



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

FELIPE DE ANDRADE OLIVEIRA SILVA

Obtenção de pigmentos brancos nanoestruturados de ZnO com diferentes morfologias

Cabo de Santo Agostinho - PE

2022

FELIPE DE ANDRADE OLIVEIRA SILVA

Obtenção de pigmentos brancos nanoestruturados de ZnO com diferentes morfologias

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

Área de concentração: Materiais

Orientador: Prof. Dr. Vinícius Dantas de Araújo

Cabo De Santo Agostinho - PE

2022

FICHA CATALOGRÁFICA

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586o Silva, Felipe de Andrade Oliveira
Obtenção de pigmentos brancos nanoestruturados de ZnO com diferentes morfologias / Felipe de Andrade Oliveira
Silva. - 2022.
69 f.

Orientador: Vinicius Dantas de Araujo.
Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, 2022.

1. ZnO. 2. Síntese Química. 3. Pigmentos. 4. Nanomateriais. I. Araujo, Vinicius Dantas de, orient. II. Título

CDD 621

FELIPE DE ANDRADE OLIVEIRA SILVA

Obtenção de pigmentos brancos nanoestruturados de ZnO com diferentes morfologias

Dissertação apresentada à Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

APROVADA EM: 17/10/2022

Banca examinadora

Prof. Dr. Vinícius Dantas de Araújo – UFRPE
Orientador

Prof. Dr. Waldir Avansi Junior – UFSCar
Membro Externo

Prof. Dr. Ramon Raduel Pena Garcia – UFRPE
Membro Interno

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Rivaldo Antônio e Maria Inês. Cada bolo vendido, cada cotação feita, cada noite de trabalho de vocês me fez chegar aqui.

AGRADECIMENTOS

Sem sombra de dúvidas realizar o mestrado durante a pandemia do COVID-19 foi um grande desafio para mim. Este ciclo foi particularmente desafiador e se eu consegui chegar até aqui é por ter pessoas incríveis ao meu lado, a quem devo agradecimento.

Primeiramente agradeço aos meus pais Rivaldo Antônio e Maria Inês e minha irmã Aline, minha base inexpugnável, sem a qual eu nunca conseguiria atravessar esses tempos difíceis, obrigado pelo amor e confiança de vocês. Agradeço também às minhas tias, tios, primas e primos, que em vários momentos nesses dois anos me incentivaram a me manter firme. E é claro, agradeço à minha companheira Isabella Benigno, cujo amor e lealdade foram meu porto seguro incontáveis vezes nesses dois anos, obrigado por me ajudar a ser melhor. Agradeço também à minha psicóloga Camila Oliveira que me acompanhou nesse processo turbulento, sempre me ajudando a arrumar a bagunça. Um agradecimento especial à Cristina, profissional do CVV que me acolheu em um momento delicado.

Dentro da universidade agradeço primeiramente ao meu orientador, Prof. Vinicius Dantas, pela confiança e apoio ao longo do projeto, além de todos os ensinamentos, e ao meu colega, agora mestre em Engenharia Física Leonardo Félix, por toda ajuda, apoio, companhia e conversas, estes dois enxergaram em mim o potencial que muitas vezes eu mesmo não vejo. Agradeço a todos os professores e colegas que me acompanharam nesse processo, entre eles destaco Dassaele, Aline, Alisson, José Henrique, Karolline, Monaíra, Markus e Samara foi um prazer dividir essa etapa da vida com vocês.

A FACEPE pelo apoio financeiro, sem o qual minha permanência neste projeto seria impraticável. (Proc.: IBPG-0117-3.03/20)

Por último agradeço à todos os professores que tive em minha vida, cada um que dedicou seu tempo e intelecto para me auxiliar em meu aprendizado e crescimento, obrigado por manterem acesa a chama.

RESUMO

Desde as últimas décadas, o óxido de zinco (ZnO) desperta grande interesse da indústria e comunidade científica devido às aplicações nas áreas fotônica e óptica, na qual, observa-se seu relevante uso como pigmento branco. Também, pelas propriedades que apresenta no estudo e obtenção de nanopartículas como largo gap de energia, ampla faixa de absorção de radiação, atividade antimicrobiana e antifúngica por gerar espécies reativas do oxigênio, dentre outras. Motivado por este contexto, no presente trabalho foi realizada a síntese de partículas nanostruturadas de ZnO com diferentes morfologias e sua aplicação como pigmento foi avaliada pela sua dispersão em matrizes poliméricas. As sínteses foram realizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, a uma temperatura de 120 °C durante 32 minutos, em solução alcalina com diferentes concentrações de NaOH. A variação da alcalinidade da síntese resultou em variações na morfologia das amostras obtidas e mecanismos de formação foram propostos para explicar a formação dessas morfologias. As partículas em formato de pó foram caracterizadas morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV), estruturalmente por difração de raios X (DRX) e pelo método de Williamson-Hall (W-H) e espectroscopia de reflectância difusa (DRS). As análises mostraram que as partículas são formadas de ZnO monofásico, possuem excelentes propriedades ópticas e sua aplicação em matrizes poliméricas demonstrou seu potencial para uso como pigmento.

Palavras-chave: óxido de zinco; síntese química; pigmentos; nanomateriais.

ABSTRACT

Since the last decades, zinc oxide (ZnO) has aroused great interest in the industry and scientific community due to applications in the photonics and optics areas, in which its relevant use as a white pigment is observed. Also, for the properties that it presents in the study and obtaining of nanoparticles such as wide energy gap, wide range of radiation absorption, antimicrobial and antifungal activity for generating reactive oxygen species, among others. Motivated by this context, in this work, the synthesis of nanostructured ZnO particles with different morphologies was performed and its application as pigment was evaluated by its dispersion in polymeric matrices. The synthesis was performed by the microwave-assisted hydrothermal method, at a temperature of 120 °C for 32 minutes, in an alkaline solution with different concentrations of NaOH (3M, 5M, 7M, 10M and 12M). Morphological variation was obtained by varying the alkalinity of the precursor solution and formation mechanisms for the different morphologies were proposed. The powder particles were morphologically characterized by scanning electron microscopy (SEM), structurally by X-ray diffraction (XRD) and the Williamson-Hall method (W-H) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS)

Keywords: zinc oxide, chemical synthesis, pigments, nanomaterials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos materiais corantes	17
Figura 2 - Partículas primárias, aglomerados e agregados	19
Figura 3 - Representação de cores no espaço CIE L*a*b*	21
Figura 4 - Estruturas cristalinas do ZnO.....	22
Figura 5 - Esquema do processo hidrotérmico: (a) convencional e (b) micro-ondas.....	26
Figura 6 - Esquema de síntese das partículas nanoestruturadas de ZnO obtidas com diferentes concentrações de NaOH, através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas	29
Figura 7 - Esquema de preparação das dispersões poliméricas de ZnO-XM.....	30
Figura 8 - Difractogramas de raios X das amostras de ZnO obtidas com diferentes concentrações de NaOH	35
Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura para amostras de ZnO obtidas a partir de soluções NaOH com diferentes concentrações.....	37
Figura 10 - Tamanho de cristalito calculado pelo método de W-H.....	40
Figura 11 - Tensão estrutural calculada a partir do método de W-H.	40
Figura 12 - Relação entre D[001] e D[100].....	41
Figura 13 – Diagrama de formação da amostra ZnO-3M, sintetizada a partir de uma amostra de NaOH a 3M.	45
Figura 14 - Diagrama de formação da amostra ZnO-5M, sintetizada a partir de uma solução de NaOH a 5M.....	46
Figura 15 - Diagrama de formação da amostra ZnO-7M, sintetizada a partir da solução de NaOH a 7M.....	47
Figura 16 - Diagrama de formação da amostra ZnO-10M, sintetizada a partir da solução de NaOH a 10M.....	48
Figura 17 - Diagrama de formação da amostra ZnO-12M, sintetizada a partir da solução de NaOH a 12M.....	49
Figura 18 - Espectros de reflectância difusa para amostras de ZnO obtidas com diferentes concentrações de NaOH.....	51
Figura 19 - Gráficos de Tauc para transição permitida direta das amostras de ZnO obtidas com diferentes concentrações de NaOH	54

Figura 20 - Coordenadas CIE L*a*b* dos pós de ZnO.....	55
Figura 21 - Fotografia dos pós de ZnO antes e depois da incorporação em matriz polimérica	56
Figura 22 - Espectros de reflectância difusa para os pigmentos de ZnO antes e depois da incorporação em matrizes poliméricas	58
Figura 23 - Coordenadas CIE L*a*b* dos filmes de PVA incorporados com pigmentos de ZnO obtidos por método hidrotérmico assistido por microondas.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores médios de comprimento e largura das partículas de ZnO	36
Tabela 2 -Tamanho de cristalito calculado por meio da equação de Scherrer	39
Tabela 3 - Resultados obtidos por meio das equações de Williamson-Hall.....	39
Tabela 4 - Coordenadas colorimétricas (L^* , a^* e b^*), diferença total de cor (ΔE) e valor estimado de E_g direto das amostras de ZnO obtidas com diferentes molaridades de NaOH.....	55
Tabela 5 - Coordenadas colorimétricas (L^* , a^* e b^*) e diferença total de cor (ΔE) para amostras de ZnO incorporadas em matrizes poliméricas. ΔE calculado em relação à matriz polimérica sem pigmentos.....	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	Revisão da literatura	16
2.1	Pigmentos	16
2.2	Medidas de cor	19
2.3	ZnO	21
2.4	Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas	23
3	OBJETIVOS	27
3.1	Geral	27
3.2	Específicos	27
4	METODOLOGIA	28
4.1	Preparação das amostras	28
4.1.1	Síntese de partículas nanoestruturadas de ZnO	28
4.1.2	Preparação das dispersões poliméricas	29
4.2	Caracterização física das partículas de ZnO	30
4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	30
4.2.2	Difração de raios X (DRX)	30
4.2.3	Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível (DRS) e Coordenadas colorimétricas	31
4.3	Equações de Williamson-Hall	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	Difração de raios X (DRX)	35
5.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	35
5.3	Williamson-Hall	38
5.4	Crescimento de nanopartículas e evolução morfológica	42
5.4.1	Amostras sintetizadas com solução a 3M e 5M	44

5.4.2 Amostras sintetizadas com solução a 7M, 10M e 12M	46
5.5 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e coordenadas colorimétricas .	49
5.6 Partículas dispersas em matriz polimérica	56
6 CONCLUSÃO.....	60
7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados despertam grande interesse devido à suas propriedades únicas e impactos evidentes na tecnologia, responsáveis por avanços em diversos setores industriais. Muitas das propriedades destes materiais estão relacionadas ao seu tamanho e formato, o que causa uma forte motivação na busca por meio de controlar estes parâmetros. O crescimento de um cristal é fundamentalmente influenciado pelo controle termodinâmico de seu processo de formação, que determina a estrutura, o formato e a morfologia final das partículas (ANDREASSEN; LEWIS, 2017; FU et al., 2022; LIU et al., 2020; PENN; SOLTIS, 2014; ZHANG et al., 2014).

O ZnO é um material amplamente utilizado na indústria como pigmento branco e é um dos materiais mais amplamente estudados para obtenção de nanopartículas, nas últimas décadas o interesse da comunidade científica sobre nanopartículas de ZnO cresceu significativamente devido seu vasto leque de propriedades: seu largo gap de energia (cerca de 3,37 eV) e sua ampla faixa de absorção de radiação o tornam muito relevante para aplicações em fotônica e ótica; sua alta capacidade de absorver radiação ultravioleta o faz ser muito utilizado em protetores solares (LU et al., 2015; SIRELKHATIM et al., 2015); as características fotoquímicas as nanopartículas de ZnO possuem grande relevância antimicrobiana e antifúngica devido a geração de espécies reativas do oxigênio como peróxido (O_2^{-2}), radicais hidroxila (OH^{\cdot}) peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de radiação solar, que causam o rompimento das paredes celulares (SIRELKHATIM et al., 2015), Padmavathy e Vijayaraghavan (2008) demonstraram por meio um estudo *in-vitro* que as propriedades bactericidas de nanopartículas de ZnO estão diretamente relacionadas com o tamanho das nanopartículas, uma vez que partículas maiores apresentam uma maior área superficial específica e tendem a serem mais reativas. Apesar de suas propriedades bactericidas existem estudos demonstrando a biocompatibilidade do ZnO: Colon, Ward e Webster (2006) demonstraram que a presença de nanopartículas de ZnO reduz a formação de biofilmes de bactérias na superfície de implantes ortopédicos, o que favorece a adesão células ósseas e a deposição mineral necessária para o sucesso da operação.

Neste trabalho partículas de ZnO com diferentes morfologias foram sintetizadas por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Essas partículas foram caracterizadas estruturalmente pela técnica de difração de raios X (DRX); o tamanho de cristalito e a tensão da rede foram calculados pelo método de Williamson-Hall (W-H); Sua microestrutura foi estudada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e suas

propriedades ópticas foram investigadas por meio da técnica de espectroscopia de reflectância difusa (DRS). As coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^* foram obtidas utilizando o método CIE- $L^*a^*b^*$, no intervalo de 400 a 700 nm.

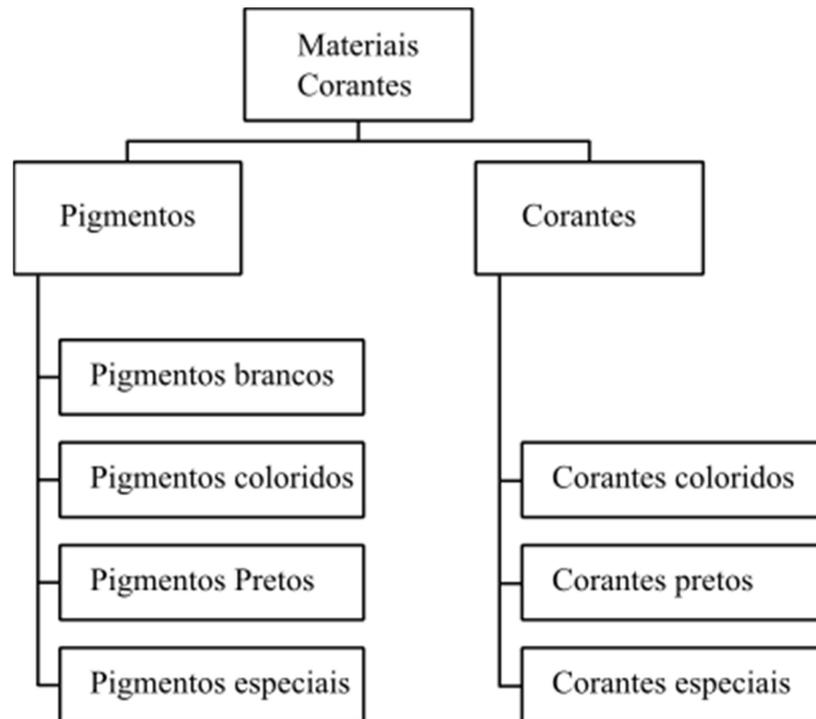
A fim de averiguar a influência na morfologia das partículas no seu uso como pigmentos, as partículas de ZnO foram dispersas em matriz polimérica de álcool polivinílico (PVA).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Pigmentos

A palavra pigmento vem do latim "*pigmentum*" e era originalmente utilizada pra se referir à cor de uma substância. Posteriormente o termo também foi utilizado para se referir a extratos vegetais e animais, especialmente aqueles utilizados no tingimento de fibras têxteis (BUXBAUM, 2005; PFAFF, 2017). Atualmente qualquer material utilizado devido a sua capacidade colorante pode ser incluído no termo geral de "material corante" que podem ser divididos em pigmentos e corantes, como visto na a Figura 1, que contém um esquema de classificação dos materiais corantes.

Figura 1 - Classificação dos materiais corantes



Fonte: Adaptado de Pfaff, 2017

Segundo Buxbaum (2005) o significado atual da palavra pigmento surgiu no século XX, atualmente define-se pigmentos como particulados sólidos que são dispersos em um meio de aplicação (tintas, polímeros, maquiagens, revestimentos, cerâmicas, esmaltes, etc.), sendo praticamente insolúveis no meio de aplicação e conferindo a ele as principais propriedades do revestimento (opacidade, cor e propriedades anticorrosivas). Segundo Sarkodie et al. (2019), mesmo que um corante e um pigmento tenham a mesma estrutura e o mesmo princípio causador de cor, a principal diferença entre eles se dá pela solubilidade total dos corantes em seu meio de aplicação. Pigmentos são diferenciados de acordo com a sua origem (natural ou sintética), suas composições químicas e a respeito das suas propriedades ópticas, magnéticas, anticorrosivas, etc. (PFAFF, 2017).

Pigmentos inorgânicos brancos são aplicados em praticamente todos os sistemas em que se faz uso de pigmentos, como característica principal possuem a baixa absorção da luz visível, resultando em uma dispersão não seletiva, por isso podem ser aplicados para clarear superfícies, mas também são misturados com outros pigmentos coloridos para ressaltar sua coloração. Atualmente o pigmento branco mais utilizado é o dióxido de titânio (TiO_2) nas suas fases rutilo e anatase, devido aos seus altíssimos índices de refração (2,49 a 2,56 para anatase e 2,61 a 2,9 para o rutilo) (BUXBAUM, 2005; PFAFF, 2017). O ZnO é o segundo

pigmento branco mais utilizado, seu uso como pigmento se dá principalmente em pintura artística e em revestimentos exteriores devido à sua absorção de luz UV e propriedades antifúngicas (PADMAVATHY; VIJAYARAGHAVAN, 2008; SIRELKHATIM et al., 2015).

O tamanho e a morfologia são algumas das características mais importantes de um pigmento. O tamanho, estrutura e formato das partículas de um mesmo pigmento pode variar bastante. Em relação ao tamanho, partículas menores geralmente possuem um maior poder de cobertura e vice-versa (SARKODIE et al., 2019).

Apesar de idealmente serem formados por partículas primárias, tipicamente as partículas de um pigmento se apresentam no formato de aglomerados ou agregados, como mostra a Figura 2, aglomerados consistem em partículas primárias unidas por forças fracas, como atração eletrostática, a área superficial total de um aglomerado não é diferente da soma da área superficial das partículas primárias que o formam, podendo ser destruídos com relativa facilidade através de esforços mecânicos. Já agregados consistem em partículas primárias unidas lateralmente através de ligações químicas, de forma que a área superficial total de um agregado é menor que a soma da área superficial das partículas que o compõe. Agregados geralmente compartilham parte de sua estrutura cristalina e sua formação está diretamente relacionada ao processo de síntese e eventuais tratamentos térmicos ao qual o pigmento foi submetido (BUXBAUM, 2005; LAMBOURNE; STRIVENS, 1999; PFAFF, 2017; SARKODIE et al., 2019).

Figura 2 - Partículas primárias, aglomerados e agregados



Fonte: Adaptado de Pfaff, 2017

A dispersão do pigmento no veículo também é um parâmetro muito importante para sua aplicação pois uma dispersão apropriada garante uma maior eficiência no uso do pigmento em si. Esse processo geralmente é dividido entre a mistura do pigmento com o veículo, a dispersão do pigmento e sua estabilização na forma de partículas isoladas ou de pequenos aglomerados (LAMBOURNE; STRIVENS, 1999).

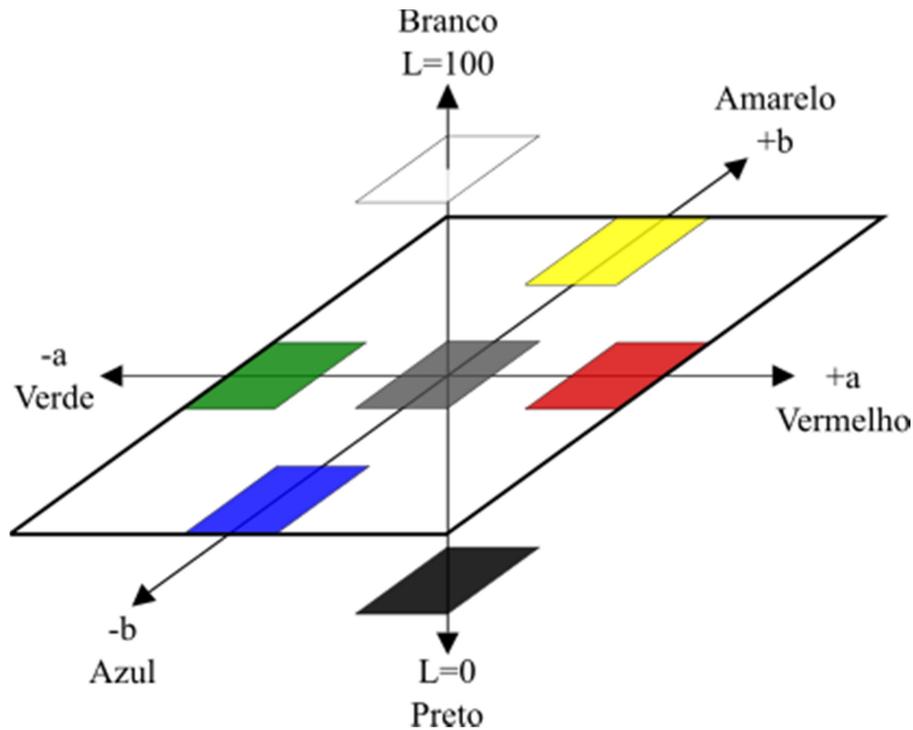
2.2 Medidas de cor

A retina humana é altamente sensível e é capaz de perceber pequenas diferenças de cor. Sob uma mesma fonte de luz, o olho examina a coloração de um objeto ao compará-lo com uma série de padrões e seus arredores. A inspeção visual de cores é falha por não produzir resultados numericamente mensuráveis, ser influenciada pelo ambiente, influência da composição da luz incidente, que pode mudar a percepção de cor de um objeto (metamerismo), a subjetividade do observador e até mesmo fatores genéticos e culturais.

O desenvolvimento de pigmentos novos e a demanda por melhor qualidade torna este método de avaliação insuficiente. Uma alternativa para isso é o uso de técnicas uniformes para medida de cor. Atualmente, medidas de cor são realizadas por com o auxílio de espectrofotômetros, onde a luz que ilumina a amostra é analisada em seus componentes de onda individuais. Para garantir a uniformidade das análises a *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) recomenda a utilização de detectores e fontes de iluminação padronizados, sendo a fonte de iluminação D65 a mais recomendada por mimetizar a luz solar (SCHANDA, 2007).

Tendo em vista as necessidades da indústria, a CIE criou um novo método capaz de avaliar as cores de maneira quantitativa com precisão e reprodutibilidade: o espaço de cor CIELab, também conhecido como CIE-L*a*b* é foi definido pela CIE em 1976. Baseado na forma que o olho humano percebe as cores, este espaço foi projetado para ser perceptivelmente uniforme, de forma que uma mudança numérica resulte em uma mudança similar na cor percebida. Esse espaço possui uma estrutura cartesiana formada por três eixos (Figura 3). Neste espaço de cor a coordenada L* indica a luminosidade, variando de 0 (preto) a 100 (branco); a coordenada a* indica a posição entre vermelho e verde, com valores positivos de a* indicando a cor vermelha e valores negativos a cor verde; e a coordenada b* indica a posição entre o amarelo e o azul, com valores positivos de b* indicando a cor amarela e valores negativos de b* indicando a cor azul.

Figura 3 - Representação de cores no espaço CIE L*a*b*



Fonte: Autor, 2022

Por se tratar de um sistema cartesiano a diferença total entre as cores no sistema CIE-L*a*b* é definida como definida como:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (1)$$

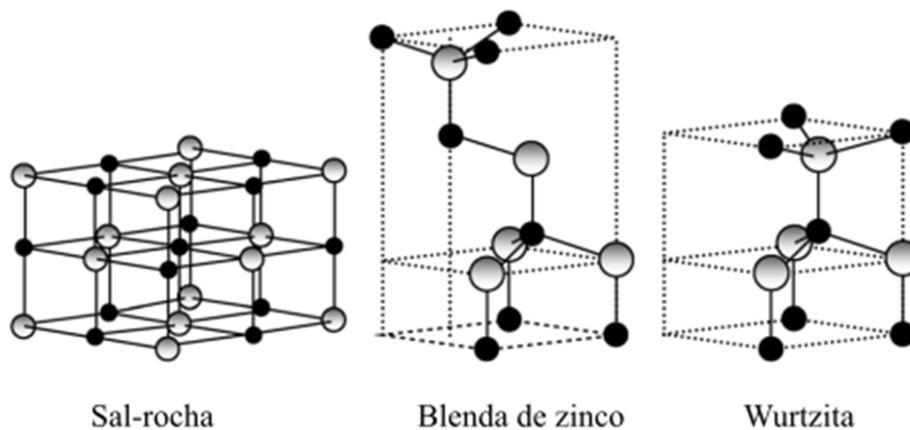
Em que ΔE é a diferença total entre as cores e ΔL^* , Δa^* e Δb^* são as diferenças entre as coordenadas de CIELab de um par de cores.

2.3 ZnO

O óxido de zinco (ZnO) é um sólido iônico que ocorre em três estruturas cristalinas distintas: sal de rocha; cúbica do tipo blenda de zinco e wurtzita, apresentadas na Figura 4. A estrutura sal-rocha apresenta uma rede cúbica simples e pode ser obtida em altas pressões; a estrutura blenda de zinco pode ser estabilizada apenas pelo crescimento sobre substratos de estrutura cúbica; a estrutura hexagonal wurtzita é a mais termodinamicamente estável em condições ambientes (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009; ÖZGÜR et al., 2005).

A estrutura hexagonal wurtzita apresenta grupo espacial (P63mc) e parâmetros de rede $a = 3,25 \text{ \AA}$ e $b = 5,12 \text{ \AA}$, onde cada átomo de zinco é tetraedricamente coordenado com quatro átomos de oxigênio (NORTON et al., 2006), dessa forma a estrutura da wurtzita consiste em planos alternados de Zn^{2+} e O^{2-} , essa estrutura dá origem a um momento de dipolo que resulta em uma polarização espontânea, o que influencia em muitas propriedades do ZnO e no crescimento dos seus cristais durante os processos de síntese (BINDU; THOMAS, 2014; VERMA et al., 2021).

Figura 4 - Estruturas cristalinas do ZnO



Fonte: Adaptado de Morkoç; Özgür, 2009.

A maior parte do seu uso industrial se dá como catalizador na produção de borrachas; na indústria cosmética como bloqueador de radiação UV; na indústria farmacêutica como bactericida e antifúngico; na indústria de tintas como pigmento e aditivo para proteção UV e na indústria cerâmica, utilizado em vidros e esmaltes cerâmicos pela sua habilidade de diminuir a expansão térmica dos vidrados, baixar o ponto de fusão, aumentar o brilho do revestimento e melhorar a resistência química (BUXBAUM, 2005; PFAFF, 2017; SARKODIE et al., 2019; WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020). Segundo Buxbaum (2005) produção industrial do óxido de zinco se dá por meio de três processos: processo direto (ou americano), processo indireto (ou francês) e rotas úmidas (wet process). O processo escolhido tem uma grande influência nas propriedades no material e sua adequação para diferentes aplicações, (MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012; WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020).

O processo direto é o processo mais antigo para obtenção industrial de ZnO, cerca de 10% do óxido de zinco produzido anualmente é obtido por este processo, que consiste na redução de materiais ricos em zinco (principalmente resíduos de outras indústrias) em altas

temperaturas (1000 – 1200 °C) em fornos rotatórios, utilizando carvão como agente redutor, em seguida os vapores de zinco e o monóxido de carbono gerados no forno são reduzidos para ZnO e CO₂ na saída do forno.

O processo indireto é responsável por mais de 80% de todo o ZnO produzido anualmente no mundo (GRAND VIEW RESEARCH, 2022). Ele consiste basicamente na evaporação do zinco metálico (a cerca de 1000 °C), cujo vapor é oxidado por combustão em condições específicas. Este método permite um maior controle das propriedades físicas e cristalográficas do óxido de zinco, que podem ser controlados por meio das condições do forno. Como matérias primas podem ser utilizados tanto zinco puro ou resíduos metálicos de outras indústrias, porém estes devem ser submetidos a processos de purificação para retirada de contaminantes como cádmio, chumbo, ferro, alumínio, entre outros.

As chamadas rotas úmidas representam uma pequena parte da produção industrial de óxido de zinco, porém este o método de fabricação com maior taxa de crescimento nos últimos anos (GRAND VIEW RESEARCH, 2022). Esse método consiste na precipitação do ZnO a partir da adição de soluções básicas a soluções de algum sal de zinco, seguido ou não da calcinação do precipitado. O produto deste tipo de síntese possuem propriedades como tamanho, área superficial específica, porosidade, morfologia e pureza diretamente relacionadas aos seus precursores e as especificidades do processo, podendo fornecer partículas de alta qualidade química e morfológica, adequadas para aplicações mais específicas como pigmentos, captação de energia solar, catálise, dispositivos eletrônicos, etc (MONDAL, 2021; MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009; SIRELKHATIM et al., 2015; WANG et al., 2017; ZHAO et al., 2020).

2.4 Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas

Existem diversos métodos de síntese não convencionais que podem ser empregados para a obtenção do ZnO: Hasnidawani et al. (2016) sintetizaram nanobastões de ZnO utilizando o método sol-gel; Labis et al. (2015) utilizaram o método deposição por laser pulsado para obter estruturas tridimensionais complexas de ZnO em substratos de Si, e observaram que a temperatura do substrato e a pressão do sistema durante a síntese são capazes de influenciar a morfologia dos filmes obtidos.

Muitos autores optam pela síntese hidrotérmica, mais simples e barata que outros métodos e que possibilita a formação de diferentes morfologias (HEZAM et al., 2021), seja pelo uso de *templates* moleculares (WANG et al., 2017), variação de temperatura (KIOMARSIPOUR; SHOJA RAZAVI, 2014) ou variação do pH (KIOMARSIPOUR et al.,

2013). Este método consiste em manter uma solução com sais de zinco a em reatores aquecidos a temperaturas entre 80 a 180°C com o uso de fornos ou resistências elétrica por várias horas para que haja a precipitação do ZnO. As principais desvantagens deste método são justamente o elevado tempo de síntese (podendo ser da ordem de dias) que eleva significativamente o gasto energético necessário para a síntese e a distribuição de calor não homogênea no interior do reator causada pelo aquecimento condutivo utilizado; o que representa uma grande barreira na escalabilidade para produções industriais (YANG; PARK, 2019; YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008).

Micro-ondas correspondem à região do espectro eletromagnético com comprimento de onda (λ) ente 1 mm e 1 m, ou seja, abrange as frequências entre 300 MHz ($\lambda = 1$ m) a 300 GHz ($\lambda = 1$ mm). Essa faixa de radiação é amplamente utilizada em aplicações comerciais e militares em telecomunicações como radares de localização por rádio, comunicação por satélite, transmissão de internet e na indústria alimentícia para aquecimento e secagem de alimentos, essa radiação também pode ser utilizada para otimizar sínteses químicas hidrotérmicas (VOLLMER, 2003; WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020).

Durante o processo a energia é transferida diretamente para o sistema. Como a radiação eletromagnética produz um campo elétrico oscilante diferentes moléculas agirão como centros absorvedores, causando o aquecimento da amostra.

As moléculas dotadas de dipolos permanente (como a água e outros solventes polares) sofrerão movimentos de rotação enquanto seus dipolos tentam se alinhar ao campo elétrico variante, convertendo a energia eletromagnética em energia cinética e em atrito entre as moléculas, isso significa que a energia será distribuída ao longo de todo o solvente de maneira homogênea. De maneira similar os íons presentes no sistema irão se mover na direção do campo elétrico. A colisão desses íons com seus arredores causa um aquecimento que será mais intenso de acordo com a concentração e mobilidade destes íons (WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020). É importante notar que o aquecimento gerado pela absorção de micro-ondas pelos íons da solução possuem um efeito maior na geração de calor do que o alinhamento dos dipolos permanentes do solvente, o que tem consequências significativa na síntese por micro-ondas (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010).

O aquecimento seletivo de espécimes absorventes talvez seja o efeito mais importante do uso de micro-ondas em sínteses químicas. Esse fenômeno gera um aquecimento macroscópico muito mais rápido e homogêneo se comparado aos métodos tradicionais, porém em uma escala molecular há a geração de pontos de superaquecimento, que causam grande

incremento na cinética reacional, podendo chegar a várias ordens de magnitude (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010; CONNER; TOMPSETT, 2008).

A taxa de aquecimento é determinada por diferentes parâmetros: a constante dielétrica (ϵ') que representa a capacidade de ser polarizado por um campo elétrico e a perda dielétrica (ϵ''), que indica o quanto da radiação eletromagnética é convertida em calor. A partir destes dois parâmetros podemos definir a $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010), também conhecida como fator de perda, ela representa a capacidade de um material em converter energia eletromagnética em calor para uma dada frequência. Adicionalmente existe o tempo de relaxação, uma medida do quão rapidamente a molécula consegue converter a energia eletromagnética em calor. A água, apesar de possuir constante de perda relativamente baixa ($\tan\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 0,123$), possui um tempo de relaxação extremamente baixo, o que significa que a energia é convertida em calor tão rapidamente quanto é absorvida (HUANG; RICHERT, 2008), isso significa que este solvente pode ser eficientemente aquecido por meio de micro-ondas, mas que seu aquecimento não será eficiente quando irradiado com altas potências.

Para que o aquecimento uniforme do meio seja atingido é essencial que o autoclave seja fabricado em um material transparente a micro-ondas, geralmente o politetrafluoretileno (PTFE) é escolhido devido à sua transparência à radiação de micro-ondas, estabilidade química, baixa condutividade térmica e elevada resistência mecânica. O sistema fechado e aquecido pela radiação até a ebulição do solvente causa um aumento na temperatura até que um equilíbrio térmico seja alcançado, propiciando a formação dos compostos e o crescimento das partículas (MOHAMMADI et al., 2018; YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008)

Tendo em vista o grande incremento na cinética reacional e o aquecimento homogêneo do meio, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas se torna muito interessante tanto do ponto de vista econômico quanto científico.

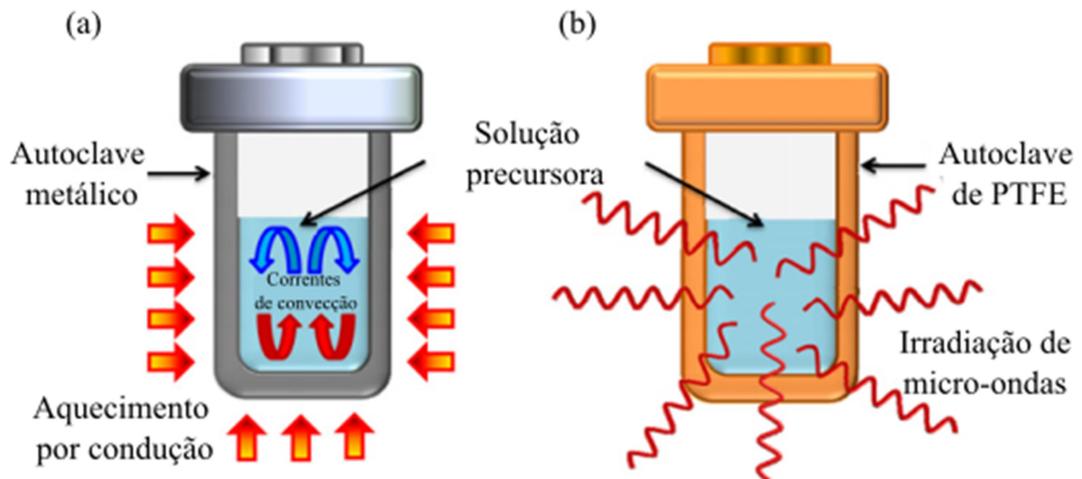
A Figura 5 apresenta um esquema que ilustra os dois processos de síntese hidrotérmica. Dadas as diferenças entre os dois métodos, podemos destacar algumas vantagens advindas do aquecimento por micro-ondas:

- Alta taxa de aquecimento com aquecimento uniforme;
- Aquecimento seletivo de espécimes inicia a reação mais rapidamente;
- Tempo de síntese reduzido drasticamente;
- Grande controle dos parâmetros de síntese e maior reprodutibilidade;
- Aumento no rendimento;

- Economia de energia;
- Nenhum contato entre a fonte de aquecimento e o meio reacional.

(BILECKA; NIEDERBERGER, 2010; CONNER; TOMPSETT, 2008; HUANG; RICHERT, 2008; LI et al., 2013; WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020; YANG; PARK, 2019).

Figura 5 - Esquema do processo hidrotérmico: (a) convencional e (b) micro-ondas



Fonte: Adaptado de Li et al, 2013

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas se destaca por ser muito mais rápido que técnicas tradicionais, por não necessitar do uso de solventes ou substâncias nocivas ao meio ambiente e possibilitar a formação de diversas morfologias. Na literatura podemos encontrar diversos trabalhos sobre a síntese do ZnO em suas diferentes estruturas e apresentando diversas morfologias como estrelas, bastões, discos, placas, esferas, flores, prismas e outros (JIANZHONG et al., 2013; OU et al., 2016; THONGTEM; PHURUANGRAT; THONGTEM, 2010; WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020).

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese de partículas nanoestruturadas de ZnO com diferentes morfologias através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, sua caracterização por diferentes métodos na intenção de que possa ser aplicado como pigmento branco em matrizes poliméricas.

3.2 Específicos

- Sintetizar nanopartículas de ZnO através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas com variações sistemáticas no pH da solução inicial e investigar a influência desta variação na formação das nanopartículas e nas morfologias obtidas;
- Realizar avaliação morfológica, estrutural e óptica das nanopartículas;
- Averiguar a influência da morfologia na eficiência da pigmentação de matrizes poliméricas.

4 METODOLOGIA

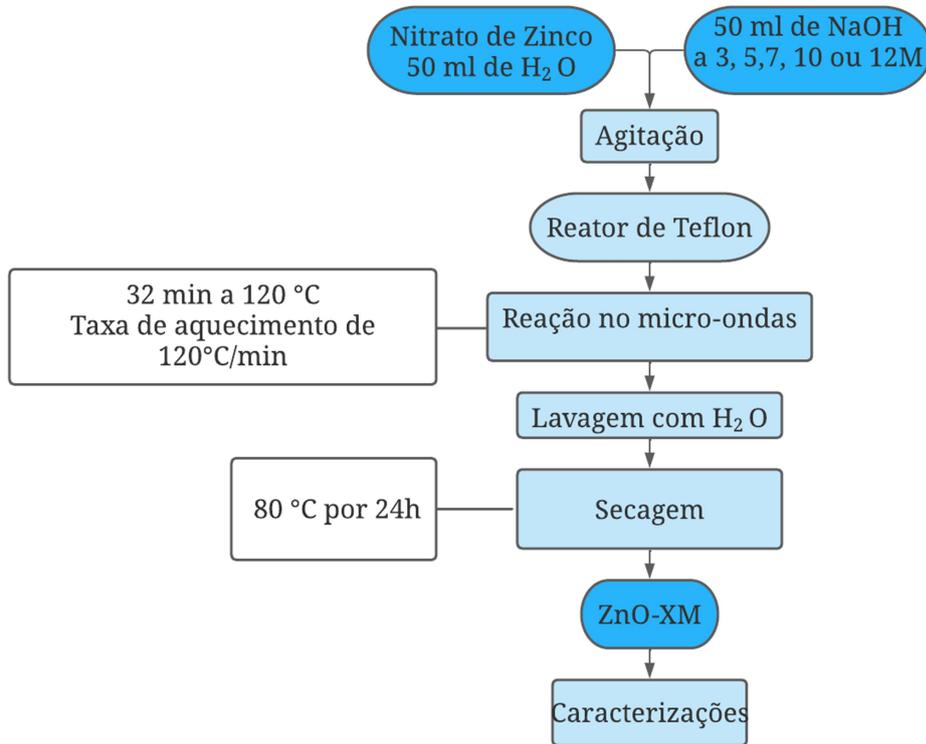
4.1 Preparação das amostras

4.1.1 Síntese de partículas nanoestruturadas de ZnO

A metodologia utilizada para a síntese do ZnO neste trabalho foi baseada na utilizada por Milão et al. (2012). A Figura 6 ilustra o esquema da rota de síntese utilizada para a obtenção do ZnO obtido com diferentes concentrações de NaOH. As sínteses das partículas foram realizadas no laboratório NanoA da UFRPE-UACSA, pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas utilizando nitrato de zinco hexahidratado, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica, >98%) e hidróxido de sódio, NaOH (NEON). Inicialmente foram diluídos 0,05 mol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 50 ml de água deionizada em um becker sob agitação magnética a temperatura ambiente. Em seguida foram adicionados 50 ml de solução de hidróxido de sódio (NaOH) a diferentes concentrações (3, 5, 7, 10 ou 12 mol/L) sob agitação intensa. Após alguns segundos de homogeneização a mistura obtida foi transferida para um reator de Teflon® e levado, cujo volume foi completado com água deionizada e em seguida levada para um forno de micro-ondas.

Cada reação foi realizada durante 32 minutos a 120 °C, com taxa de aquecimento de 120 °C/min. Os precipitados brancos obtidos após a reação foram lavados com água deionizada várias vezes até que o pH 7 foi obtido, em seguida os pós foram secos em estufa por 24h a 80°C. As amostras foram nomeadas pela molaridade da solução de NaOH utilizada em sua síntese. As concentrações de NaOH foram escolhidas para verificar o efeito da concentração dos íons OH^- na formação do ZnO e em suas propriedades morfológicas, estruturais e ópticas, que foram estudadas por meio de caracterizações físicas.

Figura 6 - Esquema de síntese das partículas nanoestruturadas de ZnO obtidas com diferentes concentrações de NaOH, através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas

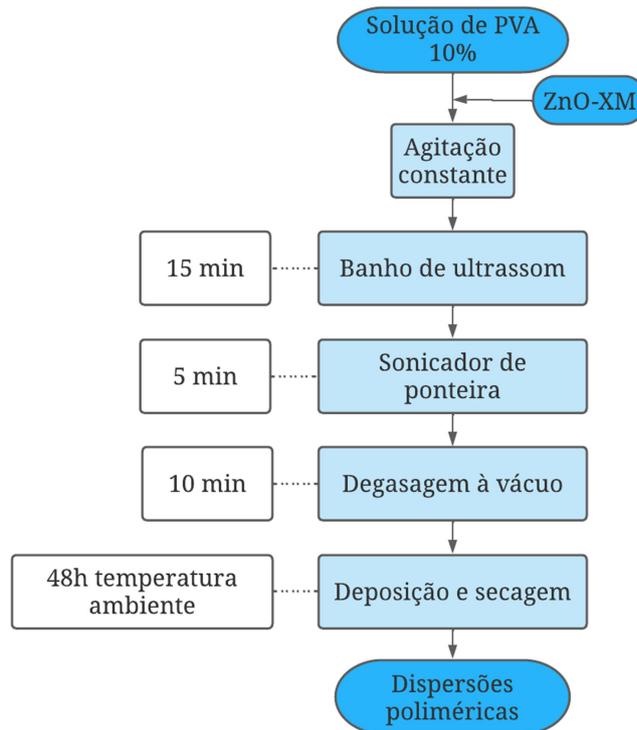


Fonte: Autor, 2022

4.1.2 Preparação das dispersões poliméricas

O processo de preparação das dispersões poliméricas está representado no diagrama da Figura 7. Primeiramente foi preparada uma solução de PVA a 10 wt% ao dissolver 1 g de PVA (Sigma Aldrich ($M_w \sim 61000$)) em 10 ml de água a 90 °C por uma hora. Após a dissolução completa do polímero 50 mg de nanopartículas de ZnO-XM foram adicionadas à solução sob agitação durante 15 min, após esse período a mistura passou por um banho de ultrassom por 15 min para uma primeira desaglomeração, em seguida foram sonicadas com um processador ultrassônico de ponteira para uma desaglomeração mais eficiente das partículas (500W, 20% da amplitude, 5 min de irradiação com ciclo de 2 s on/ 1 s off). As soluções foram então submetidas a vácuo em um dessecador por 10 min para retirar o excesso de bolhas e poderem resfriar. Por último a mistura foi depositada em lâminas de vidro e seca em temperatura ambiente por 48h.

Figura 7 - Esquema de preparação das dispersões poliméricas de ZnO-XM



Fonte: Autor, 2022

4.2 Caracterização física das partículas de ZnO

As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, pertencente à Universidade Federal Rural de Pernambuco (UACSA-UFRPE).

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, TESCAN, modelo VEGA). Os valores médios das dimensões das partículas foram calculados por meio da medição das dimensões de no mínimo 50 partículas, usando o software ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012). O cálculo de distribuição de frequência foi realizado utilizando modelo de distribuição normal.

4.2.2 Difração de raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por DRX em difratômetro Bruker (DRX, Bruker, modelo D8 Advance) usando radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV e 40 mA, com passo de $0,02^\circ$, 10 segundos de captação por passo, na faixa 2θ de 10° a 100° .

4.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível (DRS) e Coordenadas colorimétricas

Os espectros de DRS foram obtidos em espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV-2700) na faixa dos 300 aos 700 nm. As análises colorimétricas foram realizadas utilizando um espectrofotômetro (Minolta, CM2600d), na região de 400 a 700nm, equipado com fonte de luz padrão tipo D65 (luz do dia), seguindo o método CIE-L*a*b* (CIE, 1977).

4.3 Equações de Williamsom-Hall

A largura dos picos de DRX é causada por fatores instrumentais e por características da amostra como tamanho de cristalito e distorções na rede cristalina. Ao coletar um difratograma de um padrão de referência é possível remover a influência instrumental por meio da relação:

$$\beta_{\text{observado}}^2 = \beta_{\text{hkl}}^2 + \beta_{\text{instrumental}}^2 \quad (2)$$

Sendo β_{hkl} a largura do pico causada apenas por características da amostra.

É possível calcular o valor do tamanho médio de cristalito por meio da equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{\text{hkl}} \cos\theta} \quad (3)$$

Sendo D o tamanho calculado dos cristalitos, K uma constante chamada fator de forma, com valor de 0,94 para o ZnO (KHORSAND ZAK et al., 2011; LANGFORD; WILSON, 1978; SHUNMUGA SUNDARAM et al., 2020), λ o comprimento de onda (1,5046 Å) e θ é a posição do pico. Essa equação pode ser reorganizada da seguinte forma:

$$\cos\theta = \frac{K\lambda}{D} \left(\frac{1}{\beta_{\text{hkl}}} \right) \quad (4)$$

A partir da qual podem ser traçados gráficos com o valor do $\cos\theta$ no eixo x e $\frac{1}{\beta_{hkl}}$ no eixo y. Um ajuste linear deste gráfico possui uma inclinação com valor igual ao de $\frac{k\lambda}{D}$, permitindo o cálculo do valor de D. Os valores do tamanho de cristalito calculado a partir da equação (4) estão reunidos na Tabela 2.

A equação de Scherrer considera apenas o tamanho de cristalito como causador do alargamento do pico, possuindo uma dependência com $1/\cos(\theta)$, não levando em consideração a deformação intrínseca da rede cristalina, causada por defeitos e distorções como defeitos pontuais, contornos de grão, defeitos de empilhamento, etc, esta deformação causa um alargamento nos picos que se dá pela relação:

$$\varepsilon \approx \frac{\beta_{hkl}}{\tan\theta} \quad (5)$$

Uma forma simples de considerar conjuntamente o efeito do tamanho de cristalito é por meio da equação de Williamson-Hall (W-H), que é dada pela combinação das equações (3) e (5):

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \quad (6)$$

A característica mais notável desta equação é a dependência de $\tan\theta$, o que permite a separação da influência do tamanho de cristalito e das deformações estruturais ao escrever a equação (6) da seguinte forma:

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \cdot \text{sen}\theta \quad (7)$$

Essa equação considera que o alargamento do pico de DRX causado tamanho de cristalito e pelas deformações estruturais se dá de forma aditiva. A equação (7) também é chamada de Modelo de Deformação Uniforme (UDM), pois considera que a microdeformação é distribuída homogeneamente em todas as direções cristalográficas do cristal, portanto assume que o material é isotrópico, isto é, que suas propriedades são iguais em todos os planos hkl (KHORSAND ZAK et al., 2011; RABIEI et al., 2020). Ao plotar um gráfico com $\beta_{hkl}\cos\theta$ no eixo das ordenadas e $4\varepsilon \cdot \text{sen}\theta$ no eixo das abcissas, por meio de um

ajuste linear calcula-se o tamanho médio de cristalito a partir da interseção do ajuste com o eixo x e a inclinação fornece o valor da microdeformação.

Muitos sistemas cristalitos são anisotrópicos e não apresentam uma distribuição homogênea de deformação, e faz-se apropriado uma mudança na abordagem para representar melhor a realidade destes sistemas. Uma forma de implementar essa correção é assumir que a deformação dos cristalitos é pequena o suficiente para ser de caráter elástico, isto é, segue a lei de Hooke:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (8)$$

Sendo σ a tensão e E o módulo de Young ou a constante de proporcionalidade. Ao combinar as equações (7) e (8) obtemos o chamado Modelo de Deformação por Tensão Uniforme (USDM):

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + \frac{4\sigma\sin\theta}{E_{hkl}} \quad (9)$$

Sendo E_{hkl} o módulo de Young na direção normal ao plano hkl, que pode ser obtido pela equação (ZHANG et al., 2006):

$$\frac{\left[h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + \left(\frac{a}{c}l\right)^2 \right]^2}{s_{11} \left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right) + s_{33} \left(\frac{a}{c}l\right)^4 + (2s_{13} + s_{44}) \left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} \right) \left(\frac{a}{c}l\right)^2} \quad (10)$$

Sendo s_{11} , s_{13} , s_{33} e s_{44} são as flexibilidades (compliances) do material, no caso do óxido de zinco $s_{11}=7,858.10^{-12}m^2N^{-1}$, $s_{13}=-2,206.10^{-12}m^2N^{-1}$, $s_{33}=6,940.10^{-12}m^2N^{-1}$ e $s_{44}=23,57.10^{-12}m^2N^{-1}$ (NYE, 1984). O valor médio para E_{hkl} obtido para as diferentes nanopartículas de ZnO neste trabalho foi de 126GPa, este valor está de acordo com a literatura. Khorsand Zak et al. (2011) calcularam um módulo de aproximadamente 130 GPa para nanopartículas de ZnO sintetizadas pelo método sol-gel com diferentes temperaturas de calcinação; Shunmuga Sundaran et al. (2020) calcularam um módulo de 125 GPa para nanopartículas de ZnO dopadas com cobalto sintetizadas por co-precipitação; Kucheyev et al. (2002) estudaram o comportamento de deformação de monocristais de alta qualidade de ZnO por meio de nanoidentação e microscopia de força atômica, obtendo um módulo de $112,2 \pm 4,7$ GPa. Ao realizar o ajuste linear no gráfico com os valores de $\beta_{hkl}\cos\theta$ como função de

$4\text{sen}\theta/E_{hkl}$ é possível calcular o tamanho médio de cristalito pelo valor de interseção do ajuste no eixo y e a inclinação corresponde à tensão, que é usada para calcular a deformação.

Outra modificação possível para a equação (7) é considerar a densidade de energia de deformação (U), presente na rede expressa pela equação (11). Em cristais reais a relação linear de tensão-deformação não pode ser considerada devido aos defeitos presentes na estrutura.(NATH; SINGH; DAS, 2020)

$$u = \varepsilon^2 \frac{E_{hkl}}{2} \quad (11)$$

Ao combinar a equação (7) com a equação (11) obtemos o chamado Modelo de Densidade de Energia de Deformação Uniforme (UDEDM):

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\text{sen}\theta \sqrt{\frac{2u}{E_{hkl}}} \quad (12)$$

Ao realizar o ajuste linear no gráfico com os valores de $\beta_{hkl} \cos\theta$ como função de $4\text{sen}\theta \sqrt{\frac{2u}{E_{hkl}}}$ é possível calcular o tamanho médio de cristalito pelo valor de interseção do ajuste no eixo y e da inclinação calcula-se a energia de deformação da rede, que é usada para calcular a deformação.

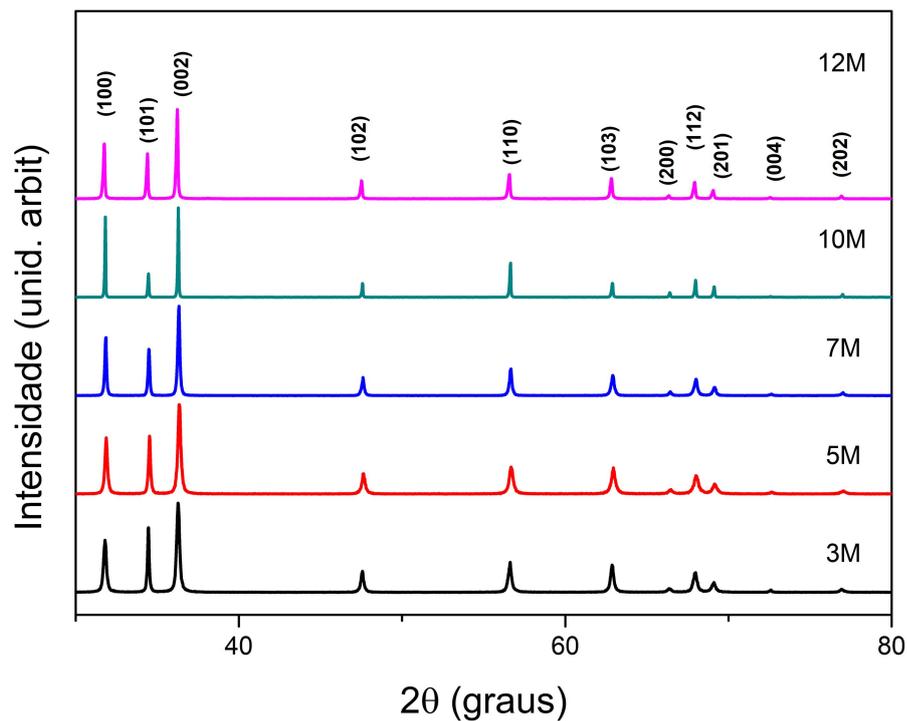
Apesar de considerarem o caráter anisotrópico do material as equações (9) e (12) possuem abordagens essencialmente diferentes. Segundo Mote et al. (2012), o Modelo de Deformação por Tensão Uniforme assume que a tensão de deformação tem o mesmo valor em todas as direções cristalográficas, permitindo que energia de deformação seja anisotrópica, enquanto o Modelo de Densidade de Energia de Deformação Uniforme é desenvolvido assumindo que a energia de deformação é igual em todas as direções cristalográficas, permitindo que a tensão de deformação seja anisotrópica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras de ZnO-xM são apresentados na Figura 8, a partir deles foi verificado que todas as amostras apresentam a estrutura hexagonal do ZnO do tipo wurtzita, com grupo espacial P63mc, usando como referência a ficha ICSD-34477. A intensidade relativa dos picos referentes as famílias de planos (h00) e (00l) varia de maneira significativa e sistemática com o aumento da molaridade NaOH, essa variação pode estar relacionada à variação morfológica das partículas, uma vez que crescimentos preferenciais ao longo de direções específicas podem induzir o alinhamento dos cristalitos (HOLDER; SCHAAK, 2019).

Figura 8 - Difratogramas de raios X das amostras de ZnO obtidas com diferentes concentrações de NaOH



Fonte: Autor, 2021

5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 9 apresenta as morfologias obtidas por MEV para as amostras de óxido de zinco obtidas com diferentes concentração de NaOH (3M, 5M, 7M, 10M, 12M). As imagens mostram que as amostras apresentam diferentes morfologias de acordo com a concentração de

NaOH utilizada, nelas é possível ver que as amostras sintetizadas a partir de solução de NaOH a 3M (ZnO-3M) são formadas por aglomerados de partículas em formato de placas com pouca definição lateral (Figura 9 (a) (b)); as amostras sintetizadas a partir de solução de NaOH a 5M (ZnO-5M) são formadas por aglomerados de partículas em formato de placas com crescimento de colunas sobre as placas (Figura 9 (c) e (d)); as amostras sintetizadas a partir de solução de NaOH a 7M (ZnO-7M) são formadas por colunas hexagonais aglomeradas, formando estrelas, algumas apresentando simetria hexagonal com colunas secundárias crescidas ortogonalmente às partículas principais, sobre suas faces (Figura 9 (e) e (f)); as amostras sintetizadas a partir de solução de NaOH a 10M (ZnO-10M) são formadas por bastões hexagonais individuais com uma ou duas extremidades pontiagudas, que é a morfologia predominante na amostra, porém há também a presença de "ouriços" (estrelas de bastões aglomerados com pouca definição (Figura 9 (g) e (h)) e as amostras sintetizadas a partir de solução de NaOH a 12M (ZnO-12M) são formadas por estrelas de nanobastões e nanobastões isolados (Figura 9 (i) e (j)). A característica mais marcante dessa amostra foi o crescimento de "pelos" na superfície das partículas (pequenos apêndices de aparência colunar), com comprimento médio de 65 ± 5 nm, essas estruturas apareceram igualmente nas estrelas e nos bastões, sendo observadas na maioria quase absoluta das partículas.

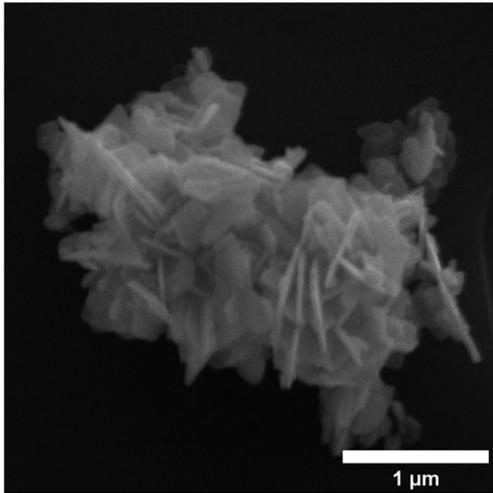
A Tabela 1 contém os valores médios de comprimento e largura observados nas partículas formadas.

Tabela 1 – Valores médios de comprimento e largura das partículas de ZnO

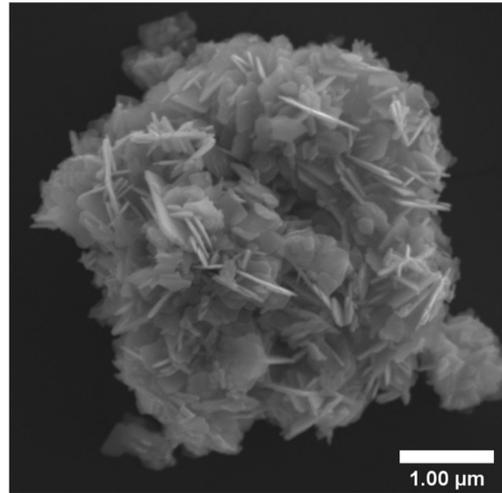
Amostra	Comprimento (nm)	SD (nm)	Largura/Espessura (nm)	SD (nm)
3M	387	± 12	48	± 1
5M-Placas	770	± 36	115	± 16
5M-Colunas	188	± 6	78	± 2
7M	1.675	± 24	353	± 10
10M	11.941	± 330	2.482	± 161
12M	4.986	± 183	343	± 46

Fonte: Autor, 2021

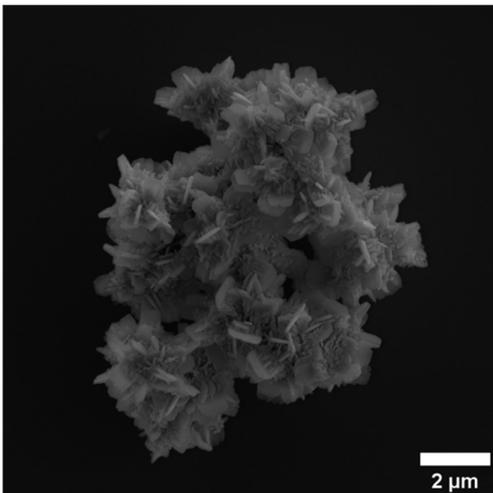
Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura para amostras de ZnO obtidas a partir de soluções NaOH com diferentes concentrações.



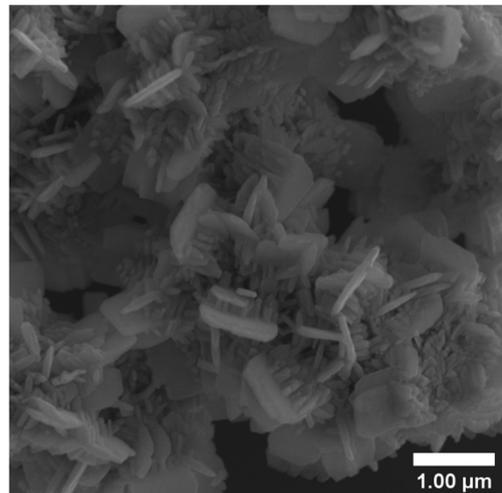
(a) ZnO-3M



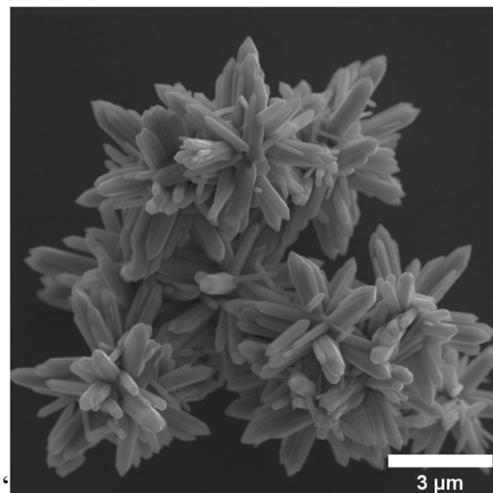
(b) ZnO-3M



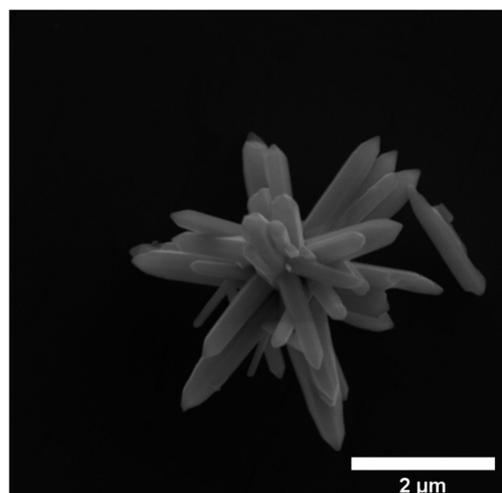
(c) ZnO-5M



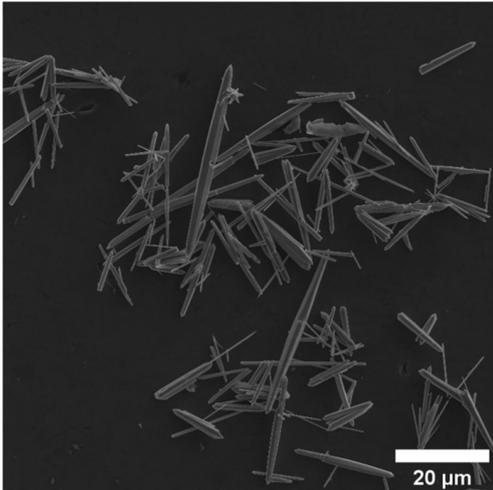
(d) ZnO-5M (detalhe)



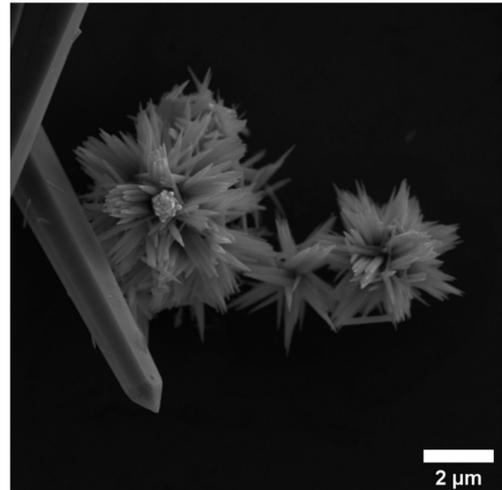
(e) ZnO-7M



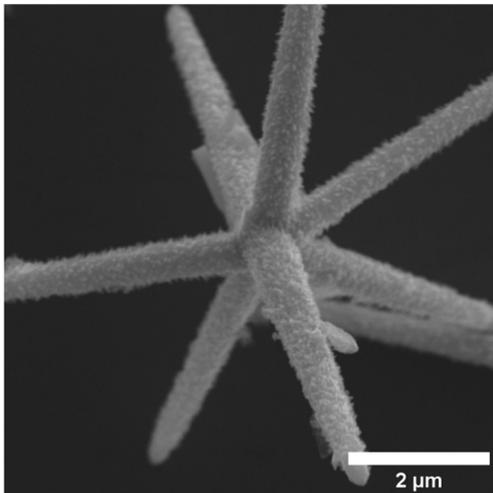
(f) ZnO-7M



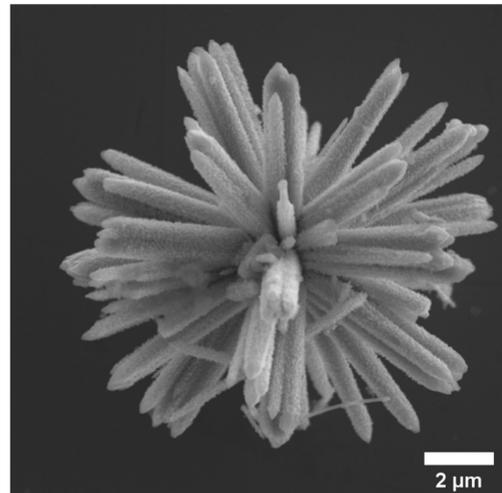
(g) ZnO-10M



(h) ZnO-10M



(i) ZnO-12M



(j) ZnO-12M

Fonte: Autor, 2021

5.3 Williamson-Hall

Os valores de tamanho de cristalito, tensão estrutural, tensão e energia de deformação para as diferentes amostras de ZnO obtidos pelos métodos de W-H são exibidas na Tabela 3 - Resultados obtidos por meio das equações de Williamson-Hall. Os valores de D e ϵ obtidos através dos métodos de W-H estão representados nas Figura 10 e Figura 11, respectivamente.

Por se tratar de uma análise que considera todos os picos de DRX os valores de tamanho de cristalito obtidos pelos métodos de W-H são valores médios, porém informações sobre o tamanho e as tensões estruturais ao longo uma direção cristalográfica específica podem ser obtidas ao realizar o ajuste apenas nos planos normais a esta direção (LANGFORD et al., 1986; SAMAIN, 2012), na Tabela 3 estão reunidos os tamanhos de cristalito e tensão

estrutural calculados a partir dos ajustes das famílias de planos {h00} e {001}, normais às direções [100] e [001], respetivamente.

Tabela 2 - Tamanho de cristalito calculado por meio da equação de Scherrer

Amostra	D (nm)
3M	79±13
5M	118±10
7M	202±29
10M	236±39
12M	129±12

Fonte: Autor, 2021

Tabela 3 - Resultados obtidos por meio das equações de Williamson-Hall

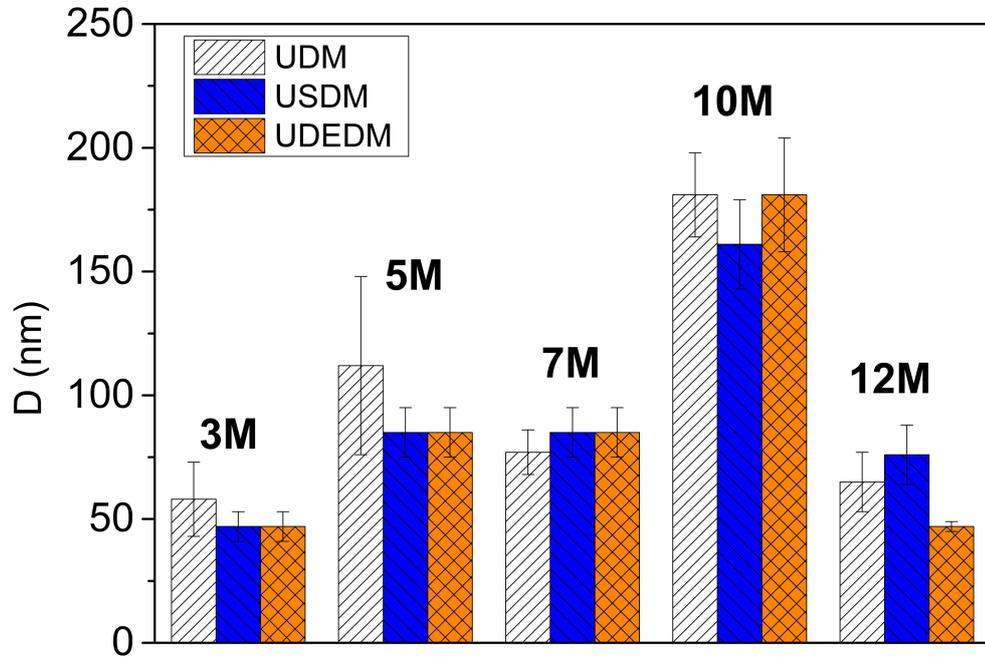
Amostra	UDM		USDM			UEDM			
	D (nm)	ϵ ($\times 10^3$)	D (nm)	ϵ ($\times 10^3$)	σ (Mpa)	D (nm)	ϵ ($\times 10^3$)	σ (Mpa)	u (kJ/m^3)
3M	58±15	0.5±0,4	47±6	0.24	30±40	47±6	0.3±0.2	48±32	9
h00	56	0.9	56	0.87	110	56	0.9	112	49
001	145	0.5	103	0.28	40	103	0.2	34	4
5M	112±36	1.4±0.3	85±10	1.11	140±20	85±10	1.1±0.1	143±16	81
h00	68	0.8	69	0.79	100	69	0.8	96	36
001	84	0.3	66	-0.07	-10	66	-0.1	-17	1
7M	77±9	0.3±0.2	85±10	0.4	50±20	85±10	0.4±0.1	48±16	9
h00	89	0.5	91	0.47	60	91	0.5	64	16
001	63	-0.3	63	-0.34	-50	63	-0.4	-51	9
10M	181±17	0.08±0.03	161±18	0.079	10±10	181±23	0.1±0.04	10±5	0.36
h00	207	0.5	207	0.315	40	207	0.5	57	12.96
001	207	0.2	181	0.138	20	207	0.2	24	1.96
12M	65±12	-0.1±0,2	76±12	-0.079	-10±20	47±2	0.1±0.04	10±5	0.36
h00	206	0.9	181	1.102	140	56	0.5	57	12.96
001	182	0.3	191	0.345	50	103	0.2	24	1.96

Fonte: Autor, 2021

É possível observar nos resultados das Tabela 2 e Tabela 3, que o método de Scherrer forneceu valores de D maiores que os obtidos pelos métodos de W-H. Isso ocorre, pois esse método pressupõe que o alargamento do pico é causado apenas pelo tamanho de cristalito (KHORSAND ZAK et al., 2011; SAMAIN, 2012), mas de forma geral ambos os métodos

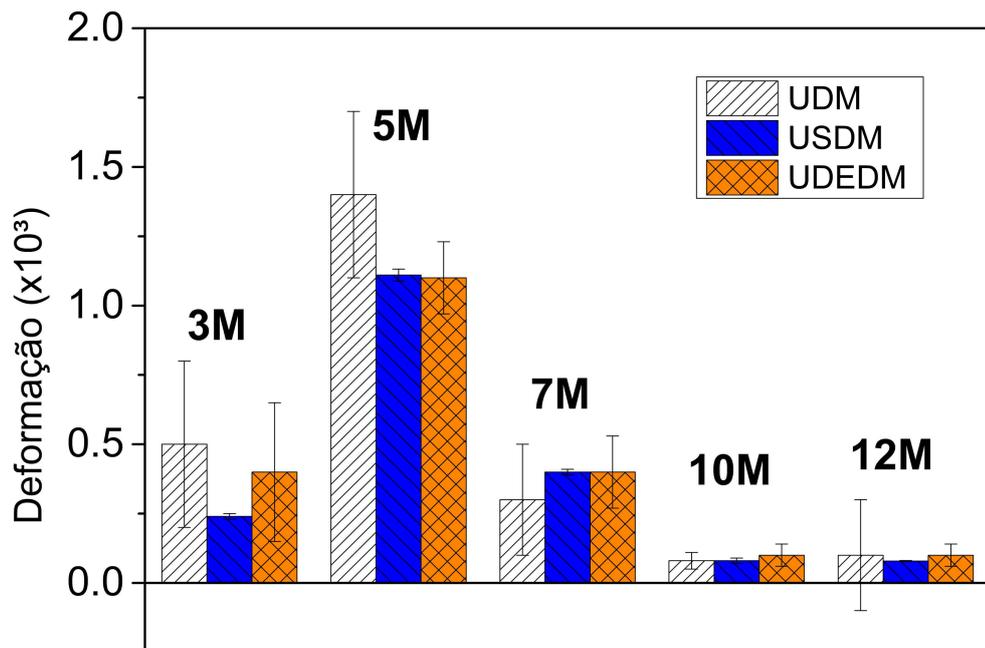
apontam um aumento no valor de D como aumento da molaridade, alcançando seu valor máximo em 10M, em seguida retornando ao patamar anterior em 12M.

Figura 10 - Tamanho de cristalito calculado pelo método de W-H.



Fonte: Autor, 2021

Figura 11 - Tensão estrutural calculada a partir do método de W-H.

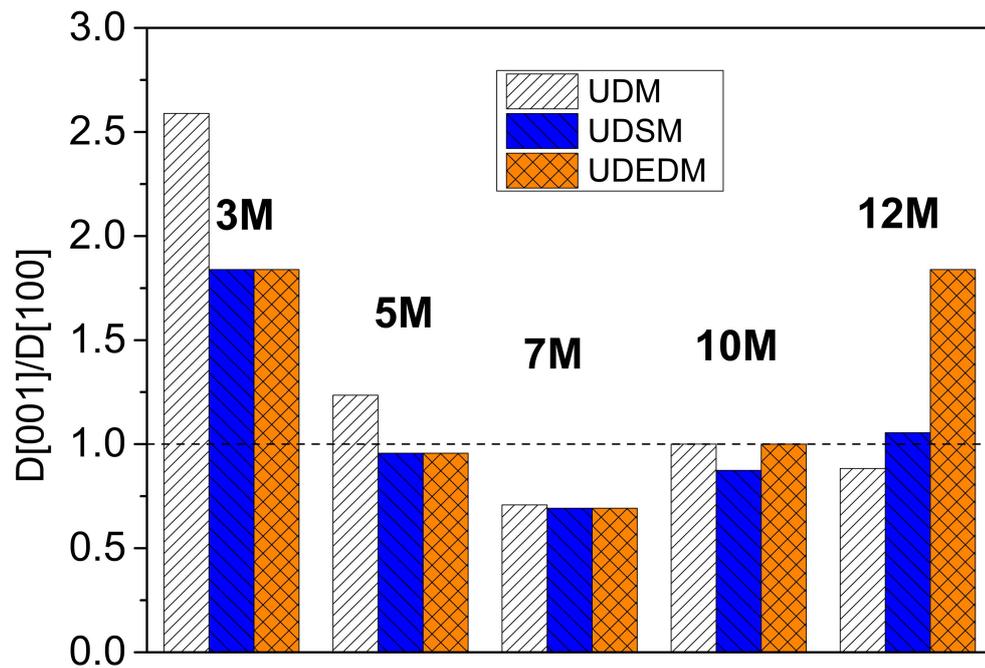


Fonte: Autor, 2021

Em todos os modelos de W-H a deformação estrutural aumentou significativamente de 3M para 5M, que apresentaram os maiores valores. Isso reforça a hipótese de que as "colunas" observadas sobre as placas na amostra de 5M são cristalitos independentes das placas, contribuindo com a tensão estrutural com o aumento da área superficial e a defeitos na junção dos cristalitos. A queda drástica no valor de ϵ para as amostras de 7M, 10M e 12M sugere que nessas concentrações a alcalinidade já foi suficiente para gerar os mecanismos de dissolução-reprecipitação, que refinam a morfologia e dão origem a partículas maiores e com menos defeitos, isso também é evidenciado pelos seus picos mais estreitos de DRX.

O valor calculado de D foi menor que o observado nas partículas no MEV, o que sugere que as partículas são policristalinas. Neste ponto podemos considerar que durante o crescimento das partículas houveram processos de acoplamento orientado, com os cristalitos se unindo ao longo de direções cristalográficas similares e processos de dissolução-reprecipitação causaram a homogeneização superficial das amostras, isto pode explicar o formato alongado de dimensões micrométricas observados no MEV com os valores de D obtidos pelos gráficos de W-H (RIBEIRO et al., 2005). Uma análise do valor de D em diferentes direções cristalográficas indica que há anisotropia no formato dos cristalitos. A relação entre $D[001]$ e $D[100]$, ilustrada graficamente no Figura 12 mostra que a amostra de 3M apresentou os cristalitos mais alongados, devido ao maior valor de $D[001]/D[100]$, porém esse valor decresceu substancialmente com o aumento da molaridade para 5M e 7 M. É possível que o pH intermediário destas amostras cause um menor tamanho crítico de nucleação e conseqüentemente uma alta taxa de nucleação nos minutos iniciais da reação, seguida pelos processos de acoplamento orientado principalmente ao longo da direção $[001]$, formando aglomerados que com o processo de Ostwald ripening dão origem à placas (5M) ou bastões (7M) policristalinos (CHE LAH; KAMARUZAMAN; TRIGUEROS, 2021). As amostras de 10 e 12M também apresentaram morfologia de bastões, como a amostra de 7M, porém o aumento na alcalinidade pode causar fenômenos como aumento do tamanho crítico de nucleação, espelhamento eletrônico e intensificação do Ostwald ripening, que colaboram para o maior crescimento das nanopartículas antes de acoplamentos que determinam o comprimento final das partículas.

Figura 12 - Relação entre $D[001]$ e $D[100]$



Fonte: Autor, 2021

5.4 Crescimento de nanopartículas e evolução morfológica

Durante a síntese por micro-ondas o zinco pode estar presente na forma de dissociada (Zn^{2+}), precipitado como hidróxido de zinco ($Zn(OH)_2$) agindo como núcleos de crescimento ou na forma de um complexo coordenado com a hidroxila ($[Zn(OH)_4]^{2-}$), fazendo o papel de unidade de crescimento. As quantidades de núcleos de crescimento e unidades de crescimento disponíveis são muito importantes para a evolução morfológica e são influenciadas, entre outras coisas, pela alcalinidade do meio. (GOPAL RAM; ANBU KULANDAINATHAN; RAVI, 2010)

Em meios pouco alcalinos a precipitação inicial do $Zn(OH)_2$ é favorecida, podendo também haver a presença de ZnO (ROSADO-MENDOZA; OLIVA-AVILÉS; OLIVA, 2018; WANG et al., 2011), de forma que no início da síntese predominam partículas que servirão de sementes para a nucleação e precipitação de ZnO ao serem irradiadas por micro-ondas. Devido ao alto número de partículas precipitadas as unidades de crescimento serão consumidas muito rapidamente, dando origem à numerosas partículas de dimensões reduzidas. O crescimento das partículas aumenta a alcalinidade do meio ($Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + 2OH^-$), que pode levar a dissolução do ZnO, desta forma haverá um equilíbrio dinâmico entre dissolução e reprecipitação do ZnO, que pode ou não ser suficiente para alterar a morfologia. (PHURUANGRAT; THONGTEM; THONGTEM, 2014)

O aumento da concentração de íons OH^- reduz a quantidade inicial de ZnO e $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e aumenta a quantidade de unidades de crescimento disponível na solução. Caso ainda existam centros de nucleação heterogênea na solução inicial o crescimento decorrerá como anteriormente, porém os mecanismos de dissolução estarão mais presentes, possibilitando um amadurecimento da morfologia ao longo do tempo de síntese, uma vez que a natureza polar da estrutura do óxido de zinco propicia o crescimento preferencial ao longo do eixo c (direção [001]), resultando em partículas com maior tamanho médio e morfologia mista entre placas e colunas (5M) ou colunas hexagonais aglomeradas (7M), dependendo da severidade dos mecanismos de dissolução/reprecipitação.(JIANZHONG et al., 2013) (GOPAL RAM; ANBU KULANDAINATHAN; RAVI, 2010; PHURUANGRAT; THONGTEM; THONGTEM, 2014; WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020).

Os mecanismos de dissolução/reprecipitação influenciam tanto na morfologia quanto no tamanho das partículas e são governados principalmente pela concentração de íons, temperatura, tempo de síntese e pressão(JIANZHONG et al., 2013). Variações na intensidade desses fenômenos podem causar mudanças morfológicas por propiciar ou mitigar crescimentos preferenciais, coalescências, aglomerações, etc (GOPAL RAM; ANBU KULANDAINATHAN; RAVI, 2010). No caso específico do ZnO observado é perceptível que o aumento do pH acarretou no aumento da tendência a formação de partículas com morfologias de bastões cada vez maiores, possivelmente isto ocorreu devido ao balanço entre os mecanismos de dissolução/reprecipitação, onde a solução mantém-se constantemente rica em unidades de crescimento e as partículas formadas possuem condições favoráveis de tempo, temperatura e ambiente químico para seu gradual crescimento. Porém a o aumento da alcalinidade gera condições severas onde a dissolução é cada vez mais favorecida, dificultando a nucleação e o crescimento de novas partículas, diminuindo o rendimento da reação. Mudanças nas condições iniciais de síntese também são muito relevantes para a morfologia final.(WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020)

Caso o meio seja alcalino o suficiente para dissolver completamente o ZnO e o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ de forma que a nucleação homogênea seja predominante o crescimento se dará preferencialmente ao longo do eixo c , originando partículas na forma de bastões que podem alcançar grandes dimensões e com maior tendência a crescerem isolados (livres de aglomerações) devido à concentração de cargas em suas superfícies.

Em sua pesquisa sobre o processo de transformação do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ em ZnO em meios alcalinos, WANG et al. (2011) observaram que esta transformação pode se dar por meio de dissolução e reprecipitação do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ em ZnO , desidratação do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ou transformação

sólido-sólido catalisada pela presença do ZnO. Também foi observado que não existe crescimento epitaxial do ZnO sobre o Zn(OH)_2 , logo a ordem cristalográfica do substrato não influencia o crescimento do ZnO sobre ele, o que significa que qualquer partícula de Zn(OH)_2 tem um alto potencial para alimentar o crescimento de estruturas de ZnO em meios alcalinos.

O ZnO possui uma estrutura hexagonal da wurtzita, a qual frequentemente apresenta hábito cristalino na forma de bastões, uma vez que os planos polares (001) em sua extremidade são formados apenas por átomos de Zn e possuem a maior energia livre de superfície, o que favorece o crescimento preferencial ao longo da direção [001] (MOHAMMADI et al., 2018). Este fenômeno é intensificado pelo aumento da temperatura e concentração de íons OH^- no meio reacional, o que favorece o crescimento ao longo dos planos polares (001) cujo crescimento se dá principalmente por dissolução-reprecipitação (WANG et al., 2011). Em situações mais amenas o crescimento ao longo desses planos pode não ser tão favorecido pois o mecanismo de dissolução será menos intenso, dessa forma outros hábitos cristalinos podem ser observados, como o crescimento de placas. Boudjadar et al. (2010) sintetizaram nanoplaquetas de ZnO por método hidrotérmico de micro-ondas e relacionaram a morfologia à adsorção de íons OH^- nas faces polares, o que favoreceu um crescimento ao longo dos planos apolares (100) e (101), também observaram que a redução da proporção $\text{Zn}^{+2}:\text{OH}^-$ (ou seja, o aumento da alcalinidade) suprimia a formação de nanopartículas.

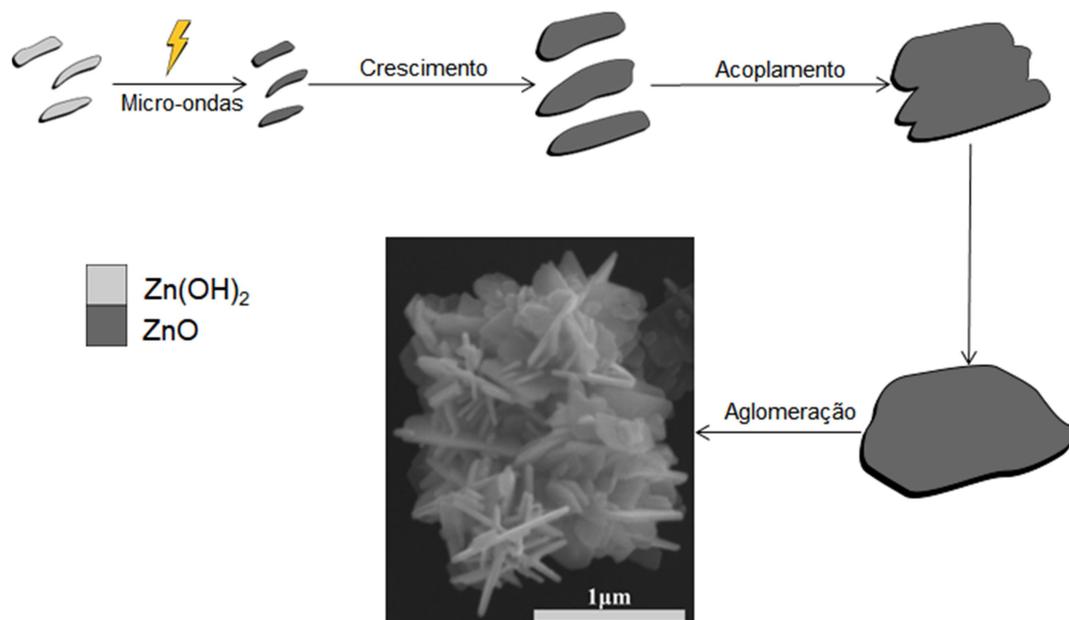
É possível notar nas imagens obtidas por MEV que o aumento do pH está relacionado a uma mudança de morfologia que vai de placas aglomeradas (3M), para placas com colunas (5M), estrelas de bastões (7M), bastões isolados (10M) e bastões "ásperos" (12M). Para entendermos essa "evolução" devemos levar em conta as condições iniciais de síntese.

5.4.1 Amostras sintetizadas com solução a 3M e 5M

Durante a síntese da amostra de 3M a solução inicial apresentou um aspecto turvo, o que indica a formação de Zn(OH)_2 (CAGLAR; GORGUN; AKSOY, 2015; HUANG et al., 2008; WANG et al., 2011), que causa simultaneamente a queda do valor do pH e da concentração de íons Zn^{+2} , o que favorece a nucleação do ZnO, que deve ocorrer principalmente de maneira heterogênea na superfície do Zn(OH)_2 (WANG et al., 2011). A irradiação de micro-ondas causa o aumento da temperatura e a precipitação de ZnO sobre as partículas de Zn(OH)_2 . Os núcleos recém formados passam por um crescimento primário ao longo da direção [001] enquanto colidem uns contra os outros e se unem por processos de

acoplamento orientado, que será o principal responsável pela morfologia de placas. Posteriormente as placas colidem entre si, sofrendo novamente processos de acoplamento orientado, originando as estruturas complexas observadas no MEV (HUANG et al., 2008). Sin et al. (2015) sintetizaram microesferas de ZnO com estrutura hierárquica e propôs um mecanismo de duas etapas: a primeira é formação das microesferas de ZnO, que serve de base para segunda etapa que é a formação das nanoplacas. Por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) eles observaram que as placas possuíam uma orientação preferencial que indica um crescimento ao longo da direção [001] (SIN et al., 2015). Após os estágios de nucleação e crescimento a concentração de Zn^{2+} da solução é consideravelmente reduzida, de forma que o crescimento das partículas cessa. Como a solução precursora da amostra de 3M apresenta o menor pH os processos de dissolução-reprecipitação são menos intensos ou até mesmo suprimidos, o que explica o tamanho relativamente pequeno das plaquetas obtidas (CAGLAR; GORGUN; AKSOY, 2015). O diagrama de formação da amostra ZnO-3M está representado na Figura 13.

Figura 13 – Diagrama de formação da amostra ZnO-3M, sintetizada a partir de uma amostra de NaOH a 3M.

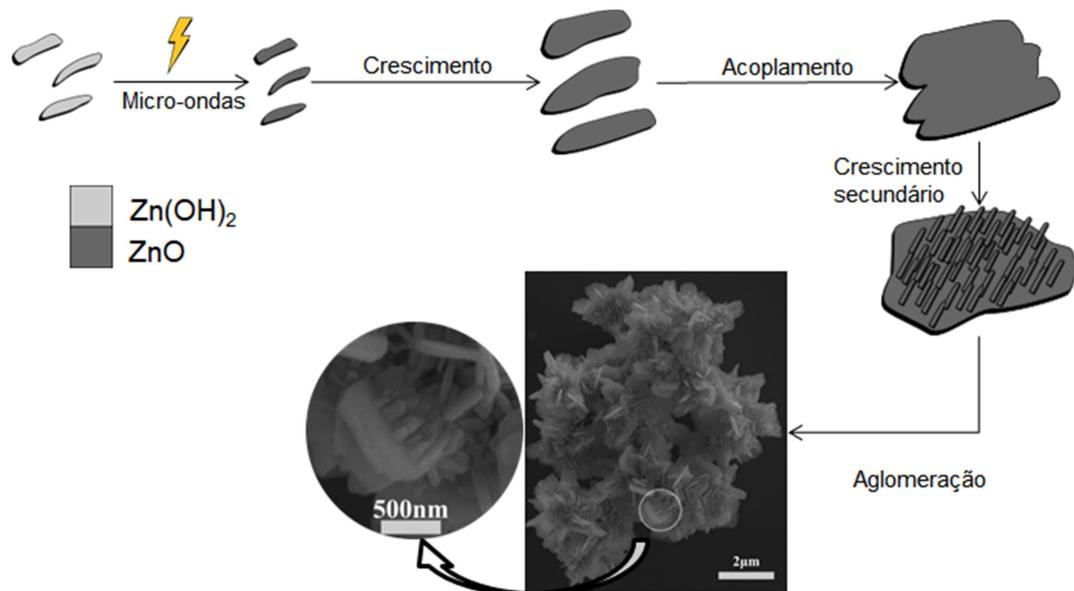


Fonte: Autor, 2022

Durante o processo de síntese da amostra de 5M cujo diagrama de formação pode ser visto na Figura 14 também foi observada a formação de $Zn(OH)_2$ devido ao aspecto turbido da solução precursora, porém em menor quantidade que na amostra de 3M, o que é explicado

pelo aumento da solubilidade do Zn(OH)_2 causado pelo aumento do valor do pH (MOHAMMADI et al., 2018). O mecanismo de formação inicial é bastante similar ao mencionado anteriormente, porém o aumento no pH aumenta a solubilidade do ZnO e os mecanismos de dissolução-reprecipitação começam a se tornar relevantes. A maior solubilidade causa um aumento no tamanho crítico para formação de núcleos de ZnO e na quantidade de unidades de crescimento inicialmente disponíveis, o que pode estar relacionado ao maior tamanho de partícula observado. Uma característica notável desta amostra é a presença de colunas sobre as partículas em formato de placa, provavelmente formadas por um processo de crescimento secundário nucleado a partir de defeitos na superfície das placas, seguido por um crescimento preferencial na direção [001] causado pelo mecanismo de dissolução-reprecipitação.

Figura 14 - Diagrama de formação da amostra ZnO-5M, sintetizada a partir de uma solução de NaOH a 5M.



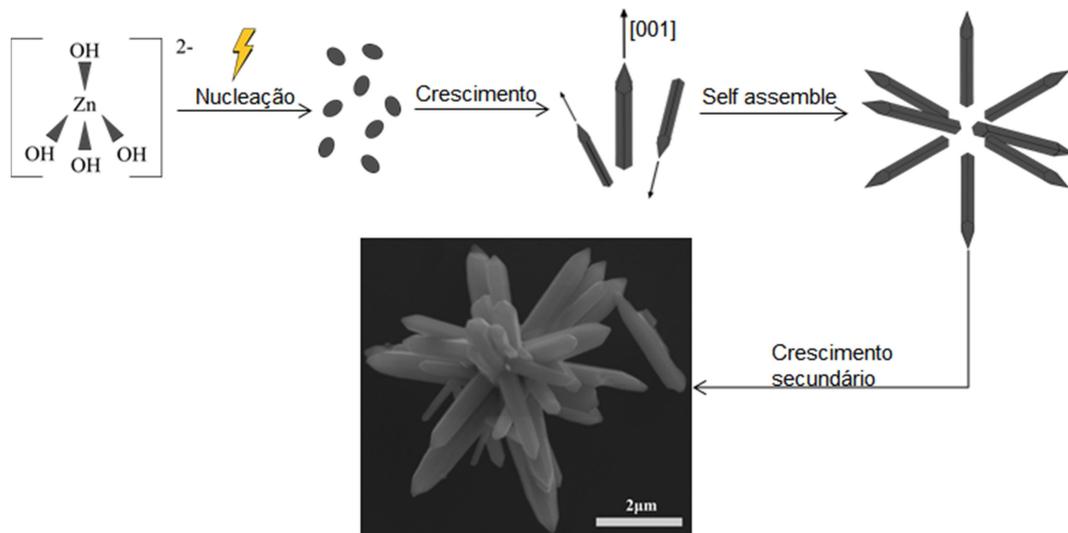
Fonte: Autor, 2022

5.4.2 Amostras sintetizadas com solução a 7M, 10M e 12M

A partir da concentração de 7M não é observada a formação de Zn(OH)_2 na solução inicial, de forma que a nucleação homogênea torna-se predominante, essa condição inicial também ocasiona uma maior disponibilidade de unidades de crescimento (Zn(OH)_4^{2+}) na solução. O diagrama de formação da amostra ZnO-7M está representado na Figura 15. Assim que os núcleos são formados, o crescimento facilitado na direção [001] e o acoplamento

orientado dão origem a partículas com formato de bastões. A concentração de carga nas faces laterais dos bastões causa uma repulsão eletrostática que tende a evitar a junção lateral dessas partículas, que tendem a se unir e formar estrelas por *self-assemble* (JIANZHONG et al., 2013) através da face (00⁻¹). Na amostra de 7M esse efeito não é suficientemente forte pra impedir que as partículas coalesçam lateralmente, de forma que é comum observar aglomerados e partículas lateralmente unidas (Figura 9(f)), que é menos observado nas amostras de 10M e 12M (figura 1 (g) a (j)) devido ao aumento da concentração de íons na solução.

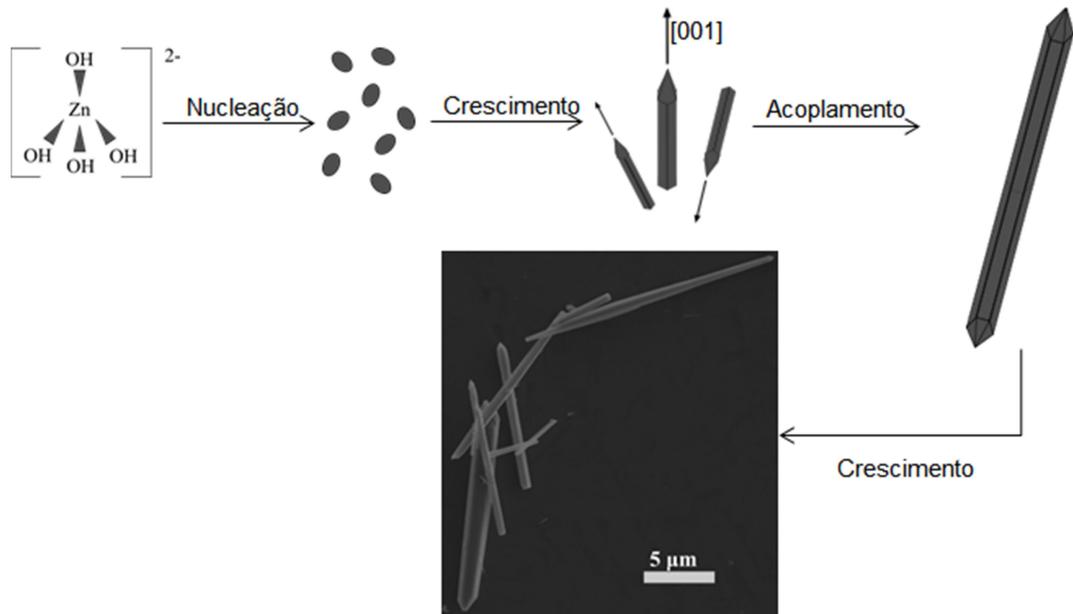
Figura 15 - Diagrama de formação da amostra ZnO-7M, sintetizada a partir da solução de NaOH a 7M.



Fonte: Autor, 2022

Nas amostras de 10M e 12M o aumento da alcalinidade aumenta o tamanho crítico de nucleação e potencializa os mecanismos de dissolução e reprecipitação, o que garante a presença de muitas unidades de crescimento na solução e favorecendo a formação de bastões compridos e isolados devido à concentração de cargas na superfície, com os maiores exemplares chegando a 40 μm de comprimento na amostra de 10M (diagrama de formação representado na Figura 16), porém ainda foi possível observar partículas com formato de estrela de bastões com cerca de 4 μm de diâmetro com coalescência lateral ((Figura 9 (h)), onde os mecanismos de diluição e reprecipitação foram os possíveis responsáveis pela baixa definição lateral dos bastões.

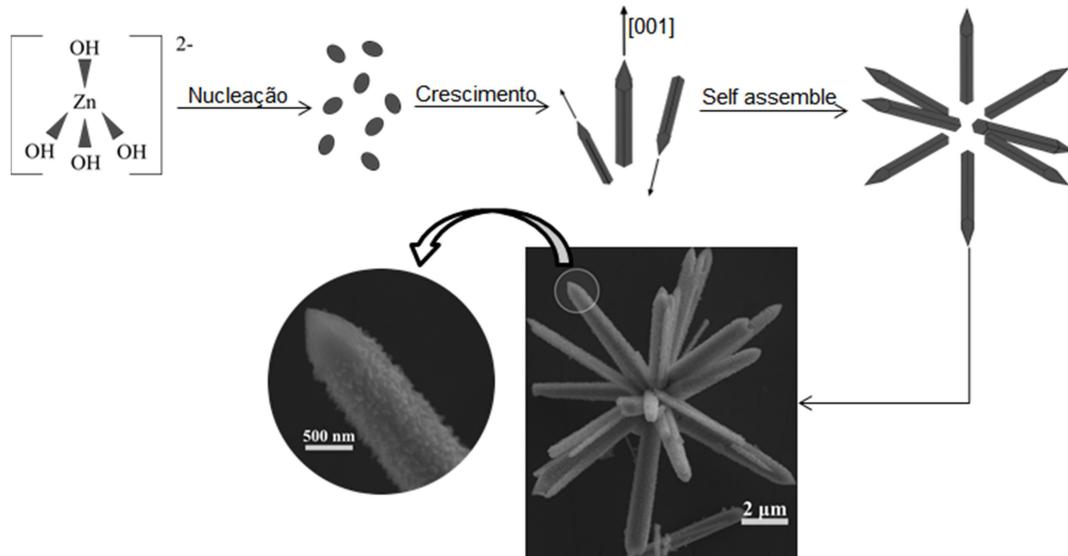
Figura 16 - Diagrama de formação da amostra ZnO-10M, sintetizada a partir da solução de NaOH a 10M.



Fonte: Autor, 2022

A amostra de 12M apresenta partículas com um comprimento inferior à amostra de 10M, o que sugere que a esta concentração a solubilidade do ZnO atrapalha o crescimento das partículas, limitando seu tamanho. Nessa amostra também foi observado o crescimento de pequenas estruturas colunares similares a "pêlos" na superfície das partículas, acredita-se que estes apêndices sejam formados por nucleação heterogênea em defeitos na superfície dos bastões primários causada pela alta alcalinidade e pela abundância de unidades de crescimento na solução. O diagrama de formação da amostra ZnO-12M esta representado na Figura 17.

Figura 17 - Diagrama de formação da amostra ZnO-12M, sintetizada a partir da solução de NaOH a 12M.



Fonte: Autor, 2022

Em todas as amostras foi observada inhomogeneidade, seja no tamanho das partículas, seja em sua morfologia. Foi observado que algumas partículas apresentaram morfologias diferentes da maioria da amostra, porém sempre foi observado o formato de bastões ou de estruturas feitas de bastões, o que condiz com a natureza do de crescimento preferencial ao longo da direção cristalográfica [001] do ZnO em condições alcalinas. A principal explicação para isso é que durante o processo de síntese hidrotérmica por micro-ondas a formação de partículas muito mais densas que o meio na ausência de agitação mecânica resulta na decantação das mesmas, desta forma o processo não se dará sobre todas da mesma maneira, o que abre margem para que o desenvolvimento das partículas seja diferente, resultando em diferentes tamanhos e morfologias.

5.5 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e coordenadas colorimétricas

A espectroscopia de reflectância difusa é uma técnica de caracterização ótica utilizada para obter um espectro de reflectância em função da frequência ou comprimento de onda da radiação eletromagnética emitida sobre a amostra. Ela representa uma alternativa bastante adequada para situações onde não é possível realizar técnicas espectroscópicas de transmissão. (MIRABELLA, 1998; TORRENT; BARRÓN, 2015).

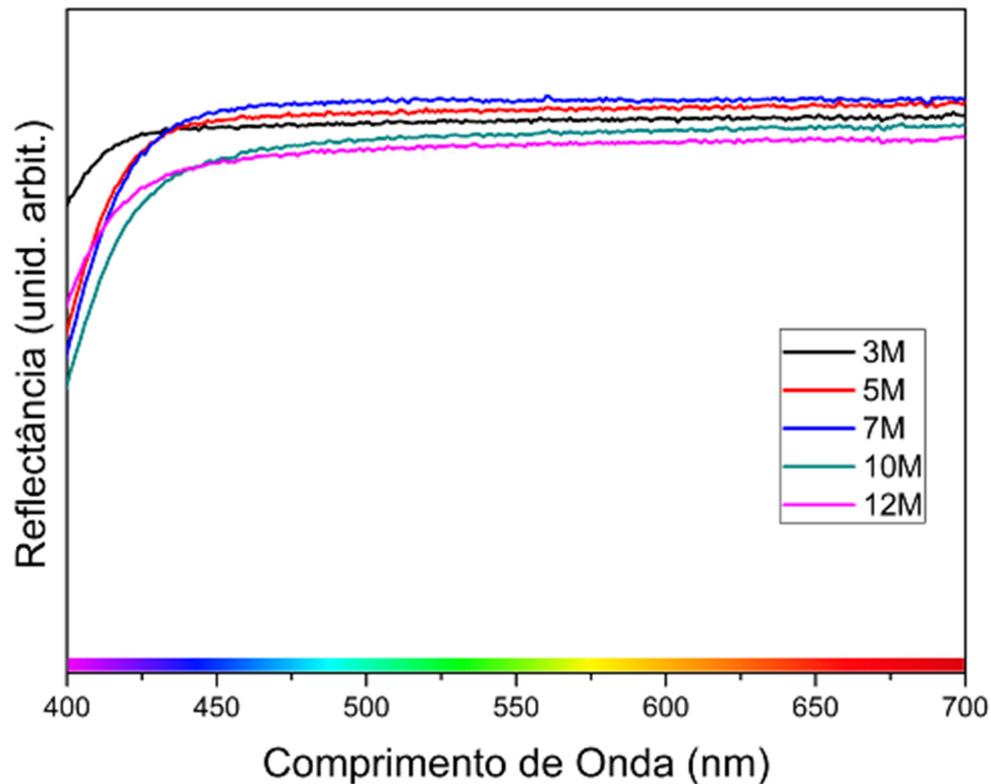
Reflexão difusa é o fenômeno onde o raio incidente é espalhado em vários ângulos distintos do ângulo de incidência, diferentemente da reflexão especular, onde o ângulo de

incidência é congruente ao ângulo de saída, como em espelhos. A reflexão difusa é comumente observada em superfícies não absorventes, rugosas ou formada por materiais policristalinos e se caracteriza pela absorção, difração, refração e reflexão do feixe de radiação no interior da amostra, especialmente quando o tamanho das partículas e do espaço entre elas é comparável ou inferior ao comprimento de onda da radiação incidente (MIRABELLA, 1998; TORRENT; BARRÓN, 2015). Apesar da distribuição angular da luz espalhada por uma única partícula não ser isotrópica, caso seja iluminado um número suficientemente grande de partículas uma distribuição isotrópica de luz é obtida. (TORRENT; BARRÓN, 2015).

Os espectros de reflectância difusa das amostras na região do espectro visível são apresentados na Figura 18. A partir deles podemos observar que o ZnO reflete bem todo o espectro visível, com uma banda de absorção na região do violeta, isso se dá pois o ZnO é um material com excelente absorção da radiação ultravioleta, sendo inclusive utilizado como bloqueador de radiação UV (LU et al., 2015; MONDAL, 2021; QIU et al., 2021; SCHNEIDER; LIM, 2019; WANG; XIN; TAO, 2005).

A reflexão de praticamente todo o espectro visível confere aos pós de ZnO sua coloração branca vívida. A amostra ZnO-3M apresentou uma reflexão mais abrangente na região do violeta, as amostras ZnO-7M e ZNO-5M apresentaram um comportamento bastante semelhante entre si e as amostras ZnO-10M e ZnO-12M apresentaram uma maior absorção na região do violeta no espectro visível. Este deslocamento da absorção em direção ao vermelho pode ser relacionado ao aumento médio das partículas (KANMANI; RAMACHANDRAN, 2013; RAJKUMAR; MARIAMMAL; RAMACHANDRAN, 2010).

Figura 18 - Espectros de reflectância difusa para amostras de ZnO obtidas com diferentes concentrações de NaOH.



Fonte: O Autor, 2022

A eficiência do espalhamento de luz depende não somente da composição da luz incidente, mas também do formato e distribuição de tamanho das partículas (KIOMARSIPOUR et al., 2013; WANG; WHITE; ADAIR, 2005). Nas amostras estudadas é perceptível que um menor tamanho de partícula resultou em uma reflexão mais ampla da luz visível, Johnson et al. (2003) estudaram por meio de simulações a influência do tamanho de partículas de ZnO no espalhamento da radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 380 e 1000 nm, seus resultados sugerem que partículas com diâmetros entre 0,25 e 0,45 μm apresentam um espalhamento ótimo para a faixa espectral estudada, desta forma podemos atribuir a variação na reflexão das amostras às alterações morfológicas entre elas (DURAIMURUGAN et al., 2018; JOHNSON et al., 2003; KIOMARSIPOUR et al., 2013; KIOMARSIPOUR; SHOJA RAZAVI, 2014).

A distribuição angular da luz espalhada por uma partícula dificilmente é isotrópica, por outro lado, para um número suficientemente alto de partículas formando uma camada espessa o suficiente um espalhamento isotrópico eventualmente é obtido (KORTÜM, 2014; TORRENT; BARRÓN, 2015). Zubko, Shkuratov e Videen (2015) realizaram simulações computadorizadas para estudar o espalhamento de luz de agregados de partículas com

diferentes formatos, tamanhos, índices de refração e distribuição de tamanho. Seus resultados sugerem que mesmo com significativas diferenças no formato dos aglomerados, o índice de refração e a distribuição de tamanho têm uma influência muito mais significativa no espalhamento de radiação eletromagnética. O conhecimento atual sobre os efeitos específicos da morfologia no espalhamento eletromagnético ainda são escassos e inconclusivos, constituindo um amplo campo para pesquisa (MISHCHENKO, 2009).

Semicondutores como o ZnO são caracterizados por possuírem uma banda de valência completamente preenchida, separadas da banda de condução por um *band gap* (E_g), expresso em eV. Desta forma o *band gap* corresponde à menor energia necessária para excitar um elétron do topo da banda de valência para a banda de condução. Esta propriedade tem uma grande influência na cor do material, pois se o valor de E_g estiver na região visível do espectro toda radiação mais energética será absorvida e a cor observada será resultante da radiação não absorvida (NASSAU, 1983). O ZnO possui um *band gap* de 3,37 eV (MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012; WANG, 2008), porém esse valor pode ser influenciado pelo tamanho dos cristalitos (AL-GAASHANI et al., 2013), morfologia (EL-NAHAS et al., 2021), defeitos estruturais e pela inserção de dopantes (AL ABRI et al., 2019; SIN et al., 2015).

A relação entre o coeficiente de absorção α , a energia $h\nu$ do fóton incidente é dada por (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018):

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = (h\nu - E_g) \quad (13)$$

Sendo h a constante de Plank, ν a constante de Plank, e E_g a energia do *band gap* óptico. γ é um fator que define a natureza da transição eletrônica e é igual a $\frac{1}{2}$ para a transição direta (LANDI et al., 2022). Os resultados de DRS podem ser usados para calcular o *band gap* óptico por meio da conversão do espectro de reflectância em um espectro de absorção através do modelo de Kubelka-Munk (BYZYNSKI et al., 2018; RAMOS-CORONA et al., 2019; TORRENT; BARRÓN, 2015):

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (14)$$

Onde $F(R)$ é a função de Kubelka-Munk, R é a reflectância, e K e S são os coeficientes de absorção e espalhamento, respectivamente. As equações (13) e (14) podem ser combinadas da seguinte forma para a transição direta ($\gamma = \frac{1}{2}$) :

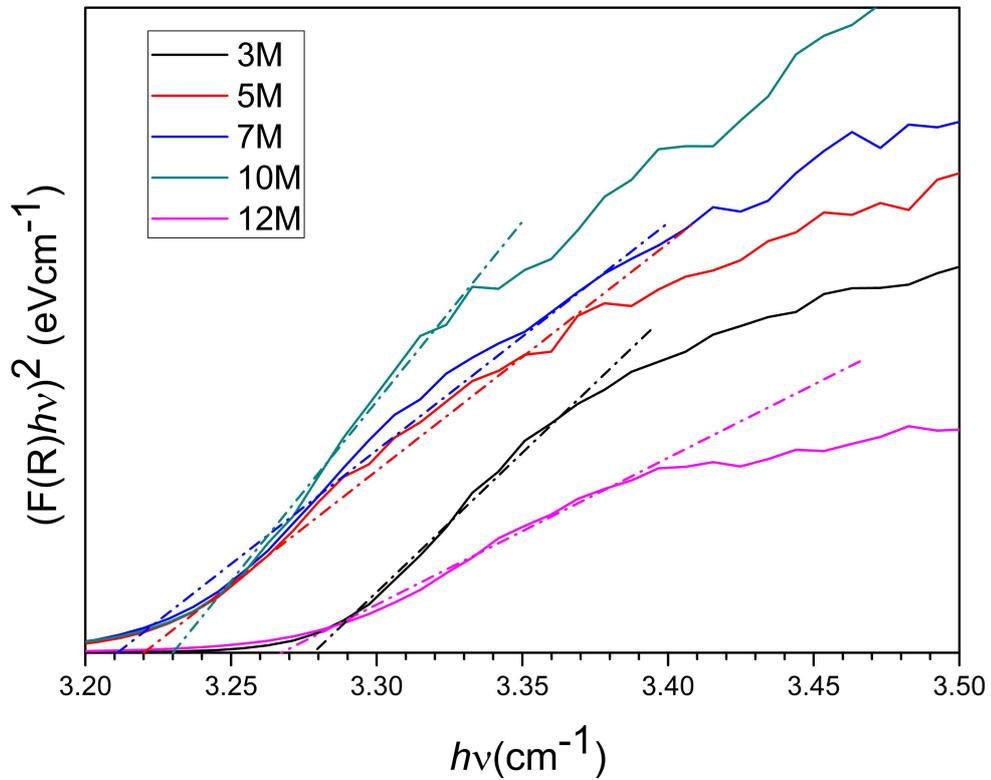
$$(F(R).hv)^2 = B(hv - E_g) \quad (15)$$

O gráfico obtido através da equação (15) em função da energia hv é chamado de gráfico de Tauc (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018; MOTT; DAVIS, 2012). É característico de semicondutores a presença de uma faixa de aumento linear para certa região da curva, a intersecção do ajuste desta região linear com a abscissa é o valor estimado do *band gap* (LANDI et al., 2022; LIN et al., 2006). Os gráficos de Tauc para as amostras de ZnO obtidas com diferentes molaridades de NaOH estão representados na Figura 19, as linhas tracejadas representam os ajustes lineares realizados para a estimativa do valor de E_g .

Os valores de E_g constam na Tabela 4, é perceptível que todos os valores obtidos estão abaixo do reportado pela literatura (3,37 eV), as amostras de 3M e 12M apresentaram os maiores valor de E_g , o que provavelmente está relacionado ao seu menor tamanho de cristalito (Tabela 3) uma vez que estruturas com maior tamanho de cristalito apresentam menores valores de E_g (AL-GAASHANI et al., 2013; PAL; CHAUHAN, 2009), no caso da amostra de 12M, especificamente, acredita-se que esse efeito seja causado pelos apêndices crescidos na superfície das partículas.

As amostras ZnO-5M, ZnO-7M e ZnO-10M apresentaram valores bastante próximos de E_g . Apesar de existirem diferenças claras entre as amostras, existem características em cada uma que justifica os valores comparativamente inferiores de E_g : os resultados de W-H mostram que a amostra ZnO-5M apresentou o maior valor de deformação estrutural, o que sugere uma maior formação de defeitos estruturais que podem servir como estados intermediários na banda de valência, reduzindo o *band gap* (KANMANI; RAMACHANDRAN, 2013; MANG; REIMANN; RÜBENACKE, 1995; YERGALIULY et al., 2022). Com tamanho de cristalito e de aglomerados comparáveis com a amostra de ZnO-5M, a amostra ZnO-7M apresenta valores intermediários de cristalito e de partícula, a análise de W-H também indicou que essa amostra apresenta uma tensão compressiva ao longo do eixo c , o que pode colaborar para a redução do *band gap* (AMAKALI et al., 2020; EL-NAHAS et al., 2021; ONG; ZHU; DU, 2002). A amostra ZnO-10M, apresentou maior tamanho de cristalito, o que justifica seu baixo valor de E_g , juntamente com a elevada largura de suas partículas (RAJKUMAR; MARIAMMAL; RAMACHANDRAN, 2010).

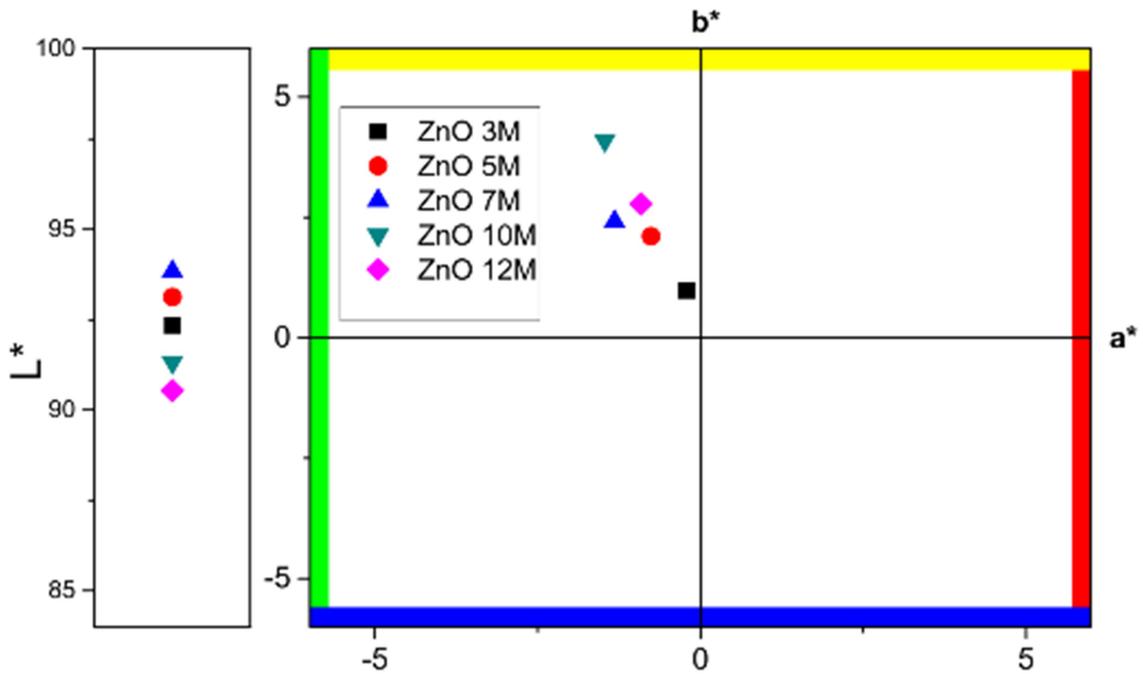
Figura 19 - Gráficos de Tauc para transição permitida direta das amostras de ZnO obtidas com diferentes concentrações de NaOH



Fonte: O autor, 2022

As medidas de colorimetria foram realizadas para se determinar as coordenadas colorimétricas das amostras no espaço de cor CIE-L*a*b*. A Figura 20 apresenta o Gráfico CIElab para as partículas nanestruturadas de ZnO obtidas com diferentes molaridades de NaOH.

Figura 20 - Coordenadas CIE L*a*b* dos pós de ZnO



Fonte: O Autor, 2022

A Tabela 4 possui os valores de L*, a*, b* e ΔE (em relação à amostra de 3M) obtidos para as amostras de ZnO. Todas as amostras apresentaram um alto valor de L*, e baixos valores de a* e b*, o que indica uma cor branca intensa, de alta pureza. As amostras de 7M e 5M apresentaram os maiores valores de L*, indicando uma cor branca mais intensa. É perceptível que um aumento do tamanho médio das partículas fez com que a cor das amostras tendesse levemente para o amarelo ($b^* > 0$) e verde ($a^* < 0$). Este amarelamento pode ser relacionado à redução na reflexão na região violeta do espectro visível, o que resulta na percepção da cor amarela, cor complementar ao violeta.

Tabela 4 - Coordenadas colorimétricas (L*, a* e b*), diferença total de cor (ΔE) e valor estimado de E_g direto das amostras de ZnO obtidas com diferentes molaridades de NaOH.

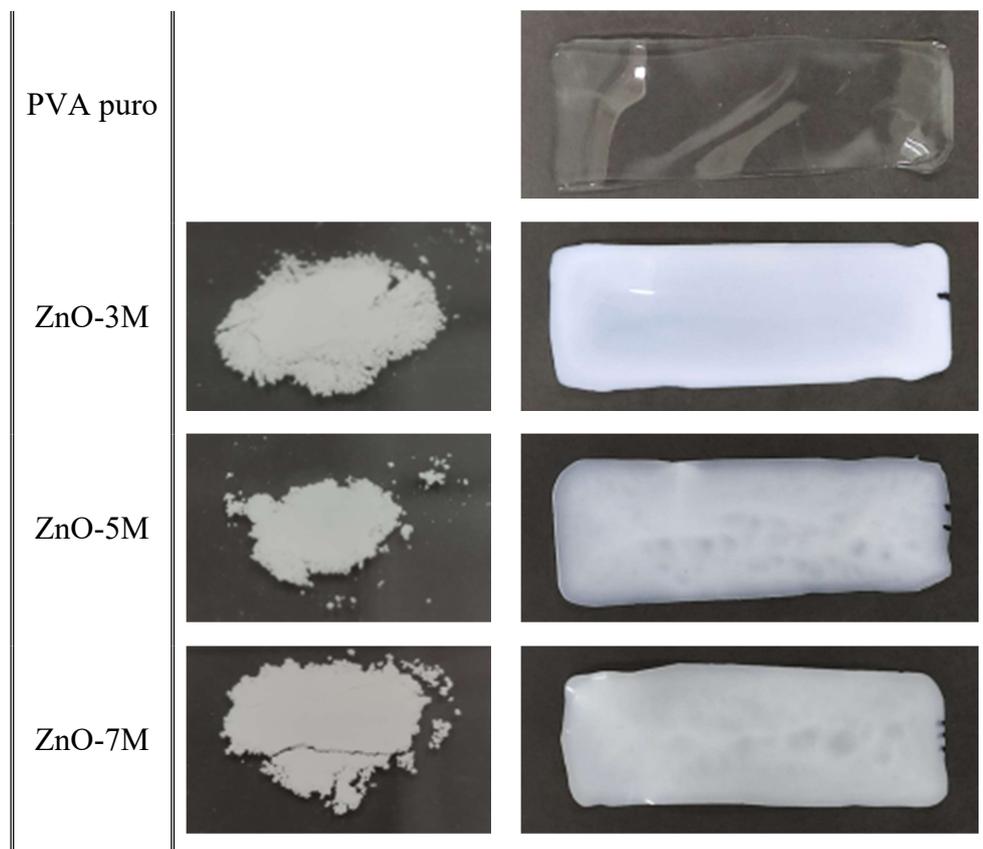
Amostra	CIE L*	CIE a*	CIE b*	ΔE	E_g
ZnO 3M	92,34	-0,21	0,98	-	3,28
ZnO 5M	93,13	-0,76	2,11	1,48	3,22
ZnO 7M	93,83	-1,32	2,41	2,34	3,21
ZnO 10M	91,32	-1,47	4,1	3,52	3,23
ZnO 12M	90,54	-0,91	2,78	2,64	3,27

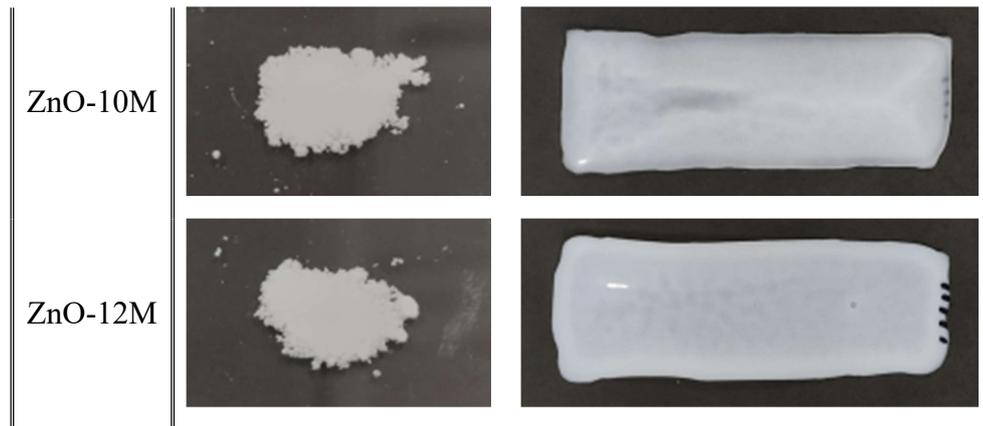
Fonte: O Autor, 2022

5.6 Partículas dispersas em matriz polimérica

Na Figura 21 são apresentadas fotografias dos pós de ZnO antes e depois da incorporação em matrizes poliméricas de PVA. Os filmes pigmentados obtidos serão chamados de PVA-XM daqui em diante, onde XM representa a molaridade da solução de NaOH utilizada na síntese das nanopartículas. A matriz polimérica, originalmente transparente e brilhante, teve sua coloração radicalmente alterada com a incorporação das nanopartículas e adquiriu uma coloração branca característica dos pós de ZnO. Foram observadas inhomogeneidades nos filmes, o que sugere que houve aglomeração das partículas mesmo com os esforços para obter uma dispersão uniforme, o que não significa que sua ação pigmentante não seja eficaz. O controle da dispersão é essencial para a otimização do uso de pigmentos, porém é extremamente difícil de ser obtido sem o uso de estabilizantes, que será tema de estudos futuros.

Figura 21 - Fotografia dos pós de ZnO antes e depois da incorporação em matriz polimérica



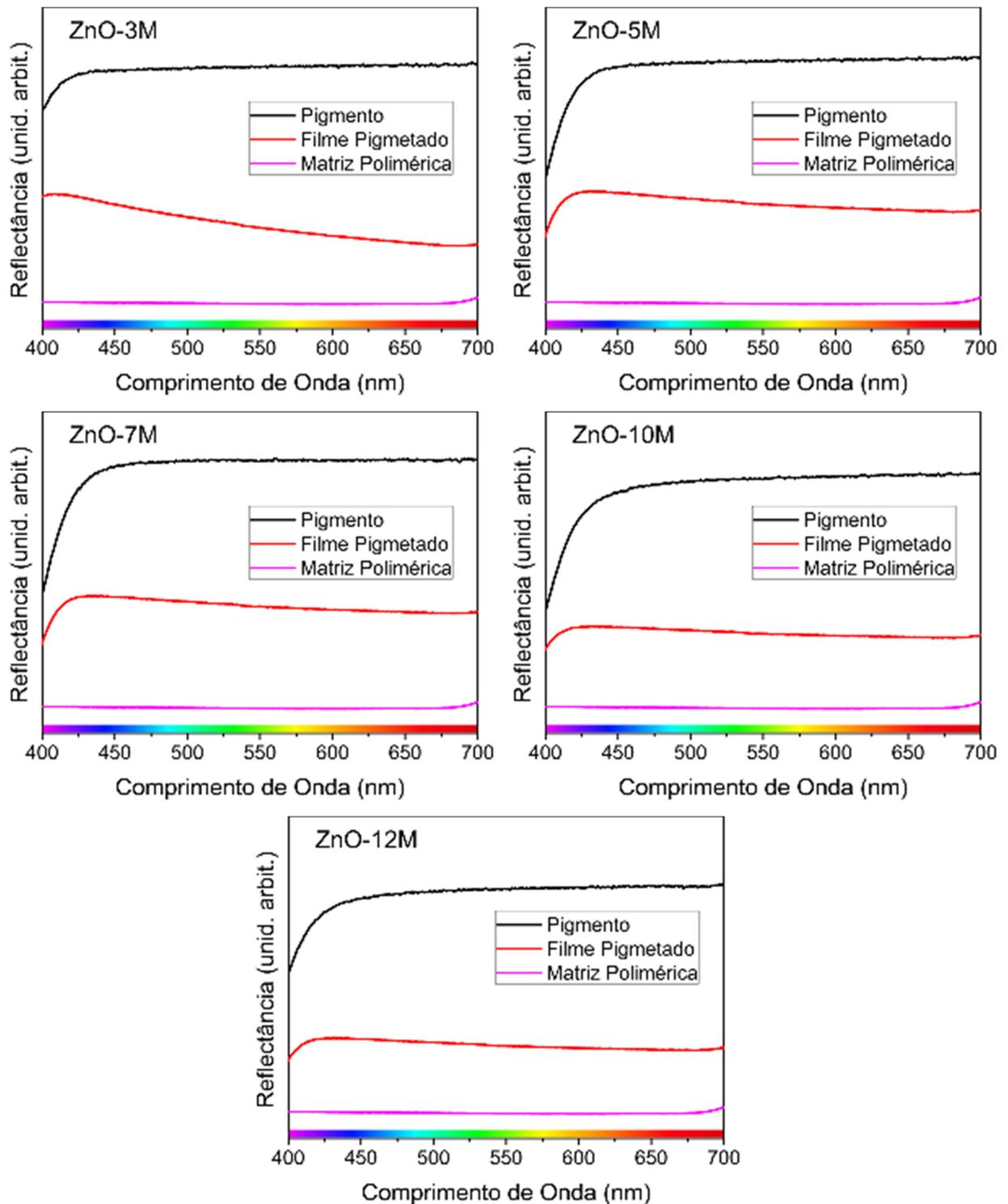


Fonte: Autor, 2022

Para melhor entender a influência do ZnO nas propriedades da matriz polimérica, os filmes foram caracterizados por reflectância difusa e tiveram suas coordenadas colorimétricas estudadas. Os espectros de reflectância difusa na região visível para os pigmentos antes e depois da incorporação em matriz polimérica podem ser vistos na Figura 22, em todos eles está representado o espectro de reflectância difusa da matriz sem a adição de pigmentos para fins de comparação. As coordenadas colorimétricas são apresentadas na Figura 23 e na Tabela 4, onde o valor ΔE foi calculado com base nas coordenadas colorimétricas da matriz polimérica antes da incorporação dos pigmentos.

Dos espectros de reflectância difusa apresentados na Figura 22 percebe-se que a incorporação das partículas mudou consideravelmente as propriedades refletivas da matriz polimérica. A similaridade dos espectros dos pigmentos e dos filmes pigmentados apresentados na Figura 22 comprova a capacidade de pigmentação das partículas nanoestruturadas de ZnO obtidas, e a diferença entre a cor e o espectro de reflexão dos filmes indica a clara influência da morfologia no efeito do pigmento nas propriedades ópticas da matriz polimérica. Os espectros de DRS dos filmes pigmentados apresentam algumas diferenças em relação aos pigmentos, como uma reflexão mais acentuada na região do espectro visível correspondente ao violeta e um discreto incremento na região do vermelho (~670nm). Estas mudanças podem ser creditadas à contribuição do PVA na reflexão.

Figura 22 - Espectros de reflectância difusa para os pigmentos de ZnO antes e depois da incorporação em matrizes poliméricas



Fonte: Autor, 2022

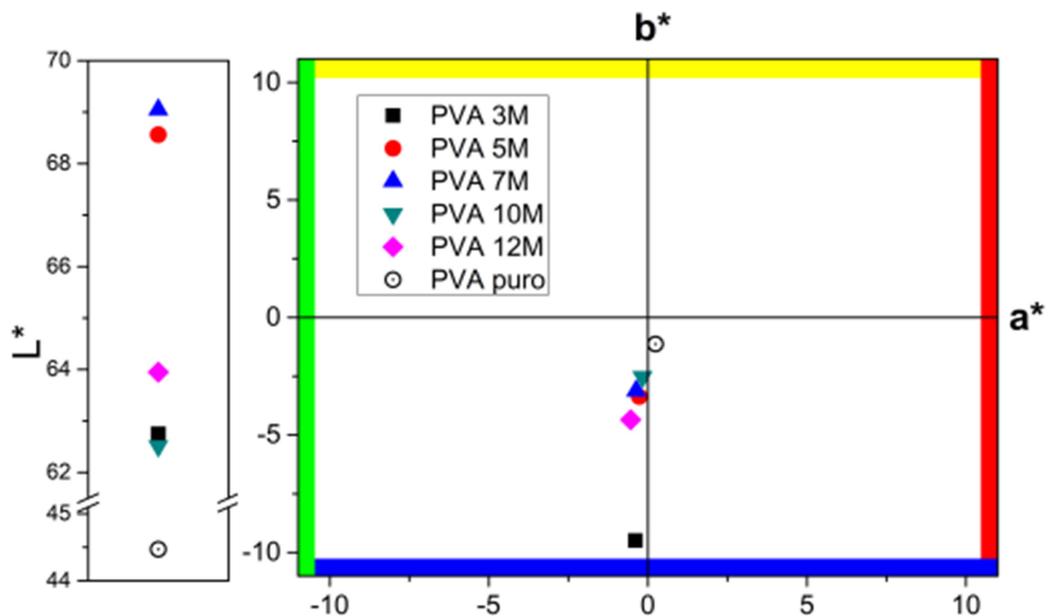
A análise das coordenadas colorimétricas obtidas pelo método CIE-L*a*b* revelou que a incorporação do ZnO-XM aumentou consideravelmente o parâmetro de luminosidade L*, os valores de ΔL^* não foram mais significativos devido à natureza brilhante da

superfície do PVA puro, mesmo que seja transparente. Os valores de a^* foram invariavelmente aumentados (maior presença da cor amarela) e houve uma redução no valor de b^* (maior presença da cor azul), indicando que a cor das amostras tendeu para a cor azul, em especial a amostra PVA-3M ($a^* = -9,49$), esses valores podem estar relacionados com a distribuição de tamanho e orientação dos agregados no interior da matriz polimérica e estão de acordo com as mudanças observadas nos espectros de reflectância. Mesmo assim os valores de a^* e b^* foram baixos o suficiente para não interferir significativamente na cor das amostras, onde predomina o branco.

O valor de ΔE foi calculado tomando como referência a amostra da matriz polimérica sem a adição de pigmentos. Todos os pigmentos causaram alteração significativa na cor da matriz polimérica, sendo a amostra PVA-7M a com maior variação de cor em relação ao padrão.

Foi verificado que as amostras obtidas neste trabalho podem ser utilizadas como agente pigmentante, sendo capaz de conferir sua intensa cor branca à uma matriz polimérica transparente.

Figura 23 - Coordenadas CIE $L^*a^*b^*$ dos filmes de PVA incorporados com pigmentos de ZnO obtidos por método hidrotérmico assistido por microondas



Fonte: Autor, 2022

Tabela 5 - Coordenadas colorimétricas (L^* , a^* e b^*) e diferença total de cor (ΔE) para amostras de ZnO incorporadas em matrizes poliméricas. ΔE calculado em relação à matriz polimérica sem pigmentos.

Amostra	CIE L^*	CIE a^*	CIE b^*	ΔE
---------	-----------	-----------	-----------	------------

PVA puro	44,47	0,24	-1,13	0,00
PVA 3M	62,75	-0,39	-9,49	20,11
PVA 5M	68,56	-0,27	-3,37	24,20
PVA 7M	69,05	-0,37	-3,12	24,67
PVA 10M	62,51	-0,17	-2,53	18,10
PVA 12M	63,95	-0,54	-4,35	19,76

Fonte: Autor, 2022

6 CONCLUSÃO

Pigmentos nanoestruturados de ZnO foram obtidos por meio do método de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. A caracterização por imagem (MEV) revelou que as amostras apresentaram diferentes morfologias de acordo com os parâmetros de síntese. O efeito da variação do pH da solução precursora foi estudado e se mostrou decisivo na morfologia das partículas obtidas, pois interfere nos mecanismos de nucleação, crescimento, dissolução e recristalização que determinam a morfologia final das amostras.

A caracterização estrutural realizada (DRX) indicou a formação de materiais monofásicos (ZnO com estrutura hexagonal wurtzita). Suas características estruturais foram estudadas indiretamente pelo método de Williamson-Hall, que revelou que as partículas são policristalinas, com tamanho de cristalito e magnitude de tensão residual relacionados aos mecanismos de formação da partícula.

As propriedades ópticas foram estudadas por meio de DRS, que indicou que as partículas refletem bem todo o espectro visível da radiação eletromagnética e que suas propriedades ópticas possuem relação com a morfologia e tamanho das partículas. Suas coordenadas colorimétricas foram obtidas pelo método padrão CIE-L*a*b*, que indicaram uma coloração branca intensa e com pouca presença de outras cores.

Por fim foi realizada com sucesso a incorporação das partículas em matriz polimérica, confirmando que estes materiais podem ser utilizados como pigmentos brancos eficientes. No que tange a destinação desses pigmentos, a amostra ZnO-3M é exemplo de melhor candidata para pigmento de tintas, tendo apresentado menor tamanho médio de partículas e maior dispersão. Para proteção de radiação UV, a amostra ZnO-10M é exemplo de melhor opção, pois possui tamanho de cristalito elevado e maior absorção na região UV.

7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência de outros parâmetros como temperatura, tipo de precursor e tempo de síntese na morfologia e nas demais propriedades do ZnO;
- Otimizar dispersão dos pigmentos;
- Testar a eficiência dos pigmentos em outras matrizes;
- Analisar propriedades fotocatalíticas e dos materiais obtidos.

REFERÊNCIAS

- AL ABRI, R. et al. Nanostructured cerium-doped ZnO for photocatalytic degradation of pharmaceuticals in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 384, p. 112065, nov. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603019309645>. Acesso em: 22 mai. 2020.
- AL-GAASHANI, R. et al. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 2283–2292, abr. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212008279>. Acesso em: 12 out. 2020.
- AMAKALI, T. et al. Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Molecular Precursor and Sol–Gel Methods. **Crystals**, v. 10, n. 2, p. 132, fev. 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4352/10/2/132>. Acesso em: 16 ago. 2021.
- ANDREASSEN, J.-P.; LEWIS, A. E. Classical and Nonclassical Theories of Crystal Growth. Em: VAN DRIESSCHE, A. E. S. et al. (Eds.). **New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth**. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 137–154.
- BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1358, 2010. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/nr/b9nr00377k>. Acesso em: 08 mar. 2020.
- BINDU, P.; THOMAS, S. Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 8, n. 4, p. 123–134, 1 dez. 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40094-014-0141-9>. Acesso em: 08 mai. 2021.
- BOUDJADAR, S. et al. MICROWAVE HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZnO NANOSHEETS. **International Journal of Nanoscience**, v. 09, n. 06, p. 585–590, dez. 2010. Disponível em: <https://www.worldscientific.com/doi/10.1142/S0219581X10007307>. Acesso em: 18 fev. 2021.
- BUXBAUM, G. **Industrial inorganic pigments**. Weinheim: WILEY-VCH, 2005.
- BYZYNSKI, G. et al. High-performance ultraviolet-visible driven ZnO morphologies photocatalyst obtained by microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 358–367, fev. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603017308249>. Acesso em: 12 mai. 2021
- CAGLAR, Y.; GORGUN, K.; AKSOY, S. Effect of deposition parameters on the structural properties of ZnO nanopowders prepared by microwave-assisted hydrothermal synthesis. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 138, p. 617–622, mar. 2015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142514017703>. Acesso em: 02 dez. 2021.

CHE LAH, N. A.; KAMARUZAMAN, A.; TRIGUEROS, S. pH-Dependent Formation of Oriented Zinc Oxide Nanostructures in the Presence of Tannic Acid. **Nanomaterials**, v. 11, n. 1, p. 34, jan. 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/11/1/34>. Acesso em: 19 mar. 2021.

CIE. Recommendations on Uniform Color Spaces, Color-Difference Equations, and Metric Color Terms. **Color Research & Application**, v. 2, n. 1, p. 5–6, mar. 1977.

COLON, G.; WARD, B. C.; WEBSTER, T. J. Increased osteoblast and decreased Staphylococcus epidermidis functions on nanophase ZnO and TiO₂. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 78A, n. 3, p. 595–604, 2006. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16752397/>. Acesso em: 17 jul. 2022.

CONNER, WM. C.; TOMPSETT, G. A. How Could and Do Microwaves Influence Chemistry at Interfaces? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 7, p. 2110–2118, 1 fev. 2008. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18225887/>. Acesso em: 28 mar. 2022.

DURAIMURUGAN, J. et al. Morphology and size controlled synthesis of zinc oxide nanostructures and their optical properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 11, p. 9339–9346, jun. 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-018-8964-9>. Acesso em: 18 jul. 2020.

EL-NAHAS, S. et al. Controlled morphological and physical properties of ZnO nanostructures synthesized by domestic microwave route. **Materials Chemistry and Physics**, v. 258, p. 123885, jan. 2021.

FU, H. et al. Recent Advances in Nonclassical Crystallization: Fundamentals, Applications, and Challenges. **Crystal Growth & Design**, v. 22, n. 2, p. 1476–1499, 2 fev. 2022. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.1c01084>. Acesso em: 06 mar. 2022.

GRAND VIEW RESEARCH. **Zinc Oxide Market Share & Analysis Report, 2022-2030**. Bulk Chemicals, United States, [2018-2020]. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/zinc-oxide-market-report> . Acesso em: 10 jul. 2022.

GOPAL RAM, S. D.; ANBU KULANDAINATHAN, M.; RAVI, G. On the study of pH effects in the microwave enhanced rapid synthesis of nano-ZnO. **Applied Physics A**, v. 99, n. 1, p. 197–203, abr. 2010. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-009-5496-4>. Acesso em: 10 out. 2020.

HASNIDAWANI, J. N. et al. Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 211–216, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876619616001418?via%3Dihub>. Acesso em: 15 out. 2020.

HEZAM, M. et al. ZnO Nanosheet-Nanowire morphology tuning for Dye-sensitized solar cell applications. **Chemical Physics Letters**, v. 780, p. 138953, out. 2021.

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, 23 jul. 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.9b05157>. Acesso em: 24 jun. 2021.

HUANG, J. et al. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology. **Materials Science and Engineering: B**, v. 150, n. 3, p. 187–193, maio 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510708002006?via%3Dihub>. Acesso em: 15 fev. 2021.

HUANG, W.; RICHERT, R. The Physics of Heating by Time-Dependent Fields: Microwaves and Water Revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 32, p. 9909–9913, 1 ago. 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp8038187>. Acesso em: 16 fev. 2022.

JIANZHONG, M. et al. Morphology-photocatalytic properties-growth mechanism for ZnO nanostructures via microwave-assisted hydrothermal synthesis. **Crystal Research and Technology**, v. 48, n. 4, p. 251–260, abr. 2013. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/crat.201300026>. Acesso em: 10 out. 2021.

JOHNSON, J. A. et al. A multiple-scattering model analysis of zinc oxide pigment for spacecraft thermal control coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, n. 3–4, p. 432–442, set. 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944003001334?via%3Dihub>. Acesso em: 03 ago. 2021

KANMANI, S. S.; RAMACHANDRAN, K. Role of aqueous ammonia on the growth of ZnO nanostructures and its influence on solid-state dye sensitized solar cells. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 5, p. 2076–2091, mar. 2013. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-012-6981-2>. Acesso em: 09 ago. 2021.

KHORSAND ZAK, A. et al. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 1, p. 251–256, jan. 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255810004607?via%3Dihub>. Acesso em: 19 fev. 2021.

KIOMARSIPOUR, N. et al. Evaluation of shape and size effects on optical properties of ZnO pigment. **Applied Surface Science**, v. 270, p. 33–38, abr. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433212021526?via%3Dihub>. Acesso em: 19 fev. 2021.

KIOMARSIPOUR, N.; SHOJA RAZAVI, R. Hydrothermal synthesis of ZnO nanopigments with high UV absorption and vis/NIR reflectance. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 11261–11268, ago. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214005197?via%3Dihub>. Acesso em: 16 mar. 2021.

KORTÜM, G. **Reflectance spectroscopy: principles, methods, applications**. Softcover repr. of the hardcover 1. ed. 1969 ed. New York, NY: Springer, 2014.

- KUCHEYEV, S. O. et al. Mechanical deformation of single-crystal ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 6, p. 956–958, 11 fev. 2002. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1448175>. Acesso em: 26 abr. 2021.
- LABIS, J. P. et al. Pulsed laser deposition growth of 3D ZnO nanowall network in nest-like structures by two-step approach. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 143, p. 539–545, dez. 2015.
- LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. (EDS.). **Paint and surface coatings: theory and practice**. 2nd ed. Cambridge, Eng: Woodhead Pub. 1999.
- LANDI, S. et al. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. **Solid State Communications**, v. 341, p. 114573, jan. 2022.
- LANGFORD, J. I. et al. Applications of Total Pattern Fitting to a Study of Crystallite Size and Strain in Zinc Oxide Powder. **Powder Diffraction**, v. 1, n. 3, p. 211–221, set. 1986.
- LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1 abr. 1978.
- LI, S. et al. Ultrafast Microwave Hydrothermal Synthesis of BiFeO₃ Nanoplates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 10, p. 3155–3162, out. 2013.
- LIN, H. et al. Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 68, n. 1–2, p. 1–11, 26 out. 2006.
- LIU, L. et al. Connecting energetics to dynamics in particle growth by oriented attachment using real-time observations. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 1–11, 25 fev. 2020.
- LU, P.-J. et al. Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 23, n. 3, p. 587–594, 1 set. 2015.
- MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 6 dez. 2018.
- MANG, A.; REIMANN, K.; RÜBENACKE, ST. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. **Solid State Communications**, v. 94, n. 4, p. 251–254, abr. 1995.
- MILÃO, THAÍSM. et al. Microwave Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Performance of ZnO and *M*:ZnO Nanostructures (*M* = V, Fe, Co). **Science of Advanced Materials**, v. 4, n. 1, p. 54–60, 1 jan. 2012.
- MIRABELLA, F. M. (ED.). **Modern techniques in applied molecular spectroscopy**. New York: Wiley, 1998.

- MISHCHENKO, M. I. Electromagnetic scattering by nonspherical particles: A tutorial review. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 110, n. 11, p. 808–832, jul. 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, mar. 2012.
- MOHAMMADI, E. et al. Hierarchical and Complex ZnO Nanostructures by Microwave-Assisted Synthesis: Morphologies, Growth Mechanism and Classification. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 43, n. 6, p. 475–541, 2 nov. 2018.
- MONDAL, S. Nanomaterials for UV protective textiles. **Journal of Industrial Textiles**, p. 152808372198894, 16 fev. 2021.
- MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology**. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- MOTE, V.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 6, n. 1, p. 6, 2012. Disponível em: <https://link.springer.com/journal/40094/volumes-and-issues>. Acesso em: 10 abr. 2020.
- MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. **Electronic processes in non-crystalline materials**. 2nd ed ed. Oxford: Clarendon Press, 2012.
- NASSAU, K. **The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color**. New York: Wiley, 1983. Disponível em: <https://www.wiley.com/en-us/The+Physics+and+Chemistry+of+Color%3A+The+Fifteen+Causes+of+Color%2C+2nd+Edition-p-9780471391067>. Acesso em: 19 ago. 2021.
- NATH, D.; SINGH, F.; DAS, R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, p. 122021, jan. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058419308181?via%3Dihub>. Acesso em: 17 out. 2020.
- NORTON, D. P. et al. Charge carrier and spin doping in ZnO thin films. **Thin Solid Films**, v. 496, n. 1, p. 160–168, 1 fev. 2006.
- NYE, J. F. **Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices**. 1st published in pbk. with corrections, 1984 ed. Oxford [Oxfordshire] : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1984.
- ONG, H. C.; ZHU, A. X. E.; DU, G. T. Dependence of the excitonic transition energies and mosaicity on residual strain in ZnO thin films. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 6, p. 941–943, 11 fev. 2002. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1448660>. Acesso em: 05 jun. 2022
- OU, M. et al. Microwave-assisted Synthesis of Hierarchical ZnO Nanostructures and Their Photocatalytic Properties. **MATEC Web of Conferences**, v. 67, p. 02005, 2016.

ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 041301, 15 ago. 2005.

PADMAVATHY, N.; VIJAYARAGHAVAN, R. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, n. 3, p. 035004, 1 jul. 2008. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1088/1468-6996/9/3/035004>. Acesso em: 15 jul. 2022.

PAL, J.; CHAUHAN, P. Structural and optical characterization of tin dioxide nanoparticles prepared by a surfactant mediated method. **Materials Characterization**, v. 60, n. 12, p. 1512–1516, dez. 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580309002605?via%3Dihub>. Acesso em: 09 ago. 2022.

PENN, R. L.; SOLTIS, J. A. Characterizing crystal growth by oriented aggregation. **CrystEngComm**, v. 16, n. 8, p. 1409–1418, 28 jan. 2014. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ce/c3ce41773e>. Acesso em: 16 jun. 2022.

PFAFF, G. **Inorganic pigments**. Berlin ; Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2017.

PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Controlling morphologies and growth mechanism of hexagonal prisms with planar and pyramid tips of ZnO microflowers by microwave radiation. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 9069–9076, ago. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214001473?via%3Dihub>. Acesso em: 16 jun. 2022.

QIU, Y. et al. Shaped-controlled growth of sphere-like ZnO on modified polyester fabric in water bath. **Materials Letters**, v. 288, p. 129342, abr. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X21000392?via%3Dihub>. Acesso em: 12 jun. 2021.

RABIEI, M. et al. Comparing Methods for Calculating Nano Crystal Size of Natural Hydroxyapatite Using X-Ray Diffraction. **Nanomaterials**, v. 10, n. 9, p. 1627, 19 ago. 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/9/1627>. Acesso em: 01 mar. 2021.

RAJKUMAR, N.; MARIAMMAL, R. N.; RAMACHANDRAN, K. Synthesis and characterization of dye (phenosafranine) sensitized flower-type zno nanorods. **International Journal of Modern Physics B**, v. 24, n. 10, p. 1289–1298, 20 abr. 2010. Disponível em: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217979210055275>. Acesso em: 09 ago. 2022.

RAMOS-CORONA, A. et al. Photocatalytic performance of nitrogen doped ZnO structures supported on graphene oxide for MB degradation. **Chemosphere**, v. 236, p. 124368, dez. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653519315899?via%3Dihub>. Acesso em: 12 mai. 2022.

RIBEIRO, C. et al. A Kinetic Model to Describe Nanocrystal Growth by the Oriented Attachment Mechanism. **ChemPhysChem**, v. 6, n. 4, p. 690–696, 2005.

ROSADO-MENDOZA, M.; OLIVA-AVILÉS, A. I.; OLIVA, A. I. Preferential regions of growth of chemical bath deposited ZnO and Zn(OH)₂ thin films at room conditions. **Thin Solid Films**, v. 645, p. 231–240, jan. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653519315899?via%3Dihub>. Acesso em: 12 fev. 2021.

SAMAIN, L. **Degradation mechanisms of Prussian blue pigments in paint layers**. Belgium: Université de Liège, 19 mar. 2012.

SARKODIE, B. et al. Characteristics of pigments, modification, and their functionalities. **Color Research & Application**, v. 44, n. 3, p. 396–410, jun. 2019.

SCHANDA, J. **Colorimetry: understanding the CIE system**. [Vienna, Austria] : Hoboken, N.J: CIE/Commission internationale de l'éclairage ; Wiley-Interscience, 2007. Disponível em: <https://www.wiley.com/en-us/Colorimetry%3A+Understanding+the+CIE+System-p-9780470175620>. Acesso em: 22 jun. 2022.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 671–675, jul. 2012.

SCHNEIDER, S. L.; LIM, H. W. A review of inorganic UV filters zinc oxide and titanium dioxide. **Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine**, v. 35, n. 6, p. 442–446, nov. 2019.

SHUNMUGA SUNDARAM, P. et al. XRD structural studies on cobalt doped zinc oxide nanoparticles synthesized by coprecipitation method: Williamson-Hall and size-strain plot approaches. **Physica B: Condensed Matter**, v. 595, p. 412342, out. 2020.

SIN, J.-C. et al. Preparation of cerium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres with enhanced photocatalytic performance for phenol degradation under visible light. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 409, p. 1–10, dez. 2015.

SIRELKHATIM, A. et al. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. **Nano-Micro Letters**, v. 7, n. 3, p. 219–242, jul. 2015.

THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. Characterization of nanostructured ZnO produced by microwave irradiation. **Ceramics International**, v. 36, n. 1, p. 257–262, jan. 2010.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse Reflectance Spectroscopy. *In*: ULERY, A. L.; RICHARD DREES, L. (Eds.). **SSSA Book Series**. Madison, WI, USA: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 2015. p. 367–385. Disponível em: <https://acess.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2136/sssabookser5.5.c13>. Acesso em 25 jun. 2022.

VERMA, S. et al. Anisotropic ZnO nanostructures and their nanocomposites as an advanced platform for photocatalytic remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 415, p. 125651, ago. 2021.

VOLLMER, M. Physics of the microwave oven. **Physics Education**, v. 39, n. 1, p. 74–81, dez. 2003. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0031-9120/39/1/006>. Acesso em: 15 jul. 2022.

WANG, C. et al. Morphology regulation, structural, and photocatalytic properties of ZnO hierarchical microstructures synthesized by a simple hydrothermal method: Properties of ZnO hierarchical microstructures. **physica status solidi (a)**, v. 214, n. 6, p. 1600876, jun. 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.201600876>. Acesso em: 12 jun. 2021.

WANG, J.; WHITE, W. B.; ADAIR, J. H. Optical Properties of Hydrothermally Synthesized Hematite Particulate Pigments. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 12, p. 3449–3454, dez. 2005. Disponível em: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2005.00643.x>. Acesso em: 30 jun. 2021.

WANG, M. et al. From Zn(OH)₂ to ZnO: a study on the mechanism of phase transformation. **CrystEngComm**, v. 13, n. 20, p. 6024, 2011. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/CE/c1ce05502j>. Acesso em: 16 jun. 2021.

WANG, R. H.; XIN, J. H.; TAO, X. M. UV-Blocking Property of Dumbbell-Shaped ZnO Crystallites on Cotton Fabrics. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 11, p. 3926–3930, 1 maio 2005. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic0503176>. Acesso em: 12 mai. 2021.

WANG, Z. L. Splendid One-Dimensional Nanostructures of Zinc Oxide: A New Nanomaterial Family for Nanotechnology. **ACS Nano**, v. 2, n. 10, p. 1987–1992, 28 out. 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nm800631r>. Acesso em: 18 ago. 2020

WOJNAROWICZ, J.; CHUDOBA, T.; LOJKOWSKI, W. A Review of Microwave Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials: Reactants, Process Parameters and Morphologies. **Nanomaterials**, v. 10, n. 6, p. 1086, 31 maio 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/6/1086>. Acesso em: 11 nov. 2020.

YANG, G.; PARK, S.-J. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. **Materials**, v. 12, n. 7, p. 1177, 11 abr. 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/7/1177>. Acesso em: 16 ago. 2022.

YERGALIULY, G. et al. Effect of thickness and reaction media on properties of ZnO thin films by SILAR. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 851, dez. 2022. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-022-04782-2>. Acesso em: 09 ago. 2022.

YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 7, p. 2085–2103, abr. 2008.

ZHANG, H. et al. Nanocrystal growth via oriented attachment. **CrystEngComm**, v. 16, n. 8, p. 1407–1408, 28 jan. 2014.

ZHANG, J.-M. et al. General compliance transformation relation and applications for anisotropic hexagonal metals. **Solid State Communications**, v. 139, n. 3, p. 87–91, 1 jul. 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003810980600425X?via%3Dihub>. Acesso em: 25 ago. 2021.

ZHAO, W. et al. Zinc Oxide Coated Carbon Dot Nanoparticles as Electron Transport Layer for Inverted Polymer Solar Cells. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 11, p. 11388–

11397, 23 nov. 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.0c02323>. Acesso em: 12 mai. 2021.

ZUBKO, E.; SHKURATOV, Y.; VIDEEN, G. Effect of morphology on light scattering by agglomerates. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 150, p. 42–54, jan. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407314002830?via%3Dihub>. Acesso em: 25 fev. 2022.