

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS - UNIFAL
CAMPUS POÇOS DE CALDAS
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

THALES EDUARDO MARTINS SILVA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) EMPREGANDO
ENERGIA MICRO-ONDAS**

Poços de Caldas/MG

2021

THALES EDUARDO MARTINS SILVA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) EMPREGANDO
ENERGIA MICRO-ONDAS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas.

Orientador: Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi.

Coorientadora: Profa. Dra. Tania Regina Giraldi

Poços de Caldas/MG

2021

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

Silva, Thales Eduardo Martins.

S586s Síntese de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) empregando energia micro-ondas / Thales Eduardo Martins Silva. -- Poços de Caldas/MG, 2021.

61 f. –

Orientador(a): Gian Paulo Giovanni Freschi.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2021.

Bibliografia.

1. Óxido de Zinco - Síntese. 2. Nanopartículas. 3. Micro-Ondas. I. Freschi, Gian Paulo Giovanni. II. Título.

CDD – 660

THALES EDUARDO MARTINS SILVA

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) EMPREGANDO ENERGIA MICRO-ONDAS

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação e apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Engenharia Química.

Aprovada em: 06 de dezembro de 2021

Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Ailton José Moreira
Instituição: Universidade Federal de São Carlos

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris
Instituição: Embrapa Instrumentação



Documento assinado eletronicamente por AILTON JOSE MOREIRA, Usuário Externo, em 06/12/2021, às 11:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por Elaine Cristina Paris, Usuário Externo, em 06/12/2021, às 11:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por Gian Paulo Giovanni Freschi, Professor do Magistério Superior, em 06/12/2021, às 11:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 0642715 e o código CRC 5FD4E037.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por sempre estar me iluminando e abençoando ao longo de toda minha jornada acadêmica e principalmente nesse momento conturbado em que estamos passando.

À minha família, meus pais, meu irmão e avós, pela compreensão, apoio e, acima de tudo, por confiar em meus sonhos, proporcionando a realização desse sonho.

A meu orientador, Professor Doutor Gian Paulo Giovanni Freschi e a Coorientadora, Professora Doutora Tania Regina Giraldi por todo apoio, amizade, ensinamentos e doação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e incentivando, sei da importância de cada um.

Aos membros do Grupo de Pesquisa MACAA (Materiais Adsorventes e Catalisadores com Aplicações Ambientais) da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG), por sempre estarem compartilhando conhecimentos e informações relevantes ao projeto e a vida de uma forma geral.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A degradação de contaminantes químicos aquáticos têm sido um dos grandes desafios da atualidade, muitas vezes, a melhor alternativa, são os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA), pois podem resultar na completa mineralização do composto a ser degradado. O óxido de zinco (ZnO) é um exemplo de semicondutor que pode ser utilizado em tal processo, dado a sua grande aplicabilidade e potencialidade na área da eletroquímica. Todo esse potencial se deve às suas importantes propriedades, tais como, possuir alta densidade, baixa toxicidade, baixo custo, caráter anfótero, por ser solúvel em ácidos e bases, e em condições normais de pressão, possui ponto de fusão próximo a 1800°C, revelando assim sua estabilidade termoquímica, além de uma alta capacidade oxidativa e largura de banda proibida na região do UV ou do visível do espectro eletromagnético. O ZnO pode ser obtido a partir da síntese sob radiação micro-ondas. O uso do MW proporciona inúmeros benefícios, como aquecimento homogêneo rápido, alta velocidade, reações dentro de um curto espaço de tempo, não mais do que alguns minutos. Isso se deve à capacidade das micro-ondas de transferir energia diretamente para os componentes reativos, o que não é possível nos métodos convencionais de aquecimento. Essa característica reduz possíveis reações paralelas, aumentando assim a seletividade de reação, gerando economia de energia e maior eficiência de produção. Foram realizadas sínteses de diferentes combinações de variáveis, baseadas em uma estratégia de planejamento estatístico, dentro de uma faixa definida de máximos e mínimos. Com o produto sintetizado foram realizadas análises para avaliação, caracterização e comprovação da formação do material desejado, para possível posterior aplicação na fotodegradação de compostos orgânicos. Diante dos resultados analíticos, foi possível comprovar a obtenção do material de interesse e seu potencial poder de aplicação quando se comparado aos dados da teoria.

Palavras-chave: óxido de zinco; micro-ondas; síntese; processos oxidativos avançados; caracterização.

ABSTRACT

The degradation of aquatic chemical contaminants has been one of the great challenges of today, often the best alternative is the so-called Advanced Oxidative Processes (AOP), as they can result in the complete mineralization of the compound to be degraded. Zinc oxide (ZnO) is an example of a semiconductor that can be used in such a process, given its great applicability and potential in the field of electrochemistry. All this potential is due to its important properties, such as having high density, low toxicity, low cost, amphoteric character, being soluble in acids and bases, and under normal pressure conditions, it has a melting point close to 1800°C, thus revealing its thermochemical stability, in addition to a high oxidative capacity and prohibited bandwidth in the UV or visible region of the electromagnetic spectrum. ZnO can be obtained from synthesis under microwave radiation. The use of MW provides numerous benefits, such as rapid homogeneous heating, high speed, reactions within a short time, no more than a few minutes. This is due to the ability of microwaves to transfer energy directly to the reactive components, which is not possible with conventional heating methods. This feature reduces possible parallel reactions, thus increasing the reaction selectivity, generating energy savings and greater production efficiency. Syntheses of different combinations of variables were carried out, based on a statistical planning strategy, within a defined range of maximums and minimums. With the synthesized product, analyzes were carried out to evaluate, characterize and prove the formation of the desired material, for possible subsequent application in the photodegradation of organic compounds. Given the analytical results, it was possible to prove that the material of interest was obtained and its potential application power when compared to the theory data.

Keywords: zinc oxide; microwave. synthesis; advanced oxidative processes; description.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação das estruturas cristalinas do ZnO.....	12
Figura 2 – Representação esquemática dos defeitos de Schottky (a) e Frenkel (b).....	14
Figura 3 – Estrutura do ZnO.....	15
Figura 4 – Diferença nos perfis de temperatura (a) método aquecimento térmico convencional por chapa e (b) assistida por MW.....	18
Figura 5 – Sistema aberto (a) e sistema com cavidade assistido por energia micro-ondas (b).....	22
Figura 6 – Aquecimento assistido por micro-ondas (a) e aquecimento convencional (b).....	22
Figura 7 – Diferenças comprimentos de ondas.....	23
Figura 8 – Energias envolvidas na reação por MW.....	24
Figura 9 – Frascos de Teflon distribuídos no rotor usado para síntese assistida por radiação de MW.....	33
Figura 10 – Rotor balanceado acoplado ao aparelho micro-ondas.....	34
Figura 11 – Potência fixa (a – c) e tempo de síntese de 35 min com 75% de EG (d).....	38
Figura 12 – Comportamento do processo de síntese assistido por micro-ondas (temperatura e potência) das amostras de Zn _{35_75_400} (a), Zn _{35_75_600} (b) e Zn _{60_75_600} (c).....	41
Figura 13 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais obtidos.....	43
Figura 14 – Eventos térmicos de perda de massa para as amostras Zn _{20_66_480} (a), Zn _{50_66_480} (b), Zn _{20_84_480} (c) e Zn _{50_84_480} (d) obtidas em potência de micro-ondas fixa de 480 W.....	46
Figura 15 – Eventos térmicos de perda de massa para as amostras Zn _{10_75_600} (a), Zn _{60_75_600} (b), Zn _{35_75_400} (c) e Zn _{35_75_800} (d) e Zn _{35_75_600} , obtidas com concentração fixa de EG.....	47
Figura 16 – Espectro de refletância e estimativa do gap óptico das amostras (a) Zn _{10_75_600} , Zn _{60_75_600} , Zn _{35_75_400} e Zn _{35_75_600} e (b) gaps ópticos.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre a síntese convencional e o método via MW.....	25
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do etilenoglicol.....	28
Tabela 3 – Limites para as variáveis de síntese do ZnO para o estudo estatístico realizado....	32
Tabela 4 – Cristalinidade e tamanho de cristalino para as diferentes amostras.....	39
Tabela 5 – Estiramentos e possíveis ligações para os sinais referente a Figura 13 a e b.....	44

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

(BC)	Banda de condução
(Ea)	Energia de ativação
(ETS)	Energia de transformação
(ER)	Energia reagente específica
(Ep)	Estado de baixa energia
(EG)	Etilenoglicol
(MW)	Micro-ondas
(Oi)	Oxignio intersticial
(PMW)	Potência de aquecimento
(POA)	Processos Oxidativos Avanados
(Ra)	Refletância da amostra
(Rp)	Refletância tida como padrão
(TR)	Tempo de reação
(US)	Ultrassom
(UV)	Ultravioleta
(V _{Zn})	Vacâncias de zinco
(V _O)	Vacâncias de oxigênio
(Zn _i)	Zinco intersticial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	ÓXIDO DE ZINCO.....	13
2.2	CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS NO ÓXIDO DE ZINCO	16
2.3	MÉTODOS SÍNTESE.....	19
2.3.1	Método de síntese por aquecimento convencional.....	21
2.3.2	Método de síntese assistido por radiação micro-ondas	21
2.3.3	Radiação micro-ondas	25
2.3.4	O equipamento micro-ondas.....	27
2.3.5	Síntese de zno assistida por energia micro-ondas	27
2.3.6	Solventes usados nas sínteses assistidas por radiação MW.....	29
3	OBJETIVOS	32
3.1	OBJETIVO GERAL	32
3.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	32
4	METODOLOGIA	33
4.1	REAGENTES.....	33
4.2	EXPERIMENTAL	33
4.2.1	Síntese do ZnO.....	33
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS	36
4.3.1	Área superficial por meio do modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	36
4.3.2	Análise térmica (STA).....	37
4.3.3	Espectroscopia região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	37
4.3.4	Difração de raio - x (DRX).....	37
4.3.5	Espectroscopia de reflectância difusa (DRS).....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	39
5.2	COMPORTAMENTO ENERGÉTICO DO SISTEMA DE REAÇÃO HIDROTERMAL.....	42
6	CONCLUSÃO	52
	REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

A manutenção da qualidade das águas tem sido um dos grandes problemas da atualidade. A cada ano novas substâncias químicas são introduzidas no ambiente, seja de forma natural ou antropogênica e, dessa forma, o cuidado com a água passa a ser questão de saúde pública (MOREIRA, 2019). Essa contaminação ocorre devido ao aumento, indiscriminado do uso e descarte irregular de defensivos agrícolas, fármacos, corantes e outros resíduos perigosos (RAMMOHAN; NADAGOUDA, 2013).

A crescente atividade industrial para produção de novos compostos químicos e o fato do tratamento de efluentes convencional ser ineficiente para degradação total desses compostos, gera uma preocupação ambiental com a qualidade das águas, visto que esses contaminantes são extremamente estáveis no ambiente (GRABICOVA *et al.*, 2015). Com base nisso, as perspectivas de melhora das condições ambientais são cada vez mais dificultadas, visto que o agravamento da poluição é cada vez mais real. Assim, a remoção desses contaminantes do meio aquoso se faz necessário e sistemas/processos mais eficientes e atuais devem ser aplicados.

A degradação de tais contaminantes é, muitas vezes, a melhor alternativa para a eliminação destes, pois produzem subprodutos, muitas vezes inativos, menos tóxicos e menos perigosos ao meio ambiente (MOREIRA, 2019). Uma das alternativas para essa degradação são os Processos Oxidativos Avançados (POA), (MOREIRA *et al.*, 2017). Esse processo é baseado, principalmente, na ação de radicais hidroxila, sulfato, peróxidos e superóxidos, originados na superfície de semicondutores com atividade a fotoexcitação (DENG; ZHAO, 2015). Essas espécies reativas, tais como os radicais hidroxila tem sido amplamente utilizados para aplicação em POA, uma vez que, a geração desses radicais é possível por meio da interação com diferentes radiações eletromagnéticas, como ultravioleta (UV), visível, micro-ondas (MW) e ultrassom (US), que podem ser associadas com diferentes semicondutores (BATISTA *et al.*, 2014; GALVIS *et al.*, 2015; REMYA *et al.*, 2011).

A partir desse entendimento, vários estudos vêm sendo realizados com a intenção de estabelecer a potencialidade e as limitações da técnica, além de avaliar o desempenho de diferentes semicondutores, como por exemplo, óxido de zinco (ZnO), óxido de titânio (TiO₂) e óxido de ferro III (Fe₂O₃) (HUNTE; MILLS, 1997; KUSVURAN *et al.*, 2005; TARIQ *et al.*, 2008). Estes estudos têm concluído que a fotocatalise heterogênea é um método bastante promissor, dada a sua versatilidade em promover a degradação do poluente (não apenas a transferência de fase), apresenta um custo relativamente baixo, e alcança alta eficiência na

degradação, até mesmo para os contaminantes mais resistentes (MOHAMED *et al.*, 2012). Assim, no campo dos processos fotocatalíticos, é ampla a oportunidade de avanços tecnológicos no que tange a síntese de novos materiais por meio de diferentes métodos sintéticos e novas aplicações.

O ZnO, tem sido usado com sucesso em processos fotocatalíticos heterogêneos. Esse semicondutor atua como fotocatalisador e é um dos materiais mais utilizados na absorção da radiação ultravioleta, além de possuir distintas aplicações em dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos, tais como diodos emissores de luz azul (LED), lasers, detectores de UV, transistores e células solares (SUCHANEK, 2009). Mesmo o ZnO sendo um dos semicondutores atuais de maior potencialidade, diferentes abordagens sintéticas ainda podem demonstrar avanços significativos na química de materiais para obter, eficientemente, este material. Entre essas abordagens, o uso de diferentes fontes energéticas, reagentes precursores entre outras variáveis podem influenciar positivamente as propriedades do material (SUCHANEK, 2009). A aplicação destes diferentes métodos permite, potencialmente, o controle da estrutura cristalina e propriedades dos semicondutores, sendo que para o ZnO a fase Wurtzita é a de maior potencial para aplicação em POA (ALL-HILLI; WILLANDER, 2006).

A aplicação da MW para obtenção de materiais nanoestruturados ainda é um campo de pesquisa em ascensão para a chamada química verde (KIANI; NOURIZAD; NOSRATI, 2019). Essa vantajosa combinação entre uso de energia micro-ondas e química verde abre caminho para obtenção de nanomateriais com alta velocidade de reação e controle de dimensões em nanoescala de forma mais limpa e com custo relativamente mais baixo. Isso ocorre por que o uso da radiação MW pode ser considerado uma forma mais eficiente de controlar o aquecimento de forma localizada em muitos processos, o que demanda menos energia do que os métodos convencionais (TOMPSETT; WILLIAM; YNGVESSON, 2006).

Dois padrões importantes, dentro da química verde, para a síntese assistida por MW, são a escolha de solventes ecológicos e eficiência energética. O uso dos chamados solventes ecológicos, resulta em produtos mais limpos, onde não há a necessidade da etapa de purificação do material sintetizado. Neste sentido, a seleção do solvente é de suma importância, uma vez que está diretamente ligado a aspectos econômicos, ambientais e de eficiência no que tange os princípios da química verde. Além disso, um fator importante nessa escolha é a capacidade da molécula que compõe o solvente transformar a energia eletromagnética em energia térmica em diferentes condições de potência micro-ondas para

controlar eficientemente a temperatura do meio reacional, por meio da interação da molécula com as micro-ondas (KIANI; NOURIZAD; NOSRATI, 2019).

Com a intenção de reduzir a energia necessária para o processo de síntese e melhorar a eficiência energética do meio reacional, o uso de reagentes que catalisam a síntese é recomendado. No entanto, essa nova abordagem em investigar processos assistidos por radiação MW em sinergia com diferentes tipos de solventes tem alcançado a síntese eficiente por meio de consumo energético reduzido (TOMPSETT; WILLIAM; YNGVESSON, 2006).

Além de diminuir a demanda energética, o tempo despendido para o processo sintético é outro parâmetro de grande importância na química de materiais. Rotas de síntese para obter nanomateriais de forma eficiente, em relação ao tempo de processo, também tem sido investigadas para alcançar uma condição de tempo reduzido. Essa condição é vantajosa comparada as técnicas convencionas, que podem demandar de períodos de dias e horas para obter um material com as propriedades desejadas. Assim, o uso das micro-ondas permite obter ótimos resultados em termo de propriedades e aplicação do material sintetizado. Portanto, rotas sintéticas assistidas pela radiação de micro-ondas é um campo científico vasto para exploração em química de materiais visando produzir materiais com atividade fotocatalítica para fins de remediação ambiental (PARK *et al.*, 2004).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diante de toda problemática da qualidade das águas contaminadas por compostos químicos resistentes ao tratamento de efluentes convencionais, cresce a necessidade pelo desenvolvimento e aprimoramento de técnicas avançadas que sejam capazes de promover a degradação eficiente destas moléculas conhecidas como contaminantes emergentes. Nesse sentido, o uso de semicondutores como fotocatalisadores dessas reações tem sido cada vez mais explorado como uma nova tecnologia capaz de tratar águas e efluentes contaminados. Além disso, o ZnO é um semicondutor com propriedades fotocatalíticas que também tem ampla aplicação para fins de remediação ambiental.

2.1 ÓXIDO DE ZINCO

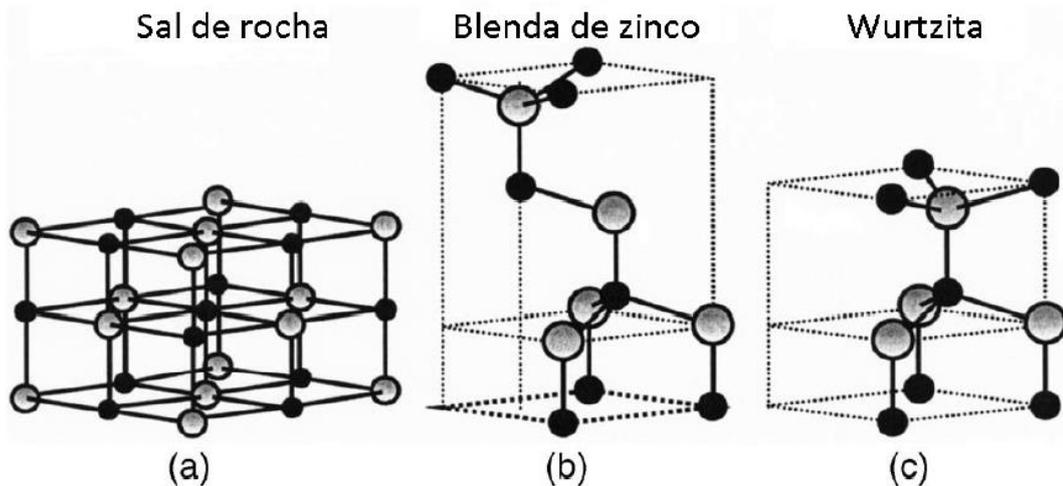
O ZnO, dado a sua grande aplicabilidade e potencialidade na área da eletroquímica, têm recebido, a classificação de material do futuro pela comunidade científica, embora existam relatos do seu estudo desde os anos de 1935 (MARAGLIANO *et al.*, 2014). O ZnO é um semicondutor cerâmico, que pode ser encontrado na natureza na forma do minério zincita, porém devido ao elevado consumo, a maior parte comercializada é proveniente de métodos sintéticos artificiais (ÖZGÜR *et al.*, 2005; WANG, 2004).

O potencial de aplicações tecnológicas do ZnO se deve às suas importantes propriedades físico-químicas, tais como, alta densidade, baixa toxicidade, baixo custo, caráter anfótero, solubilidade em ácidos e bases, e em condições normais de pressão, possui ponto de fusão próximo a 1800°C, revelando assim sua estabilidade termoquímica. Além disso, o ZnO apresenta uma alta capacidade oxidativa e largura de banda proibida na região do ultravioleta (UV) ou do visível (Vis) do espectro eletromagnético, ampliando seus potenciais aplicações como fotocatalisador (ÖZGÜR *et al.*, 2005; WANG, 2004). As características citadas anteriormente são algumas daquelas que se esperam obter a partir da síntese desse material, sendo a sua capacidade de absorver a luz a mais importante quando a intenção é usá-lo como um fotocatalisador.

Outro fator importante é a fácil cristalização do ZnO, sendo que em condições normais de temperatura e pressão, obtêm-se a estrutura cristalina de maior estabilidade termodinâmica, do tipo hexagonal compacta denominada de Wurtzita. Consequentemente, esta é a estrutura mais comum apresentada pelo ZnO (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009) e sua obtenção artificial também é fácil de ser alcançada. Outras variantes de estruturas do ZnO podem ser

encontradas em condições com pressões relativamente altas, sendo estas, as estruturas do tipo cúbica Blenda de Zinco, ou do tipo cúbica Sal de Rocha (MOEZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012; ÖZGÜR *et al.*, 2005; WANG, 2004). A Figura 1 mostra as diferentes estruturas cristalinas em que o ZnO se apresenta.

Figura 1 – Representação das estruturas cristalinas do ZnO. Esferas sombreadas representam os átomos de oxigênio e as esferas preenchidas os átomos de zinco



Fonte: Özgür (2005, p. 35).

Legenda: a) Sal de rocha.
 b) Blenda de zinco.
 c) Wurtzita.

A Figura 1 mostra que as estruturas, Blenda de Zinco e Wurtzita, apresentam uma coordenação tetraédrica, sendo que a diferença entre as duas estruturas está no ângulo de ligação com o vizinho mais próximo e, conseqüentemente, no empilhamento dos planos diatômicos próximos, fazendo com que a estrutura formada seja do tipo hexagonal compacta, para Wurtzita e do tipo cúbica compacta para a blenda de zinco (BURGESS; PRINCE, 2006; MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009).

Por se tratar de uma estrutura cristalina hexagonal, a Wurtzita apresenta célula unitária com parâmetros de rede $a = b = 0,325 \text{ nm}$, $c = 0,521 \text{ nm}$ e ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, cada átomo de zinco se encontra no centro, rodeado por quatro átomos de oxigênio, um em cada vértices, formando um tetraedro, onde os elétrons de zinco estão hibridizados com os elétrons do tipo p do oxigênio (MARANA *et al.*, 2010; MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009).

As ligações entre Zn e O são de caráter covalente, no entanto, devido à grande diferença de eletronegatividade de seus átomos, surge um grau de polaridade considerável. Esta polaridade é responsável por propriedades importantes que o ZnO apresenta, permitindo

sua aplicação na piezeletricidade e a sua polarização espontânea (HADIS; ÜMIT, 2009). Desta forma, pode-se dizer que o oxigênio e o zinco no ZnO estão em seus estados ionizados Zn^{2+} e O^{2-} (SCHMIDT-MENDE; MACMANUS-DRISCOLL, 2007).

Os grandes avanços alcançados pelas técnicas de síntese, reforçam ainda mais o interesse por esse óxido, como a possibilidade de fabricação de nanocristais de alta qualidade para aplicações em nanolasers UV (CHOU *et al.*, 2015), diodos emissores de luz (CHEN *et al.*, 2010), células solares (SON *et al.*, 2014), dispositivos piezoelétricos (LAURENTI; VERNA; CHIOLERIO, 2015), nanogeradores (KO *et al.*, 2014), sensores de gás (TIAN *et al.*, 2012) e fotodetectores (BAI; LIU, 2017; KHOKHRA *et al.*, 2017).

O uso do ZnO em fotocatalise heterogênea tem se destacado como aplicação tecnológica, uma vez que este semicondutor possui um *band gap* próximo à 3,2 eV em temperatura ambiente e 3,4 eV em baixas temperaturas. Estes valores estão situados nas regiões UV e Vis do espectro eletromagnético, denotando ao ZnO uma compatibilidade comparável à uma grande variedade de outros semicondutores aplicados em fotocatalise heterogênea. Outras vantagens listadas são: elevada energia de dissociação (60 meV), uma baixa taxa de recombinação elétron-lacuna e, alta eficiência para geração de espécies reativas de oxigênio como radicais hidroxila, peróxidos e superóxidos após excitação por luz UV-Vis. Especialmente para estes radicais que possuem elevado potencial de oxidação, vale constar que estas espécies reativas são amplamente usadas nas reações de degradação de poluentes, tais como corantes, pesticidas, detergentes, compostos orgânicos voláteis e outros (AMETA & AMETA, 2016; DI MAURO, 2017; ZHANG *et al.*, 2014).

A elevada energia de dissociação ou energia de ligação de *éxcitons*, confere ao ZnO características importantes (ÖZGÜR *et al.*, 2005). O *éxciton* é a ligação entre um par elétron-buraco por meio da interação coulombiana. Ao receber energia, esse par se movimenta pela rede cristalina transportando tal energia e podendo se religar a qualquer momento, emitindo uma nova energia (por exemplo, um fóton). Essa movimentação pode ser cíclica, assim, a energia gerada excitará outro elétron e criará um par, que se deslocará transportando energia e se recombinando, e assim por diante. Dessa forma, quanto maior a energia de ligação *éxciton*, maior a dificuldade de dissociá-los, necessitando de temperaturas muito altas, o que favorece com que dispositivos óticos operem a temperatura ambiente de forma estável, por exemplo (KNUPFER, 2003).

Portanto, diante de diferentes e importantes propriedades, o ZnO têm se tornado interessante para inúmeras aplicações, desde pneus até cerâmicas, produtos farmacêuticos a agricultura, tintas e outros produtos químicos (BIASOTTO, 2014; HAHN, 2011; MOEZI;

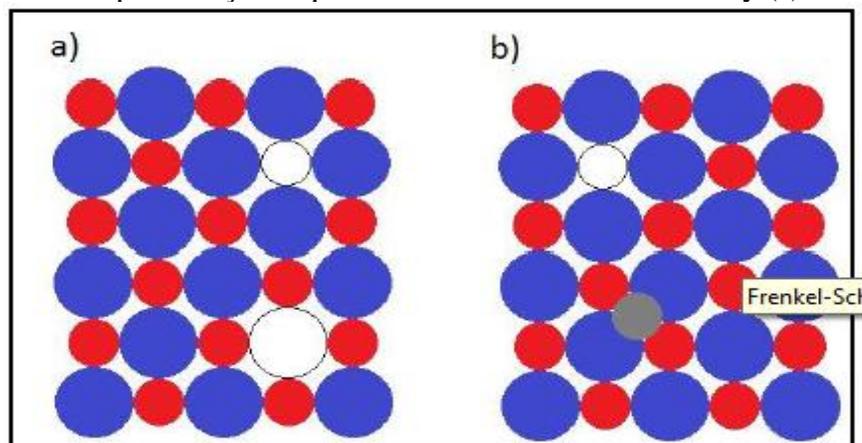
MCDONAGH; CORTIE, 2012; MORKOÇ, 2009; SAN *et al.*, 2015; SHARMA, 2013; SRIVASTAVA; GUSAIN; WANG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2014).

2.2 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS NO ÓXIDO DE ZINCO

Em materiais cristalinos, a presença de defeitos estruturais pode causar imperfeições na periodicidade da rede cristalina, variando os níveis de energia permitidos dentro da região de *band gap* do material semiconductor. No entanto, essas interrupções em sua estrutura não alteram a composição geral do cristal, mas podem otimizar os processos de transferência de elétrons entre as bandas de valência (BV) e banda de condução (BC) devido a diminuição das taxas de recombinação, o que pode melhorar a fotoatividade destes semicondutores (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2009; MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009).

Os defeitos podem ser classificados conforme sua dimensionalidade, sendo pontuais (dimensão nula), lineares (unidimensionais), superficiais (bidimensionais) e espaciais (tridimensionais) e, entre estes defeitos, os pontuais são os mais comuns (CALLISTER, 2002). Esses defeitos geralmente estão localizados em pontos isolados na rede cristalina e são de nível atômico, sendo os mais comuns as vacâncias, conhecidas como defeitos de Schottky, e a presença de átomos intersticiais, conhecidos como defeitos de Frenkel. Estes dois principais defeitos estão representados na Figura 2 (CALLISTER, 2002). Outros defeitos pontuais são os chamados anti-sítios, que é a inversão de posições dos átomos da rede dos compostos cristalinos. Além disso, existem os defeitos devido as impurezas que são átomos que não pertencem à rede regular e podem se apresentar como integrantes substitucionais ou intersticiais da rede cristalina (CALLISTER, 2002).

Figura 2 – Representação esquemática dos defeitos de Schottky (a) e Frenkel (b)

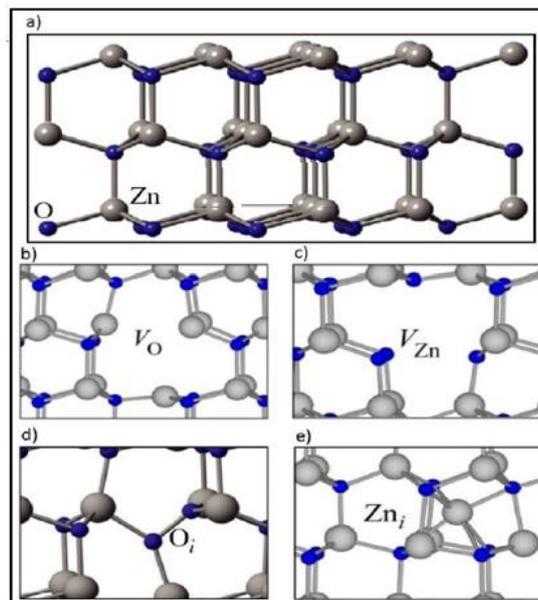


Fonte: Smart (2005, p. 05).

O defeito de Schottky ocorre quando um átomo é removido da sua posição prevista na rede cristalina, seja este o cátion (Zn^{2+}) ou do ânion (O^{2-}). Essa ausência cria lacunas estruturais que são as denominadas de vacâncias de zinco (V_{Zn}) ou vacâncias de oxigênio (V_O), respectivamente (CHEN, 2014; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2009; LY, 2013; REN *et al.*, 2015; SMART; MOORE, 2005; ULLATTIL, 2016). Já o defeito de Frenkel ocorre quando um átomo ou íon está fora de sua posição normal e migra da rede cristalina para sítios tetraédricos existentes na estrutura do ZnO, ocupando uma posição intersticial no cristal, os quais podem ocorrer por meio da migração de um íon O^{2-} oxigênio intersticial (O_i) ou de um Zn^{2+} zinco intersticial (Zn_i) (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2009; SMART; MOORE, 2005).

No caso do ZnO, os defeitos normalmente são vacâncias, interstícios e anti-sítios (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2009; SMART; MOORE, 2005) e envolvem apenas os átomos de oxigênio e zinco (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2009; MOEZI, MCDONAGH; CORTIE, 2012). Esses defeitos influenciam e alteram as propriedades do material formado, tais como sua morfologia, estrutura, cristalinidade e tamanho do cristal. A Figura 3 representa as estruturas do óxido de zinco, primeiramente sem defeitos e com seus principais tipos de variação na ordem estrutural.

Figura 3 – Estrutura do ZnO



Fonte: Adaptado de Janotti e Van De Walle (2009, p. 12555).

Legenda: a) sem defeitos e principais tipos de defeitos.

b) vacância de oxigênio.

c) vacância de zinco.

d) oxigênio intersticial.

e) zinco intersticial.

A formação de defeito está associada com as energias térmicas envolvidas durante a etapa sintética, pois esta influencia a cinética de crescimento de grão e ordenamento da estrutura cristalina. Do ponto de vista termodinâmico, as transições de um defeito são um processo endotérmico, onde o gasto em energia para formação de tais variações é compensado, até certo ponto, pelo aumento da entropia, em uma dada temperatura (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2007). Assim, à temperatura ambiente, se um defeito pode ser ionizado, essa transição é chamada de nível raso e, neste caso, a anomalia está a uma pequena distância acima da BV ou abaixo da BC. Porém, se o defeito está localizado na região do centro do *band gap*, ele não pode ser ionizado à temperatura ambiente, e é chamado de nível profundo (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2007). Para exemplificar, quando um átomo de oxigênio é removido da rede cristalina, forma-se uma V_O , ocasionando a quebra das quatro ligações com átomos de Zn na vizinhança. Esses átomos de Zn desemparelhados vão se recombinando até formarem um estado totalmente simétrico dentro do *band gap* e, conseqüentemente, três estados quase degenerados na banda de condução (BC). Esse é o defeito que apresenta mais baixa energia de formação, porém em condições de equilíbrio tem baixa concentração (DJURIIĆ; NG; CHEN, 2010; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2006, 2007 e 2009).

Em paralelo, quando um átomo de zinco é removido da rede cristalina, forma-se uma V_{Zn} . Nesse caso, ocorre a quebra das ligações com os quatro átomos de oxigênio vizinhos, formando estados parcialmente ocupados no *band gap* próximos da BV. Como necessita de baixa energia para sua formação e é mais favorável quando se encontra em condições ricas de oxigênio, é considerado um defeito do tipo receptor profundo (DJURIIĆ; NG; CHEN, 2010; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2006, 2007 e 2009).

Quando o defeito é intersticial em relação ao zinco, os átomos de Zn podem ocupar dois tipos de sítios intersticiais na estrutura do tipo Wurtzita, seja o sítio tetraédrico, ou o sítio octaédrico. Devido a maior distância entre os átomos vizinhos, o sítio octaédrico possui menor restrição geométrica em relação ao sítio tetraédrico, tornando-se mais estável. Em relação a conformação eletrônica, a estrutura Zn_i promove a indução de um estado com dois elétrons acima do mínimo da banda de condução. Assim, o Zn_i sempre doa elétrons para a BC, agindo como um doador raso (DJURIIĆ; NG; CHEN, 2010; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2006, 2007 e 2009).

Já a forma do O_i está relacionada ao excesso de átomos de oxigênio na rede do ZnO que podem ser acomodados na estrutura, ocupando sítios intersticiais tetraédricos ou

octaédricos (DJURIIĆ; NG; CHEN, 2010; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2006, 2007 e 2009). Nos sítios tetraédricos, os átomos de O_i são instáveis e se deslocam espontaneamente, compartilhando uma ligação com um dos átomos de oxigênio mais próximo. Esses defeitos são neutros e não possuem transições eletrônicas associadas a eles, ou seja, são considerados eletricamente inativos (DJURIIĆ; NG; CHEN, 2010; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2006, 2007 e 2009).

Como os O_i octaédricos são considerados receptores profundos, estes introduzem dois elétrons no *band gap*, logo, são eletricamente ativos. Em relação aos anti-sítios, existem duas possibilidades para sua formação na rede cristalina do ZnO (NG; CHEN, 2010). A primeira combinação é quando há uma troca de posições e os átomos de Zn ocupam posições pertencentes aos átomos de oxigênio (Zn_O), criando um estado no *band gap* que é ocupado por dois elétrons que podem ser transferidos para a BC à temperatura ambiente. Essa característica torna esse defeito do tipo doador raso e como necessita de alta energia para formação, possui baixa concentração.

A segunda combinação é quando os átomos de oxigênio ocupam posições de átomos de zinco na rede e, assim, temos o O_{Zn} . Esse é um defeito que requer altas energias para sua formação e, portanto, é incomum de ser encontrado em condições de equilíbrio. No entanto, este defeito é favorecido em ambientes altamente oxigenados, e é chamado de receptor profundo (DJURIIĆ; NG; CHEN, 2010; JANOTTI; VAN DE WALLE, 2006, 2007 e 2009).

É importante destacar que todos estes defeitos e propriedades associadas ao ZnO podem ser influenciados e controlados pelo método sintético a ser aplicado (KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014). Assim, conhecer os princípios da síntese e os diferentes métodos sintéticos usados para obtenção deste semicondutor é de suma importância.

2.3 MÉTODOS SÍNTESE

A síntese de nanopartículas de ZnO pode ser realizada aplicando vários métodos, com destaque para hidrotérmica (meio aquoso), solvotérmica (solvente), sol-gel, entre outros (KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014).

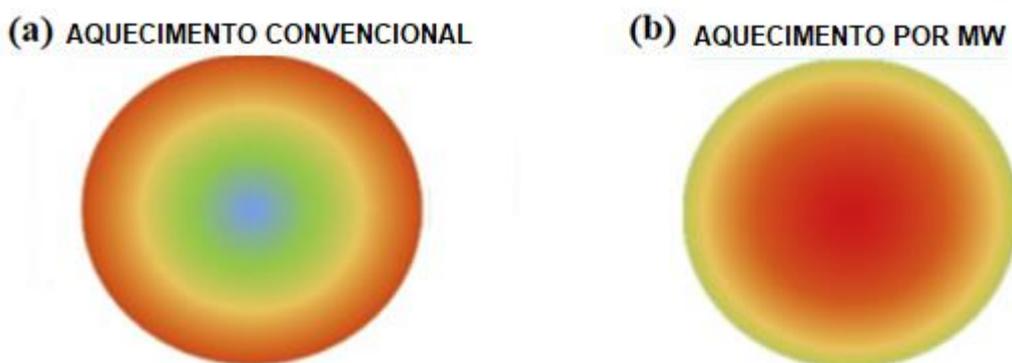
A formação das diferentes nanoestruturas está diretamente relacionada à temperatura do processo, os precursores utilizados, a adição ou não de surfactantes, agentes modificadores da morfologia e pH. Os métodos hidrotermais podem ser conduzidos por uma fonte de

aquecimento convencional ou, mais recentemente, por radiação micro-ondas (DJURISIC *et al.*, 2007).

Um ponto importante no processo de síntese é a homogeneidade da temperatura no reator a qual não é eficiente nos métodos com aquecimento convencional, principalmente, quando comparado com outros métodos que aplicam fontes de aquecimento diferentes, tais como a radiação micro-ondas. Em sistemas com aquecimento convencional os reatores atuam como mediadores e trocam a energia térmica coletada da fonte de aquecimento externa, com o solvente da reação. Então, os reagentes começam a se transformar no produto, por convecção ou condução. Assim, a parte central da molécula dificilmente atinge a temperatura desejável devido à geração de gradientes térmicos, entre o centro e as extremidades. Esses gradientes térmicos são responsáveis pelas transformações não uniformes, criando obstáculos para o aumento da escala de produção com reprodutibilidade e repetibilidade confiáveis (SCHANCHE, 2003).

Por outro lado, o aquecimento por micro-ondas (MW) é uniforme em todo o recipiente de reação, permitindo uma transferência de calor rápida e igualmente distribuída em todo o meio reacional. A Figura 4 retrata as diferenças nos perfis de temperatura assistida por MW e pelo método aquecimento térmico convencional por chapa (SCHANCHE, 2003).

Figura 4 – Diferença nos perfis de temperatura (a) método aquecimento térmico convencional por chapa e (b) assistido por MW



Fonte: Kumar *et al.* (2020, p. 36).

2.3.1 Método de síntese por aquecimento convencional

O método hidrotermal e ou solvotermal, referem-se a reações ocorridas sob condições de alta pressão e temperatura, que geralmente são conduzidos em ambientes sem o devido controle de pressão e temperatura (DJURISIC *et al.*, 2007).

Neste método, a solução precursora contém sais de zinco como fonte de cátions (Zn^{2+}) e íons precipitadores (OH^- / CO_3^{2-}) e, em alguns casos, são usados surfactantes ou agentes modificadores da morfologia. Os precursores mais utilizados na síntese hidrotérmica de ZnO são o acetato de zinco, nitrato de zinco e cloreto de zinco em razão da suas altas solubilidades em água (DJURISIC *et al.*, 2007).

O processo hidrotermal convencional possui algumas vantagens em relação aos demais processos de sínteses convencionais, tais como o uso de um equipamento simples, reação sem catalisador, baixo custo, produção de materiais com grande área uniforme e podendo ser classificados dentro da química verde (SUTTISAWAT, 2012).

Em geral, este método pode ser entendido a partir de reações heterogêneas, em fase aquosa, onde a água/vapor é que proporciona pressões e temperaturas mais elevadas, atuando de forma a acelerar as reações entre sólidos. Nesse método a água age como uma fornecedora de pressão ao meio e como solvente e contribui de forma importante para formação dos cristais (CHEN *et al.*, 2008; KUMAR; SAHARE, 2012).

Assim, o controle da supersaturação dos reagentes é fundamental para formação dos cristais de ZnO. Se uma grande quantidade de íons OH^- for produzido em um curto espaço de tempo, devido aos níveis elevados de supersaturação, os íons Zn^{2+} em solução irão precipitar rapidamente devido ao pH elevado, e, conseqüentemente, dificultarão o crescimento dos cristais de ZnO. No entanto, os baixos níveis de supersaturação, favorecem o crescimento dos cristais, esse é um parâmetro importante pois pode afetar diretamente na capacidade fotocatalítica do material formado (CHEN *et al.*, 2008; KUMAR; SAHARE, 2012). Além disso, o tempo aplicado nas sínteses usando o método hidrotérmico com aquecimento convencional varia entre 1 e 48 horas (CHEN *et al.*, 2008; KUMAR; SAHARE, 2012).

2.3.2 Método de síntese assistido por radiação micro-ondas

As primeiras observações da potencialidade da radiação MW se deram em 1945, quando o físico americano Percy Le Baron Spencer observou o que aconteceu com uma barra de chocolate que mantinha guardada no bolso enquanto trabalhava com um radar de energia

micro-ondas para aquecer alimentos. Após esse relato muitos pesquisadores se aventuraram a descobrir o que acontecia com um material quando era irradiado com MW (LEADBEATER; ONDRUSCHKA, 2003).

Desde então, o aquecimento assistido por MW era aplicado apenas em síntese orgânica. Os experimentos eram normalmente realizados sem estimativas de temperatura ou pressão em recipientes de Teflon ou vidro selados. Devido ao aquecimento rápido e descontrolado dos solventes orgânicos, em condições de recipientes fechados, os resultados eram normalmente explosões. Com a intenção de eliminar o risco de explosão, testes passaram a ser realizados sem solvente, assim os reagentes eram pré-adsorvidos em um suporte transparente a base de sílica, alumina ou argila, ou então absorvidos em um suporte inorgânico como o carbono grafite (GIGUERE *et al.*, 1986).

Essa metodologia, livre de solvente, foi particularmente eficiente no início dos experimentos, pois permitia o uso seguro dos equipamentos de micro-ondas domésticos. A partir do desenvolvimento de equipamentos destinados a experimentos em laboratórios, com maior segurança, maior controle da aplicação da energia micro-ondas, melhoria contínua dos reatores MW, com controle de temperatura e pressão, a síntese orgânica com uso de solventes pôde ser retomada e aperfeiçoada cada vez mais para promover processos com alta eficiência de rendimento e seletividade (BOSE *et al.*, 2012).

A síntese hidrotermal assistida por micro-ondas proporciona aquecimento rápido até a temperatura de cristalização para promover uma nucleação uniforme após alcançar a supersaturação por meio da rápida dissolução dos hidróxidos preliminarmente precipitados. Isso ocorre por que os íons hidroxila reduzem a temperatura e o tempo de cristalização para formar a estrutura cristalina de forma eficiente e controlada (DJURISIC *et al.*, 2007).

No método hidrotérmico assistido por radiação micro-ondas como fonte de energia térmica, o tempo de síntese para obter o produto (nanomateriais) pode variar de 3 a 60 min (PIMENTEL *et al.*, 2015). Além disso, o controle dos parâmetros da fonte energética permite obter materiais (nanoparticulados) com alto controle morfológico, especialmente em função do aquecimento homogêneo sob condição hidrotérmica. Esse controle não é possível por meio dos métodos de aquecimento convencional, e portando, essas vantagens são destacadas para o método assistido por radiação micro-ondas (MAJITHIA; SPEICH; MEISSNER, 2013).

Além dos benefícios proporcionados no que tange o aquecimento homogêneo do meio reacional, a síntese assistida por radiação micro-ondas permite executar processos com alta velocidade de reação, para obter materiais com tempo de até alguns minutos. Essa alta eficiência é devido à capacidade das micro-ondas de transferirem energia diretamente para os

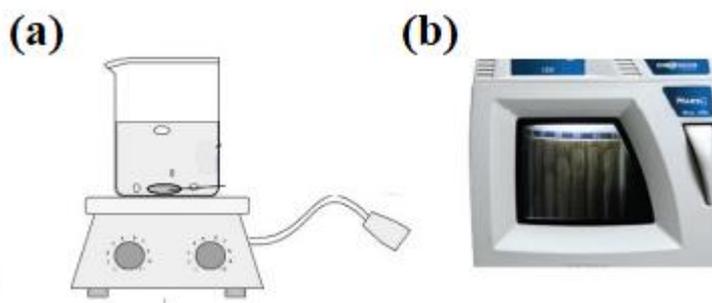
componentes reativos reduzindo a barreira da energia de ativação (E_a) pela vibração das moléculas que compõem o solvente. Por outro lado, essas características não são alcançadas quando aplicado os métodos convencionais de aquecimento.

Outra vantagem das reações assistidas por radiação micro-ondas é o fato de reduzirem reações secundárias indesejáveis obtendo produtos com alto rendimento e seletividade. Essas características são cruciais para economizar energia, aumentar a eficiência de produção e rendimento do produto. Esse processo é vantajoso porque a extremidade polar das moléculas do solvente é continuamente orientada pelo campo eletromagnético das micro-ondas promovendo o aquecimento homogêneo e a movimentação de íons e moléculas com momento dipolar. Tudo isso garante alta reprodutibilidade à síntese devido a presença de um campo produzido pela aplicação da energia MW uniforme em torno da mistura de reação, além da facilidade na otimização dos parâmetros reacionais em relação aos métodos convencionas (SUTTISAWAT, 2012; TSUJI, 2005).

Mesmo apresentando alta homogeneidade na dissipação de temperatura, uma desvantagem desse método é a possibilidade de a radiação micro-ondas não aquecer todo o volume da amostra. Isso pode acontecer em razão de uma parte das micro-ondas serem refletidas, impedindo que uma pequena fração da energia não alcance eficientemente o sistema reacional. No entanto, essa pequena desvantagem pode ser eliminada pelo uso adequado dos reagentes precursores de síntese e solventes do meio de reação (SUTTISAWAT, 2012).

Além disso, o uso adequado dos reagentes, permite que, após a obtenção dos materiais, a etapa de purificação também possa ser mais rápida e fácil, ou até mesmo eliminada, promovendo ganhos econômicos e ambientais por consumirem menos reagentes e gerarem menores quantidades de resíduos de reação, além de potenciais perdas do produto. (BUDARIN *et al.*, 2015; NAIN; SINGH; RAVICHANDRAN, 2019). A Figura 5 representa os diferentes aparatos experimentais para síntese dos semicondutores. Em (a) está representado o método com aquecimento convencional que consiste em um sistema aberto, sem controle preciso de temperatura, pressão, e susceptível a interferência de outros parâmetros não controláveis ou até mesmo contaminação do ambiente. Já no item (b) está representado o aparato para síntese assistida por energia micro-ondas que consiste em um sistema fechado, com controle preciso dos parâmetros de processo, como temperatura, potência e pressão constante do meio reacional.

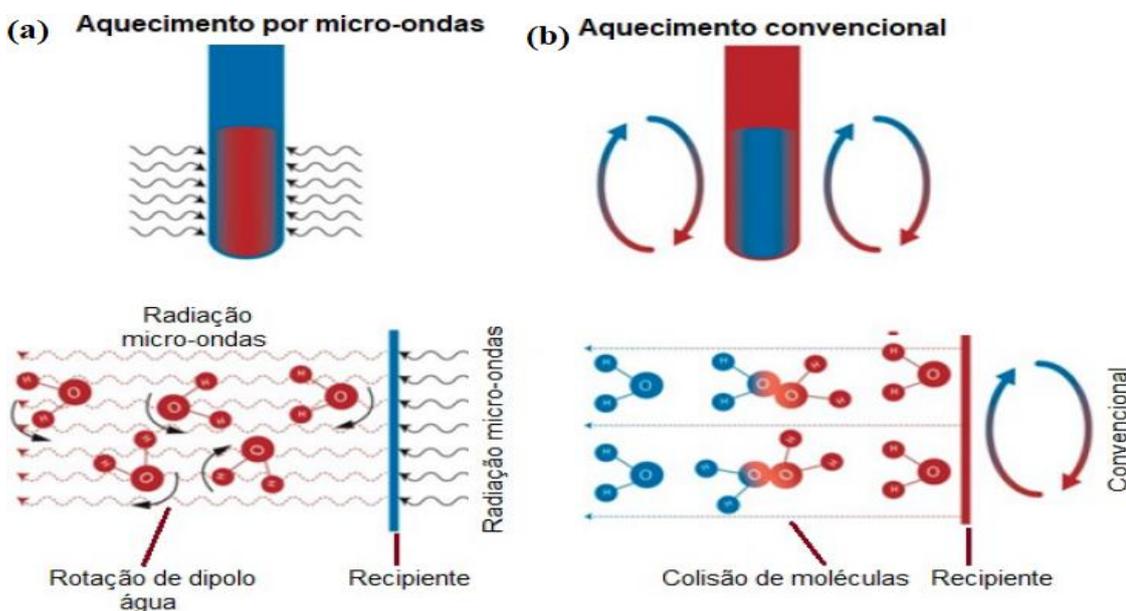
Figura 5 – Sistema aberto (a) e sistema com cavidade assistido por energia micro-ondas (b)



Fonte: Adaptado de Moreira (2019).

Para explorar as razões principais que fazem o processo de aquecimento assistido por micro-ondas ser mais vantajoso do que o processo convencional, um comparativo do comportamento das moléculas quando submetidas ao processo com as micro-ondas e ao processo convencional é mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Aquecimento assistido por micro-ondas (a) e aquecimento convencional (b)



Fonte: Kumar *et al.* (2020, p. 42).

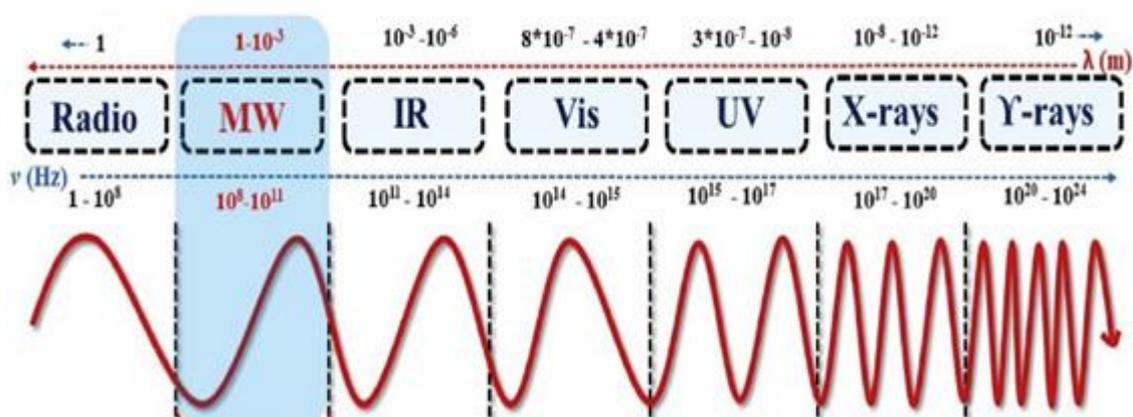
Nitidamente, as interações do solvente com a radiação micro-ondas, ao longo de todo o sistema, resultam em uma homogeneidade dos processos de transferência energética no meio reacional. Esse comportamento não é repetido para o sistema convencional, o que

corroborar com todas as informações anteriormente elencadas sobre as vantagens dos sistemas assistido por radiação micro-ondas.

2.3.3 Radiação micro-ondas

As micro-ondas consistem em uma irradiação eletromagnética com frequência de 0,3 a 300 GHz e comprimento de onda de que varia entre 1 mm e 1 m, ou seja, entre infravermelho e rádio frequência (RF), como mostra a Figura 7. Por ser uma radiação eletromagnética, as MWs viajam com a velocidade da luz e fornecem menos quantidade de energia do que a necessária para quebrar uma ligação química. Como resultado, não afetam a estrutura química das moléculas, e por esses motivos os solventes aplicados podem ser reutilizados após a etapa sintética (TAGANTSEV *et al.*, 2003).

Figura 7 – Diferenças comprimentos de ondas



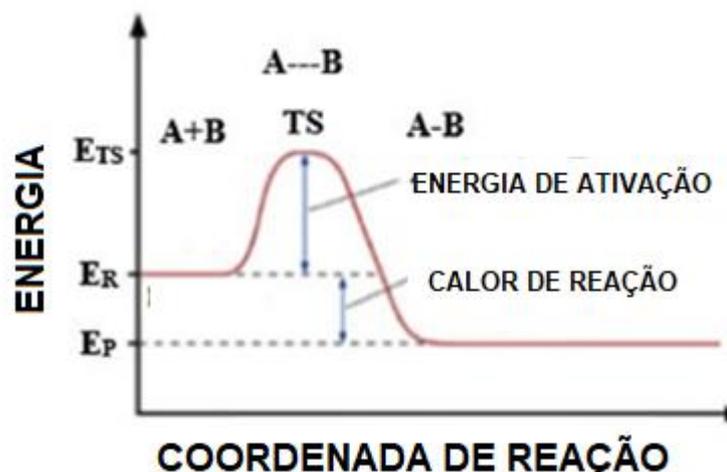
Fonte: Kumar *et al.* (2020, p. 44).

O processo de aquecimento por micro-ondas independe da condutividade térmica do recipiente de reação, e um gradiente térmico entre a solução e as paredes do frasco é gerado (STONE-ELANDER; ELANDER, 2002). Os principais parâmetros do sistema de micro-ondas, que têm uma grande influência na estrutura e propriedades das nanopartículas, são a potência aplicada, a frequência de aquecimento e o ciclo de radiação (ZHU *et al.*, 2008).

Outro ponto importante é o fato da radiação MW aumentar a taxa de reação. Duas moléculas A e B envolvidas em uma reação química, temos uma energia reagente específica (ER) inicial, conforme mostrado na Figura 8. Essas moléculas (A e B) absorvem uma determinada quantidade de energia, a chamada energia de ativação (E_a) e começam a se organizarem em um estilo geométrico até atingirem uma energia de transformação (ETS).

Uma vez que as moléculas do reagente absorvem uma quantidade adequada de E_a , a reação começa, e os reagentes se transformam em produto até o estado de baixa energia (E_p) (BEACH; CUI; ANASTAS, 2009).

Figura 8 – Energias envolvidas na reação por MW



Fonte: Kumar *et al.* (2020, p. 49).

A taxa de aquecimento, que é um parâmetro muito importante em processos assistidos por MW, é representada pela relação entre temperatura e tempo de processo. No geral as taxas de aquecimentos em MW são elevadas, pois a transferência de energia MW é mais rápida do que entre as moléculas, o que resulta em condições de não-equilíbrio e alta temperatura instantânea. Esse comportamento influencia diretamente a cinética reacional do sistema, levando a melhores taxas de reação e rendimentos do produto (STURM, 2013).

Em algumas situações, o aquecimento por MW aumenta a taxa de certas reações químicas de 10 a 1000 vezes em comparação com os métodos convencionais. Um exemplo é a produção de compostos fluorescentes, que são obtidos após 10 h de processo convencional, enquanto na síntese assistida por MW o tempo demandado é de apenas 10 min. Nesse caso, os materiais com o mesmo potencial de emissão de fluorescência são obtidos em um tempo significativamente menor quando usado o método assistido por MW. Isso é devido à capacidade que as MWs possuem em aumentar significativamente a temperatura de uma reação para produzir eficientemente o produto (ROSANA, 2012). Assim, reações químicas demoradas podem ser concluídas em pouco tempo sob a influência de MW (STURM, 2013).

Na Tabela 1, algumas reações submetidas ao aquecimento por MW e pelo método convencional são apresentadas considerando o tempo e eficiência energética.

Tabela 1 – Comparação entre a síntese convencional e o método via MW

Composto sintetizado	Tempo de reação via MW	Tempo de reação via CH
Esterificação (ácido benzóico com metanol)	5 min	8 h
Éster 4-nitrobenzílico	2 min	1,5 h
CuBi ₂ O ₄	5 min	18 h
Bi ₂ Pd (intermetálico)	4 min	12 h
Ag ₃ In (intermetálico)	2 min	2 dias
AlZnLDH com sulfato	1 – 2 h	3 dias
Bronzes (Na _x WO ₃)	13 – 15 min	-
Ti N	30 min	-
CuFe ₂ S ₃	3 min	3 dias
Síntese de supercondutores	12h	3 dias
Síntese Zeolitas	30 s	1 h
NaAlH ₄	2 h	8 h
ZnO	10 min	1 – 48 h

Fonte: Adaptado de Kumar, et al., 2020.

2.3.4 O equipamento micro-ondas

O equipamento micro-ondas pode ser dividido em quatro seções, uma fonte de radiação MW de alta potência (*magnetron*), um gerador de ondas, uma cavidade de aquecimento e um recipiente de reação (reator). O *magnetron* possui alta potência (cerca de 85%) e longa vida (cerca de 5000 h). A alimentação do guia gerador de ondas é um canal que compreende divisores inteligentes para controlar a emissão de ondas e transmitir a energia da fonte MW para o meio reacional. A cavidade do reator é a plataforma onde o recipiente de reação contendo a mistura recebe a energia elétrica. Um vaso de reação, feito de Teflon, poliestireno e transparente para os MWs (KREMSNER; STADLER; KAPPE, 2006).

2.3.5 Síntese de ZnO assistida por energia micro-ondas

Para a produção de nanopartículas com morfologias específicas, é necessário que ocorra mecanismos reacionais específicos, tais como a precipitação e dissolução competitivas.

Esses mecanismos podem ser mediados pela presença de agentes complexantes e ou surfactantes, assim como por agentes modificadores da morfologia que impedem o crescimento em determinada direção devido à adsorção nas faces específicas (ANDRADE GOMES *et al.*, 2013).

A síntese solvotérmica assistida por micro-ondas, utilizando como precursor o acetato de zinco e a mistura etilenoglicol/água, como agente complexante/solvente, na ausência de agentes alcalinos, é uma proposta bastante interessante para formação de ZnO (CHEN *et al.*, 2011). Essa relação EG/água pode influenciar na morfologia do material formado. Níveis mais elevados de EG resultam em inibição do crescimento longitudinal, como resultado da redução da energia superficial, e devido à prevenção da formação de algumas partículas, o tamanho da mesma é diminuído (PIMENTEL *et al.*, 2015).

Outro ponto importante está relacionado a concentração de Zn^{2+} e OH^- no sistema reacional. Quando essas concentrações atingem as quantidades de supersaturação, a formação de núcleos de ZnO é facilitada na presença de micro-ondas (CHEN; LO, 2011; HUANG *et al.*, 2008). Desta forma, é observado que o papel das micro-ondas não é apenas acelerar a reação dos precursores, mas também possibilitar o crescimento e a cristalização de nanopartículas de ZnO com morfologias complexas (CHEN; LO, 2011; HUANG *et al.*, 2008).

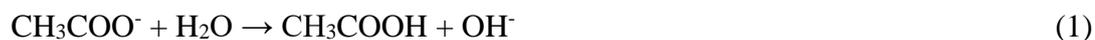
O mecanismo de formação e crescimento de ZnO, com diferentes morfologias, consiste em três etapas principais: (1) reação entre Zn^{2+} e OH^- em solução precursora, (2) nucleação rápida e homogênea de ZnO sob irradiação das micro-ondas e (3) orientação/fixação dos núcleos de ZnO formados na direção preferida que depende de outros fatores diversos (LI *et al.*, 1999; MCBRIDE; KELLY; MCCORMACK, 2003; WANG *et al.*, 2011).

Para a síntese de pós de óxido de zinco em larga escala, a reação de precipitação é uma das mais comuns em meio de fase líquida para levar a formação da fase sólida de ZnO. Quando a solução aquosa de sais de zinco sofre uma reação, compostos com menores solubilidades são derivados da solução, e assim, o óxido de zinco é obtido após a lavagem, secagem e calcinação dos depósitos de precipitação (WAHAB *et al.*, 2009).

O processo de precipitação normalmente começa com a formação de $Zn(OH)_2$, seguida de sua conversão em ZnO. De acordo com Wang *et al.* (2011), o mecanismo de transformação de fase de $Zn(OH)_2$ a ZnO é baseado em três rotas principais, que incluem a precipitação por dissolução, cristalização *in situ* e transformação sólido-sólido. Após a

desidratação, cada íon de oxigênio forma uma coordenação tetraédrica com quatro íons de zinco e vice-versa. (XIE *et al.*, 2009).

As reações (1) e (2) descrevem a formação do ZnO pelo mecanismo descrito anteriormente partindo da solução aquosa de acetato de zinco [Zn(C₂H₃O₂)₂].



2.3.6 Solventes usados nas sínteses assistidas por radiação MW

Na síntese por micro-ondas as interações estabelecidas entre a radiação e os reagentes líquidos interferem diretamente no processo de síntese e nas propriedades do material obtido. Quando estes reagentes são uma solução aquosa constituída de EG/H₂O, a absorção das micro-ondas pode variar em razão das proporções dos solventes que compõe a mistura. Isso ocorre porque a interação das MWs com as moléculas depende do quanto estes são influenciados pelo campo magnético aplicado. Assim, o aquecimento do sistema pela conversão das MWs em energia térmica pode ser influenciado não apenas pela frequência e potência da energia MW aplicada, mas também pela composição química do meio reacional. Desta maneira, este parâmetro químico também influencia a energia do sistema e o tempo de síntese, que pode ser aumentado ou diminuído para formar um produto com propriedades específicas (MAJITHIA; SPEICH; MEISSNER, 2013).

O aquecimento dos reagentes se dá a partir de um efeito dielétrico, e a eficiência desse processo depende da habilidade de uma substância em interagir com a radiação MW e produzir calor. Assim, o atrito decorrente das colisões moleculares, gera calor e consequente aumento da temperatura. Essa organização molecular, em líquidos, varia de acordo com os diferentes campos elétricos aplicados e com as viscosidades dos respectivos compostos que também é influenciada pela temperatura (LIDSTROM, 2001).

Essas características justificam a escolha pelo método solvotermal assistido por radiação micro-ondas. Em estudo conduzido por Moreira *et al.*, 2020, nanopartículas de TiO₂ foram sintetizadas com eficiência em um sistema solvotermal composto por uma mistura de isopropanol/água a 20% V V⁻¹. De acordo com Moreira *et al.*, 2020, as propriedades do TiO₂ foram otimizadas uma vez que o isopropanol possui uma constante dielétrica menor do que a constate da água, permitindo que a temperatura no sistema fosse melhor controlada

(MOREIRA, *et al.*, 2019; MOREIRA *et al.*, 2020,). Assim, como o isopropanol, o etilenoglicol é um desses solventes interessantes de serem utilizados, uma vez que possui uma constante dielétrica na ordem de 41,2 (a 25°C), quase a metade da água que é 75,56 (a 25°) (LARHED; MOBERG; HALLBERG, 2002). Além disso, a viscosidade do EG (16,9 cp) é 95% maior do que a viscosidade da água (0,89 cP). Com essas características, além de absorver menos micro-ondas (aquecer menos), as partículas do meio de síntese têm menor velocidade de migração e podem se organizar mais lentamente formando diversos pontos de nucleação ao longo do reator. Esse comportamento contribui para a homogeneidade no tamanho das partículas formadas, que geralmente são da ordem nanométrica no sistema solvotermal assistido por radiação micro-ondas (SANT'ANA, 2016, MOREIRA *et al.*, 2020).

A partir da equação de Arrhenius ($k = Ae^{-E_a / RT}$) temos que a constante de taxa de reação é dependente de dois fatores: o número de colisões entre as moléculas com a orientação apropriada para uma reação (A) e a fração de moléculas com a energia mínima necessária para superar o limite de energia para ativação ($e^{-E_a / RT}$) (STURM, 2013).

É importante ressaltar que a energia MW não afeta a orientação de colisão ou a E_a , que permanece constante para cada reação particular. No entanto, a condição de equilíbrio para obter ZnO é alcançada mais rapidamente. Resumindo, embora o fator de temperatura nesta equação seja afetado pela energia MW, o aumento na temperatura induz as moléculas a se deslocarem ainda mais, levando a uma quantidade maior de colisões energéticas que são efetivas para promover a cristalização homogênea (STURM, 2013). A Tabela 2 mostra algumas propriedades físico-químicas do etilenoglicol que devem ser levadas em consideração para compreender melhor a eficiência de produção do ZnO quando aplicado o método solvotermal (EG/H₂O) assistido por radiação MW.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do etilenoglicol

PROPRIEDADES	ETILENOGLICOL
Fórmula	C ₂ H ₆ O ₂
Massa Molecular	62 g/mol
Ponto de Ebulição	197°C
Ponto de Fusão	-13,4°C
Massa Específica a 25°C	1110 Kg/m ³
Calor Específico a 25°C	2,428 KJ/Kg K
Condutividade Térmica	0,2579 W/m K
Viscosidade Dinâmica a 25°C	16,9 cp
Solubilidade em Água	Infinita

Fonte: Adaptado de Sant'ana (2016).

Portanto, obter ZnO pelo método solvotermal (EG/H₂O) pode ser explorado de diferentes formas para produção sustentável e eficiente deste material que apresenta propriedades fotocatalíticas destacadas.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar óxido de zinco (ZnO) usando energia micro-ondas sob diferentes parâmetros, com a intenção de obter um material com capacidade fotoativa.

3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Usar o método de síntese assistido por energia micro-ondas para a produção de ZnO variando parâmetros como: proporção do solvente etilenoglicol/água (EG/H₂O), tempo de síntese, potência de micro-ondas. Realizar planejamento experimental para identificar os parâmetros que realmente influenciam as propriedades do material. Usar técnicas de caracterização para investigar as propriedades dos materiais obtidos. Encontrar a melhor condição sintética para obter o material com as propriedades destacadas.

4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES

Acetato de zinco 99,5% (Química Nova, Barueri, SP, Brasil) e etilenoglicol 99% (Merk, Darmstadt, Alemanha) foram utilizados para síntese dos semicondutores puros. A combinação dos reagentes como descrito na **seção 3.3.6** foi aplicada nesta etapa.

4.2 EXPERIMENTAL

4.2.1 Síntese do ZnO

Para a síntese do ZnO, uma massa de 1,32 g de acetato de zinco foi pesada em balança analítica. Em seguida, essa massa foi transferida para um frasco de reação de politetrafluoretileno (PTFE), com capacidade de 75 mL, e 10 mL de uma mistura de EG/H₂O com diferentes concentrações ($V V^{-1}$) foram adicionadas. Em seguida um planejamento experimental foi simulado para diferentes combinações por meio do software *Protimiza Experimental Design*.

Para as combinações, foram consideradas três variáveis principais, que foram: tempo de reação (TR), potência de aquecimento (PMW) e uma relação entre volumes de solventes, tendo o EG como o principal. Para estas variáveis foram determinados os intervalos de máximos e mínimos, seguindo PENGLI *et al.* (2008). O tempo mínimo de 10 min e o máximo de 60 min foram definidos. A potência mínima foi fixada em 400 W e a máxima em 800 W. O volume total de solventes foi estabelecido por questão de segurança operacional dos tubos de reação do sistema de micro-ondas. Assim, para cada volume de EG mostrado na Tabela 3, o restante, até perfazer 10 mL, foi completado com água deionizada.

Esses valores e variáveis foram adicionados ao software que fez as combinações estatísticas, levando em consideração os limites estabelecidos, além de um ponto intermediário que simula a repetibilidade e reprodutibilidade do processo, como mostra a Tabela 3.

Cada amostra foi obtida em quadruplicada e, ao final, juntadas para aumentar a massa de produto obtido.

A nomenclatura escolhida segue o seguinte padrão, Zn_A_B_C, onde Zn representa o ZnO formado, A é o tempo de síntese em minutos, B é a porcentagem de EG e C é a potência MW aplicada.

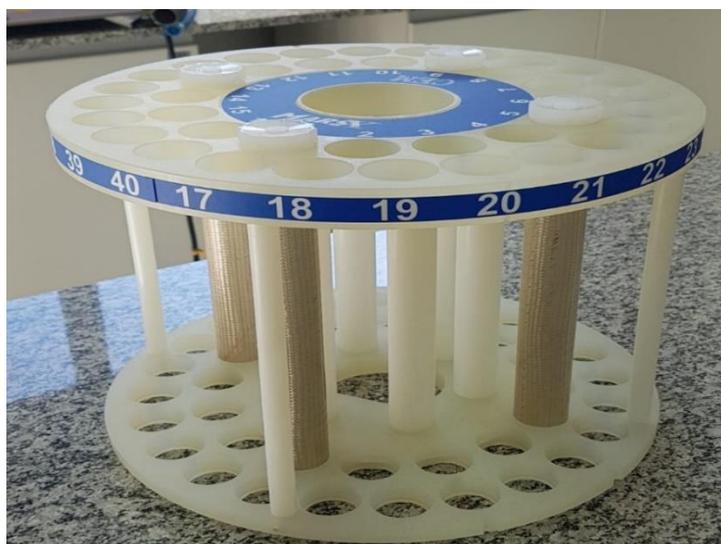
Tabela 3 – Limites para as variáveis de síntese do ZnO para o estudo estatístico realizado

Amostra	Tempo (min)	EG (mL)	Potência (W)
Zn_20_66_480	20	6,6	480
Zn_50_66_480	50	6,6	480
Zn_20_84_480	20	8,4	480
Zn_50_84_480	50	8,4	480
Zn_20_66_720	20	6,6	720
Zn_50_66_720	50	6,6	720
Zn_20_84_720	20	8,4	720
Zn_50_84_720	50	8,4	720
Zn_10_75_600	10	7,5	600
Zn_60_75_600	60	7,5	600
Zn_35_60_600	35	6	600
Zn_35_90_600	35	9	600
Zn_35_75_400	35	7,5	400
Zn_35_75_800	35	7,5	800
Zn_35_75_600	35	7,5	600
Zn_35_75_600_A	35	7,5	600
Zn_35_75_600_B	35	7,5	600

Fonte: do Autor (2021).

Todos os frascos foram vedados adequadamente e então o sistema foi submetido ao aquecimento assistido por micro-ondas utilizando o equipamento MARS 6, 220 V, 60 Hz CEM (Matthews, EUA) com uma frequência de micro-ondas de 2.450 MHz, potência ajustável de 10 a 1.800 W, com controle de temperatura e pressão (Figura 10).

Figura 9 – Frascos de Teflon distribuídos no rotor usado para síntese assistida por radiação de MW



Fonte: do Autor (2021).

No aparelho MW, foi realizada a programação de tempo e potência, conforme planejamento experimental, para cada ponto. A temperatura de controle foi estabelecida em um valor máximo de 200 °C, regulada pelo próprio equipamento MW em cada frasco independente. Após o tempo de reação, a mistura reacional correspondente a mesma amostra foi resfriada até temperatura ambiente e então transferida para os tubos *falcon* de 15 mL para separação sólido-líquido por decantação pelo tempo de 30 min. O sólido final foi então transferido para uma placa de *Petri* e seco em uma estufa SL-100, 220 V, 1600 W, (SOLAB Equipamentos para laboratório, Sorocaba-SP) a 110° C por 24 horas. Após esse tempo o produto foi retirado da placa, identificado e armazenado.

Figura 10 – Rotor balanceado acoplado a cavidade do aparelho micro-ondas



Fonte: do Autor (2021).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS

Com a intenção de caracterizar as amostras sintetizadas, foram realizadas análise de área superficial, análise térmica, de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia UV-Visível no modo refletância difusa (DRS).

4.3.1 Área superficial por meio do modelo de Brunauer-Emmett-Teller (bet)

A área superficial é um parâmetro de grande importância para semicondutores aplicados em processos de fotocatalise heterogênea, uma vez que materiais com maior área superficial promovem maior eficiência do processo devido ao aumento da área para reação. Assim, as amostras sintetizadas foram caracterizadas pelo método de fisiossorção de nitrogênio aplicando o modelo matemático de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (CAMPOS; FERREIRA; CARDOSO, 2016). Para tanto, foi empregado um analisador de área superficial Micromeritics Gemini VII (Micromeritics, Norcross, GA, EUA) com adsorção de nitrogênio a 77 K. Antes das análises as amostras foram previamente tratadas pela evacuação em temperatura de 250°C por um tempo de 24 horas.

4.3.2 Análise térmica (STA)

Durante a síntese de materiais com os diferentes precursores orgânicos (Acetato e EG) resíduos podem compor o produto e influenciar a eficiência fotocatalítica e outras propriedades físico-químicas. Assim, os estudos de análise térmica foram realizados utilizando o calorímetro DSC STA 449F3 Júpiter da Netzsch com faixa de temperatura de 200 - 1200° C. Para as análises, uma quantidade de massa conhecida das amostras, (0,5 g) sem tratamento prévio, foi transferida para o cadinho de platina e submetidas a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ para avaliar as possíveis transformações no intervalo de temperatura de 200 a 1200°C. Nitrogênio foi usado como gás de purga sob um fluxo de 100 mL min⁻¹.

4.3.3 Espectroscopia região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A caracterização da superfície dos semicondutores foi realizada por análise espectroscópica na região do infravermelho empregando espectrômetro FT-IR Cary 630 (Agilent, Santa Clara, CA, EUA) acoplado ao sistema ZnSe ATR com faixa de leitura de 600 a 5100 cm⁻¹, que possibilita identificar possíveis resíduos dos precursores da reação, formação de subprodutos e outras características de superfície do material obtido.

4.3.4 Difração de raio - x (DRX)

A caracterização estrutural dos materiais e fases cristalinas foi analisada por difração de raios X (DRX), empregando o equipamento XRD-6000, Shimadzu® (radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)). Os parâmetros operacionais para as medidas foram: tensão de operação de 30 kV, corrente de 30 mA, faixa angular de varredura de 20° a 90° (intervalo de 2 θ) e velocidade de 1 grau min⁻¹. Para identificação das fases formadas no produto de síntese foi utilizado o programa computacional GSAS com interface EXPGUI, que possibilita a comparação entre os difratogramas das amostras sintetizadas, com padrões para cada fase de cristalização. O tamanho dos cristalitos foi calculado pelo método de Scherrer que é baseada na Equação 1, mostrada na sequência.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

A equação relaciona o alargamento do pico de difração (θ) com o tamanho do cristalito (D) e a largura da metade da altura do pico (β). A constante de Scherrer (K) sofre pequena variação de acordo com o tamanho do cristalino, por convenção o valor utilizado é 0,91, e λ é o comprimento de onda e depende dos raios - X (HOLDER; SCHAAK, 2019).

4.3.5 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

As propriedades ópticas dos materiais e o *band gap* foram obtidas após análises de refletância difusa usando o espectrômetro ISR-2600 Plus, Shimadzu com intervalo de medida de 200 a 800 nm.

Para o cálculo de *band gap* foi empregado o método proposto por Kubelka-Munk (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2009, KUBELKA; MUNK-AUSSIG, 1931). Uma reta tangente à inflexão do gráfico, em função da energia de *band gap*, foi traçada e o ponto em que essa reta tangente cruza o eixo X do gráfico foi estimado como sendo o valor dessa energia de *band gap* conforme consta nas Equações 2, 3 e 4 abaixo (ESCOBEDO-MORALES *et al.*, 2019).

$$R_{\infty} = \frac{R_a}{R_p} \quad (2)$$

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (3)$$

$$F(R_{\infty})h\nu = C(h\nu - E)^n \quad (4)$$

A refletância da amostra, cuja espessura é considerada “infinita”, de forma a não haver contribuição do material de suporte uma vez que espessuras menores que 2 mm são suficientes para evitar contribuição do material de suporte é dada por R_{∞} . Os coeficientes de absorção e espalhamento são K e S , respectivamente e C é uma constante de proporcionalidade. Portanto, R_{∞} é a razão entre a refletância da amostra (R_a) e a refletância tida como padrão (R_p) (ESCOBEDO-MORALES *et al.*, 2019).

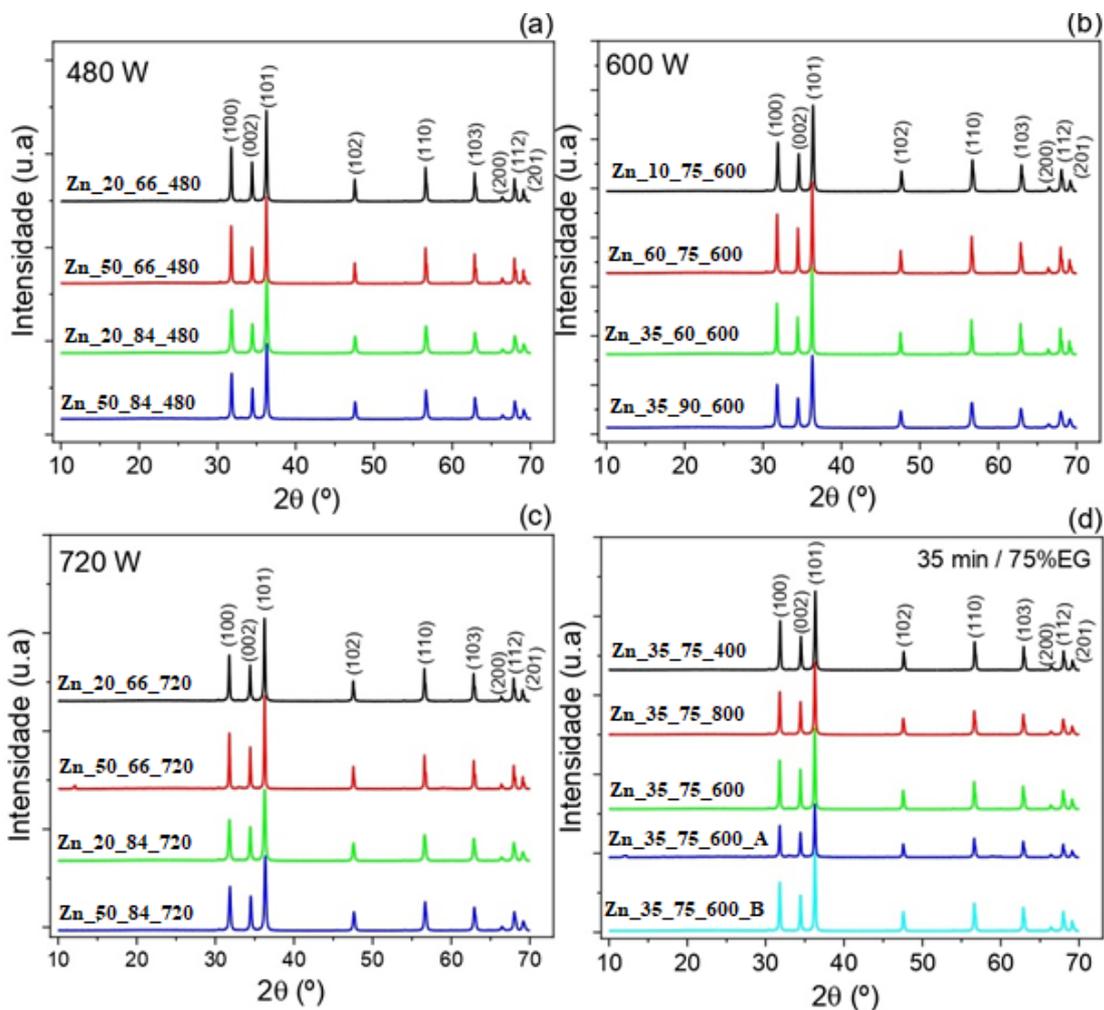
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Os padrões de difração de raio - X de todas os materiais foram mostrados na Figura 11. Os resultados foram organizados fixando a potência da micro-ondas aplicada (Figura 11a – c), enquanto a Figura 11d ilustra o comportamento fixando-se o tempo de síntese em 35 min e composição do solvente com 75% de EG. Assim, todas as amostras mostram que os principais picos de difração, correspondentes aos planos (100), (002), (101) de maior intensidade e aos planos (102), (110), (103) e outros de menor intensidade, caracterizam a composição do ZnO com célula unitária do tipo hexagonal. Esta estrutura é correspondente ao polimorfo do tipo Wurtzita que foi indexado com a ficha cristalográfica JCPDS 36-1451: $a = b = 3,249 \text{ \AA}$; $c = 5,206 \text{ \AA}$ (BOUHSSIRA *et al.*, 2006). Mesmo variando os diferentes parâmetros sintéticos como potência de micro-ondas, tempo de síntese e composição do solvente (EG/H₂O) é observado que os materiais obtidos apresentam picos bem definidos, intensos e sem variações comparáveis entre as diferentes condições aplicadas. Esse resultado indica que o processo micro-ondas é altamente eficiente para formar a fase Wurtzita independente da variação dos parâmetros aplicados que foram investigados neste estudo.

Na Figura 11 (a – c) temos a amostras divididas de acordo com a potência de síntese, sendo 480 W, 600 W e 720 W para (a), (b) e (c), respectivamente. Para essas amostras o que varia é o tempo de síntese e a relação dos solventes, como demonstrado na Tabela 3. Já para as amostras da Figura 11d, temos um tempo de síntese fixo em 35 min e 75% de EG na mistura de solventes, variando portando a potência a qual cada amostra foi submetida.

Figura 11 – Potência fixa (a – c) e tempo de síntese de 35 min com 75% de EG (d)



Fonte: do Autor (2021).

A cristalinidade de todas as amostras foi calculada e mostrada na Tabela 4. A menor cristalinidade foi encontrada para a amostra Zn_35_75_600_A com valor de 81%, enquanto a maior cristalinidade foi encontrada para a amostra Zn_20_66_480 com valor de 92%. Além disso, a cristalinidade média para todas as amostras foi equivalente a $88 \pm 3\%$, confirmando que materiais com alto grau de cristalinidade são obtidos independente da condição sintética aplicada. Ao analisar a influência dos diferentes parâmetros, fixando-se uma das 3 condições, nota-se que não existe diferença significativa ($test\ t = 0,05$) para os valores de cristalinidade calculados quando comparados: tempo de síntese *versus* potência de micro-ondas, tempo de síntese *versus* composição do solvente e composição do solvente *versus* potência de micro-ondas. Além da cristalinidade, o tamanho de cristalito (nm) usando o método de Scherrer foi calculado com base nos dados coletados para os 3 picos de difração com maior intensidade, que correspondem aos planos cristalográficos (100), (002) e (101) (HOLDER; SCHAACK,

2019). Os valores obtidos também estão mostrados na Tabela 4 e uma análise comparativa para as condições sintéticas foi aplicada. Para este parâmetro, a amostra Zn_50_84_720 apresentou o menor tamanho de cristalito com valor de 36 ± 3 nm, enquanto a amostra Zn_35_60_600 apresentou o maior tamanho de cristalito com valor de 54 ± 1 nm. Os resultados mostram que as sínteses processadas nos tempos de 10, 20 e 35 min produzem materiais com cristalitos com diâmetro médio de 43 ± 2 nm, enquanto o tempo mais longo (50 e 60 min) o tamanho médio foi de 48 ± 4 nm. Assim, não existe diferença comparável para o tamanho dos cristalitos em função do tempo, e nenhuma variação significativa foi confirmada variando-se a potência de micro-ondas. Porém, ao analisar a composição do solvente, a amostra com 90% de EG apresentou um cristalito com diâmetro de 34 nm, que representa uma diminuição da ordem de 33% comparada as amostras obtidas com 66% de EG. Assim, a maior quantidade de EG foi capaz de retardar o crescimento dos cristalitos para formar ZnO com cristalinidade equivalente a $91 \pm 1\%$.

Essa influência do EG no tamanho do cristalito ocorre devido a inibição do crescimento, como resultado da redução da energia superficial, e devido à prevenção da formação de algumas partículas, o tamanho da mesma é diminuído.

Mesmo apresentando uma sucinta diferença em relação ao tamanho dos cristalitos, todos os resultados analisados até aqui são comparáveis e não mostram variação significativa.

Tabela 4 – Cristalinidade e tamanho de cristalino para as diferentes amostras

Amostra	Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)	Amostra	Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)
Zn_20_66_480	92	49	Zn_60_75_600	92	51
Zn_50_66_480	90	52	Zn_35_60_600	88	54
Zn_20_84_480	86	37	Zn_35_90_600	86	34
Zn_50_84_480	88	40	Zn_35_75_400	88	43
Zn_20_66_720	92	50	Zn_35_75_800	85	46
Zn_50_66_720	90	54	Zn_35_75_600	87	47
Zn_20_84_720	89	38	Zn_35_75_600_A	81	44
Zn_50_84_720	90	36	Zn_35_75_600_B	87	46
Zn_10_75_600	91	41			

Fonte: do Autor (2021).

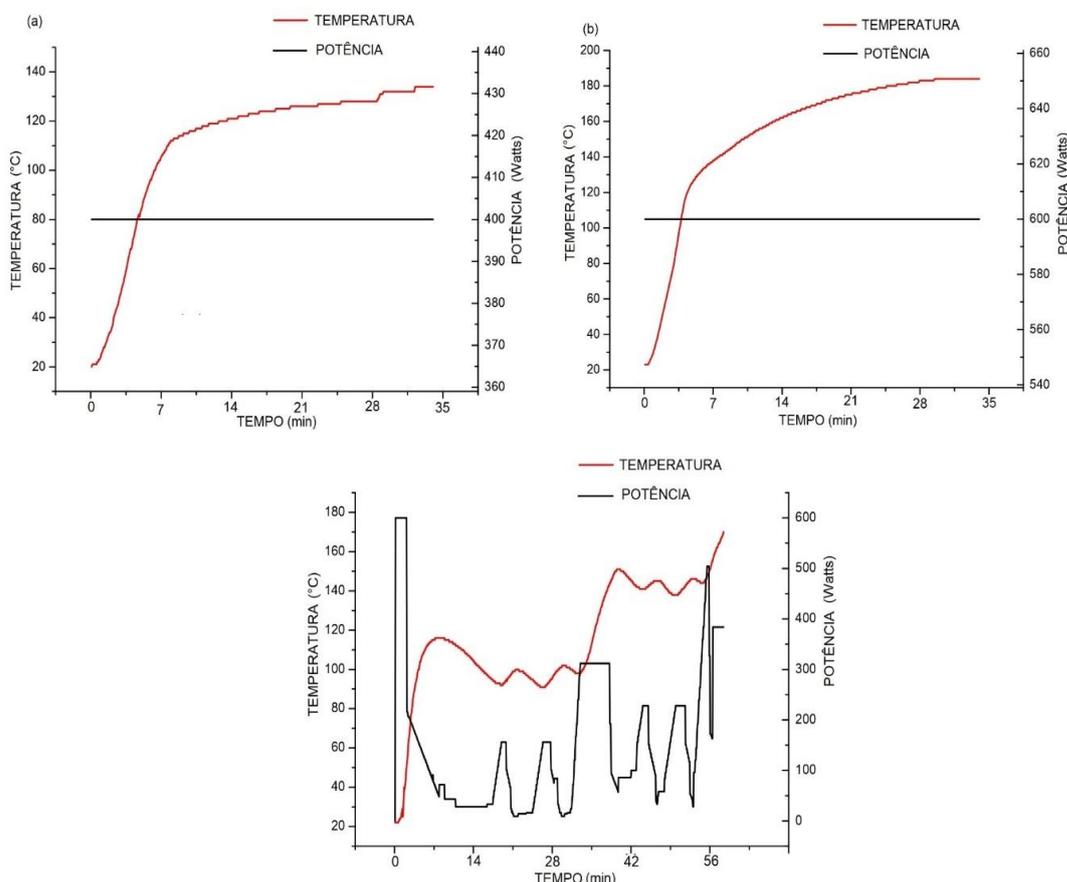
5.2 COMPORTAMENTO ENERGÉTICO DO SISTEMA DE REAÇÃO HIDROTHERMAL

Partindo do planejamento experimental, foi possível avaliar as características energéticas do sistema, avaliando o comportamento da temperatura em função da potência em diferentes tempos de síntese, sempre respeitando uma temperatura limite de 200°C.

Nessa situação, onde o tempo foi fixado em 35 min e a potência foi de 400 W (amostra Zn_35_75_400) e 600 W (amostra Zn_35_75_600) observa-se que a temperatura não atingiu o limite máximo estabelecido, logo isso nos permitiu avançar nos estudos e aumentar o tempo de reação para avaliar o comportamento dessa temperatura e possíveis interferências nas características da amostra sintetizada. Diante desse entendimento, a potência da energia MW de reação foi mantida em 600 W e o tempo de reação foi aumentado, fixando em 60 min.

O intervalo de tempo, no qual a temperatura tem a maior taxa de aquecimento, está entre 0 e 7 min para todas as potências. Para essas três amostras analisadas, temos que a taxa de aquecimento é similar, o que pode explicar a obtenção de materiais com cristalinidade muito próximas, as pequenas variações nessa taxa de aquecimento podem ser entendidas como dependente da variação da mistura EG/H₂O. Os resultados obtidos sugerem que o tempo total de processo não é o parâmetro influenciador da cristalização, mas sim o intervalo de tempo de maior taxa de aumento da temperatura. Dessa forma foi possível a síntese de ZnO altamente cristalino com apenas 10 min de reação. Assim, temos que o processo de síntese assistido por micro-ondas necessita de pouco tempo, o que é benéfico para redução do tempo de processo e gasto energético, obtendo produtos com excelentes características.

Figura 12 – Comportamento do processo de síntese assistido por micro-ondas (temperatura e potência) das amostras de Zn_{35_75_400} (a), Zn_{35_75_600} (b) e Zn_{60_75_600} (c)



Fonte: do Autor (2021).

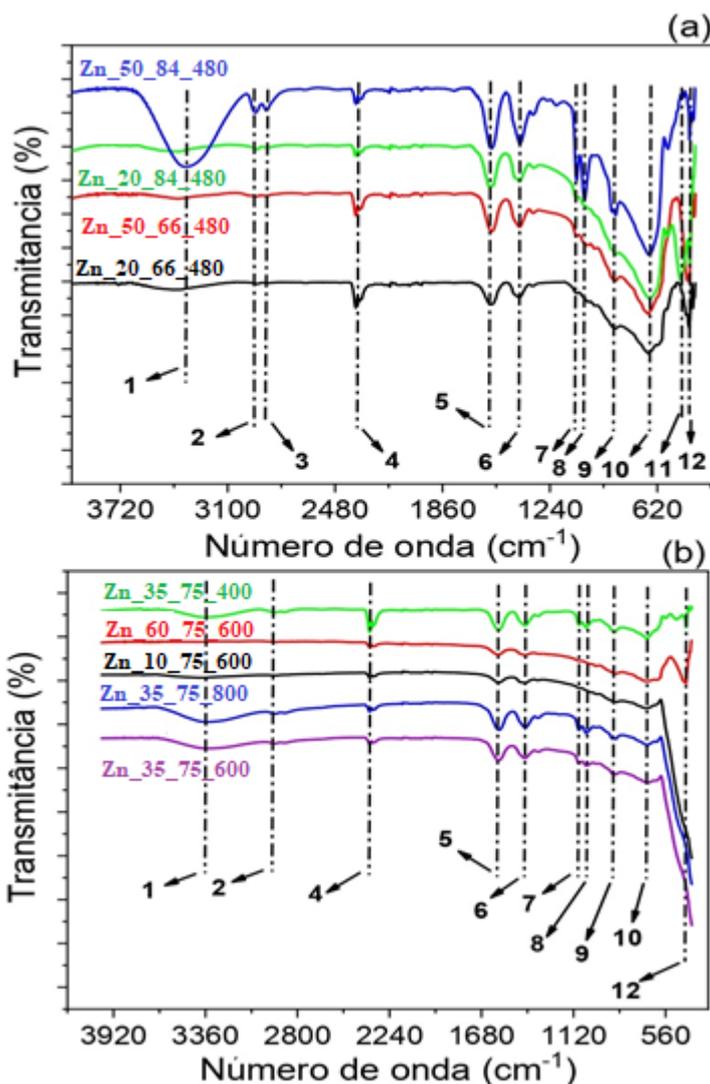
A partir da análise da Figura 12c é possível perceber que quando o tempo de síntese é aumentado, fixado no valor máximo estabelecido dentro do planejamento experimental, a temperatura atinge o limite de segurança e então a potência oscila ao longo da reação para que não haja um superaquecimento do sistema. Essa variação do sistema descaracteriza a uniformidade da síntese, dificultando a reprodutibilidade e repetibilidade para essas condições de operação do equipamento MW. No entanto, a heterogeneidade do sistema até 60 min não impacta a natureza do material, propondo que a formação dos cristais ocorre em até 10 min e após esse tempo as condições do meio reacional não exercem mais influência sobre as propriedades físicas e química dos materiais formados. Assim, aumentar o tempo para 60 min não influencia nas características do material formado, o que é uma vantagem frente aos métodos tradicionais e ao gasto energético.

Para avaliar a formação do produto de interesse, o ZnO, e monitoramento de possíveis resíduos de síntese, grupos orgânicos provindos do acetato ou do EG e ou formação de subprodutos, foi realizada a análise de FT-IR. A Figura 13 mostra os espectros de infravermelho do óxido de zinco e a possível atribuição das bandas e a Tabela 5 mostra o grupo orgânico para cada posição destacada no gráfico.

Avaliando as análises que foram realizadas para amostras sintetizadas sob a mesma potência (480 W), temos que para a Zn_50_84_480 as bandas 1,2,3 7 e 8 são mais intensas, esse fato pode ser entendido devido ao fato de que esta amostra foi obtida em 50 min de síntese e com a maior porcentagem de EG (88%), assim a adesão superficial foi maior do que para as demais amostras.

A partir dos espectros de FT-IR das amostras sintetizadas, observa-se o indicativo da formação do ZnO, devido a presença de um sinal em aproximadamente 450 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação Zn–O, Figura 13b, amostras Zn_10_75_600, Zn_35_75_800 e Zn_35_75_600. Em ambas as Figuras, 13a e 13b, também foi possível observar uma banda em 3400 cm^{-1} referente às vibrações da ligação O–H, pertencente aos grupos hidroxila do EG, ou a grupos hidroxilas, provenientes da água adsorvida na superfície do óxido. Em 2400 cm^{-1} observam-se picos referentes ao estiramento da ligação C–H, oriundos do EG e, possivelmente, de grupos acetatos adsorvidos na superfície do óxido, indicando a passivação do óxido pelo EG e pelo acetato. Duas bandas (1411 e 1591 cm^{-1}) podem ser observadas entre 1600 e 1400 cm^{-1} possivelmente decorrentes do grupo C=O e referem-se aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, comprovando a existência de acetato adsorvido na superfície do óxido (BARBOSA, 2017).

Figura 13 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais obtidos



Fonte: do Autor (2021).

Pode-se observar que na amostra Zn_10_75_600 (Figura 13b) a intensidade das bandas referentes ao grupo -COO e às ligações O-H , é menor do que para a amostra Zn_35_75_600, e levando em consideração as variáveis de processo utilizadas, percebemos que o tempo de reação foi o único parâmetro que variou de uma amostra para outra, sendo que para a espécie Zn_35_75_600 esse tempo foi de 35 min e para espécie Zn_10_75_600 foi um tempo mínimo de 10 min.

Uma análise comparativa entre as amostras da Figura 13a e 13b, revela que alguns produtos formados possuem rejeitos de reagentes e ou formação de subprodutos da reação, fato que pode ser comprovado pelas bandas características e intensas, como o caso da amostra Zn_50_84_480, sugerindo não ser uma síntese eficiente.

Tabela 5 – Estiramentos e possíveis ligações para os sinais referente a Figura 13 a e b

Posição	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo orgânico
1	3342	O-H
2	2947	C-H (grupo metil)
3	2882	C-H (alcano saturado)
4	2352	C-H
5	1591	-COO
6	1411	-COO
7	1088	C-O e C-C
8	1045	C-O-C (anel)
9	873	C=C-H
10	658	R-C-H (alcanos e aromáticos insaturados)
11	471	Zn-O
12	427	Zn-O

Fonte: do Autor (2021).

Uma possível forma de purificação desse material sintetizado é fazendo a lavagem do pó, seja com água ou etanol (MUÑOZ, 2018). Dessa forma todo excesso de reagente no meio poderia ser removido, refinando o material obtido. Outra possibilidade é realizar um tratamento térmico para queima (calcinação) do acetato de zinco não reagido (MUÑOZ, 2018). A maneira mais pratica é através da lavagem.

A partir da avaliação dos espectros mostrados na Figura 13, das demais amostras sintetizadas, as condições de síntese para as amostras Zn_10_75_600 e Zn_35_75_600 foram as que forneceram os melhores produtos, uma vez que obtiveram os espectros com menos resíduo de síntese e ou formação de subprodutos e a presença dos sinais observados para o estiramento Zn-O (450 cm⁻¹)

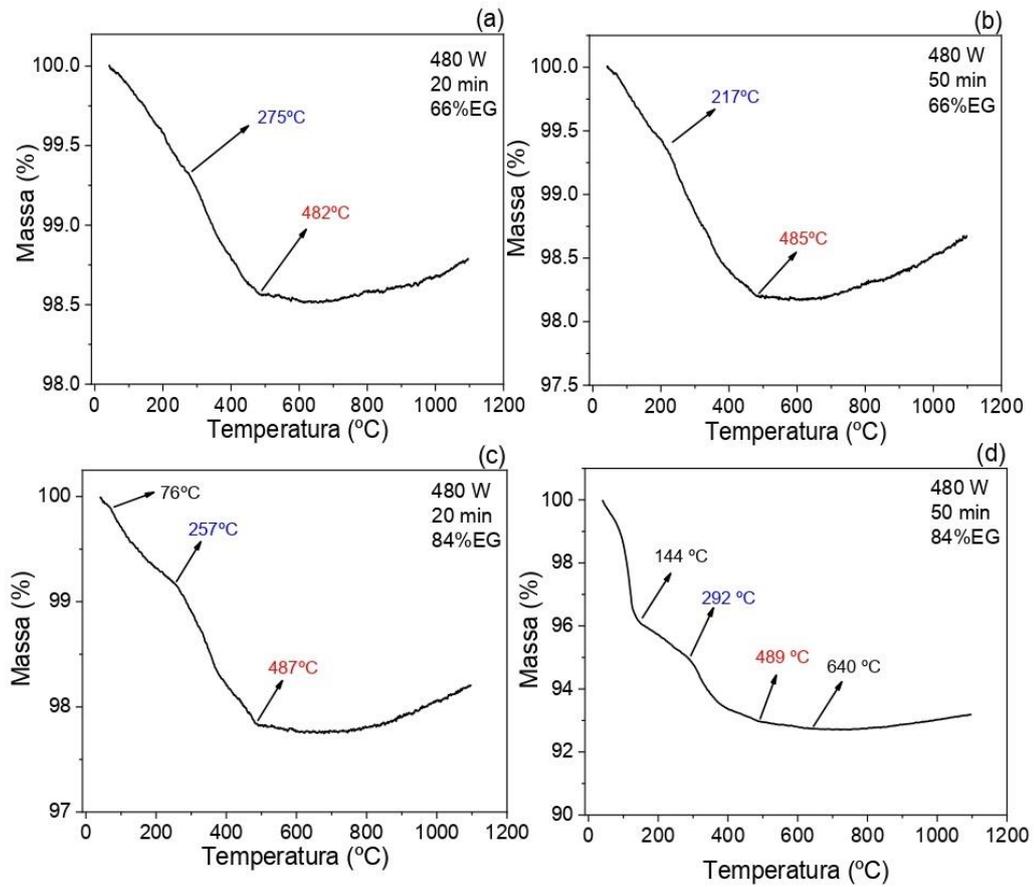
Com a intenção de avaliar a perda e/ou ganho de massa, dos ZnO sintetizados, em função da programação de temperatura, realizou-se a Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais produzidos. A Figura 14, ilustra esse comportamento para as amostras Zn_20_66_480, Zn_50_66_480, Zn_20_84_480 e Zn_50_84_480, onde pode ser observado que para amostra Zn_50_84_480 a perda de massa é a mais significativa, cerca de 7%, o que pode ser associado ao que já havia sido demonstrado na Figura 13a, que para essa amostra

existe um resíduo de reagentes e ou formação de subprodutos que possuem ponto de fusão diferente do ZnO, o que interfere na análise de TGA.

A Figura 15 têm o comportamento para as amostras Zn_10_75_600 e Zn_35_75_600, sendo que estas demonstraram ter uma perda de massa de aproximadamente 1,0% para amostra Zn_10_75_600 e 1,2% para Zn_35_75_600. É possível subdividir a decomposição térmica de ambas as amostras em 4 estágios. O primeiro, até aproximadamente 150°C, está relacionado a reações de desidratação com a evaporação da água de solução presente na superfície externa do material. O segundo estágio, entre 150°C e 300°C, é associado com a eliminação de água adsorvida (fisicamente) e água de coordenação na estrutura. O terceiro, entre 300°C até, aproximadamente, 600°C, são picos exotérmicos característicos em torno de 400°C. Nessa região ocorre uma contínua perda de massa relacionada à pirólise do polímero com liberação de CO₂ e decomposição de compostos orgânicos por oxidação, resultando na formação do óxido que pode explicar a retomada de certa quantidade de massa, que se dá a partir de 700°C, caracterizando o quarto estágio (PACHECO, 2019).

A partir dos resultados obtidos é possível observar uma pequena perda de massa para todas as amostras produzidas. Isso, sugere que mesmo sem passar por uma etapa de lavagem, os resíduos de EG e de Acetato não estavam presentes em quantidades apreciáveis, o que indica uma baixa quantidade de reagentes residuais no processo.

Figura 14 – Eventos térmicos de perda de massa para as amostras obtidas em potência de micro-ondas fixa de 480 W



Fonte: do Autor (2021).

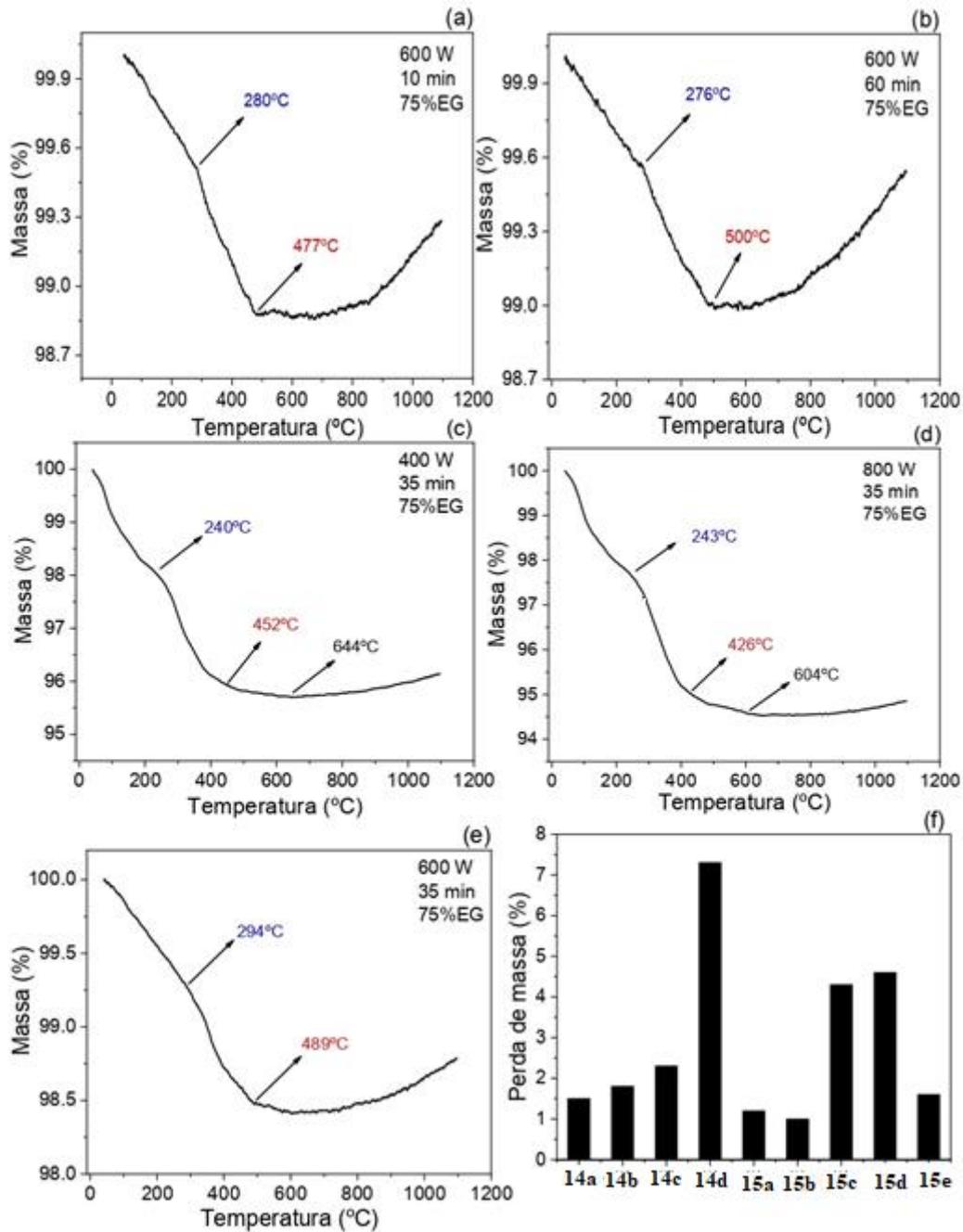
Legenda: a) amostra Zn_20_66_480.

b) amostra Zn_50_66_480.

c) amostra Zn_20_84_480.

d) amostra Zn_50_84_480.

Figura 15 – Eventos térmicos de perda de massa para as amostras obtidas com concentração fixa de EG



Fonte: do Autor (2021).

Legenda: a) amostra Zn₁₀_75_600.
 b) amostra Zn₆₀_75_600.
 c) amostra Zn₃₅_75_400.
 d) amostra Zn₃₅_75_800.
 e) amostra Zn₃₅_75_600.

Comparando os resultados das Figuras 14 e 15, temos que a menor perda de massa está associada principalmente às amostras Zn_{10_75_600} e Zn_{35_75_600}, já que a amostra Zn_{60_75_600} não foi considerada como uma potencial aplicação, dado seu comportamento no momento da síntese, como mostrado anteriormente. Isso também pode ser entendido levando em consideração os resultados de FT-IR para essas amostras, os quais mostram que os produtos sintetizados possuem menos resíduos e ou subprodutos de síntese, o que gera maior conformidade da amostra e conseqüente estabilidade térmica.

A fim de estudar as propriedades ópticas das amostras, foi realizada a análise por espectroscopia de absorção na região do UV-visível. As medidas foram obtidas operando no modo de refletância difusa que permite obter espectros de refletância (em %) em função do comprimento de onda na região espectral entre 200 e 800 nm. Para o cálculo do *band gap* do material, para as transições diretas das interbandas, foi utilizado o método de Kubelka-Munk (KUBELKA; MUNK-AUSSIG, 1931).

A Figura 16 ilustra os espectros de refletância das amostras Zn_{10_75_600}, Zn_{60_75_600}, Zn_{35_75_400} e Zn_{35_75_600} e os respectivos *gaps* ópticos.

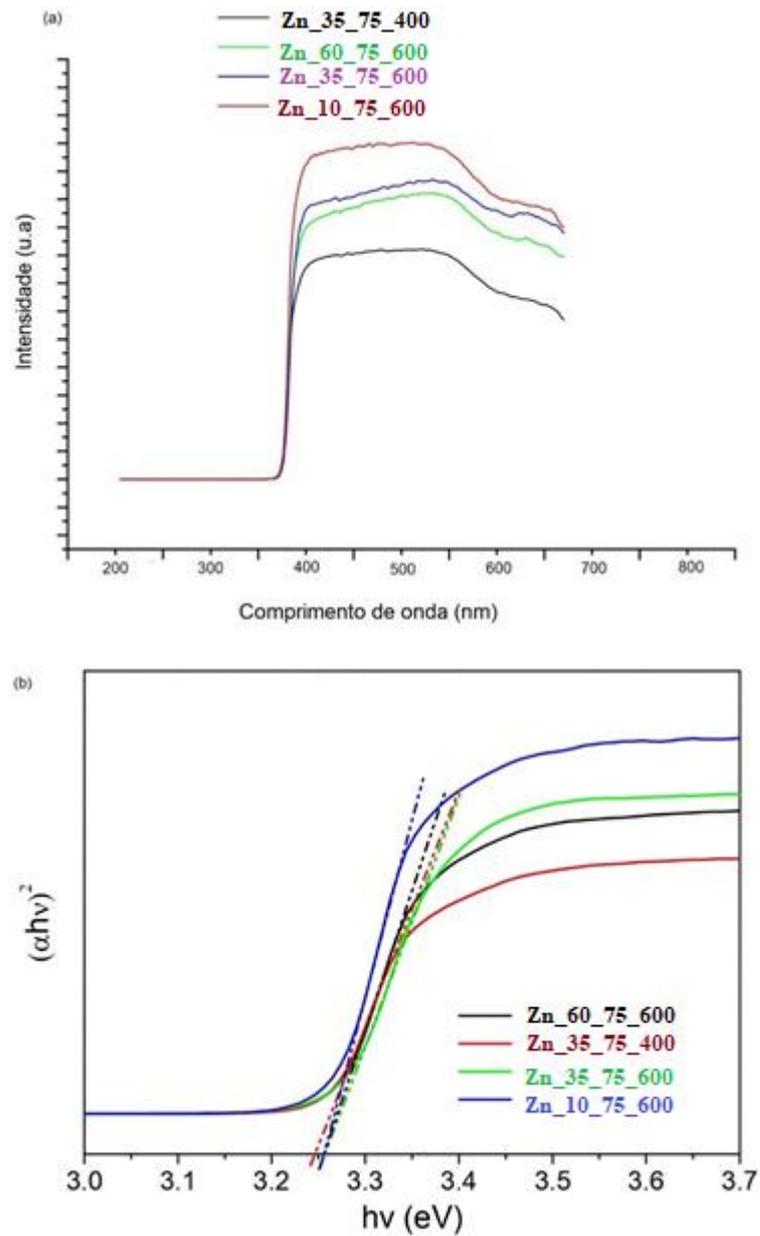
De acordo com a literatura, a estrutura de bandas eletrônicas do semicondutor ZnO possui *band gap* direto com valor em torno de 3,2 eV à temperatura ambiente e 3,4 eV a baixas temperaturas (AMETA; AMETA, 2016).

Verifica-se que as diferentes condições de síntese apresentaram *band gap* com valores na mesma faixa dos relatados pela literatura. Ao analisar os resultados, temos que o valor foi praticamente idêntico para todas as amostras, sendo da ordem de 3,26 eV, ou seja, independente da condição de síntese utilizada, o *band gap* do material manteve-se com a mesma ordem de grandeza.

Diante dessas observações, analisando as características do material formado, as amostras Zn_{10_75_600} e Zn_{35_75_600} foram as que possuíam maiores potenciais de eficiência na aplicabilidade como fotocatalisador, uma vez que possuem a fase Wurtzita, com boa cristalinidade, baixa formação de subprodutos e ou rejeitos de síntese, o que confere baixa perda de massa.

Diante das pequenas variações, as amostras Zn_{10_75_600} e Zn_{35_75_600} foram selecionadas para serem analisados quanto a sua área superficial BET. As amostras apresentaram áreas superficiais de 5,32 m²/g e 6,00 m²/g, respectivamente, o que corrobora com o apresentado para a síntese de ZnO com precursores poliméricos (HORIKOSHI *et al.*, 2000).

Figura 16 – Espectro de refletância e estimativa do gap óptico das amostras (a) Zn₁₀_75_600, Zn₆₀_75_600, Zn₃₅_75_400 e Zn₃₅_75_600 e (b) gaps ópticos



Fonte: do Autor (2021).

Legenda: a) amostras Zn₁₀_75_600, Zn₆₀_75_600, Zn₃₅_75_400 e Zn₃₅_75_600.

b) Gaps ópticos para as amostras em (a).

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos, demonstram que a técnica de síntese assistida por MW, foi bem eficiente, uma vez que reduziu as etapas de reação e fixou valores de massas para o acetato. A produção de um material homogêneo e uniforme, seguindo um padrão de síntese, com todos os parâmetros fixados, com base na formação da fase Wurtzita e na espectroscopia do material, frente ao teórico, foi entendido como o ponto principal de análise, o que nos leva a concluir diante dos resultados, que o produto obtido foi muito satisfatório do ponto de vista da síntese.

O uso do equipamento de MW possibilitou que as condições necessárias para tais conformidades, como formação da fase Wurtzita, *band gap*, área superficial, fossem alcançadas, uma vez que proporcionou um controle e ajuste pontual dos parâmetros. Sendo essa uma vantagem enorme, em relação aos outros existentes, assim é possível reforçar a importância do estudo, aplicação e aperfeiçoamento desse método.

Levando em consideração as diferentes condições experimentais para cada amostra, podemos perceber que, quando comparamos as amostras, que apresentam apenas o tempo como uma variável, verifica-se que para a amostra Zn_10_75_600 a formação do cristal ocorre em um menor tempo de reação, o que torna a utilização desse modelo economicamente mais viável, pois requer menos energia para a obtenção do óxido com mesma característica de fase estrutural.

Outro ponto a se considerar são os picos de difração que estão bem definidos, indicando a formação da fase cristalina com alta organização. Esse resultado indica que o ZnO pode ser obtido de forma eficaz pelo método e variáveis estabelecidas, além de que o tempo reduzido para a amostra Zn_10_75_600, 10 min, não causou influência na formação do produto de interesse, na fase cristalográfica mais estável, no *band gap* e na área superficial.

Espera-se que, obtendo esses resultados de síntese, o potencial fotocatalítico seja próximo ao conseguido com os métodos tradicionais, uma vez que esses são os principais requisitos para o processo de aplicação desse material sintetizado. Isso seria a confirmação da eficiência do modelo proposto.

REFERÊNCIAS

- ALL-HILLI, S. M.; WILLANDER, M. Optical properties of zinc oxide nano-particles embedded in dielectric medium for UV region: numerical simulation. **J. Nanoparticle Res.**, v. 8, p. 79-97, 2006.
- AMETA, R.; AMETA S. C. Photocatalysis: Principles and Applications. **CRC Press**, 2016.
- BAI, Z. Q.; LIU, Z. W. A broadband photodetector based on rhodamine b-sensitized zno nanowires film. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 11384, 2017.
- BARBOSA, E. F. **Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de zinco para utilização em dispositivos optoeletrônicos orgânicos**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.
- BATISTA, A. P. S.; PIRES, F. C. C.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Photochemical degradation of sulfadiazine, sulfamerazine and sulfamethazine: Relevance of concentration and heterocyclic aromatic groups to degradation kinetics. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 286, p. 40 - 46, 2014.
- BIASOTTO, G. *et al.* Gas sensor applications of zinc oxide thin film grown by the polymeric precursor method. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p.14991-14996, 2014.
- BEACH, E. S. CUI, Z.; ANASTAS, P. T. Green Chemistry: a design framework for sustainability. **Energy Environ Sci.**, v. 2, n. 10, p. 1038-1049, 2009.
- BOSE, A. K. *et al.* More chemistry for less pollution: applications for process development. **Synthesis**, v. 11, p. 1578-1591, 2002.
- BOUHSSIRA, N. *et al.* Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 15, p. 5594–5597, 2006.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Relatório 2016 a - Gerência-geral de medicamentos e produtos biológicos**. 2017. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33836/2946504/1%C2%BA+Relat%C3%B3rio+Gere%20ncial+2016+-Ger%C3%Aancia+Geral+de+Medicamentos+e+Produtos+Biol%C3%B3gicos/1ec25d41-691c-46f6-a7f9-5ec8c915b7da?version=1.0>>. Acesso em: 30 dez. 2020.
- BRASIL. Conselho nacional de meio ambiente (CONAMA). **Resolução Conama 357 de 17 de março de 2005**.
- BRASIL. Conselho nacional de meio ambiente (CONAMA). **Resolução Conama 430 de 13 de maio de 2011**.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Portaria 2914 de 12 de dezembro de 2011^a**.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria de consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017.**

BUDARIN, V. L. *et al.* The potential of microwave technology for the recovery, synthesis and manufacturing of chemicals from bio-wastes. **Catal. Today**, n. 239, p. 80-89, 2015.

BUDDE, F. E. Metal finishing. **Jornal Elsevier**, v. 1, n. 34, 2010.

BURGESS, J.; PRINCE, R. H. ZINC. Inorganic & Coordination Chemistry. **Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.**, 2006.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CAMPOS, A. F. P.; FERREIRA, A. R. O.; CARDOSO, D. **Síntese e propriedades de sílicas híbridas contendo surfactantes cetiltrialquilamônio.** Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos – SP, Brasil, 2016.

CHEN, J. *et al.* High field emission enhancement of ZnO-nanorods via hydrothermal synthesis. **Solid-State Electron**, v. 52, n. 2, p. 294–298, 2008.

CHEN, C. H. *et al.* Fabrication of a white-light-emitting diode by doping gallium into zno nanowire on a p-gan substrate. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 29, p. 12422-12426, 2010.

CHEN, C. *et al.* Investigation of nano-sized ZnO particles fabricated by various synthesis routes. **J. Ceram. Process. Res.** v. 12, n. 4, p. 420–425, 2011.

CHEN, Y. C.; LO, S. L. Effects of operational conditions of microwave-assisted synthesis on morphology and photocatalytic capability of zinc oxide. **Chem. Eng. J.**, v. 170, n. 2–3, p. 411–418, 2011.

CHEN, H.; NANAYAKKARA, C. E.; GRASSIAN, V. H. Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry. **Chemical Review**, n. 112, p. 5919, 2012.

CHEN, D. *et al.* Influence of Defects on the Photocatalytic Activity of ZnO. **J. Phys. Chem. C.**, n. 118, p. 15300–153072, 2014.

CHEN, P. *et al.* Photodegradation of mefenamic acid in aqueous media: kinetics, toxicity and photolysis products. **Bull Environ Contam Toxicol.**, v. 96, n. 2, p. 203-209, 2015.

CHOU Y. H. *et al.* Ultrastrong mode confinement in zno surface plasmon nanolasers. **ACS nano**, v. 9, n. 4, p. 3978-3983, 2015.

DI MAURO, A. *et al.* Novel synthesis of zno/pmms nanocomposites for photocatalytic applications. **Scientific reports**, v. 7, p. 40895, 2017.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. **Curr. Pollution. Rep.**, v. 1, p. 167-176, 2015.

DJURISIC, A. B. *et al.* Hydrothermal synthesis of nanostructures. **Recent Patents Nanotechnol.**, v. 1, n. 2, p. 121–128, 2007.

DJURIIĆ, A. B.; NG, A. M. C.; CHEN, X. Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. **Progress in Quantum Electronics**, v. 34, n. 4, p. 191-259, 2010.

DU, X.; *et al.* ZnO film thickness effect on surface acoustic wave modes and acoustic streaming. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 9, p. 094105, 2008.

ESCOBEDO-MORALES, A. *et al.* Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. **Heliyon**, v. 5, n. 4, p. e01505, abr. 2019.

GALVIS, E. A. S. *et al.* Sonochemical degradation of the pharmaceutical fluoxetine: Effect of parameters, organic and inorganic additives and combination with a biological system. **Science of the Total Environment**, v. 524 – 525, p. 354 – 360, 2015.

GIGUERE, R. J. *et al.* Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. **Tetrahedron Lett.**, v. 27, n. 41, p. 4945 e 4948, 1986.

GRABICOVA, K. *et al.* Presence of pharmaceuticals in benthic fauna living in a small stream affected by effluent from a municipal sewage treatment plant. **Water Research**, v. 72, p. 145–153, 2015.

GOMES, M. de A. *et al.* Comparative study of structural and optical properties of ZnO nanostructures prepared by three different aqueous solution methods. **Mater. Chem. Phys.**, v. 142, n. 1, p. 325–332, 2013.

HADIS, M.; ÜMIT, Ö. Zinc oxide: Fundamentals, materials and device Technology. **Chemical Review**, n. 67, p. 819, 2009.

HAHN, Y. B. Zinc oxide nanostructures and their applications. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 9, p. 1797-1813, 2011.

HERNANDEZ, J. M. C.; ROSALES, B. S.; LASA, H. The photochemical thermodynamic efficiency factor (PTEF) in photocatalytic reactors for air treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 891–901, 2010.

HOLDER, C. F.; SCHAAK, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. **ACS Nano**, v. 13, n. 7, p. 7359–7365, jul. 2019.

HORIKOSHI, E. I. *et al.* Controle do tamanho de partícula de ZnO nanométrico pela ação da Céria. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, n. 14., 2000, São Pedro-SP. **Anais [...]**. São Pedro-SP: [s. n.], 2000.

- HUANG, J.; *et al.* Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology. **Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol.**; v. 150 n. 3, p. 187–193, 2008.
- HUERTA, B.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. Pharmaceuticals in biota in the aquatic environment: analytical methods and environmental implications. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 404, p. 2611-2624, 2012.
- JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. New insights into the role of native point defects in ZnO. **Journal of Crystal Growth**, v. 287, n. 1, p. 58-65, 2006.
- JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Native point defects in ZnO. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 76, n. 16, 2007.
- JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Rep Prog Phy.**, n. 72, p. 12530-12650, 2009.
- JANKUNAITE, D. *et al.* Removal of diclofenac, ketoprofen, and carbamazepine from simulated drinking water by advanced oxidation in a model reactor. **Water Air Soil Pollut**, p. 228-353, 2017.
- JARDIM, W. F.; TEIXEIRA, C. P. A. B. **CADERNO TEMÁTICO: Processos Oxidativos Avançados, Conceitos teóricos.** Campinas: Unicamp, 2004.
- KHOKHRA, R. *et al.* Visible and uv photodetection in zno nanostructured thin films via simple tuning of solution method. **Scientific reports**, v. 7, n. 1, p. 15032, 2017.
- KIANI, G.; NOURIZAD, A.; NOSRATI, R. Application of microwave-assisted synthesized leaf-like ZnO nanosheets as the ethanol sensor. **Sci. Iran.** v. 26, n. 6, p. 3889 e 3895, 2019.
- KNUPFER, M. Exciton binding energies in organic semiconductors. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 77, n. 5, p. 623-626, 2003.
- KO, Y. H. *et al.*, Pdms-based triboelectric and transparent nanogenerators with zno nanorod arrays. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 9, p. 6631-6637, 2014.
- KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc oxide—from synthesis to application: A review. **Materials**, v. 7, n. 4, p. 2833–2881, 2014.
- KREMSNER, J. M.; STADLER, A.; KAPPE, C. O. The scale-up of microwave-assisted organic synthesis. In: **Microwave Methods in Organic Synthesis.** Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. p. 233; 278.
- KUBELKA, P.; MUNK-AUSSIG, F. Ein beitrage zur optik der farbanstriche. **Zeitschreift fur Technische Physic**, v. 12, p. 593-601, 1931.
- KUMAR, S.; SAHARE, P. D. Observation of band gap and surface defects of ZnO nanoparticles synthesized via hydrothermal route at different reaction temperature. **Opt. Commun.**, v. 285, n. 24, p. 5210–5216, 2012.

- KUMAR, A. *et al.* Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review. **Jornal Elsevier: Materials Today Nano**, p. 11-79, 2020.
- KUSVURAN, E. *et al.* Photocatalytic degradation kinetics of di- and tri-substituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO₂/uv. **Applied catalysis b: envir.**, v. 58, n. 3-4, p. 211-216, 2005.
- LARHED, M.; MOBERG, C.; HALLBERG, A. Microwaveaccelerated homogeneous catalysis in organic chemistry. **Acc. Chem. Res.** v. 35, p. 9, p. 717–727, 2002.
- LAURENTI, M.; VERNA, A.; CHIOLERIO A. Evidence of negative capacitance in piezoelectric zno thin films sputtered on interdigital electrodes. **ACS applied materials & interfaces.** v. 7, n. 44, p. 24470-24479, 2015.
- LEADBEATER, N.; ONDRUSCHKA, B. Ionic liquids and their heating behaviour during microwave irradiation: a state of the art report and challenge to assessment. **Green Chem.**, v. 5, n. 3, p. 296; 299, 2003.
- LHOMME, L. *et al.* Applied Catalyses B. **Jornal Elsevier**, p. 61 - 227, 2005.
- LI, W. J. *et al.* Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. **J. Cryst. Growth**, v. 203, n. 1, p. 186 – 196, 1999.
- LIDSTROM, P. *et al.* Tetrahedron. **ScienceDirect**, v. 57, n. 45, p. 9225–9283, 2001.
- LY, Y. *et al.* The surface oxygen vacancy induced visible activity and enhanced UV activity of a ZnO^{1-x} photocatalyst. **Catal. Sci. Technol.** n. 3, p. 3136–3146, 2013.
- LU, C. S. *et al.* Dyes and Pigments. **Jornal Elsevier**, n. 76, p. 706, 2008.
- MARAGLIANO, C. *et al.* Quantifying charge carrier concentration in zno thin films by scanning kelvin probe microscopy. **Scientific reports**, v. 4, p. 4203, 2014.
- MAJITHIA, R.; SPEICH, J.; MEISSNER, K. E. Mechanism of generation of ZnO microstructures by microwaveassisted hydrothermal approach. **Materials**, v. 6, n. 6, p. 2497–2507, 2013.
- MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. de. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Quim. Nova**, n. 33, p. 810–815, 2010.
- MCBRIDE, R. A.; KELLY, J. M.; MCCORMACK, D. E. Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts. **J. Mater. Chem.** v. 13, n. 5, p. 1196–1201, 2003.
- MILLS, A.; LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **J. Photochem. Photobiol. A**, v. 108, n. 1, p. 1–35, 1997.

MOHAMED, R. M.; MCKINNEY, D. L. SIGMUND, W. M. Enhanced nanocatalysts. **Mat. Scien. Engin.**, v. 73, n. 1, p. 1–13, 2012.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. Zinc Oxide: Fundamentals. **Materials and Device Technology**. Wiley - VCH, 2009.

MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 185–186, p. 1-22, 2012.

MOREIRA, A. J. *et al.* Fotodegradação do Prozac® mediada por nanopartículas de TiO₂ dopadas com Mn: Avaliação de subprodutos e proposta de mecanismo. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, 2020.

MOREIRA, A. J. *et al.* The process of atrazine degradation, its mechanism, and the formation of metabolites using UV and UV/MW photolysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v. n. 347, p. 160–167, 2017.

MOREIRA, A. J. **Explorando diferentes energias em processos fotolíticos e fotocatalíticos visando à degradação de fármacos**. 2019. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2019.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. **WILEY-VCH Verlag**, 2009, 488 p.

MUÑOZ, M. M., **Estudo dos mecanismos de formação de estruturas de ZnO com diferente morfologia e a sua influência na eficiência da atividade fotocatalítica sobre moléculas orgânicas**. 2018. 174 f. Tese (Doutorado - Doutorado em Física) - Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

NAIN, S.; SINGH, R.; RAVICHANDRAN, S. Importance of microwave heating in organic synthesis. **Adv. J. Chem.** v. 2, n. 2, p. 94; 183, 2019.

ÖZGÜR, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 30-41, 2005.

PACHECO, V. Y. **Influência da temperatura de da pressão de tratamento térmico na fotoluminescência de ZnO**. 2019. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.

PARK, S. E. *et al.* Supramolecular interactions and morphology control in microwave synthesis of nanoporous materials. **Catal. Surv. Asia**, v. 8, n. 2, p. 91; 110, 2004.

PENGLI, Z. *et al.* Microwave-Assisted Synthesis of Various ZnO Hierarchical Nanostructures: Effects of Heating Parameters of Microwave Oven. **Key Laboratory for Special Functional Materials**, 2008.

PIMENTEL, A. *et al.* Effect of solvents on ZnO nanostructures synthesized by solvothermal method assisted by microwave radiation: a photocatalytic study. **J. Mater. Sci.**, v. 50, n. 17, 2015.

RAMMOHAN, G.; NADAGOUDA, M. N. Green Photocatalysis for degradation of organic contaminants: A Review. **Cur. Org Chem.**, v. 17, n. 20, p. 2338-2348, 2013.

REMYA, N.; LIN, J. G. Current status of microwave application in wastewater treatment — A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 797-813, 2011.

REN, Y. *et al.* Facile synthesis, photoluminescence properties and microwave absorption enhancement of porous and hollow ZnO spheres. **Powder Technol.** n. 281, p. 20–27, 2015.

ROSANA, M. R. *et al.* On the rational design of microwave-actuated organic reactions. **Chem. Sci.** v. 3, n. 4, p. 1240; 1244, 2012.

SAN, X. *et al.* Catalyst-free growth of one-dimensional ZnO nanostructures on SiO₂ substrate and in situ investigation of their H₂ sensing properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 73-78, 2015.

SANT'ANA, R. O. **Explorando diferentes energias em processos fotolíticos e fotocatalíticos visando à degradação de fármacos.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2016.

SCHANCHE, J. S. Microwave synthesis solutions from personal chemistry. **Mol. Divers.**, v. 7, n. 2 e 4, p. 293; 300, 2003.

SCHMIDT-MENDE, L.; MACMANUS-DRISCOLL, J. L. ZnO - nanostructures, defects, and devices. **Materials Today**, v. 10, n. 5, p. 40-48, 2007.

SHEN, L. Q. *et al.* Rapid biomimetic degradation in water of the persistent drug sertraline by TAML catalysts and hydrogen peroxide. **Environ. Sci. Technol.**, v. 45, p. 7882–7887, 2011.

SILVA, W. L. *et al.* Photocatalytic degradation of drugs by supported titania-based catalysts produced from petrochemical plant residue. **Powder Technology**, v. 279, p. 166-172, 2015.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. Solid State Chemistry: an Introduction. **Taylor & Francis Group**, p. 01–10, 2005.

SRIVASTAVA, V.; GUSAIN, D.; SHARMA, Y. C. Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO). **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 9803-9808, 2013.

SON, D. Y. *et al.* Efficient perovskite solar cell based on ZnO nanorods: an effective charge collection system. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 30, p. 16567-16573, 2014.

STONE-ELANDER, S.; ELANDER, N. Microwave applications in radiolabelling with short-lived positron-emitting radionuclides. **J. Labelled Compd. Radiopharmaceuticals**, v. 45, n. 9, p. 715–746, 2002.

STURM, J. S. G. *et al.* On the parametric sensitivity of heat generation by resonant microwave fields in process fluids. **Int. J. Heat Mass Tran.**, v. 57, n. 1, p. 375; 388, 2013.

SUTTISAWAT, Y. *et al.* Microwave effect in the dehydrogenation of tetralin and decalin with a fixed-bed reactor. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 37, n. 4, p. 3242–3250, 2012.

SUCHANEK, W. L. Systematic study of hydrothermal crystallization of zinc oxide (ZnO) nano-sized powders with superior UV attenuation. **J. Crystal Growth**, v. 312, p. 100-108, 2009.

TAGANTSEV, A. K. *et al.* Ferroelectric materials for microwave tunable applications. **J. Electroceram**, v. 11, n. 1; 2, p. 5; 66, 2003.

TARIQ, M. A. *et al.* Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor. **Dyes and pigments**, v. 76, n. 2, p. 358-365, 2008.

TIAN, S. *et al.* Solution-processed gas sensors based on ZnO nanorods array with an exposed (0001) facet for enhanced gassensing properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 19, p. 10586-10591, 2012.

TOMPSETT, G. A.; WILLIAM, W. C.; YNGVESSON, K. S. Microwave synthesis of nanoporous materials. **Chem Phys Chem: Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.** v. 7, n. 2, p. 296; 319, 2006.

TOPALOV, A. *et al.* Photochem. **Photobiol. A**, n. 160, p. 195, 2003.

TSUJI, M. Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution. **Chem. – A Eur. J.**, v. 11, n. 2, p. 440–452, 2005.

ULLATTIL, S. G. *et al.* Self-Doped ZnO Microrods - High Temperature Stable Oxygen Deficient Platforms for Solar Photocatalysis. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 55, p. 6413–6421, 2016.

WAHAB, R. *et al.* The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures. **Appl. Surf. Sci.**, v. 255, n. 9, p. 4891–4896, 2009.

WANG, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials Today**, v. 7, n. 6, p. 26-33, 2004.

WANG, Z. Y. *et al.* Journal of Physical Chemistry, n. 113, p. 4612, 2009.

WANG, M. *et al.* From Zn(OH)₂ to ZnO: A study on the mechanism of phase transformation. **Cryst. Eng. Comm.**, v. 13, n. 20, p. 6024–6026, 2011.

WANG, Y. *et al.* A simple hydrothermal synthesis of flower-like ZnO microspheres and their improved photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 180, p. 55-58, 2016.

XIE, J. *et al.* Morphology control of ZnO particles via aqueous solution route at low temperature. **Mater. Chem. Phys.** v. 114, n. 2, p. 943–947, 2009.

ZHANG, X. *et al.* Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. **Scientific reports**, v. 4, p. 4596, 2014.

ZHANG, M. L. *et al.* High efficiency solar cell based on ZnO nanowire array prepared by different growth methods. **RSC Advances**, v. 4, n. 21, p. 10462-10466, 2014.

ZHU, P. *et al.* Microwaveassisted synthesis of various ZnO hierarchical nanostructures: Effects of heating parameters of microwave oven. **Cryst. Growth Des.** v. 8, n. 9, p. 3148–3153, 2008.

YU, Y.; ZHOU, D.; WU, F. Mechanism and products of the photolysis of hexabromocyclododecane in acetonitrile–water solutions under a UV-C lamp. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 892–899, 2015.

ZOU, C. W. *et al.* Theoretical Study of Water Adsorption and Decomposition on Low-Index Spinel ZnGa₂O₄ Surfaces: Correlation between Surface Structure and Photocatalytic Properties. **A. Langmuir**, n. 26, p. 11615, 2010.

ZOU, T. *et al.* Alloys and Comp. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 552, p. 504, 2013.