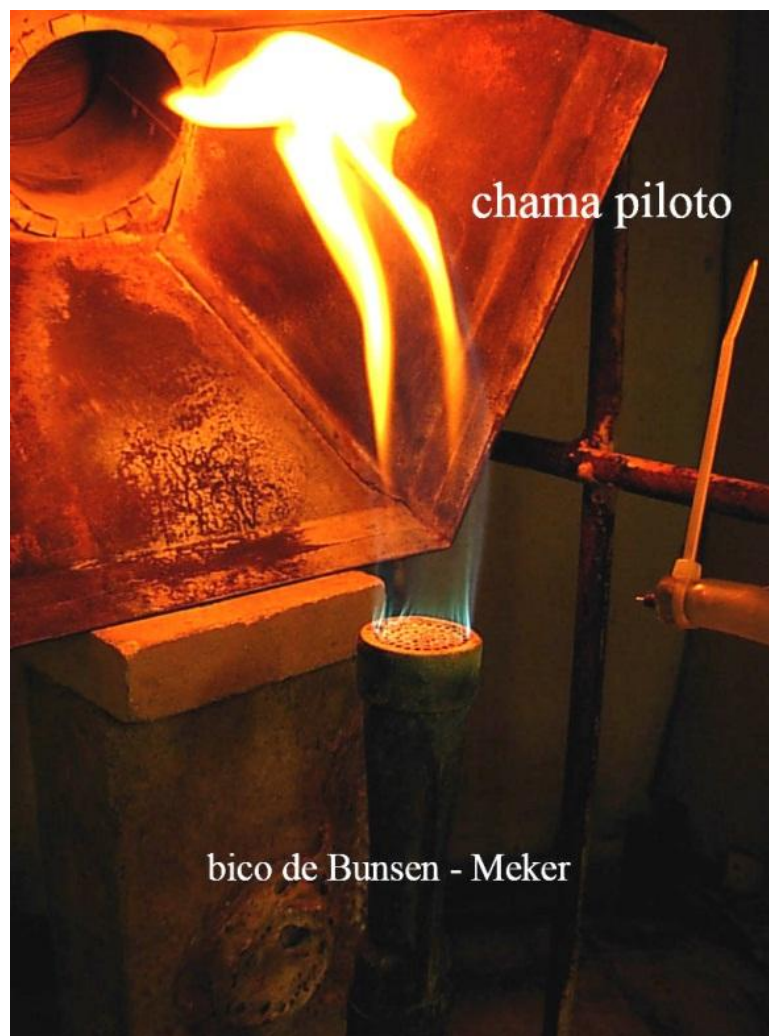


Figura 4.4. Bico de Bunsen-Meker utilizado como chama piloto.

O GLP propriamente dito, distribuído em larga escala, é composto por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos (propano, n-butano e iso-butano) e olefínicos (propeno, n-buteno e iso-buteno), nas mais variadas proporções. Pode ocorrer também a presença de traços de etano, eteno, iso-pentano e butadieno-1,3. Existem quatro tipos de GLP comercializados no Brasil:

O GLP utilizado neste trabalho foi o Propano-butano. A chama principal foi formada quando a solução precursora, atomizada, interceptava a chama piloto. Como a solução precursora foi diluída em álcool etílico, a sua combustão ocorre quando em contato com a chama piloto, conforme apresenta a Figura 4.5. Isto provoca a

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

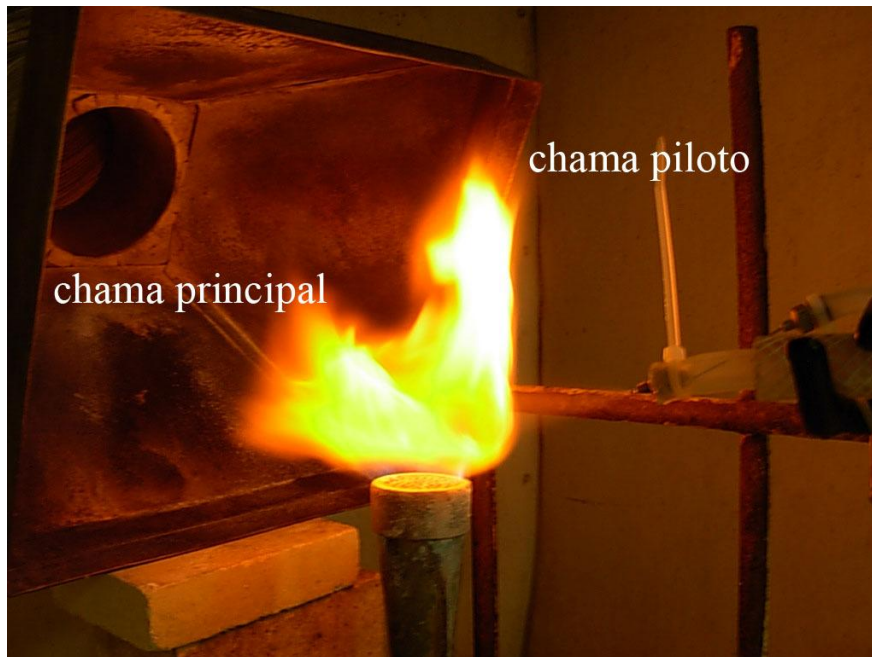


Figura 4.5. Formação da chama principal devido à combustão da solução precursora na chama piloto.

4.2.1.3 Sistema de coleta de pós

O sistema de coleta de pós consiste basicamente de uma câmara onde uma tela metálica de malha 500 ABNT (25 μm) é acoplada transversalmente, conforme indicado pela linha vermelha tracejada na Figura 4.6.

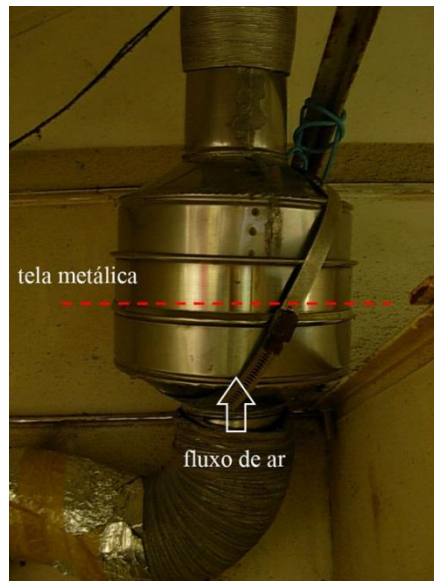


Figura 4.6. Sistema de coleta de pós que emprega uma tela metálica.

Uma coifa capta as partículas que deixam a chama principal e as conduz até o sistema de coleta de pós, através de uma tubulação de alumínio. Como o fluxo de ar passa pela tela metálica, ocorre a retenção do pó na própria tela. Quando ocorre a saturação da tela com as partículas (Figura 4.7), o equipamento é interrompido para a coleta do pó aglomerado obtido.

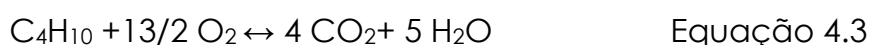


Figura 4.7. Tela metálica saturada com o pó de ZnO.

4.3 Tratamento térmico

As reações na fase gasosa entre os gases precursores normalmente resultam em um número de espécies, como radicais, intermediários e o produto final.

Além disto, deve-se considerar o uso de propano e butano na chama piloto, que têm como produto de combustão CO_2 e água, conforme apresentam as Equações 4.2 e 4.3. Isto pode contribuir significativamente para o aumento do CO_2 disponível no ambiente do processo, levando a uma possível incorporação de carbonato nos pós.



Assim, o pó de óxido de zinco dopado obtido neste trabalho pelo processo de aspersão de solução em chama foi calcinado para remover qualquer subproduto das reações químicas ou combustão incompleta que ainda possa estar presente e prejudicar o desempenho durante a fotocatalise.

Para tratar termicamente o pó de ZnO, foi utilizado um forno elétrico do tipo mufla (modelo SANCHIS). A calcinação foi feita na temperatura de 600°C com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min.}$, e 2 horas de patamar, de acordo com os resultados obtidos pela análise termogravimétrica.

4.4 Caracterização tecnológica do pó obtido

4.4.1 Análise termogravimétrica e termodiferencial

As análises térmicas tiveram um importante papel, visto que pode ter ocorrido a combustão incompleta da solução na chama ou presença de algum material indesejado nos pós de ZnO. As análises termogravimétricas e termodiferenciais foram realizadas em um equipamento Mettler (ATG/ATD A851e), utilizando uma atmosfera de ar sintético e com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a

temperatura de 1000°C, tendo alumina como material de referência.

4.4.2 Análise das fases cristalinas

O pó obtido a partir da aspersão da solução precursora na chama foi avaliado em relação às fases cristalinas presentes. Para tal, a técnica de difração de raios-X (DRX) foi empregada como método de análise, utilizando um difratômetro PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite e um ânodo rotativo de cobre, operando a 40 KV e 40 mA. A análise foi realizada em uma faixa 2θ de 5 – 75°, com passo de 0,05° por 1 s. A análise foi feita usando a radiação Cu Ka.

4.4.3 Análise microestrutural

A microestrutura dos pós de óxido de zinco dopados com prata foi observada com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento Jeol (modelo JSM 5800). Antes das observações, foi necessário recobrir as amostras com uma fina camada de carbono, tornando as amostras condutivas.

Ao microscópio eletrônico de varredura de alto vácuo está acoplado com sistema para micro-análise química por Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS). A microssonda EDS permite uma análise complementar e semi-quantitativa da composição elementar do material. Para tal, foi necessário sempre calibrar o equipamento e utilizar padrões.

4.4.4 Área superficial específica

É esperado que a atividade fotocatalítica seja proporcional à área superficial específica. Assim, neste trabalho foi importante a medida da área superficial específica do pó de ZnO/Ag, através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), com o auxílio de um equipamento *Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System*. Antes da análise a amostra foi mantida na temperatura de 300 °C durante 3 horas para remoção de umidade.

4.4.5 Tamanho de cristalito

Utilizou-se a análise de difração de raios X (DRX), realizada para identificação das fases cristalográficas, para se determinar o tamanho dos cristalitos.

A largura integral dos picos, denominada β , foi determinada através do software *WinFit* (versão 1.2.1). O software elimina a contribuição devido ao α_2 no momento do *fitting*, utilizando a posição e o formato da componente α_1 para realizar os cálculos da posição e intensidade do α_2 . Para cada amostra, os picos analisados foram plotados como $(\beta \cos \theta)$ versus $\sin \theta$. Quando plotados desta forma, todos os pontos localizam-se ao longo de uma reta, sendo que a inclinação desta reta fornece informações sobre a distorção de rede (EKSTRÖM *et al.*, 1985). O coeficiente linear desta reta com o eixo $(\beta \cos \theta)$ fornece a medida do tamanho de cristalito.

Como padrão de linha pura (material que não apresenta contribuição para o alargamento dos picos de difração devido ao pequeno tamanho de cristalito e microdeformação de rede) foi empregada uma amostra de silício de alta pureza, calibrado de forma a obter o mesmo alargamento de pico do padrão LaB₆ do NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Foram obtidos picos extremamente estreitos e bem definidos para estas amostras.

4.5 Aparato para determinação da atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica do pó de ZnO/Ag foi avaliada através do processo de degradação de uma solução padrão em um reator fotoquímico, conforme apresenta a Figura 20. Basicamente, o reator compreende dois semi-cilindros de alumínio (A) que contém 6 lâmpadas UV-A (Xelux F8T5/BLB - *black light*) de 8 W dispostas na parte interna destes semi-cilindros com superfície interna refletora.

O recipiente da reação consiste de um frasco de quartzo Drechsel com um septo de borracha que facilita a retirada de amostra da solução. Água foi continuamente bombeada através da parte externa do frasco que continha a solução (B) para manter a temperatura do ensaio fixa em 30°C. A solução contendo o ZnO/Ag e o composto a ser degradado foi continuamente agitada por um fluxo de ar comprimido (C) e por uma placa de agitação magnética (D).

Assim, para a avaliação da atividade fotocatalítica do pó foi utilizado um corante (alaranjado de metila) onde a sua descoloração foi observada através da espectroscopia UV-Vis. Esta solução padrão foi preparada com 125 mL de água deionizada e 20 ppm do corante onde foram adicionados 50 mg do pó de ZnO/Ag. Com o auxílio de um ultra-som (Cole-Parmer CP-750) foi feita a homogeneização da mistura, em uma câmara escura durante um período de 15 minutos, para melhorar a dispersão do material e adsorção inicial do corante na superfície do catalisador. Antes do início do ensaio, foi retirada uma amostra (aproximadamente 4 mL) que foi definida como amostra inicial, sendo então a mistura transferida para o reator fotoquímico.

Após o início do ensaio, com o sistema de iluminação UVA ligado, foram coletadas amostras em intervalos de tempo (5 minutos) e volume (4 mL) (Figura 4.8). Para tal, foi utilizada uma seringa com um filtro (0,2 µm) para remover as partículas fotocatalíticas antes das medidas de fotocatalise. As amostras foram colocadas em cuvetas de polimetilmetacrilato (PMMA) com caminho ótico de 10 mm para posterior análise por espectrofotometria.

Após o final do ensaio de fotocatalise, a transmitância das amostras foi medida com o auxílio de um espectrofotômetro (Biospectro) operando na faixa de 465 nm. O resultado do ensaio para o pó de ZnO/Ag foi plotado em uma curva de transmitância (%) em função do tempo (minutos).

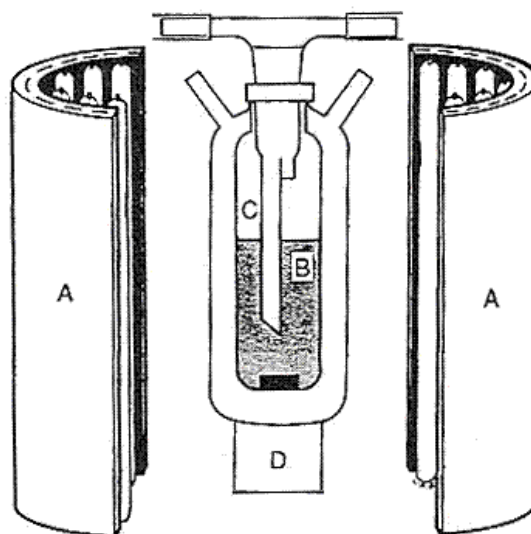


Figura 4.8. Esquema do reator utilizado para avaliar a atividade fotocatalítica dos pós de óxido de zinco, sendo: A- conjunto de suporte das lâmpadas, B- frasco reator, C- borbulhador de ar, D- agitador magnético.

4.5.1 Escolha do corante a ser utilizado na fotocatalise

Para avaliar a atividade fotocatalítica do pó de óxido de zinco com prata foi escolhido o corante alaranjado de metila (Sigma-Aldrich), para ser degradado durante o ensaio, para que fosse possível fazer comparações com trabalhos prévios e por apresentar melhor desempenho durante os ensaios. Sua estrutura química é apresentada na Figura 4.9.

Como referência para a atividade fotocatalítica do pó foi utilizado o composto P25 (TiO₂) fornecido pela Degussa.

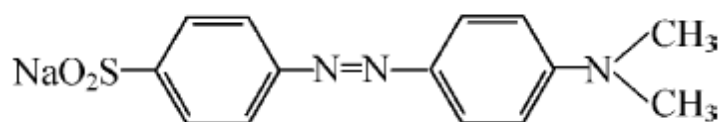


Figura 4.9. Estrutura química do composto alaranjado de metila.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Análise termogravimétrica e termodiferencial

A análise térmica (ATG e ATD) foi utilizada com o intuito de estimar as condições ideais de tratamento térmico para eliminação qualquer subproduto das reações químicas ou combustão incompleta que ainda possa estar presente e prejudicar o desempenho durante a fotocatalise. A Figura 5.1 apresenta o resultado da análise térmica do pó de ZnO/Ag obtidos logo após a síntese por aspensão de um solução em chama.

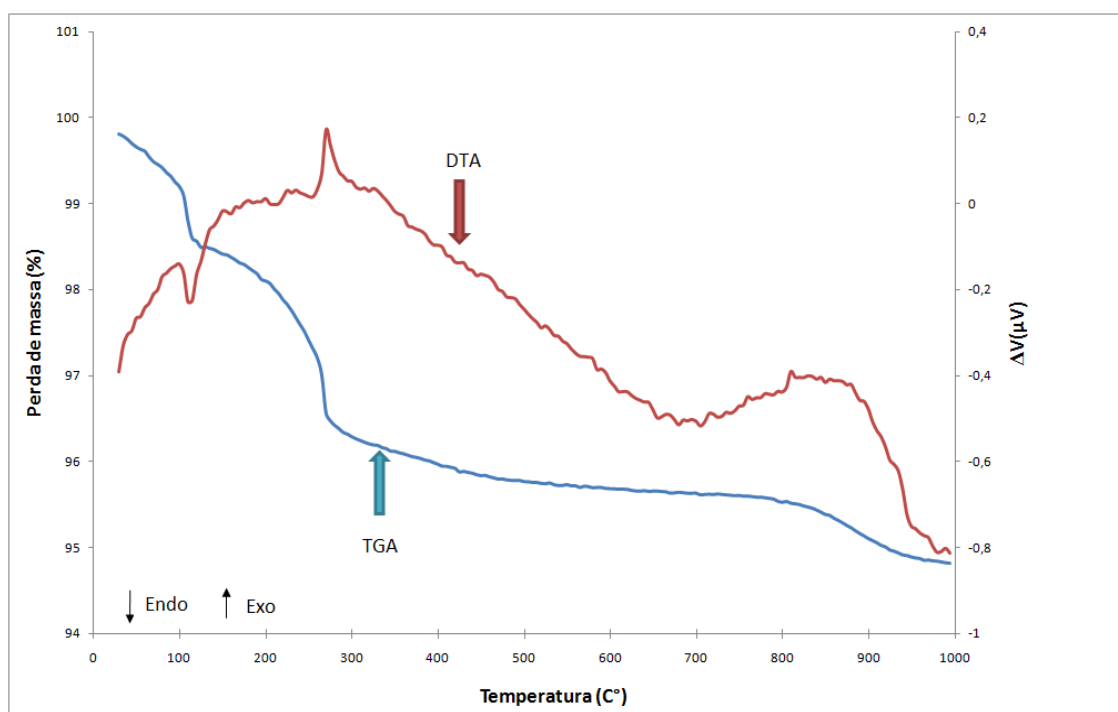


Figura 5.1. Análise térmica (gravimétrica e diferencial) do pó de ZnO/Ag obtido aspensão de uma solução em chama.

Até aproximadamente 250°C, observam-se duas perdas de massa significativas, em conjunto com dois picos intensos, em 100°C e 270°C, na curva da ATD. Estes picos podem estar relacionados a uma possível umidade residual e a possíveis subprodutos das reações químicas ou combustão incompleta.

Acima de 850°C observa-se uma nova perda de massa, podendo

estar relacionada ao agente dopante (Prata).

5.2 Análise de fases cristalina

A análise de difração de raios X do pó após a calcinação indicou a presença de wurtzita (JCPDS # 36-1451) e prata (JCPDS # 03-065-2871), conforme apresenta a Figura 5.2. O difratograma também revelou a presença de uma contaminação por cálcio, provavelmente porque o aparato utilizado para síntese de ZnO/Ag também foi utilizado para pós contendo cálcio.

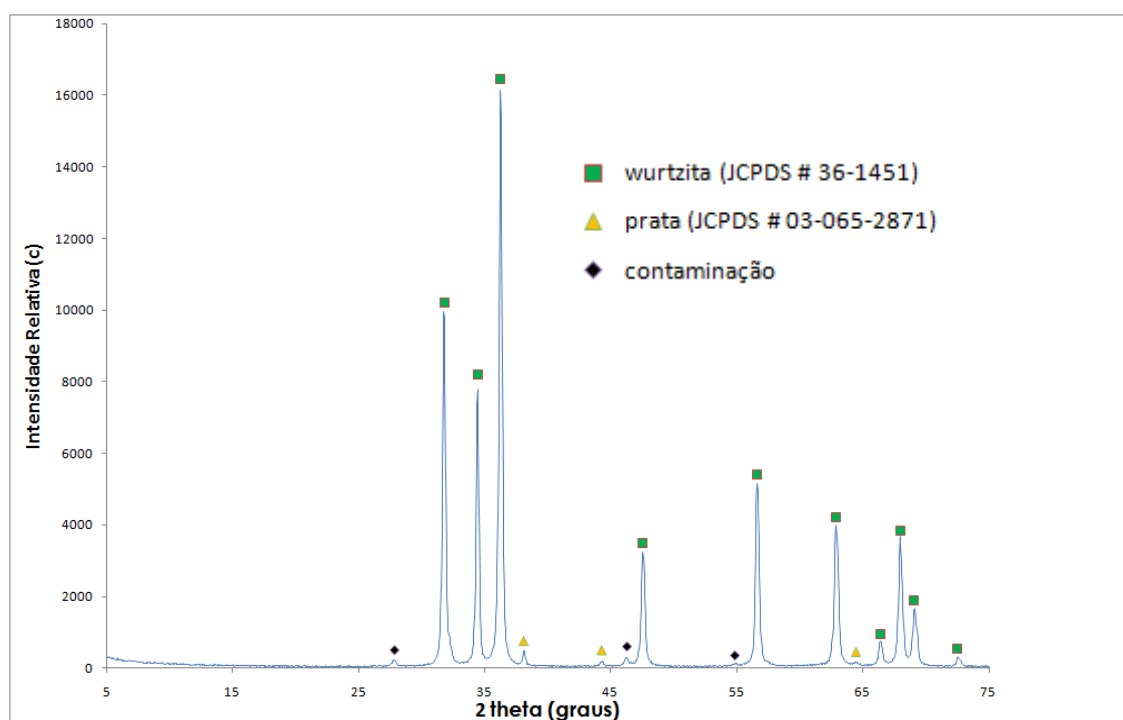


Figura 5.2. Análise por difração de raios X(DRX) do pó de ZnO/Ag calcinado, identificando as fases wurtzita (JCPDS # 36-1451), prata (JCPDS # 03-065-2871), e uma possível contaminação de cálcio.

5.3 Medidas de tamanho de cristalito

O tamanho de cristalito foi calculado após um devido *fitting* conforme apresentado na Figura 5.3. A partir dos dados obtidos por esse ajuste matemático, foi possível determinar que os cristalitos do pó de

ZnO/Ag apresentaram um tamanho de cristalito da ordem de 23 nm.

A deformação na rede cristalina calculada para o pó de ZnO/Ag investigado revelou um baixo índice de distorção de rede (média de $3,00 \times 10^{-3}$) para o pico analisado (teta aproximadamente = 36°). Esse nível de distorção foi desconsiderado no cálculo do tamanho de cristalito.

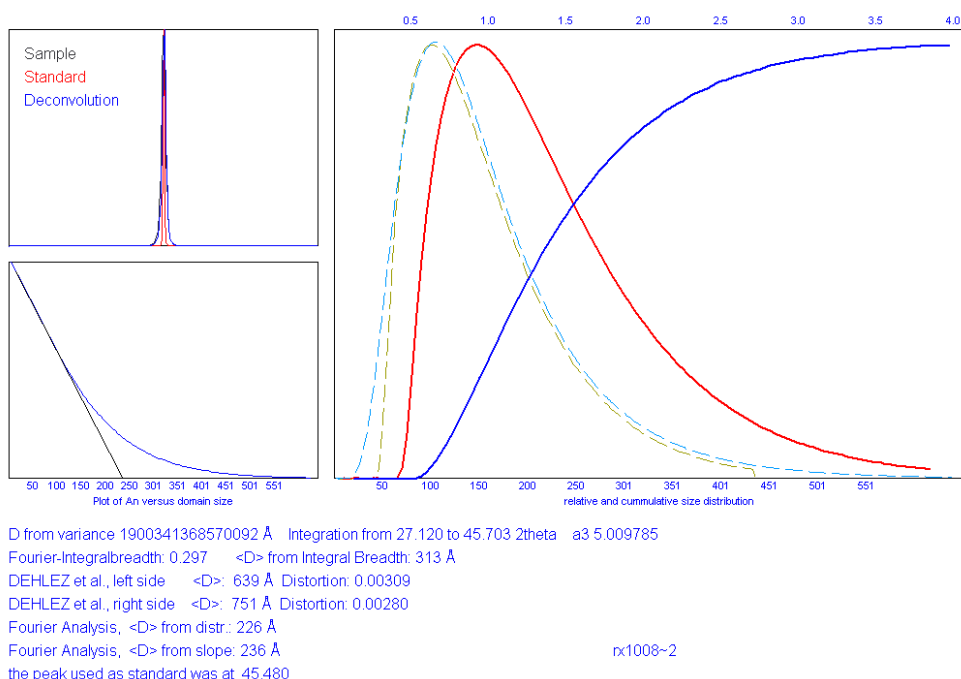


Figura 5.3. Análise por *fitting* do pico relativo a aproximadamente 36° da difração de raios x.

5.4 Análise microestrutural

A morfologia do pó de ZnO/Ag após o tratamento térmico a 600°C por 2 horas obtida por MEV é apresentada nas Figura 5.4.

Pode se observar nas micrografias obtidas por MEV que o pó de ZnO/Ag obtido após a calcinação é composto inicialmente de aglomerados, sendo que estes por sua vez é composto por agregados de partículas finas.

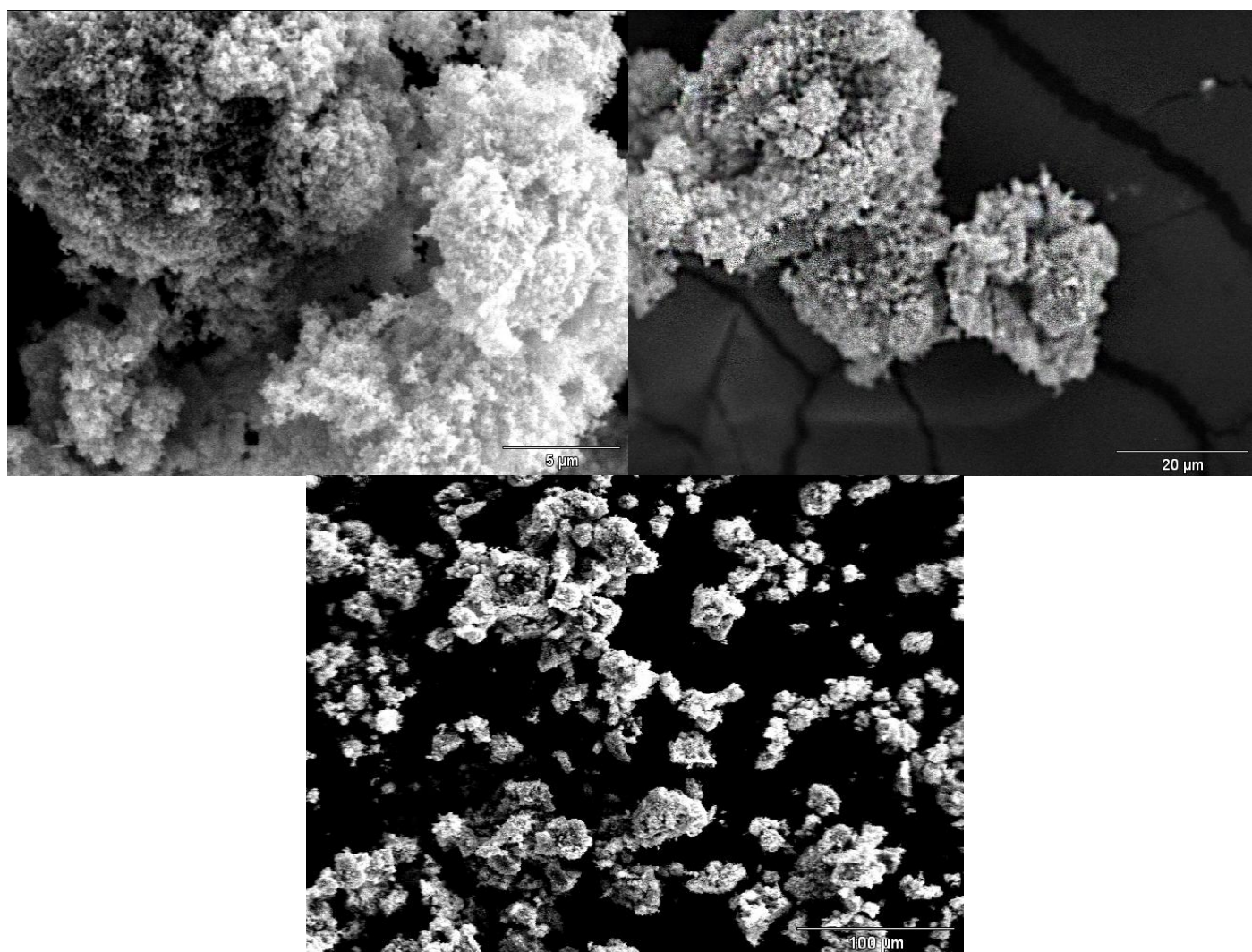


Figura 5.4. Micrografias obtidas por MEV do pó de ZnO/Ag após a calcinação em 600°C por 2 horas, mostrando partículas agregadas e aglomeradas.

A aglomeração refere-se à adesão de partículas que ocorrem devido às forças de atração de van der Waals, as quais são significativamente maiores em nanopartículas (FAN, 1991).

Normalmente, uma massa aglomerada pode ser desaglomerada por meio de uma dispersão em um meio líquido. Já a agregação, por outro lado, refere-se a partículas que sinterizam incipientemente, tornando difícil a quebra da massa agregada em partículas primárias.

A síntese contínua por combustão de solução por ser um processo rápido reduz a possibilidade de sinterização prematura localizada entre as partículas primárias, porém não necessariamente o elimina, como no caso da síntese por combustão do pó de ZnO/Ag. O fenômeno fundamental de agregação envolvido com os nanocristais pode ser atribuído ao crescimento por coalescimento dos núcleos, fazendo com que as partículas resultantes se agreguem através de um processo típico de sinterização, isto é, de redução de área superficial, na direção de um estado de menor energia livre, pela redução de interfaces com o meio (TONIOLO, 2004).

Partículas finas, particularmente na escala nanométrica, possuem grandes áreas superficiais e frequentemente, na tentativa de minimizar a superfície total ou a energia de interface do sistema, aglomeram formando partículas secundárias (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996).

A formação de agregados e o crescimento de partículas acontecem, substancialmente, em dois momentos. O primeiro é no caminho percorrido pelos pós após a combustão até o sistema de captação e durante a permanência neste. As partículas atomizadas, em sua maioria de forma esféricas, vão aumentando seu diâmetro com a incorporação de finos gerados no processo. Isto também é observado no sistema de coleta do pó, onde ocorre o choque entre as partículas já residentes e as que estão chegando. O segundo momento é na calcinação do ZnO/Ag como sintetizado, onde a energia dada ao sistema ajuda a gerar agregados de forte ligação (PRATSINIS, 1997).

5.5 Área superficial específica

O resultado da análise por BET indicou que o pó obtido após a calcinação apresentou uma área superficial específica no valor de 5,582 m²/g. Porém, conforme apresentado nas micrografias obtidas por MEV, este resultado baixo condiz com partículas agregadas.

5.6 Análise microestrutural com espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)

A análise por microsonda EDS foi realizada para identificar os elementos presentes na amostra do pó de ZnO/Ag. A Figura 5.5 mostra a análise por microsonda EDS da região identificada na micrografia eletrônica de varredura do pó de ZnO/Ag calcinado a 600°C.

Nos quatro pontos analisados foram identificados os elementos zinco e prata, provenientes dos sais precursores utilizados.

O resultado da análise por EDS comprova a presença da prata no óxido de zinco. Através desta análise também foi possível determinar a razão de zinco e prata na amostra.

A razão molar de Zn/Ag encontrada foi de aproximadamente 99:1 conforme indicado na Tabela 5.1. Esta razão corresponde à razão inicialmente calculada para solução precursora.

A análise por EDS permite supor que o objetivo do trabalho, de se obter ZnO modificado com prata, foi alcançado.

Porém quando analisada em conjunto com a difração de raios X, na qual foram identificadas fases separadas de óxido de zinco e prata, pode-se inferir que o ZnO não foi dopado uma vez que a prata aparece como fase separada e não modificando a estrutura cristalina.

Acredita-se que ocorreu a formação de um composto fotocatalisador heterogêneo com depósitos de prata metálica com valência zero na superfície das partículas de ZnO, conforme descrito por outros autores (GEORGEKUTTY, 2008; ZHENG, 2007).

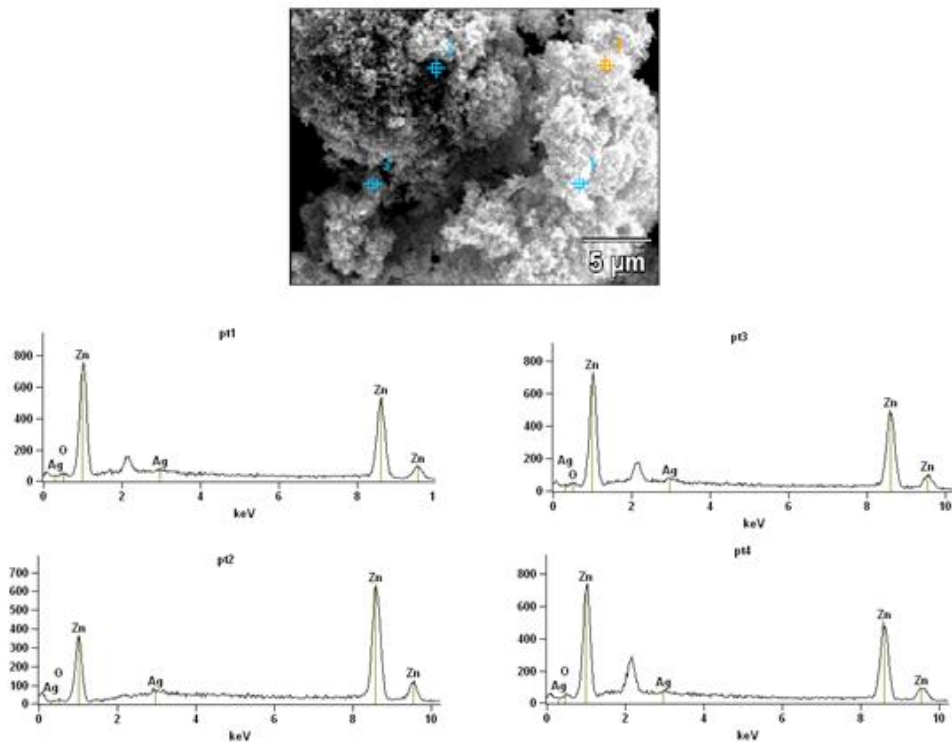


Figura 5.5. Análise com microsonda EDS das regiões identificadas na micrografia de microscopia eletrônica de varredura referente à amostra de ZnO/Ag calcinada a 600°C (Aumento: 5000x).

Tabela 5.1. Relação Zn/Ag dos pontos analisados por EDS, da amostra de ZnO/Ag calcinada a 600°C.

	Zn	Ag
<i>l(2)_pt1</i>	98.8	1.2
<i>l(2)_pt2</i>	98.9	1.1
<i>l(2)_pt3</i>	97.6	2.4
<i>l(2)_pt4</i>	98.5	1.5

5.7 Atividade Fotocatalítica

A degradação fotocatalítica do alaranjado de metila (AM) pelas nanopartículas de ZnO/Ag e pelo produto comercial Aeroxide® TiO₂ P25 é apresentada na Figura 5.6.

Observa-se que as nanopartículas de ZnO/Ag apresentaram uma atividade fotocatalítica satisfatória, onde o corante AM foi completamente degradado após 45 min de exposição a UV-A. A análise fotocatalítica apresentada na Figura 5.6 também revela que o AM foi completamente degradado pelo composto P25 comercial após 35 min e que o ZnO preparado por aspersão de solução em chama conforme relatado por Trommer (2010) degradou 95% do AM após 60 min.

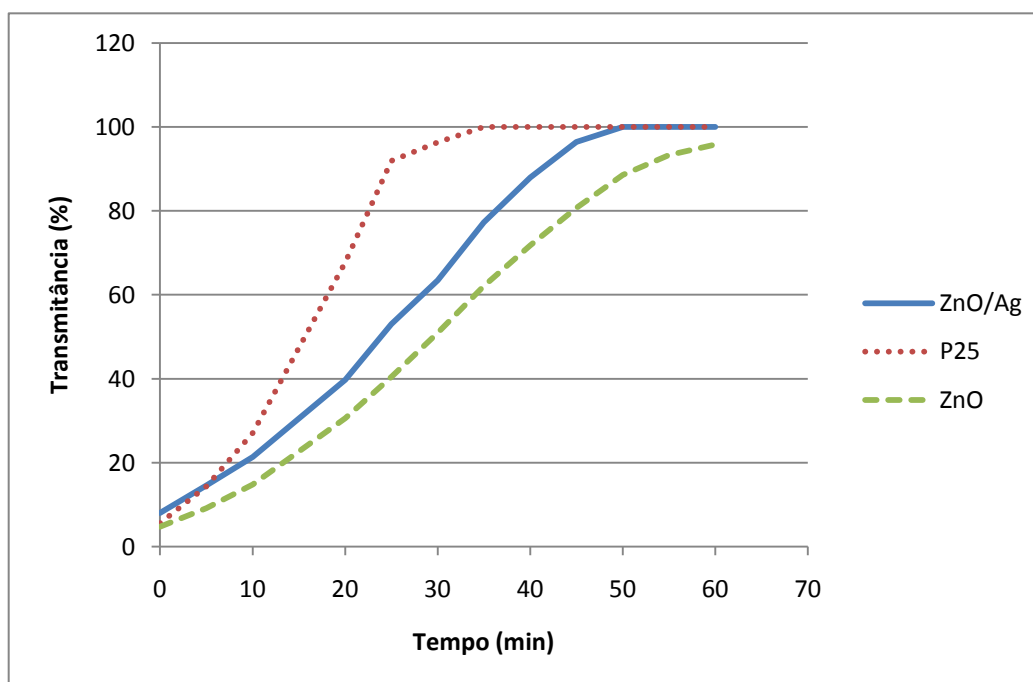


Figura 5.6. Transmitância das soluções com ZnO/Ag sintetizado por aspersão de solução em chama e calcinado a 600°C, do padrão P25 e do ZnO sintetizado por Trommer (2010), contendo alaranjado de metila.

A diferença nos resultados das propriedades fotocatalíticas entre o pó de ZnO/Ag e o produto comercial P25 pode ser atribuída a diferença na área superficial específica.

Como discutido anteriormente, o pó de ZnO/Ag produzido neste trabalho mostrou um tamanho de cristalito de 23 nm, o que é similar as partículas primárias do P25 que tinham tamanho de cristalito de 21 nm, de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante. Assim, isto pode não ser considerado como um fator diferencial entre os pós em relação a atividade fotocatalítica. Porém, o produto comercial P25 apresenta uma área superficial específica muito maior ($50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$) quando comparado ao pó de ZnO/Ag, devido ao fato de que este estava aglomerado e agregado.

É possível que o aumento da área superficial específica do pó de ZnO/Ag, através de um controle mais adequado dos parâmetros do processo, possibilite uma completa degradação da solução de AM em um tempo menor. Também é possível que um aumento na atividade fotocatalítica do pó de ZnO/Ag ocorra devido a mudanças na morfologia do pó de ZnO/Ag, quando alterados os parâmetros do processo (Trommer, 2010).

Além da diminuição de cristalito e do aumento na dispersão das nanopartículas agregadas é possível que o fato de o pó de ZnO/Ag ser uma heteroestrutura tenha afetado positivamente a atividade fotocatalítica do pó como descrito por Zheng (2007).

Zheng (2007) cita um modelo para a estrutura de banda conforme apresenta a Figura 5.7.

Quando o nanocatalizadores heteroestruturado de ZnO/Ag são dispersos em solução com poluentes orgânicos, os elétrons de superfície nas nanopartículas de Ag deverão eventualmente ser transferidos para o corante no escuro.

No entanto, quando estes catalisadores são irradiados por luz UV com fótons de energia igual ou maior do que o *band gap* do nanocristal de ZnO, elétrons (e^-) na banda de valência (BV) podem ser excitados para a BC com geração simultânea da mesma quantidade de buracos (h^+) na BV. Conforme apresentado na Figura 5.7, o nível de energia na base da BC é maior que o novo nível de energia de Fermi do ZnO/Ag heteroestruturado, assim os elétrons fotoexcitados podem ser transferidos do ZnO para a prata, impulsionados pela energia acima do potencial.

Deste modo os aceitadores eletrônicos como O_2 adsorvido, podem facilmente interceptar os elétrons fotoexcitados para produzir um radical ânion superóxido. Os buracos fotoinduzidos podem ser facilmente interceptados por OH^- para depois produzir radicais hidroxilas, que é um oxidante extremamente forte, para parcial ou completa mineralização de agentes químicos orgânicos.

Portanto pode-se dizer que a heteroestrutura do ZnO/Ag ajuda a melhorar a atividade fotocatalítica do pó.

Xie (2010) menciona que a utilização de proporções de 0,2% a 1% de Ag como modificante do ZnO causam aproximadamente o mesmo benefício na atividade fotocatalítica. Como neste trabalho foi utilizado 1% de Ag, talvez seja possível a diminuição da carga de agente modificador o que acarretaria em uma diminuição nos custos

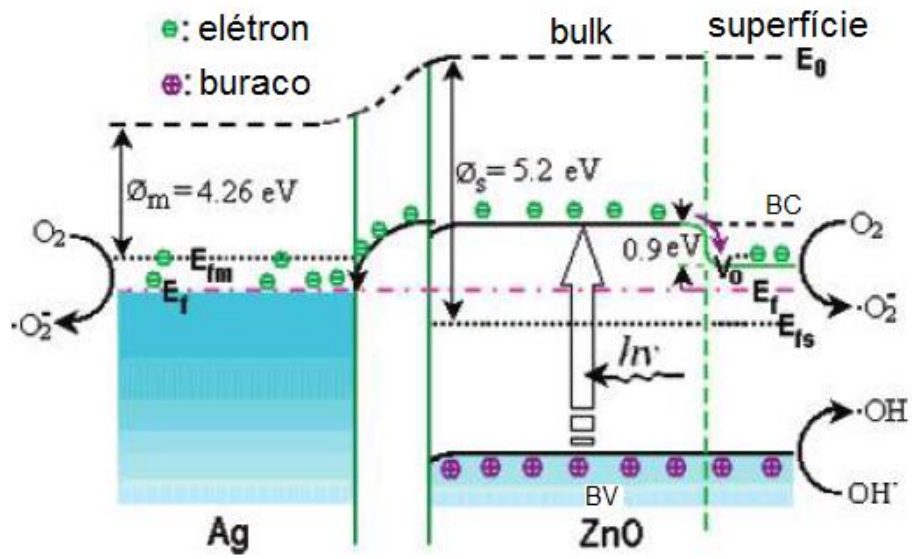


Figura 5.7. Estrutura de banda proposta e mecanismo fotocatalítico para pós de ZnO/Ag nanocristalinos heteroestruturados (Adaptado de ZHENG, 2007)

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos pelo trabalho investigativo desenvolvido permitem inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível obter-se um pó de ZnO nanocristalino modificado com prata, na forma de uma heteroestrutura, agregado e aglomerado utilizando a técnica de aspersão de solução em chama;

- Foi possível desenvolver uma solução precursora baseada nos precursores nitrato de zinco, nitrato de prata e uréia;

- Após o tratamento térmico a 600°C, as partículas de ZnO/Ag apresentaram tamanho de cristalito em torno de 23 nm;

- Pela análise por DRX, identificou-se o ZnO hexagonal com estrutura de zínica, prata metálica, e algum contaminante devido ao processo de síntese;

- As micrografias obtidas por MEV revelaram que o pó de ZnO/Ag apresenta-se composto de partículas primárias em estado agregado;

- As análises por EDS e DRX sugerem que o pó de ZnO/Ag esteja na forma de uma heteroestrutura;

- A área superficial específica do pó foi de 5,582 m²/g, provavelmente devido à agregação e aglomeração das partículas de ZnO/Ag;

- O pó de ZnO/Ag apresentou uma atividade fotocatalítica satisfatória, onde mais de 96% do AM foi degradado após 45 min.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho investigativo permite sugerir como temas para futuras pesquisas:

- Avaliar o uso de sais precursores alternativos como acetato de zinco e cloreto de prata na formulação da solução precursora para melhorar a dispersão e propriedades como a atividade fotocatalítica;

- Avaliar sob microscopia eletrônica de transmissão, a morfologia do pó de ZnO/Ag sintetizado por aspersão de solução em chama para confirmar o tamanho de cristalito;

- Avaliar a influência de diferentes quantidades de Ag sobre a morfologia e atividade fotocatalítica do pó de ZnO/Ag sintetizado por aspersão de solução em chama;

- Ajustar os parâmetros de síntese para a obtenção de um pó desagregado e desaglomerado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, A. K., Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por Eletrospinning: Caracterização de Propriedades e Atividade Fotocatalítica, **Tese de Doutorado**, PPGEM, 2008.

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

ARUNA, S.T.; MUKASYAN, A.S. Combustion synthesis and nanomaterials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. 2009.

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

BARROS, T.S.; BARROS, B.S.; COSTA, A.C.F.M.; GAMA L. Preparação de ZnO via reação de combustão utilizando diferentes condições de aquecimento. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu, PR.

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

BLOUNT, M. C.; FALCONER, J. L. Steady-state surface species during toluene photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental** 39 (2002) 39–50.

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

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

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

CAMPOS, L. C. Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor. Dissertação de mestrado em física, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2006.

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

EDELSTEIN A.S. e CAMMARATA R.C., Nanomaterials: synthesis, properties and applications, **Physics Publishing**, London, 1996.

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

EKSTRÖM, T.; CHATFIELD, C.; WRUSS, W.; MALY-SCHREIBER M.; The use of X-ray diffraction peak-broadening analysis to characterize ground Al₂O₃ powders. **Journal Materials Research**, v. 20, 1985, p. 1266-1274.

ELECHIGUERRA, J. L.; BURT, J. L.; MORONES, J. R.; BRAGADO, A. C.; GAO, X.; LARA, H. H.; YACAMAN, M. J. Interaction of silver nanoparticles with HIV-1. **Journal of Nanobiotechnology** , 3:6 (2005)

ESPINDOLA, J. S., Produção Fotocatalítica de Hidrogênio a partir de Soluções de Etanol em Água. **Dissertação de Mestrado**, PPGEQ, 2010.

FAN M., Ceramic and glasses, Engineered Materials Handbook, v. 4, ASM Inter., Mater. Info. Soc., 1991, p. 270.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature** 238 (1972), 37.

GEORGEKUTTY, R.; SEERY, M. K.; PILLAI, S. C. A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism. **J. Phys. Chem. C** 112 (2008) 13563–13570

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

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

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

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

<http://bio-quimica.blogspot.com/2008/07/curiosidades-nanopartculas-de-prata.html> acessado em novembro de 2010.

<http://www.happi.com/latinamerica/portuguese/spring032.htm> acessado em novembro de 2010.

<http://www.ipt.arc.nasa.gov/nanotechnology.html> acessado em novembro de 2010.

<http://www.safety.fsu.edu/lab-nano.html> acessado em novembro de 2010

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

JING, L.; XU, Z.; SUN, X.; SHANG, J.; CAI, W. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles, **Applied Surface Science**, v. 180, p. 308-314, 2001.

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

KANG, Y.C. *et al.* Direct synthesis of strontium titanate phosphor particles with high luminescence by flame spray pyrolysis. **Materials Research Bulletin**, v.37, p.263-269, 2002.

KIM, H. *et al.* Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices. **Thin Solid Films** 377-378 (2000) p.798-802.

LACAVAL, P.T. Combustão de Líquidos – Aplicações. I **Escola de combustão**, 2007.

LENKA, R.K.; MAHATA, T. SINHA, P.K. TYAGI, A.K. Combustion synthesis of gadolinia-doped ceria using glycine and urea fuels. **Journal of Alloys and Compounds** 466 (2008) 326–329.

LI, H. *et al.* Effects of In and Mg doping on properties of ZnO nanoparticles by flame spray synthesis. **Journal of Nanoparticle Research** (2009) 11:917–921.

LIQIANGA, J.; BAIQIB, W.; BAIFUA, X.; SHUDANA, L.; KEYINGA, S. ; WEIMINB, C.; HONGGANGA, F. Investigations on the surface modification of ZnO nanoparticle photocatalyst by depositing Pd. **Journal of Solid State Chemistry** 177 (2004) 4221–4227

LIU, J. *et al.* In-doped zinc oxide dodecagonal nanometer thick disks. **Materials Letters** 60 (2006) 2623–2626.

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

MARTINS, J. B. L.; SAMBRANO, J. R.; VASCONCELLOS, L. A. S.; LONGO, E.; TAFT, C. A. Análise teórica da interação de CO, CO₂ e NH₃ com ZnO, **Química Nova**, v. 27, p. 10-16, 2004.

MILLS, A., LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. 108 (1997) 1-35.

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

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

PRATSINIS, S.E. Nanotechnology: Overview of Aerosol Manufacture of Nanoparticles. <http://nanoparticles.org/primers/> acessado em novembro de 2010.

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

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

RODRIGUES, E. M.; GUIMARÃES, C. S. **Manual de Recursos Fisioterapêuticos**. Rio de Janeiro: Revinter, 1998.

RUDOLF, J. S. Spray Technology Reference Guide: Understanding Drop Size. **Spray Analysis and Research Services**, 2006.

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

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

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

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

SILVA, E. Z. Nanociência: a próxima grande idéia? REVISTA USP 2007-2008 <http://www.revistasusp.sibi.usp.br/pdf/revusp/n76/08.pdf> acessado em novembro de 2010.

SILVA, R. F. Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização. **Tese de doutorado**, Ribeirão Preto, São Paulo, 2002.

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

STROBEL, R.; BAIKER, A.; PRATSINIS, S. E. Aerosol flame synthesis of catalysts. **Advanced Powder Technol.** Vol. 17, No. 5, pp. 457–480 (2006)

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

TIAN, C.; LI, W.; PAN, K.; ZHANG, Q.; TIAN, G.; ZHOU, W.; FU, H. One pot synthesis of Ag nanoparticle modified ZnO microspheres in ethylene glycol medium and their enhanced photocatalytic performance. **Journal of Solid State Chemistry** 183 (2010) 2720–2725

TONIOLO J. C., Síntese de Pós de Alumina Nanocristalina por Combustão em Solução, Dissertação de Mestrado, PPGEM, 2004.

TOK, A.I.Y. *et al.* Flame spray synthesis of ZrO₂ nano-particles using liquid precursors. **Materials Science and Engineering B**, v.130, p.114-119, 2006.

TROMMER, R.M.; ALVES, A.K.; BERGMANN, C.P. Synthesis, characterization and photocatalytic property of flame sprayed zinc oxide nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds** 491 (2010) 296–300

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

ULRICH, G. D., **Combustion Science and Technology**, v. 4, p.47-54, 1971.ROTH, P. Particle synthesis in flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.31, p.1773-1788, 2007.

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

WANGA, L. S.; XIAOB, M.; HUANGA, X. J.; DANWUB, Y. Synthesis, characterization, and photocatalytic activities of titanate nanotubos surface-decorated by zinc oxide nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials** 161 (2009) 49–54

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

WANG, R.; XIN, J. H.; YANGB, Y.; LIUC, H.; XUC, L.; HUD, J. The characteristics and photocatalytic activities of silver doped ZnO nanocrystallites. **Applied Surface Science** 227 (2004) 312–317

XIE, W.; LI Y.; SUN W.; HUANG J.; XIE H.; ZHAO X. Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 216 (2010) 149–155

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

ZHANG, W.; QIAO, X.; CHENA, J. Synthesis of silver nanoparticles—Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion. **Materials Science and Engineering B** 142 (2007) 1–15

ZHENG, Y.; ZHENG, L.; ZHAN, Y.; LIN, X; ZHENG, Q.; E WEI, K. Ag/ZnO Heterostructure Nanocrystals: Synthesis, haracterization, and Photocatalysis . **Inorganic Chemistry** 46 (2007) 6980-6986.