Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Cristiana Perdigão Rezende

Preparação, Caracterização e Aplicação do ZnO para produção de radioisótopos de gálio

Belo Horizonte
2011

UFMG-ICEX/DQ. 877ª

T. 378ª

CRISTIANA PERDIGÃO REZENDE

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO ZnO PARA PRODUÇÃO DE RADIOISÓTOPOS DE GÁLIO

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

BELO HORIZONTE

2011

.

Rezende, Cristiana Perdigão
R467p Preparação, caracterização e aplicação do ZnO para
2011 produção de radioisótopos de gálio / Cristiana
T Perdigão Rezende. 2011.
xix, 149 f. : il.

Orientadora: Nelcy Della Santina Mohallem.
Coorientadora: Juliana Batista da Silva.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química – Teses 2. Óxido de zinco – Teses 3. Precipitação (Química) – Teses 4. Nanopartículas – Teses 5. Radioisótopos – Teses I. Mohallem, Nelcy Della Santina, Orientadora II. Silva, Juliana Batista da, Coorientadora III. Título.

CDU 043

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br

"Preparação, Caracterização e Aplicação do ZnO para Produção de Radioisótopos de Gálio"

Cristiana Perdigão Rezende

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Nelcy Della Santina Mohallem - Orientadora
UFMG

Dra. Juliana Batista da Silva - Co-Orientadora
CDTN

Profa. Sebastiana Luiza Bragança Lana
UEMG

Dra. Adriana Silva de Albuquerque
CDTN/CNEN

Prof. Tulio Matencio
UFMG

Profa. Vânya Márcia Duarte Pasa
UFMG

Belo Horizonte, 07 de dezembro de 2011.

Este trabalho foi desenvolvido sob orientação de Nelcy Della Santina Mohallem e co-orientação de Juliana Batista da Silva

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

- ✓ A Deus.
- ✓ À Nelcy, pela orientação neste trabalho, pelas sugestões, correções e compreensão.
- ✓ À Juliana, pela co-orientação, pela convivência, incentivo, pelos ensinamentos e pela colaboração na irradiação das pastilhas.
- ✓ Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN) e todos os funcionários que deram suporte a este trabalho.
- ✓ Ao Daniel Andrada Maria (CDTN) pelas medidas de FTIR.
- ✓ Ao Walter de Brito, Zilmar Lima, Iraci Teodoro (CDTN) pelas análises de difração de raios x.
- ✓ À Sirlaine Diniz e equipe (CDTN) pelas análises de TG -DTA.
- ✓ Ao Pio (Moacir Moreira Pio - CDTN) pela prensagem de incontáveis pastilhas.
- ✓ Ao Geraldo Vieira ("Seu Geraldinho" – CDTN) pela alegria e disposição constante para ajudar.
- ✓ Às funcionárias da biblioteca do CDTN, Virgínia, Lenira e Nívia.
- ✓ Á Thais Las Casas, aluna de iniciação científica, pelo apoio.
- ✓ Ao Breno, Miquita, Cléberson e todos do Centro de Microscopia da UFMG pelas inúmeras imagens de MEV.
- ✓ Ao Departamento de Química pela oportunidade de desenvolver este trabalho.
- ✓ Aos amigos Cristina, Lilian, Thiago, Marcelo, Héllen, Fernando e todos do laboratório de materiais nanoestruturados da UFMG, pela amizade e apoio, especialmente ao Matheus de Queiroz pelo constante auxílio na realização de várias medidas;

- ✓ Às funcionárias do Departamento de Química, Paulette, Lílian e Kátia pela disponibilidade e atenção.
- ✓ Aos funcionários da biblioteca do Departamento de Química.
- ✓ A todos os funcionários do LRM – LANAGRO/MG pela amizade, apoio e liberação para realização deste trabalho.
- ✓ À minha família, em especial, meu pai, pelo apoio e incentivo constante; minha mãe, pela paciência nos momentos nervosos; minhas irmãs, Fabrícia e Daniela, pela presença e aos meus sobrinhos, Rafael e Mateus pela alegria e descontração.
- ✓ Ao meu amor, Ton, pela paciência, presença e força nos momentos difíceis.
- ✓ Ao meu novo amor, Lucas, que vai chegar em breve.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1

1.1 ÓXIDO DE ZINCO 1

1.2 NANOPARTÍCULAS DO ZNO 4

1.3 APLICAÇÃO DO ZNO PARA PRODUÇÃO DE RADIOISÓTOPOS DE GÁLIO 5

1.4 PROCESSOS DE SÍNTESE DO ZnO 8

1.4.1 SÍNTESE COMERCIAL 8

1.4.2 SÍNTESE NÃO CONVENCIONAL 9

1.4.2.1 MÉTODO SOL-GEL 10

1.4.2.2 MÉTODO HIDROTÉRMICO 12

1.4.2.3 MÉTODO PRECIPITAÇÃO 14

1.5 TIPOS DE SECAGEM 17

1.5.1 SECAGEM CONTROLADA 17

1.5.2 LIOFILIZAÇÃO 18

1.5.3 SECAGEM HIPERCRÍTICA 18

1.6 SINTERIZAÇÃO 20

1.7 OBJETIVOS DO PRESENTE ESTUDO 23

2.0 PARTE EXPERIMENTAL 24

2.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO PELO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO 24

2.1.1. SÍNTESE A PARTIR DO SAL DE ZINCO E CARBONATO DE SÓDIO 25

2.1.2 SÍNTESE A PARTIR DO SAL DE ZINCO E HIDRÓXIDO DE AMÔNIO 25

2.2 ZNO COMERCIAL 27

2.3 SECAGEM 27

2.4 SINTERIZAÇÃO 27

2.5 IRRADIAÇÃO DAS PASTILHAS 28

2.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS 28

2.6.1 ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTA) 28

2.6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X 29

2.6.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO 30

2.6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 30

2.6.5 PICNOMETRIA A HÉLIO 30

2.6.6 ADSORÇÃO DE GASES 31

2.6.7 ESPECTROMETRIA GAMA 32

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 33

3.1 ÓXIDO DE ZINCO COMERCIAL 33

3.2 ÓXIDO DE ZINCO OBTIDO PELO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO 36

3.2.1 ANÁLISE TÉRMICA DOS PRECURSORES 36

3.2.1.1 Nitrato de zinco 36

3.2.1.2 Acetato de zinco 37

3.2.1.3 Cloreto de zinco 38

3.2.1.4 Carbonato de sódio 39

3.2.2 ANÁLISE TÉRMICA DAS AMOSTRAS 40

3.2.2.1 Amostras de ZnO obtidas com Carbonato de sódio como agente precipitante. 40

3.2.2.2 Amostras de ZnO obtidas com hidróxido de amônio como agente precipitante. 46

3.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS 52

3.2.3.1 Amostras de ZnO obtidas com Carbonato de sódio como agente precipitante. 52

3.2.3.2 Amostras de ZnO obtidas com hidróxido de amônio como agente precipitante. 58

3.2.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS 65

3.2.4.1 Amostras de ZnO obtidas com Carbonato de sódio como agente precipitante. 66

3.2.4.2 Amostras de ZnO obtidas com hidróxido de amônio como agente precipitante. 73

3.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 79

3.2.5.1 Amostras de ZnO obtidas com Carbonato de sódio como agente precipitante. 79

3.2.5.2 Amostras de ZnO obtidas com hidróxido de amônio como agente precipitante. 86

3.2.6 ADSORÇÃO GASOSA 92

3.2.6.1 Amostras de ZnO obtidas com Carbonato de sódio como agente precipitante. 92

3.2.6.2 Amostras de ZnO obtidas com hidróxido de amônio como agente precipitante. 101

3.2.7. Considerações sobre o material particulado 109

3.3 ESTUDO DA SINTERIBILIDADE DOS PÓS 110

3.3.1 Amostras de ZnO obtidas com Carbonato de sódio como agente precipitante.... 111

3.3.2 Amostras de ZnO obtidas com hidróxido de amônio como agente precipitante... 119

3.3.3 Sinterabilidade das amostras de acetato de zinco obtidas com hidróxido de amônio com temperatura constante e variação de tempo... 128

3.4. IRRADIAÇÃO DA PASTILHA 131

4 CONCLUSÕES 132

5 PERSPECTIVAS FUTURAS 134

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 135

7 ANEXOS 143

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Representação esquemática da estrutura wurtzita do ZnO. 1
FIGURA 2. Foto do pó de óxido de zinco. 2
FIGURA 3. Foto do Cíclotron do CDTN. 7
FIGURA 4. Foto do porta alvo 8
FIGURA 5. Esquema do processo francês e forno em operação. 9
FIGURA 6. Imagem MEV de aerogel de ZnO obtido pelo método sol-gel.. 11
FIGURA 7. Imagem MEV das nanopartículas de ZnO obtidas pelo método sol-gel..... 11
FIGURA 8. Imagem MEV de ZnO utilizando como precursor (a) NH_4OH, (b) monoetanolamina, (c) dietanolamina e (d) trietanolamina. 12
FIGURA 9. Imagens MEV do pó do ZnO: (a) forma de flor, (b) pseudo esferas e (c) placas. 13
FIGURA 10 - Imagens MEV do pó do ZnO: forma de hastes..... 14
FIGURA 11 - Imagem MEV do ZnO 15
FIGURA 12 - Imagem MEV do pó do ZnO: forma de nanofitas..... . 15
FIGURA 13 - Imagem MEV do pó do ZnO 16
FIGURA 14 - Imagens MEV do pó do ZnO obtido através da secagem controlada.. 17
FIGURA 15 - Imagem MEV do pó do ZnO obtido através do processo de liofilização. 18
FIGURA 16 - Imagem MEV do pó do ZnO obtido através da secagem hipercrítica. 19
FIGURA 17 - Imagem MEV do ZnO 19
FIGURA 18 - Estágios de sinterização (a) Zero, (b) Inicial, (c) Intermediário e (d) Final 21
FIGURA 19 - Esquema geral das sínteses. 24
FIGURA 20 - DRX do ZnO comercial. 33
FIGURA 21 - Espectro de IV do ZnO comercial. 34

FIGURA 22 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó ZnO Comercial..... 34
FIGURA 23 - Isoterma adsorção/dessorção de N_2 do ZnO Comercial. 35
FIGURA 24 - Curvas TG/DTA do nitrato de zinco..... 36
FIGURA 25 - Curvas TG/DTA do acetato de zinco. 37
FIGURA 26 - Curvas TG/DTA do cloreto de zinco. 38
FIGURA 27 - Curvas TG/DTA do carbonato de sódio..... 39
FIGURA 28 - Foto do pó ZNC seco na estufa: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.. 40
FIGURA 29 - Foto do pó ZNC seco no liofilizador: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.. 40
FIGURA 30 - TG/DTA do ZnO (Amostra ZNC) seco, (a) na estufa, à 110℃ e (b) no liofilizador.. 41
FIGURA 31 - Foto do pó ZAC seco na estufa: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.. 42
FIGURA 32 - Foto do pó ZAC seco no liofilizador: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.. 42
FIGURA 33 - TG/DTA do ZnO (Amostra ZAC) seco (a) na estufa, à 110℃ e (b) no liofilizador.....43
FIGURA 34 - Foto do pó ZCC seco na estufa: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.. 44
FIGURA 35 - Foto do pó ZCC seco no liofilizador: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.. 44
FIGURA 36 - Curvas TG/DTA do ZnO (Amostra ZCC) seco, (a) na estufa, a 110℃ e (b) no liofilizador.....45
FIGURA 37 - Foto do pó ZNOH seco na estufa: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.. 46
FIGURA 38 - Foto do pó ZNOH seco no liofilizador: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.. 46
FIGURA 39 - Curvas TG/DTA do ZnO (Amostra ZNOH) seco, (a) na estufa, a 110℃ e (b) no liofilizador.....47

FIGURA 40 - Foto do pó ZAOH seco na estufa: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.. 48
FIGURA 41 - Foto do pó ZAOH seco no liofilizador: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.. 48
FIGURA 42. TG/DTA do ZnO (Amostra ZAOH) seco, (a) na estufa, à 110℃ e (b) no liofilizador.....49
FIGURA 43 - Foto do pó ZCOH seco na estufa: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.. 50
FIGURA 44 - Foto do pó ZCOH seco no liofilizador: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.. 50
FIGURA 45. TG/DTA do ZnO (Amostra ZCOH) seco, (a) na estufa, à 110℃ e (b) no liofilizador.....51
FIGURA 46. Difratogramas de raios X dos pós do ZnO (Amostra ZNC) secos em (a) estufa e (b) liofilizador, tratados a diferentes temperaturas.. 53
FIGURA 47. Difratogramas de raios X dos pós do ZnO (Amostra ZAC) secos em (a) estufa e (b) liofilizador tratados a diferentes temperaturas.. 55
FIGURA 48. Difratogramas de raios X dos pós do ZnO (Amostra ZCC) secos em (a) estufa e (b) liofilizador, tratados a diferentes temperaturas.....57
FIGURA 49. Difratogramas de raios X dos pós do ZnO (Amostra ZNOH) secos em (a) estufa e (b) liofilizador, tratados a diferentes temperaturas. 59
FIGURA 50. Difratogramas de raios X dos pós do ZnO (Amostra ZAOH) secos em (a) estufa e (b) liofilizador, tratados a diferentes temperaturas.....60
FIGURA 51. Difratogramas de raios X dos pós do ZnO (Amostra ZCOH) secos em (a) estufa e (b) liofilizador, tratados a diferentes temperaturas.....62
FIGURA 52 - Tamanho médio do cristalito do ZnO obtido a partir do sal de zinco com carbonato de sódio e secagem controlada e liofilizada, calcinados em várias temperaturas..... 63
FIGURA 53 - Tamanho médio do cristalito do ZnO obtido a partir do sal de zinco com hidróxido de amônio e secagem controlada e liofilizada, calcinados em várias temperaturas..... 64

FIGURA 54. Espectros do Infravermelho dos pós ZnO secos (a) em estufa e (b) no liofilizador tratado a várias temperaturas (Amostra ZNC).... 68
FIGURA 55. Espectros do Infravermelho dos pós ZnO secos (a) em estufa e (b) liofilizador tratado a várias temperaturas (Amostra ZAC).... 70
FIGURA 56. Espectros do Infravermelho dos pós ZnO secos (a) em estufa e (b) liofilizador e tratado a várias temperaturas (Amostra ZCC).... 72
FIGURA 57. Espectros do Infravermelho dos pós ZnO secos (a) em estufa e (b) liofilizador tratado a várias temperaturas (Amostra ZNOH).... 74
FIGURA 58. Espectros do Infravermelho dos pós ZnO secos (a) em estufa (b) liofilizador tratado a várias temperaturas (Amostra ZAOH).... 76
FIGURA 59. Espectros do Infravermelho dos pós ZnO secos (a) em estufa e (b) liofilizador tratado a várias temperaturas (Amostra ZCOH).... 78
FIGURA 60. Imagens MEV dos pós ZnO secos em estufa calcinados a (a) 400ºC e (b) 800℃ (ZNC).. 79
FIGURA 61. Imagens MEV dos pós ZnO secos no liofilizador calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC (ZNC).. 80
FIGURA 62. Imagens MEV dos pós ZnO secos em estufa calcinados a (a) 400℃, (b) 800ºC e (c) 1000℃ (ZAC).... 82
FIGURA 63. Imagens MEV dos pós ZnO secos no liofilizador calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC (ZAC).... 83
FIGURA 64. Imagens MEV dos pós ZnO secos em estufa calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC (ZCC).... 84
FIGURA 65. Imagens MEV dos pós ZnO secos no liofilizador calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC (ZCC).... 85
FIGURA 66. Imagens MEV dos pós ZnO secos em estufa calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC (ZNOH).... 86
FIGURA 67. Imagens MEV dos pós ZnO secos no liofilizador calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC (ZNOH).... 87
FIGURA 68. Imagens MEV dos pós ZnO secos em estufa calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC (ZAOH).... 88

FIGURA 69. Imagens MEV dos pós ZnO secos no liofilizador calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC (ZAOH)..... 89
FIGURA 70. Imagens MEV dos pós ZnO secos em estufa calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC (ZCOH)..... 90
FIGURA 71. Imagens MEV dos pós ZnO secos no liofilizador calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC (ZCOH)..... 91
FIGURA 72. Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (ZNC) secas (a) em estufa e (b) em liofilizadorcalcinadas nas temperaturas indicadas..... 94
FIGURA 73. Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (ZAC) secas (a) em estufa e (b) em liofilizador calcinadas nas temperaturas indicadas..... 97
FIGURA 74. Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (ZCC) secas (a) em estufa e (b) em liofilizador calcinadas nas temperaturas indicadas..... 100
FIGURA 75. Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (ZNOH) secas (a) em estufa e (b) em liofilizador calcinadas nas temperaturas indicadas..... 102
FIGURA 76. Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (ZAOH) secas (a) em estufa e (b) em liofilizador calcinadas nas temperaturas indicadas..... 105
FIGURA 77. Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (ZCOH) secas (a) em estufa e (b) em liofilizador calcinadas nas temperaturas indicadas..... 108
FIGURA 78. Densidade relativa em função da temperatura de sinterização das pastilhas de ZnO a partir do carbonato de sódio. 111
FIGURA 79- Pastilhas ZNC com pó seco na estufa (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200 e (d) 1300℃.....112
FIGURA 80 - Pastilhas ZNC com pó seco no liofilizador (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200 e (d) 1300℃.....114
FIGURA 81 -. Pastilhas ZAC com pó seco em estufa (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200 e (d) 1300℃.....116
FIGURA 82 - Pastilhas ZAC com pó seco no liofilizador (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200 e (d) 1300℃.....118
FIGURA 83. Densidade relativa em função da temperatura de sinterização das pastilhas de ZnO a partir do hidróxido de amônio.....119

FIGURA 84. Imagem MEV da pastilha ZNOH com pó seco na estufa, sem sinterização.....120
FIGURA 85. Pastilhas ZNOH com pó seco na estufa (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200 e (d) 1300℃.....121
FIGURA 86. Pastilhas ZNOH com pó seco no liofilizador (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c)1200℃ e (d)1300℃.....123
FIGURA 87. Pastilhas ZAOH com pó seco na estufa (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200 e (d) 1300℃.....125
FIGURA 88 Pastilhas ZAOH com pó seco no liofilizador (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200 e (d) 1300℃.....127
FIGURA 89 - Pastilhas com pó ZAOH seco no liofilizador (a) verde, (b) 1000℃/2horas, a 1200℃ por (c) 2, (d) 4 e (e) 6 horas e (f) 1300℃/2horas.....129
FIGURA 90 – Mudanças estruturais no pó sem aglomeração durante a sinterização. 130
FIGURA 91. Espectro da irradiação da pastilha de ZnO.....131

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Descrição das amostras do pó e das pastilhas.....26
TABELA 2 - Bandas de absorção na região do infravermelho e suas respectivas atribuições 65
TABELA 3 - Características texturais dos pós ZnO secos em estufa e em liofilizador calcinados a várias temperaturas (ZNC). 93
TABELA 4 - Características texturais dos pós ZnO secos em estufa e em liofilizador calcinados a várias temperaturas (ZAC). 96
TABELA 5 - Características texturais dos pós ZnO secos em estufa e em liofilizador calcinados a várias temperaturas (ZCC). 99
TABELA 6 - Características texturais dos pós ZnO secos em estufa e em liofilizador calcinados a várias temperaturas (ZNOH). 101
TABELA 7 - Características texturais dos pós ZnO secos em estufa e em liofilizador calcinados a várias temperaturas (ZAOH). 103
TABELA 8 - Características texturais dos pós ZnO secos em estufa e em liofilizador calcinados a várias temperaturas (ZCOH). 106
TABELA 9 - Dados de tamanho de grão e densidade relativa da amostra ZAOHL em diferentes tempos de sinterização a 1200°C. 128

RESUMO

O óxido de zinco, ZnO, tem atraído interesse em várias áreas de pesquisa por possibilitar ampla gama de aplicações industriais que podem proporcionar avanços em áreas eletrônicas, médicas e farmacêuticas.

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades do óxido de zinco obtido pelo método de precipitação com variações nas rotas de síntese (precursores: $Zn(NO_3)_2.6H_2O$; $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$; $ZnCl_2$ e agentes precipitantes: Na_2CO_3 e NH_4OH) e de secagem (estufa e liofilizador). Estas amostras foram tratadas termicamente. As influências destas variáveis na estrutura, morfologia e textura das nanopartículas obtidas foram estudadas com o auxílio de técnicas de análise térmica, difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, adsorção gasosa, picnometria a hélio e microscopia eletrônica de varredura.

As nanopartículas obtidas a partir do acetato de zinco com hidróxido de amônio foram prensadas e testadas em um estudo de sinterização dos pós com o objetivo de correlacionar o crescimento de grão com o tipo de precursor, temperatura e tempo de sinterização. Avaliação dos processos de crescimento de grão e densificação, bem como a influência da porosidade destes materiais cerâmicos foram realizadas com o objetivo de obter um material com características adequadas para confecção de alvos para radioisótopos. O ZnO comercial não é adequado para ser irradiado como alvo para obtenção do gálio porque possui partículas heterogêneas, o que não é favorável à sinterização. Devido a isso, tem-se a importância deste trabalho na busca por um material nanoparticulado, com características adequadas para confecção de alvos para radioisótopos.

Palavras chaves: óxido de zinco; método de precipitação; nanopartículas; radioisótopos.

ABSTRACT

Zinc oxide, ZnO, has attracted interest in various areas of research by enabling a wide range of industrial applications which may provide advances in areas electronic, medical and pharmaceutical industries.

In this paper we present a study of the properties of zinc oxide obtained by precipitation method with variations on the routes of synthesis (precursor: $Zn(NO_3)_2.6H_2O$; $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$; $ZnCl_2$ and precipitating agents Na_2CO_3 and NH_4OH) and drying (oven and freeze dryer). These samples were heat treated. The influences of these changes in the structure, morphology and texture of the nanoparticles obtained were studied with the aid of thermal analysis techniques, X-ray diffraction, infrared absorption spectroscopy, gas adsorption and scanning electron microscopy.

The nanoparticles obtained from zinc acetate with ammonium hydroxide were pressed and tested in a study of sintering of powders in order to correlate the grain growth with the type of precursor, temperature and sintering time. Evaluation of the grain growth and densification, as well as the influence of porosity on the mechanical properties of these ceramics were made in order to obtain a material with characteristics suitable for production of radioisotopes for targets. The commercial ZnO would not be suitable for irradiated target for obtaining gallium because it has heterogeneous particles, which is not conducive to sintering.

Because of this, there is the importance of this work in search of a nanoparticulate material with characteristics suitable for production of radioisotopes for targets.

Keywords: zinc oxide; precipitation method; nanoparticles; radioisotopes.

LISTA DE SÍMBOLOS

BET	Brunauer-Emmet-Teller
DRX	Difração de raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
DT	Densidade teórica
FDG	^{18}F – Fluorodeoxiglicose
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IV	Espectroscopia na Região do Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PET	Tomografia de emissão de pósitrons
SPECT	Tomografia computadorizada por emissão de fóton único
TG	Termogravimetria

Códigos

ZAC	acetato de zinco com carbonato de sódio
ZCC	cloreto de zinco com carbonato de sódio
ZNC	nitrato de zinco com carbonato de sódio
ZAOH	acetato de zinco com hidróxido de amônio
ZCOH	cloreto de zinco com hidróxido de amônio
ZNOH	nitrato de zinco com hidróxido de amônio

1 INTRODUÇÃO

1.1. ÓXIDO DE ZINCO

O estudo do óxido de zinco, ZnO, e de suas propriedades tem sido foco de muitas pesquisas a várias décadas [Weiher 1966, Aranovich 1979, Lou 1980]. Ainda hoje este material têm atraído interesse em várias áreas de pesquisa por possibilitar ampla gama de aplicações industriais que podem proporcionar avanços em áreas eletrônicas, médicas e farmacêuticas [Kansal 2011].

ZnO está presente na crosta terrestre como o mineral zincita – (Zn,Mn) e possui teoricamente 80,3% de zinco e 19,7% de oxigênio e manganês divalente que frequentemente está presente [Klein 2002]. No entanto, a maior parte do ZnO utilizado comercialmente, é produzida sinteticamente. O óxido de zinco comercial é geralmente branco, mas sua cor pode variar para avermelhado, devido a um pequeno excesso de átomos de zinco nos cristais. O ZnO cristaliza-se em três formas (**FIGURA 1**): wurtzita hexagonal, blenda de zinco e o sal de rocha, que possui uma estrututa tipo NaCl [Ozgur 2005].

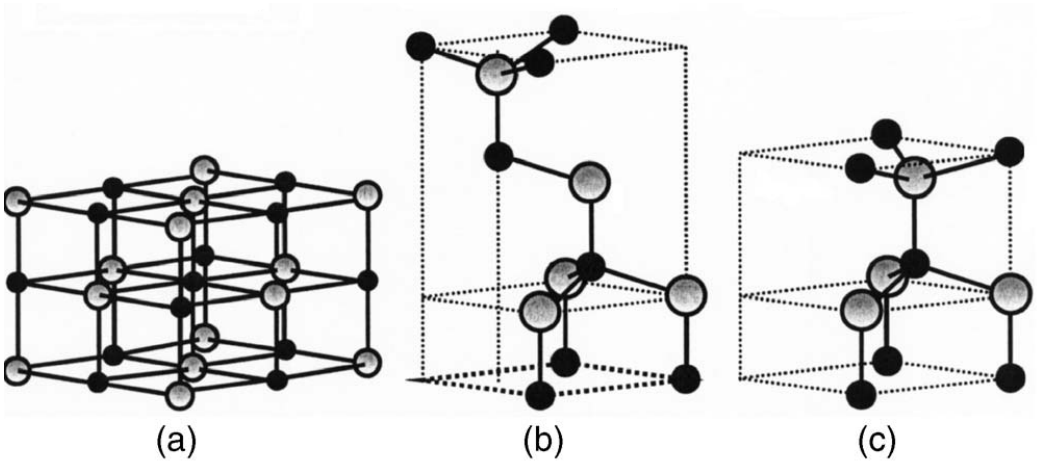


FIGURA 1 – Representação esquemática das estruturas do ZnO. As esferas cinza e preta indicam átomos de O e Zn, respectivamente: (a) estrutura sal de rocha, (b) estrutura blenda de zinco e (c) estrutura hexagonal da wurtzita. Fonte: [Ozgur 2005].

A estrutura wurtzita é a mais estável em condições ambientes e, portanto, mais comum. A estrutura wurtzita apresenta uma célula unitária hexagonal com dois parâmetros de rede, a = 0,32495 nm e c = 0,52069 nm [Pearton 2005]. A forma blenda só pode ser estabilizada pelo crescimento de ZnO sobre substratos adequados. Em ambos os casos, os centros de zinco e óxido são tetraédricos. A coordenação tetraédrica possui ligação covalente sp^3 típica, mas o ZnO também possui um caráter iônico forte. O sal de rocha é muito pouco observado, só pode ser obtido quando a wurtzita é submetida a altas pressões, apresentando uma estrutura cúbica [Ozgur 2005, Klingshirn, 2007].

O óxido de zinco, ZnO (**FIGURA 2**) é pouco solúvel em água, porém muito solúvel em ácidos. Possui densidade de 5,6 $g.cm^{-3}$, apresenta alto índice de refração (próximo de 2,01), absorve a luz do tipo ultra-violeta e se decompõe a pressão atmosférica em temperaturas superiores a 1975°C [Pearton 2005].



FIGURA 2 – Foto do pó de óxido de zinco.

O óxido de Zinco é um importante semicondutor intrínseco que possui larga banda de energia proibida (E = 3,4 eV) e grande energia de excitação (60 meV). Semicondutores de banda larga possuem propriedades elétricas intermediárias entre aquelas exibidas pelos condutores elétricos e os isolantes. Podem se sustentar em grandes campos elétricos, gerar baixo ruído e operar a altas temperaturas e tensões. Estas propriedades são essenciais para a indústria eletrônica e óptica [Duan et al 2007, Wang 2005].

A sua alta energia de excitação o torna um material potencialmente atraente para dispositivos emissores de luz que emitem na região do ultravioleta. Apresentam também características piezelétricas, podem produzir eletricidade quando tensionado, podendo ser utilizado na construção de geradores [Ozgur 2010].

Quando dopados com pequenas quantidades de outros metais, suas propriedades elétricas são alteradas criando assim outras características elétricas interessantes. A introdução de lítio, por exemplo, induz um comportamento ferroelétrico no ZnO [Pearton, 2005]. Com a dopagem do óxido de zinco com Bi_2O_3, CoO, NiO e Cr_2O_3 obtém-se os varistores, dispositivos eletro-eletrônicos muito utilizados na proteção de sobretensão [El-Meliegy 2004, Zunic 2007]. Existem vários trabalhos na literatura [Nobre 2005, Brito 2007, Caballero 2000, Lee 2007, Anãs 2007, Ramirez 2007] sobre varistores, que descrevem os tipos de dopagem, processos de mistura, tipos de dispersantes e demais alterações.

Outras características importantes do óxido de zinco são a resistência à corrosão e a propriedade mecânica de abrasão das tintas. Isto amplia seu campo de aplicações como pigmento em pinturas para revestimento [Dhoke 2009].

Em indústrias de borracha e concreto [Klingshirn, 2007] é utilizado como aditivos para borracha de pneus de carro, e apresenta uma influência positiva no processo de vulcanização, fundamental para dissipar o calor produzido pela deformação do pneu. A adição de ZnO ao concreto permite um aumento no tempo de processamento, melhorando a resistência do concreto à água.

Todas essas propriedades aliadas ainda com a elevada atividade óptica e luminescente, além de sua estabilidade química e biocompatibilidade tornam o ZnO um dos materiais mais promissores para aplicações tecnológicas. Quando o ZnO é preparado em escala nanométrica, novas aplicações são obtidas.

1.2 NANOPARTÍCULAS DE ZnO

A nanotecnologia representa atualmente uma das áreas mais promissoras no desenvolvimento de vários tipos de nanoestruturas, possibilitando criar e utilizar materiais em escala nanométrica, materiais multifuncionais com estruturas variadas, dispositivos e sistemas que apresentam propriedades e funções únicas devido a seu tamanho reduzido.

A redução do tamanho dos materiais para nanômetros permite construir dispositivos cada vez menores, mas com desempenho igual ou maior do que um sistema micrométrico. Materiais nanoparticulados devem ser formados por partículas uniformes, sem aglomeração e com propriedades superficiais controladas. Para isto, é importante a compreensão profunda tanto dos métodos de síntese quanto das ferramentas de caracterização dos materiais. Atualmente tem-se buscado diferentes métodos de sínteses que permitem obter nanoestruturas variadas, possibilitando a fabricação de nanosensores, lasers, diodos emissores de luz (LEDs), catalisadores, itens para a indústria farmacêutica e nuclear [Ozgur 2010].

Na indústria de cosméticos [Kuo 2010] e na medicina as nanoestruturas do ZnO são utilizadas amplamente em fármacos, pomadas com função antisséptica, e também em protetor solar. Os protetores solares geralmente possuem em sua formulação nanopartículas de ZnO para bloquear a radiação ultravioleta. Avanços na formulação dos protetores comerciais, têm sido baseados na incorporação de nanopartículas de ZnO e TiO_2 às formulações convencionais [Gulson et al 2008, Serpone et al 2007]. O óxido de zinco é também utilizado como inibidor do crescimento de fungos e apresenta atividade antibacteriana [Li 2009].

As vacâncias de oxigênio na superfície da nanoestrutura do óxido o tornam quimicamente e eletricamente ativos, possibilitando a detecção seletiva de moléculas gasosas e biomoléculas, em tempo real e com alta sensibilidade [Dutta 2006, Cheng 2007, Schmidt-Mende 2007].

As nanopartículas de ZnO têm alcançado lugar de destaque também na área de catálise [Xie 2009 ,Wei 2009, Newton 2007 e Chen 2009]. A fotocatálise heterogênea por materiais semicondutores é usada para a degradação de compostos orgânicos [Ni 2007, Wang 2007, She 2008, Wang 2008, Kansal 2008 e Zheng 2009]. O processo fotocatalítico utiliza uma lâmpada UV ou radiação solar para promover a excitação do semicondutor (ZnO), resultando na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron-buraco (e^-, h^+) [Chakrabarti 2008, Kunz 2002]. A atividade fotocatalítica do ZnO depende principalmente da sua área superficial [Zheng 2007 e Parida 2006]. Apesar da grande utilização do ZnO comercial como catalisador este apresenta desvantagem de apresentar aglomerados o que diminui a área superficial. A obtenção de nanopartículas pode gerar um material altamente poroso que permite um aumento de sua atividade catalítica e consequentemente permite a melhoria dos processos de degradação fotocatalítica em corantes através da radiação ultravioleta [Kansal 2011].

1.3 APLICAÇÃO DO ZnO PARA PRODUÇÃO DE RADIOISÓTOPOS DE GÁLIO

Dentro da medicina nuclear, recentemente, tem-se dado muita atenção a obtenção de pastilhas de ZnO natural que podem ser utilizadas como alternativa para produção dos radioisótopos Ga^{67} ou Ga^{66} (Lewis et al, 2002). No ZnO natural existe 4% de Zn^{67} e 28% de Zn^{66}, estes quando irradiados levam a formação dos isótopos de Gálio. O processo é uma alternativa de baixo custo para obtenção de Ga^{67} ou Ga^{66}, em relação ao que atualmente é usado: a eletrodeposição de Zn enriquecido.

A utilização de radioisótopos para fins diagnósticos e terapêuticos é hoje uma prática comum e indispensável para a confirmação e tratamento de várias doenças em áreas de oncologia, cardiologia, neurologia, etc. Existem duas técnicas principais para diagnóstico que utilizam radioisótopos. A mais antiga, o SPECT, tomografia computadorizada por emissão de fóton único, é uma

técnica tomográfica de imagem médica que utiliza a radiação ionizante de raios gama. Durante o exame é utilizado um radiofármaco como contraste para a obtenção das imagens. Estes radiofármacos possuem um radioisótopo que emite a radiação necessária para a aquisição da imagem. Para o SPECT o radioisótopo mais utilizado é o Tecnécio 99 (Santos 2008), mas também os radioisótopos Gálio 67 (Yuan 2008) e o Iodo 131 (Schmidt 2010) possuem um grande importância para o diagnóstico e também na terapia de tumores.

A tomografia por emissão de pósitrons (PET) é uma técnica de diagnóstico relativamente nova no Brasil que utiliza radiofármacos marcados com radioisótopos emissores de pósitrons. Esta técnica tem a vantagem de obter imagens de melhor qualidade, possibilitando um diagnóstico diferencial entre tumores malignos e lesões benignas, o tratamento mais específico dos tumores malignos e a avaliação de resposta terapêutica à quimioterapia ou à radioterapia de forma mais eficiente. Atualmente, o principal radiofármaco PET em uso no Brasil é a FDG, ^{18}Flúor-desoxiglicose, produzida a partir do Flúor 18 (Khan 2009). A FDG e os radiofármacos com Tecnécio 99, Gálio 67 (Chitambar 2010) e Iodo 131 representam mais de 95% da demanda das técnicas SPECT e PET no Brasil. No entanto, estes radiofármacos não podem ser usados em todas as condições oncológicas, cardiológicas ou neurológicas. Devido a algumas limitações, estes radiofármacos nem sempre permitem o diagnóstico diferencial de doenças tumorais, infecciosas e/ou inflamatórias, e por isso a necessidade de se desenvolver e produzir novos radiofármacos e novos radioisótopos. Diante disso, o radionuclídeo ^{66}Ga, emissor de pósitron ($T_{1/2}$ 9,49 h) pode ser usado como um substituto para o ^{67}Ga em um grande número de proteínas marcadas, peptídeos e pequenas moléculas para uso na tomografia por emissão de pósitrons (PET). O ^{66}Ga produz imagens PET de excelente qualidade, além ser viável para radioterapia (Sabet 2006). Tanto o ^{67}Ga quanto o ^{66}Ga podem ser obtidos através do Zn natural (Tárkányi 2004). Para isso, um estudo para se obter pastilhas de óxido de zinco com características de porosidade, densidade e morfologia específicas para serem irradiados são de fundamental importância na obtenção de radioisótopos aplicados em medicina nuclear.

O Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN) adquiriu recentemente um acelerador de partículas, cíclotron (**FIGURA 3**), com o objetivo de produzir e pesquisar novas moléculas radioativas com aplicações em radioterapia e radiodiagnóstico.



FIGURA 3. Foto do Cíclotron do CDTN.

A Unidade de pesquisa de produção de radiofármacos do CDTN comercializa o radiofármaco FDG (fluordeoxiglicose) que tem como radioisótopo o ^{18}F, que é utilizado principalmente para diagnóstico de câncer pela técnica PET (Positron Emission Tomography). Atualmente o CDTN tem um interesse especial pela obtenção de radioisótopos metálicos, como o ^{64}Cu e o ^{66}Ga, ^{67}Ga e ^{68}Ga, que são radioisótopos utilizados para diagnóstico mais seletivo de câncer e também para radioterapia (Zhang, 2004). Os isótopos de gálio são geralmente obtidos a partir de zinco metálico enriquecido que é eletrodepositado em um disco de prata ou cobre e, em seguida, irradiado num cíclotron. Este processo exige um tempo de eletrodeposição grande e alto custo final. Como alternativa, o gálio pode ser obtido a partir da irradiação do óxido de zinco natural (Santos, 1995). Para a irradiação é necessário preparar uma pastilha de ZnO com dimensões definidas pelo porta alvo (**FIGURA 4**) e

características específicas como tamanho de grãos homogêneos. No nosso trabalho em colaboração com o grupo do CDTN, tivemos como meta, primeiro a obtenção de pastilhas bem caracterizadas e com propriedades definidas para, em seguida obter o alvo de dimensões apropriadas para a irradiação. O material pastilhado além de ter boa densidade, precisa ter porosidade adequada para que os isótopos irradiados possam difundir na pastilha (Sabet, 2006; Roy, 2008).



FIGURA 4. Foto do porta alvo.

1.4 PROCESSOS DE SÍNTESE DO ZnO

1.4.1 - SÍNTESE COMERCIAL

O ZnO comercial é produzido a partir de Zn metálico através de dois métodos, o processo americano (direto) e o processo francês (indireto). No processo americano, concentrados ou resíduos oxidados pelo aquecimento destes com antracita produzem vapor de zinco metálico, o qual é então submetido à oxidação controlada. No processo francês, o zinco metálico é vaporizado e o vapor é oxidado em atmosfera controlada. O processo francês ficou conhecido também como processo “catalyst-free combust-oxidised” – CFCO. Este processo ocorre em um forno que consiste de um cadinho de grafite cilíndrico dentro de um forno de tijolo refratário (**FIGURA 5**). Uma chama aquece o cadinho e o calor é transferido para o zinco que se funde a 420°C e entra em ebulição a 907°C. O cadinho possui uma tampa de grafite que pressiona o vapor de zinco, aumentando a temperatura e a pressão dentro deste. Quando a tampa é removida, a diferença de pressão faz com que o

vapor de zinco saia e seja oxidado ao entrar em contato com o ar atmosférico [Mahmud 2006]. A maioria dos óxidos de zinco fabricados utiliza o processo indireto e sua pureza depende principalmente do material de partida.

As desvantagens de ambos os processos são a permanência de zinco metálico que não reagiu, que é uma impureza altamente indesejável, e a necessidade de temperaturas superiores a 1000°C para a operação [Das 2004, Porter 1991 e Viswanathan 2003].

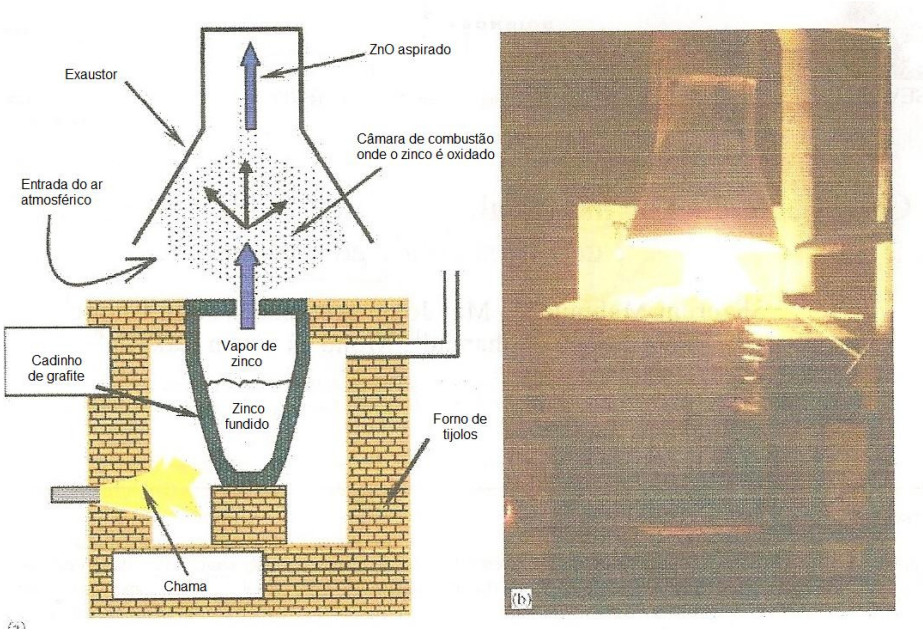


FIGURA 5 – Esquema do processo francês e forno em operação.
Fonte: [Mahmud 2006].

1.4.2 - SÍNTESE NÃO CONVENCIONAL

A rota de síntese exerce grande influência sobre as propriedades das partículas de ZnO e vários são os fatores que afetam as características do material, como o tamanho e a forma geométrica das partículas. Entre estes fatores estão o precursor utilizado, o tempo de reação, a temperatura e o solvente. Estes parâmetros podem conduzir à obtenção de materiais com características diferentes, com partículas de dimensão nanométrica, alta área superficial específica e também de uma grande variedade de nanoestruturas.

Com o objetivo de encontrar materiais nanoparticulados com propriedades diferenciadas, métodos alternativos vêm sendo utilizados para obtenção do ZnO, tais como a decomposição térmica [Lin 2009, Shao 2006], spray pirólise [Krunks 2006] o processo sol-gel [Meulenkamp 1998**,** Toyoda 1999, Liu 2008, Rul 2006, Rezapour 2011], o método hidrotérmico [Fu 2007], e o método de precipitação [Jitianu 2007].

1.4.2.1 Método sol-gel

O método sol-gel tem sido utilizado para a preparação de pós, monólitos e filmes [Mackenzie, 2003] de alta pureza e homogeneidade, oferecendo bom controle da estequiometria, tamanho e morfologia das partículas [Ristic, 2005]. A produção de materiais pelo processo sol-gel se dá de duas formas. O método coloidal, que se baseia na desestabilização de um sol para obtenção de um gel por variação de pH e temperatura, que em seguida sofre gelificação, decorrente da agregação das partículas. O outro processo consiste em mecanismos de hidrólise e condensação de precursores (alcóxidos) contendo metais de interesse dando origem a uma rede óxido (M-O-M) na forma de gel úmido [Klein 1994 e Brinker & Scherer 1990].

Vários estudos vêm sendo realizados sobre a produção de nanopartículas [Alias 2010, Zheng 2009] e filmes finos [Bahadur 2006] de ZnO utilizando o processo sol-gel.

Um trabalho interessante foi realizado por Gao, [Gao, 2007] que utilizou o processo sol-gel para obtenção de aerogéis de ZnO de alta área superficial, baixa densidade e em forma de placas (**FIGURA 6**).

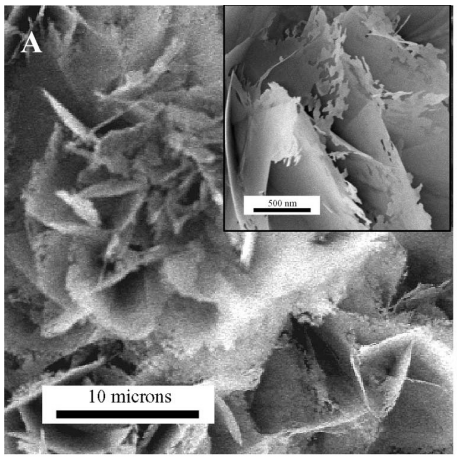


FIGURA 6 - Imagem MEV de aerogel de ZnO obtido pelo método sol-gel. Fonte: [Gao 2007]

Chen [Chen 2011], utilizando acetato de zinco e hidróxido de sódio, obteve nanopartículas de ZnO de tamanho homogêneo pelo método sol-gel (**FIGURA 7**)

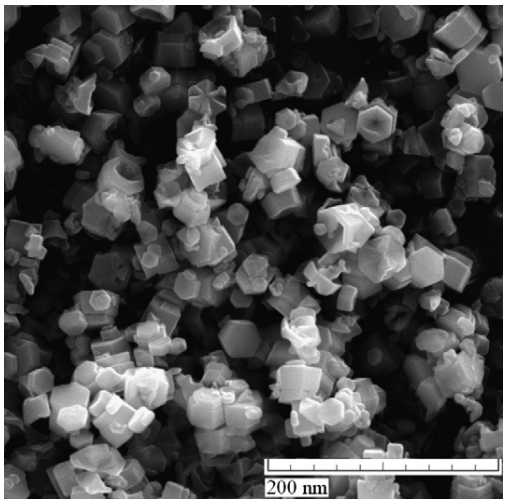


FIGURA 7 - Imagem MEV das nanopartículas de ZnO obtidas pelo método sol-gel. Fonte: [Chen 2011].

1.4.2.2. Método Hidrotérmico

O processo hidrotérmico consiste na obtenção de nanomateriais utilizando altas pressões dentro de uma autoclave. O método hidrotérmico apresenta a vantagem de se obter partículas de alta densidade e pequeno tamanho [Cai, 2008] com temperaturas de síntese relativamente baixas. Fu e colaboradores [Fu 2007] obtiveram estruturas do ZnO através da utilização deste método à baixa temperatura e calcinação a 500ºC, a partir da reação do nitrato de zinco com dietanol-amina.

Lu [Lu 2009] utilizando uma reação hidrotérmica a 100°C por uma hora e com variação de precursores (NH_4OH, monoetanolamina, dietanolamina e trietanolamina) obteve ZnO com diferentes morfologias (**FIGURA 8**).

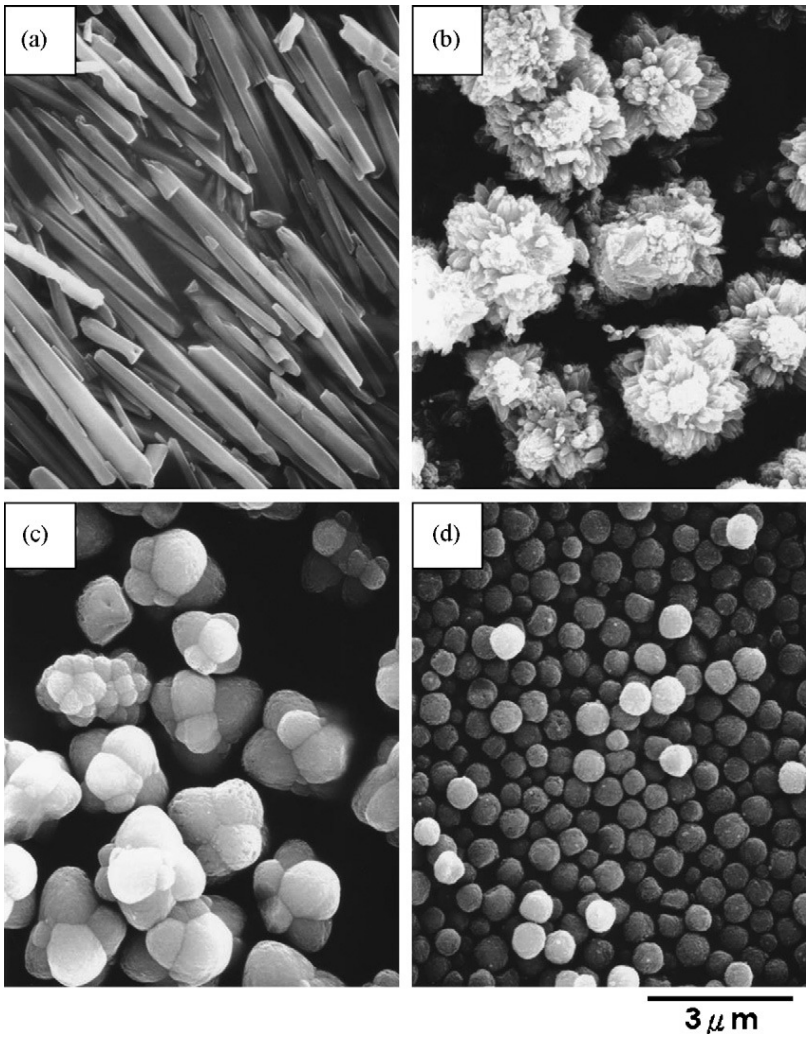


FIGURA 8 - Imagem MEV de ZnO utilizando como precursor (a) NH_4OH, (b) monoetanolamina, (c) dietanolamina e (d) trietanolamina. Fonte: [Lu 2009]

Music e colaboradores [Music, 2007] também utilizaram o método hidrotérmico para obtenção de ZnO. Foi feita uma reação entre soluções de $Zn(NO_3)_2$ e NaOH inserida em uma autoclave e alguns fatores foram variados como pH, temperatura e tempo da reação. Observou-se que as partículas de ZnO apresentavam diferentes formas geométricas. Entre estas formas estão pirâmides hexagonais, pseudo esféricas e placas (**FIGURA 9**).

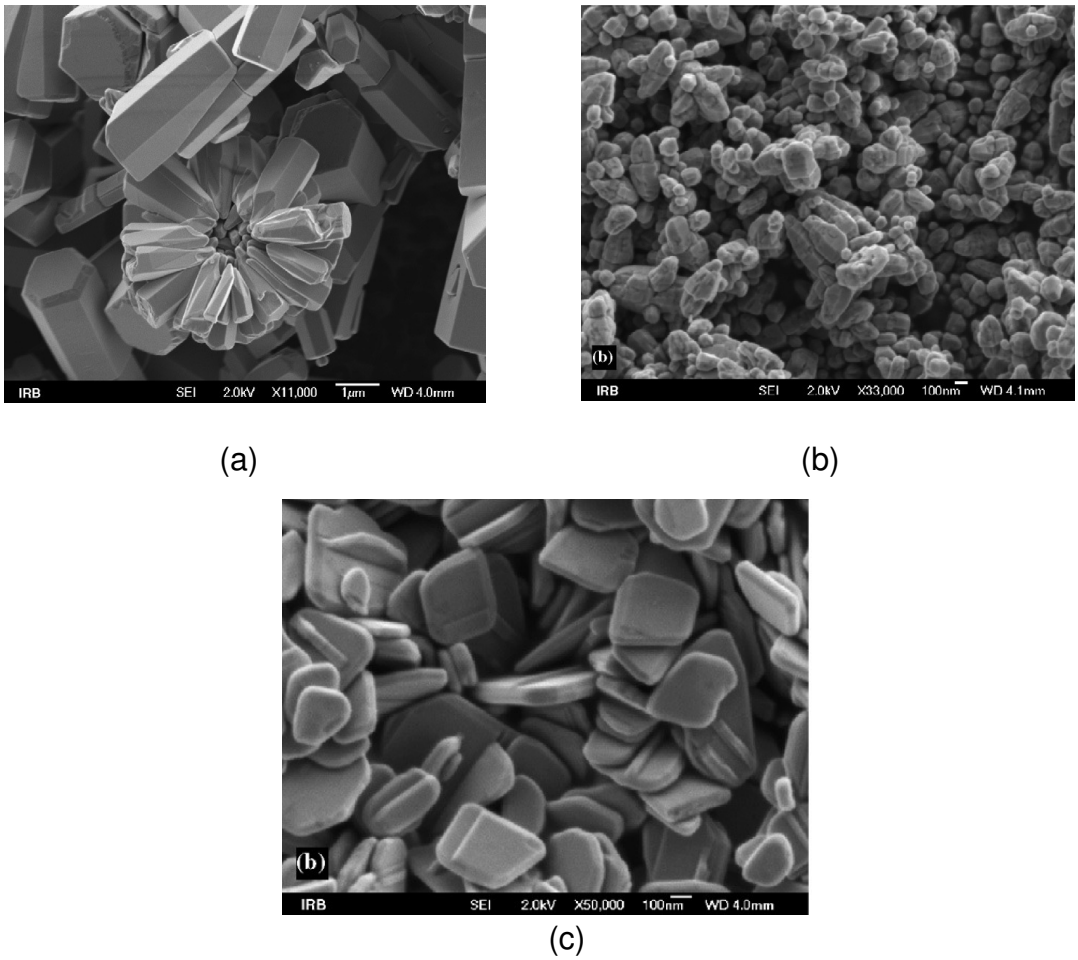


FIGURA 9 - Imagens MEV do pó do ZnO: (a) forma de flor, (b) pseudo esféricas e (c) placas. Fonte: [Music 2007].

Estes autores [Music et al 2008] também prepararam soluções de $Zn(NO_3)_2$ com HMTA (hexametilenotetramina) em autoclave, onde ocorreu a formação de hastes de ZnO piramidais (**FIGURA 10).**

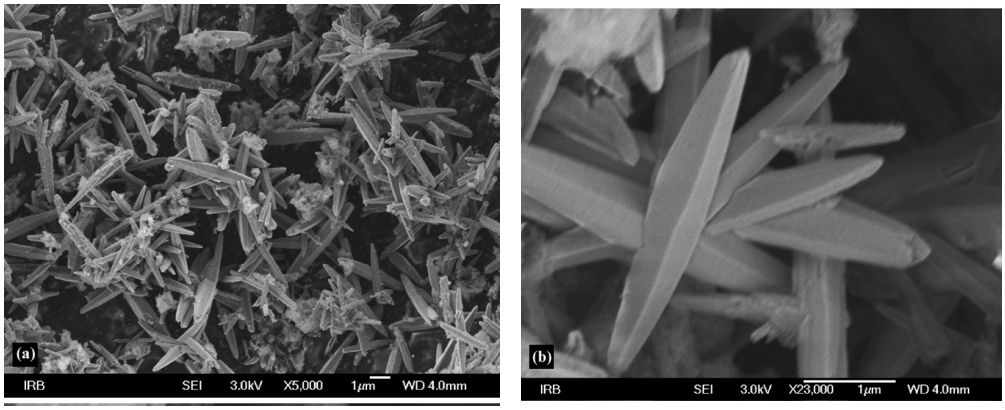


FIGURA 10 – Imagens MEV do pó do ZnO: na forma de hastes, (a) menor ampliação e (b) detalhe em maior ampliação. Fonte: [Music 2008]

1.4.2.3 Método de precipitação

Dentre os processos de síntese para preparar nanopartículas de ZnO, o processo de precipitação tem-se destacado devido à simplicidade do método, baixo consumo de energia, não necessitando de materiais de partida caros e nem equipamentos complexos e ainda permitindo a produção em larga escala. O método de precipitação consiste em obter substâncias insolúveis (hidróxidos, óxidos) através da utilização de um agente precipitante misturado a soluções de sais (nitratos, cloretos, acetatos). O aumento do pH proporciona a obtenção do precipitado que é seco e em seguida submetido ao tratamento térmico para obtenção do óxido a 900℃. Vários autores mencionam principalmente o efeito da variação de precursor, pH e do tratamento térmico na morfologia das microestruturas de ZnO [Yi 2009, Samaele 2010].

Chen e colaboradores prepararam soluções a partir de $Zn(NO_3)_2$ e $(NH_4)_2CO_3$ e obtiveram por precipitação o precursor $Zn_4CO_3(OH)_6.H_2O$, que foi submetido a tratamento térmico a 550℃ para obtenção de nanopartículas de ZnO (**FIGURA 11**) [Chen 2008].

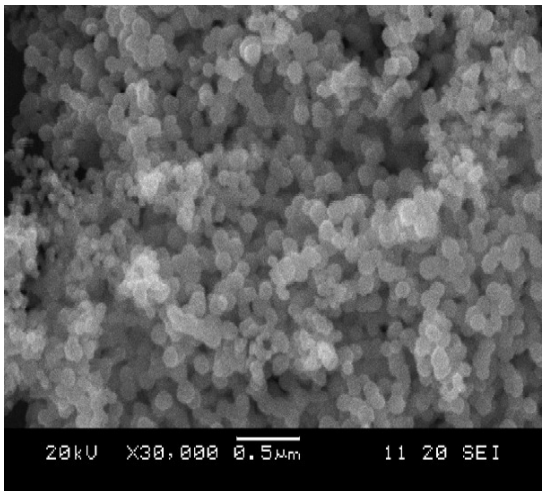


FIGURA 11 – Imagem MEV do ZnO. Fonte: [Chen 2008]

Nanofitas de ZnO poroso foram observadas no trabalho descrito por Cui e colaboradores, através da reação da solução de acetato de zinco com amônia sob agitação e pH próximo de 7,2. As nanofitas apresentam alta densidade de poros. Após tratamentos térmicos a diferentes temperaturas, o material apresenta morfologia uniforme, que pode ser vista na **FIGURA 12**, constatou-se que a temperatura é um fator altamente significante para definição da forma do material [Cui 2008].

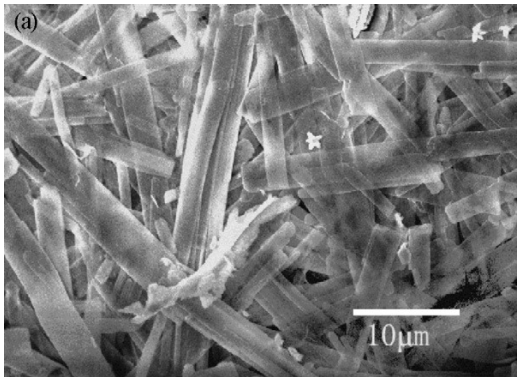
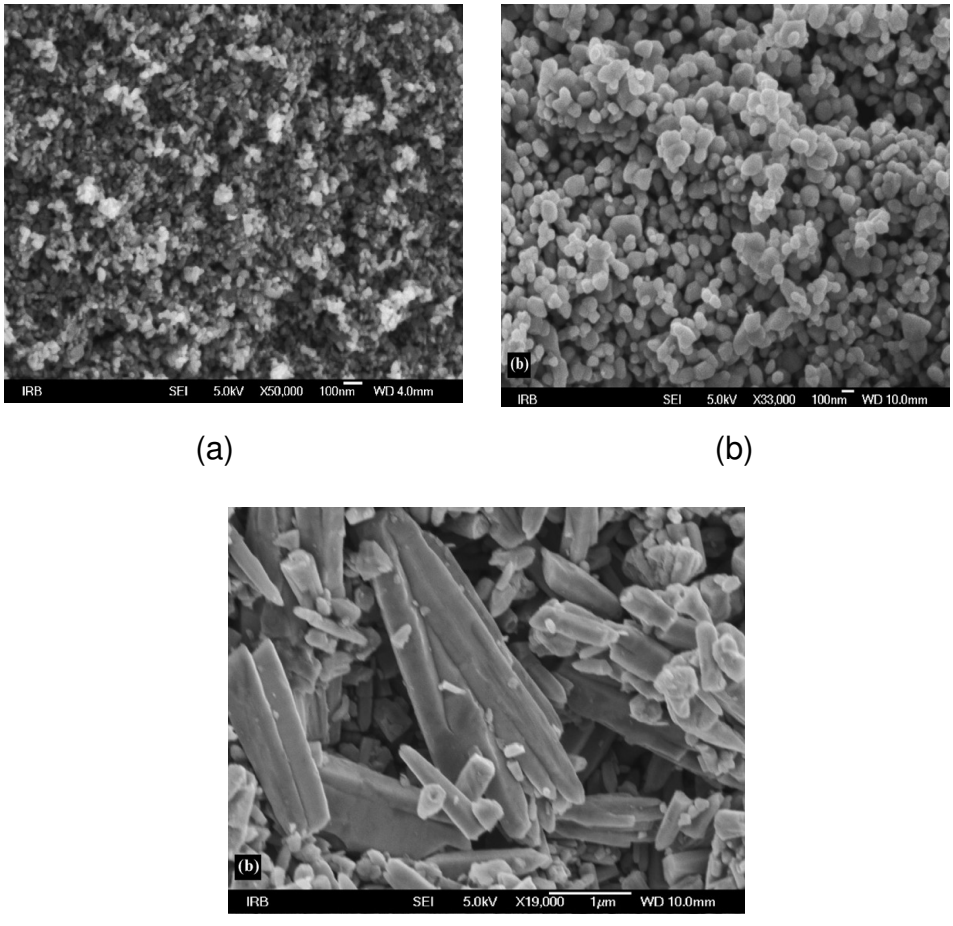


FIGURA 12 -. Imagem MEV do pó do ZnO aquecido a 700℃ por 2 horas: forma de nanofitas. Fonte: [Cui 2008]

Music e colaboradores [Music, 2008] utilizaram o método de precipitação e avaliaram o efeito na morfologia das partículas quando se modificam os precursores. Foram preparadas soluções de $Zn(CH_3COO)_2$ e $ZnCl_2$ misturadas com a solução de Na_2CO_3 ou NH_4OH. As partículas preparadas a partir do $Zn(CH_3COO)_2$ apresentaram tamanho maior do que as obtidas a partir do $ZnCl_2$ e foi observado a formação de aglomerados. A introdução de diferentes precursores exerce uma forte influência na formação do ZnO. Durante a reação formaram-se diferentes intermediários e foi possível verificar que a obtenção do óxido ocorre em diferentes estágios que levam a mudanças no tamanho das partículas e na estrutura do ZnO **(FIGURA 13)**.



(a) (b)

(c)

FIGURA 13 -. Imagem MEV do pó do ZnO a partir de: (a) $ZnCl_2$ e Na_2CO_3, (b) $Zn(CH_3COO)_2$ e Na_2CO_3 aquecidos a 600°C por 8 horas e (c) $Zn(NO_3)_2$ e HMTA(hexametileno tetraamino) aquecidos a 600°C por 4 horas.
Fonte: [Music, 2008]

1.5. TIPOS DE SECAGEM

A etapa de secagem é muito importante na preparação dos materiais, pois também pode modificar a fase, a textura e a morfologia dos mesmos. Existem vários tipos de secagem, como secagem controlada, liofilização, secagem hipercrítica, entre outras.

1.5.1 Secagem controlada

Na secagem controlada, o material é colocado em uma estufa com rampa e patamar de temperatura pré-estabelecidos, podendo originar materiais com porosidade variável, de acordo com o método de síntese.

A secagem controlada é muito usada pelo método de precipitação apresentando algumas vantagens como fácil preparação. A **FIGURA 14** apresenta imagens MEV do pó do ZnO obtido pelo método de precipitação a partir das soluções dos precursores nitrato de zinco e hidróxido de sódio mantidos a 60 ℃ por 1hora. As imagens mostram partículas formando aglomerados de forma esférica [Jitianu 2007].

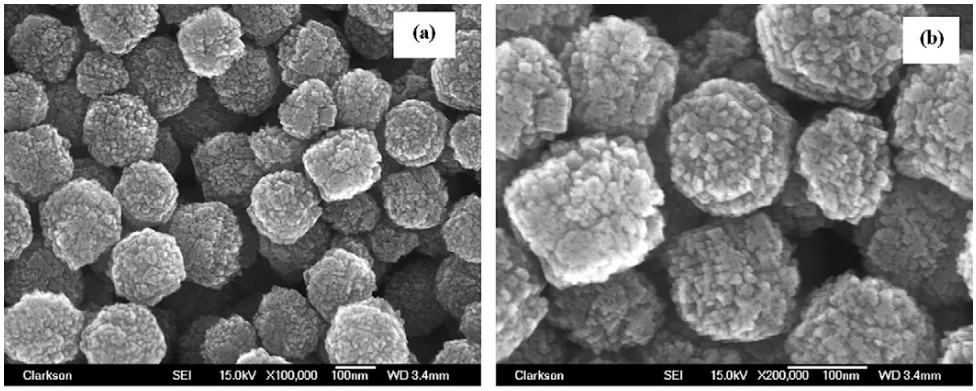


FIGURA 14 -. Imagens MEV do pó do ZnO obtido através da secagem controlada: (a) menor ampliação e (b) maior ampliação. Fonte: [Jitianu 2007]

1.5.2 Liofilização

O processo de liofilização é baseado na sublimação para alterar o solvente do estado sólido congelado para o estado vapor sob vácuo. O processo de liofilização exige pressões muito baixas ou alto vácuo para produzir uma taxa satisfatória de secagem [Mujumdar 2007]. O processo de liofilização permite boa dispersão das nanopartículas, evitando assim aglomeração.

O método de liofilização foi utilizado por Marinkovic et al [Marinkovic, 2004] na formação de pós de ZnO. Os pós obtidos pela sublimação do solvente foram calcinados a 326℃ e apresentam formas prismáticas largas (**FIGURA 15**).

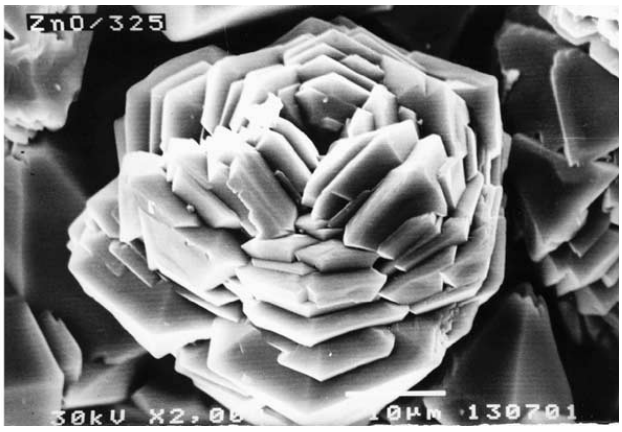


FIGURA 15 – Imagem MEV do pó do ZnO obtido através do processo de liofilização. Fonte: [Marinkovic 2004].

1.5.3 Secagem hipercrítica

Na secagem hipercrítica, o material é colocado numa autoclave, com solvente adequado, à temperatura e pressão elevadas até acima do ponto crítico do solvente, ocorrendo a formação de materiais cristalinos com densidades baixas. Duan e colaboradores [Duan 2007] utilizaram autoclave para estudar a influência de solventes na morfologia do material. A autoclave foi utilizada para secar ZnO comercial com clorofórmio a 220 ºC, por 3 horas,

levando à formação de finas placas (**FIGURA 16**). Já utilizando o bromofórmio como solvente, Duan [Duan, 2006] obteve microesferas de ZnO nas mesmas condições de síntese usadas com o clorofórmio(**FIGURA 17**).

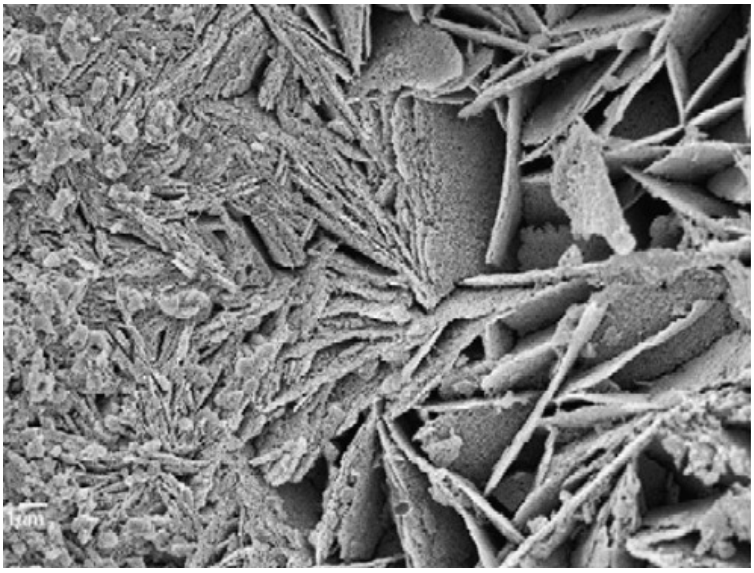


FIGURA 16 - Imagem MEV do pó do ZnO obtido através da secagem hipercrítica. Fonte: [Duan 2007].

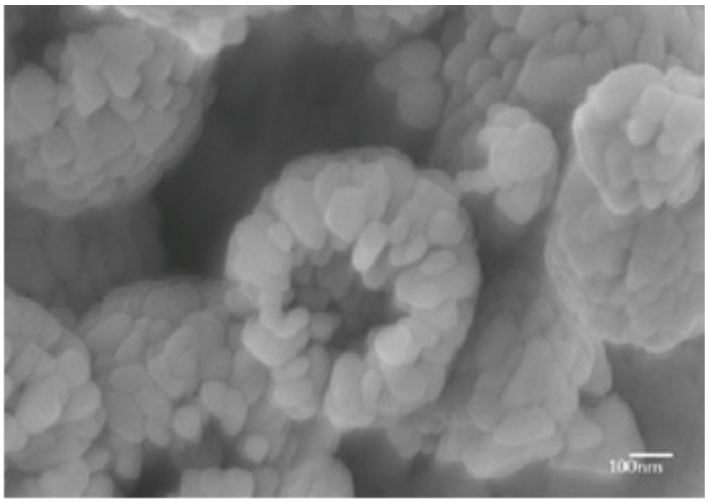


FIGURA 17 - Imagem MEV do ZnO em maior ampliação. Fonte: [Duan 2006].

1.6 SINTERIZAÇÃO

Muitas aplicações do ZnO necessitam de materiais sinterizados. No processo de sinterização, as partículas cerâmicas são compactadas em uma prensa, para se obter o que é denominado na terminologia cerâmica de “corpo verde”. Este “corpo verde” ou pó compactado é então exposto a elevadas temperaturas para ocorrer a densificação do material [Edelstein 2001]. Este processo envolve retração do volume e densificação, isto é, redução da porosidade, diminuindo também a área superficial. A sinterização permite a mudança da estrutura do material e melhora a sua resistência mecânica. Vários fatores são fundamentais para o processo de sinterização tais como o tamanho médio da partícula precursora, a distribuição do tamanho de grão e a porosidade do grão [Askeland 2006].

Na **FIGURA 18** está representado um esquema do processo de sinterização do material cerâmico. Há vários mecanismos de sinterização, todos envolvendo a eliminação de vazios e a criação do contorno do grão na interface entre partículas de orientação cristalográfica diferente. O estágio zero (**FIGURA 18a**), também conhecido como adesão é onde ocorre a formação do contato, a perda da área superficial mínima e onde há menor compactação a altas pressões. No estágio inicial de sinterização (**FIGURA 18b**), partículas vizinhas formam um pescoço, o crescimento do pescoço fica mais evidenciado, e o contorno de grão começa a se formar por difusão de átomos da superfície, há perda de 50% da área superficial e uma pequena densificação. Na etapa intermediária (**FIGURA 18c**), ocorre a maior parte da densificação e tem início o crescimento do grão e do poro. A velocidade de eliminação de poros é reduzida porque aumenta a distância entre os poros e o contorno do grão, cuja área superficial diminui. A estrutura do poro torna-se arredondada e as partículas são menos evidentes. No estágio final (**FIGURA 18d**), a velocidade de crescimento do grão aumenta, e poros remanescentes podem se tornar isolados e originar porosidade intragranular [Valenzuela 1994]. Neste estágio ocorre densificação final, diminuição da área superficial, densificação lenta e relativamente mínima e crescem os contatos entre os grãos [German 1996].

Os fatores como temperatura e tempo de sinterização são importantes e podem ser manipulados, de modo a reduzir a porosidade, mas resultam adversamente em crescimento do grão.

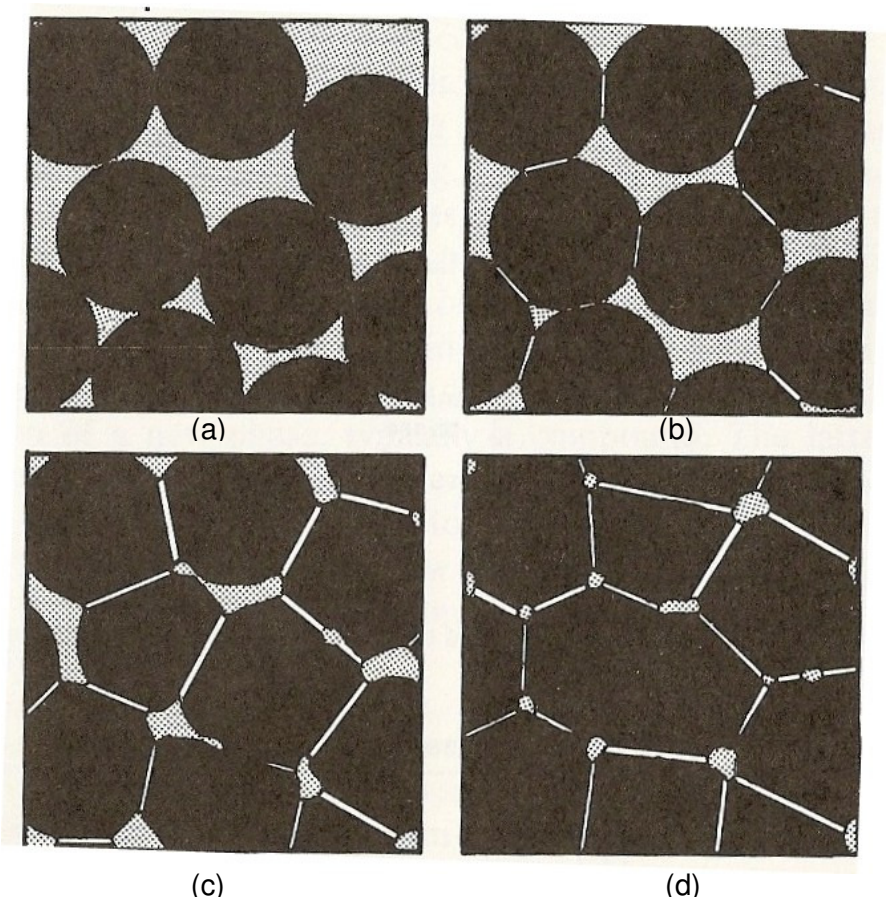


FIGURA 18. Estágios de sinterização (a) Zero, (b) Inicial, (c) Intermediário e (d) Final [German, 1996].

Pesquisadores têm investigado maneiras de controlar o crescimento do grão durante o processo de densificação [Yan 2009]. Uma abordagem utilizada é a adição de dopantes para modificar o processo de difusão, prevenir a migração do limite do grão e, então, suprimir o crescimento deste. Outra maneira é uma técnica chamada “two-step sintering” – TSS, que consiste de alta temperatura de aquecimento seguida pelo rápido resfriamento e baixa temperatura de conservação das amostras. A terceira abordagem é uma técnica de “hot pressing”, que é a mais confiável maneira para ajustar as taxas de densificação através da aplicação de uma pressão externa, aumentando a força para densificação [Mazaheri 2009].

A sinterização do óxido de zinco foi investigada por Mazaheri e colaboradores devido a sua estrutura simples e capacidade de obtenção de altas densidades por compactação e temperaturas de sinterização de até 1300°C [Mazaheri, 2008].

Bhowmick e colaboradores [Bhowmick, 2005] prepararam e otimizaram alvos para a produção de radioisótopos, utilizando ZnO. Os pós após prensagem foram submetidos às temperaturas de 800, 900 e 1300°C, durante 6 horas. Após este tempo, ocorreu saturação da densidade e do crescimento médio do grão.

Estudos de sinterização de nanopartículas de óxido de zinco também foram realizados por Roy e colaboradores [Roy, 2008] para serem também utilizadas como alvo. Os autores concluíram que a sinterização é mais favorável quando o tamanho da partícula é menor, porque menor tamanho da partícula causa um aumento na área superficial e na energia da superfície, que são importantes parâmetros para intensificar o processo de sinterização.

1.7 OBJETIVOS DO PRESENTE ESTUDO

O objetivo principal deste trabalho é a síntese, caracterização físico-química e estudo das propriedades do óxido de zinco nanoparticulado, assim como o estudo da influência dos precursores e do tipo de secagem na temperatura e no tempo de sinterização, bem como no crescimento dos grãos dos corpos cerâmicos. Também é objetivo deste trabalho realizar testes iniciais da irradiação das pastilhas para a produção de radioisótopos.

Para tanto, foi adotada a seguinte estratégia:

1 – Obtenção de nanopartículas de ZnO por precipitação, utilizando secagem controlada em estufa e liofilização.
2– Avaliação das mudanças ocorridas nas propriedades físico-químicas das nanopartículas, em função do tipo e temperatura de secagem.
3 - Síntese com diferentes precursores para avaliar as diferenças estruturais e morfológicas entre eles.
4 – Caracterização do material por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, adsorção de gases, espectroscopia no infravermelho, análise térmica e medidas de densidade.
5 – Sinterização dos pós obtidos em diferentes condições de temperatura e tempo, mantendo-se todos os outros parâmetros de sinterização constantes.
6 – Caracterização dos corpos cerâmicos obtidos por microscopia eletrônica de varredura, medidas de densidade e tamanho de grão.
7- Avaliação dos processos de crescimento de grão e densificação, bem como a influência da porosidade nas propriedades mecânicas destes materiais cerâmicos, com o objetivo de obter um material com características adequadas para confecção de alvos para radioisótopos.
8– Irradiação do alvo obtido para produção de radioisótopos.
9 – Utilização de espectrometria gama para detectar os radioisótopos obtidos

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO PELO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO

Neste trabalho, utilizou-se o método de precipitação para a obtenção do ZnO a partir de diferentes precursores, que foram submetidos a dois tipos de secagem: controlada e liofilização. As sínteses realizadas foram baseadas no esquema geral mostrado na **FIGURA 19**.

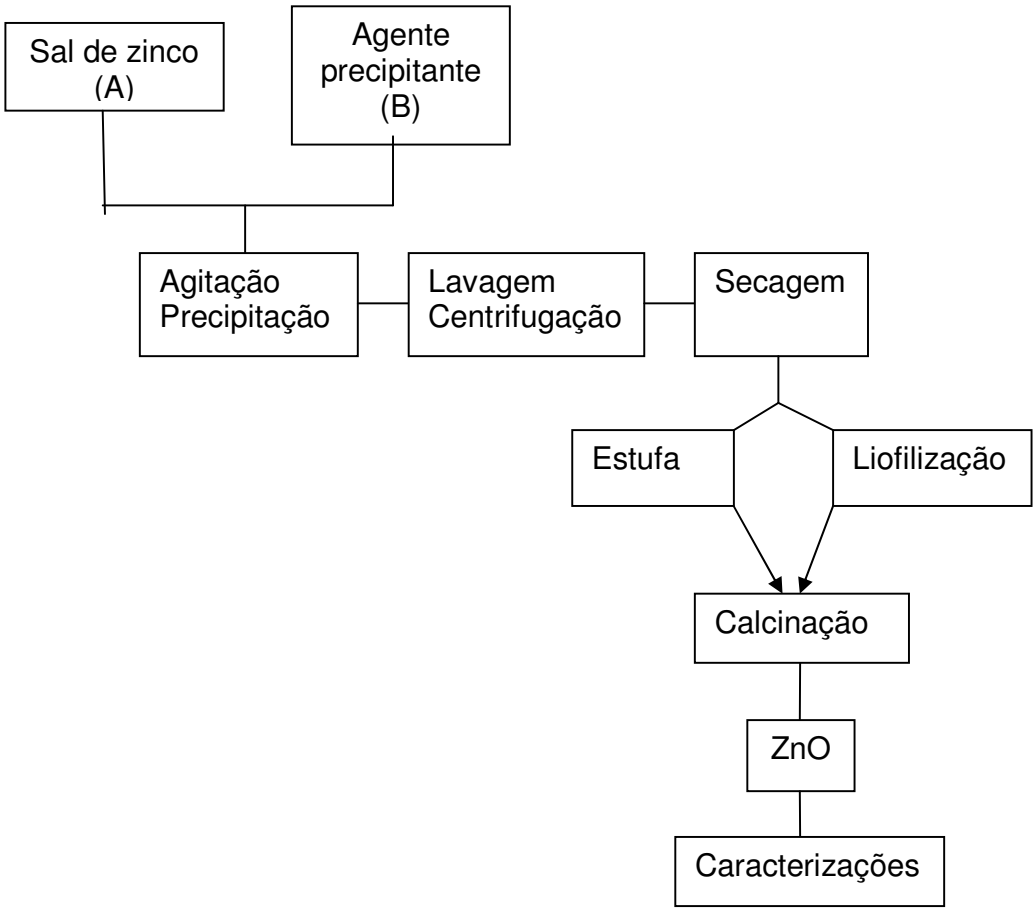


FIGURA 19 - Esquema geral das sínteses.

(A) = $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ ou $ZnCl_2$

(B) = Na_2CO_3 ou NH_4OH.

Temperaturas de Calcinação = 200, 400, 600, 800 e 1000°C.

Caracterizações = TG/DTA, IV, DRX, adsorção gasosa, picnometria a Hélio e MEV.

2.1.1 SÍNTESE A PARTIR DO SAL DE ZINCO E CARBONATO DE SÓDIO

Uma solução aquosa do sal de zinco ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ ou $ZnCl_2$) - (0,06 mol) foi adicionada a uma solução aquosa do carbonato de sódio Na_2CO_3 (Synth) – (0,06 mol), formando o precipitado imediatamente. O pH medido ficou na faixa de 8 a 9. As duas soluções foram misturadas e mantidas sob agitação por uma hora à temperatura ambiente até o pH atingir o valor 7. Posteriormente, o precipitado foi lavado até pH 7 com água destilada e centrifugado a 3000 rpm por 30 minutos.

2.1.2 SÍNTESE A PARTIR DO SAL DE ZINCO E HIDRÓXIDO DE AMÔNIO

Uma solução aquosa do sal de zinco ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ ou $ZnCl_2$) – (0,06 mol) foi adicionada a uma solução aquosa de hidróxido de amônio NH_4OH (Synth) – (0,1 mol), formando o precipitado imediatamente. O pH medido ficou na faixa de 10 a 12. As duas soluções foram misturadas e mantidas sob agitação por quatro horas à temperatura ambiente até o pH atingir o valor 7. Posteriormente, o precipitado foi lavado até pH 7 com água destilada diversas vezes e centrifugado a 3000 rpm por 30 minutos.

A **Tabela 1** mostra a relação completa das amostras particuladas e pastilhadas.

TABELA 1 - Descrição das amostras particuladas e pastilhadas.

Código	Descrição	Forma	Calcinação		Sinterização	
			T (°C)	Tempo (min)	T (°C)	Tempo (h)
ZAC, ZCC, ZNC ZAOH, ZCOH e ZNOH	$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, $ZnCl_2$ $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, e Na_2CO_3, NH_4OH	pó	-	-	-	-
			200	120	-	-
			400	120	-	-
			600	120	-	-
			800	120	-	-
			1000	120	-	-
ZAC, ZNC ZAOH e ZNOH	$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, e Na_2CO_3, NH_4OH	pastilha	800	120	Verde	-
				120	1000	2
				120	1100	2
				120	1200	2, 4 e 6
				120	1300	2

Códigos: ZAC = **a**cetato de zinco com **c**arbonato de sódio
ZCC = **c**loreto de zinco com **c**arbonato de sódio
ZNC = **n**itrato de zinco com **c**arbonato de sódio
ZAOH = **a**cetato de zinco com **h**idróxido de amônio
ZCOH = **c**loreto de zinco com **h**idróxido de amônio
ZNOH = **n**itrato de zinco com **h**idróxido de amônio

2.2 ZnO COMERCIAL

O ZnO comercial (Merck) com mínimo de pureza 99% foi também estudado para comparação com os óxidos obtidos neste trabalho.

2.3 *SECAGEM*

As amostras de óxido de zinco obtidas por precipitação foram submetidas à secagem controlada ou liofilização, os parâmetros utilizados foram definidos em estudos preliminares. Para a secagem controlada por 48 horas a 110°C, foi utilizada uma estufa da marca Thermocenter com rampa de temperatura controlada (CDTN/CNEN). Para a liofilização, as amostras foram inicialmente congeladas em nitrogênio líquido e posteriormente colocadas no liofilizador, permanecendo por 72 h, à baixa pressão, sob vácuo de 1,07 Pa e temperatura de – 50°C, condições em que a água congelada muda para o estado vapor. A liofilização foi realizada empregando-se o equipamento da marca Labconco (Freeze-on), modelo 117, para 6 Litros do Laboratório de Materiais Nanoestruturados, Departamento de Química/UFMG.

2.4 SINTERIZAÇÃO

Os pós de ZnO calcinados a 800°C, previamente preparados pelo método de precipitação e secos em estufa ou no liofilizador foram compactados em uma prensa hidráulica, utilizando 7 Kgf/ cm^2 (7 s), na forma de pastilhas cilíndricas com aproximadamente 11,2 mm de diâmetro e 2,0 mm de espessura para o estudo de sinterização. Os corpos a verde foram sinterizados em atmosfera ambiente nas temperaturas de 1000, 1100, 1200 e 1300°C durante 2 h. Na temperatura de 1200°C, o tempo de sinterização foi também variado para 4 e 6 horas.

2.5 IRRADIAÇÃO DAS PASTILHAS

Para os testes iniciais de produção de ^{66}Ga e ^{67}Ga, as pastilhas de ZnO sinterizadas foram irradiadas na linha externa do Cíclotron PETtrace de 16,5 MeV (GE) do CDTN, através do bombardeamento de prótons sobre o alvo. A irradiação foi feita a uma taxa de 215 $mCi.\mu A^{-1}.h^{-1}$ por aproximadamente 5 minutos.

2.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho, foram utilizadas técnicas de termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG/DTA), difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, adsorção gasosa, microscopia eletrônica de varredura e picnometria a hélio para a caracterização estrutural, morfológica e textural dos materiais particulados, para controle do processo e das propriedades finais dos mesmos.

Picnometria a hélio e microscopia eletrônica de varredura também foram utilizados no controle morfológico e textural das pastilhas sinterizadas, que foram caracterizadas por espectrometria gama após irradiação.

2.6.1 ANÁLISES TÉRMICAS (TG /DTA)

Os materiais particulados secos foram caracterizados por análise térmica simultânea TG/DTA utilizando um equipamento TA Instrument SDT 2960 (Localizado no Laboratório de Química de Nanoestruturas do CDTN/CNEN), razão de aquecimento 10ºC/ min, sob atmosfera de ar de 25°C até 1200°C, sem preparação prévia das amostras.

Esta medida foi realizada para propiciar uma descrição completa dos fenômenos térmicos ocorridos durante o aquecimento [Speyer 1994]. A análise termogravimétrica (TG) forneceu informações sobre o padrão de decomposição térmica dos precursores e das amostras, assim como a estabilidade do resíduo

final. A análise térmica diferencial (DTA) permitiu obter informações sobre os processos de combustão e formação da fase cristalina.

2.6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada para determinar a estrutura e as fases existentes nos materiais particulados, avaliar o tamanho dos cristalitos, comprovar a cristalinidade e a ausência de subprodutos [Cullity 2001]. Foi estudada a evolução estrutural das amostras com a temperatura de calcinação.

Os materiais foram analisados utilizando um difratômetro Rigaku, modelo D\MAX ÚLTIMA automático, com goniômetro e tubo de cobre pertencentes à infra-estrutura do CDTN. Condições de operação: fator de escala ($4x10^3$), constante de tempo (0,5 s), velocidade do registrador (40 mm/mim), velocidade do goniômetro (4º 2θ / min), intensidade de corrente (30 mA) e tensão (40 KV).

A identificação das fases cristalinas foi feita por comparação dos difratogramas obtidos com os bancos de dados PDF2 do ICDD – International Center for Diffraction Data / JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Sets 01 – 58; Material Data Inc.; Jade 9; 2008) e Inorganic Crystal Structure Database (2008) [ICDD 2008, MDI 2008 e PDF-2 2008].

As amostras sintetizadas foram pulverizadas, compactadas manualmente e colocadas em um porta-amostra giratório de alumínio. O tamanho dos cristalitos (L) foi determinado pelo alargamento das linhas mais intensas de difração e calculado de acordo com a equação de Scherrer [Jenkins & Snyder 1996]:

$$L = 0,9\lambda/(\beta.\cos\theta) \qquad \textbf{(Equação 1)}$$

Onde: 0,9 =constante de forma para partículas esféricas

λ = comprimento de onda dos raios-X (CuKα = 1,54051 Å)

$\beta = B^2 - Y^2$ (B e Y correspondem, respectivamente, aos valores de largura à meia altura obtidos da amostra e do padrão de quartzo)

θ = o ângulo de Bragg

2.6.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para caracterizar as mudanças químicas e estruturais que ocorrem nas amostras durante o tratamento térmico [Sala 1996 e Smith 1979]. Os espectros dos materiais não calcinados e calcinados foram obtidos utilizando um equipamento ABB Bomem, modelo MB102, resolução 4cm^{-1}, número de varreduras 64 e faixa espectral de 4000-200 cm^{-1}. Iodeto de césio foi utilizado como veículo. (Laboratório de Materiais do CDTN/CNEN).

2.6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura, utilizada no estudo morfológico de materiais, pode fornecer imagens obtidas por elétrons secundários (imagens topográficas) e pelos elétrons retroespalhados, que nos dá um contraste devido à composição do material.

As análises morfológicas dos materiais particulados e pastilhados foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura de alta resolução com canhão de emissão por efeito de campo Quanta 200 FEG (FEI) pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. O equipamento possui resolução de 1,6 nm, detector de elétrons retroespalhados, detetor EDS e foi operado entre 5 e 30 kV. O material particulado foi disperso em isopropanol e fixado ao suporte com o uso de uma fita condutora de carbono. O Programa Image Java do NIH foi utilizado para avaliar o tamanho das partículas.

2.6.5 PICNOMETRIA A HÉLIO

A picnometria a hélio foi utilizada na determinação de densidades. Esta técnica permite medir a densidade de um sólido, sem poros, denominada densidade do esqueleto (ρ_e). O gás Hélio é usado por possuir tamanho adequado para penetrar poros abertos nanométricos. Os poros fechados não são medidos.

As medidas foram obtidas em um picnômetro a hélio modelo MVP-4DC (Laboratório de Materiais – Dep. Química – UFMG), Quantachrome Corporation. As amostras foram tratadas na estufa Orion 515 – FANEM Controlador modelo 515A a 100ºC durante uma hora antes das medidas e resfriadas em um dessecador. As medidas foram repetidas cinco vezes para cada análise. A média é obtida desde que a variação entre elas não seja superior a 5%.

2.6.6 ADSORÇÃO DE GASES

A adsorção gasosa é uma técnica que estuda as características texturais dos materiais porosos e/ou particulados e é utilizada para obter a área superficial específica e porosidade dos materiais. É possível também obter parâmetros como calor de adsorção e tamanho médio de partículas [Gregg 1982 e Lowell 1987]. Embora o N_2 seja o gás mais utilizado na adsorção gasosa, também é possível usar outros gases.

As amostras do material particulado foram analisadas em um equipamento Autosorb – Quantachrome (Laboratório de Materiais – Dep. Química – UFMG), o qual é composto por um sistema de adsorção automatizado que fornece dados de equilíbrio de adsorção e dessorção. Nesta técnica as medidas são realizadas em função da pressão relativa (p/p_0), utilizando-se programas de ajuste. O método BET foi utilizado para as medidas da área superficial específica [Gregg 1982 e Lowell 1987]. As amostras foram desgaseificadas por 2 horas antes de cada ensaio em temperaturas menores que as de calcinação correspondentes, e posteriormente foram resfriadas em nitrogênio líquido para a realização das análises em função dos valores de pressão. O erro do equipamento é de 5 %.

2.6.7 ESPECTROMETRIA GAMA

Um sistema de espectrometria gama é constituído basicamente de um detector de cintilação, com eficiência e grande rapidez de resposta, conectado em um tubo fotomultiplicador capaz de detectar sinais luminosos (fótons), que são convertidos em sinais elétricos. Neste experimento foi utilizado um sistema de espectrometria gama com cristal de NaI(Tl), que é um dos cintiladores mais utilizados nos detectores, absorvendo radiações ionizantes e emitindo fótons de cintilação, acoplado a um analisador multicanal. Esta técnica foi utilizada nas pastilhas irradiadas e o tempo de aquisição das contagens foi de 300 segundos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de forma geral apresentaram cores diferentes devido aos intermediários formados durante as reações. Ao serem submetidos a tratamento térmico com a formação de pós de ZnO, o material apresentou uma coloração branca.

3.1 ÓXIDO DE ZINCO COMERCIAL

O óxido de zinco comercial (Merck) com mínimo de pureza 99% foi estudado para comparação com os óxidos obtidos neste trabalho.

O difratograma de raios X do ZnO comercial (**FIGURA 20**) apresenta picos característicos da fase pura do ZnO wurtzita por comparação com o cartão JCPDS nº 36-1451. Os seguintes picos (2θ) estão presentes: 31,7 (100); 43,4 (002); 36,2 (100); 47,5 (102); 56,6 (110); 62,8 (103); 66,3 (200); 67,9 (112) e 69,1 (201). O espectro no infravermelho do ZnO comercial (**FIGURA 21**) apresenta a banda característica da ligação Zn-O em 438 cm^{-1} [Music, 2008] e bandas pouco intensas em 1512 e 1365 cm^{-1}, indicando a presença de impurezas.

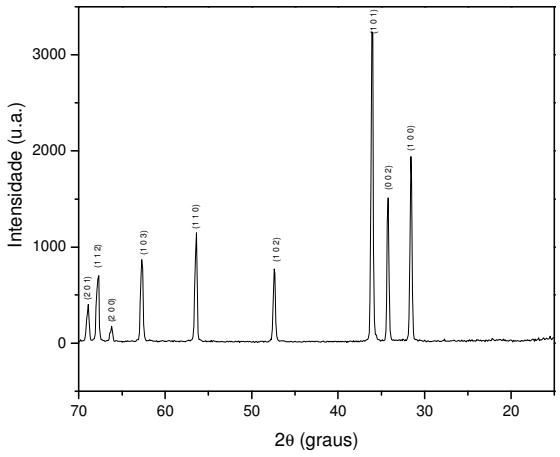


FIGURA 20 - DRX do ZnO comercial.

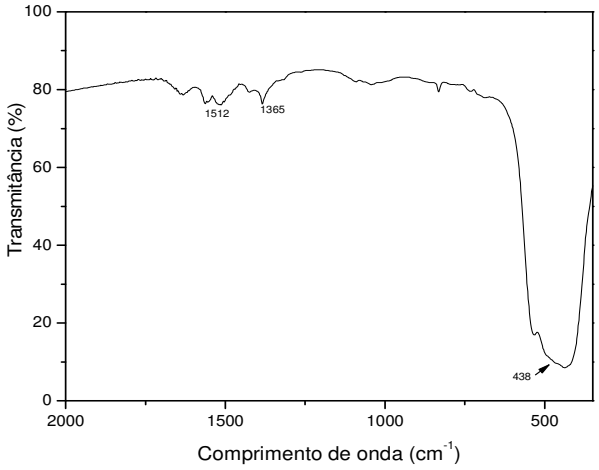


FIGURA 21 – Espectro de IV do ZnO comercial.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do ZnO comercial Merck (**FIGURA 22**) mostram partículas não homogêneas com formato hexagonal e tamanho das partículas entre 50 e 700 nm.

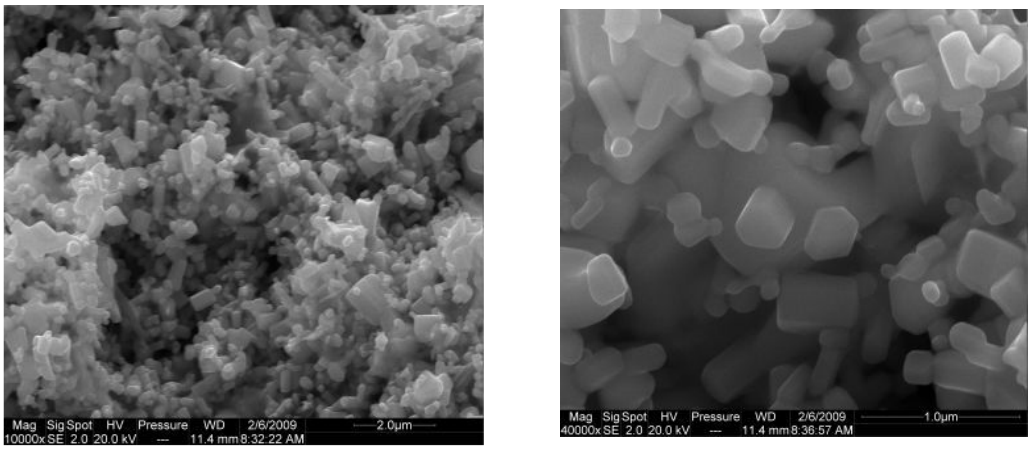


FIGURA 22 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do pó ZnO Comercial.

A curva de adsorção/dessorção do ZnO comercial, mostrada na **FIGURA 23,** é uma curva Tipo II segundo a I.U.P.A.C., característica de material particulado, não poroso, apresentando área superficial de 3,0 $m^2.g^{-1}$.

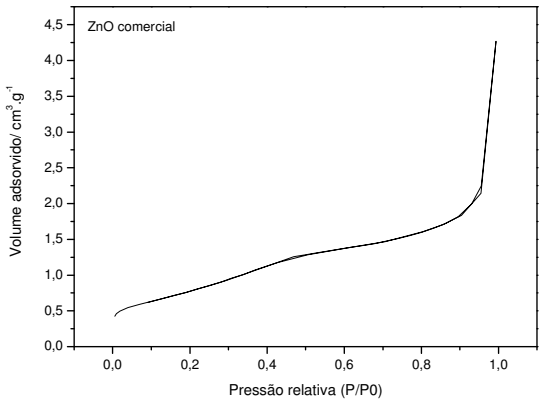


FIGURA 23 – Isoterma adsorção/desorção de N_2 do ZnO Comercial.

3.2 ÓXIDO DE ZINCO OBTIDO PELO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO

3.2.1 ANÁLISE TÉRMICA DOS PRECURSORES

A análise térmica dos precursores foi realizada para confirmação da temperatura de decomposição destes e foi usada como referência para estudo dos materiais obtidos neste trabalho. As **FIGURAS 24-27** mostram as curvas TG/DTA obtidas para os precursores utilizados nas reações para obtenção do ZnO.

3.2.1.1 NITRATO DE ZINCO

A curva de DTA do precursor nitrato de zinco - $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ (Synth, 96-103%) (**FIGURA 24)** apresenta três picos endotérmicos devido à decomposição deste precursor. O primeiro pico endotérmico centralizado em 105°C está associado a eliminação de água da estrutura do nitrato com perda de massa inicial em torno de 36%. Em 200 e 338°C observam-se dois picos endotérmicos devido a decomposição do nitrato de zinco [Hwang 2004], com a formação de ZnO.

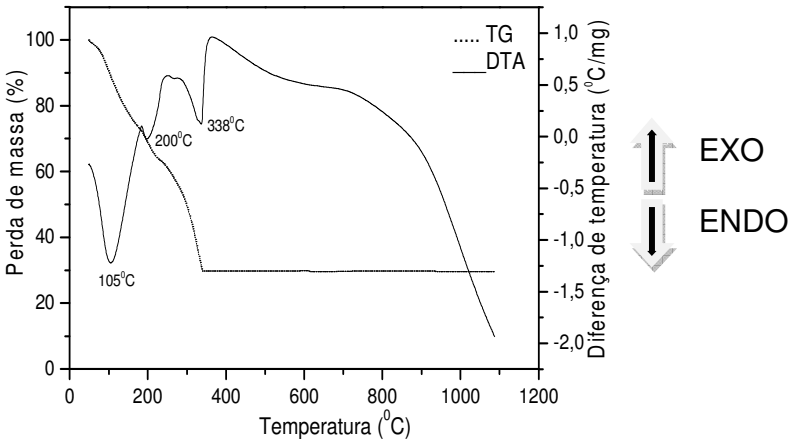


FIGURA 24 - Curvas TG/DTA do nitrato de zinco.

3.2.1.2 ACETATO DE ZINCO

A **FIGURA 25** mostra a curva de TG/DTA do acetato de zinco dihidratado ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$). Observa-se um pico endotérmico em 97°C que corresponde a 15 % de perda de massa devido à eliminação da água superficial do acetato. A segunda perda de massa (66%) acompanhada de dois picos endotérmicos em 246 e 300°C corresponde à decomposição do acetato de zinco. O pico exotérmico em 341°C pode ser atribuído a combustão e liberação de compostos de carbono [Silva 2010]. A decomposição completa do acetato ocorre até 340°C. Nos estudos realizados por Lin [Lin, 2009] observa-se que a decomposição do acetato ocorre em três etapas distintas, o que está de acordo com os resultados apresentados. Na primeira etapa (reação 1) observa-se a formação de um intermediário e liberação parcial do ácido acético. Na etapa seguinte (reação 2) observa-se a decomposição parcial deste intermediário e formação do ZnO e a última etapa (reação 3) ocorre a decomposição completa do intermediário e liberação do CO_2 e 2-propanona.

$$4Zn(CH_3COO)_2 + 2H_2O \rightarrow Zn_4O(CH_3COO)_6 + 2CH_3COOH \uparrow \quad (1)$$
$$Zn_4O(CH_3COO)_6 + 3H_2O \rightarrow 4ZnO + 6CH_3COOH \uparrow \quad (2)$$
$$Zn_4O(CH_3COO)_6 \rightarrow 4ZnO + 3CH_3COCH_3 + 3CO_2 \uparrow \quad (3)$$

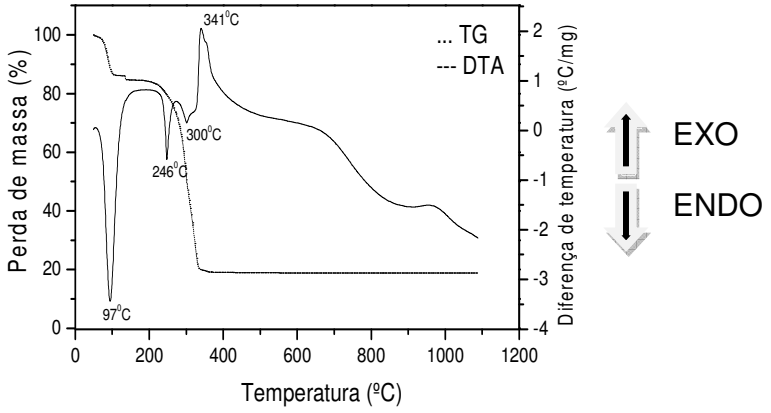


FIGURA 25 - Curvas TG/DTA do acetato de zinco.

3.2.1.3 CLORETO DE ZINCO

A curva TG/DTA do cloreto de zinco – $ZnCl_2.H_2O$ (**FIGURA 26)** apresentou um pico endotérmico em 83°C acompanhado de perda de massa de 4% devido a desidratação da amostra. Observam-se três picos endotérmicos acompanhados de uma perda de massa de 85% e foram atribuídos a existência de diferentes mecanismos de formação do ZnO. Segundo Wei [Wei, 2009] a decomposição ocorre em três etapas. O cloreto de zinco hidratado ao ser submetido ao tratamento térmico leva a formação de um intermediário e liberação de HCl (reação 1) e em seguida este intermediário é decomposto, formando ZnO e HCl (reação 2). Uma parte deste cloreto também pode se decompor e formar ZnO diretamente, sem formação de intermediário (reação 3).

$$ZnCl_2.H_2O \rightarrow Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O + HCl \quad (1)$$

$$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O \rightarrow ZnO + HCl \quad (2)$$

$$ZnCl_2.H_2O \rightarrow ZnO + HCl \quad (3)$$

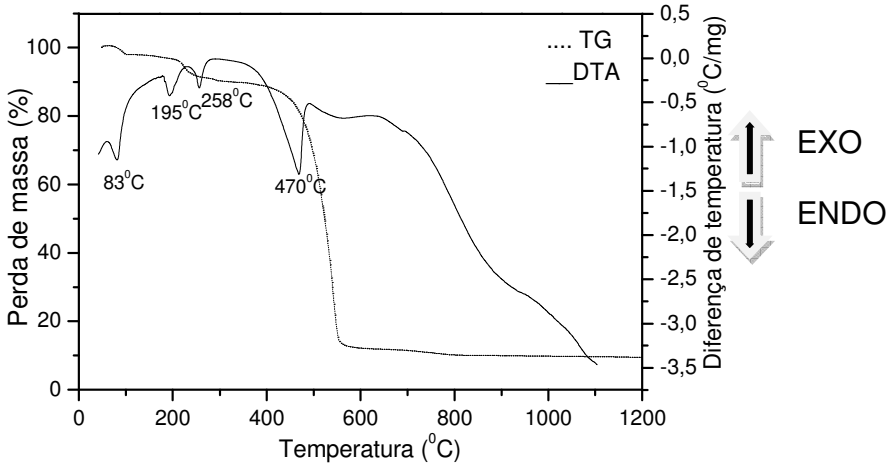


FIGURA 26 - Curvas TG/DTA do cloreto de zinco.

3.2.1.4 CARBONATO DE SÓDIO

As curvas simultâneas TG/DTA do carbonato de sódio estão mostradas na **FIGURA 27.** A decomposição do carbonato iniciou a aproximadamente 800°C e foi acompanhada por um pico endotérmico a 830°C.

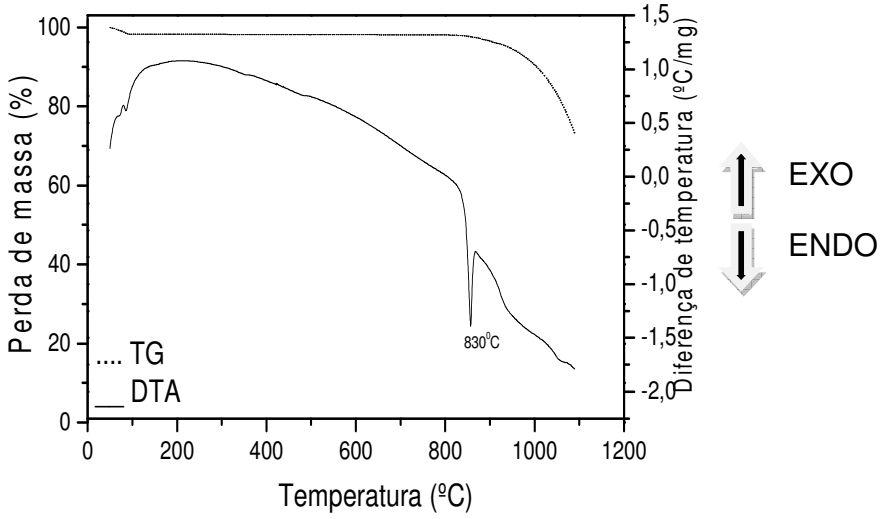


FIGURA 27 - Curvas TG/DTA do carbonato de sódio.

3.2.2 ANÁLISE TÉRMICA DAS AMOSTRAS

3.2.2.1 Amostras de ZnO obtidas com Carbonato de sódio como agente precipitante

A partir do nitrato de zinco ocorreu a formação do ZnO descrita com a sugestão da reação abaixo:

$$Zn(NO_3)_2.6H_2O + Na_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3 + 2NaNO_3 + 6\,H_2O \quad (\textbf{Equação 2})$$

$$ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2$$

A partir desta reação de precipitação, com secagem na estufa, foi obtido um pó branco de ZnO e após calcinação este pó se tornou bege, como mostrado na foto (**FIGURA 28**).



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

FIGURA 28. Foto do pó ZNC seco na estufa: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.

A amostra seca no liofilizador resultou em um pó branco e após calcinação houve variação da cor para bege (**FIGURA 29**).



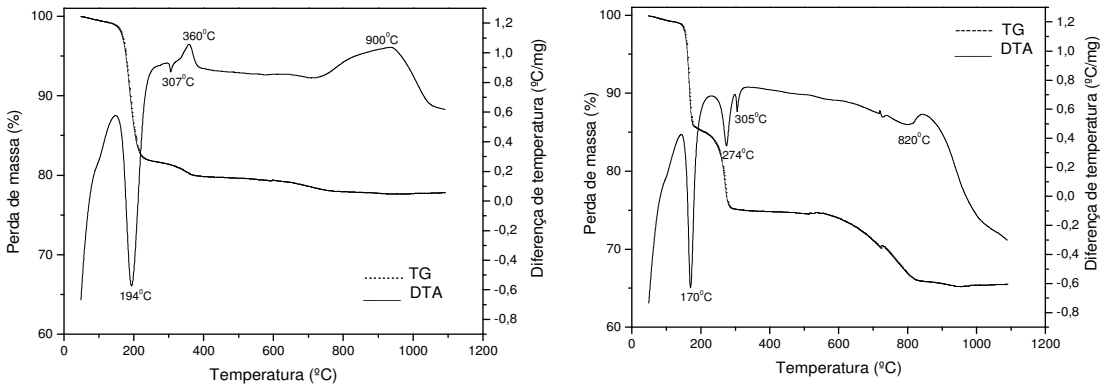
(a) (b) (c) (d) (e) (f)

FIGURA 29. Foto do pó ZNC seco no liofilizador: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.

A **FIGURA 30a** mostra a curva de TG/DTA para a amostra ZNC (nitrato de zinco com carbonato de sódio) seca na estufa a 110°C por 48 horas. Observam-se três estágios de perda de massa, acompanhados de dois picos endotérmicos e um pico exotérmico. A perda de massa até 380°C, em torno de 20% foi acompanhada por dois picos endotérmicos. O primeiro pico endotérmico em 194°C refere-se a decomposição do nitrato e um pico discreto em 307°C pode ser atribuído à formação do intermediário $ZnCO_3$. O pico exotérmico refere-se a oxidação do zinco e liberação do CO_2, formando o ZnO. Uma perda de massa de 2% na faixa de 380-900°C pode ser devido à decomposição do carbonato residual. As curvas TG/DTA dos precursores (**FIGURAS 24 e 27**) confirmam este fato.

Na amostra liofilizada (**FIGURA 30b**) observa-se uma perda de massa em torno de 14% na faixa 50-180°C acompanhado de um pico endotérmico em 170°C devido a decomposição do nitrato. Em 274°C e 305°C observam-se dois picos endotérmicos que podem ser atribuídos a formação de $ZnCO_3$. Uma perda de massa em torno de 10% na faixa de 280-820°C pode ser atribuído à decomposição do $ZnCO_3$ acompanhado por um pico endotérmico a 820°C.

Um evento exotérmico aparece para ambos os sistemas entre 800 e 1000°C, provavelmente devido à cristalização do ZnO.



(a) (b)

FIGURA 30 – TG/DTA do ZnO (Amostra ZNC) seco, (a) na estufa, à 110°C e (b) em liofilizador.

A partir do acetato de zinco ocorreu a formação do ZnO descrita com a sugestão da reação abaixo:

$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O + Na_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3 + 2CH_3COONa + H_2O$ (**Equação 3**)

$$ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2$$

A partir desta reação de precipitação, com secagem na estufa, foi obtido um pó branco de ZnO e após calcinação este pó se tornou cinza, como mostrado na foto (**FIGURA 31**).



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

FIGURA 31. Foto do pó ZAC seco na estufa: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.

A amostra seca no liofilizador resultou em um pó branco e após calcinação houve variação da cor para bege (**FIGURA 32**).

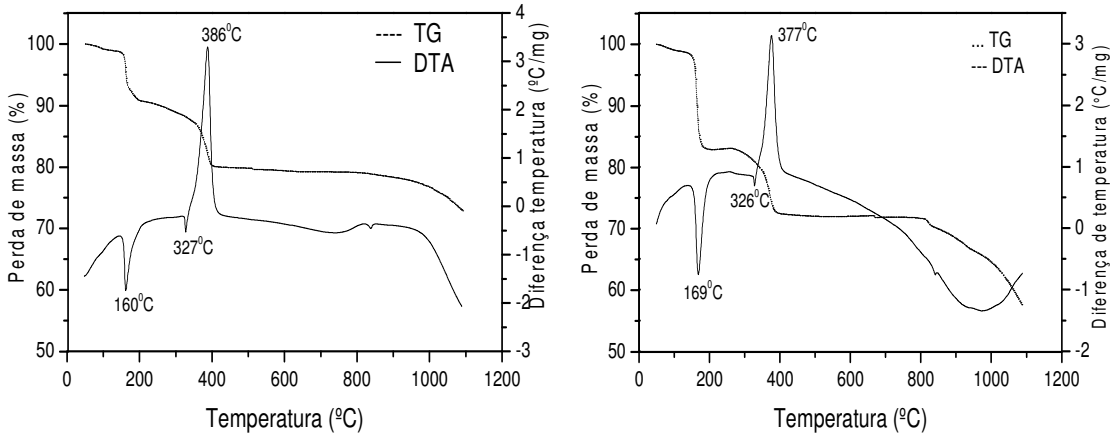


(a) (b) (c) (d) (e) (f)

FIGURA 32. Foto do pó ZAC seco no liofilizador: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.

A **FIGURA 33a** apresenta as curvas TG/DTA obtidas para as amostras ZAC (acetato de zinco com carbonato de sódio) secas na estufa a 110°C. As perdas de massa de 11 e 9% até 400°C, acompanhadas por dois eventos endotérmicos em 160°C e 327°C podem ser atribuídos a decomposição do precursor e formação do $ZnCO_3$. Um intenso pico exotérmico em 386°C foi atribuído a decomposição do acetato de sódio e liberação do CO_2 para formação do ZnO.

Na amostra liofilizada (**FIGURA 33b**) observa-se uma perda de massa em torno de 18% na faixa 50-180°C acompanhado de um pico endotérmico em 169°C devido a decomposição do acetato e formação do intermediário $ZnCO_3$. Entre 190-400°C observa-se uma perda de massa de 10% devido a decomposição do $ZnCO_3$ e formação do ZnO. Esta perda de massa é acompanhada por um pequeno evento endotérmico e um evento exotérmico a 326°C e 377°C respectivamente. Observa-se um pico endotérmico em torno de 950°C que pode ser devido a um processo inicial de sinterização do pó, este evento não é observado na amostra seca em estufa, que sugere que material liofilizado inicia o processo de sinterização em temperaturas menores [Abdelwahed 2006].



(a) (b)

FIGURA 33 – TG/DTA do ZnO (Amostra ZAC) seco (a) na estufa, à 110°C e (b) em liofilizador.

A partir do cloreto de zinco ocorreu a formação do ZnO descrita com sugestão da reação abaixo:

$$ZnCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3 + 2NaCl \text{ (**Equação 4**)}$$

$$ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2$$

A partir desta reação de precipitação, com secagem na estufa, foi obtido um pó branco de ZnO e após calcinação este pó se tornou bege e amarelo, como mostrado na foto (**FIGURA 34**).



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

FIGURA 34. Foto do pó ZCC seco na estufa: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.

A amostra seca no liofilizador resultou em um pó branco e após calcinação houve variação da cor para bege (**FIGURA 35**).

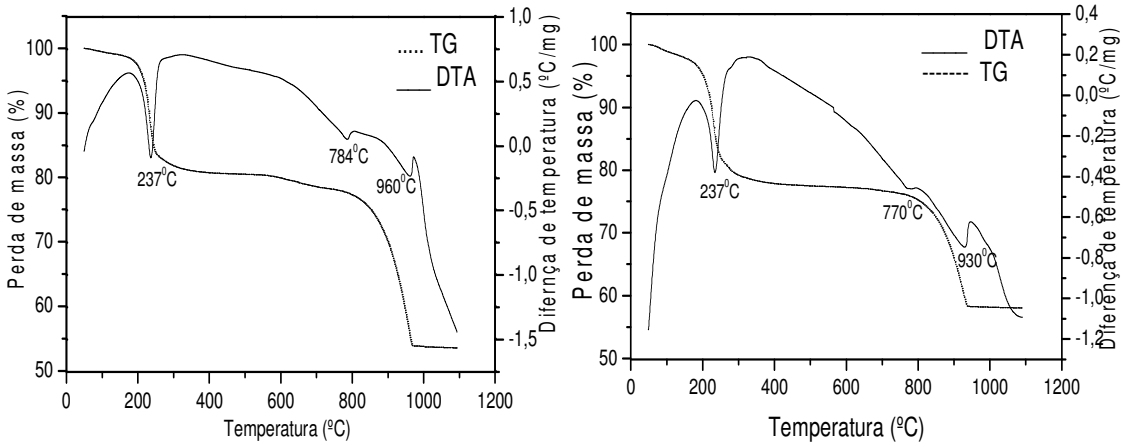


(a) (b) (c) (d) (e) (f)

FIGURA 35. Foto do pó ZCC seco no liofilizador: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.

A **FIGURA 36a** mostra as curvas TG/DTA obtidas para as amostras ZCC (cloreto de zinco com carbonato de sódio) secas na estufa. Observam-se dois estágios de perda de massa, acompanhados de três picos endotérmicos. O primeiro pico endotérmico centralizado a 237°C está associado à decomposição do cloreto e formação do intermediário com perda de massa em torno de 18% entre 50 e 250°C. Os outros picos endotérmicos referem-se à decomposição do carbonato e do NaCl, com perda de massa de 25% entre 250 e 950°C.

Na amostra liofilizada (**FIGURA 36b**) também observam-se duas perdas de massa, acompanhados por três picos endotérmicos. O primeiro pico endotérmico em 237°C está associado a decomposição do cloreto e formação do intermediário com perda de massa em torno de 20% na faixa 50-250°C. Os outros picos endotérmicos, em 770 e 930°C, referem-se à decomposição do $ZnCO_3$ para formação de ZnO e decomposição do NaCl com perda de massa de 22% entre 250 e 950°C. O resíduo de ambas amostras está bem próximo, em torno de 55% e a estabilização térmica é alcançada a partir de 950°C.



(a) (b)

FIGURA 36 – Curvas TG/DTA do ZnO (Amostra ZCC) seco, (a) na estufa, a 110°C e (b) em liofilizador.

3.2.2.2 Amostras de ZnO obtidas com hidróxido de amônio como agente precipitante

A partir do nitrato de zinco ocorreu a formação do ZnO descrita com a reação sugerida abaixo:

$$Zn(NO_3)_2.6H_2O + 2NH_4OH \rightarrow Zn(OH)_2 + 2\,NH_4NO_3 + 6H_2O \quad (\textbf{Equação 5})$$

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$$

A partir desta reação de precipitação, com secagem na estufa, foi obtido um pó branco de ZnO e após calcinação este pó se tornou bege, como mostrado na foto (**FIGURA 37**).



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

FIGURA 37. Foto do pó ZNOH seco na estufa: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.

A amostra seca no liofilizador resultou em um pó branco e após calcinação houve variação da cor para bege (**FIGURA 38**).



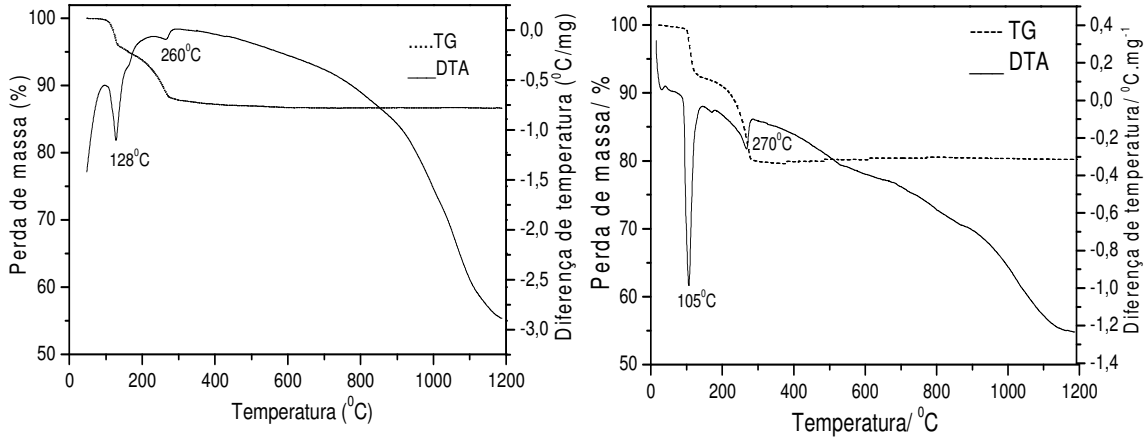
(a) (b) (c) (d) (e) (f)

FIGURA 38. Foto do pó ZNOH seco no liofilizador: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.

A **FIGURA 39a** mostra a curva de TG/DTA para a amostra ZNOH (nitrato de zinco com hidróxido de amônio) seca na estufa. Observam-se dois estágios de perda de massa, acompanhados de dois picos endotérmicos. Os picos endotérmicos em 128 e 260°C estão associados a decomposição de nitrato com perda de massa em torno de 12% entre 40 e 280°C. Acima desta temperatura não foi observada nenhuma perda de massa significativa. O material se mantém estável até 1000°C.

Na amostra liofilizada (**FIGURA 39b**) também observam-se duas perdas de massa em torno de 8% na faixa 28-120°C acompanhado de um pico endotérmico em 105°C devido a liberação de água residual. Outra perda de massa ocorreu entre 120-290°C atribuído à decomposição do nitrato. Esta perda foi acompanhada por pico endotérmico centralizado a 270°C. Acima desta temperatura não foi observada nenhuma perda de massa significativa. O material se mantém estável até 1000°C.

A amostra liofilizada perdeu mais massa e as duas amostras alcançaram estabilização térmica entre 260 e 270°C.



(a) (b)

FIGURA 39 – TG/DTA do ZnO (Amostra ZNOH) seco (a) na estufa, à 110°C e (b) em liofilizador.

A partir do acetato de zinco ocorreu a formação do ZnO descrita com a reação sugerida abaixo:

$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O + 2NH_4OH \rightarrow Zn(OH)_2 + 2\ NH_4CH_3COO + 2H_2O$ (**Equação 6**)

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$$

A partir desta reação de precipitação, com secagem na estufa, foi obtido um pó branco de ZnO e após calcinação este pó se tornou bege, como mostrado na foto (**FIGURA 40**).



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

FIGURA 40. Foto do pó ZAOH seco na estufa: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.

A amostra seca no liofilizador resultou em um pó branco e após calcinação houve variação da cor para bege (**FIGURA 41**).



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

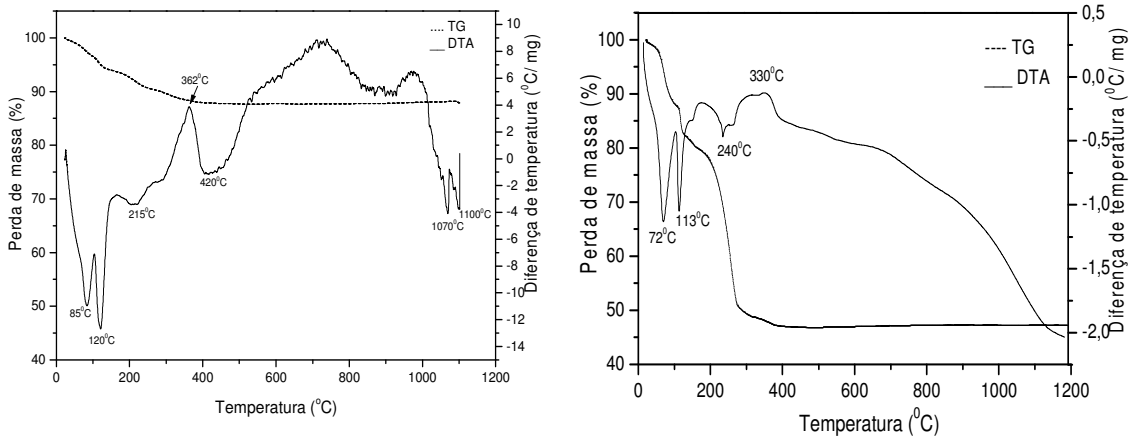
FIGURA 41. Foto do pó ZAOH seco no liofilizador: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.

A **FIGURA 42a** apresenta as curvas TG/DTA obtidas para as amostras ZAOH (acetato de zinco com hidróxido de amônio) secas na estufa. A decomposição do acetato e formação do ZnO pode ser atribuída a diferentes mecanismos de formação. Na curva DTA/TG observa-se uma perda de massa de 6% entre 24 e 140 ℃, acompanhada por dois eventos endotérmicos centralizados

a 85 e 120°C, provavelmente devido a água residual. Entre 140 e 360 °C observa-se uma perda de 6% devido a decomposição parcial do acetato acompanhado de um pico endotérmico em 215°C. Em 362°C observa-se um pico exotérmico, que pode ser devido a combustão de compostos de carbono. Em seguida observa-se um evento endotérmico a 420°C devido decomposição de acetato e formação do ZnO [Arii 2003].

Na amostra liofilizada (**FIGURA 42b**) observa-se uma perda de massa em torno de 20% na faixa 24-140°C acompanhado de dois picos endotérmicos em 72 e 113°C devido à eliminação de água. Entre 140-380°C observam-se perda de massa de 33% devido à decomposição do acetato. Esta perda de massa é acompanhada por evento endotérmico a 240°C e um evento exotérmico a 330°C. Acima de 400 °C não foi observada nenhuma perda de massa significativa.

A perda de massa do material liofilizado foi muito maior que a do material seco na estufa. Os dois materiais estabilizaram termicamente à mesma temperatura.



(a) (b)

FIGURA 42 – TG/DTA do ZnO (Amostra ZAOH) seco, (a) na estufa, à 110°C e (b) em liofilizador.

A partir do cloreto de zinco ocorreu a formação do ZnO descrita com a sugestão da reação abaixo:

$$ZnCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow Zn(OH)_2 + 2\,NH_4Cl + 2H_2O \text{ (**Equação 7**)}$$

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$$

A partir desta reação de precipitação, com secagem na estufa, foi obtido um pó branco de ZnO e após calcinação este pó se tornou bege e amarelo, como mostrado na foto (**FIGURA 43**).



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

FIGURA 43. Foto do pó ZCOH seco na estufa: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.

A amostra seca no liofilizador resultou em um pó bege e após calcinação houve variação da cor para verde e amarelo (**FIGURA 44**).

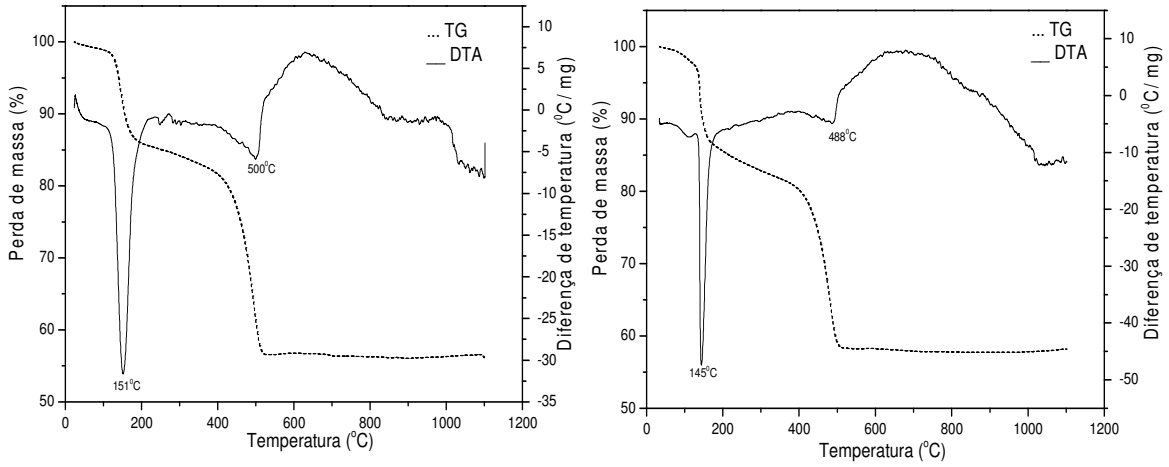


(a) (b) (c) (d) (e) (f)

FIGURA 44. Foto do pó ZCOH seco no liofilizador: (a) sem calcinar, (b) 200℃, (c) 400℃, (d) 600℃, (e) 800℃ e (f) 1000℃.

A **FIGURA 45a** mostra as curvas TG/DTA obtidas para as amostras ZCOH (cloreto de zinco com hidróxido de amônio) secas na estufa. Observam-se dois estágios de perda de massa, acompanhados de dois picos endotérmicos. O primeiro pico endotérmico centralizado a 151°C está associado à eliminação de água residual, com perda de massa em torno de 14% entre 25 e 180°C. O outro pico endotérmico refere-se a decomposição do cloreto e formação de ZnO com perda de massa de 30% entre 180 e 510°C.

Na amostra liofilizada (**FIGURA 45b**) também observam-se duas perdas de massa, acompanhados por dois picos endotérmicos. O primeiro pico endotérmico em 145°C está associado à eliminação de água residual com perda de massa em torno de 14% na faixa 25-180°C. O outro pico endotérmico refere-se a decomposição do cloreto e formação do ZnO com perda de massa de 28% entre 180 e 510°C. Os materiais encerram a perda de massa próximo a 500°C.



(a) (b)

FIGURA 45– TG/DTA do ZnO (Amostra ZCOH) seco, (a) na estufa, à 110°C e (b) em liofilizador.

3.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS

3.2.3.1 Amostras de ZnO obtidas com Carbonato de sódio como agente precipitante

A partir do nitrato de zinco com carbonato de sódio - (ZNC) foram obtidas amostras de ZnO através da secagem em estufa e no liofilizador e calcinadas em várias temperaturas. Os difratogramas de raios X estão mostrados na **FIGURA 46**.

Na amostra sem calcinar do material seco em estufa (**FIGURA 46a**) observam-se picos de pouca intensidade característicos do ZnO. Também foi observado um pico característico do $NaNO_3$ residual e um pico que pode ser atribuído ao intermediário $ZnCO_3$. O pico referente ao carbonato ainda é observado na amostra calcinada a 400℃, mostrando que o material só está puro quando calcinado a 800℃. A variação do tratamento térmico resultou no aumento da intensidade e no estreitamento dos picos evidenciando um aumento da cristalinidade do ZnO formado.

No material liofilizado **(FIGURA 46b)** sem calcinar não foram observados picos característicos de ZnO. Estes picos só são observados quando o material é submetido a 200℃. Com o aumento da temperatura de calcinação estes picos aumentam de intensidade evidenciando o aumento da cristalinidade da fase ZnO. Na amostra sem calcinar é possível observar também picos característicos de $NaNO_3$ que só se decompõe quando a amostra é calcinada acima de 400ºC. O intermediário carbonato apresenta picos característicos nas amostras até 400℃. Acima desta temperatura estes picos não foram observados. Este material necessita de temperaturas maiores para formação do ZnO quando comparado ao material seco em estufa. Mostrando que na liofilização o mecanismo de formação do óxido ocorre em diferentes estágios [Mujumdar 2007].

Os difratogramas apresentam picos característicos da fase pura do ZnO por comparação com o cartão JCPDS nº 36-1451.

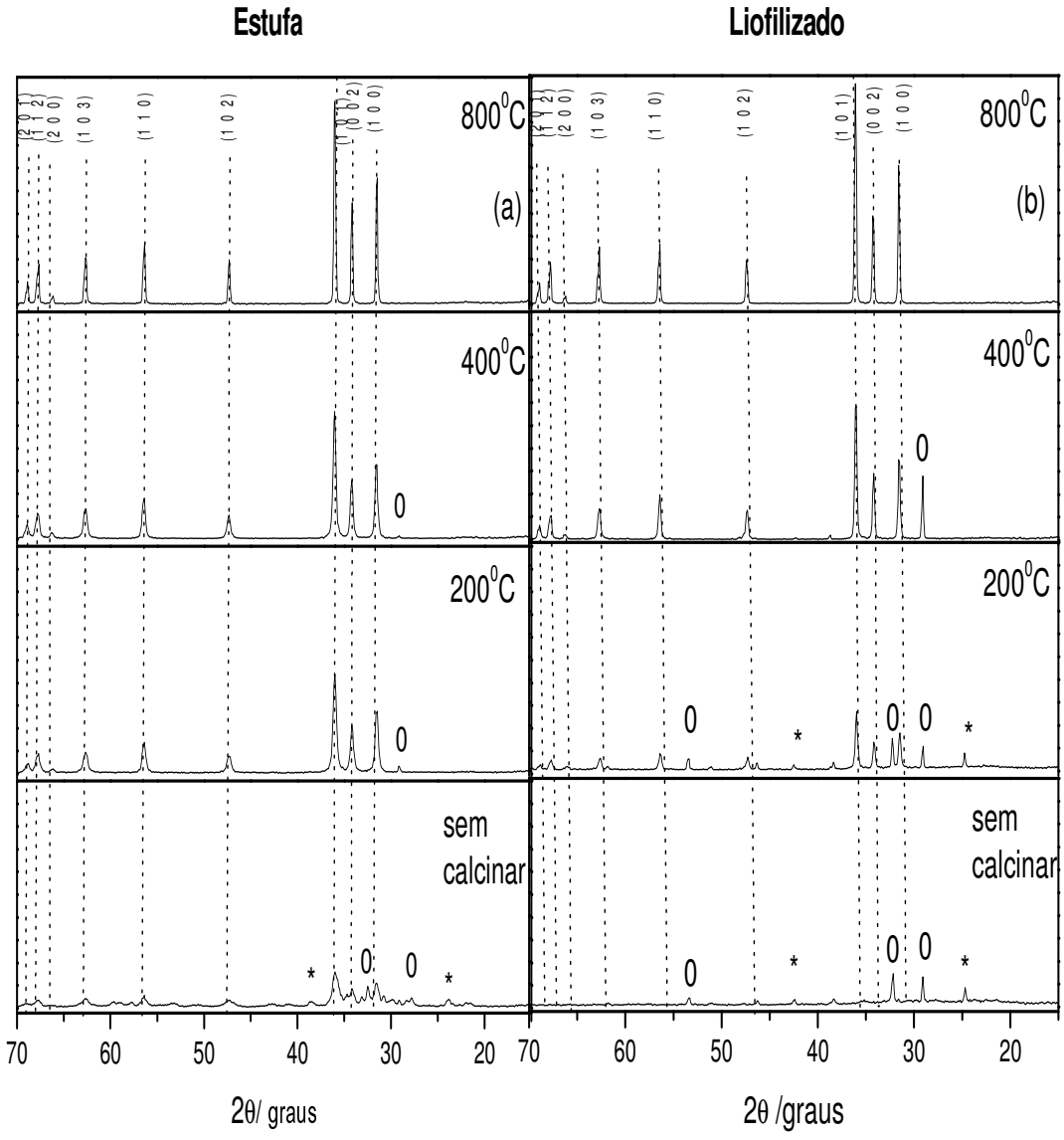


FIGURA 46 - Difratogramas de raios X dos pós do ZnO (Amostra ZNC) secos em (a) estufa e (b) liofilizador, tratados a diferentes temperaturas, (∗)$NaNO_3$ e (O) $ZnCO_3$.

A partir do acetato de zinco e carbonato de sódio – (ZAC) pela reação de precipitação, com secagem em estufa e no liofilizador foi obtido ZnO e os difratogramas de raios X estão apresentados na **FIGURA 47**.

O material seco na estufa (**FIGURA 47a)** sem calcinar apresenta picos característicos do carbonato de zinco (cartão JCPDS nº 01-1036), que pode ser devido à formação do intermediário. Observam-se também picos característicos de ZnO. Com o tratamento térmico a 200°C estes picos não foram mais observados e os picos de ZnO aumentam de intensidade.

A amostra seca no liofilizador (**FIGURA 47b)** sem calcinar também apresenta picos característicos do $ZnCO_3$. Assim como na amostra seca em estufa estes picos não foram observados quando a amostra foi calcinada acima de 200°C. Na amostra sem calcinar não foi observado formação de ZnO. Somente com tratamento térmico ocorre a formação de ZnO.

Em ambas amostras com o aumento da temperatura de tratamento térmico verificou-se o aumento da intensidade e estreitamento das linhas de difração, sendo estas mais acentuadas para o material seco em estufa, o que sugere uma maior cristalinidade deste material. Estes resultados estão de acordo com os descritos Lin e Li [Lin, 2009].

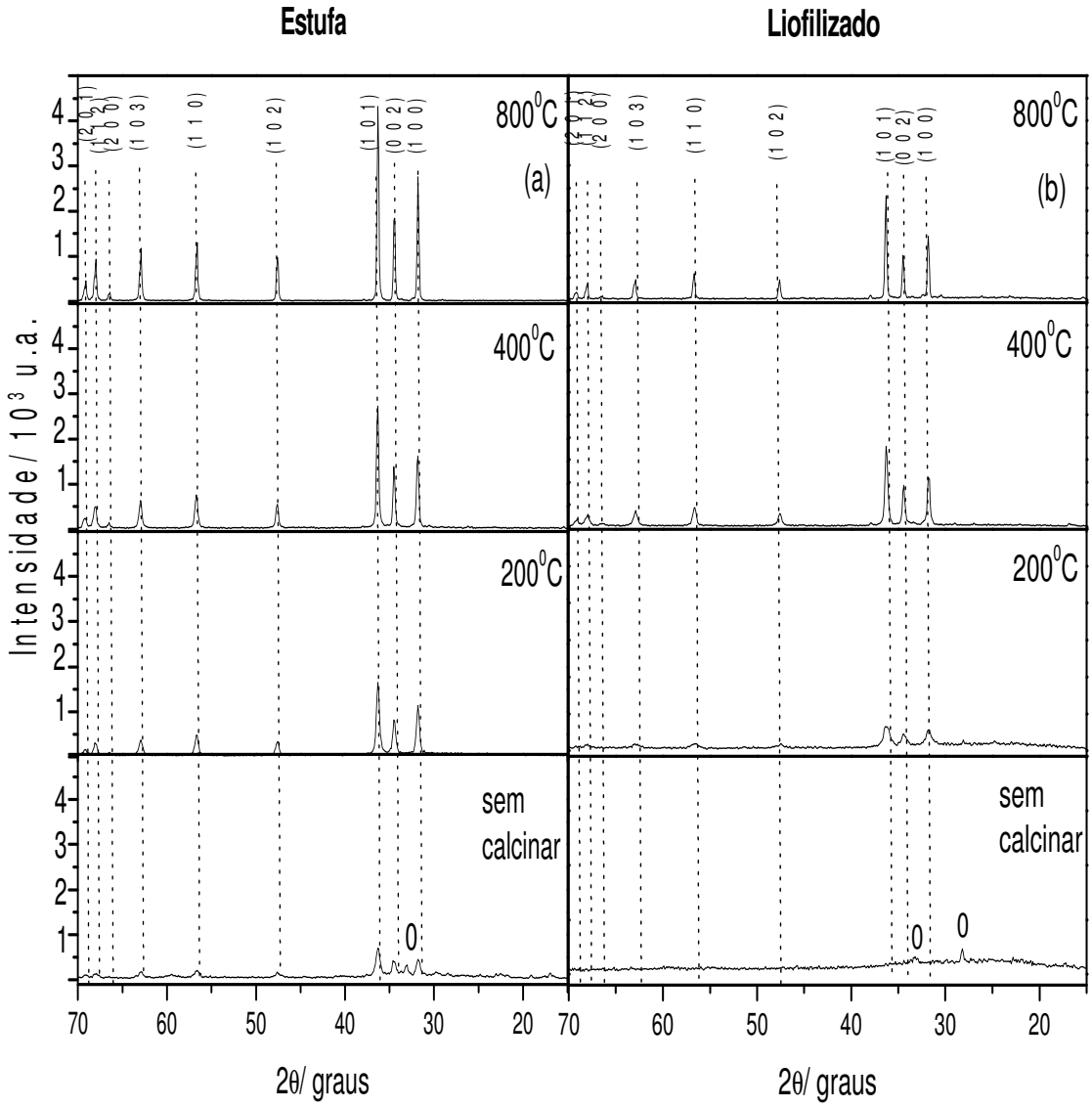


FIGURA 47 - Difratogramas de raios X dos pós do ZnO (Amostra ZAC) secos em (a) estufa e (b) liofilizador tratados a diferentes temperaturas, (o) $ZnCO_3$.

A partir do cloreto de zinco com carbonato de sódio – (ZCC) pós de ZnO foram obtidos pela reação de precipitação com secagem em estufa e no liofilizador e os difratogramas estão na **FIGURA 48**.

O material seco na estufa (**FIGURA 48a)** apresentou picos característicos do $ZnCO_3$, os quais se decompõem gradualmente com o aumento da temperatura, porém mesmo a 800°C observa-se pico característico desta fase.

A amostra liofilizada (**FIGURA 48b)** também apresenta os picos do carbonato mesmo quando calcinado a 800°C. Estes resultados podem ser confirmados com a análise TG/DTA e a ficha JCPDS nº 14476-25-6 do $ZnCO_3$ que apresenta os picos 2θ = 25,1, 32,5 e 46,6°.

Em ambas as amostras sem calcinar observam-se picos discretos de ZnO. Com o aumento da temperatura de calcinação os picos vão se tornando mais definidos e estreitos, indicando uma organização maior da estrutura e consequentemente a obtenção de pós mais cristalinos.

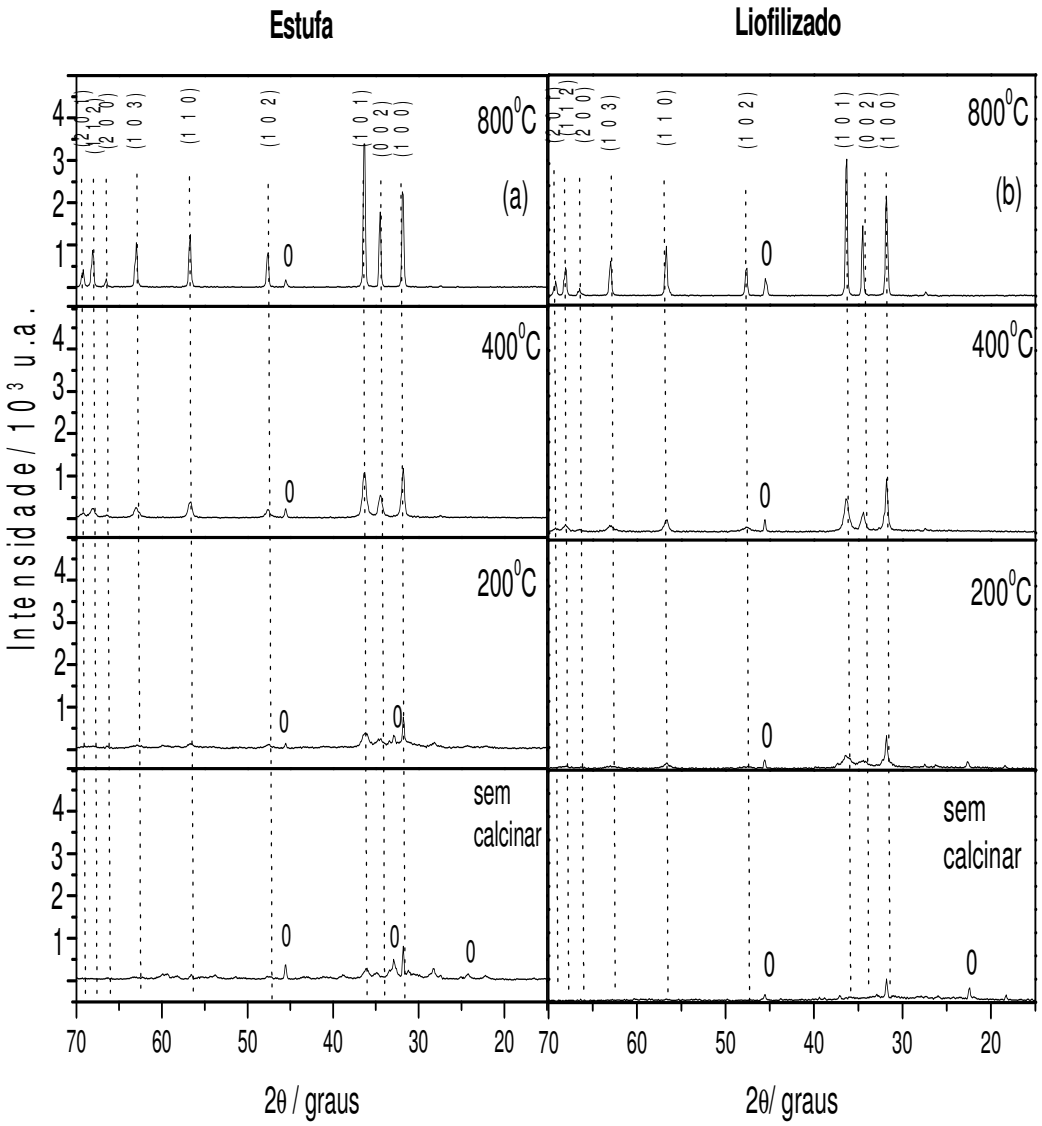


FIGURA 48- Difratogramas de raios X dos pós do ZnO (Amostra ZCC) secos em (a) estufa e (b) liofilizador, tratados a diferentes temperaturas, (o) $ZnCO_3$.

3.2.3.2 Amostras de ZnO obtidas com hidróxido de amônio como agente precipitante

A partir do nitrato de zinco com hidróxido de amônio – (ZNOH) pela reação de precipitação sob diferentes condições de secagem, em estufa e em liofilizador, ZnO foi obtido e os difratogramas estão apresentados na **FIGURA 49.** O uso do NH_4OH no lugar do carbonato de sódio como agente precipitante possibilitou a obtenção de um material mais puro à temperatura mais baixa como mostram os difratogramas seguintes.

No material seco na estufa **(FIGURA 49a)**, sem calcinar observa-se um pico discreto característico do $Zn(OH)_2$ (JCPDS nº 89-0138) e os picos característicos do ZnO. Quando o material é submetido a tratamento térmico não se observa o pico $Zn(OH)_2$. Estes resultados estão de acordo com as curvas TG/DTA para esta amostra, mostrando que após 280°C não foi observada nenhuma perda de massa significativa.

No material liofilizado **(FIGURA 49b)**, sem calcinar também são observados picos característicos do $Zn(OH)_2$ e picos discretos do ZnO. Com o tratamento térmico o pico de $Zn(OH)_2$ desaparece e os picos de ZnO se tornam mais intensos

Em ambas as amostras observa-se aumento na intensidade dos picos com o aumento da temperatura de calcinação.

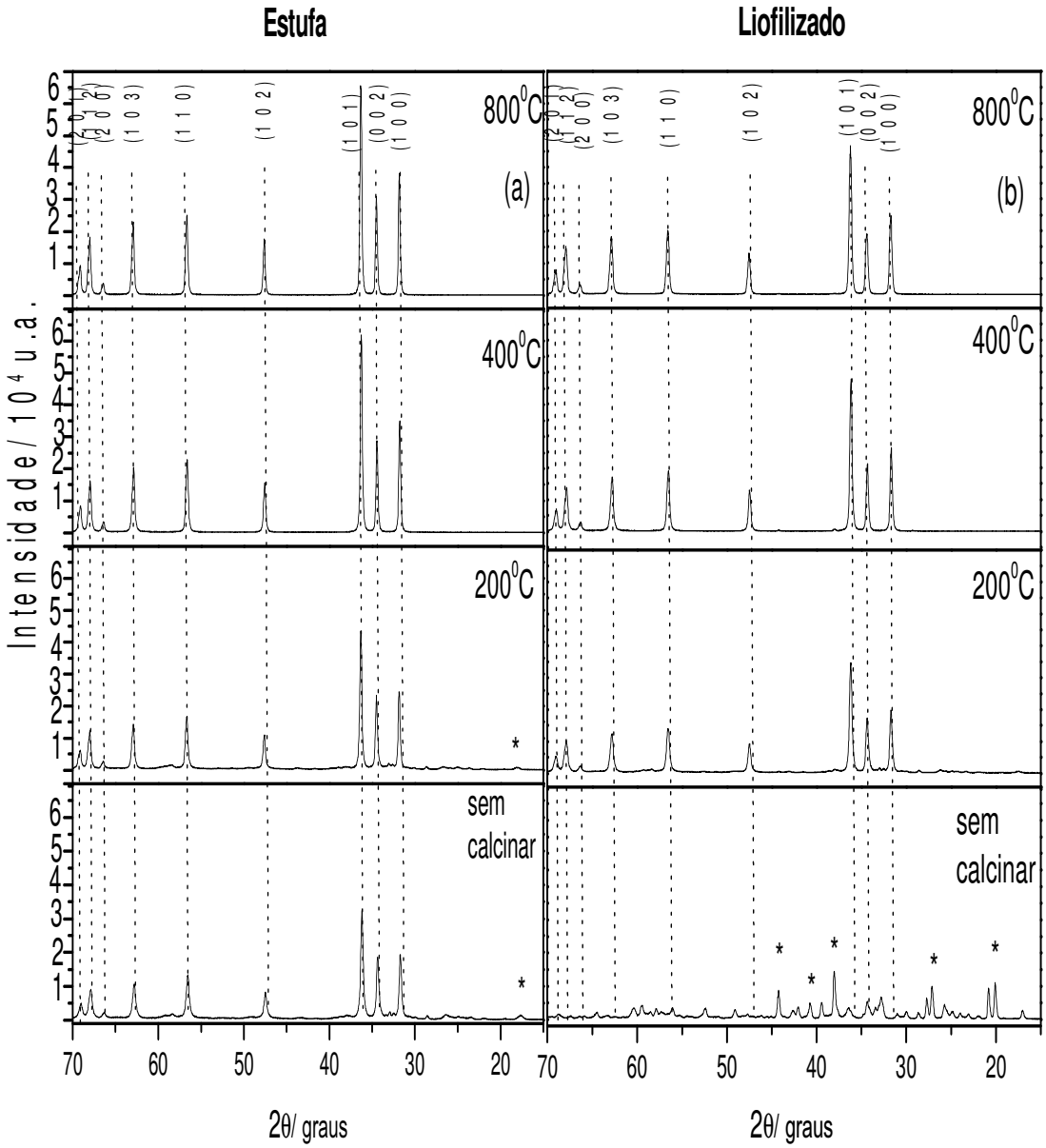


FIGURA 49 - Difratogramas de raios X dos pós do ZnO (Amostra ZNOH) secos em (a) estufa e (b) liofilizador, tratados a diferentes temperaturas, (*) $Zn(OH)_2$.

A partir do acetato de zinco com hidróxido de amônio (ZAOH) pela reação de precipitação com secagem em estufa e no liofilizador, ZnO foi obtido e os difratogramas estão na **FIGURA 50**. Em ambas as amostras (**FIGURA 50a e b**) observam-se picos característicos somente do ZnO (JCPDS nº 36-1451) sem a presença de outros compostos. Com o tratamento térmico das amostras observam-se um aumento da intensidade e um estreitamento dos picos, evidenciando um aumento de cristalinidade e um aumento no tamanho dos nanocristalitos de ZnO.

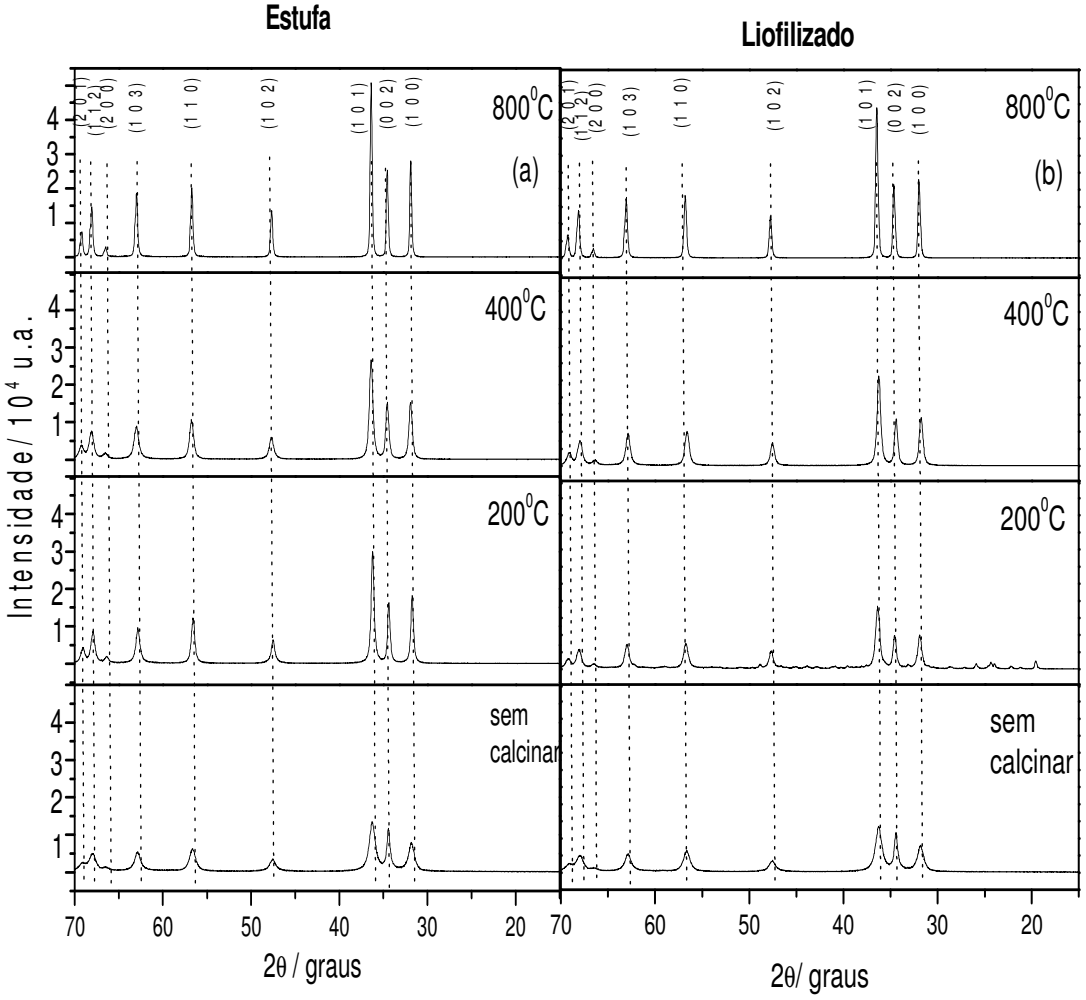


FIGURA 50 - Difratogramas de raios X dos pós do ZnO (Amostra ZAOH) secos em (a) estufa e (b) liofilizador, tratados a diferentes temperaturas.

A partir do cloreto de zinco com hidróxido de amônio – (ZCOH) sob secagem controlada e liofilizada, difratogramas das amostras obtidas calcinadas em várias temperaturas, são mostrados na **FIGURA 51.**

No material seco na estufa **(FIGURA 51a)**, sem calcinar observam-se picos característicos do $Zn(OH)_2$ (JCPDS nº 89-0138) e estes vão desaparecendo à medida que aumenta a temperatura de calcinação. Acima de 400℃ não se observam picos de $Zn(OH)_2$. Os picos característicos do ZnO aparecem de forma discreta no material sem calcinar e no material calcinado a 200℃. A 400℃ a intensidade destes picos aumenta e somente a 800℃ é possível verificar ZnO puro.

No material liofilizado **(FIGURA 51b)**, sem calcinar também é observado picos discretos característicos do $Zn(OH)_2$. Estes picos desaparecem quando o material é calcinado acima de 400℃. Observam-se picos característicos de ZnO somente quando a amostra é submetida a tratamento térmico. Assim como na amostra seca em estufa, somente a 800℃ é possível verificar ZnO puro.

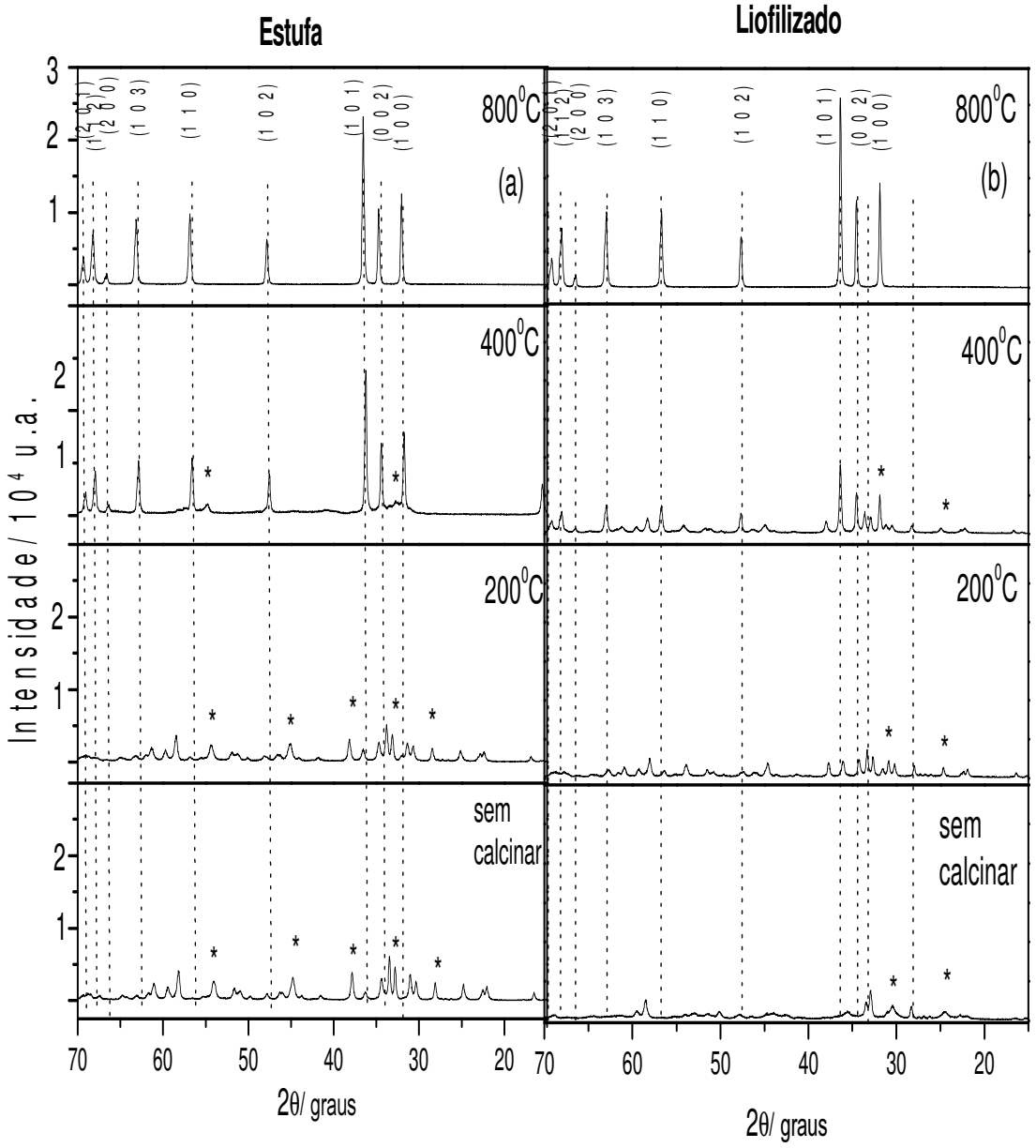


FIGURA 51 - Difratogramas de raios X dos pós do ZnO (Amostra ZCOH) secos em (a) estufa e (b) liofilizador, tratados a diferentes temperaturas, (*) $Zn(OH)_2$.

As **FIGURAS 52 e 53** apresentam os gráficos dos tamanhos médios dos cristalitos das amostras em função da temperatura de calcinação obtidas com carbonato de sódio e hidróxido de amônio, respectivamente.

A variação da temperatura de tratamento térmico de 200 até 1000°C resultou, como esperado, em aumento do tamanho de cristalito, segundo os valores calculados pela equação de Scherrer [Jenkins & Snyder 1996] para ambos materiais. Observa-se que de forma geral o material preparado a partir do carbonato de sódio apresentou tamanho de cristalitos maiores que para o material preparado com hidróxido de amônio.

Foram observadas diferenças entre os tamanhos de cristalito das amostras secas por secagem controlada e liofilizadas.

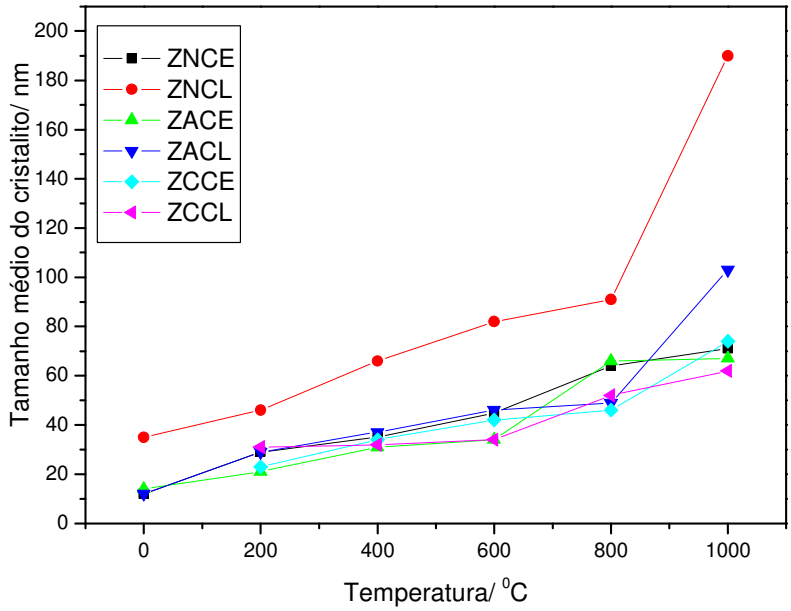


FIGURA 52. Tamanho médio do cristalito do ZnO obtido a partir do sal de zinco precipitado com carbonato de sódio e submetidos a secagem controlada e/ou liofilizada, calcinados em várias temperaturas. Erro: 20%.

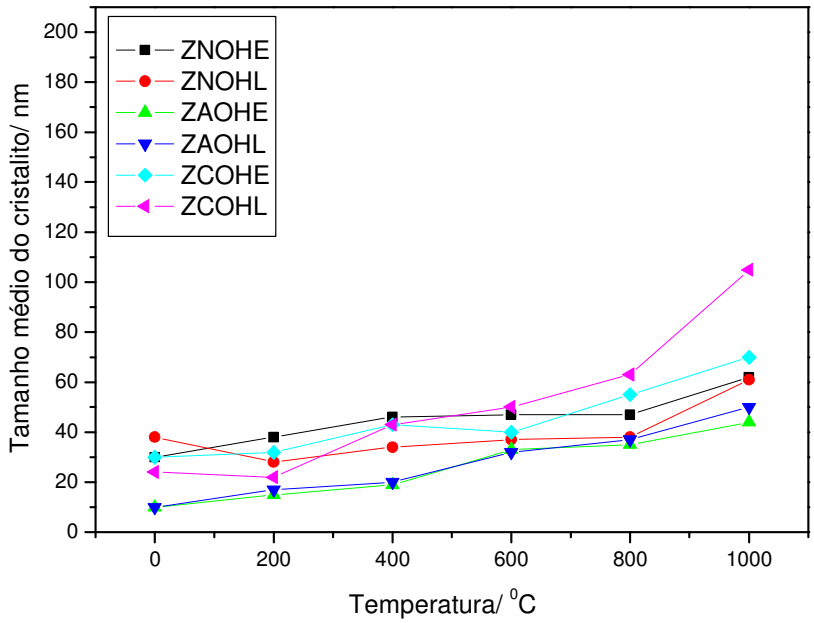


FIGURA 53. Tamanho médio do cristalito do ZnO obtido a partir do sal de zinco precipitado com hidróxido de amônio e submetidos a secagem controlada e/ou liofilizada, calcinados em várias temperaturas. Erro: 20%.

3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS

Na **TABELA 2** estão apresentadas as principais bandas de absorção na região do infravermelho e suas respectivas atribuições, que podem ocorrer nos materiais a serem discutidos a seguir.

TABELA 2. Bandas de absorção na região do infravermelho e suas respectivas atribuições (Socrates 2001, Nakamoto 1997 e Mayo 2004).

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
ÁGUA	
3450-3200	Estiramento H-O-H da água
~ 1640	Deformação H-O-H
NITRATO	
~1420	Estiramento assimétrico NO_3
~1305	Estiramento simétrico NO_3
~1008	Estiramento N=O
860-800	Deformação N-O
730- 710	Deformação N-O
CARBONATO	
1450-1410	Estiramento simétrico CO_3
1090-1020	Estiramento assimétrico CO_3
880-800	Deformação CO_3
720-680	Deformação CO_3
ACETATO	
~1550	Estiramento Assimétrico COO
~1410	Estiramento simétrico COO
~1340	Deformação CH3
~920	Estiramento CC
~650	Estiramento OCO
HIDRÓXIDO METÁLICO	
3760-3000	Estiramento O-H
1200-900	Estiramentos M-O-H
900-500	Deformações M-O-H
550-300	Zn-O
1550-1450	Estiramento característico de M-NO ou M-CO

3.2.4.1 Amostras de ZnO obtidas com Carbonato de sódio como agente precipitante

O ZnO obtido a partir do nitrato de zinco e carbonato de sódio (ZNC) (**FIGURA 54)** apresenta os espectros das amostras secas em estufa e no liofilizador. Os espectros da amostra nos dois tipos de secagem são apresentados a partir de 2000 cm^{-1}. Os espectros das amostras tratadas termicamente até 400°C, de ambos os tipos de secagem, apresentam a banda em 3500 cm^{-1} e em 1630 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento da ligação referente a OH, devido à água adsorvida. Com o tratamento térmico das amostras a 800°C, esta banda desaparece completamente [Nakamoto 1997].

O espectro da amostra de ZNC seca na estufa, sem calcinar (**FIGURA 54a)** apresenta a banda em 1512 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento M-CO referente ao intermediário $ZnCO_3$ que se forma, como confirmado na difração de raios de X.

As bandas em torno de 1365 e 959 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramento N-O, devido à presença de íons nitrato residuais. As bandas a 1050 cm^{-1}, 835 cm^{-1} e 703 cm^{-1} referem-se aos modos vibracionais C-O, indicando a presença do grupo carbonato. Com aumento da temperatura de calcinação essas bandas diminuem de intensidade e desaparecem quando as amostras são calcinadas a temperaturas acima de 800°C, como confirmado pela difração de raios X e DTA/TG.

Observa-se também uma banda larga na faixa de 550 e 436 cm^{-1} referente ao Zn-O [Socrates 2001]. Segundo Vergés e Serna [Vergés 1988] a banda de ZnO apresenta alargamento devido à superposição de três bandas referentes aos estiramentos M-O. Observa-se também um aumento do alargamento desta banda

com o aumento da temperatura de calcinação. Isto pode ser devido à influência do tamanho das partículas e da mudança da morfologia do óxido. Segundo Music e colaboradores [Music, 2008], o formato da banda é influenciado pela forma geométrica das partículas de ZnO obtidas. A existência de agregados também leva ao alargamento da banda. Com o aumento da temperatura de calcinação, o ombro a 550 cm^{-1} desaparece e uma única banda mais ampla e de maior intensidade é observada, devido à maior homogeneização do tamanho e da forma das partículas em temperaturas mais elevadas.

O espectro do material liofilizado sem calcinar (**FIGURA 54b**) apresenta uma banda em 1515 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento M-CO referente ao intermediário $ZnCO_3$. Observam-se as bandas na região de 1370 cm^{-1} e 835 cm^{-1}, características do nitrato. Observam-se também as bandas a 1050 cm^{-1}, 865 cm^{-1} e 750 cm^{-1} referentes ao carbonato. Estas bandas de carbonato e nitrato só desaparecem quando a amostra é calcinada a 800°C. Este resultado está de acordo com a análise TG/DTA e de DRX, mostrando que o material está puro somente a temperaturas maiores do que 800°C.

No material liofilizado sem tratamento térmico não se observa a banda característica do ZnO. Em 305 cm^{-1} observa-se uma pequena banda nas amostras sem calcinar e calcinada a 200°C, que pode ser atribuída ao resíduo de sal precursor [Socrates 2001].

.

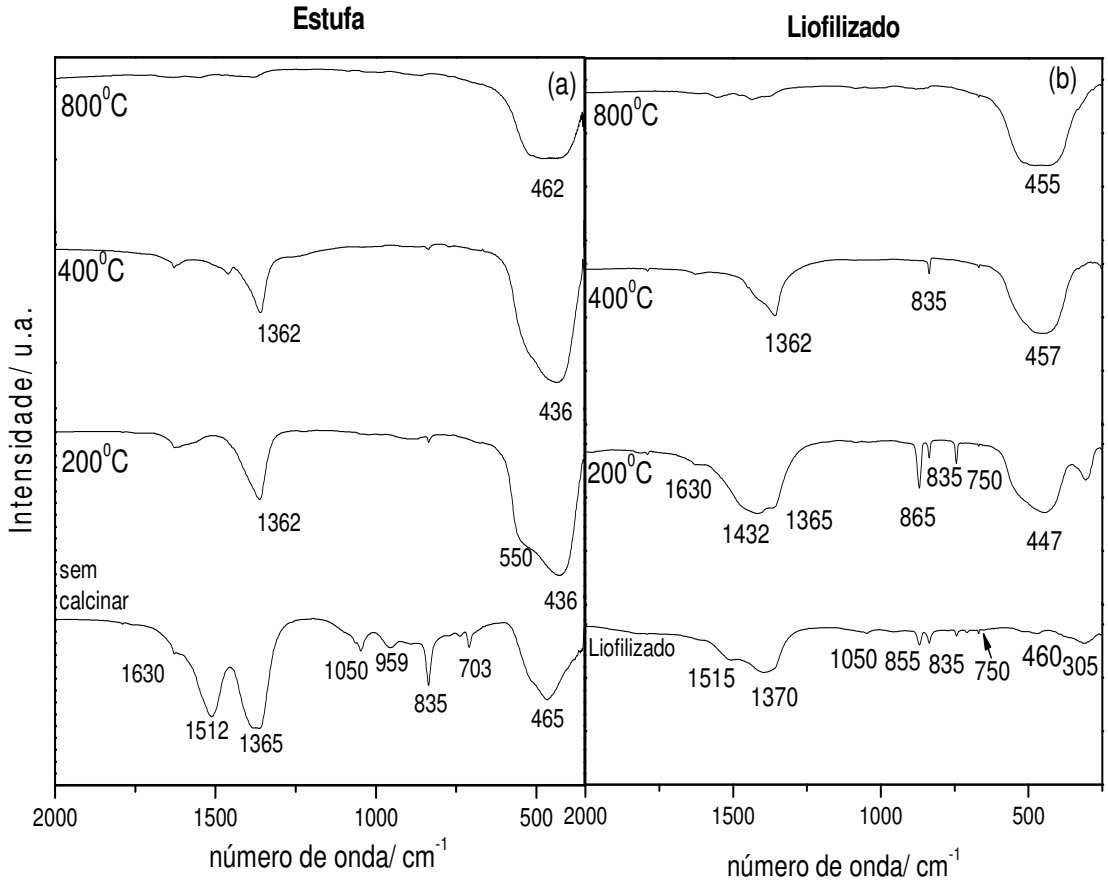


FIGURA 54 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos pós ZnO secos (a) em estufa e (b) no liofilizador tratado a várias temperaturas (Amostra ZNC).

Os espectros de ZnO obtidos a partir do acetato de zinco e carbonato de sódio (ZAC) secos em estufa estão mostrados na **FIGURA 55a**. Em 1640 cm^{-1} pode-se observar a banda referente ao OH, devido à água adsorvida. Com o tratamento térmico das amostras esta banda desaparece completamente [Nakamoto, 1997]. A banda em 1565 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento M-CO referente ao intermediário $ZnCO_3$. As bandas em 1510 cm^{-1}, 1025 cm^{-1}, 845 cm^{-1} e 710 cm^{-1} são referentes ao carbonato [Smith 1979, Socrates 2001]. Verifica-se nesta amostra, que mesmo depois do tratamento térmico a 800°C, estas bandas ainda estão presentes. Somente acima de 1000°C estas bandas desaparecem. A banda em torno de 1340 cm^{-1} refere-se ao grupo CH_3 e em torno de 650 cm^{-1} observa-se absorção do estiramento O-C-O [Sócrates, 2001]. Também pode ser observada uma banda discreta em 930 cm^{-1} atribuída à ligação C-C. Todas essas bandas são devidas a presença de resíduo de acetato. Na amostra sem calcinar podem-se observar as duas bandas, em 550 cm^{-1} e 450 cm^{-1}, referentes às interações de Zn-O. Com o aumento de temperatura observa-se um alargamento da banda de Zn-O devido ao crescimento das partículas.

Na **FIGURA 55b** apresenta os espectros do material liofilizado. Na amostra sem calcinar não se observa a banda referente ao ZnO, o que está de acordo com resultados de DRX. Observam-se bandas características de ZnO (445 cm^{-1}) somente quando a amostra é submetida a tratamento térmico e com o aumento de temperatura de calcinação, observa-se um alargamento desta banda. O grupamento acetato exibe uma banda de baixa intensidade em torno de 1380 cm^{-1}, característica da ligação de CH_3. O espectro apresenta uma banda em 1508 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento M-CO referente ao intermediário $ZnCO_3$. Também pode se verificar a banda em 845 cm^{-1} referente ao carbonato. Em 306 cm^{-1} observa-se uma pequena banda nas amostras sem calcinação e na amostra calcinada a 200°C, que pode ser atribuída ao resíduo de sal precursor [Socrates 2001].

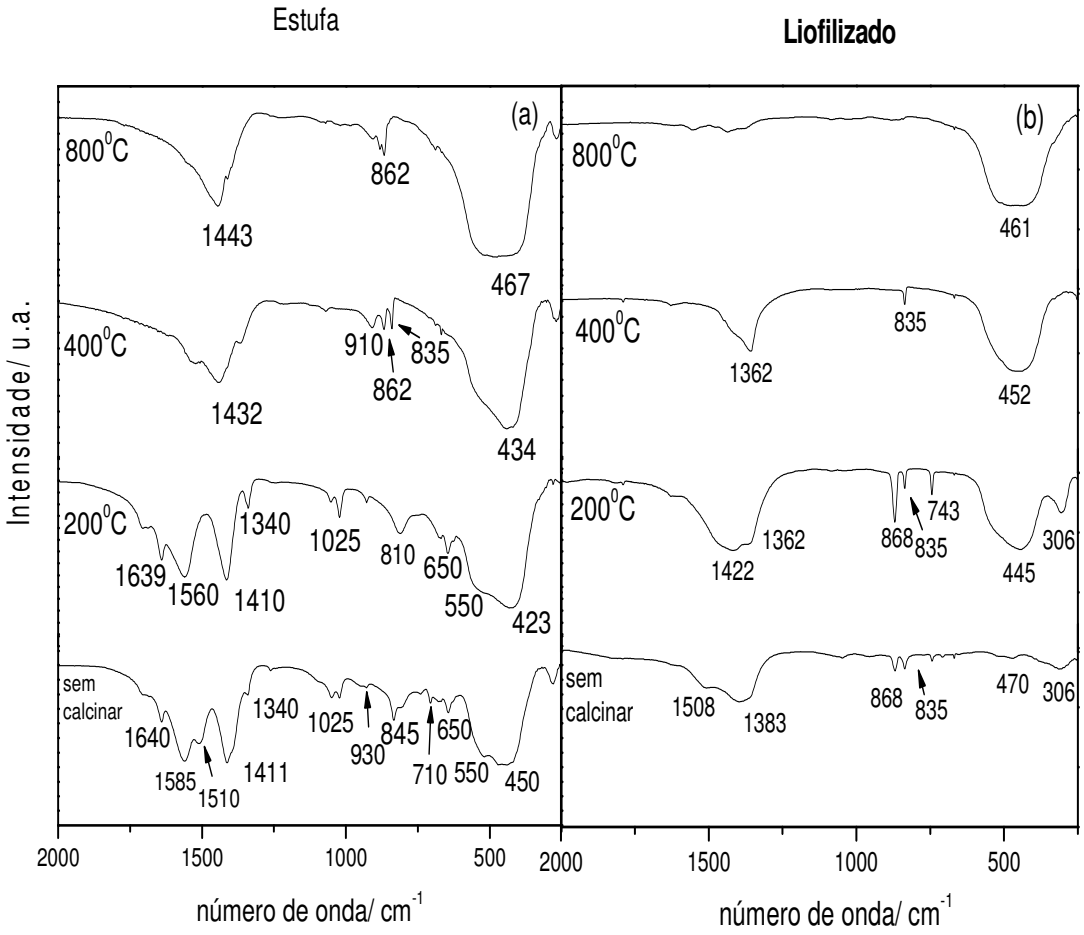


FIGURA 55 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos pós ZnO secos (a) em estufa e (b) liofilizador tratado a várias temperaturas (Amostra ZAC).

Os espectros do ZnO obtido a partir da reação de precipitação das soluções $ZnCl_2$ e Na_2CO_3 (ZCC) secos em estufa e no liofilizador estão representados pela **FIGURA 56**.

Na amostra de ZCC seca em estufa, sem calcinação (**FIGURA 56a)** observam-se as bandas em 1512 cm^{-1}, 1042 cm^{-1}, 835 cm^{-1} e 710 cm^{-1} referentes ao carbonato. Verifica-se nesta amostra que mesmo depois do tratamento térmico a 800°C, a banda referente ao $ZnCO_3$ ainda está presente, confirmando os dados observados na DRX e TG/DTA. Somente acima de 800°C estas bandas desaparecem. Na amostra sem calcinar podemos observar as três bandas (520, 467 e 380 cm^{-1}) referentes ao Zn-O [Verges 1988]. Com o aumento de temperatura as bandas se sobrepõem formando uma única banda mais alargada, devido ao crescimento das partículas e formação de aglomerados.

A **FIGURA 56b** apresenta os espectros do material liofilizado. Na amostra de ZCC sem calcinação observam-se as bandas em 1498 cm^{-1}, 1050 cm^{-1}, 841 cm^{-1} e 700 cm^{-1} referentes ao carbonato. Verifica-se nesta amostra que mesmo depois do tratamento térmico a 800°C a banda referente ao $ZnCO_3$ ainda está presente, confirmando os dados observados na DRX e TG/DTA. A banda de Zn-O aparece de forma pouco intensa na amostra sem calcinar e, com o aumento de temperatura de tratamento térmico, observa-se um aumento na intensidade desta banda, indicando a formação do ZnO.

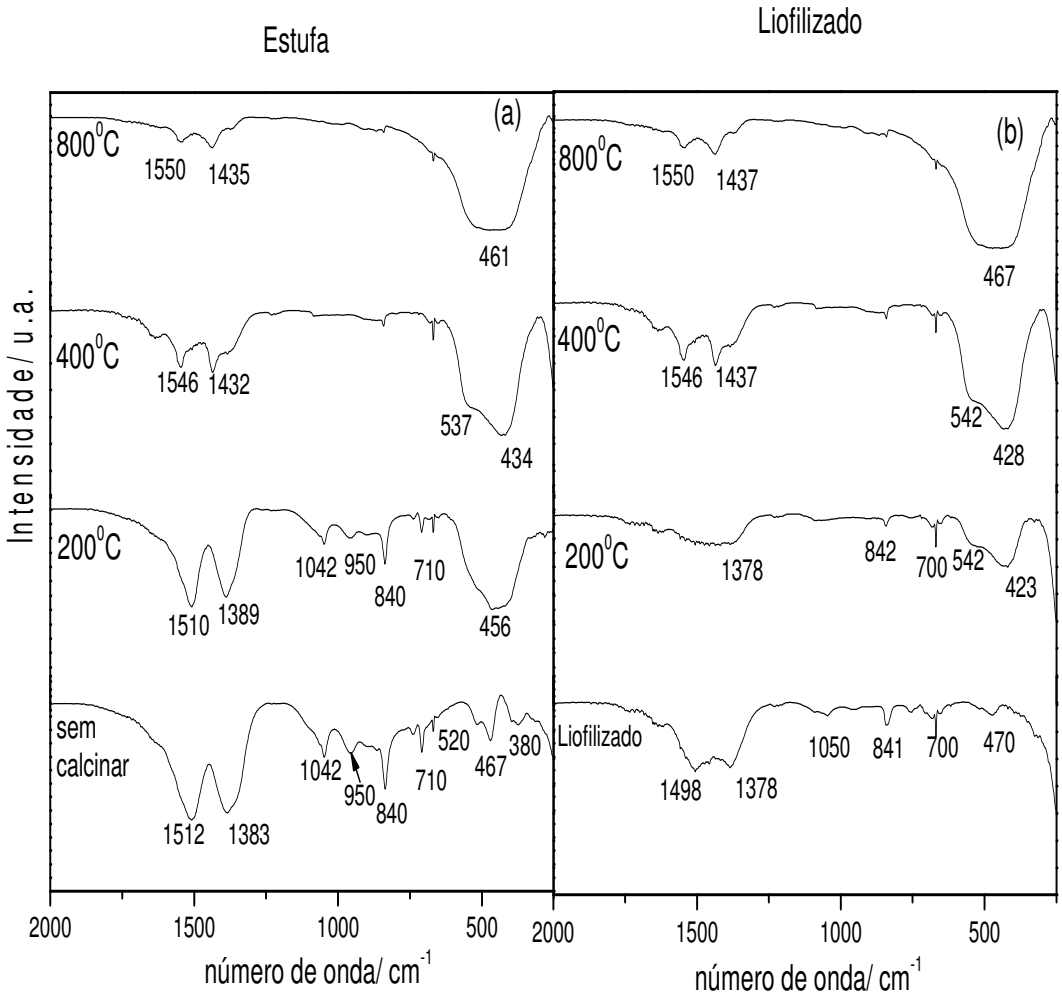


FIGURA 56 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos pós ZnO secos (a) em estufa e (b) em liofilizador, tratados a várias temperaturas (Amostra ZCC).

3.2.4.2 Amostras de ZnO obtidas com hidróxido de amônio como agente precipitante

As amostras obtidas usando NH_4OH de forma geral apresentaram-se mais puras quando comparadas com aquelas sintetizadas utilizando carbonato. Aqui também os espectros das amostras nos dois tipos de secagem são apresentados a partir de 2000 cm^{-1}. Os espectros das amostras sem tratamento térmico, de ambos os tipos de secagem, apresentam as bandas em 3500 cm^{-1} e em 1630 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao estiramento da ligação referente à OH, devido à água adsorvida. Com o aumento da temperatura do tratamento térmico estas bandas diminuem de intensidade até desaparecerem completamente.

A **FIGURA 57** apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho do ZnO obtido a partir da reação de precipitação das soluções nitrato de zinco e hidróxido de amônio (ZNOH), secos em estufa e no liofilizador.

O espectro da amostra de ZNOH seca na estufa (**FIGURA 57a**), sem calcinar apresenta as bandas em 1450 e em 1362 cm^{-1} características do grupamento nitrato. A banda em torno 660 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo OH do hidróxido de zinco formado. Este intermediário também é observado no DRX. Com aumento da temperatura de calcinação acima de 400°C, essa banda praticamente desaparece. Observa-se uma banda larga em 445 cm^{-1} referente ao Zn-O e com o aumento de temperatura o formato da banda muda, que pode ser explicado pela mudança no tamanho das partículas.

O espectro do material liofilizado (**FIGURA 57b**) sem calcinar apresenta bandas em 1450 e 1330 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos do nitrato. Também observam-se bandas em 776 e 680 cm^{-1} devido à deformação características do nitrato. Estas bandas só desaparecem quando a amostra é calcinada a 800°C. As bandas na faixa de 1200-600 cm^{-1} são atribuídas

aos modos vibracionais do grupo OH do hidróxido de zinco formado. Este intermediário também é observado na DRX. A banda de Zn-O aparece de forma pouco intensa na amostra sem calcinar e com o aumento de temperatura de tratamento térmico observa-se um aumento da intensidade da banda.

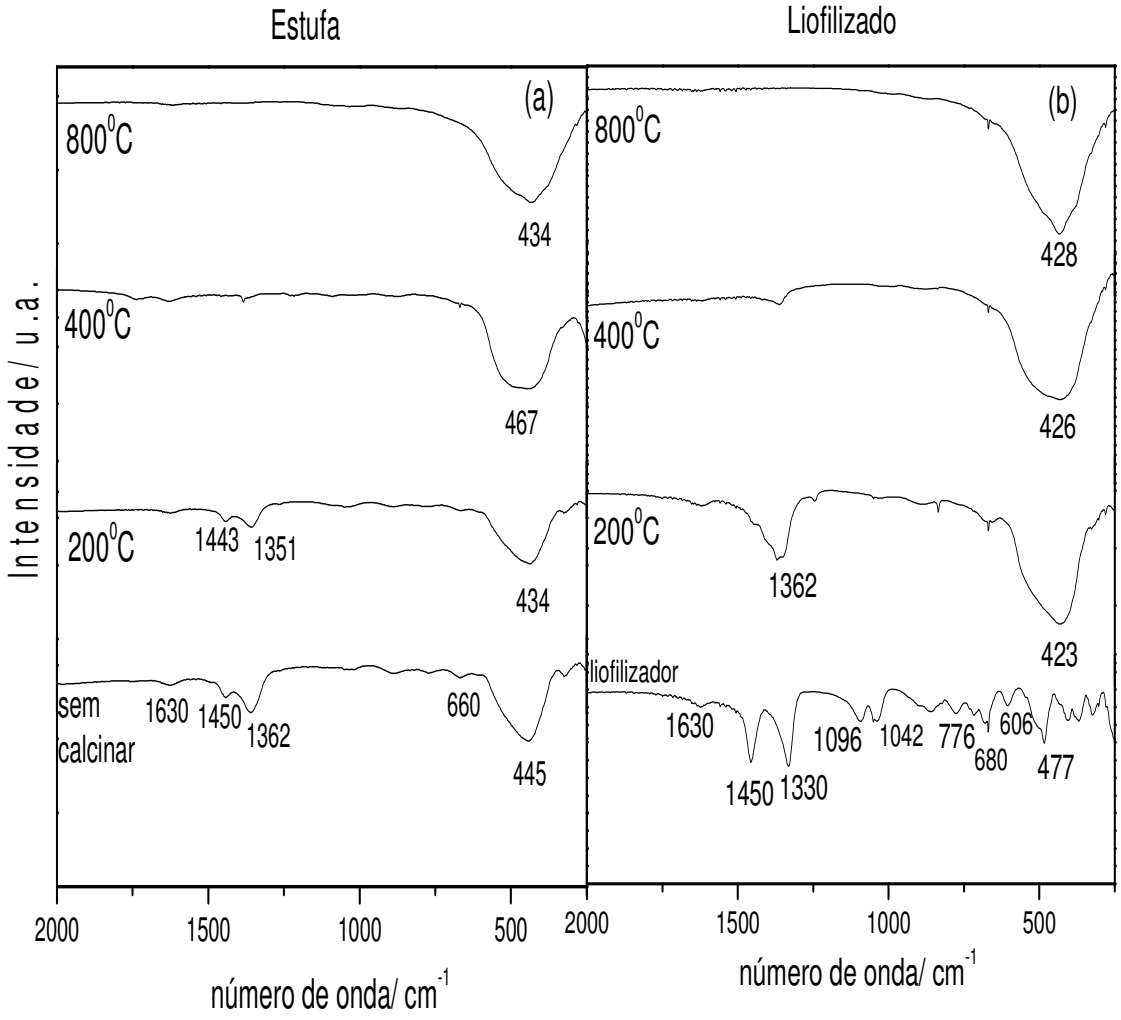


FIGURA 57 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos pós ZnO secos (a) em estufa e (b) em liofilizador, tratados a várias temperaturas (Amostra ZNOH).

Amostras de ZnO obtidas a partir do acetato de zinco e hidróxido de amônio (ZAOH) secas em estufa estão mostradas na **FIGURA 58a**. As bandas em torno de 1579, 1410, 1335 cm^{-1} referem-se as ligações M-CO, COO, CH_3, devido à presença de resíduo de acetato. Verifica-se nesta amostra que depois do tratamento térmico a 200°C estas bandas não estão presentes, mostrando que o material com acetato apresenta uma pureza já a baixas temperaturas de calcinação, fato este não observado em nenhuma amostra anterior. As bandas na faixa de 1200-600 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais do grupo OH do hidróxido de zinco. Na amostra sem calcinar podemos observar a banda, em 467 cm^{-1}, referente às interações de Zn-O. Com o aumento de temperatura observa-se somente um deslocamento desta banda Zn-O, devido a mudança da morfologia do material.

A **FIGURA 58b** tem-se os espectros do material liofilizado. Na amostra sem calcinar podemos observar três bandas de fraca intensidade referente a Zn-O, em torno de 530, 480 e 425 cm^{-1}. Com o aumento de temperatura de calcinação observa-se um alargamento da banda de Zn-O devido ao aumento do tamanho de partículas do material. O grupamento acetato exibe as bandas em torno de 1584, 1400, 1335 e 1296 cm^{-1}. Na região de 1200-700 cm^{-1} observam-se modos vibracionais característicos da ligação Zn-OH [Socrates 2001]. Com o aumento de temperatura de calcinação as bandas referentes ao acetato e hidróxido de zinco desaparecem e a 800°C o ZnO está praticamente puro.

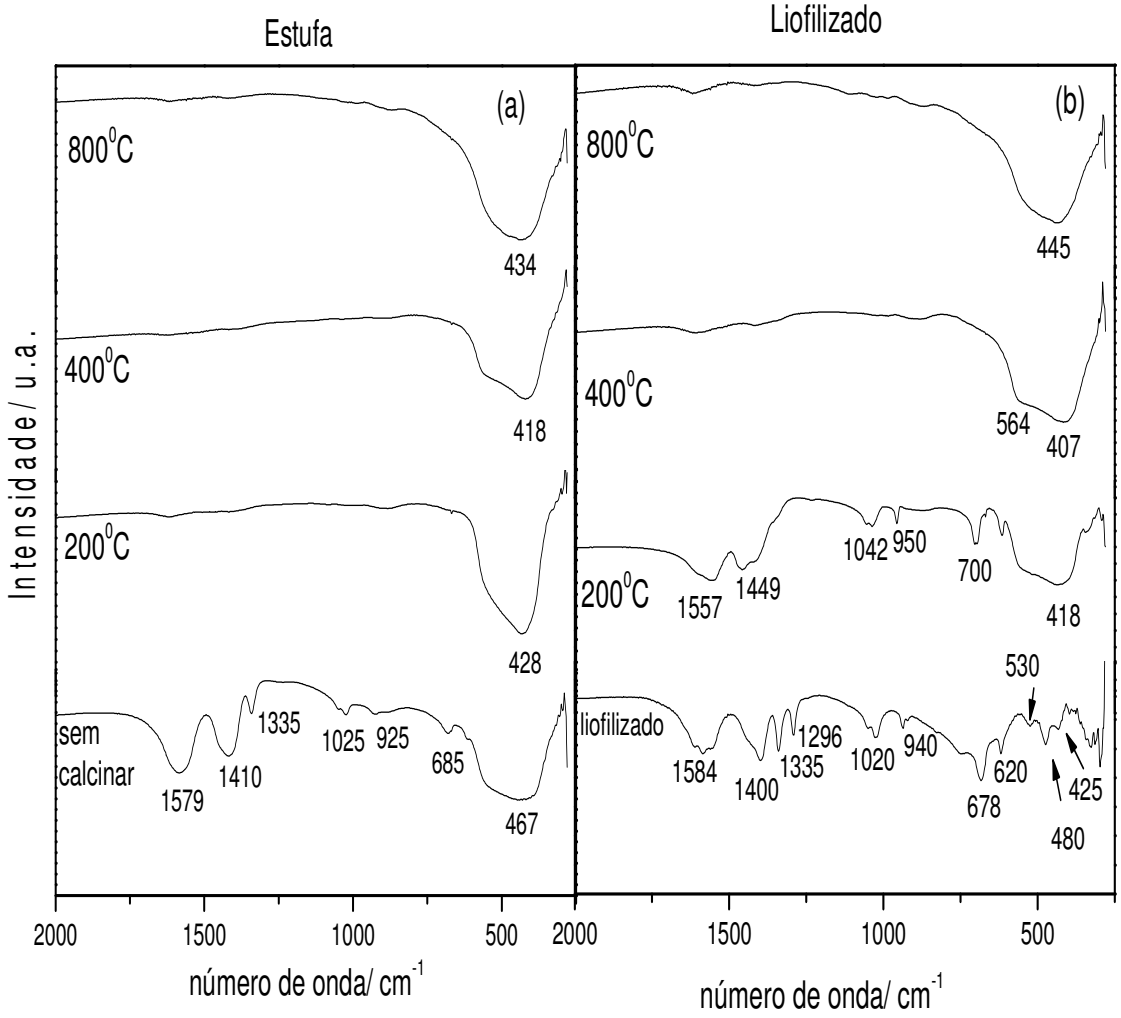


FIGURA 58 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos pós ZnO secos (a) em estufa (b) em liofilizador, tratados a várias temperaturas (Amostra ZAOH).

Amostras de ZnO obtidas a partir do cloreto de zinco e hidróxido de amônio (ZCOH) secas em estufa estão mostradas na **FIGURA 59a**. Na amostra sem calcinar observa-se uma banda em torno de 1611 cm^{-1} referente à hidroxila da água e as bandas na faixa de 1050 a 580 cm^{-1} foram atribuídas à existência dos diferentes modos vibracionais do $Zn(OH)_2$. Observa-se uma banda em 467 cm^{-1} que pode ser atribuída ao ZnO. Com o tratamento térmico a banda $Zn(OH)_2$ desaparece ao mesmo tempo que a banda referente ao ZnO aumenta de intensidade, confirmando os resultados analisados no TG/DTA.

O ZnO liofilizado está mostrado na **FIGURA 59b**. Na amostra sem calcinar observa-se uma banda em torno de 1606 cm^{-1} referente ao OH da água e as bandas de baixa intensidade, entre 1200-600 cm^{-1}, referentes ao hidróxido de zinco. Com o tratamento térmico acima de 400°C estas bandas desaparecem e podemos observar somente a banda em torno de 450 cm^{-1}, referente às interações de Zn-O.

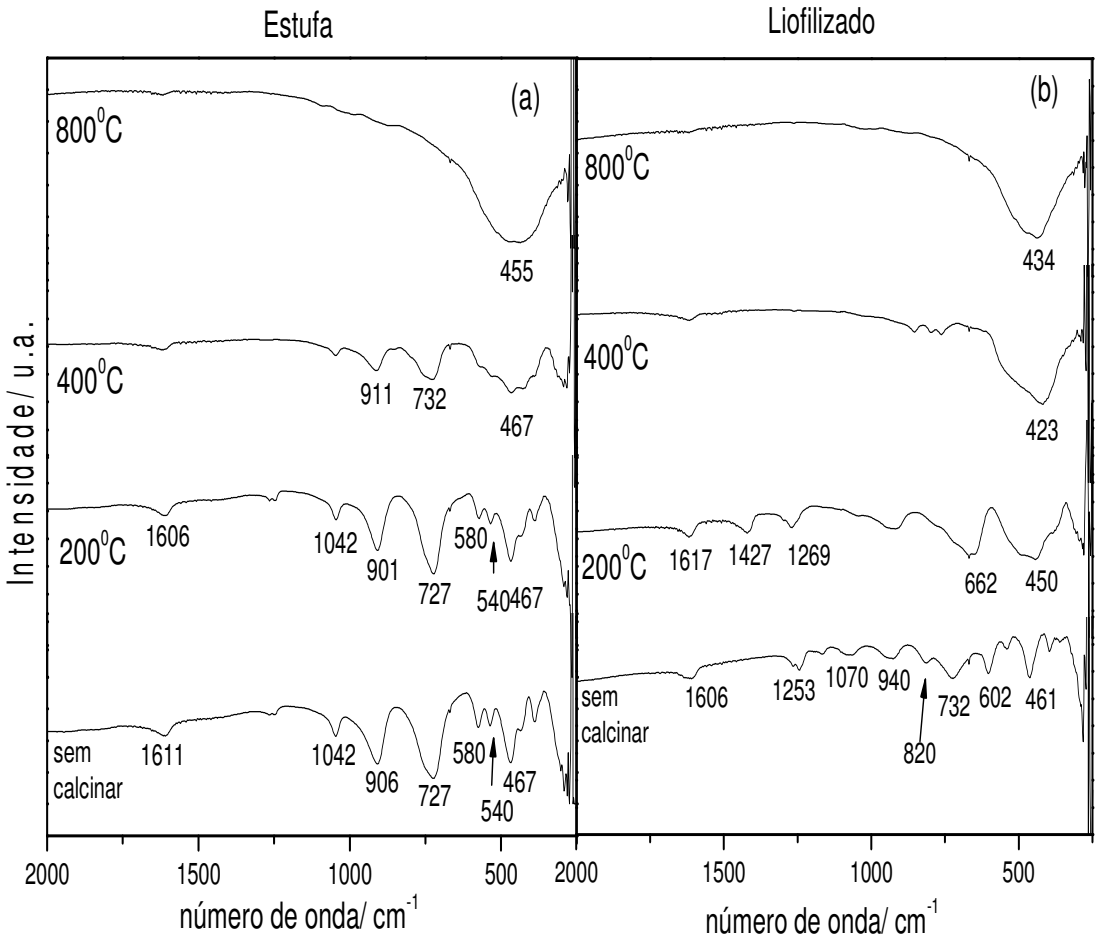


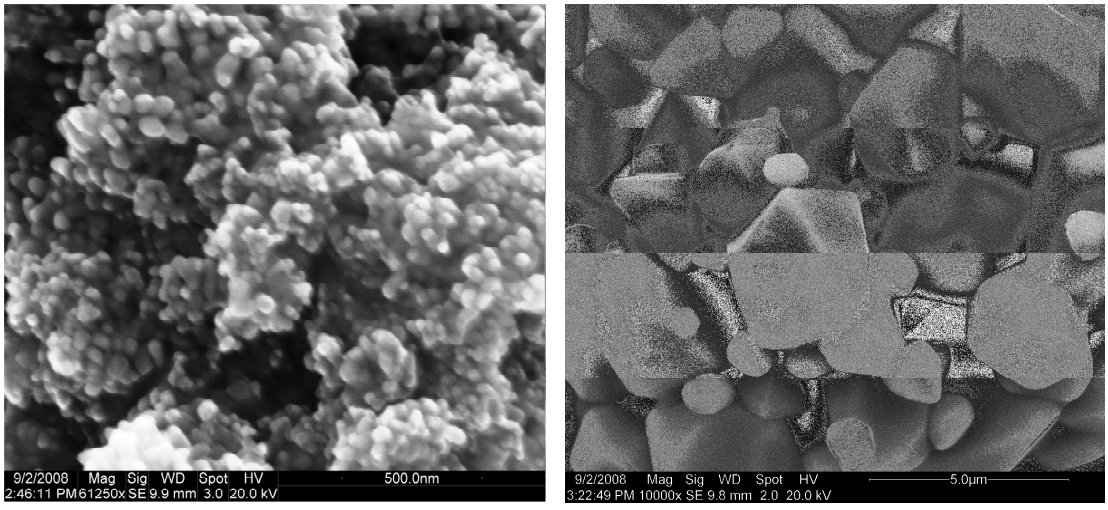
FIGURA 59 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos pós ZnO secos (a) em estufa e (b) em liofilizador tratados em várias temperaturas (Amostra ZCOH).

3.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As **FIGURAS 60-71** mostram imagens MEV das amostras obtidas com detector de elétrons secundários.

3.2.5.1 Amostras de ZnO obtidas com Carbonato de sódio como agente precipitante

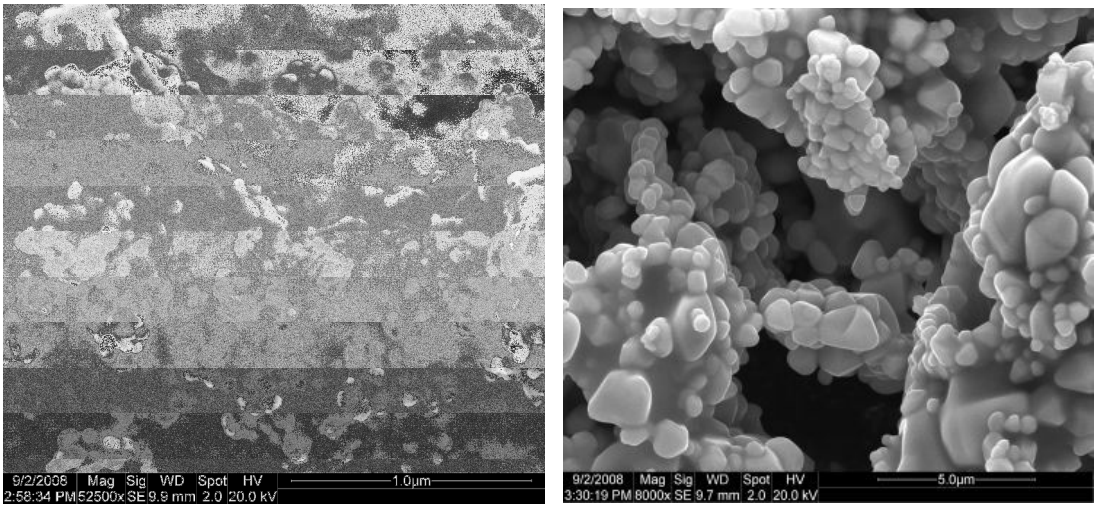
As **FIGURAS 60 e 61** mostram as imagens MEV do ZnO preparado a partir da reação do nitrato de zinco com carbonato de sódio (ZNC), secos em estufa e no liofilizador, respectivamente. A amostra ZNC seca em estufa (**FIGURA 60a)** após tratamento a 400ºC por 2 horas apresenta-se como um aglomerado de nanopartículas. O tamanho das partículas aumentam quando esta amostra foi calcinada a 800°C (**FIGURA 60b**), apresentando formato hexagonal bem definido. Os tamanhos de partícula são difíceis de ser estimados para a amostra calcinada à 400°C no meio do aglomerado e para amostra à 800°C apresentou um tamanho de partícula heterogêneo, no intervalo de 1,0 a 3,0 µm.



(a) (b)

FIGURA 60 – Imagens MEV dos pós ZnO secos em estufa calcinados a (a) 400ºC e (b) 800°C por 2 horas (ZNC).

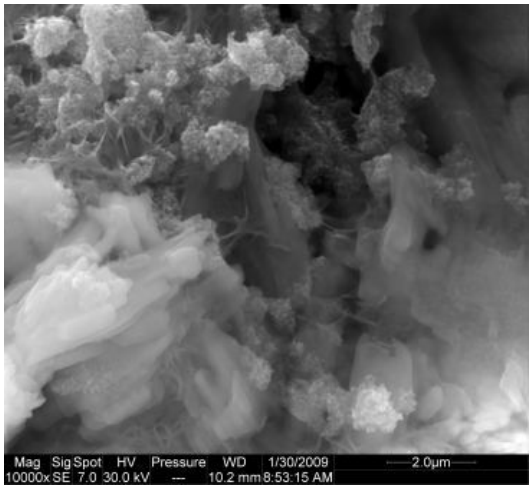
A imagem da **FIGURA 61a**, referente a amostra liofilizada após o tratamento térmico a 400ºC por 2 horas, apresenta partículas com forte aglomeração e portanto é difícil estimar o tamanho da partícula. Quando a amostra é submetida a tratamento térmico a 800℃ por 2 horas, observa-se um aumento do tamanho das partículas com formato acicular apresentando tamanho de partícula variando de 300 nm a 3 µm (**FIGURA 61b**). Esta aglomeração pode ser devido à presença de carbonato de zinco. Verifica-se aqui, que mesmo com aumento do tratamento térmico, o aglomerado de partículas permanece, fato não observado na amostra seca em estufa, comprovando que a secagem exerce uma grande influência na morfologia dos pós obtidos.



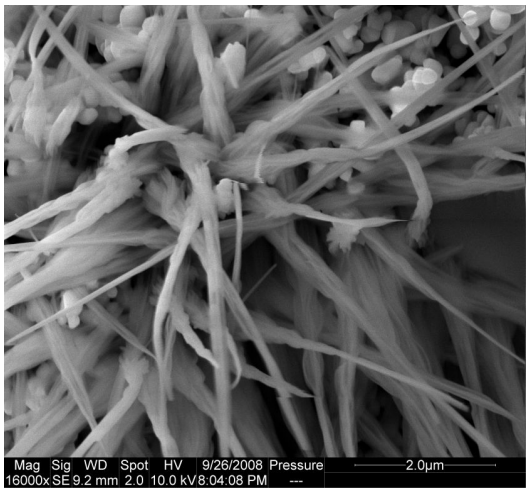
(a) (b)

FIGURA 61 - Imagens MEV dos pós ZnO secos no liofilizador calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC por 2 horas (ZNC).

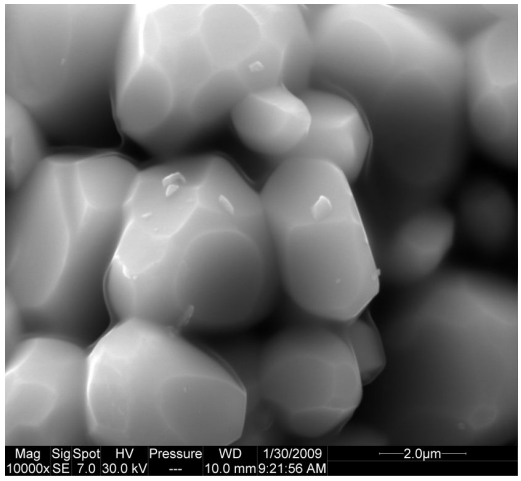
As imagens MEV dos ZnO preparados a partir da reação do acetato de zinco com carbonato de sódio (ZAC) secos em estufa estão apresentadas na **FIGURA 62.** A amostra ZAC calcinada a 400℃ (**FIGURA 62a)** não apresentou uma morfologia definida. Verificam-se alguns pequenos aglomerados e alguns fios. Com a temperatura de calcinação em 800℃ (**FIGURA 62b**), observa-se a formação de fios entre os aglomerados de nanopartículas. Nanofios de ZnO e outras partículas irregulares também foram observados no trabalho de Lin e Li [Lin e Li, 2009], obtidos utilizando o acetato de zinco como precursor. Nota-se que existem partículas entre os fios, mas há certa dificuldade em se fazer uma estatística de tamanho para as mesmas. A imagem MEV (**FIGURA 62c**) do material calcinado à 1000℃ apresenta partículas com formato de polígonos com lados não definidos de tamanho variando entre 2 e 4 µm. Os fios do óxido desaparecem completamente.



(a)



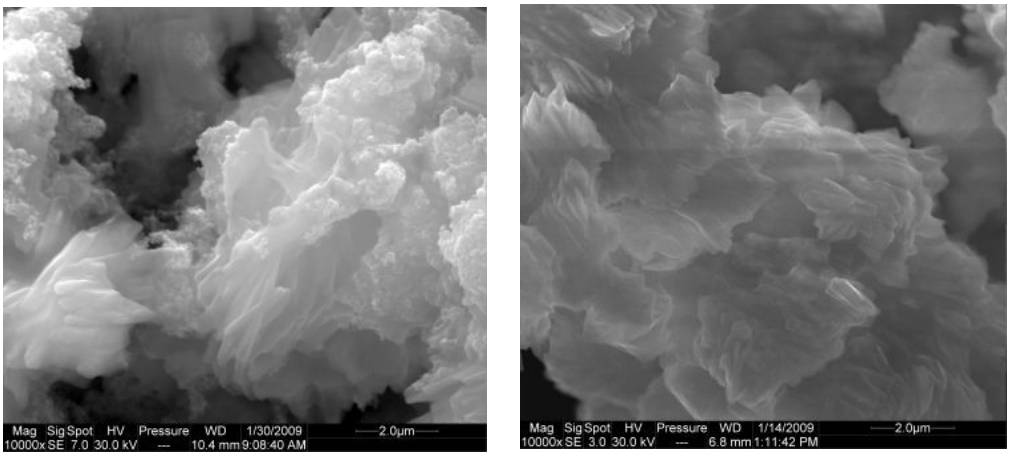
(b)



(c)

FIGURA 62- Imagens MEV dos pós ZnO secos em estufa calcinados a (a) 400℃, (b) 800ºC e (c) 1000℃ por 2 horas (ZAC).

No material liofilizado e calcinado a 400℃ (**FIGURA 63a)** observa-se um aglomerado de particulados ultrafinos e com partículas irregulares. A aglomeração aumenta à 800℃ e pode-se observar placas bem características de materiais que são submetidos a secagem por liofilização (**FIGURA 63b**).

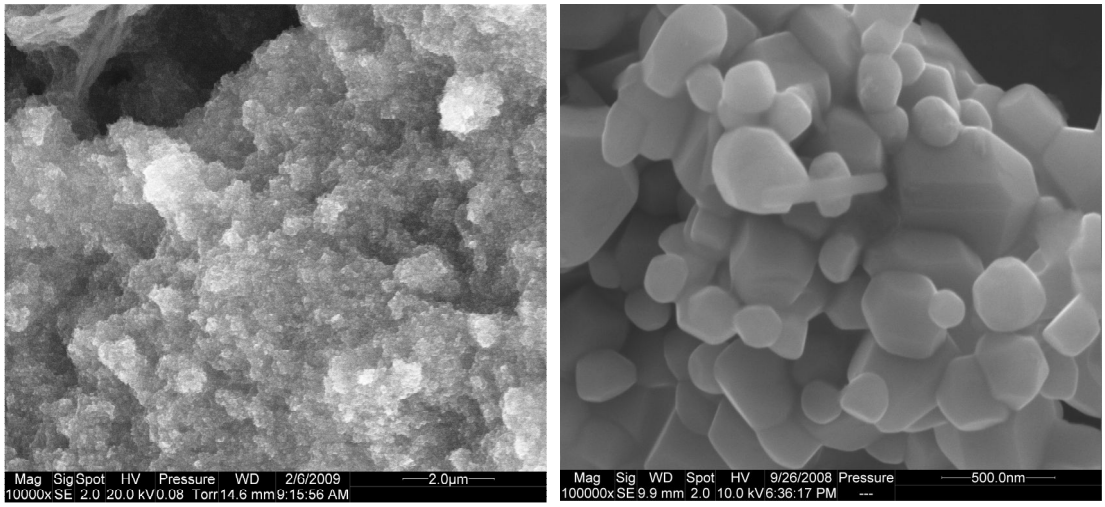


(a) (b)

FIGURA 63 - Imagens MEV dos pós ZnO secos no liofilizador calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC por 2 horas (ZAC).

As **FIGURAS 64 e 65** apresentam imagens MEV do ZnO preparado a partir da reação do cloreto de zinco com carbonato de sódio (ZCC) secos em estufa e no liofilizador.

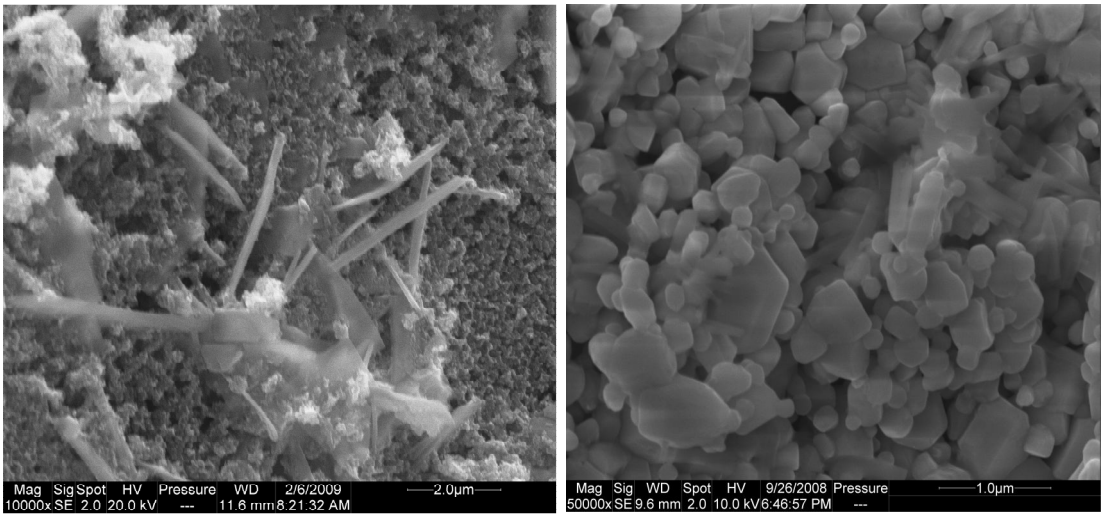
Na imagem da **FIGURA 64a** referente a amostra ZCC seca em estufa e submetida ao tratamento térmico a 400℃, a morfologia ainda não está bem definida, mas pode-se observar que existe a formação de nanopartículas aglomeradas. Após o tratamento térmico a 800℃ (**FIGURA 64b**) as partículas, se tornam aciculares e com tamanhos bastante heterogêneos, que variam de 200 a 700 nm.



(a) (b)

FIGURA 64 - Imagens MEV dos pós ZnO secos em estufa calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC por 2 horas (ZCC).

A imagem da **FIGURA 65(a)** referente a amostra ZCC liofilizada e submetida ao tratamento térmico a 400ºC apresenta hastes entre os aglomerados. Quando submetida ao tratamento térmico à 800℃ as partículas se densificam e apresentam formas variadas (**FIGURA 65b**) com tamanho de partícula entre 200 e 600 nm.



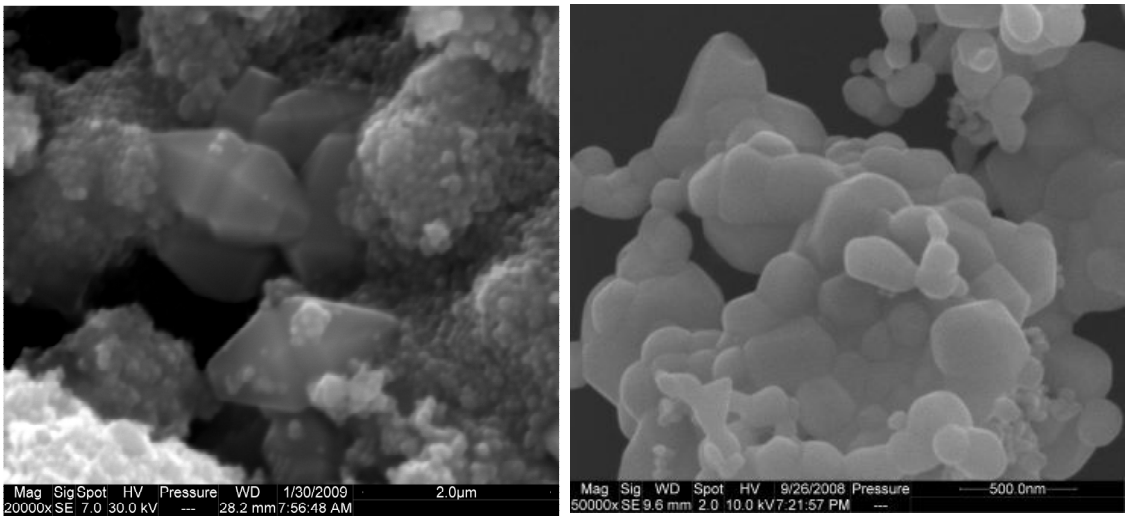
(a) (b)

FIGURA 65 - Imagens MEV dos pós ZnO secos no liofilizador calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC por 2 horas (ZCC).

3.2.5.2 Amostras de ZnO obtidas com hidróxido de amônio como agente precipitante

As imagens das **FIGURAS 66 e 67** apresentam a morfologia do material obtido a partir da reação das soluções de nitrato de zinco com hidróxido de amônio (ZNOH) seco em estufa e no liofilizador.

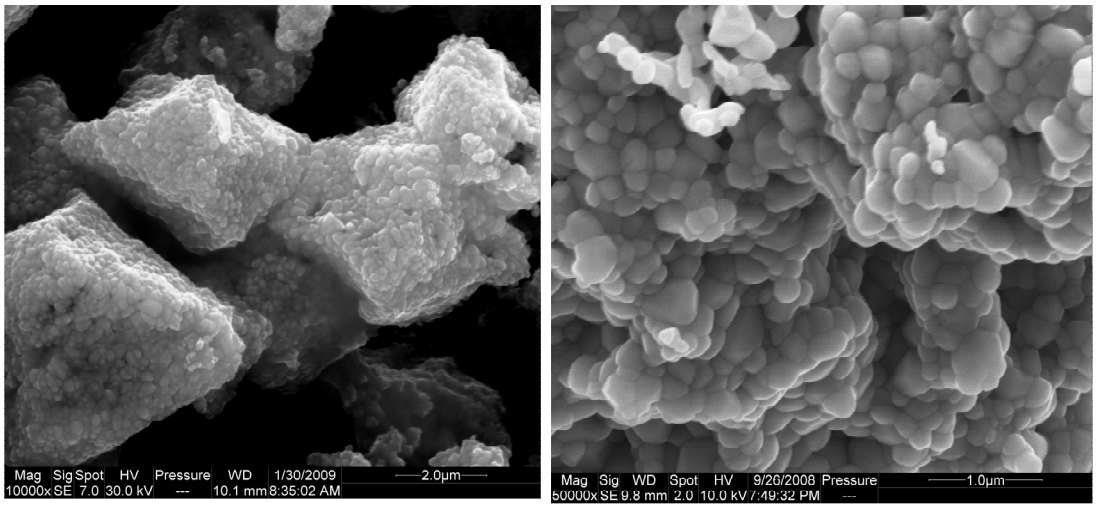
O material seco em estufa (**FIGURA 66a)** após tratamento térmico à 400°C apresentou um aglomerado de partículas de tamanho e forma heterogêneos. Podem-se observar prismas de 2 µm entre partículas aglomeradas com tamanho médio de 150 nm. Quando as amostras são submetidas a tratamento térmico a 800°C (**FIGURA 66b**) o material se densifica e as partículas apresentam formato acircular, com tamanho variando de 100 à 500 nm.



(a) (b)

FIGURA 66 - Imagens MEV dos pós ZnO secos em estufa calcinados a (a) 400°C e (b) 800ºC por 2 horas (ZNOH).

Amostras do material liofilizado após tratamento térmico à 400°C (**FIGURA 67a)** apresentou nanopartículas bastante aglomeradas com tamanho médio de 150 nm. Com o tratamento térmico a 800°C (**FIGURA 67b**) o tamanho das partículas aumentou de forma heterogênea variando entre 150 e 500 nm e com formato acicular.

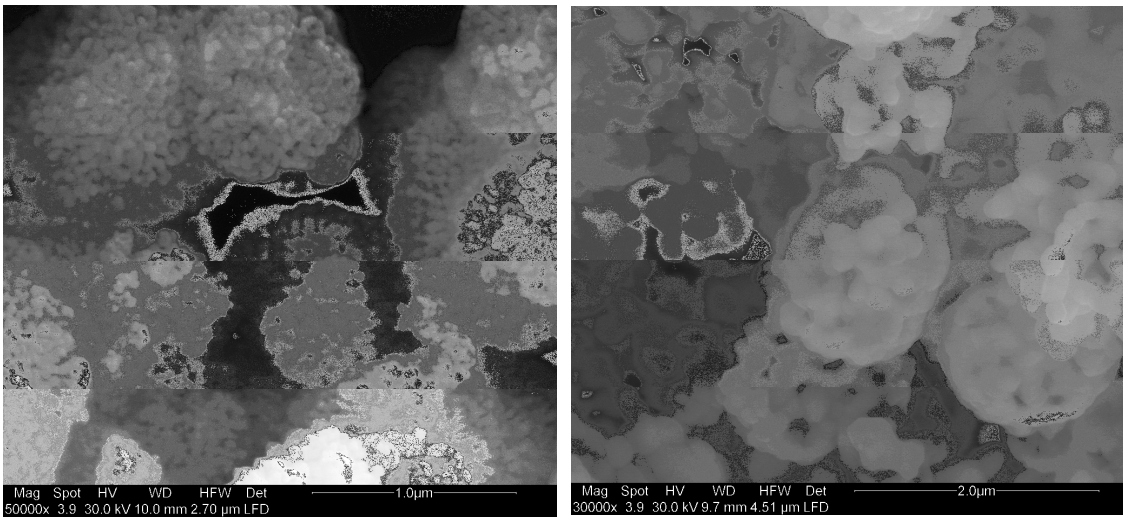


(a) (b)

FIGURA 67 - Imagens MEV dos pós ZnO secos no liofilizador calcinados a (a) 400°C e (b) 800ºC por 2 horas (ZNOH).

As morfologias das amostras obtidas a partir da reação das soluções de acetato de zinco com hidróxido de amônio (ZAOH) seco em estufa e no liofilizador são apresentadas pelas **FIGURAS 68 e 69**.

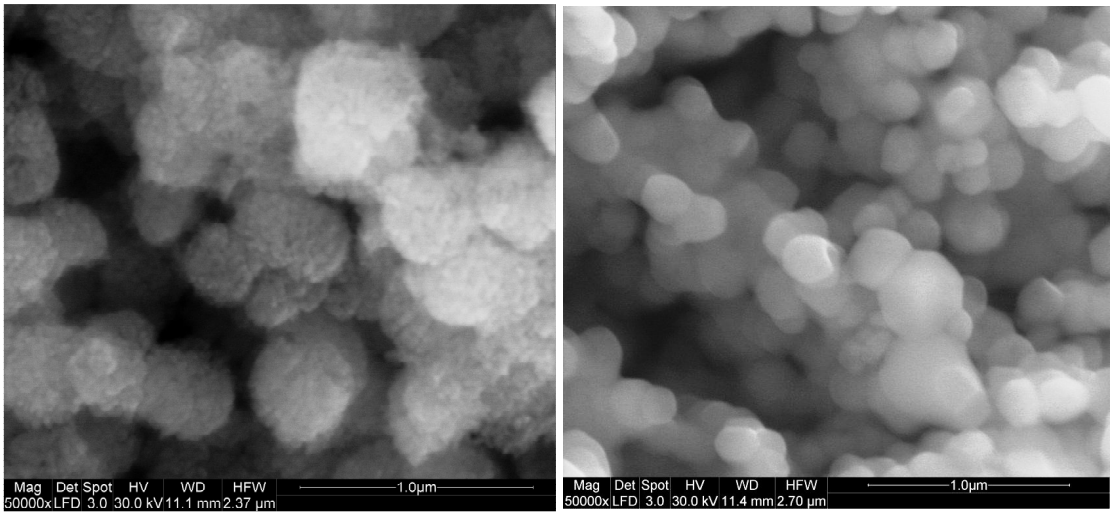
Na amostra de ZnO seco em estufa após o tratamento térmico à 400°C por 2 horas (**FIGURA 68a**), observamos partículas de tamanho nanométrico na faixa de 20 à 70 nm. O aumento do tratamento térmico à 800°C (**FIGURA 68b**) resultou no aumento do tamanho de partículas com faixa de tamanho de 100 à 200 nm.



(a) (b)

FIGURA 68- Imagens MEV dos pós ZnO secos em estufa calcinados a (a) 400°C e (b) 800ºC por 2 horas (ZAOH).

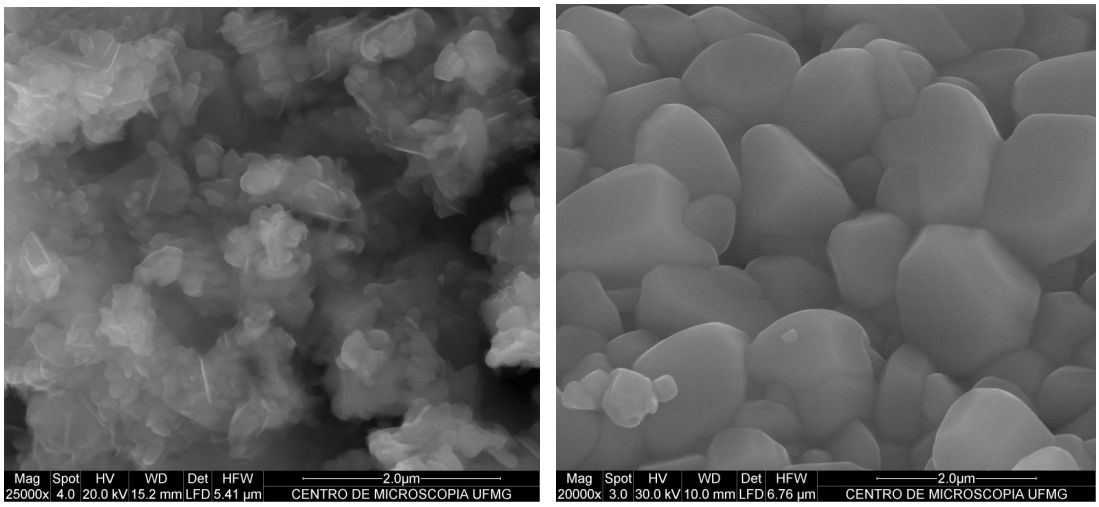
A **FIGURA 69a** da amostra de ZnO seca no liofilizador apresenta nanopartículas aciculares com faixa de tamanho de 30 à 200 nm. Quando calcinado à 800℃ (**FIGURA 69b**) as partículas aumentam a faixa de tamanho de partícula de 150 à 350 nm. A morfologia não foi alterada com o aumento da temperatura, devido à alta estabilidade morfológica deste óxido de zinco.



(a) (b)

FIGURA 69 - Imagens MEV dos pós ZnO secos no liofilizador calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC por 2 horas (ZAOH).

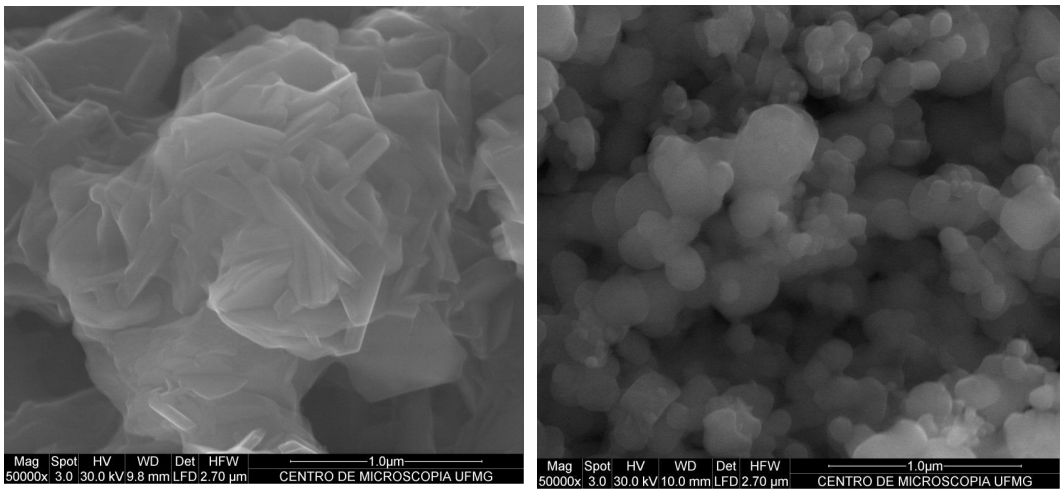
A imagem MEV da amostra obtida a partir do cloreto de zinco com hidróxido de amônio (ZCOH) seca em estufa e calcinada a 400℃ (**FIGURA 70a**) mostra a presença de agregados de material particulado ultrafino. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 800℃ observa-se a presença de partículas aciculares de tamanho heterogêneo na faixa de 0,8 a 1,6 µm (**FIGURA 70b**).



(a) (b)

FIGURA 70- Imagens MEV dos pós ZnO secos em estufa calcinados a (a) 400℃ e (b) 800ºC por 2 horas (ZCOH).

As amostras ZCOH liofilizadas (**FIGURA 71**) também apresentam aglomerado quando calcinadas a 400°C, característico de material liofilizado. Esta morfologia foi observada por Marinkovic [Marinkovic 2004]. Com o tratamento térmico a 800°C observa-se a formação de partículas de tamanho heterogêneo, na faixa de 200-400 nm.



(a) (b)

FIGURA 71 - Imagens MEV dos pós ZnO secos no liofilizador calcinados a (a) 400°C e (b) 800ºC por 2 horas (ZCOH).

Pode-se observar que a variação do precursor e do tipo de secagem possibilitou uma grande variação na morfologia dos materiais, permitindo a obtenção de fios, partículas aciculares, hexagonais. De forma geral, os materiais obtidos utilizando hidróxido de amônio como agente precipitante apresentaram tamanhos de partículas menores e/ou nanoparticulados. Segundo Alias [Alias 2010], o pH da reação influencia de forma significativa o crescimento das partículas. O pH mais básico favorece a obtenção de nanopartículas o que foi observado nos resultados encontrados. A secagem utilizada não segue um padrão definido podendo tanto formar materiais com menor tamanho de partículas ou placas de aglomerados.

3.2.6 ADSORÇÃO GASOSA E PICNOMETRIA A HÉLIO

3.2.6.1 Amostras de ZnO obtidas com Carbonato de sódio como agente precipitante

A influência do tratamento térmico nas características texturais dos pós de ZnO foi avaliada por adsorção de nitrogênio. Os valores de área superficial específica, densidade real e tamanho médio das partículas foram determinados.

A **TABELA 3** mostra as características texturais das amostras ZnO obtidas a partir do nitrato de zinco com carbonato de sódio (ZNC), secas em estufa e no liofilizador e calcinadas a várias temperaturas. A amostra sem tratamento térmico seca em estufa apresentou área superficial específica mais alta, devido principalmente à presença de carbonato de zinco. Com o aumento da temperatura, a área superficial específica diminui, como esperado, já que as partículas aumentam de tamanho, formando o óxido de zinco cristalino e se densificam. A densidade das amostras aumentou com o aumento da temperatura, como era esperado e a 1000°C a amostra apresentou densidade de 89% da densidade teórica.

Todas as amostras liofilizadas apresentaram áreas superficiais específicas baixas.

A densidade da amostra varia em função da variação da área superficial específica e também da porosidade, da presença de aglomerados e morfologia das partículas.

Em geral, foi observado um aumento da densidade da amostra com o aumento da temperatura, como esperado.

A **FIGURA 72** mostra a evolução das isotermas em função da temperatura de calcinação. O óxido ZNC, seco em estufa sem calcinação adsorveu 60 $cm^3.g^{-1}$ de nitrogênio. Com o aumento da temperatura de calcinação para 800°C, a quantidade de nitrogênio adsorvido diminuiu para 4,5 $cm^3.g^{-1}$. As isotermas apresentam característica de material particulado, não poroso [Lowell 1987]. Este resultado está de acordo com as imagens de MEV (**FIGURA 60**) obtidas para este material.

TABELA 3 - Características texturais dos pós ZnO secos em estufa e em liofilizador e calcinados a várias temperaturas (ZNC).

Temperatura Calcinação (ºC)	Área superficial específica ($m^2. g^{-1}$)	Densidade real ($g. cm^{-3}$)
Estufa		
110	30	3,8
200	17	3,9
400	10	4,2
600	8	4,5
800	6	4,8
1000	1	5,0
Liofilizador		
-	2,5	2,5
200	1,2	3,0
400	2,7	3,3
600	0,7	3,8
800	1,8	5,0
1000	0,3	5,5

Incerteza: 5%

O óxido ZNC, liofilizado (**FIGURA 72b**) sem calcinação adsorveu 80 $cm^3.g^{-1}$ de nitrogênio. Com o aumento da temperatura de calcinação para 800 ºC, a quantidade de nitrogênio adsorvido diminuiu para 4 $cm^3.g^{-1}$. As isotermas apresentam característica de material particulado, com pequena porosidade devido aos interstícios dos aglomerados. Este resultado está de acordo com as imagens de MEV (**FIGURA 61**) obtidas para este material, mostrando a presença de aglomerados.

Verifica-se que os materiais secos em estufa apresentaram áreas superficiais específicas maiores do que os materiais liofilizados, embora o material liofilizado tenha adsorvido maior quantidade de gás. Isto pode ser explicado pelo tipo de morfologia e textura obtida.

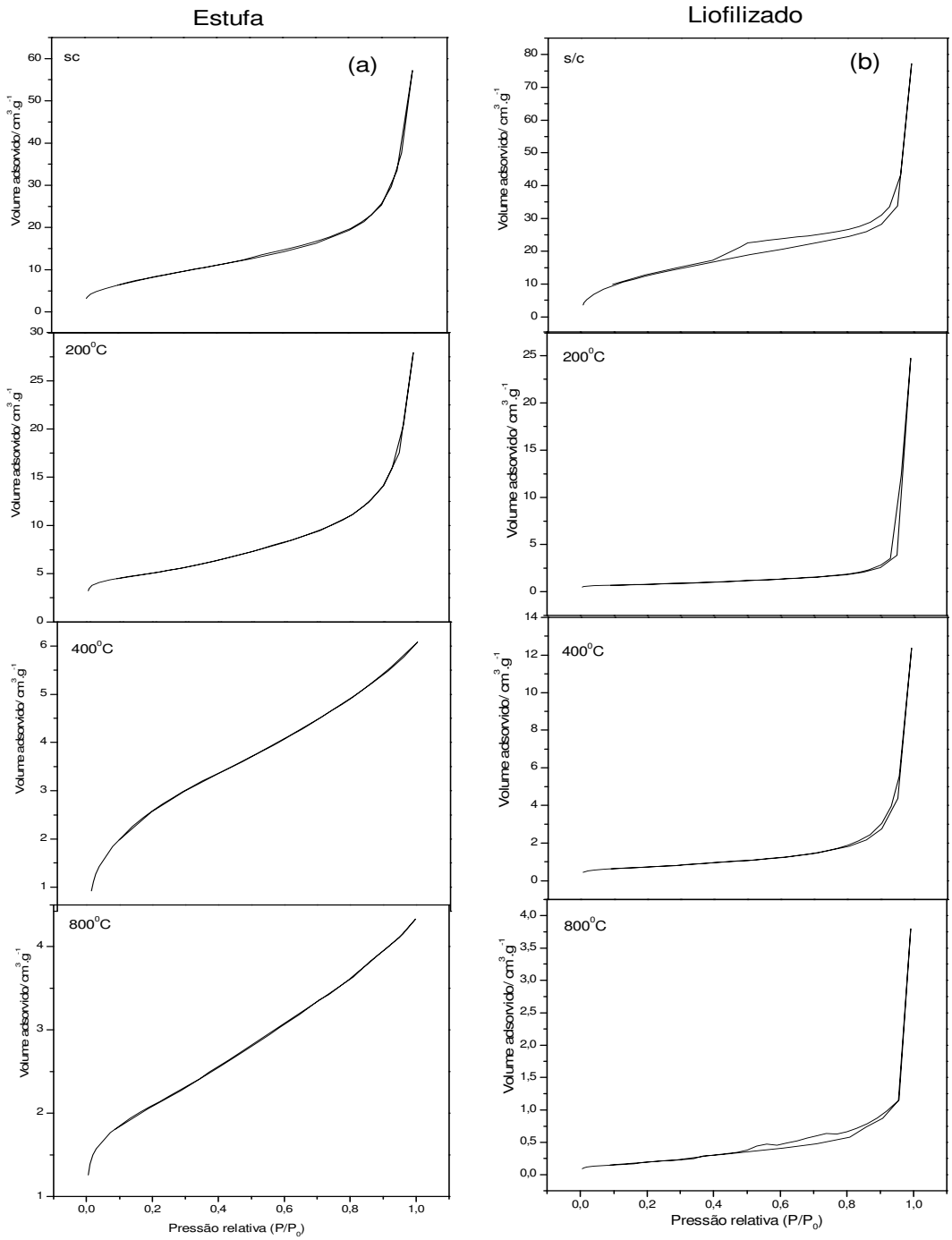


FIGURA 72 - Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (ZNC) secas (a) em estufa e (b) em liofilizador calcinadas nas temperaturas indicadas.

A **TABELA 4** mostra as características texturais das amostras obtidas através da reação das soluções de acetato de zinco com carbonato de sódio (ZAC), secas em estufa e no liofilizador e calcinadas a várias temperaturas. As amostras sem tratamento térmico secas na estufa e calcinadas até 400°C apresentaram áreas superficiais específicas aproximadamente iguais, diminuindo com o aumento da temperatura. A **FIGURA 73** mostra a evolução das isotermas em função da temperatura de calcinação. O óxido ZAC, seco em estufa sem calcinação adsorveu 60 $cm^3.g^{-1}$ de nitrogênio. Com o aumento da temperatura de calcinação para 800°C, a quantidade de nitrogênio adsorvido diminuiu para 14 $cm^3.g^{-1}$. As isotermas apresentam característica de material particulado, com pequena porosidade devido aos interstícios dos aglomerados. Este resultado está de acordo com as imagens de MEV (**FIGURA 62**) obtidas para este material. A densidade da amostra a 1000°C apresentou densidade de 88% da densidade teórica.

A amostra liofilizada sem tratamento térmico apresentou uma área superficial específica alta 47 $m^2.g^{-1}$, que diminuiu com o aumento de temperatura de calcinação.

TABELA 4- Características texturais dos pós ZnO secos em estufa e em liofilizador e calcinados a várias temperaturas (ZAC).

Temperatura Calcinação (ºC)	Área superficial específica ($m^2 . g^{-1}$)	Densidade real ($g . cm^{-3}$)
Estufa		
110	12	2,0
200	13	3,2
400	10	4,4
600	9	4,4
800	2	4,9
1000	1	4,9
Liofilizador		
Sem calcinar	47	2,4
200	35	2,3
400	11	3,5
600	9	4,0
800	2	4,4
1000	1	5,5

Incerteza: 5%

O óxido ZAC, liofilizado (**FIGURA 73b)** sem calcinação adsorveu 80 $cm^3.g^{-1}$ de nitrogênio. Com o aumento da temperatura de calcinação para 200 ºC, a quantidade de nitrogênio adsorvido aumentou para 180 $cm^3.g^{-1}$, manteve 100 $cm^3.g^{-1}$ quando calcinado em 400 ºC e diminuiu para 14 $cm^3.g^{-1}$ quando calcinado a 800 ºC. As isotermas apresentam característica de material particulado, com pequena porosidade devido aos interstícios dos aglomerados.

Neste caso, o material liofilizado apresentou área superficial específica superior ao da estufa e a densidade aumentou com o aumento da temperatura, como o esperado. Observa-se que a densidade do material liofilizado calcinado à 1000ºC apresenta valor de 98% da densidade teórica do ZnO.

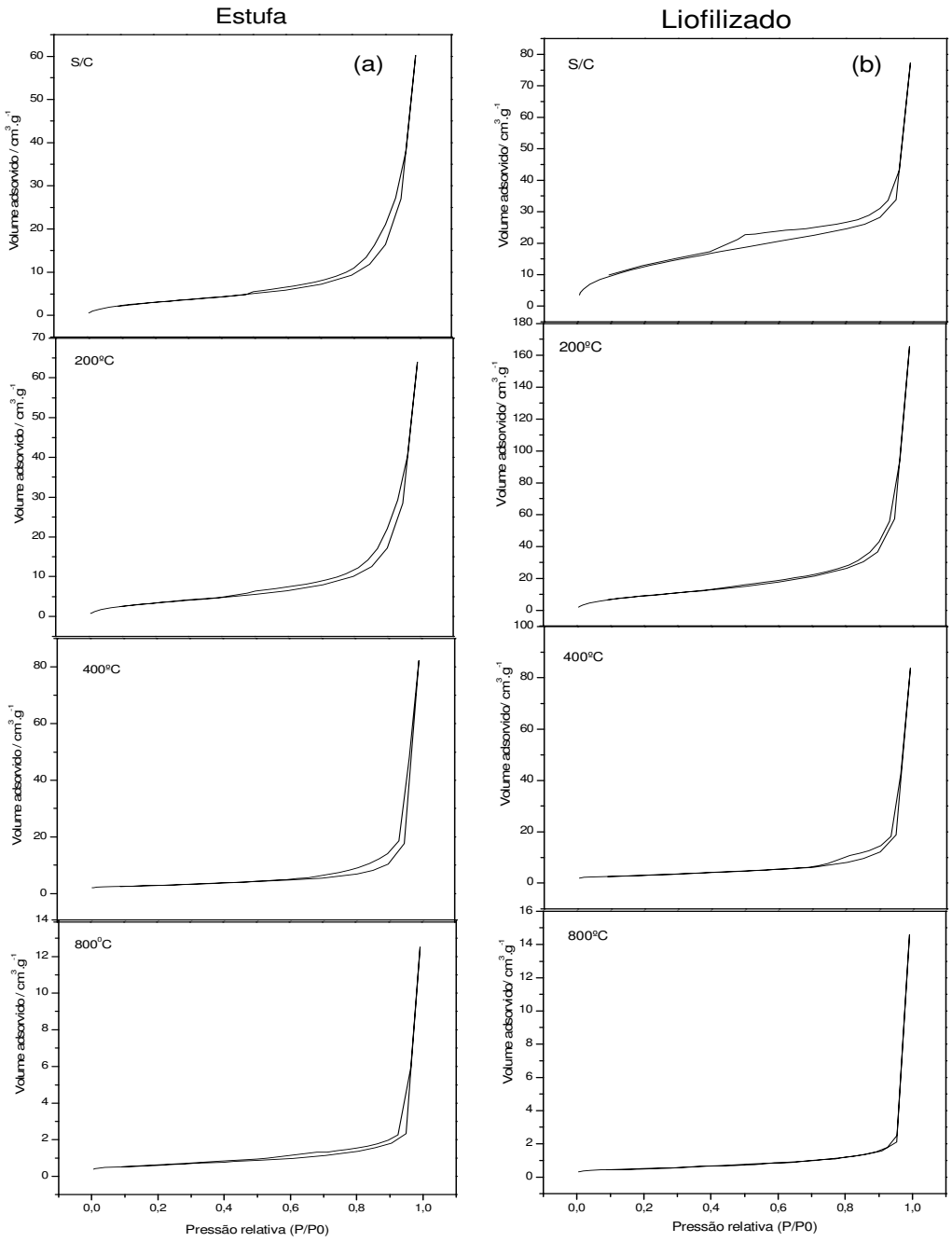


FIGURA 73 - Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (ZAC) secas (a) em estufa e (b) em liofilizador calcinadas nas temperaturas indicadas.

A **TABELA 5** mostra as características texturais das amostras obtidas através da reação das soluções de cloreto de zinco com carbonato de sódio (ZCC), secas em estufa e no liofilizador e calcinadas a várias temperaturas. A amostra seca em estufa e calcinada à 200 °C apresentou área superficial específica maior que as outras (65 $m^2.g^{-1}$) e com o aumento de temperatura de calcinação esta área diminuiu devido a densificação do material.

A amostra liofilizada sem tratamento térmico apresentou uma área superficial específica muito baixa (5 $m^2.g^{-1}$), que aumentou muito com o aumento de temperatura de calcinação, atingindo o valor de 77 $m^2.g^{-1}$ para amostras calcinadas a 600°C.

A **FIGURA 74** mostra a evolução das isotermas em função da temperatura de calcinação. As isotermas apresentadas são diferentes dos padrões apresentados na literatura [Lowell 1987]. O óxido ZCC, seco em estufa sem calcinação adsorveu 18 $cm^3.g^{-1}$ de nitrogênio. Com o aumento da temperatura de calcinação para 200 °C, a quantidade de nitrogênio adsorvido aumentou para 55 $cm^3.g^{-1}$, diminuindo para 2 $cm^3.g^{-1}$ para materiais calcinado a 800 °C. A densidade da amostra foi 88% da densidade teórica a 1000°C.

TABELA 5 - Características texturais dos pós ZnO secos em estufa e em liofilizador e tratados a várias temperaturas (ZCC).

Temperatura Calcinação (ºC)	Área superficial específica ($m^2. g^{-1}$)	Densidade real ($g. cm^{-3}$)
Estufa		
110	21	3,3
200	65	3,9
400	23	4,4
600	2,3	4,5
800	2,3	4,8
1000	0,6	4,9
Liofilizado		
Sem calcinar	5	2,9
200	52	3,5
400	53	3,8
600	77	4,1
800	25	4,3
1000	1	5,3

Incerteza: 5%

O óxido ZCC, liofilizado (**FIGURA 74b)** sem calcinação quase não adsorveu nitrogênio, mas adsorveu 250 $cm^3.g^{-1}$ de nitrogênio quando calcinado a 200℃, mantendo uma alta adsorção até a 800℃. Este material foi o que apresentou a maior capacidade de adsorção. A densidade da amostra a 1000℃ apresentou densidade de 95% da densidade teórica.

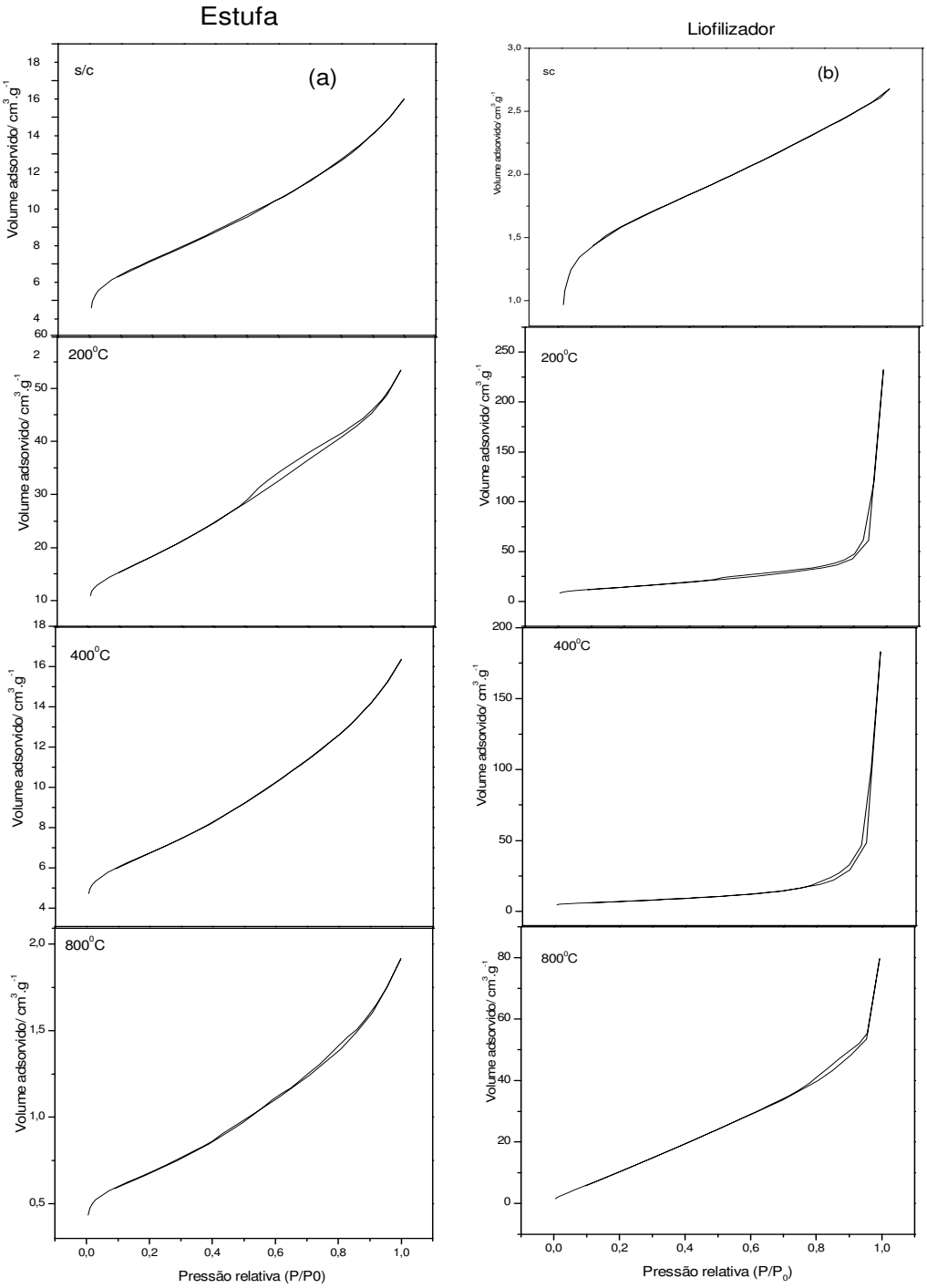


FIGURA 74 - Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (ZCC) secas (a) em estufa e (b) em liofilizador calcinadas nas temperaturas indicadas.

3.2.6.2 Amostras de ZnO obtidas com hidróxido de amônio como agente precipitante

A **TABELA 6** mostra as características texturais das amostras obtidas através da reação das soluções de nitrato de zinco com hidróxido de amônio (ZNOH), secas em estufa e no liofilizador e calcinadas a várias temperaturas. Neste caso, a amostra seca em estufa apresentou área superficial específica muito baixa, em todas as temperaturas de calcinação. A amostra liofilizada sem tratamento térmico apresentou uma área superficial específica baixa (10 $m^2. g^{-1}$), que diminuiu muito com o aumento de temperatura de calcinação. A **FIGURA 75** mostra a evolução das isotermas em função da temperatura de calcinação. O óxido ZNOH, seco em estufa calcinado a 400 °C adsorveu a maior quantidade de gás, por volta de 50 $cm^3.g^{-1}$ de nitrogênio.

TABELA 6- Características texturais dos pós ZnO seco em estufa e em liofilizador calcinados a várias temperaturas (ZNOH).

Temperatura Calcinação (ºC)	Área superficial específica ($m^2. g^{-1}$)	Densidade real (g. cm^{-3})
Estufa		
110	4	3,3
200	3	3,3
400	6	4,2
600	4	4,1
800	1	4,5
1000	1	5,1
Liofilizado		
Sem calcinar	10	3,7
200	5	3,8
400	3	4,0
600	2	4,3
800	2	4,8
1000	1	5,1

Incerteza: 5%

O óxido ZNOH, liofilizado (**FIGURA 75b)** sem calcinação adsorveu 70 $cm^3.g^{-1}$ nitrogênio, mas adsorveu 12 $cm^3.g^{-1}$ de nitrogênio quando calcinado a 800°C. A densidade da amostra a 1000°C apresentou densidade de 91% da densidade teórica.

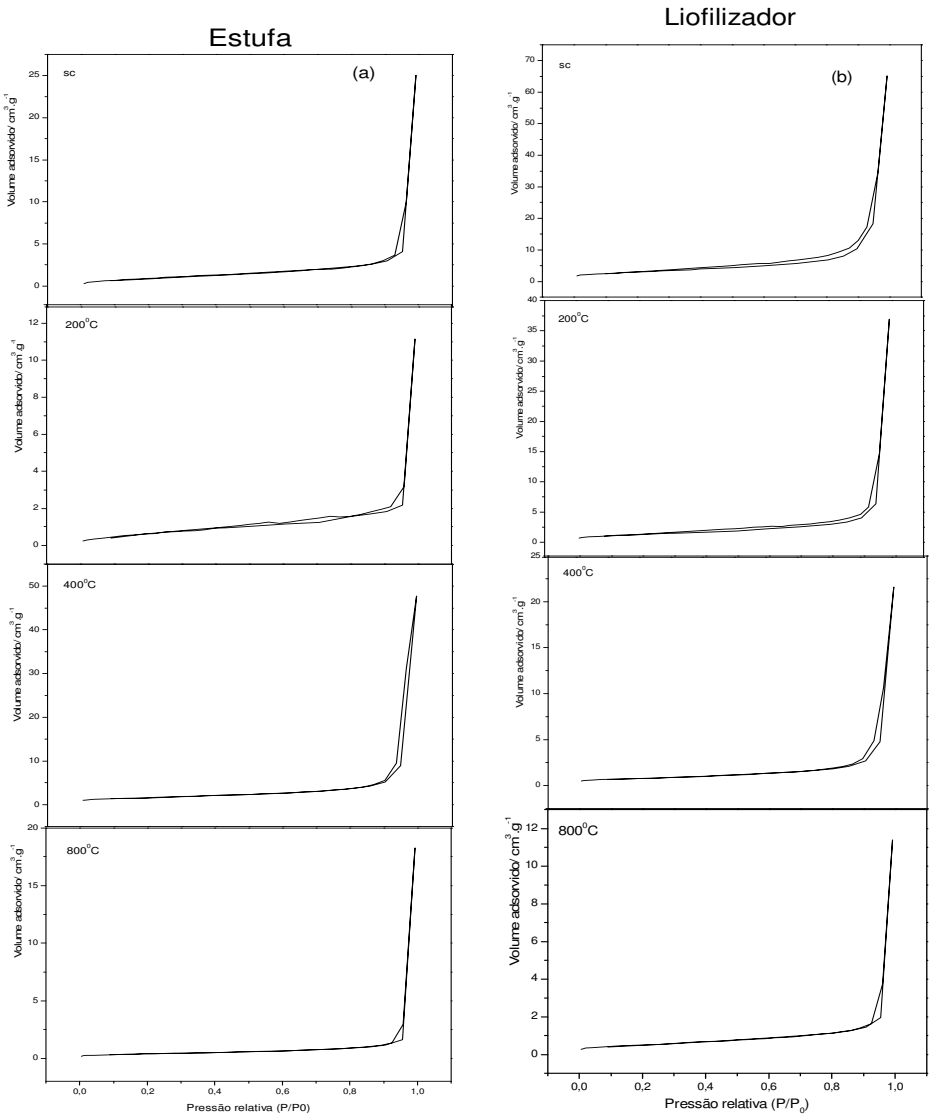


FIGURA 75. Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (ZNOH) secas (a) em estufa e (b) em liofilizador calcinadas nas temperaturas indicadas.

A **TABELA 7** mostra as características texturais das amostras obtidas através da reação das soluções de acetato de zinco com hidróxido de amônio (ZAOH), secas em estufa e no liofilizador e calcinadas a várias temperaturas. A amostra sem tratamento térmico seca em estufa apresentou área superficial específica de 49 m^2g^{-1}, diminuindo drasticamente com o aumento da temperatura.

As amostras liofilizadas e tratadas até 400°C apresentaram área superficial específica variando em torno de 14 e 20 $cm^3.g^{-1}$, que diminuiu com o aumento de temperatura de calcinação.

TABELA 7 - Características texturais dos pós ZnO seco em estufa e em liofilizador e tratados a várias temperaturas (ZAOH).

Temperatura Calcinação (ºC)	Área superficial específica ($m^2. g^{-1}$)	Densidade real (g. cm^{-3})
Estufa		
110	49	4,3
200	9	5,1
400	4	4,0
600	4	3,3
800	2	5,2
1000	1	5,4
Liofilizado		
liofilizado	19	2,2
200	14	2,8
400	20	4,0
600	10	4,3
800	10	5,2
1000	8	5,4

Incerteza: 5%

A **FIGURA 76** mostra a evolução das isotermas em função da temperatura de calcinação. O óxido ZAOH, seco em estufa adsorveu uma quantidade alta de nitrogênio, entre 100 e 60 cm^3g^{-1} quando calcinado até 400 °C. Com o aumento da temperatura de calcinação para 800 °C, a quantidade de nitrogênio adsorvido diminuiu para 14 $cm^3.g^{-1}$. As isotermas do material aquecido a 110 °C apresentou mesoporosidade enquanto os materiais calcinados apresentaram característica de material particulado não poroso [Lowell 1987].

O óxido ZAOH liofilizado (**FIGURA 76b)** sem calcinação e calcinado a 200°C adsorveram por volta de 45 $cm^3.g^{-1}$ nitrogênio, e o material calcinado a 400°C adsorveu 110 $cm^3.g^{-1}$ de nitrogênio, caindo para 16 $cm^3.g^{-1}$ quando calcinado a 800°C. As isotermas são características de materiais particulados com pequena porosidade [Gregg 1982 e Lowell 1987]. Isto mostra que o material é mais favorável à sinterização.

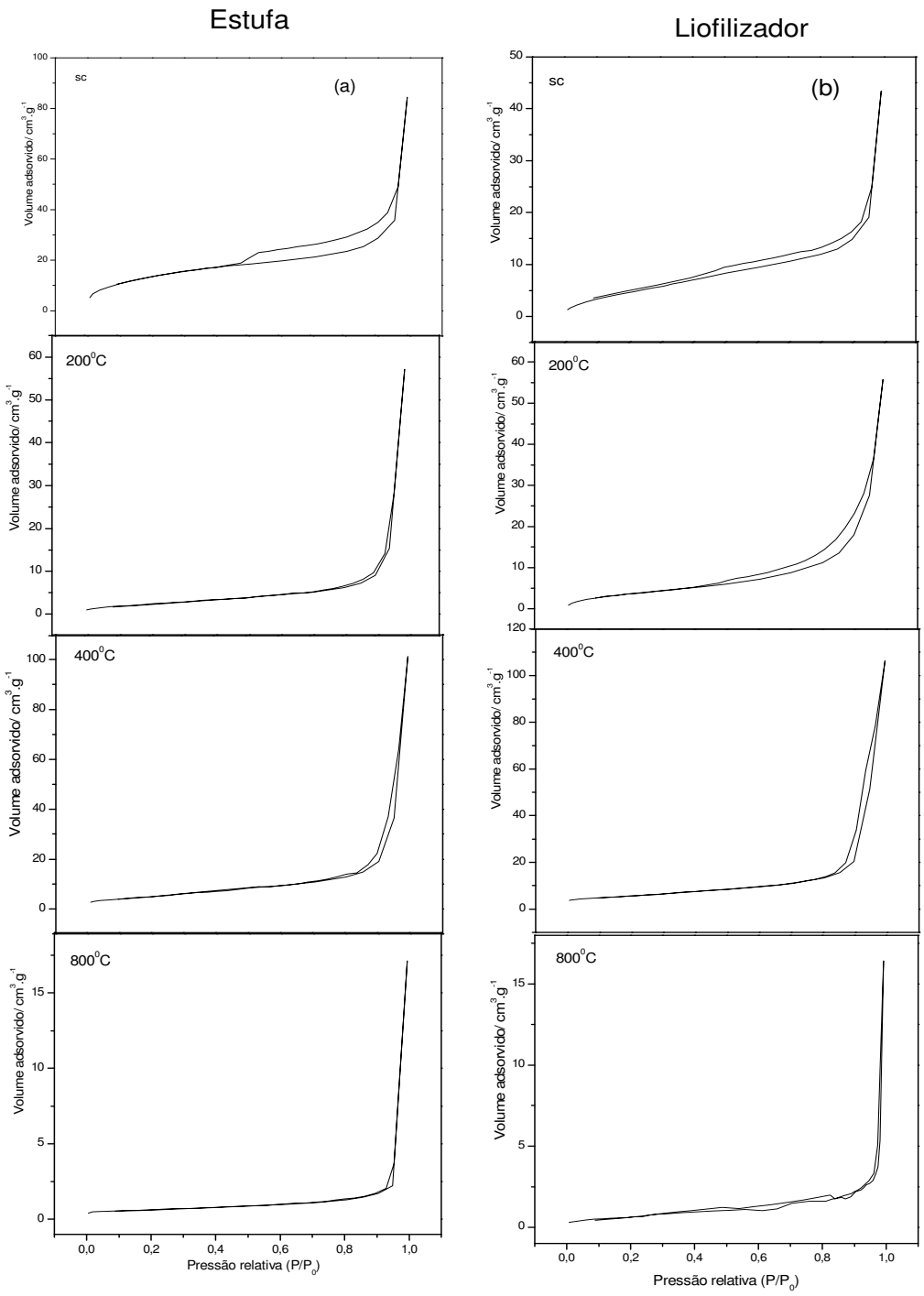


FIGURA 76. Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (ZAOH) secas (a) em estufa e (b) em liofilizador calcinadas nas temperaturas indicadas.

A **TABELA 8** mostra as características texturais das amostras obtidas através da reação das soluções de cloreto de zinco com hidróxido de amônio (ZCOH), secas em estufa e no liofilizador e calcinadas a várias temperaturas. Estas amostras calcinadas até 200°C apresentaram área superficial específica baixa, por volta de 7 m^2g^{-1}, diminuindo drasticamente com o aumento da temperatura para 1 m^2g^{-1}. Todas as amostras liofilizadas e tratadas apresentaram área superficial específica muito baixas variando em torno de 5 e 1 $m^2. g^{-1}$.

TABELA 8 - Características texturais dos pós ZnO secos em estufa e no liofilizador tratados a várias temperaturas (ZCOH).

Temperatura Calcinação (ºC)	Área superficial específica ($m^2. g^{-1}$)	Densidade real (g. cm^{-3})
Estufa		
110	7	3,3
200	7	3,3
400	1	4,2
600	1	4,1
800	1	4,5
1000	0,3	5,1
Liofilizador		
Sem calcinar	5	3,5
200	2	4,1
400	3	4,2
600	2	4,5
800	2	4,8
1000	1	5,1

As isotermas das amostras a partir do cloreto de zinco com hidróxido de amônio, secas na estufa e em liofilizador, são mostradas na **FIGURA 77**.

A **FIGURA 77** mostra a evolução das isotermas em função da temperatura de calcinação. O óxido ZCOH, seco em estufa adsorveu por volta de 40 cm^3g^{-1} quando calcinado até 400°C. Com o aumento da temperatura de calcinação para 800°C, a quantidade de nitrogênio adsorvido diminuiu para 1 $cm^3.g^{-1}$. As isotermas apresentaram característica de material particulado não poroso.

Todos os óxidos ZCOH liofilizado (**FIGURA 77b)** e calcinados adsorveram pouca quantidade de nitrogênio, entre 30 e 10 $cm^3.g^{-1}$. As isotermas são características de materiais particulados.

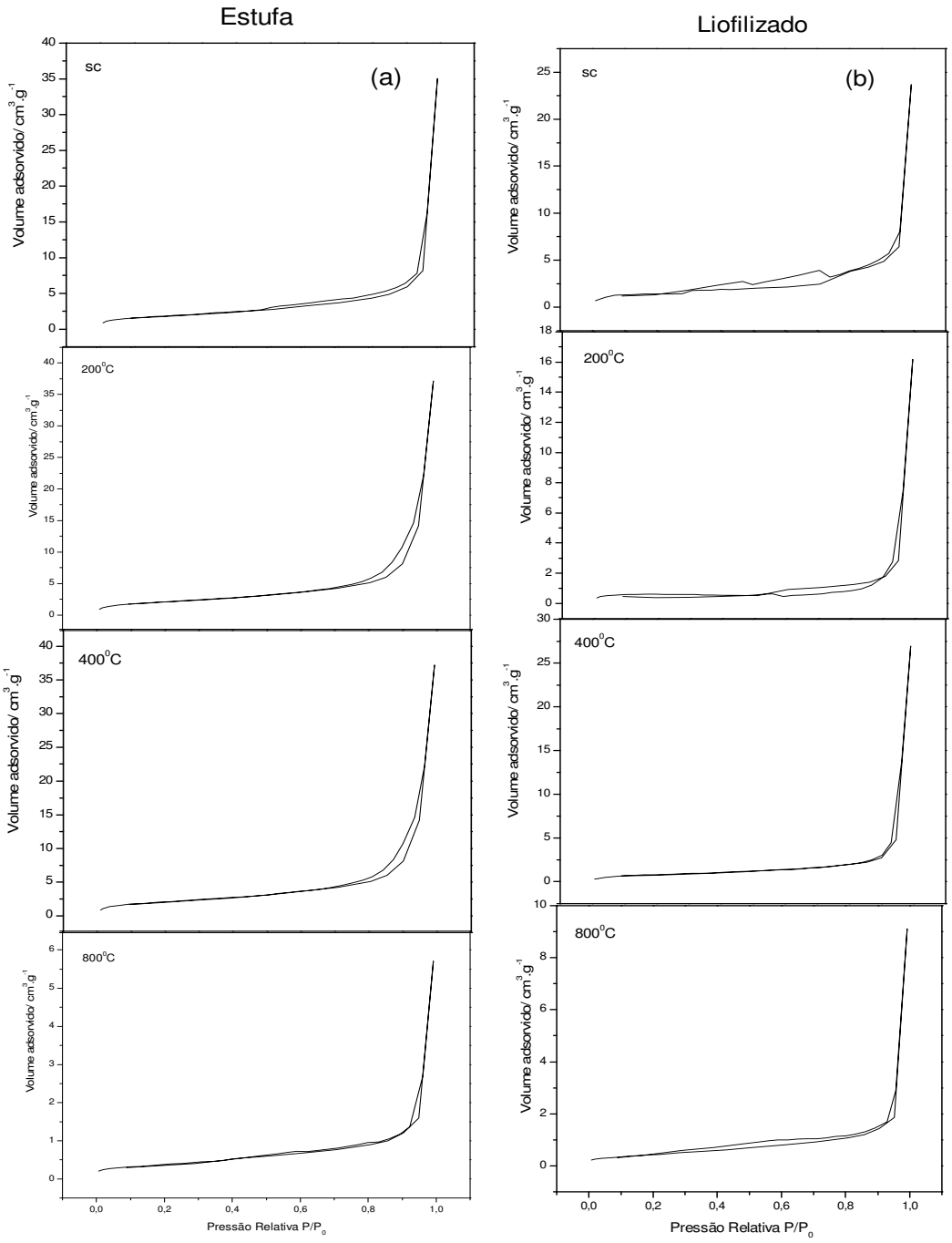


FIGURA 77. Isotermas de adsorção e dessorção das amostras (ZCOH) secas (a) na estufa e (b) em liofilizador calcinadas nas temperaturas indicadas.

3.2.7. Considerações sobre o material particulado

O material comercial foi analisado somente para comparação com os pós obtidos. Verifica-se que este apresentou impurezas mesmo quando calcinado a 800°C e tamanho de partículas bastante heterogêneas na faixa de 50 a 700 nm.

As amostras de ZnO obtidas utilizando carbonato de sódio com agente precipitante mostraram a presença de carbonato mesmo quando calcinado a 800°C. As amostras calcinadas a 400°C se mostraram bem agregadas. A 800°C, quando estas já estão puras, sem compostos intermediários, verificou-se a formação de partículas grandes e de morfologias definidas.

O uso do NH_4OH como agente precipitante possibilitou a obtenção de um material mais puro à temperatura de calcinação mais baixa. A decomposição dos precursores destas amostras ocorreu em temperaturas mais baixas, facilitando a sua eliminação. As amostras apresentaram menores tamanhos de partícula, que podem favorecer a sinterização.

As amostras obtidas usando NH_4OH de forma geral apresentaram-se mais puras quando comparadas com aquelas sintetizadas utilizando carbonato.

Tanto a variação da secagem como variação do sal de zinco exercem uma grande influência na morfologia do material. Observa-se que o ZnO obtido através de acetato seco em estufa apresentou partículas aciculares e quando liofilizadas obteve-se fios de ZnO, mostrando que a secagem atua com diferentes mecanismos de nucleação e formação das partículas do ZnO. O efeito do sal de zinco na morfologia das nanopartículas de ZnO foi observado em vários trabalhos [Duffy 2007, Yi 2009]. A morfologia também influencia no processo de sinterização.

As amostras mostraram característica de material particulado, não poroso e com diferentes formas e densidades, de acordo com o precursor utilizado.

A partir destes resultados foi realizado um estudo de sinterização dos materiais estudados, na faixa de 1000 a 1300°C para verificar o melhor material para ser irradiado como alvo para produção de radioisótopos.

3.3 *ESTUDO DA SINTERABILIDADE DOS PÓS*

Como é conhecido, num processo de sinterização busca-se produzir um material denso, com tamanho de grãos controlado, na menor temperatura e no menor tempo possível. Neste trabalho, em particular, buscou-se no controle da sinterização, a presença de porosidade controlada, importante na eficiência da irradiação dos isótopos, uma vez que esta porosidade facilita o processo de difusão dos átomos irradiados dentro do material aumentando assim seu rendimento [Alanis, 1999 e Roy, 2008, Shahraki 2011].

Devemos lembrar que a sinterização é um processo termicamente ativado, através do qual partículas em contato ligam-se umas às outras, formando uma estrutura rígida, total ou parcialmente densa. Materiais e pós com diferentes tamanho e porosidades são sinterizados de maneira diferente, dependendo da energia superficial de cada material [Kingery, 1976].

Neste trabalho, o progresso da sinterização do material foi avaliado pela evolução do crescimento dos grãos, medidos através de micrografias obtidas num microscópio eletrônico de varredura, e da variação da densidade do material com tempo e temperatura. Para isso, as pastilhas foram sinterizadas na faixa de temperatura de 1000 a 1300°C, por 2 horas.

3.3.1 Sinterabilidade das amostras obtidas com carbonato de sódio como agente precipitante

A **FIGURA 78** mostra a variação da densidade com a temperatura de sinterização das pastilhas obtidas com os precursores nitrato e acetato de zinco precipitados com carbonato de sódio, secos na estufa e no liofilizador. A amostra ZNCE apresentou maior densidade inicial, à temperatura de 800°C, quando compactada, e as amostras ZACE e ZACL a menor densidade inicial. Destas amostras com carbonato de sódio, apenas a ZACL ficou com densidade mais baixa, por volta de 91% da DT (densidade teórica) quando sinterizada a 1300°C, enquanto as outras três alcançaram o valor de 96% da DT. Até a temperatura de sinterização de 1000 °C as densidades das quatro amostras apresentaram um ligeiro aumento. Entre 1000 e 1100°C houve um aumento mais acentuado na taxa de densificação, que diminuiu entre 1100 e 1300 °C. A variação na área superficial específica e no tamanho e forma das partículas dos pós utilizados provavelmente influenciou na taxa de densificação e densidade final do material sinterizado.

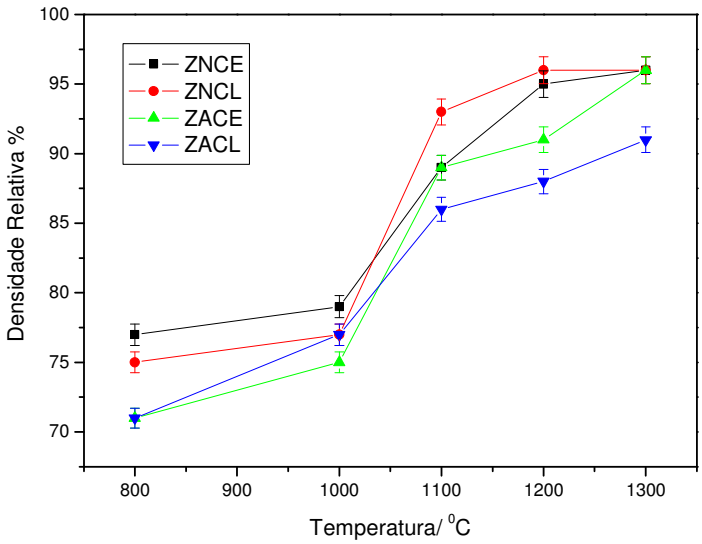
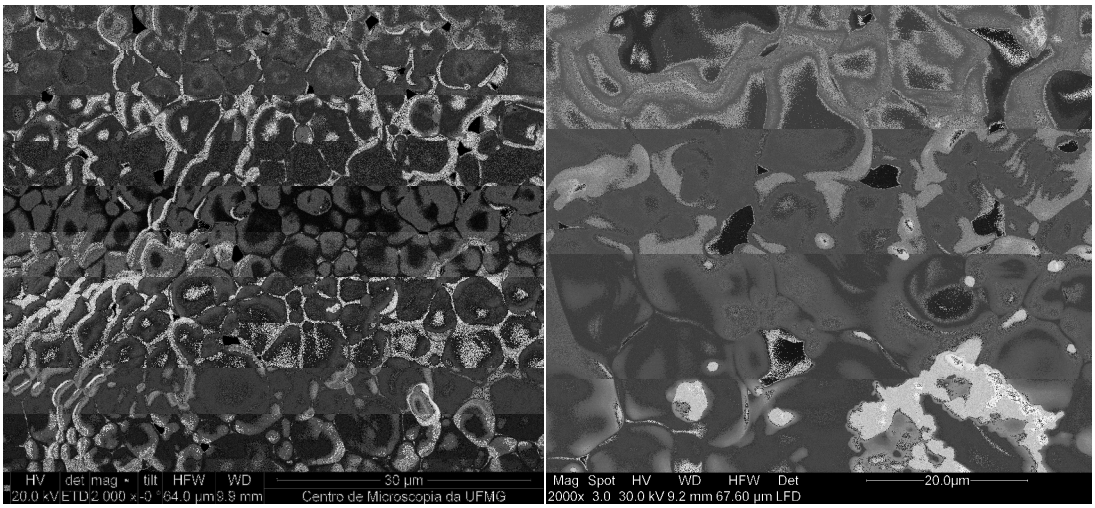
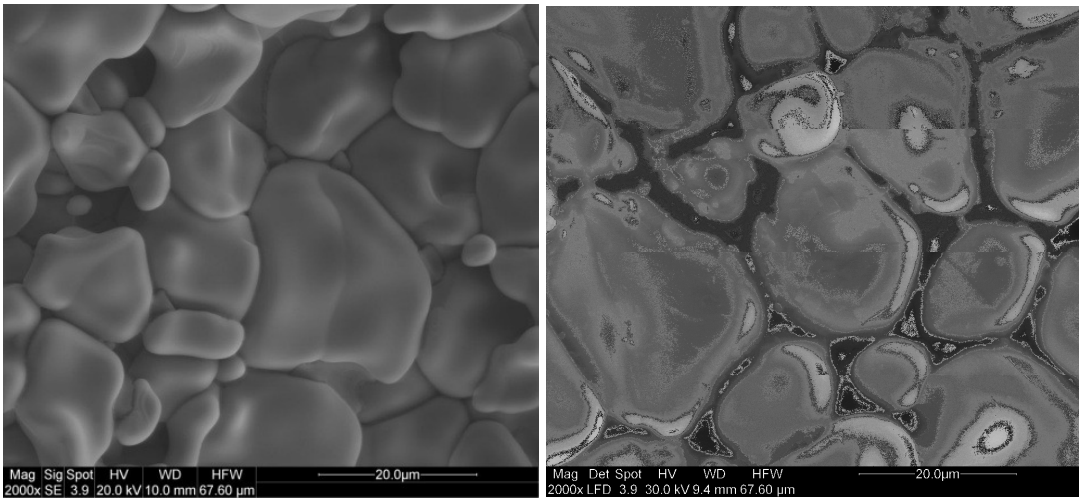


FIGURA 78. Densidade relativa em função da temperatura de sinterização das pastilhas de ZnO com carbonato de sódio, (E) = estufa e (L) = liofilizado.

A partir das imagens MEV foram observados os diferentes tipos de crescimento dos grãos nas partículas sinterizadas entre 1000 e 1300°C por 2 horas. A amostra ZNCE (**FIGURA 79)**, que já tinha partículas maiores após calcinação a 800 °C apresentou um crescimento muito mais acentuado que as outras amostras, originando um maior tamanho de grão, com larga distribuição de tamanho, entre 2-25 µm. Esta amostra foi a que apresentou uma maior área superficial específica do pó.



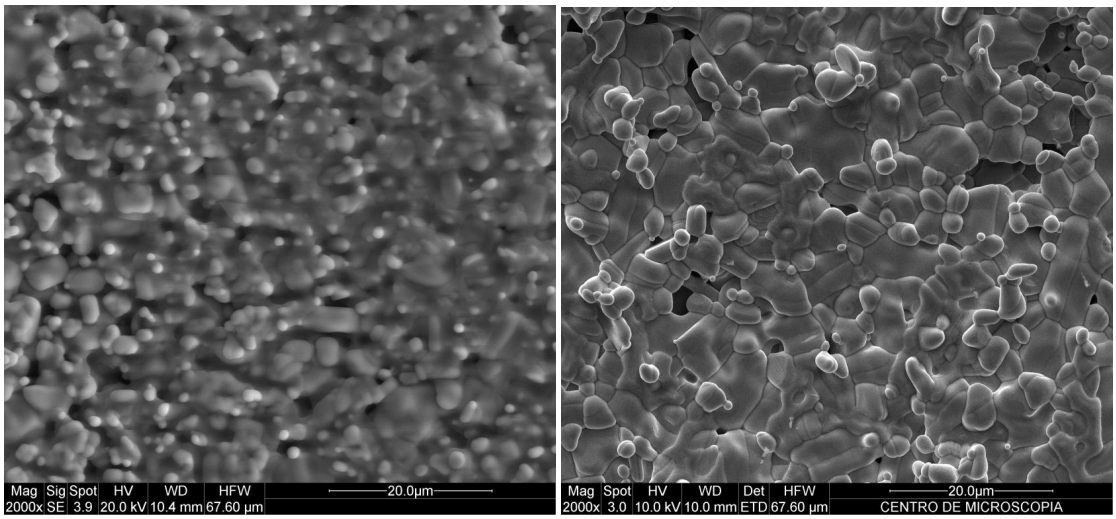
(a) 1000°C b) 1100°C



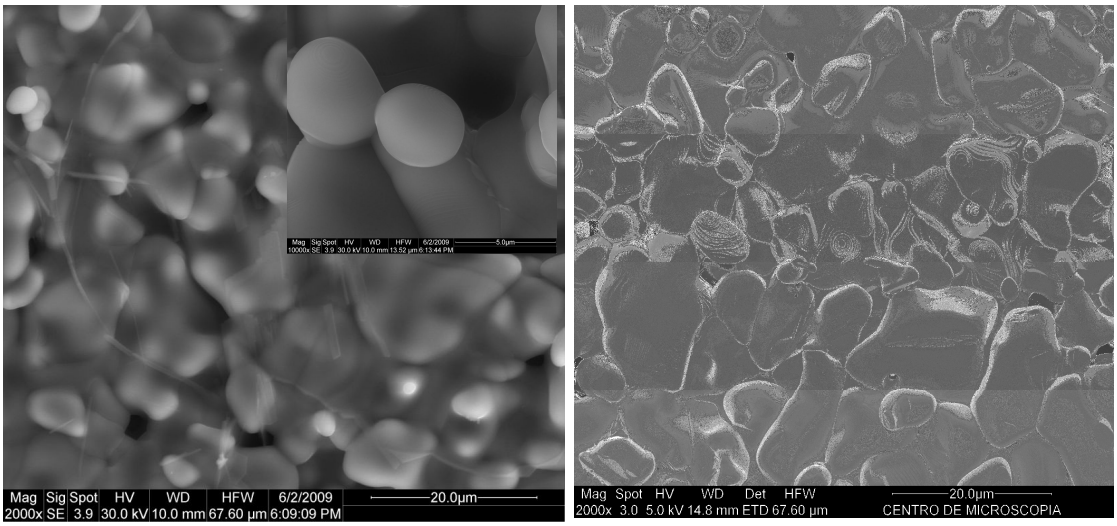
(b) 1200°C (d) 1300°C

FIGURA 79 - Pastilhas ZNC com pó seco na estufa (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C e (d) 1300°C.

As amostras ZNCL apresentaram área superficial específica menor e aspecto aglomerado quando calcinadas a 800 ℃. Estas amostras sinterizadas na faixa de 1000 a 1300℃ por 2 horas (**FIGURA 80**) apresentaram tamanhos de grãos menores e mais homogêneos, quando comparados com as amostras secas em estufa. A amostra sinterizada a 1000℃ (**FIGURA 80a**) apresenta tamanho de grão médio de 3 µm, menor compactação e a presença de poros intergranulares. A 1100℃ (**FIGURA 80b**) inicia-se a formação dos pescoços, ocorre crescimento do tamanho do grão de 3 para 5 µm. Uma alta porosidade intergranular foi observada nas pastilhas, indicando que a sinterização não foi completa até 1200 ºC (**FIGURA 80c**). Nesta temperatura observa-se o crescimento dos pescoços entre os grãos de tamanho estimado em 7 µm. A imagem apresentada na **FIGURA 80d** exibe características do estágio final de sinterização, menor porosidade intergranular e maior densificação. O tamanho de grão desta pastilha foi estimado entre 2 e 15 µm.



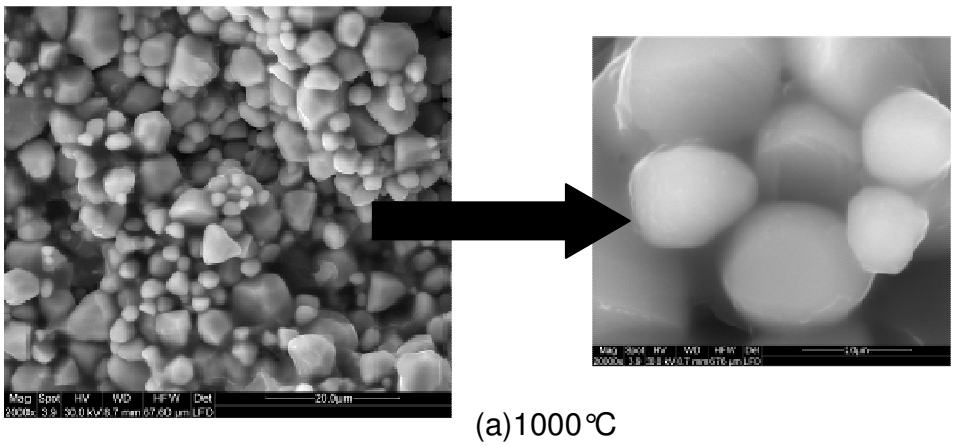
(a) 1000℃ (b) 1100℃



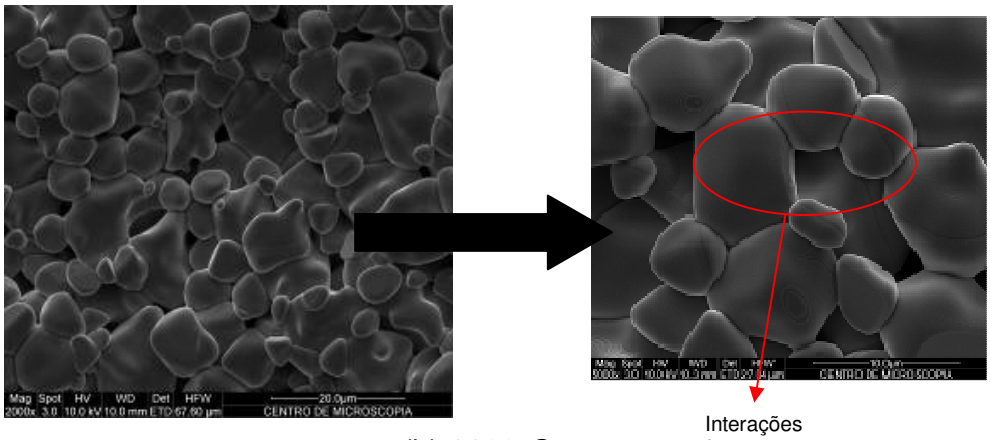
(c) 1200℃ (d) 1300℃

FIGURA 80 - Pastilhas ZNC com pó seco no liofilizador (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200 e (d) 1300℃.

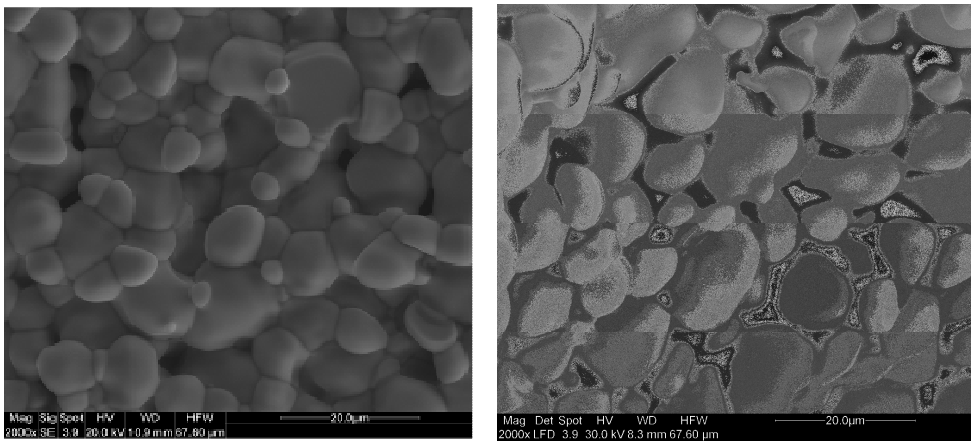
A **FIGURA 81** mostra as amostras ZAC, secas em estufa e sinterizadas na faixa de 1000 a 1300°C por 2 horas. A amostra sinterizada a 100O°C apresenta grãos de tamanhos muito heterogêneos e com muita aglomeração. A amostra apresenta muita porosidade inter-aglomerado a 1000°C. Com o aumento da temperatura de sinterização para 1100°C, observa um aumento no tamanho de grãos, ainda de forma heterogênea. Nesta temperatura podemos verificar o início do estágio inicial de sinterização, onde ocorre rearranjo dos grãos e formação de uma interação forte ou pescoço nos pontos de contato entre partículas. Como visto, a densidade relativa tem um aumento significativo e consequentemente uma diminuição da porosidade. Na amostra sinterizada a 1200°C, observa-se um crescimento discreto no tamanho dos grãos com o aumento da temperatura de sinterização. E a 1300°C observa-se um crescimento do tamanho do grão, estimado no intervalo de 2-15 µm.



(a)1000℃



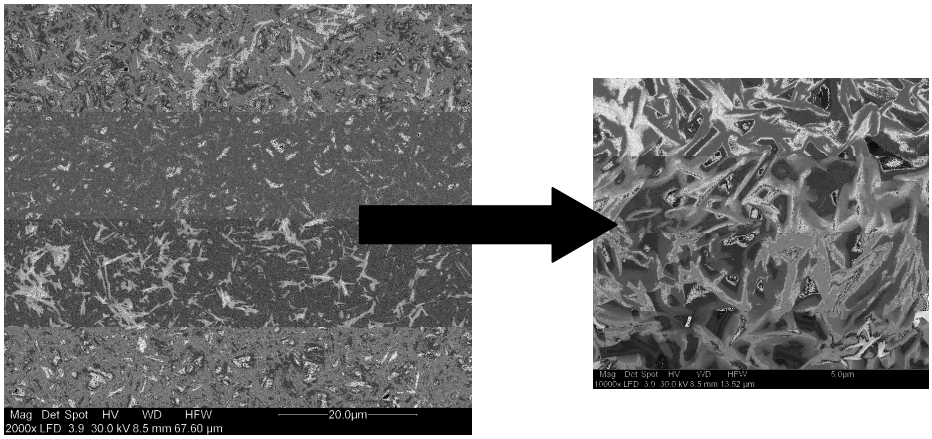
(b) 1100℃



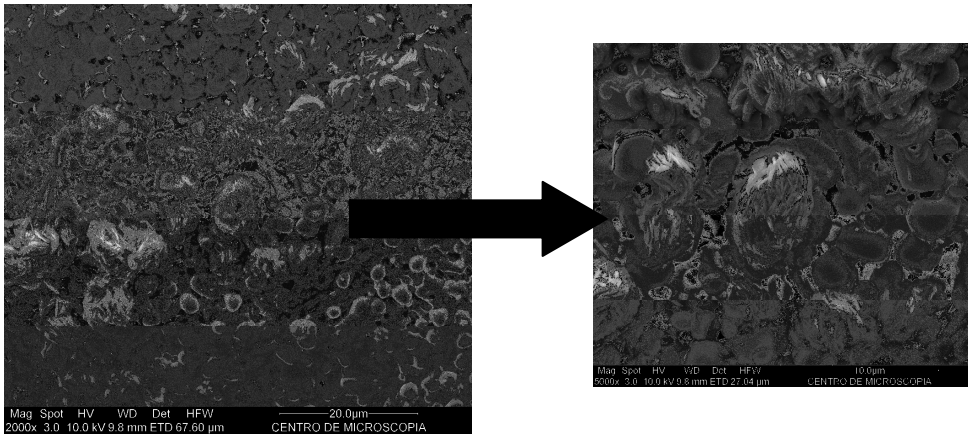
(c) 1200℃ (d) 1300℃

FIGURA 81 -. Pastilhas ZAC com pó seco em estufa (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200 e (d) 1300℃.

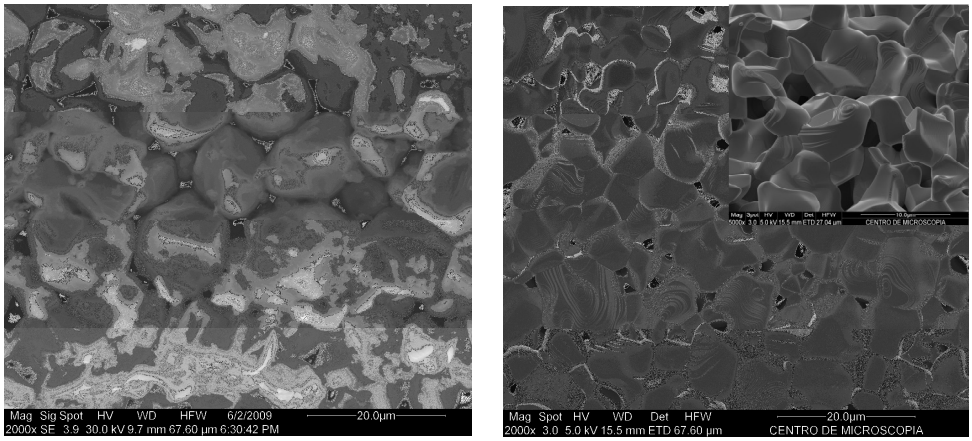
As imagens das pastilhas ZAC liofillizadas e sinterizadas entre 1000 e 1300℃ por 2 horas estão mostradas na **FIGURA 82.** A amostra sinterizada a 1000℃ apresenta aglomerados em forma de placas e alta porosidade entre as placas. A amostra sinterizada a 1100℃ apresenta aglomerados mais arredondados também formados por placas. A presença destes aglomerados afeta a densidade da amostra e por isso este material apresentou uma densidade final bem menor quando comparadas com as outras amostras. Uma quantidade considerável de poros também pode ser observada. Com o aumento da temperatura de sinterização para 1200℃, ocorre um aumento no tamanho de grãos, característico da fase intermediária de sinterização, com maior contato entre os grãos. A amostra sinterizada a 1300℃ apresenta o processo de sinterização com retração dos grãos e formação de poros intergranulares.



(a) 1000°C



(b) 1100°C



(c) 1200°C (d) 1300°C

FIGURA 82 - Pastilhas ZAC com pó seco no liofilizador (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200 e (d) 1300°C.

3.3.2 Sinterabilidade das amostras obtidas com hidróxido de amônio como agente precipitante

A **FIGURA 83** mostra a variação da densidade em função da temperatura de sinterização, das pastilhas obtidas com os precursores nitrato e acetato de zinco precipitados por hidróxido de amônio, secos na estufa e no liofilizador. As amostras ZAOHE e ZAOHL apresentaram maiores densidade iniciais (86% da DT) que as outras amostras e o mesmo comportamento durante o processo de sinterização. A amostra ZNOHE apresentou menor densidade inicial (77% da DT) quando comparada às outras amostras, e uma maior taxa de aumento na densidade entre 1000 e 1200℃. A amostra ZNOHL também apresentou densidade inicial mais baixa (80% DT) e uma taxa de aumento da temperatura maior entre 800 e 1000 ℃. Apesar disso, todas as amostras alcançaram a mesma densidade a 1300 ℃ (99% da DT).

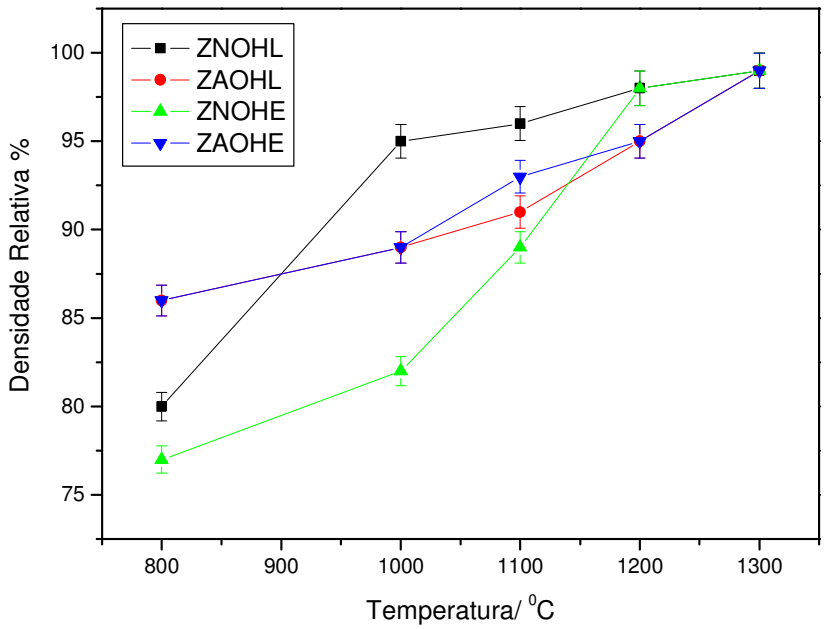


FIGURA 83. Densidade relativa em função da temperatura de sinterização das pastilhas de ZnO com hidróxido de amônio, (E) = estufa e (L) =liofilizado.

A variação do tamanho de grão das pastilhas em função da temperatura de sinterização foi observada a partir de imagens MEV.

A amostra particulada (**FIGURA 84**) apresentou menor área superficial específica e quando prensada mostrou distribuição bimodal com tamanhos médios de partículas de 200 e 900 nm.

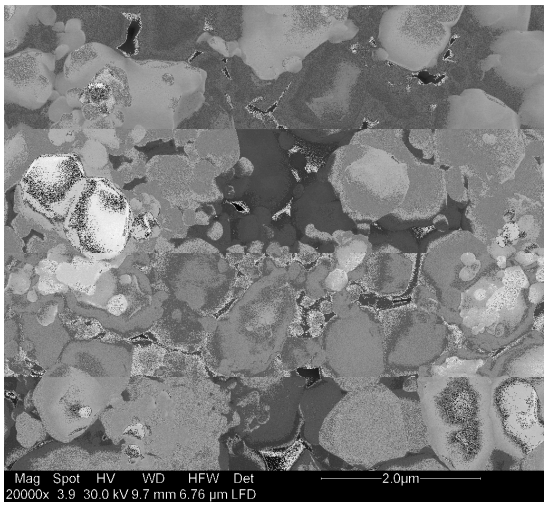
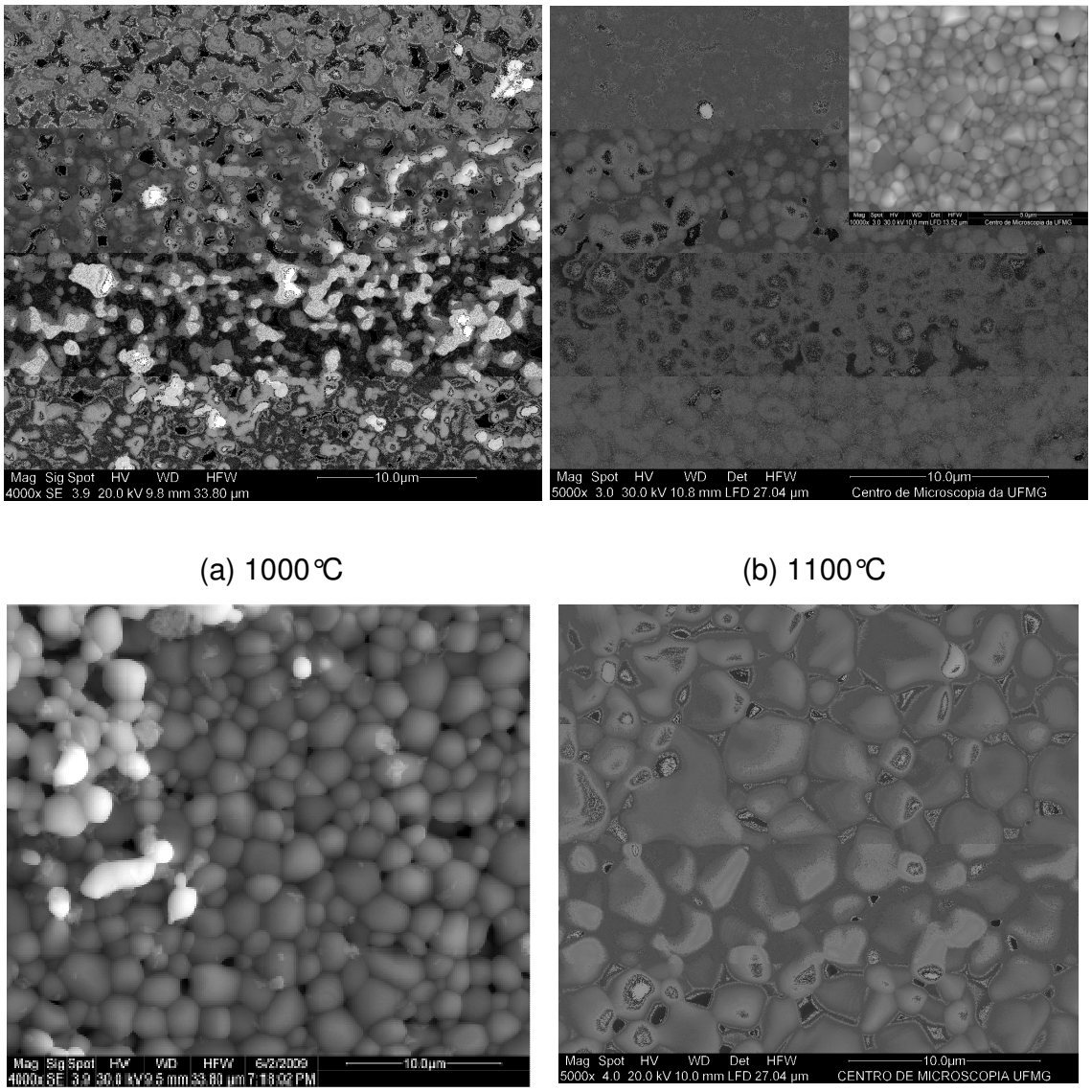


FIGURA 84. Imagem MEV da pastilha ZNOH com pó seco na estufa, sem sinterização.

Com o aumento da temperatura de sinterização, a amostra (**FIGURA 85**) apresenta uma estrutura interligada das partículas, sem, no entanto, apresentar crescimento acentuado de grãos. Por exemplo, a amostra sinterizada a 1200°C apresenta grãos bem definidos, com distribuição bimodal (diâmetros médios de 0,8 e 2,5 mícrons). A amostra submetida a tratamento térmico a 1300°C mostra um processo de sinterização, onde ocorreu a união dos grãos, elevada retração e formação de poros intergranulares.

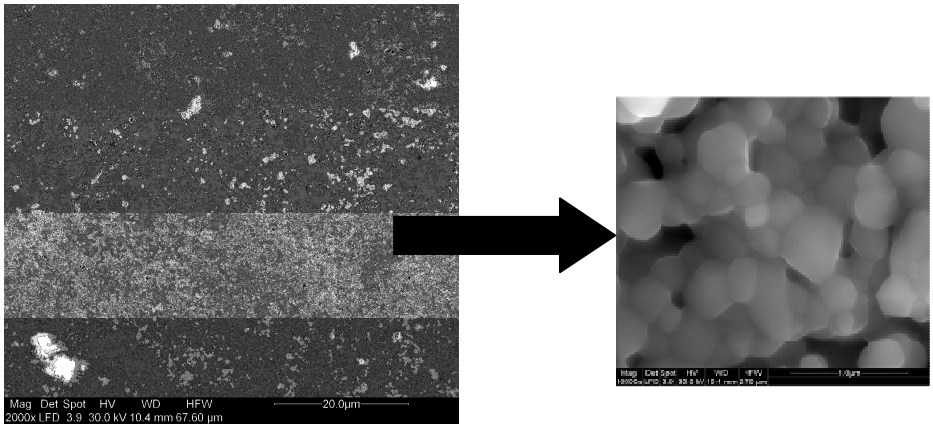


(a) 1000℃ (b) 1100℃

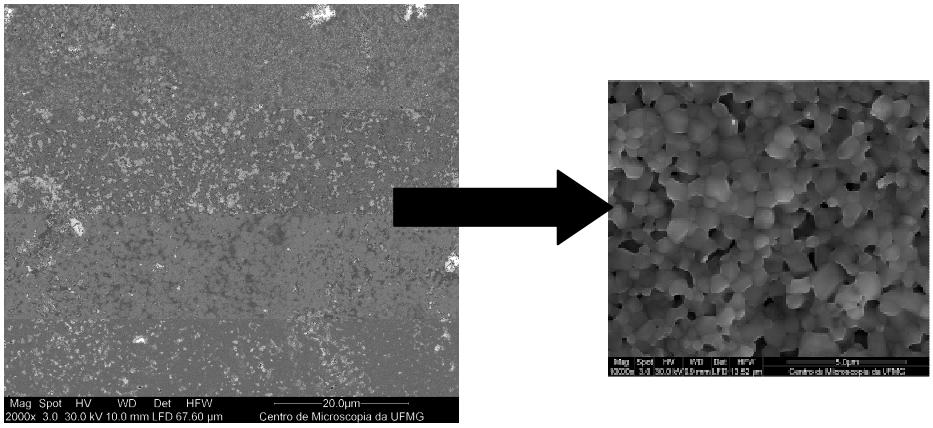
(c) 1200℃ (d) 1300℃

FIGURA 85 - Pastilhas ZNOH com pó seco na estufa (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200 e (d) 1300℃.

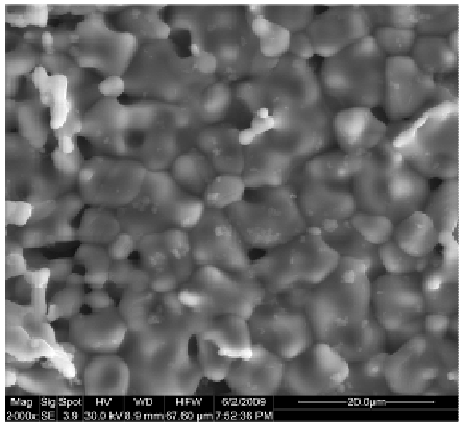
As amostras ZNOH liofilizadas e sinterizadas entre 1000 e 1300°C por 2 horas estão apresentadas na **FIGURA 86.** As amostras calcinadas apresentaram comportamento parecido com as amostras de ZNOHE, ou seja, distribuição de tamanho bimodal (200 e 900 nm). Quando submetido a sinterização, apresentaram também baixa taxa de crescimento de grãos e porosidade intergranular. A amostra submetida a tratamento térmico a 1300°C se mostra mais sinterizada, com união dos grãos, embora apresente porosidade intragranular.



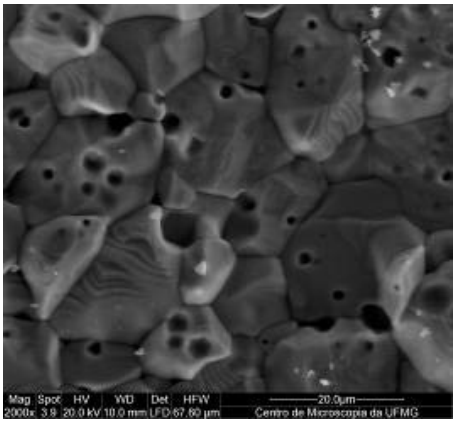
(a) 1000℃



(b) 1100℃



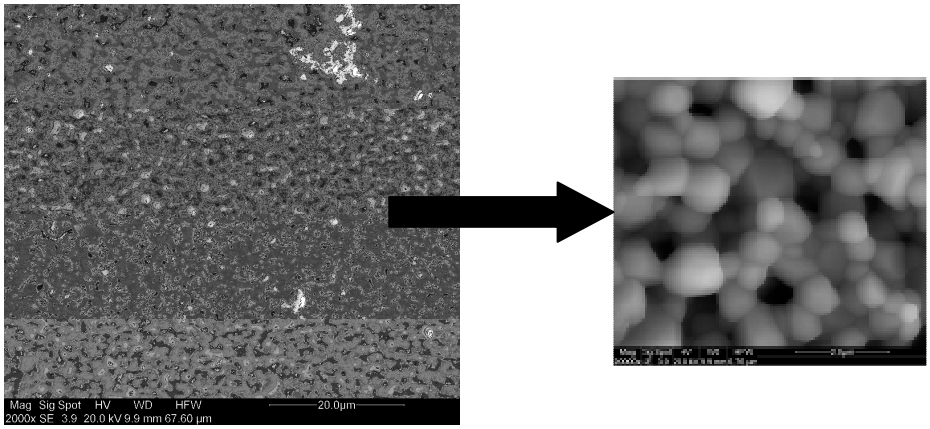
(c) 1200℃



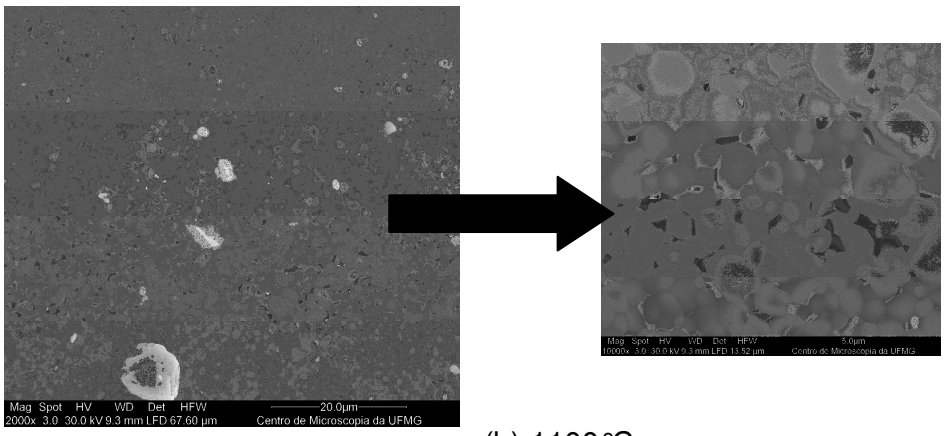
(d) 1300℃

FIGURA 86 - Pastilhas ZNOH com pó seco em liofilizador (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200 e (d) 1300℃.

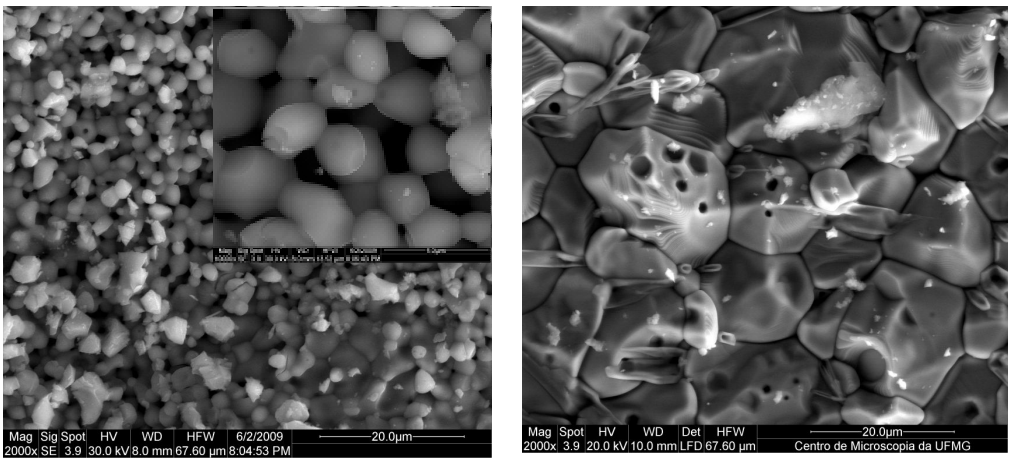
As amostras ZAOH secas em estufa também apresentam pequeno diâmetro de partícula quando calcinadas a 800°C (30 nm), mas em forma de aglomerados. Estas amostras (**FIGURA 87**) sinterizadas entre 1000 e 1200°C por 2 horas, também apresentam taxa de crescimento de grão pequena, formando uma estrutura entrelaçada de partículas. A 1300 °C, o tamanho de grão cresce bastante, alcançando o valor médio de 15 mícrons. Os poros intergranulares praticamente desaparecem e observa-se a formação de poros intragranulares, característica do estágio final do processo de sinterização.



(a) 1000℃



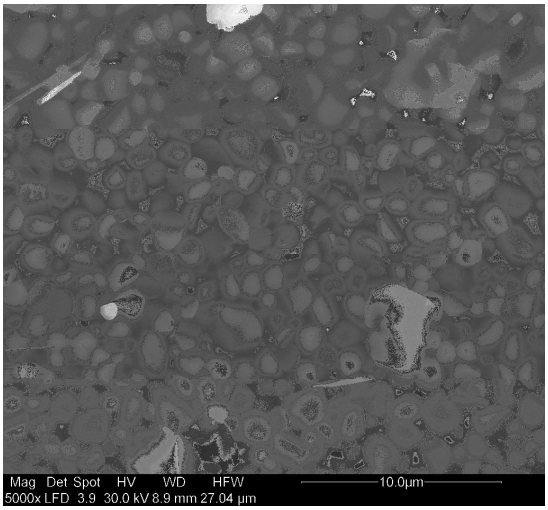
(b) 1100℃



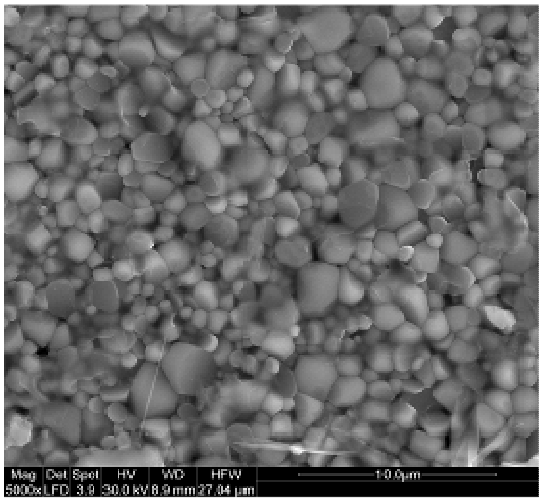
(c) 1200℃ (d) 1300℃

FIGURA 87 - Pastilhas ZAOH com pó seco na estufa (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200 e (d) 1300℃.

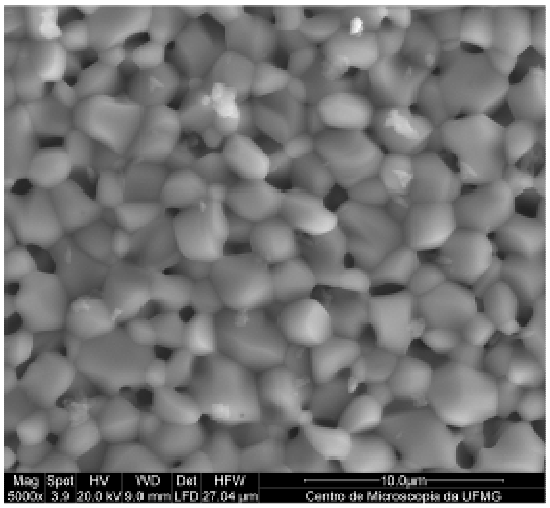
As amostras ZAOH liofilizadas apresentam distribuição de tamanho de partículas heterogêneo quando calcinadas a 800°C (entre 166 e 500 nm) e maior área superficial específica, 10 m^2/g. Estas amostras (**FIGURA 88**) sinterizadas entre 1000 e 1200°C por 2 horas, também apresentam taxa de crescimento de grão pequena, formando uma estrutura entrelaçada de partículas, e alcançando diâmetros médios entre 0,9 e 3,0 mícrons. A 1300 °C, o tamanho de grão cresce bastante, com distribuição de tamanho heterogêneo, alcançando valores entre 2 e 20 mícrons, com poucos poros intragranulares.



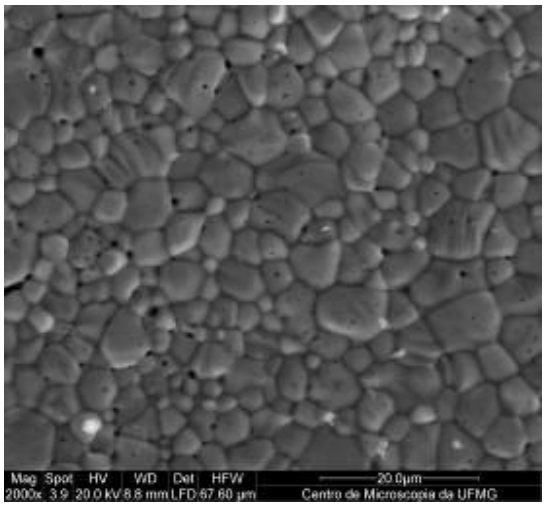
(a) 1000°C



(b) 1100°C



(c) 1200°C



(d) 1300°C

FIGURA 88 - Pastilhas ZAOH com pó seco em liofilizador (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200 e (d) 1300°C.

3.3.3 Sinterabilidade das amostras de acetato de zinco obtidas com hidróxido de amônio com temperatura constante e variação de tempo

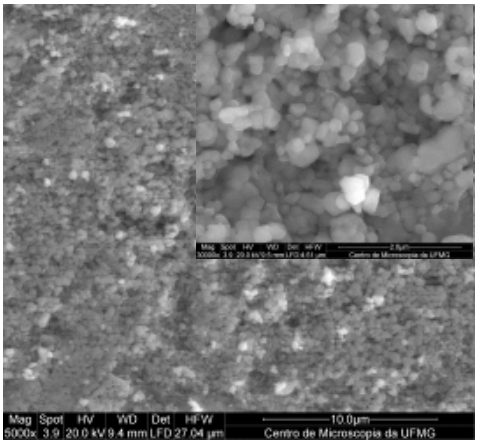
O tamanho de grão das pastilhas obtidas com o precursor acetato de zinco com hidróxido de amônio, secos no liofilizador com diferentes tempos de sinterização foi medido usando o programa ImageJava. A **Tabela 9** apresenta a variação do tamanho de grão e a mudança na densidade a 1200°C.

Tabela 9. Dados de tamanho de grão e densidade relativa da amostra ZAOHL em diferentes tempos de sinterização a 1200°C.

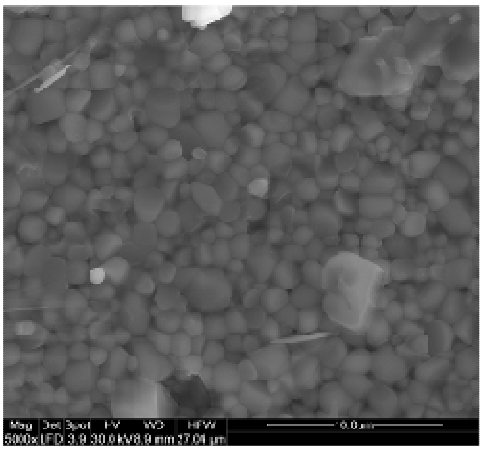
Amostra	Tempo/ horas	Tamanho de grão/ µm	Densidade relativa/ %
ZAOHL	0	0,5	86
ZAOHL	2	2	95
ZAOHL	4	3	96
ZAOHL	6	4	98

As pastilhas liofilizadas obtidas a partir do acetato de zinco com hidróxido de amônio (ZAOH) foram os materiais obtidos a partir dos pós de menor tamanho de partícula. Estes materiais foram então submetidos a sinterização a 1200°C por 2, 4 e 6 horas e as imagens MEV (**FIGURA 89)** mostram os tamanhos e formatos dos grãos obtidos.

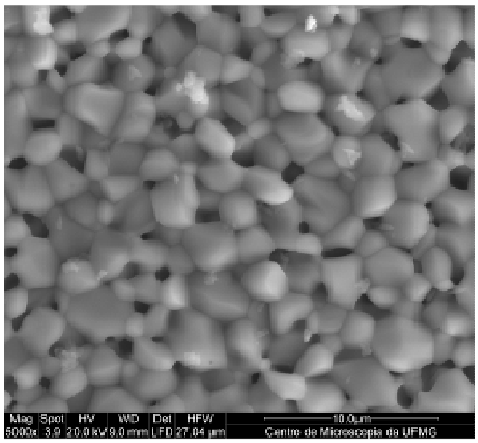
O tamanho do grão de ZnO (**FIGURA 89a**) apresentou média do tamanho dos grãos de 0,5 µm, sendo observado a presença de poros intergranulares. A **FIGURA 89b** apresentou um tamanho de grão médio de 2 µm. Na **FIGURA 89c** o tamanho do grão apresentou ligeiro aumento para 3 µm. A 1200°C por 4 horas variou o tamanho no intervalo 1-4 µm, a presença de poros intergranulares ainda foi observada. Na sinterização durante 6 horas, os grãos cresceram pouco, mantendo a média de 4 mícrons. A 1300°C os grãos cresceram para 7 µm e ainda apresentam porosidade intergranular.



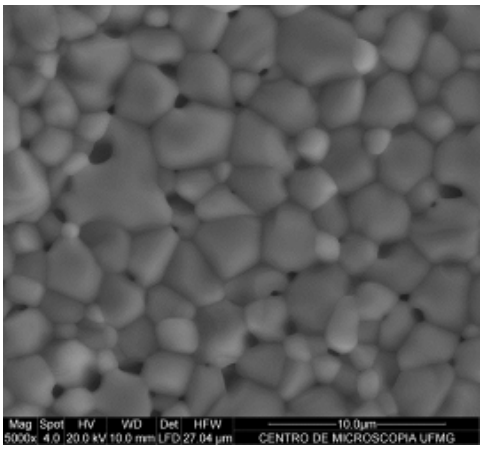
(a) ZAOH verde



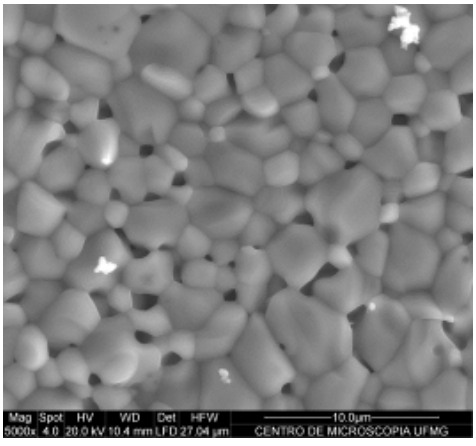
(b) ZAOH 1000℃/ 2 horas



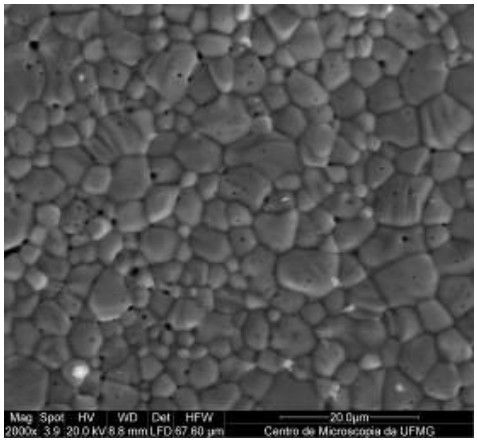
(c) ZAOH 1200℃/ 2 horas



(d) ZAOH 1200℃/ 4 horas



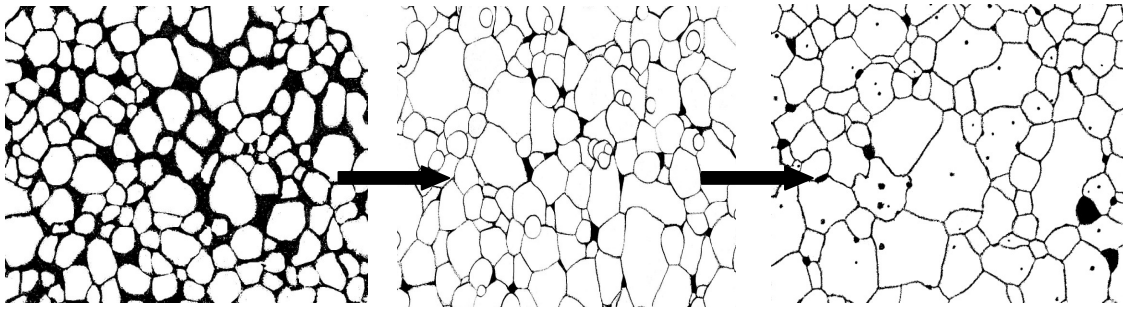
(e) ZAOH 1200℃/ 6 horas



(f) ZAOH 1300℃/ 2horas

FIGURA 89 - Pastilhas com pó ZAOH seco no liofilizador (a) verde, (b) 1000℃/2horas, a 1200℃ por (c) 2, (d) 4 e (e) 6 horas e (f) 1300℃/2horas.

Podemos observar que as pastilhas obtidas a partir das reações que utilizaram hidróxido de amônio possuem menores tamanhos de grão e são mais homogêneos que as pastilhas obtidas a partir das reações com carbonato de sódio. A sequência da transformação da estrutura interna durante o processo de sinterização para o material não aglomerado está mostrada na **FIGURA 90**. O material compactado apresenta partículas de tamanhos nanométricos (I). Durante o processo de sinterização observa-se a formação dos pescoços (II) seguida do crescimento dos grãos. O estágio inicial de sinterização apresenta um material bastante poroso. A sinterização do material permite um controle desta porosidade de forma que os diâmetros dos poros diminuem, mas permanece presente uma quantidade adequada para o objetivo do trabalho (III).



(I) (II) (III)

FIGURA 90 – Mudanças estruturais no pó sem aglomeração durante a sinterização.

O tratamento térmico das pastilhas, obtidas a partir do acetato de zinco com hidróxido de amônio liofilizada, sinterizada a 1200°C por 2 horas resultou num material com distribuição mais homogênea de grãos e poros, quando comparados aos outros materiais. Essas características são fundamentais para se obter um alvo que ao ser irradiado não apresente trincas ou quebras que comprometam a obtenção do radioisótopo. A porosidade neste caso é importante, pois facilita a difusão do radioisótopo no interior do alvo, aumentando assim o rendimento final.

3.4 IRRADIAÇÃO DA PASTILHA

A pastilha obtida a partir do acetato de zinco com hidróxido de amônio seca no liofilizador sinterizada a 1200℃ foi a pastilha com melhor comportamento durante a irradiação, provavelmente por ter sido obtida a partir de pó nanoparticulado e poroso. O espectro gama do material irradiado está apresentado na **FIGURA 91**. Os resultados preliminares mostraram que, apesar do baixo tempo de irradiação de apenas 5 minutos, a que foi submetida à amostra, foi possível observar a Formação tanto de gálio 67 e de gálio 66. A pastilha logo após a irradiação foi a única que se mostrou íntegra e sem fraturas. Quando a amostra obtida a partir do acetato de zinco com carbonato, também liofilizada, foi irradiada, pequenas fraturas apareceram por todo o corpo da pastilha, sugerindo que a falta de porosidade do material dificulta a difusão do gálio quando o feixe incide sobre o material, provocando as fraturas.

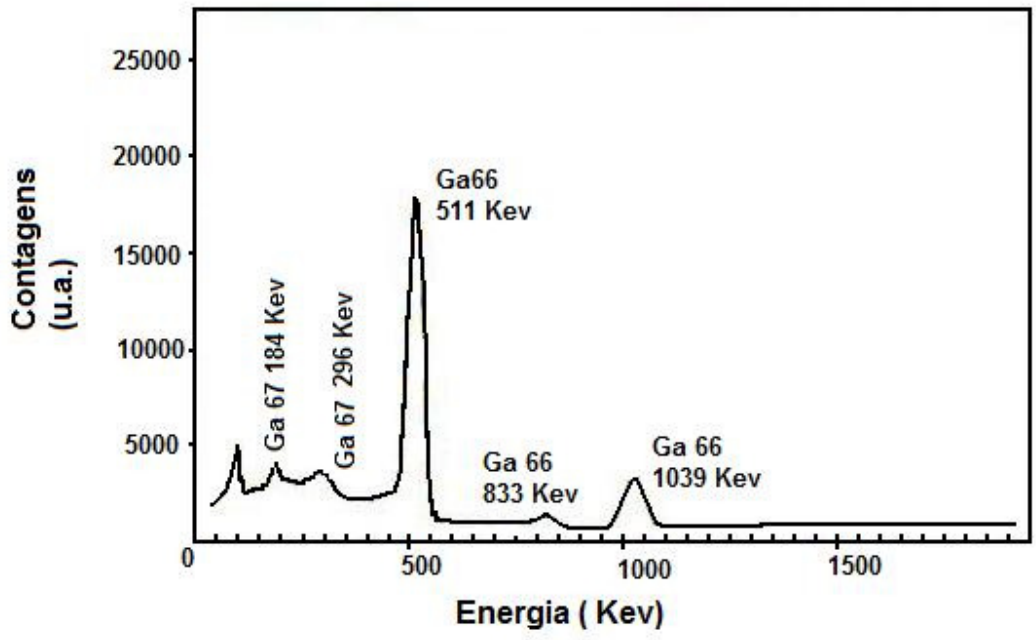


FIGURA 91. Espectro da irradiação da pastilha de ZnO.

4 CONCLUSÕES

Este trabalho procurou contribuir para um melhor entendimento do processo de sinterização do ZnO obtido pelo processo de precipitação, utilizando secagem na estufa e em liofilizador. Verificamos a possibilidade de preparar óxido de zinco de baixo custo e com propriedades adequadas ao propósito do trabalho.

Os vários tipos de precursores e o tipo de secagem influenciaram de forma significativa a morfologia e a textura dos materiais obtidos. Foi possível obter material particulado de tamanhos variados, de nanômetros a micrômetros e diferentes morfologias: hexagonal, acicular, fios e aglomerados. Cada tipo de precursor originou materiais particulados de ZnO puro em temperaturas de calcinação diferentes.

A variação dos precursores possibilitou a obtenção de materiais com características microestruturais significativamente diferentes. Observou-se que materiais obtidos utilizando-se NH_4OH como agente precipitante se mostraram mais puros a baixas temperaturas e apresentaram tamanho de partículas nanométricas e mais homogêneas. Essa diferença se deve principalmente ao aumento do pH quando se utiliza o hidróxido de amônio na precipitação.

A secagem também possibilitou obter materiais com diferentes morfologias e áreas superficiais, fato importante para aplicações futuras do ZnO na área de catálise. De forma geral, não tem como afirmar se uma secagem é melhor que a outra, pois a variação dos reagentes também influenciou as propriedades do ZnO.

Conseguimos controlar a presença de fases secundárias, observada por DRX e IV, através do tratamento térmico das amostras. O tratamento térmico influenciou de forma significativa as características estruturais do material. Observa-se que os materiais apresentaram intermediários que se transformam em ZnO com o tratamento térmico. A formação destes intermediários influencia a morfologia final dos pós.

As técnicas utilizadas na caracterização dos pós foram essenciais para o entendimento da evolução morfológica, estrutural e textural destes materiais com

a temperatura de tratamento térmico. Os resultados obtidos pelas diversas técnicas utilizadas tiveram boa concordância.

O comportamento dos pós prensados foi verificado em função da temperatura de sinterização. Os pós obtidos a partir do carbonato apresentaram um crescimento do tamanho de grãos bastante heterogêneos. Já os pós originados de precipitação com NH_4OH quando sinterizados apresentaram uma distribuição de tamanhos dos grãos mais homogêneos e porosidade inter e intragranular. Os resultados mostraram que a sinterização é mais favorável quando o tamanho de partículas é menor, como foi visto pelas imagens (MEV) das amostras com hidróxido de amônio.

As características micro-estruturais das pastilhas, como maior homogeneidade, menor tamanho dos grãos, distribuição homogênea de poros, morfologia regular de grão, observados em materiais obtidos a partir do acetato de zinco com hidróxido de amônio (ZAOH) liofilizado e sinterizado a 1200℃ por 2 horas, favorecem a sua utilização como alvo para a irradiação no cíclotron. A pastilha de ZnO foi irradiada e ocorreu a obtenção do ^{66}Ga e ^{67}Ga, confirmados pela análise de espectroscopia gama. Verificou-se que mesmo depois das irradiações as partilhas se apresentaram sem fissuras ou trincas, o que seria um fator limitante na sua utilização. Este fato é de fundamental importância no trabalho, já que é um estudo inédito da aplicação de nanopartículas com a possibilidade de obter radioisótopos de baixo custo de produção do alvo.

Os experimentos de irradiação das pastilhas correspondem a testes iniciais, que foram realizados com o intuito de se conhecer melhor a possibilidade de serem irradiados sem danos aos materiais obtidos. Há a necessidade de se realizar um estudo sistemático de irradiação das pastilhas estudadas neste trabalho. Desta forma, outros testes, devem ser ainda investigados futuramente.

5. PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir dos resultados obtidos, estabelecemos as seguintes proposições para trabalhos futuros:

1. Realização de um estudo das propriedades mecânicas (resistência) das pastilhas obtidas;

2. Análise do material por microscopia eletrônica de transmissão para um entendimento maior da morfologia destes materiais;

3. Testes fotocatalíticos dos materiais com áreas superficiais maiores, que pode resultar um catalisador mais eficiente;

4. Estudo de uma melhor atenuação da energia de feixe do cíclotron para se obter um material mais puro, somente com Ga^{66}, sem a presença de Ga^{67};

5. Estudos de dissolução e separação do gálio e do zinco utilizando resinas de troca iônica.

6.0REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELWAHED, W., DEGOBERT, G., STAINMESSE, S., FESSI, H., Advanced Drug Delivery Reviews 58 (2006) 1688.

ALANIS, J., Navarrete, M., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 422 (1999) 10.

ALIAS, S.S., ISMAIL, A.B., MOHAMAD, A.A., Journal of Alloys and Compounds 499 (2010) 231.

ANAS, S., MANGALARAJA, R. V., POOTHAYAL, M., SHUKLA, S. K., ANANTHAKUMAR, S., Acta Materialia 55 (2007) 5792.

ARANOVICH, J., ORTIZ, A. and BUBE, R.H., Journal of Vacuum Science & Technology Archives 16 (1979) 994.

ARII, T., KISHI, A. Thermochimica Acta 400 (2003) 175.

ASKELAND, D. R. AND PHULÉ, P. P. The Science and Engineering of Materials, Fifth Edition, Thomson, Canadá, 2006.

BACAKSIZ, E., PARLAK, M., TOMAKIN, M., OZÇELIK, A., KARAKIZ, M., ALTUNBAS, M., Journal of Alloys and Compounds 27 (2007) 3897.

BAHADUR, H. et al., Journal Mater. Sci 41 (2006) 7562.

BHOWMICK, D. et al,Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 539 (2005) 54.

BRINKER, C. J., SCHERER. G. W.. Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press (1990).

BRITO, S. L. M., GOUVÊA, D., GANZELLA, R., Cerâmica 53 (2007) 169.

CABALLERO, A.C., VALLE, F. J., VILLEGAS, M., MOURE, C., DÚRAN, P., FERNÁNDEZ, J. F , Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 2767.

CAI, K. F., HE, X. R., ZHANG, L.C., Materials Letters 62 (2008) 1223.

CHAKRABARTI, S., CHAUDHURI, B., BHATTACHARJEE, S., DAS, P., DUTTA, B. K., Journal of Hazardous Materials, 154 (2008) 230.

CHEN, C. C., LIU, P., LU, C., Chemical Engineering Journal 144 (2008) 509.

CHENG, H., CHENG, J., ZHANG, Y., Wang Q., Journal of Crystal Growth 299 (2007) 34.

CHEN, S.J., WANG, G.R., LIU, Y.C., Journal of Luminescence 129 (2009) 340.

CHEN, Z., LI, X.X., DU, G., CHEN, N. e SUEN, A.Y.M., Journal of Luminescence 131 (2011) 2072.

CHITAMBAR, C.R., Int. J. Res. Public Health 7 (2010) 2337.

CUI, Q., YU, K., ZHANG, N., ZHU, Z., Applied Surface Science 254 (2008) 3517.

CULLITY, B.D. AND STOCK, S.R., Elements of X-ray diffraction, Third Edition, Prentice Hall, United States of America, 2001.

DAS, R. P. AND ANAND ,S., Indian Journal of Physics, 78A (2004) 165.

DHOKE, S. K., KHANNA, A. S., SINHA, T. J. M., Progress in Organic Coatings 64 (2009) 371.

DUAN, J., HUANG, X., WANG, H., ZHONG, Q., SUN, F., HE, X., Materials Chemistry and Physics 106 (2007) 181.

DUAN, J., HUANG, X., WANG, E., AI, H., Nanotechnology 17 (2006) 1786.

DUFFY, G. M., PILLAI, S. C., MCCORMACK, D.E., Journal of Materials Chemistry 17 (2007) 181.

DUTTA, S., CHATTOPADHYAY, S., JANA, D., Journal of Applied Physics 100 (2006) 114328.

EDELSTEIN, A.S., CAMMARATA, R.C., Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, UK (2001) 165.

EL-MELIEGY, E. M., SALEH, H. I., SELIM, M., Materials Characterization 52 (2004) 371.

FARLEY, N. R. S., STADDON, C. R., ZHAO, L., EDMONDS, K. W., GALLAGHER, B. L., GREGORY, D. H., Journal of Materials Chemistry 14 (2004) 1087.

FU, Y. S., DU, X., SUN, J., SONG, Y., LIU**,** J., J. Phys. Chem. C 111 (2007) 3863.

GAO, Y. P., SISK, C. N., HOPE-WEEKS, L. J., Chem. Mater. 19 (2007) 6007.

GERMAN, R.M., Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons, Inc., 1996.

GREGG, S.J. AND W, K.S.. Sing Adsorption, Surface area and porosity, second edition, Academic Press. 1982.

GULSON, B. et al, Toxicology Letters 180S (2008) S32.

HURLBUT, C. S., Jr., Dana's Manual of Mineralogy, Eighteenth Edition, John Wiley & Sons, Inc., Canada, 1971.

HWANG, C-C and WU, T-Y., Materials Science and Engineering B 111 (2004) 197.

ICDD – International Center for Diffraction Data / JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Powder Diffraction File, Alphabetical Indexes for Experimental Patterns – Inorganic Phases – Sets 1-58, Newtown Square, Pennsylvania, USA, 2008.

HYNES, A. P., DOREMUS, R. H. and SIEGEL, R. W., Journal of American Ceramic Society 85 (2002) 1979.

INOUE, A. AND HASHIMOTO, K., Amorphous and Nano-crystalline Materials – Preparation, properties, and applications, Springer, Germany, 2001.

JENKINS, R., SNYDER, R.L. Introduction to X-ray Powder Diffractometry in Chemical Analysis 138. John Wiley & Sons, Inc. 1996.

JITIANU, M., GOIA, D. V., Journal of Colloid and Interface Science 309 (2007) 78.

KANSAL, S. K., SINGH, M. AND SUD, D., Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 412.

KANSAL, S.K., ALI, A.H., KAPOOR, S., BAHNEMANN, D.W., Separation and purification Technology 80 (2011) 125.

KHAN, M.U., KHAN, S., EL-REFAIE, S., WIN,Z., RUBELLHO, D. and AL-NAHHAS, A., EJSO 35 (2009) 561.

KINGERY, W.D., Bowen, H.K.,Uhlmann, D.R., Introduction to Ceramics, John Wiley And Sons Ltd (United States), 2nd Edition, 1976.

KLEIN, C. The 22ND Edition of the manual of Mineral Science, John Wiley & Sons, Inc., Canada, 2002.

KLEIN, E. (Ed.) *Sol-Gel Optics: processing and applications.* Kluwer Academic Publishers (1994).

KLINGSHRIN, C., Chemphyschem, 8 (2007) 782.

KRUNKS, M., DEDOVA, T., AÇIK, I.O., Thin Solid Films 515 (2006) 1157.

KUNZ, A., ZAMORA, P. P., MORAES, S. G., DURÁN, N., Química Nova 25 (2002) 78.

KUO, C. et al, Ceramics International 36 (2010) 693.

LEE, W. S., CHEN, W. T., LEE, Y. C., YANG, T., SU, C. Y, HU, C. L., Ceramics International 33 (2007) 1001.

LEWIS, M.R. et al., Nuclear Medicine and Biology 29 (2002) 701.

LI, J. H., HONG, R. Y., LI, M. Y., LI, H. Z., ZHENG, Y., DING, J., Progress in Organic Coatings 64 (2009) 504.

LIN, C-C,. LI, Y-Y. Materials Chemistry and Physics 113 (2009) 334.

LIU, H., YANG, J., LIANG, J., HUANG, Y. AND TANG, C., Journal of the American Ceramic Society 91 (2008) 1287.

LIU, Z., LI, J., YA, J., XIN, Y., JIN, Z., Materials Letters 62 (2008) 1190.

LOU, L.F., Applied Physics Letters 36 (1980) 570.

LOWELL, S., Powder Surface Area and porosity, second edition, Joan E. Shields, Chapman and Hall Ltda, 1987.

LU, C-H., LAI, Y-C., KALE, R.B., Journal of Alloys and Compounds 477 (2009) 523.

LU, H., ZHAO,Y. et al, Applied Surface Science 257 (2011) 4519.

MAHMUD, S., ABDULLAH, M. J., CHONG, J., MOHAMAD, A. K., ZAKARIA, M. Z., Journal of Crystal Growth, 287 (2006) 118.

MACKENZIE, J. D.. Sol-gel research- achievements since 1981 and prospects for the future. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* (2003) 23.

MARINKOVIC, Z. V., MILOSEVIC, O., NIKOLIC, M. V., KAKAZEY, M. G., KARPEC, M. V., TOMILA, T. V., RISTIC, M. M., Materials Science and Engineering A 375-377(2004) 620.

MARKEVICH, I.V., KUSHNIRENKO, V.I., Solid State Communications 149 (2009) 866.

MAYO, D.W., Course notes on the interpretation of Infrared and Raman Spectra 1° edition, 2004.

MAZAHERI, M., ZAHEDI, A.M. e SADRNEZHAAD, S.K., Journal of the American Ceramic Society 91 (2008) 56.

MAZAHERI, M., HASSANZADEH, S.A. e SADRNEZHAAD, S.K., Ceramics International 35 (2009) 991.

MEULENKAMP, E. A., J. Phys. Chem. B 102 (1998) 5566.

MUJUMDAR, A.S., Handbook of Industrial Drying, third edition, Taylor & Francis Ltd (2007).

MUSIC, S., SARIC, A., POPOVIC, S., Journal of Alloys and Compounds 448 (2008) 277.

MUSIC, S., DRAGCEVIC, D., POPOVIC, S., Journal of Alloy and Compounds 429 (2007) 242.

NAKAMOTO, KAZUO, Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1997.

NEWTON, M. C. AND WARBURTON, P. A., Materials Today 10 (2007) 50.

NI, Y., CAO, X., WU, G., HU,G., YANG, Z., WEI, X., Nanotechnology 18 (2007) 1.

NOBRE, M. A. L., DIAS, A. N. C., BALAN, A. M. O. A., LANFREDI, S., Cerâmica 51 (2005) 13.

OZGUR, U., ALIVOV, Y. I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOGAN, S., AVRUTIN, V., CCHO, S.-J., and MORKOC, H., Journal of Applied Physics 98 (2005) issue 4, 041301-041301-103 (103 páginas).

OZGUR, U., HOFSTETTER, D., MORKOÇ, H., Proceedings of the IEEE 98 (2010) 1255.

PARIDA, K. M; DASH, S. S., DAS, D. P., Journal of Colloid and Interface Science 298 (2006) 787.

PEARTON, S.J., NORTON D.P., IP,K.,HEO, Y.W. e STEINER,T., Progress in Materials Science 50 (2005) 293.

PORTER, FRANK, Zinc Handbook – Properties, Processing, and use in design, Marcel Dekker, 1991.

QU, X.-r e JIA, D.-c, Journal of Crystal Growth 311 (2009) 1223.

RAMIREZ, M. A., SIMÕES, A. Z., MÁRQUEZ, M. A., MANIETTE, Y., CAVALHEIRO, A. A., VARELA, J. A., Materials Research Bulletin 42 (2007) 1159.

REZAPOUR, M., TALEBIAN, N., Materials Chemistry and Physics 129 (2011) 249.

RISTIC, M., MÚSIC, S., IVANDA, M., POPOVIC, S., Journal of Alloys and Compounds 397 (2005) L1.

ROWSHANFARZAD, P. SABET, M., JALILIAN, A.R., KAMALIDEHGHAN, M., Applied Radiation and Isotopes 64 (2006) 1563.

ROY, T. K., BHOWMICK, D. SANYAL, D., CHAKRABARTI, A., Ceramics Interantional 34 (2008) 81.

RUL, H. V., MONDELAERS, D., BAEL, M. K. V., MULLENS, J., Journal of Sol-Gel Science and Technology 39 (2006) 41.

SABET, M., Rowshanfarzad, P., Jalilian, A.R., Ensaf, M.R. e Rajamand, A.A., NUKLEONIKA 51 (2006) 147.

SALA, OSWALDO, Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho, UNESP, 1996.

SAMAELE, N., AMORNPITOKSUK, P., SUWANBOON, S., Powder Technology 203 (2010) 243.

SANTOS, ELIANE EUGÊNIA, Dissertação de Mestrado, Estudo da Separação de Ga e Zn por meio de resinas trocadoras e de adsorção de íons, obtenção de ^{67}Ga para uso em medicina nuclear, IPEN, 1995.

SANTOS, R.L.S.R., FAINTUCH, B.L. and TEODORO, R., Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas 44 (2008) 85.

SCHIMIDT, D., LINKE, R., UDER, M. and KUWERT,T., European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging 37 (2010) 699.

SCHMIDT-MENDE, MACMANUS-DRISCOLL,.J. L., Materials Today 10 (2007) 40.

SHAHRAKI, M. M, SHOJAEE, S. S., SANI, M. A. F., NEMATI, A., SAFAEE, I., Solid State Ionics 190 (2011) 99.

SHAO, Z.B., WANG, C.Y., GENG, S.D., SUN, X.D., GENG, S.J., Journal of Materials Processing Technology 178 (2006) 247.

SERPONE, N., DONDI, D., ALBINI, A., Inorgânica Chimica Acta 360 (2007) 794.

SHE, W., LI, Z., WANG, H., LIU, Y., GUO, Q., ZHANG, Y., Journal of Hazardous Materials, 152 (2008) 172.

SILVA, S.S., MAGALHÃES, F. and SANSIVIERO, M.T., Química Nova 33 (2010) 85.

SMITH, A. L., Applied Infrared Spectroscopy, John Wiley& Sons, 1979.

SOCRATES, G., Infrared Characteristic Group Frequencies, third edition, John Wiley & Sons, 2001.

SPEYER, R. F., Thermal Analysis of Materials, 1994, New York, Marcel Dekker, Inc.

TÁRKÁNYI, F., TAKÁCS, S., DITRÓI, F., HERMANNE, A., SONCK, M. and SHUBIN, Y. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 217 (2004) 531.

TOYODA, M., WATANABE, J., MATSUMIYA, T., Journal of Sol-Gel Science and Technology 1/2 (1999) 93.

VALENZUELA, R., Magnetic Ceramics, 1 Ed., Cambridge, Cambridge University Press, 1994.

VERGÉS, A. M., SERNA, C.J., Jounal of Materials Science Letters 7 (1988) 970.

VISWANATHAN, R. AND GUPTA, R. B., J.of Supercritical Fluids, 27 (2003) 187.

WANG, J., LIU, P., WANG, S., HAN, W., WANG, X., FU, X., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 273 (2007) 21

WANG, L., CHANG, L., ZHAO, B., YUAN, Z., SHAO, G. AND ZHENG, W., Inorganic Chemistry 47 (2008) 1443.

WANG, H., XIE, C., ZENG, D., Journal of Crystal Growth 277 (2005) 372.

WEI, X., LI, H., YUAN, C., LI, Q., CHEN, S., Microporous and Mesoporous Materials 118 (2009) 307.

WEIHER, R. L., Phys. Rev. 152 (1966) 736.

XIE, J., LI, P., WANG, Y, WEI, Y., Journal of Physics and chemistry of Solids 70 (2009) 112.

YAN, Z., ZHU, K., CHEN, W., Materials Letters 63 (2009) 486.

YI, R., ZHOU, H., ZHANG N., QIU, G. LIU, X., Journal of Alloys and Compounds 479 (2009) L50.

YUAN, M.C., CHEN, I.J. and WANG, C.F., Applied Radiation and Isotopes 66 (2008) 976.

ZHANG, Y., ALTON, G.D., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 521 (2004) 72.

ZHENG, Y., ZHENG, L., ZHAN, Y., LIN, X., ZHENG, Q. AND WEI, K., Inorganic Chemistry 46 (2007) 6980.

ZHENG, J., JIANG, Z. Y., KUANG, Q., XIE, Z. X., HUANG, R. B. AND ZHENG, L. S., Journal of Solid Chemistry 182 (2009) 115.

ZUNIC, M., BRANKOVIC, Z., BERNIK, S., GÓES, M. S. AND BRANKOVIC, G., Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 3897.

MDI – Material Data – XRD Jade, Version 9 – XRD Pattern Processing Identification and Quantification – Vesion 9, ICDD – International Center for Diffraction Data, Campus Boulevard, Newtown Square, Pennsylvania, USA, 2008.

PDF-2 – Powder Diffraction File – Release 2008, Version 2.0804, ICDD – International Center for Diffraction Data, Campus Boulevard, Newtown Square, Pennsylvania, USA, 2008.

ANEXOS

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigo publicado em periódico

- Rezende, C.P., Silva, J.B., Mohallem, N.D.S., Influence of Drying on the characteristics of Zinc Oxide Nanoparticles, Brazilian Journal of Physics 39 (2009) 248.

Artigo submetido para publicação

- Rezende, C.P., Silva, J.B., Mohallem, N.D.S., Study of the sinterability of ZnO nanoparticles prepared by freeze drying, Ceramics International (2011).

Trabalhos publicados em anais de evento (resumo)

- Rezende, C.P., Silva, J.B., Mohallem, N.D.S., INFLUENCE OF FREEZE DRYING ON THE CHARACTERISTICS OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES IN: I Encontro Franco-Brasileiro de Nanociência, Nanotecnologia e Nanobiotecnologia Brasília, 18 - 23 de novembro de 2007.

- Rezende, C.P., Silva, J.B., Mohallem, N.D.S., INFLUENCE OF DRYING ON THE CHARACTERISTICS OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES In: 9th Conference International Materials Nano, Rio de Janeiro, 02-06 de junho de 2008.

- Rezende, C.P., Silva, J.B., Brito, W., Mohallem, N.D.S., INFLUENCE OF DIFFERENT PRECURSORS ON THE PROPERTIES OF ZnO POWDERS, In: 7TH Brazilian MRS Meeting 2008, Guarujá, 28 de setembro à 2 de outubro de 2008.

- Araujo, T.L.C.F., Rezende, C.P., Mohallem, N.D.S., Brito, W., Silva, J.B., OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO A PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES, XXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – MG, Belo Horizonte, 06 a 09 de Novembro de 2008.

- Rezende, C.P., Silva, J.B., Mohallem, N.D.S., SINTERING STUDY OF ZnO NANOPARTICLES OBTAINED WITH DIFFERENT PRECURSORS, 11th international Conference on Advanced Materials, Rio de Janeiro, 20-25 de setembro de 2009.

- Rezende, C.P., Silva, J.B., Araujo, T.L.C.F., Silva, L.C.O., Mohallem, N.D.S., MORPHOLOGICAL AND TEXTURAL PROPERTIES OF ZnO CERAMICS In: XXII Congresso da SBMM 2009 – Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, Belo Horizonte, outubro de 2009.

- Rezende, C.P., Silva, J.B., Mohallem, N.D.S., INFLUENCE OF THE SINTERING TEMPERATURE ON THE GRAIN GROWTH OF ZnO In: International Microscopy Congress 17, Rio de Janeiro, 19-24 de setembro de 2010.

- Rezende, C.P., Silva, J.B., Mohallem, N.D.S., SINTERING STUDY OF ZnO FOR APPLICATIONS IN NUCLEAR AREA, SBPMat 2010, 24-28 de outubro, Ouro Preto/MG.

ARTIGO PUBLICADO

Influence of Drying on the Characteristics of Zinc Oxide Nanoparticles

C.P. Rezende[1], J.B. da Silva[1,2], N.D.S. Mohallem[1*]
[1]*Laboratório de Materiais Nanoestruturados, Departamento de Química, ICEx UFMG and*
[2]*Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brazil*
(Received on 1 July, 2008)

The recent growth in the field of porous and nanometric materials prepared by non-conventional processes has stimulated the search of new applications of ZnO nanoparticulate. Zinc oxide is an interesting semiconductor material due to its application on solar cells, gas sensors, ceramics, catalysts, cosmetics and varistors. In this work, the precipitation method was used followed by controlled and freezing drying processes. The materials obtained were thermally treated at various temperatures. The influence of temperature on structural, textural, and morphological properties of the materials was studied by powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption, and thermal analysis. The characteristics of both materials were compared.

Keywords: zinc oxide, drying process, nanoparticle

I. INTRODUCTION

Zinc oxide is a versatile material due to properties such as: pyroelectricity, semiconducting, piezoelectricity, luminescence, and catalytic activity [1 – 2]. Its optical band gap, chemical and thermal stabilities are also very important characteristic. These properties are essential for electronic and photonic industry due to the wide range of technological applications in devices including acoustic surface, wave filters, sensors, transparent conductors, light-emitting diodes, laser diodes, solar energy conversion [3 – 5], electro-acoustic transducers, photovoltaic devices, catalysts and varistors [6 – 8]. Zinc oxide powders are also a commercially important material utilized in paints and rubber [9].

The properties of ZnO depend mainly of the crystallite size and morphology [10]. With the objective to prepare ZnO nanostructures with desire properties, some methods are used, such as the sol-gel process [11], hydrothermal route, chemical vapor deposition, homogeneous precipitation and electrodeposition. Farley et al produced ZnO from zinc acetate as precursor, getting a high quality semiconductor oxide for various technical applications [12]. The hydrothermal process was used to obtain different structures of ZnO [13]. ZnO nanoparticulate was prepared by solid state reaction at low temperature of calcination (500 ^{o}C) through thermal decomposition, [14]. The evolution of the microstructure during the formation of ZnO powder particles obtained by the freeze-drying method was investigated by Marinkovic et al [15]. These syntheses allowed to the preparation of ZnO with a variety of morphologies, including nanoparticles, nanowire, nanorod, nanoribbon, nanoplate, nanotube, multipods, etc [16 – 18].

In this work the precipitation process was used to obtain ZnO particles by reaction between aqueous solutions of $Zn(NO_3)_2$ and Na_2CO_3. The textural, microstructural, and morphological characteristics were investigated to establish the correlation between the powder characteristics with the drying type and the calcination temperature.

*Electronic address: nelcy@ufmg.br

II. EXPERIMENTAL

Zinc nitrate and sodium carbonate were used as precursors of the ZnO particles. In a typical synthesis, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ were dissolved in deionized water in the molar ratio of 1:5, and mixed for homogenization during 1 h. Na_2CO_3 were also dissolved in deionized water in the molar ratio of 7:10, and mixing with the zinc solution leading to the formation of a white precipitate. The precipitate was washed with deionized water to remove impurities. The obtained powder was separated in two aliquots to be submitted to drying processes. One aliquot ($S1$) was dried in an oven at 110^{o}C for 48 h and the other ($S2$) was immersed in liquid nitrogen to freezing and then was lyophilized by 78 h at -40 ^{o}C and vacuum of 0.7 Pa. Both the aliquots were calcined at different temperatures between 200 and 1000^{o}C for 2 hours.

Simultaneous thermogravimetric and differential thermal analysis ($TG-DTA$) measurements were performed ($TA Instrument SDT 2960$). The samples were heated from room temperature up to 1100^{o}C at 10^{o}C.min^{-1} under airflow.

All samples were analyzed by X-ray diffractometry ($Rigaku, Geiger flex 3034$) with CuKα radiation, 40 kV and 30 mA, time constant of 0.5 s and crystal graphite monochromator. Crystallite size was determined by Scherrer equation ($D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, where D is the crystallite diameter, λ is the radiation wavelength and θ the incidence angle) [17]. The value of β was determined from the experimental integral peak width with silicon as a standard. Values were corrected for instrumental broadening.

Infrared spectroscopy ($Perkin-Elmer, 2838$) was used to evaluate the chemical modifications of ZnO powders heated at different temperatures. The morphology of the composites was evaluated by scanning electron microscopy ($JEOL-JSM840A$). The textural characteristics of the samples were determined through nitrogen gas adsorption (Autosorb - Quantachrome Nova 1200) at liquid nitrogen temperature. Nitrogen gas was used with a 22-point adsorption-desorption cycle. The samples were outgassed at 200^{o}C for 3 h before each analysis. Specific surface areas and total pore volumes were obtained by the application of the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation and the BJH method. The particle size of the powders was evaluated using the equation: $d(nm) = 6/S \cdot \rho$, where 6 is the form factor for spherical or cubic particles, S is the superficial area in m^2 g^{-1}and ρ is the

Brazilian Journal of Physics, vol. 39, no. 1A, April, 2009

true density in g cm^{-3}.

III. RESULTS AND DISCUSSION

TG curve for the S1 sample (*Fig.*1*a*) shows three stages of weigh loss accompanied by two endothermic and two exothermic peaks in DTA curve. The first endothermic event between 100 and 200^{o}C can be associated to removal of surface water of the sample with weight loss of 18%. The weight lost of 2% in the range of 210-380^{o}C, accompanied by one endothermic and one exothermic peak, and of 2 % in the range of 410-800^{o}C is due to the nitrate and CO_3 decomposition. The broad and intense exothermic peak could be associated with the formation of the pure ZnO phase. The obtained residue is around 78% (pure ZnO phase).

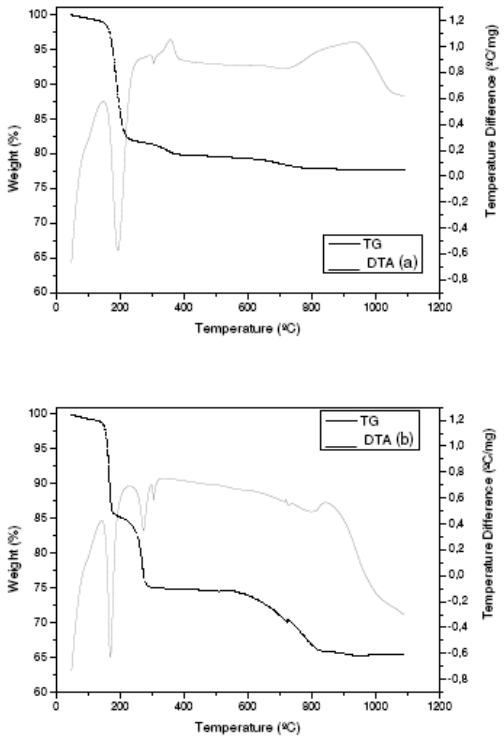


FIG. 1: TG/DTA curves of ZnO previously dried at 110^{o}C, (a) controlled and (b) freeze drying.

The S2 sample (*Fig.*1*b*) lost 14% weight in the range of 50-180^{o}C due to surface water removal related to an endothermic event. The other two endothermic events between 180-250^{o}C and 580-820^{o}C were attributed to loss of sodium nitrate (11 %) and carbon dioxide (10 %). These events are accompanied by endothermic peaks in DTA curves. A broad exothermic event appears between 800 and 930^{o}C, probably due to the formation of the pure ZnO phase. In this case, the residue obtained is around 65 %. We can describe the ZnO formation with the reaction below:

$$Zn(NO_3)_2.6H_2O + Na_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3 + 2NaNO_3 + 6H_2O$$
$$ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2 \uparrow$$

Figures 2a and 2b show XRD patterns of S1 and S2 samples calcined at various temperatures. The characteristic peaks of the ZnO phase increase in intensity above 200^{o}C with the calcination temperature. The S1 sample presented peaks characteristics of ZnO phase at 200^{o}C and by-products such as $NaNO_3$ and $ZnCO_3$(4 %), which decomposed gradually with increasing in the temperature. The pure phase of ZnO was formed below 800^{o}C.

The S2 sample shows peaks of ZnO phase with 21% of by-products such as $ZnCO_3$ and $NaNO_3$ between 200 and 600^{o}C, which decomposed with the increase in the temperature, originating pure phase of ZnO above 800^{o}C.

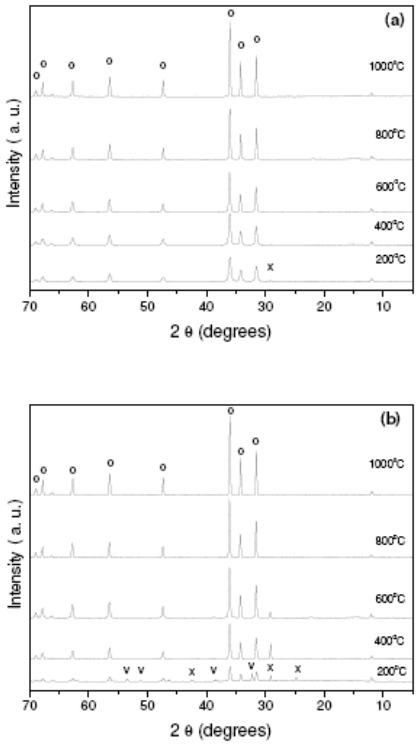


FIG. 2: X-ray diffraction patterns of o = ZnO, x = $NaNO_3$ and v = $ZnCO_3$ powders treated at different temperatures a) prepared by controlled drying (S1) and b) prepared by freeze drying (S2).

Figure 3 shows infrared spectra of the ZnO samples (S1 and S2) treated at various temperatures. The spectra show bands (3500 cm^{-1}) assigned to OH^- stretching vibrations of crystalline and adsorbed H_2O. Two bands were observed at 1512 and 1365 cm^{-1}, corresponding to ν_3 frequency of carbonate groups (C – O and C = O). In the spectra of S1 sample, these bands disappear after treatment at 600^{o}C and in S2 spectra only after 800^{o}C. Bands at 1050 cm^{-1}, 835 cm^{-1} and 703 cm^{-1} relate to ν_1, ν_2, and ν_4 frequencies of the carbonate

appear in S1 spectra only for treatment at 110^{o}C and in S2 spectra until treatment at 800^{o}C. Bands with small intensity characteristics of nitrate groups appear at 1630 cm^{-1}. These bands disappear only above heating at 800^{o}C. The S1 spectra show a broad band between 550 and 465 cm^{-1} with shoulder shape, characteristic of hexagonal Zn-O phase. With the increasing in the calcination temperature, the shoulder shape changes and a unique broad band is formed. The S2 spectra also show a broad band, without the shoulder shape, more intense than the S1 sample ones. According to literature [18], the shape of the IR bands can be due to the geometry and size of the particles, and/or the aggregate formation.

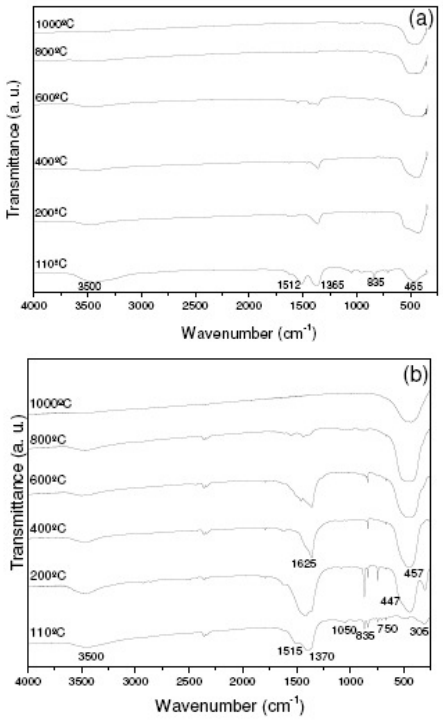


FIG. 3: Infrared spectra of ZnO powders treated at different temperatures a) prepared by controlled drying (S1) and b) prepared by freeze drying (S2).

The IR spectra show that the S2 sample has more impurities than the S1 sample, according to XRD patterns and TG/DTA curves, confirming the difference between the powders produced in both the process.

Figure 4 shows the morphology of the ZnO. The images obtained by SEM of the S1 samples treated at 110^{o}C (*Fig*4*a*) show plate-like nanoparticles forming agglomerates. After treatment at 800^{o}C, these particles (*Fig*.4*b*) grow and densify, reaching an average particle size of 0.550 $\pm$ 0.050 μm. The S2 images (Fig. 4c) also shows plate-like nanoparticles, which grow after treatment at 800^{o}C (*Fig*.4*d*), reaching an average particle size of 1.1 $\pm$ 0.1 μm. The samples showed significant morphological differences.

Table 1 shows the textural characteristics of ZnO samples

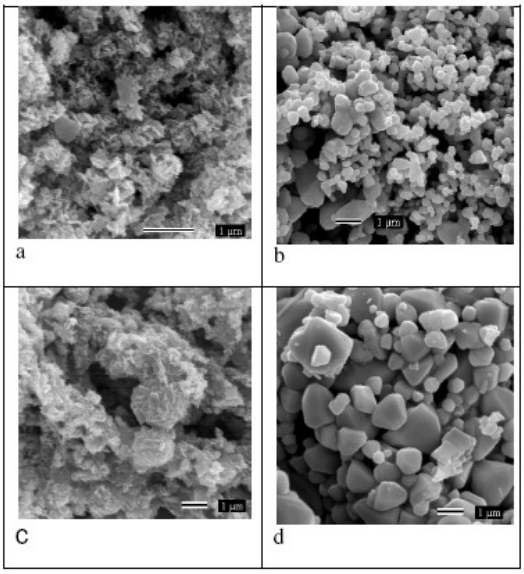


FIG. 4: Images of ZnO powders treated at different temperatures a) S1 - 100^{o}C, b) S1 - 800^{o}C, c) S2 - 100^{o}C and d) S2 - 800^{o}C.

Table 1 – Textural and morphological characteristics of the ZnO nanoparticles.

Temperature (°C)	SSA ($m^2 g^{-1}$)	True Density ($g.cm^{-3}$)	Total pore volume ($10^{-3} cm^3 g^{-1}$)	Average particle size (nm)	Average crystallite size by XRD(nm)
Controlled drying					
110	39.1	3.8	48	40	12
200	27.2	3.9	35	57	29
400	17.1	4.2	23	84	35
600	7.2	4.5	10	185	45
800	2.1	4.8	2	595	64
Freeze drying					
As-prepared	20.1	2.5	31	119	46
200	7.2	3.0	8	278	35
400	2.0	3.3	1	909	66
600	1.5	3.8	2	1051	82
800	1.0	5.0	2	1200	91

treated at various temperatures. S1 samples had specific surface area, porosity and true density larger than S2 samples. We also can observe that the average particle size measured by BET method is according to the results obtained by SEM.

Figure 5 shows the adsorption-desorption isotherms for samples S1 treated at different temperatures. The material has characteristic of no-porous nanoparticulate material only until heating temperatures of 600^{o}C. (type II isotherm, according to BDDT [19] classification). The hysteresis type H3 is associated with a closure of the hysteresis loop due to the so-called tensile strength effect, provoked by particles plate-like, according to the SEM images. This characteristic disappears with the increase in the heating temperature due to the growth and densification of the particles.

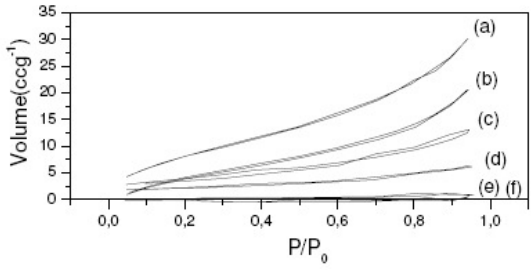


FIG. 5: Adsorption-desorption isotherms of ZnO nanoparticles (Sl) treated at different temperatures: (a)110^{o}C, (b) 200^{o}C, (c) 400^{o}C, (d) 600^{o}C, (e) 800^{o}C and f) 1000^{o}C.

The freeze drying materials showed irregular isotherm curves (not shown), with C constant negative, characteristic of small interaction of the nitrogen with the material. We observed that the nitrogen did not wet the ZnO surface, showing that this kind of drying change significantly the surface sample, confirming the IR results.

IV. CONCLUSION

The as-prepared zinc oxide obtained by controlled temperature ($S1$) was more pure than ZnO powder obtained by freeze drying ($S2$). These impurities were eliminated with the increasing in the calcination temperature but influenced drastically the morphological and textural characteristics of the final product. All the samples calcined at 800^{o}C had the same structure but with different particle size and surface characteristic.

V. ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by CNPq and CAPES.

[1] Y. Ni, X. Cao, G.Wu, G.Hu, Z. Yang and X. Wei, Nanotechnology, 18, 1 (2007).
[2] K. M Parida; S. S. Dash and D. P. Dash, Journal of Colloid and Interface Science, 298, 787 (2006).
[3] H. Cheng, J. Cheng, Y. Zhang and Q. Wang, Journal of Crystal Growth, 299, 34 (2007).
[4] S. Dutta, S. Chattopadhyay and D. Jana, Journal of Applied Physics, 100, 114328 (2006).
[5] L. Schmidt-Mende. and J. MacManus-Driscoll, J., Materials Today, 10, n.5, 40 (2007).
[6] M. Zunic, Z. Brankovic, S. Bernik, M. S. Góes and G. Brankovic, Journal of the European Ceramic Society, 27, 3897(2007).
[7] E.M. El-Melinegy, H.I Saleh,. and M. Selim, Materials Characterization,.52, 371 (2004).
[8] M. Jitianu and A. V Goia, Journal of Colloid and Interface Science, 309, 78 (2007).
[9] G. S. Brady, H. R. Clauser and J. A Vaccari, Materials Handbook, Fourteenth Edition, Mc Graw-Hill, (1997).
[10] S. Music, D. Dragcevic; S. Popovic, Journal of Alloys and Compounds, 429, 242 (2007).
[11] Y.P. Gao, C. N. Sisk and L. J. Hope-Weeks, Chemistry of Materials, 19, 6007 (2007).
[12] N. R. S. Farley, C. R. Staddon et al, J. of Materials Chemistry, 14, 1087 (2004).
[13] Y. S. Fu, X. Du, J. Sun, Y. Song and J. Liu, J. Phys. Chem. C, 111, 3863 (2007).
[14] H. Zhang; G. Cheng, G. Yang, J. Zhang and X. Lu, J. Mater Sci: Mater Electron, 18, 381 (2007).
[15] Z.V.Marinkovic, O Milosevic et al, Materials Science and Engineering A, 375, 620 (2004).
[16] Z.L. Wang, Journal of Physics Condensed Mater, 16, R829 (2004).
[17] R. Jenkins and R. L.Snyder, Introduction to X-Ray Powder Diffractometry in Chemical Analysis, 138, John Wiley & Sons, Inc
(1996).
[18] S. Music, A.Saric and S. Popovic, Journal of Alloys and Compounds, 448, 277 (2008).
[19] S.J. Greg, K.S.W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity (2002).