



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

ÍTALO MACÊDO GONÇALVES

**SÍNTESE COLOIDAL, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ÓPTICA E
MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADAS COM
METAIS DE TRANSIÇÃO**

Recife

2023

ÍTALO MACÊDO GONÇALVES

**SÍNTESE COLOIDAL, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ÓPTICA E
MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADAS COM
METAIS DE TRANSIÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais não Metálicos

Orientador (a): Giovannia Araujo de Lima Pereira

Coorientador (a): Maria Goreti Carvalho Pereira

Recife

2023

Catálogo na fonte
Bibliotecária Monick Raquel Silvestre da S. Portes, CRB4-1217

G635s Gonçalves, Ítalo Macêdo
 Síntese coloidal, caracterização estrutural, óptica e magnética de nanopartículas de óxido de zinco dopadas com metais de transição / Ítalo Macêdo Gonçalves. – 2023.
 84 f.: fig., tab.

 Orientadora: Giovannia Araujo de Lima Pereira.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2023.
 Inclui referências e apêndices.

 1. Materiais não metálicos. 2. Nanopartículas. 3. Metais de transição. I. Pereira, Giovannia Araujo de Lima (orientadora). II. Título.

 620.19 CDD (23. ed.) UFPE - CCEN 2023-53

ÍTALO MACÊDO GONÇALVES

**SÍNTESE COLOIDAL, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ÓPTICA E
MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADAS COM
METAIS DE TRANSIÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência de Materiais
da Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 13/03/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Giovannia Araújo de Lima Pereira (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Eduardo Padrón Hernandez (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. José Fernando Dagnone Figueiredo (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais Ivonaldo Gonçalves de Melo e Rosário Daniela Macêdo Gonçalves por serem o meu alicerce e maiores incentivadores na vida acadêmica e profissional. Obrigado por sempre acreditarem em mim! Não menos importante, faço aqui uma menção ao meu irmão Igor, grande físico, que sempre foi minha referência em termos de dedicação e continuidade na vida acadêmica nas ciências exatas. Agradeço também a minha namorada Joelma pelo apoio e incentivo nos momentos difíceis e aos demais familiares e amigos que sempre me estenderam a mão.

Mudar para uma nova cidade, ainda que próxima da minha cidade natal, Caruaru – PE, pode não ser fácil, mas essas pessoas e os amigos que tenho, e os novos que fiz aqui em Recife – PE me ajudaram muito nessa adaptação. Ter orientadoras fantásticas e extremamente competentes também faz toda a diferença. Professoras Giovannia e Goreti, nem todos os alunos têm a sorte de terem orientadoras como vocês. Muito obrigado por tudo! Espero continuar um bom tempo trabalhando com vocês.

Não posso deixar de mencionar a recepção que tive ao chegar no Laboratório Integrado de Nanopartículas e Compostos de Coordenação (LINCC), sintam-se abraçados pessoal. Nem sempre é fácil iniciar uma pesquisa nova que ainda não foi trabalhada no grupo, mas muitos de vocês me ajudam e ajudaram bastante.

Agradeço também ao Departamento de Química Fundamental e a Central Analítica do Departamento, a Central Multiusuário do Departamento de Física, ao Laboratório de Tecnologia de Ligantes (LabTag), ao Laboratório de Tecnologia Minerais (LTM) e ao Instituto Aggeu Magalhães (FioCruz – PE) por cederem os espaços para o prosseguimento da pesquisa e as caracterizações utilizadas neste trabalho, através de pessoas competentes que fizeram o seu máximo.

Obrigado também ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais e aos professores do corpo docente que contribuíram para a minha formação e desenvolvimento acadêmico-profissional. Nos vemos novamente no doutorado, se assim o arquiteto do universo permitir. Por fim, também agradeço a Fundação de Amparo à Ciência e Pesquisa de Pernambuco (FACEPE) pelo fomento da bolsa que auxiliou na minha estadia em Recife para o desenvolvimento do projeto.

Obrigado a todos!

RESUMO

O óxido de zinco (ZnO) é um material semicondutor do tipo n da classe II-VI que vem ganhando destaque nas últimas décadas devido às possibilidades de aplicações nas mais diversas áreas científicas, tais como a fotônica, optoeletrônica, magnetismo e nanomedicina. Nesse contexto, a comunidade científica busca metodologias sintéticas alternativas às já consagradas na literatura, visando maior eficiência, baixo custo e fácil reprodutibilidade. Assim, o presente trabalho propôs um método de síntese via química coloidal em meio aquoso, utilizando sais de cloreto ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl}$) e de nitrato ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-N}$) como precursores de zinco e de cobalto à uma fração molar de acordo com a expressão, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0,05, 0,075, 0,10$), e ácido mercaptosuccínico (MSA) como agente estabilizante de superfície para a produção de nanopartículas de óxido de zinco dopadas com cobalto (NPs Co:ZnO). Os resultados confirmaram a formação de NPs de Co:ZnO a partir de algumas técnicas de caracterização. As propriedades estruturais e composicionais, das nanopartículas de ZnO foram avaliadas a partir da difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de raios-X em energia dispersiva (EDS). O tamanho médio obtido para as NPs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl}$ e $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-N}$ ficou entre 18 e 8 nm, diminuindo com o aumento da concentração de dopante e variando com o tipo de precursor, conforme dados de DRX. As análises por MET mostraram NPs com morfologias quase-esféricas e NPs de $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-Cl}(\text{col})$ e $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-N}(\text{col})$ com diâmetro médio na faixa dos PQs, 9 e 9,5 nm, respectivamente. As técnicas de ICP-OES e EDS comprovaram, ainda que semi-quantitativamente, a dopagem do ZnO com Co. Estes resultados promissores, sugerem boas perspectivas para o desenvolvimento de novos sistemas nanoestruturados em água de ZnO dopado com metais de transição isovalentes a partir do uso de diferentes moléculas organossulfuradas como agentes estabilizantes e da modificação das condições sintéticas para a obtenção de NPs com tamanhos menores e morfologias bem definidas, visando a otimização das propriedades das NPs para aplicações nanotecnológicas.

Palavras-chave: nanopartículas; óxido de zinco; metais de transição; dopagem; cobalto.

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) is a class II-VI n-type semiconductor material that has been gaining prominence in recent decades due to the possibilities of applications in the most diverse scientific areas, such as photonics, optoelectronics, magnetism, and nanomedicine. In this context, the scientific community seeks alternative synthetic methodologies to those already established in the literature, aiming at greater efficiency, low cost, and easy reproducibility. Thus, the present work proposed a synthesis method via colloidal chemistry in an aqueous medium, using chloride ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl}$) and nitrate ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-N}$) salts as precursors of zinc and cobalt at a molar fraction of according to the expression, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.05, 0.075, 0.10$), and mercaptosuccinic acid (MSA) as a surface stabilizing agent for the production of cobalt-doped zinc oxide nanoparticles (NPs Co:ZnO) at different concentrations. The results confirmed the formation of Co:ZnO NPs from some characterization techniques. The structural and compositional properties of ZnO nanoparticles were evaluated using X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM) coupled to energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The average size obtained for the $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-N}$ NPs was in the range of 18-8 nm, decreasing with increasing dopant concentration and varying with the type of precursor, according to XRD data. TEM analyzes showed NPs with quasi-spherical morphologies and $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O-Cl}(\text{col})$ and $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O-N}(\text{col})$ NPs with average diameter in the range of PQs, 9 and 9.5 nm, respectively. The ICP-OES and EDS techniques confirmed, albeit semi-quantitatively and qualitatively, the doping of ZnO with Co. These promising results suggest good prospects for the development of new nanostructured systems in water of ZnO doped with isovalent transition metals from the use of different organosulfur molecules as stabilizing agents and the modification of synthetic conditions to obtain NPs with smaller sizes and well-defined morphologies, aiming at optimizing the properties of NPs for nanotechnological applications.

Keywords: nanoparticles; zinc oxide; transition metals; doping; cobalt.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação esquemática de estruturas do material <i>bulk</i> e de nanomateriais bi-, uni- e zero-dimensional.....	20
Figura 2 –	Aumento da razão área superficial-volume com a diminuição do tamanho das nanopartículas.....	21
Figura 3 –	Representação esquemática do modelo de bandas de energia para os materiais isolantes, semicondutores e metálicos.....	23
Figura 4 –	Modelo de bandas esquematizado mostrando a relação entre o <i>band gap</i> de energia e o tamanho do ponto quântico.....	24
Figura 5 –	Modelo de bandas esquematizado mostrando a relação entre o (a) <i>band gap</i> de energia e o (b) tamanho do ponto quântico.....	25
Figura 6 –	Representação esquemática dos efeitos do confinamento quântico: o <i>band gap</i> do material semicondutor aumenta com a diminuição do tamanho e níveis discretos de energia surgem nas bandas, cujo aumento da diferença energética entre os níveis de borda da banda é inversamente proporcional ao tamanho do material. O painel inferior mostra uma fotografia da fluorescência de 5 dispersões de PQs de CdSe com tamanhos diferentes, sob excitação com uma lâmpada UV no escuro.....	26
Figura 7 –	Representação esquemática de um PQ <i>core-shell</i> funcionalizado conjugado com uma biomolécula.....	27
Figura 8 –	Representação esquemática da estrutura wurtzita do ZnO com constantes de rede <i>a</i> no plano basal e <i>c</i> na direção basal. O parâmetro <i>u</i> , é representado como o comprimento da ligação ou a distância do vizinho mais próximo, <i>b</i> , dividido por <i>c</i> (<i>u</i> = 0,375 em um cristal ideal), α e β (109,47° em um cristal ideal) são os ângulos de ligação.....	30
Figura 9 –	Morfologias possíveis para o ZnO nanoestruturado.....	31
Figura 10 –	Comparação da estrutura de bandas do ZnO puro, dopado com um metal doador, um metal aceitador e um não metal.....	32
Figura 11 –	Diagrama de níveis de energia dos principais defeitos de rede intrínsecos do ZnO.....	34
Figura 12 –	Raios atômicos e iônicos para os elementos 3d da primeira série de transição.....	36
Figura 13 –	Gráfico dos componentes de energia livre de superfície (ΔG_s), volume (ΔG_B) e total (ΔG_T) para um determinado conjunto (arbitrário) de condições de reação, em função do raio e quantidade de monômeros. Partículas metaestáveis e estáveis são separadas pelo raio crítico.....	42
Figura 14 –	Diagrama esquemático de LaMer e Dinegar.....	43
Figura 15 –	(a) Representação esquemática de uma NP coloidal consistindo em um cristal inorgânico revestido com uma camada de moléculas orgânicas. (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de nanocristal coloidal de CdSe.....	46
Figura 16 –	Equilíbrio de protonação-desprotonação de alguns ácidos mercapto-carboxílicos (TGA, 3-MPA e MSA)	49
Figura 17 –	(a) Solubilidade aparente do hidróxido de zinco em função do pH. (b) Diagrama do tipo de espécie de Zn^{2+} em água à 25 °C. (c)	

	Diagrama de Pourbaix para o Zn à 25 °C e $[Zn(aq)]_{tot} = 10^{-6}$ M. De acordo com a notação de Pourbaix as espécies $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{2-}$ são representadas por $HZnO_2^-$ e ZnO_2^{2-} , diferindo-se a perda de uma e duas moléculas de água, respectivamente.....	51
Figura 18 –	Esquema de síntese utilizado para a produção de NPs de ZnO dopadas com Co via o método de coprecipitação.....	56
Figura 19 –	Esquema de síntese utilizado para a produção de NPs de ZnO dopadas com Co via química coloidal para os sistemas (1) e (2).....	58
Figura 20 –	Análise estrutural de NPs de ZnO dopadas com Co, obtidas via coprecipitação, usando sais de cloreto como precursores: Padrões de difração de raios-X em pó de $ZnO-Cl(cp)$, $Zn_{0,95}Co_{0,05}O-Cl(cp)$, $Zn_{0,925}Co_{0,075}O-Cl(cp)$ e $Zn_{0,90}Co_{0,10}O-Cl(cp)$	64
Figura 21 –	Análise estrutural de NPs de ZnO dopadas com Co, obtidas via química coloidal, usando sais de cloreto como precursores: (a) Padrões de difração de raios-X em pó de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O-Cl(col)$, $Zn_{0,925}Co_{0,075}O-Cl(col)$ e $Zn_{0,90}Co_{0,10}O-Cl(col)$; (b) Deslocamento dos picos (100), (002) e (101) para valores de 2θ ligeiramente menores.....	66
Figura 22 –	Comparativo entre os difratogramas de raios-X das sínteses via coprecipitação (cp) e química coloidal (col) a base de sais de cloretos: (a) $Zn_{0,95}Co_{0,05}O-Cl$, (b) $Zn_{0,925}Co_{0,075}O-Cl$ e (c) $Zn_{0,90}Co_{0,10}O-Cl$	67
Figura 23 –	Espectro de soma de mapas obtidos através da técnica de EDS para a identificação dos elementos de interesse na síntese coloidal (col) a base de sais de cloretos: (a) $Zn_{0,95}Co_{0,05}O-Cl$, (b) $Zn_{0,925}Co_{0,075}O-Cl$ e (c) $Zn_{0,90}Co_{0,10}O-Cl$	68
Figura 24 –	(a) Micrografia das NPs de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O-Cl$; (b) Histograma da distribuição de tamanho das NPs de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O-Cl$	69
Figura 25 –	(a) Micrografias das NPs de $Zn_{0,925}Co_{0,075}O-Cl$ e (b) $Zn_{0,90}Co_{0,10}O-Cl$	70
Figura 26 –	Análise estrutural de NPs de ZnO dopadas com Co, obtidas via química coloidal, usando sais de nitrato como precursores: (a) Padrões de difração de raios-X em pó de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O-N(col)$, $Zn_{0,925}Co_{0,075}O-N(col)$ e $Zn_{0,90}Co_{0,10}O-N(col)$; (b) Deslocamento dos picos (100), (002) e (101) para valores de 2θ ligeiramente menores.....	71
Figura 27 –	Espectro de soma de mapas obtidos através da técnica de EDS para a identificação dos elementos de interesse na síntese coloidal (col) a base de sais de cloretos: (a) $Zn_{0,95}Co_{0,05}O-N$, (b) $Zn_{0,925}Co_{0,075}O-N$ e (c) $Zn_{0,90}Co_{0,10}O-N$	73
Figura 28 –	(a) Micrografia das NPs de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O-N(col)$; (b) Histograma da distribuição de tamanho das NPs de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O-N(col)$	74
Figura 29 –	(a) Micrografias das NPs de $Zn_{0,925}Co_{0,075}O-N(col)$ e (b) $Zn_{0,90}Co_{0,10}O-N(col)$	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Parâmetros físico-químicos da estrutura cristalina wurtzita do ZnO.....	29
Tabela 2 –	Lista de níveis de energia e comprimento de onda de emissão associado aos diferentes defeitos do ZnO.....	34
Tabela 3 –	Comparação da configuração eletrônica e solubilidade de íons de metais de transição 3d comuns e do Zn^{2+} no ZnO em sua forma <i>bulk</i>	35
Tabela 4 –	Quantidades dos reagentes precursores de sais de cloreto em termos da concentração teórica de Co para a síntese por coprecipitação.....	57
Tabela 5 –	Quantidades dos reagentes precursores de sais de cloreto e nitrato em termos da concentração teórica de Co para a síntese via química coloidal.....	59
Tabela 6 –	Quantidades utilizadas e calculadas para a preparação das amostras para ICP-OES.....	62
Tabela 7 –	Valores da concentração teórica de Co, tamanho médio e microdeformação média para NPs de $Zn_{1-x}Co_xO-Cl$ via o método de coprecipitação.....	65
Tabela 8 –	Valores da concentração teórica de Co, tamanho médio e microdeformação média para NPs de $Zn_{1-x}Co_xO-Cl(col)$ via química coloidal.....	66
Tabela 9 –	Dados do ICP-OES relacionando a concentração teórica de Co com a concentração obtida para o ICP para as NPs de $Zn_{1-x}Co_xO-Cl(col)$	69
Tabela 10 –	Valores da concentração teórica de Co, tamanho médio e microdeformação média para NPs de $Zn_{1-x}Co_xO-N(col)$ via química coloidal.....	71
Tabela 11 –	Dados do ICP-OES relacionando a concentração teórica de Co com a concentração obtida para o ICP para as NPs de $Zn_{1-x}Co_xO-N(col)$	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CALTECH	Instituto de Tecnologia da Califórnia
Co:ZnO	Óxido de zinco dopado com cobalto
DMS	Semicondutores Magnéticos Diluídos (do inglês, <i>Diluted Magnetic Semiconductors</i>)
DRX	Difração de Raios-X
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
FWHM	Largura a meia altura do pico mais intenso (do inglês, <i>Full Width at Half Maximum</i>)
HCP	Hexagonais compactas
ICP-OES	Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, <i>inductively coupled plasma - optical emission spectrometry</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	Centro Internacional de Amostra de Dados de Difração
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Raios-X Dispersiva em Energia
MSA	Ácido mercaptosuccínico (do inglês, <i>Mercaptosuccinic acid</i>)
MT	Metais de transição
3-MPA	Ácido 3-mercaptopropiônico (do inglês, <i>Mercaptopropionic acid</i>)
NBs	Nanobastões
NCs	Nanocristais
NFs	Nanofios
NPs	Nanopartículas
pH	Potencial Hidrogeniônico
PQs	Pontos quânticos
TCZ	Taxa de crescimento zero
TGA	Ácido tioglicólico (do inglês, <i>Thioglycolic acid</i>)

$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$	Óxido de zinco dopado com cobalto a diferentes concentrações em meio aquoso
$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl(cp)}$	Óxido de zinco dopado com cobalto a diferentes concentrações em meio aquoso utilizando sais de cloreto pelo método de coprecipitação
$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl(col)}$	Óxido de zinco dopado com cobalto a diferentes concentrações em meio aquoso utilizando sais de cloreto como precursores pelo método via química coloidal
$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-N(col)}$	Óxido de zinco dopado com cobalto a diferentes concentrações em meio aquoso utilizando sais de nitrato como precursores pelo método via química coloidal

LISTA DE SÍMBOLOS

β	Largura a meia altura do pico mais intenso
Co	Cobalto
cos	Cosseno
C_{ICP}	Concentração do ICP
$^{\circ}\text{C}$	Graus celsius
Co^{2+}	Cátions de cobalto 2+
Cl^{-}	Cloreto
CdTe	Telureto de cádmio
$\text{CH}_3\text{COO}^{-}$	Acetato
C	Concentração
C_{crit}	Concentração crítica
C_s	Concentração de supersaturação
$C_{\text{min}}^{\text{nu}}$	Concentração mínima de nucleação
$C_{\text{max}}^{\text{nu}}$	Concentração máxima de nucleação
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de cobalto hexahidratado
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cobalto hexahidratado
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	Álcool isopropílico
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Álcool etílico
D	Diâmetro médio das nanopartículas
ΔG_B	Variação da energia livre do <i>bulk</i>
ΔG_N	Variação da barreira de energia para a nucleação
ΔG_S	Variação da energia livre da superfície da nanopartícula
ΔG_T	Variação da energia livre total
ΔG_V	Variação da Energia livre por unidade de volume
ΔG	Variação de energia livre
ΔH	Variação de entalpia
eV	Elétron-volt
E_g	<i>Band gap</i> de energia
ε	Microtensão média das nanopartículas
γ	Energia superficial
HCl	Ácido clorídrico
HNO_3	Ácido nítrico

H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
<i>hkl</i>	Índices de Miller
K	Fator de forma
KOH	Hidróxido de potássio
λ	Comprimento de onda
M	Monômero
M ²⁺	Metal de transição com número de oxidação 2+
mg/L	Miligramas por litro
mg	Miligramas
mL	Mililitros
m_b^*	Massa efetiva do buraco
m_e^*	Massa efetiva do elétron
μ L	Microlitros
μ m	Micrômetro
N	Nitrogênio
nm	Nanômetro
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
NO ₃ ⁻	Nitrato
O	Oxigênio
O ²⁻	Ânions de oxigênio 2+
OH ⁻	Ânions hidroxila
O _{Zn}	Zinco antissítio
O _i	Oxigênio intersticial
P	Fósforo
R	Constante dos gases ideais
r	Raio
r _{crit}	Raio crítico
r _{cristal}	Raio do cristal
S	Átomo de Enxofre
S [*]	Concentração do monômero na supersaturação
S ₂	Enxofre molecular
SO ₄ ²⁻	Sulfato

T	Temperatura
θ	Ângulo de Bragg
V	Volume
V_O	Vacância de oxigênio
V_{Zn}	Vacância de zinco
x	Fração molar
Zn	Zinco
Zn^{2+}	Cátions de zinco 2+
Zn_i	Zinco intersticial
Zn_o	Oxigênio antissítio
$ZnCl_2$	Cloreto de zinco
$Zn(CH_3CO_2)_2$	Acetato de zinco
$Zn(NO_3)_2$	Nitrato de zinco
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Nitrato de zinco hexahidratado
ZnO	Óxido de zinco
$Zn(OH)_2$	Hidróxido de zinco
ZnSe	Seleneto de zinco
$ZnSO_4$	Sulfato de zinco
ZnTe	Telureto de zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	NANOPARTÍCULAS SEMICONDUTORAS	18
2.2	NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO E SUAS PROPRIEDADES	27
2.3	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO	37
2.3.1	Processos de nucleação e crescimento de NPs coloidais	40
2.3.2	Síntese coloidal em meio aquoso de NPs de ZnO	44
3	OBJETIVOS	54
3.1	OBJETIVO GERAL	54
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	54
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	55
4.1	MATERIAIS	55
4.2	SÍNTESE EM MEIO AQUOSO DE NANOPARTÍCULAS DE $Zn_{1-x}Co_xO$..	55
4.2.1	Síntese por coprecipitação	55
4.2.2	Síntese via química coloidal	57
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS	59
4.3.1	Difração de Raios-X (DRX)	60
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	60
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Raios-X Dispersiva em Energia (MEV-EDS)	61
4.3.4	Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
6	CONCLUSÃO	76
6.1	PERSPECTIVAS	77
	REFERÊNCIAS	79
	APÊNDICE A – IMAGENS DE MEV DE NPs DE $Zn_{1-x}Co_xO-Cl(col)$	83
	APÊNDICE B – IMAGENS DE MEV DE NPs DE $Zn_{1-x}Co_xO-N(col)$	84

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de nanopartículas semicondutoras das mais variadas classes (tipo III-V, II-IV, II-VI e ternários) vem ganhando destaque nas últimas décadas devido as potencialidades de aplicações nos mais diversos ramos da nanotecnologia, tais como a optoeletrônica, fotônica e magnetismo. Os semicondutores são uma classe de materiais que possuem propriedades intermediárias entre os materiais metálicos e isolantes (CALLISTER, JR; RETHWISCH, 2018; SHACKELFORD, 2015; WEST, 2011).

Os semicondutores de óxidos metálicos podem ser dopados com diferentes tipos de elementos da tabela periódica formando níveis doadores (tipo n) ou aceptores (tipo p) entre a banda de valência (de mais baixa energia) e a banda de condução (de mais alta energia) que ocasionam em modificações de algumas de suas propriedades (JANSON et al., 2017).

Dentre estes, o óxido de zinco (ZnO) surge como alternativa a outros óxidos metálicos comuns que possuem ampla largura de *gap* e boa estabilidade no ambiente como o TiO₂, SnO₂ e Ln₂O₃. O ZnO é um material semicondutor binário intrínseco do tipo n que pertence à classe II-VI, possui um *band gap* de cerca de 3,37 eV e uma energia de ligação excitônica de 60 meV, com abundância considerável e de fácil produção. Este semicondutor é considerado uma boa rede hospedeira principalmente para elementos dopantes isovalentes, como os metais de transição (MT) da primeira série da tabela periódica, que possuem um raio iônico comparável ao Zn²⁺, mesmo número de oxidação e boa solubilidade, tais como o Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu (SINGH et al., 2019; VAN EMBDEN et al., 2023).

A dopagem com metais de transição promove a inserção de níveis discretos de energia no *band gap*, permitindo a ocorrência de transições eletrônicas de menor energia e ajustando os perfis das regiões espectrais a elas associadas. A dopagem também melhora a mobilidade dos portadores de carga (elétrons e lacunas), a aparência de defeitos doadores e receptores, a condutividade, bem como diferentes propriedades ópticas e magnéticas. Essas características abrem as possibilidades de aplicação do ZnO puro e dopado em diversos campos da nanotecnologia, como dispositivos optoeletrônicos, LEDs, semicondutores magnéticos diluídos (DMS), fotônica e na nanomedicina. Portanto, esse material vem atraindo a atenção da comunidade científica nas últimas décadas devido às suas potencialidades de

aplicações (CAROFIGLIO et al., 2020; DHAND et al., 2015; FURDYNA, 1988; GARCIA et al., 2007; SINGH et al., 2019).

Esses materiais têm sido preparados principalmente por métodos químicos por via úmida, como o sol-gel, solvotérmico, hidrotérmico, coprecipitação e via química coloidal (AYOUB et al., 2022; CAROFIGLIO et al., 2020; DHAND et al., 2015; GANDHI et al., 2014; GARCÍA DE ARQUER et al., 2021; MUKTARIDHA et al., 2021; MUTHUKUMARAN; GOPALAKRISHNAN, 2012; PANIGRAHY et al., 2010; SINGH et al., 2019; VAN EMBDEN et al., 2023; WORKU et al., 2021; ZUNGER; MALYI, 2021), em que muitos deles usam solventes orgânicos e altas temperaturas.

Como as propriedades de interesse geralmente estão relacionadas à morfologia e ao tamanho das nanopartículas, que podem ser moduladas a partir de parâmetros sintéticos (PEREIRA et al., 2016), a preparação de nanocristais de ZnO em água via química coloidal com tamanhos reduzidos (entre 2-10 nm) e uma boa distribuição de tamanho, ainda é um desafio.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver um procedimento sintético alternativo para obtenção de nanopartículas de ZnO em água. Para isso, utilizou-se uma metodologia de síntese via química coloidal, seguida de um tratamento térmico. Assim, este manuscrito apresenta a preparação de NPs de ZnO dopadas com cobalto (Co:ZnO) via química coloidal em meio aquoso usando ácido mercaptosuccínico (MSA) como agente estabilizador de superfície e sais de cloreto e de nitrato como materiais precursores do Zn e do Co. A síntese via coprecipitação também foi utilizada para fins comparativos entre as metodologias.

Para tanto, foram feitas as caracterizações das amostras a partir das técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de raios-X dispersiva em energia (MEV-EDS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

O trabalho está estruturado da seguinte forma: fundamentação teórica contemplando os tópicos sobre nanopartículas semicondutoras (2.1), nanopartículas de óxido de zinco dopadas com metais de transição e suas propriedades (2.2), síntese de nanopartículas de óxido de zinco dopadas com metais de transição (2.3), os objetivos do trabalho, a metodologia experimental utilizada, os resultados e discussão, as considerações finais e as perspectivas para o trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 NANOPARTÍCULAS SEMICONDUTORAS

Em 29 de dezembro de 1959, o físico e laureado com o Prêmio Nobel Richard P. Feynman apresentou sua clássica palestra na Reunião Anual da Sociedade Americana de Física no Instituto de Tecnologia da Califórnia (CALTECH), intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, em tradução literal “Há muito espaço no fundo” na qual ele mencionou pela primeira vez o termo nanotecnologia para abordar aspectos do mundo nanométrico até então nunca interpretados, utilizando-se de questionamentos intrigantes na época, como por exemplo: “Por que não podemos escrever todos os 24 volumes da Enciclopédia Britânica na ponta de um alfinete?” (FEYNMAN, 1959).

Desde então, muito já foi descoberto a respeito desse “mundo invisível” e a nanotecnologia já faz parte do cotidiano das indústrias, do comércio, dos utensílios domésticos e da qualidade de vida das pessoas. A nanotecnologia faz uso de todo o arcabouço tecnológico moderno para manipular, controlar e integrar a matéria a nível atômico e molecular para produzir novos materiais, estruturas, componentes, dispositivos e sistemas em nanoescala com propriedades extraordinárias, tendo uma estreita relação com a nanociência (HORNYAK et al., 2009; BHAGYARAJ et al., 2018).

A nanociência, por sua vez, consiste no estudo dos materiais em nanoescala, ou seja, materiais que exibem notáveis propriedades, funcionalidades e fenômenos devido suas dimensões reduzidas. Assim como a Ciência dos Materiais, a nanociência também pode ser considerada uma ciência de fronteira, contemplando múltiplas disciplinas científicas, tais como a biologia, a química, a física, a medicina e as engenharias, fazendo a combinação desses conhecimentos para adequar materiais a faixa de tamanho entre 1-100 nm (10^{-9} m) (HORNYAK et al., 2009; BHAGYARAJ et al., 2018).

A nanoescala existe, especificamente, dentro dessa faixa de tamanho. De acordo com a Recomendação da Comissão de 10 de junho de 2002 da União Europeia sobre a definição de nanomaterial, entende-se como sendo um nanomaterial,

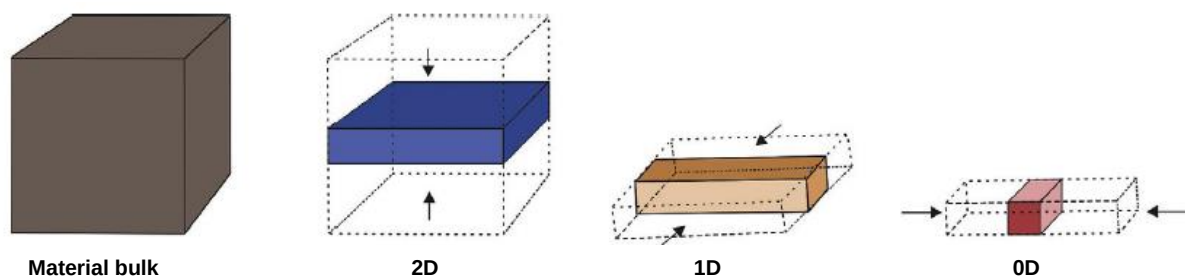
[...] um material natural, incidental ou fabricado, constituído por partículas sólidas, presentes isoladamente ou como partículas constituintes identificáveis de agregados ou aglomerados, em que, na distribuição numérica da dimensão, 50 % ou mais destas partículas satisfazem, pelo menos, uma das seguintes condições: a) Uma ou várias dimensões externas da partícula situam-se na faixa de tamanhos entre 1 nm e 100 nm; b) A partícula tem uma forma alongada, como uma haste, uma fibra ou um tubo, em que duas dimensões externas são inferiores a 1 nm e a outra dimensão é superior a 100 nm; c) A partícula tem uma forma laminar, em que uma dimensão externa é inferior a 1 nm e as outras dimensões são superiores a 100 nm. Não é necessário ter em conta as partículas com, pelo menos, duas dimensões externas ortogonais superiores a 100 μm no cálculo da distribuição numérica da dimensão das partículas. No entanto, um material com uma superfície específica por volume inferior a 6 m^2/cm^3 não deve ser considerado um nanomaterial (COMISSÃO EUROPEIA, 2022, p.4).

Nessas condições, a natureza inovadora e revolucionária da nanotecnologia é atribuída a princípios de mecânica quântica. O comportamento dos materiais muda significativamente quando sua razão área superficial-volume aumenta drasticamente. Nesse cenário, o novo material produzido passa a ter seu comportamento interpretado por leis quânticas e não mais pela Física Clássica. Esse fato confere ao material nanoestruturado novas habilidades e propriedades que podem ser mais favoráveis do que o material original na escala macroscópica (*bulk*). Por exemplo, alguns polímeros são isolantes na forma bruta, mas tornam-se semicondutores em nanoescala (BHAGYARAJ et al., 2018).

Dito isso, o estado atual da nanotecnologia permite a fabricação de vários materiais nanoestruturados e a adaptação de suas propriedades. A redução na dimensão espacial ou confinamento das partículas ou quasipartículas em uma direção cristalográfica particular, dentro de uma estrutura, geralmente, leva a mudanças nas propriedades físicas do sistema nessa direção. Na maioria dos casos, a classificação dos materiais e sistemas nanoestruturados depende do número de dimensões na faixa nanométrica (BHAGYARAJ et al., 2018).

Sendo assim, os nanomateriais podem ser classificados como estruturas bidimensionais (2D), unidimensionais (1D) ou zero-dimensionais (0D), como ilustrado na Figura 1. Um nanomaterial 2D consiste em sistemas confinados em apenas uma dimensão nanométrica, que apresentam elétrons ou partículas subatômicas constituintes livres para se moverem nas outras duas dimensões. Já um nanomaterial 1D possui confinamento em duas de suas dimensões nanométricas, possuindo uma dimensão livre, enquanto um nanomaterial 0D é confinado nas três dimensões do espaço (KUMAR et al., 2018).

Figura 1 – Representação esquemática de estruturas do material *bulk* e de nanomateriais bi-, uni- e zero-dimensional.



Fonte: Adaptado de Kumar *et al.* (2018, p. 60).

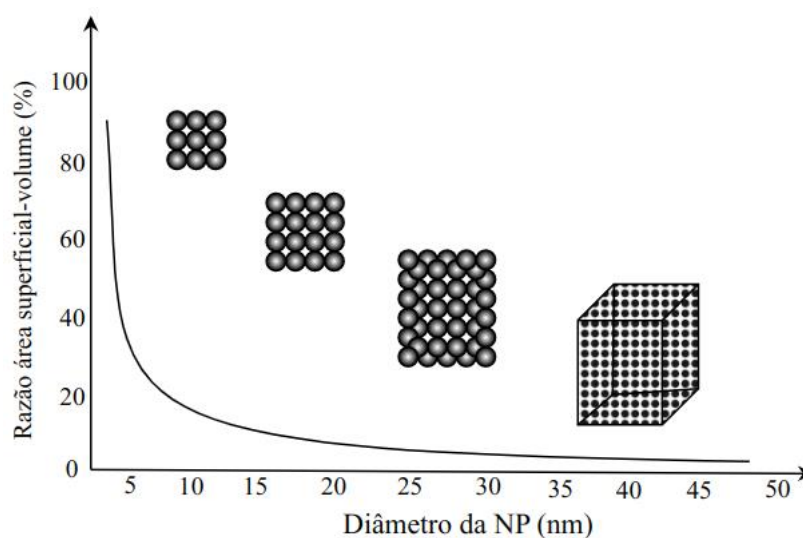
Os nanomateriais 0D caracterizam-se por serem isotrópicos, ou seja, suas propriedades não sofrem variações devido à sua morfologia. Já os nanomateriais 1D e 2D são anisotrópicos, logo a morfologia, o tamanho e a direção cristalográfica específica do material modificam as suas propriedades. Alguns exemplos de nanomateriais 2D podem ser discos, plaquetas, filmes ultrafinos, super redes e poços quânticos. Já em termos de nanomateriais 1D pode-se citar nanobastões, nanofilamentos, nanotubos, fios quânticos e nanofios, como exemplos. Por fim, os nanomateriais 0D englobam materiais como os fulerenos, silício nanoporoso, nanogrãos, nanoconchas, nanocápsulas, nanoanéis, carvão ativado, quasicristais, partículas coloidais e nanopartículas (BHAGYARAJ *et al.*, 2018).

Dentre os nanomateriais 0D, as nanopartículas (NPs) de materiais semicondutores vêm ganhando destaque na comunidade acadêmica desde o início do século atual, devido às suas propriedades e funcionalidades únicas. As nanopartículas constituintes de um determinado material exibem comportamentos e propriedades distintas quando comparados ao material *bulk* (macroscópico) e em nanoescala. Dois efeitos significativos influenciam as propriedades dos nanomateriais: o tamanho das nanopartículas e o efeito de confinamento quântico (DE MELLO DONEGÁ, 2014; DHAND *et al.*, 2015).

A Figura 2 mostra a importância do tamanho da nanopartícula no aumento da razão área superficial-volume. A redução do tamanho da nanopartícula causa um aumento na fração de átomos na sua superfície, isto é, a razão área superficial-volume. O aumento na razão área superficial-volume impacta substancialmente em várias propriedades uma vez que os átomos da superfície interagem de maneira diferente daqueles localizados no interior da nanopartícula. Eles possuem menos

vizinhos e, portanto, possuem pares de elétrons disponíveis para formar novas ligações químicas (ou seja, possuem ligações incompletas). Como resultado, os átomos da superfície têm maior energia livre, maior reatividade e maior mobilidade. Consequentemente, à medida que o tamanho da NP diminui gradualmente, a contribuição dos átomos da superfície para a energia livre total e as propriedades da NP aumentam progressivamente, fazendo com que várias propriedades físico-químicas mudem: a temperatura de fusão e evaporação diminuem, e a reatividade, elasticidade e plasticidade aumentam (DE MELLO DONEGÁ, 2014).

Figura 2 – Aumento da razão área superficial-volume com a diminuição do tamanho das nanopartículas.



Fonte: Adaptado de Mello Donegá (2014).

Já os efeitos do confinamento quântico ocorrem devido às dimensões limitadas das NPs que afetam uma variedade de propriedades, tais como as propriedades fotoluminescentes, optoeletrônicas e magnéticas. O confinamento começa a aparecer num valor de tamanho crítico, que varia de acordo com a composição do nanomaterial. Nesse sentido, quando os materiais semicondutores têm suas três dimensões nanométricas reduzidas a ponto de chegarem no regime de confinamento quântico, eles são denominados de pontos quânticos (PQs), sendo considerados, portanto, um exemplo de nanomaterial 0D (DE MELLO DONEGÁ, 2014).

Os PQs exibem fortes propriedades ópticas e eletrônicas dependentes do tamanho e podem conter cerca de 100 a 100.000 átomos dentro do volume total, com um diâmetro médio de 10 a 50 átomos. Geralmente nanocristais semicondutores com uma faixa de tamanho própria entre, aproximadamente, 2-10 nm, pode ser

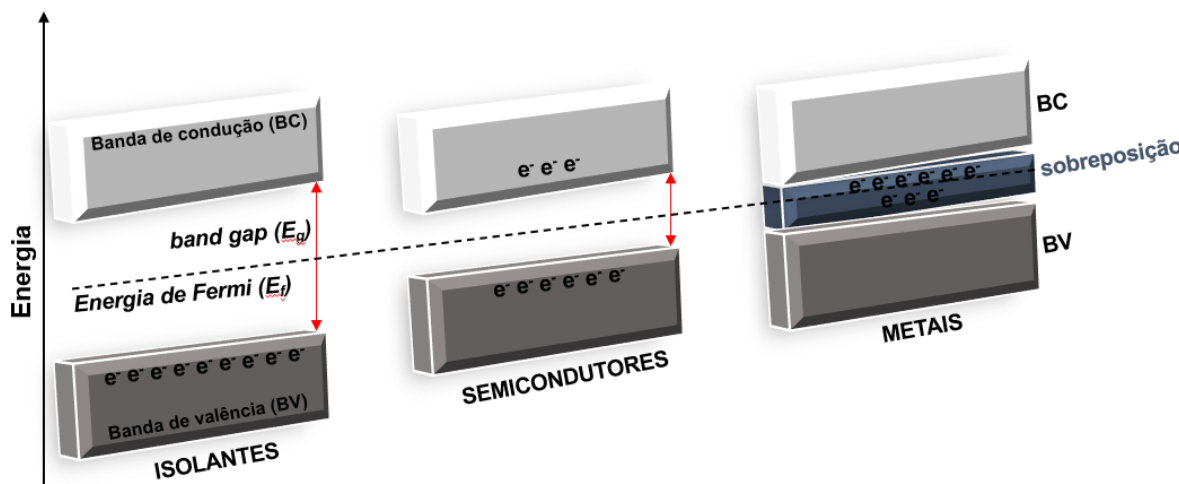
considerado um PQ, exceções podem existir, visto que os efeitos de confinamento são dependentes do tamanho crítico (DHAND et al., 2015; PEREIRA et al., 2016).

Um semicondutor consiste em qualquer material da classe de sólidos cristalinos com condutividade elétrica intermediária entre um condutor e um isolante. Os semicondutores são empregados na fabricação de vários tipos de dispositivos eletrônicos, incluindo diodos, transistores e circuitos integrados. Tais dispositivos encontram ampla aplicação devido à sua compactidade, confiabilidade, eficiência de energia e baixo custo. Esses aspectos contribuem para que os semicondutores sejam chamados de blocos de construção da tecnologia moderna (BATRA, 2022; BRITANNICA, 2022).

Materiais de estado sólido são comumente agrupados em três classes: isolantes, semicondutores e condutores. Em baixas temperaturas, alguns condutores, semicondutores e isolantes podem se tornar supercondutores. O modelo de bandas de energia é comumente utilizado para representar a estrutura eletrônica dos níveis de energia desses materiais (CALLISTER, JR; RETHWISCH, 2018; SHACKELFORD, 2015; WEST, 2011).

Conforme mostrado na Figura 3, existe um espaçamento de energia finito, conhecido como *band gap* (E_g), ou banda proibida de energia, entre a banda de valência (BV), de menor energia, e a banda de condução (BC), de mais alta energia, que varia em magnitude de acordo com o tipo de material. Para os metais não existe um *band gap* devido a sobreposição entre a banda de valência e da banda de condução, ou ainda devido ao semipreenchimento da banda de valência, favorecendo a mobilidade dos elétrons excitados, enquanto nos isolantes existe um espaçamento amplo do *band gap* desfavorecendo essa mobilidade. Os semicondutores apresentam um *band gap* intermediário entre esses dois materiais, sendo o valor característico de cada tipo de semicondutor. O nível preenchido de mais alta energia no zero absoluto (0 K) corresponde ao nível de Fermi e a energia a ele associada é denominada de energia de Fermi (E_f) (CALLISTER, JR; RETHWISCH, 2018; SHACKELFORD, 2015; WEST, 2014).

Figura 3 – Representação esquemática do modelo de bandas de energia para os materiais isolantes, semicondutores e metálicos.

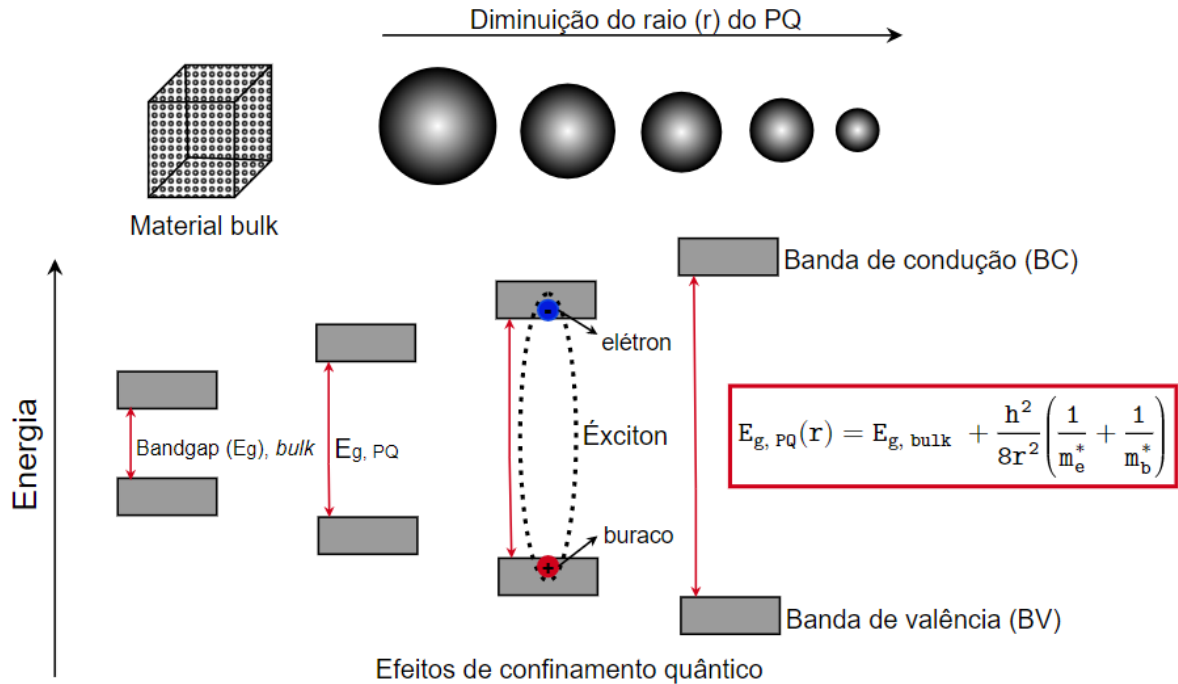


Fonte: O autor (2023).

Olhando mais especificamente para a estrutura de bandas de um nanocristal de semicondutor, considerando que as nanopartículas possuem um tamanho pequeno o suficiente para serem consideradas pontos quânticos e sofrerem fortes influências de efeitos de confinamento quântico, sabe-se que existe uma tendência de aumento no *band gap* de energia com a diminuição do tamanho da nanopartícula (DE MELLO DONEGÁ, 2014).

Tal aspecto pode ser mensurado a partir da Equação de Brus, proposta por Louis E. Brus (BRUS, 1986, 1984; EFROS; BRUS, 2021) que descreve a energia de emissão dos nanocristais semicondutores em termos da energia do *band gap*, E_g , constante de Planck h , o raio do ponto quântico (r), bem como da massa efetiva do elétron excitado (m_e^*) e a massa da lacuna positiva, denominada buraco (m_b^*), gerados no processo de excitação da banda de valência (BV), que corresponde ao estado fundamental, para a banda de condução (BC), que corresponde ao estado excitado de menor energia, conforme esquematizado na Figura 4.

Figura 4 – Modelo de bandas esquematizado mostrando a relação entre o *band gap* de energia e o tamanho do ponto quântico.



Fonte: O autor (2023). Adaptado de Efros e Brus (2021).

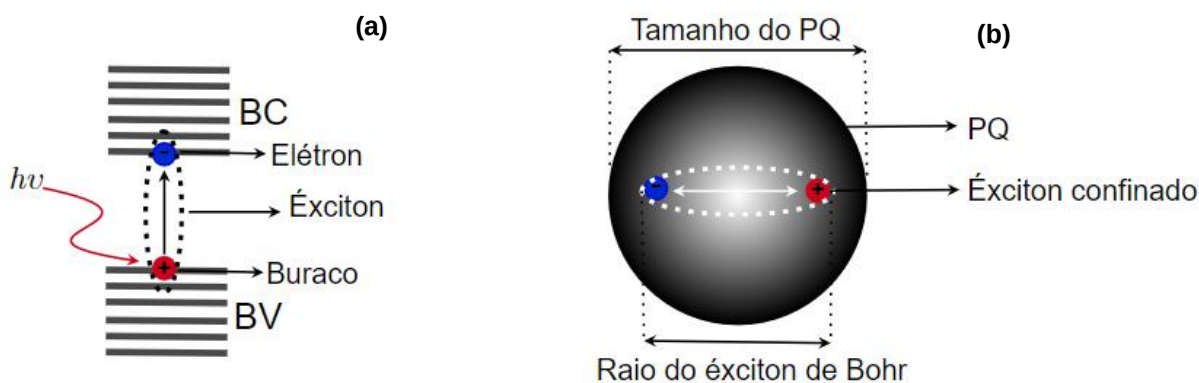
O termo a direita da equação representa a contribuição do efeito quântico na formação de éxcitons, que serão conceituados logo a seguir. Já o *band gap* de energia do material *bulk* é dado por $E_{g,bulk}$. A soma destes termos fornece o *band gap* de energia do ponto quântico, $E_{g,PQ}$. O *band gap* de energia ($E_{g,PQ}$) entre a banda de valência (BV) e banda de condução (BC) do nanocristal semiconductor é proporcional ao inverso do raio do PQ ($E_{g,PQ} \propto 1/r$), em que o raio r precisa ser necessariamente menor ou próximo ao raio do éxciton de Bohr, a_e (PEREIRA *et al.*, 2016).

Quando um elétron da banda de valência adquire energia suficiente para superar o *gap* de energia, devido à excitação térmica ou absorção de um fóton, o elétron é excitado para a banda de condução, deixando uma lacuna positiva na banda de valência, que representa a ausência de um elétron, denominada de buraco (KUMAR *et al.*, 2018). O elétron excitado por uma fonte de energia externa tende a formar uma ligação fraca com o buraco. Este estado ligado do elétron com o buraco, que são atraídos mutuamente pela força eletrostática Coulômbica, é chamado de éxciton, par excitônico ou par elétron-buraco (Figura 5A).

Assim, o raio do éxciton de Bohr é a distância mínima de interação de um par elétron-buraco. Todo material semiconductor tem um raio de Bohr característico do éxciton (Figura 5B) abaixo do qual ocorre o efeito de confinamento quântico. Esta

propriedade única de confinamento faz com que na fronteira das “bandas” de energia surja o aparecimento de níveis discretos de energia em PQs (KUMAR et al., 2018).

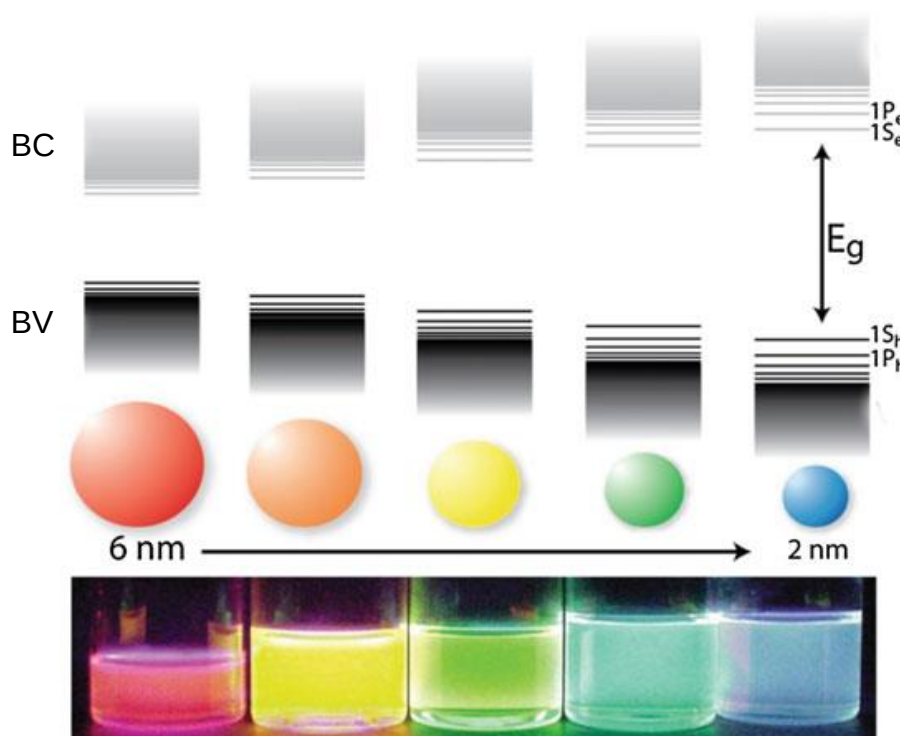
Figura 5 – Modelo de bandas esquematizado mostrando a relação entre o (a) *band gap* de energia e o (b) tamanho do ponto quântico.



Fonte: Adaptado de Kumar et al. (2018).

Outro aspecto importante consiste no fato de que à medida que os PQs diminuem de tamanho, o confinamento quântico aumenta o *band gap* efetivo entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC), levando a um desvio para comprimentos de onda menores nos espectros de absorção e emissão, como mostrado na Figura 6. Um elétron excitado através do *band gap* experimenta fortes interações com o buraco da banda de valência. A atração de Coulomb e o acoplamento de troca de spin produzem pares elétron-buraco fortemente confinados (éxcitons). Sob altos níveis de excitação, múltiplos éxcitons povoam um PQ. A proximidade entre os portadores de carga (elétrons e buracos) em PQs leva a fenômenos de muitos corpos que afetam suas propriedades eletrônicas e optoeletrônicas (GARCÍA DE ARQUER et al., 2021; KUMAR et al., 2018).

Figura 6 – Representação esquemática dos efeitos do confinamento quântico: o *band gap* do material semiconductor aumenta com a diminuição do tamanho e níveis discretos de energia surgem nas bandas, cujo aumento da diferença energética entre os níveis de borda da banda é inversamente proporcional ao tamanho do material. O painel inferior mostra uma fotografia da fluorescência de 5 dispersões de PQs de CdSe com tamanhos diferentes, sob excitação com uma lâmpada UV no escuro.



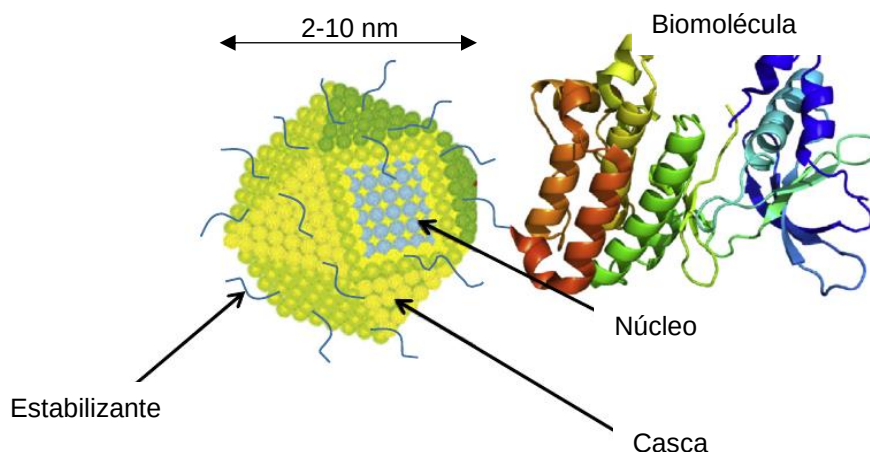
Fonte: Adaptado de Donegá (2014).

Os pontos quânticos podem ser caracterizados de acordo com o número de elementos constituintes e o grupo da tabela periódica ao qual pertencem. Geralmente os PQs são formados por átomos de elementos dos grupos II-VI, que podem ser binários (por exemplo, CdS, CdSe, CdTe e ZnO) ou ternários ($Hg_xCd_{1-x}Te$), e elementos dos grupos III-V (como InP e InAs, $Al_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}P$, $GaAs_xP_{1-x}$) da tabela periódica (SILVA et al., 2011).

Em alguns casos é formada uma camada de passivação, que é constituída por algumas monocamadas de um segundo semiconductor e garante a separação física do núcleo, que é opticamente ativo, do meio circundante, melhorando suas propriedades ópticas e reduzindo a degradação química e a sensibilidade às mudanças ambientais, como a presença de espécies oxidativas, oxigênio e pH. Comumente o material semiconductor da casca apresentam energia de banda superior à do material do núcleo. Vários sistemas núcleo-casca foram preparados e relatados

na literatura: como CdS/Ag₂S, CdS/ZnS CdS/HgS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS, CdTe/CdS, CdS/Cd(OH) e PbSe/PbS (PEREIRA et al., 2016).

Figura 7 – Representação esquemática de um PQ *core-shell* funcionalizado conjugado com uma biomolécula.



Fonte: Adaptado de Pereira et al. (2016).

Em relação a produção de nanopartículas semicondutoras, abordagens sintéticas do tipo *top-down* (cima para baixo) ou *bottom-up* (baixo para cima) podem ser empregadas, a partir de métodos de síntese via processos físicos, químicos ou assistidos biologicamente. Dentre estes, os métodos químicos por via úmida são bastante utilizados, tais como a síntese via sol-gel, hidrotermal, solvotermal, coprecipitação e a síntese coloidal (CAROFIGLIO et al., 2020; DHAND et al., 2015; SINGH et al., 2019). Algumas destas metodologias, possuem a vantagem de adicionar impurezas diretamente em algum momento da síntese, como será visto no tópico 2.3.

Para que seja possível otimizar e modular as propriedades das nanopartículas semicondutoras costuma-se inserir, intencionalmente, impurezas que introduzem defeitos na rede cristalina hospedeira do nanocristal. Este processo é designado de dopagem. Entre os nanomateriais, o ZnO tem sido dopado com diversos metais, de forma a controlar e otimizar as suas propriedades.

2.2 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO E SUAS PROPRIEDADES

Como já discutido, os nanomateriais semicondutores têm despertado a atenção da comunidade científica devido às suas aplicações incentivadoras em diversas áreas tecnológicas e industriais. No campo da nanotecnologia, dentre os diferentes óxidos metálicos nanoestruturados, o óxido de zinco (ZnO) é um dos materiais mais promissores devido às suas propriedades físico-químicas únicas. O ZnO é um material versátil com características distintas, como alta sensibilidade, grande área específica, boa biocompatibilidade (KUMARI et al., 2021), baixa toxicidade, alto potencial de oxido-redução, estabilidade física e química superior (SINGH et al., 2019), além de ser um material abundante e que pode ser produzido a partir de processos de baixo custo.

O ZnO é um óxido metálico anfótero, solúvel em ácidos e bases, considerado um composto inorgânico encontrado na forma de pó, de cor branca e insolúvel em água e álcoois. É encontrado na forma do mineral zincita dentro da crosta terrestre, misturado a outros metais como o ferro e o manganês. É usado principalmente em lubrificantes, tintas, borracha, pomadas, baterias, vidro, cosméticos e papel em pó. Em termos de classificação o ZnO é considerado um semicondutor intrínseco binário II-VI do tipo-n com comportamentos piroelétricos e piezoelétricos (SINGH et al., 2019), atividades foto e sonocatalíticas (CAROFIGLIO et al., 2020). Além disso, possui um *band gap* característico do material *bulk* de aproximadamente 3,37 eV e uma grande energia de ligação excitônica, em torno de 60 meV à temperatura ambiente (SINGH et al., 2019).

O ZnO apresenta uma ionicidade que fica na fronteira entre semicondutores covalentes e iônicos. Suas estruturas cristalinas mais encontradas são a wurtzita, a blenda de zinco e sal-gema (rock-salt), sendo a estrutura wurtzita a mais estável à temperatura ambiente (SHARMA et al., 2020; SINGH et al., 2019; VAN EMBDEN et al., 2023). A Tabela 1 mostra algumas das principais características físico-químicas e estruturais do ZnO.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos da estrutura cristalina wurtzita do ZnO.

Parâmetros	Informações e valores numéricos
Fase cristalina estável (temperatura ambiente)	Wurtzita
Outras fases cristalinas	Sal gema, blenda de zinco
Parâmetros de rede (em nm) a temperatura ambiente, a =bcc/au	a = b = 0,32495 e c = 0,52069 (estrutura hexagonal ideal, c/a = 1,6333 e u = 0,375
Volume, wurtzita (Å ³)	23,829; 23,785
Volume, sal gema (Å ³)	19,60; 19,40
Grupo de pontos	C _{6v} ⁴ ou P63mc
Geometria de coordenação	Tetraédrica
Densidade (g/cm ³)	5,606
Ponto de fusão (°C)	1975
pH	6,95; 7,37
Índice de refração	2,0041; 2,0203
Gap direto de energia (eV)	3,37; 3,40
Energia de ligação do éxciton (meV)	60
Raio de Bohr do éxciton (nm)	2,34
Massa efetiva do elétron	0,24
Massa efetiva do buraco	0,59
Constante dielétrica estática	8,66

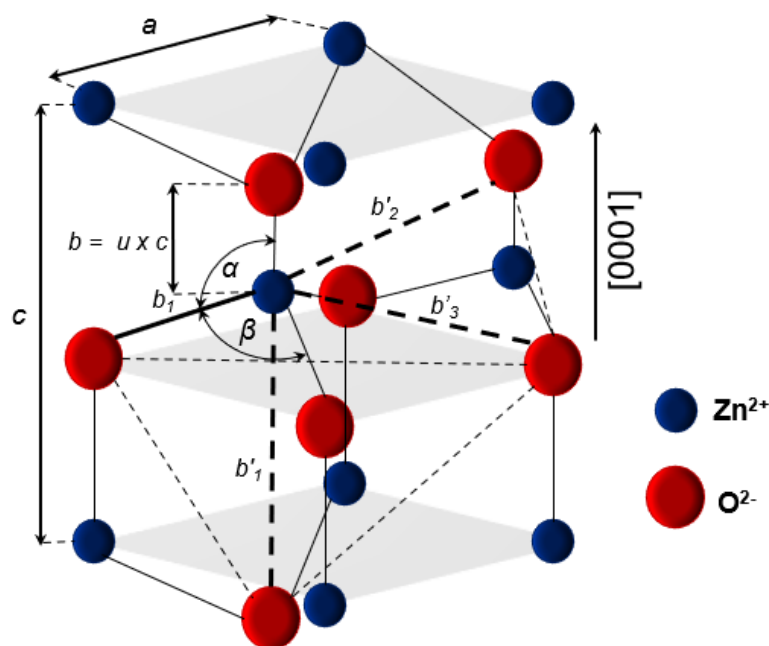
Fonte: Valores obtidos de (GU et al., 2004; KUMARI et al., 2021; SHARMA et al., 2020; SILVA et al., 2011; VAN EMBDEN et al., 2023; WANG et al., 2011).

Assim como nos compostos semicondutores do grupo II-VI, no ZnO cada íon (Zn²⁺) é cercado por quatro cátions (O²⁻) nos vértices de um tetraedro e vice-versa. Esta coordenação tetraédrica é um exemplo de uma ligação covalente sp³ típica, como no metano. No entanto, esses materiais também possuem um caráter iônico significativo que tendem a aumentar o *band gap* além do esperado da ligação covalente (KUMARI et al., 2021).

Uma representação esquemática da estrutura wurtzita do ZnO é mostrada na Figura 8. Nos quatro cantos do tetraédro, cada ânion O²⁻ é limitado por quatro cátions Zn²⁺ na estrutura hexagonal do ZnO cristalizado. A estrutura da wurtzita é criada a partir de duas sub-redes hexagonais compactas (HCP) inter-relacionadas de cátion (Zn²⁺) e ânion (O²⁻), cada uma das quais contém um tipo de átomo deslocado em relação ao outro, ao lado do eixo triplo c. Uma característica essencial adicional do ZnO é o plano basal e a superfície polar. Da mesma forma, o plano polar constante

[0001], duas superfícies não polares $[2\bar{1}\bar{1}0]$ e $[01\bar{1}0]$ e uma faceta polar $[000\bar{1}]$ subexistem na estrutura do ZnO (SHARMA et al., 2020).

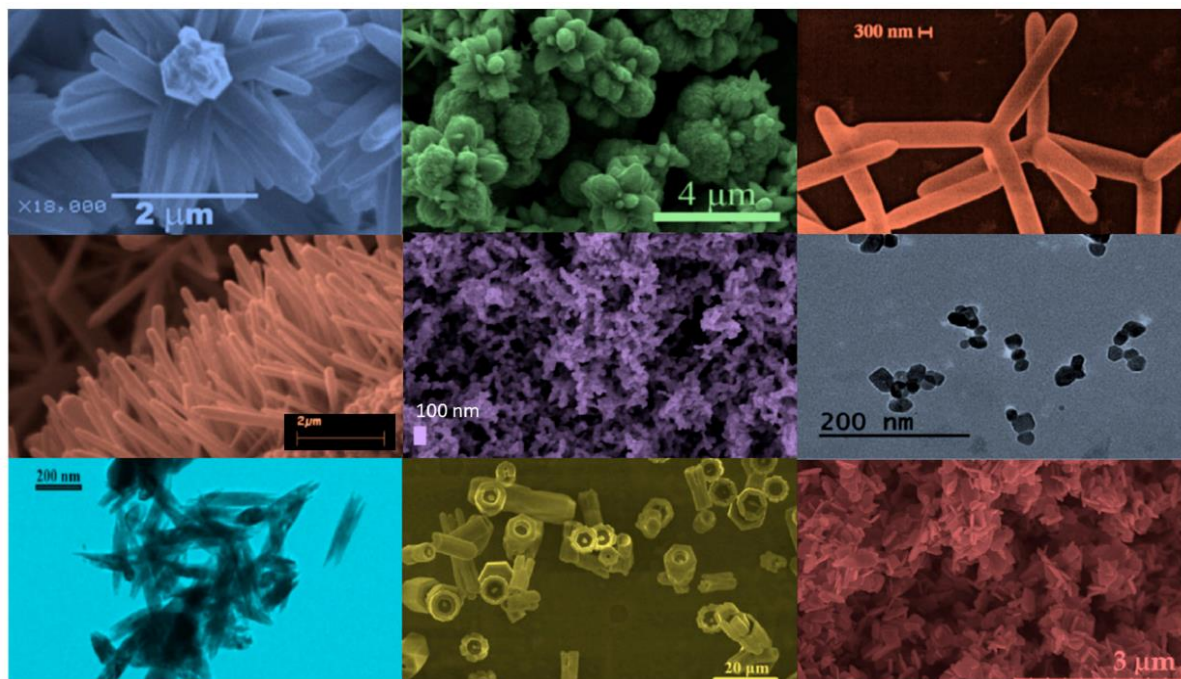
Figura 8 – Representação esquemática da estrutura wurtzita do ZnO com constantes de rede a no plano basal e c na direção basal. O parâmetro u , é representado como o comprimento da ligação ou a distância do vizinho mais próximo, b , dividido por c ($u = 0,375$ em um cristal ideal), α e β ($109,47^\circ$ em um cristal ideal) são os ângulos de ligação.



Fonte: Adaptado de Sharma et al. (2020).

Diferentes estratégias sintéticas via métodos químicos, físicos ou assistidos por meio biológico estão disponíveis para produzir NPs de ZnO de diversos tamanhos, características de superfície e topografia (DHAND et al., 2015). Entre as inúmeras morfologias do ZnO, filmes finos, nanofios (NFs), nanobastões (NBs), *nanobelts*, nanopartículas (NPs) e estruturas semelhantes a flores podem ser facilmente sintetizadas por abordagens de preparação úmida e seca, como sol-gel e rotas hidrotermais, e técnicas de deposição em fase de vapor (CAROFIGLIO et al., 2020). A Figura 9 ilustra as diferentes possibilidades de morfologias de sistemas nanoestruturados de ZnO.

Figura 9 – Morfologias possíveis para o ZnO (micro)nanoestruturado.



Fonte: Carofiglio *et al.* (2020, p. 9).

Essas diferenças morfológicas estão relacionadas com as condições de síntese utilizadas para a produção das nanopartículas de ZnO. Essas nanoestruturas têm aplicações em optoeletrônica, sensores, transdutores e ciências biomédicas. Tendo uma alta relação superfície-volume, essas diferentes estruturas morfológicas de ZnO também são muito úteis para preparar diferentes sensores de gás. A capacidade de detecção desses sensores aumenta significativamente com a dopagem do ZnO com diferentes metais de transição (SINGH *et al.*, 2019).

A atividade fotocatalítica das NPs de ZnO, por exemplo, depende de vários fatores, como a pureza de fase, área de superfície, tamanho do cristalito, natureza dos dopantes e método de preparação. A capacidade de detecção depende principalmente da variação de defeitos de transporte com e sem a presença de gases de detecção. O desempenho de dispositivos optoeletrônicos, que depende principalmente da mobilidade de elétrons ou buracos em diferentes tipos de semicondutores (tipo n ou p), pode ser melhorado aumentando a mobilidade (SINGH *et al.*, 2019).

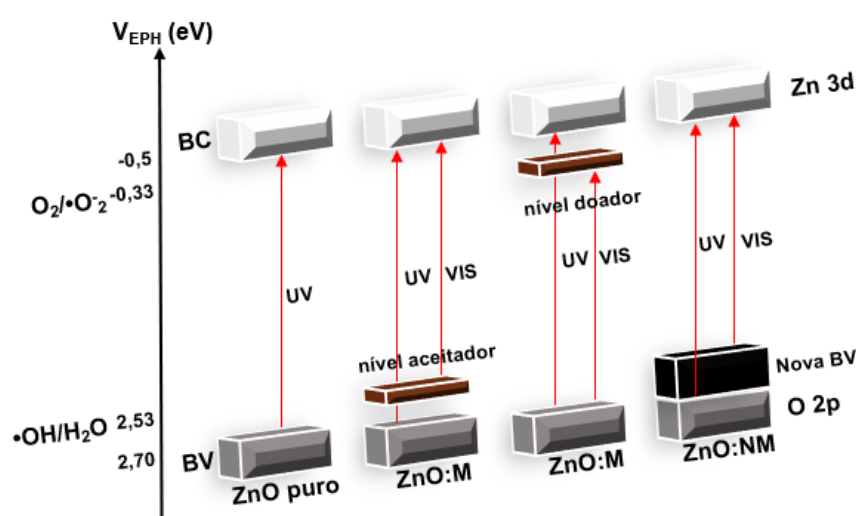
Propriedades do ZnO como a produção de vacâncias de oxigênio (V_O), a mobilidade de portadores de carga (elétrons e buracos), condutividade térmica e elétrica, índice de refração, *band gap* direto, dentre outras também, variam

significativamente com a incorporação de diferentes elementos na matriz de ZnO, tais como, metais dos grupos I e II, terras raras e metais de transição e não metais. (CAROFIGLIO et al., 2020; SINGH et al., 2019).

A dopagem do ZnO com diferentes elementos exibe características na estrutura de bandas diferentes a depender do tipo de dopante. A presença de um dopante na rede do ZnO altera o movimento eletrônico. A deslocalização eletrônica ocorre devido às propriedades eletrônicas aceitadoras e doadoras para um dopante metálico e ao surgimento de uma nova banda de valência para os dopantes não metálicos. A presença destas bandas reduz significativamente o *band gap* de energia (MUKTARIDHA et al., 2021).

Samadi e colaboradores (2016) explicaram que o potencial de redução, referenciado de acordo com o Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH) do ZnO foi mais negativo que o potencial do $O_2/\bullet O_2^-$. O ZnO tem a capacidade de liberar elétrons para converter O_2 em radicais de ânion superóxido ($\bullet O_2^-$). O buraco (h^+) gerado no processo de excitação para a BC puxa um elétron da água (H_2O) e a converte em radical hidroxila ($\bullet OH$), uma vez que o potencial do $\bullet OH/H_2O$ é menos positivo que o potencial da BV, conforme mostra a Figura 10, que relaciona a estrutura de bandas genérica do ZnO com diferentes elementos de dopagem e o potencial de redução.

Figura 10 – Comparação da estrutura de bandas do ZnO puro, dopado com um metal doador, um metal aceitador e um não metal.



Fonte: Adaptado de Muktaridha et al. (2021).

Ainda que seja possível a dopagem do ZnO com diferentes elementos, de todas as classes de metais, os terras raras e os metais de transição (MT) são as maiores classes e possuem uma vasta gama de elementos de dopagem. Entretanto, tendo grandes tamanhos iônicos em comparação com Zn^{2+} , terras raras têm solubilidade muito baixa. Por outro lado, metais de transição com tamanhos iônicos comparáveis são altamente solúveis (SINGH et al., 2019).

Nesse sentido, a dopagem do ZnO com metais de transição vem ganhando destaque no que diz respeito a síntese e aplicações de materiais semicondutores do tipo II-VI, devido a potencialidade de utilização desses nanomateriais em diversos ramos da nanotecnologia. As nanopartículas de ZnO dopadas com MT cujo número de oxidação se assemelha ao zinco na matriz de ZnO, ou seja, com carga M^{2+} ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}$), acarreta na inserção de íons dopantes na matriz através da substituição dos átomos de Zn pelos íons de metal de transição, formando óxido de zinco dopado com o MT (M:ZnO) (CAROFIGLIO et al., 2020; SINGH et al., 2019). Esses dopantes isovalentes da primeira série de transição são escolhas populares para introduzir centros paramagnéticos no ZnO (Co^{2+} , Mn^{2+} e Ni^{2+}) (VAN EMBDEN et al., 2023).

A dopagem com metais de transição além de criar níveis energéticos doadores (tipo n) discretos entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), acarreta no aparecimento de níveis de energia intermediários entre as bandas, que influencia na mobilidade e condutividade, podendo ainda gerar defeitos extrínsecos substitucionais, condução de superfície, deslocamentos, falhas de empilhamento e contornos de grãos, além dos defeitos intrínsecos da rede, tais como, vacâncias de zinco (V_{Zn}), vacância de oxigênio (V_{O}), zinco intersticial (Zn_i), oxigênio intersticial (O_i), zinco antissítio (O_{Zn}) (que consiste na substituição do O em uma posição do Zn na rede), e oxigênio antissítio (Zn_{O}) (substituição do Zn em uma posição do O), alterando também as suas propriedades ópticas e magnéticas (AYOUB et al., 2022; MCCLUSKEY; JOKELA, 2009; SINGH et al., 2019). A Tabela 2 mostra uma lista dos níveis de energia e o comprimento de onda de emissão associado a cada tipo de defeito intrínseco do ZnO.

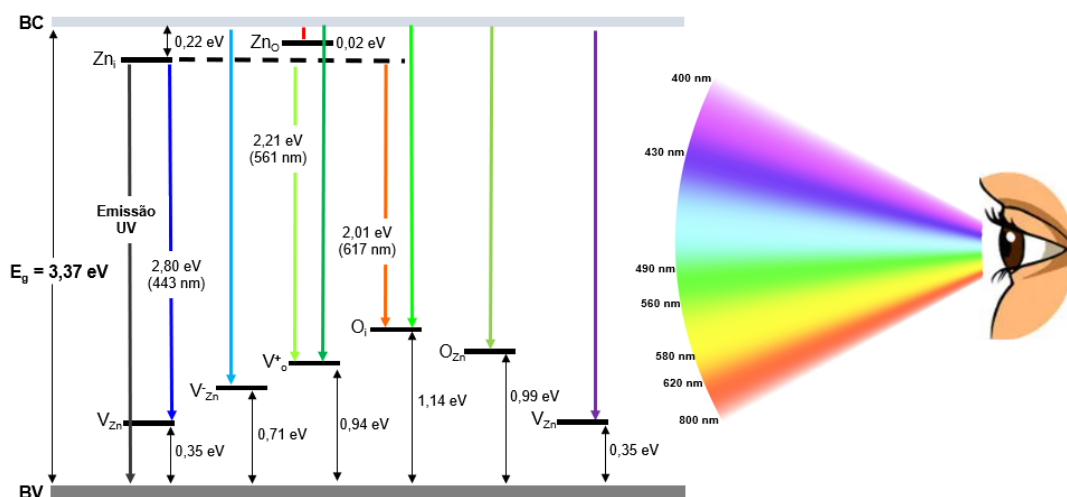
Tabela 2 – Lista de níveis de energia e comprimento de onda de emissão associado aos diferentes defeitos do ZnO.

Defeitos	Nível de energia (eV)	Comprimento de onda (nm)
Zn _i	Entre 3,30 e 3,40	~395
O _i	2,23	556
V _{Zn}	3,02	410
V _{Zn} ⁻	2,66	465
V _O ⁺	2,43	510
Zn _o	0,02	620
O _{Zn}	2,38	521

Fonte: Valores obtidos de (SINGH et al., 2019; VEMPATI et al., 2012; WEN et al., 2019).

Cada transição energética entre os níveis de energia dos defeitos e as BV e BC reflete em uma absorção ou emissão característica em uma faixa de comprimento de onda (λ) que varia do ultravioleta próximo ao visível, afetando diretamente as propriedades fotoluminescentes do ZnO, conforme representado na Figura 11. Também pode ocorrer processos de relaxação não-radiativos entre os níveis dos defeitos (SINGH et al., 2019; VEMPATI et al., 2012; WEN et al., 2019).

Figura 11 – Diagrama de níveis de energia dos principais defeitos de rede intrínsecos do ZnO



Fonte: Adaptado de (SINGH et al., 2019; VEMPATI et al., 2012; WEN et al., 2019).

Em termos das propriedades magnéticas o ZnO é considerado um semicondutor diamagnético. Todavia, a dopagem com MT favorece a formação de espécies do tipo semicondutores magnéticos diluídos (SMD) devido ao caráter

paramagnético dos íons oriundo da existência de elétrons desemparelhados nos orbitais 3d semipreenchidos. Tal característica confere ao sistema M:ZnO ferromagnetismo a temperatura ambiente (FURDYNA, 1988). A Tabela 3 traz uma comparação da configuração eletrônica e solubilidade de íons de metais de transição 3d comuns e o Zn^{2+} no ZnO em sua forma *bulk*.

Tabela 3 – Comparação da configuração eletrônica e solubilidade de íons de metais de transição 3d comuns e do Zn^{2+} no ZnO em sua forma *bulk*.

Íon $3d^{2+}$	Configuração eletrônica	Configuração d^n	Spin	$r_{\text{cristal}} \text{ (pm)}^a$	Solubilidade $x_{\text{ss}} \text{ (%) }^b$
Mn^{2+}	$[\text{Ar}]3d^5$	$e_g^2 t_{2g}^3 = e_g^{\uparrow\uparrow} t_{2g}^{\uparrow\uparrow\uparrow}$	5/2	80	25
Fe^{2+}	$[\text{Ar}]3d^6$	$e_g^3 t_{2g}^3 = e_g^{\uparrow\uparrow} t_{2g}^{\uparrow\uparrow\uparrow}$	2	77	7
Co^{2+}	$[\text{Ar}]3d^7$	$e_g^4 t_{2g}^3 = e_g^{\uparrow\uparrow\uparrow} t_{2g}^{\uparrow\uparrow}$	3/2	72	6,5
Ni^{2+}	$[\text{Ar}]3d^8$	$e_g^4 t_{2g}^4 = e_g^{\uparrow\uparrow\uparrow} t_{2g}^{\uparrow\uparrow\uparrow}$	1	69	0,9
Cu^{2+}	$[\text{Ar}]3d^9$	$e_g^4 t_{2g}^5 = e_g^{\uparrow\uparrow\uparrow} t_{2g}^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$	1/2	71	traço
Zn^{2+}	$[\text{Ar}]3d^{10}$	$e_g^4 t_{2g}^6 = e_g^{\uparrow\uparrow\uparrow} t_{2g}^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow}$	0	74	n/a

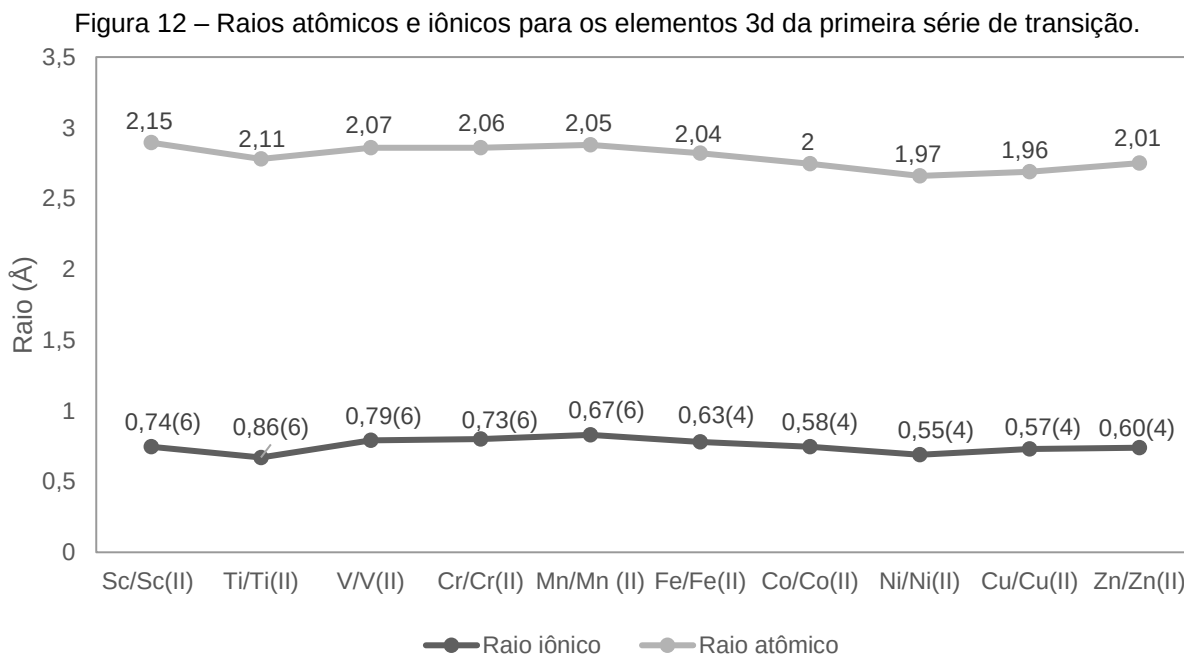
Fonte: Adaptado de (VAN EMBDEN et al., 2023). ^aValores obtidos de (SHANNON, 1976).

^bSolubilidade sólida do íon dopante em ZnO *bulk* à 800 °C dada por $x \times 100\%$ onde x é definido pela fórmula geral $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ (BAT et al., 1966).

Em metais do tipo M^{2+} uma das bandas está incompletamente preenchida ou semipreenchida. Em geral, os íons dos MT substituem os cátions dos semicondutores hospedeiros, ou seja, o Zn^{2+} . Por exemplo, quando o ZnO é dopado com Mn, cede elétrons $4s^2$ para a ligação sp^3 e substitui o Zn para fazer um estado de carga Mn^{2+} na ligação tetraédrica. As bandas d do metal de transição hibridizam com a BV da rede hospedeira (banda O-p do ZnO) para descobrir a ligação tetraédrica. Essa hibridização ascende para substituir a interface entre os portadores de carga localizados na BV (buracos) e os spins eletrônicos 3d, induzindo assim o momento magnético local no nanocristal. Um processo similar ocorre com os demais íons. As propriedades magnéticas dos materiais dopados com MT devem-se, majoritariamente, a quantidade de dopagem no cristal, a densidade de portadores e a presença de defeitos intrínsecos do tipo vacância de oxigênio e de zinco (SHARMA et al., 2020).

As propriedades estruturais do ZnO dopado com MT sofrem influência devido as variações de tamanho dos raios iônicos dos íons dopantes em comparação com o Zn^{2+} da rede hospedeira. Deste modo, a incorporação dos diferentes íons pode afetar os parâmetros estruturais do nanocristal, tais como, tamanho médio,

microdeformação, parâmetros de rede, densidade, dentre outros, devido a alterações no processo de nucleação e crescimento dos nanocristais no decorrer da síntese. Os raios atômicos e iônicos para os elementos 3d da primeira série de transição são mostrados na Figura 12.



Fonte: Raios atômicos obtidos da Royal Society of Chemistry (<https://www.rsc.org/periodic-table>) e raios iônicos obtidos de Shannon (1976). Entre parênteses é mostrado o número de coordenação dos íons.

Comprimir e expandir o tamanho da rede é fortemente afetado pela presença de dopantes na estrutura da rede. A tensão de rede heterogênea amplia a intensidade do pico e aumenta a largura total na metade do máximo (FWHM) do difratograma de raios-X. O alargamento ou estreitamento do pico afeta o valor da FWHM refletindo no cálculo do tamanho médio da rede (Equação de Debye-Scherrer). O tamanho da rede se expande significativamente com a presença do Mn^{2+} na rede, por exemplo, o que causa o aumento do tamanho cristalino (MUKTARIDHA et al., 2021).

Os raios iônicos do Mn^{2+} são maiores que os do Zn^{2+} , expandindo provavelmente o tamanho da rede. A tendência invertida é provável para raios menores de dopantes 3d, especialmente Ni^{2+} . Um fenômeno na compressão do tamanho da rede devido ao dopante com raios menores é conhecido como tensão de compressão (MUKTARIDHA et al., 2021).

Conforme mostrado na Figura 12, íons como o Co^{2+} e Cu^{2+} possuem raios iônicos próximos do Zn^{2+} , deste modo podem substituir o Zn e serem incorporados na

rede hospedeira do ZnO sem alterar significativamente as propriedades estruturais, tais como, os parâmetros de rede e o tipo de estrutura cristalina.

O tópico que se segue aborda alguns dos principais procedimentos sintéticos empregados para a preparação de nanopartículas, em especial as NPs de óxido de zinco dopado com metais de transição, enfatizando a síntese coloidal em meio aquoso, a importância da utilização dos chamados agentes estabilizantes de superfície e o uso do cobalto como elemento de dopagem.

2.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO

Em geral, as abordagens de síntese de NPs podem ser divididas em três grupos: (I) métodos físicos, (II) métodos biogênicos e os (III) métodos químicos. Os métodos físicos, muito utilizados na abordagem *top-down*, aplicam pressão mecânica, radiações de alta energia, energia térmica ou elétrica para causar abrasão, fusão, evaporação ou condensação do material para gerar as NPs. Esses métodos operam principalmente na estratégia *top-down* e são vantajosos, pois são livres de contaminação por solvente e produzem NPs monodispersas uniformes. Ao mesmo tempo, os abundantes resíduos produzidos durante a síntese tornam os processos físicos menos econômicos. Moagem de esferas de alta energia, ablação a laser, eletropulverização, condensação de gás inerte, deposição física de vapor, pirólise a laser, pirólise por *spray flash*, mistura por fusão são alguns dos métodos físicos mais comumente usados para gerar NPs (DHAND et al., 2015).

Os métodos biogênicos, também denominados de biossíntese, dependem do uso de enzimas, microorganismos e extratos de plantas e metabólitos (por exemplo, alcalóides, compostos fenólicos, terpenóides) para realizar a formação e estabilização de nanopartículas inorgânicas, tais como NPs metálicas e óxidos metálicos. Esses métodos têm atraído cada vez mais atenção devido à sua versatilidade e conformidade com os princípios da química verde, sendo (em geral) econômicos e não tóxicos, ainda que sejam obtidas pequenas quantidades e tenham baixa escalabilidade (DHAND et al., 2015; VAN EMBDEN et al., 2023).

Os métodos químicos, um tipo de estratégia *bottom-up* que utiliza reações e processos químicos para a obtenção das NPs, são os mais utilizados para a preparação de NPs de ZnO puras e dopadas com metais de transição. Dentre estes,

pode-se destacar os chamados métodos químicos por via úmida que envolvem o uso de solventes, sejam estes em ambiente aquoso ou orgânico. Os mais mencionados na literatura são a síntese sol-gel, síntese solvotermal, síntese via coprecipitação e a síntese coloidal (CAROFIGLIO et al., 2020; DE MELLO DONEGÁ, 2014; KUMARI et al., 2021; MUKTARIDHA et al., 2021; SCHMID, 2004; SHARMA et al., 2020; SINGH et al., 2019; VAN EMBDEN et al., 2023).

Os métodos químicos úmidos estão entre as técnicas mais promissoras adotadas para sintetizar materiais micro e nanoestruturados. Entre as principais vantagens estão a possibilidade do uso de solventes não tóxicos, baixas temperaturas de síntese e uso de equipamentos simples. Além disso, devido à pureza relativamente elevada e à estequiometria resultante do material final, os métodos químicos úmidos costumam ser uma escolha promissora para o desenvolvimento de nanopartículas de ZnO dopadas (CAROFIGLIO et al., 2020).

No método sol-gel existem dois tipos de componentes, o “sol” que é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um meio líquido, e o “gel”, que são polímeros contendo líquidos, e consiste em um colóide em meio líquido, com alta viscosidade e que algumas vezes tem a aparência microestrutural de um sólido. Este processo inclui a criação de sós no líquido que leva à formação de uma rede de partículas discretas ou uma rede polimérica pela conexão de partículas de sol. Normalmente, o sol é revestido no material de suporte e seco para formar um xerogel por secagem direta, especialmente na preparação de óxidos metálicos (DHAND et al., 2015; MUKTARIDHA et al., 2021).

A solução sol contém uma pequena suspensão em uma solução estabilizadora, geralmente um surfactante, aminoácido, polímero, polissacarídeo e bioextratos. Após o processo de polimerização, o material sol reveste a superfície dos materiais de suporte e produz o gel (MUKTARIDHA et al., 2021). A hidrólise e condensação são as etapas típicas da síntese sol-gel, em que o processo de hidrólise utiliza as moléculas de água para desintegrar as ligações do precursor que consiste na primeira etapa para a formação da fase gel. Este processo é então seguido pela condensação que leva à formação de nanomateriais após o excesso de água ser removido para determinar a estrutura final do material (DHAND et al., 2015).

Considerando os métodos por via úmida mencionados para a produção de NPs de ZnO, costuma-se utilizar um agente precipitante que fornece os grupos OH⁻ necessários para controlar o pH da solução, permitindo a precipitação do hidróxido de

zinco. Normalmente, são utilizadas bases fortes como agentes precipitantes, tais como, o NaOH, KOH e com menos frequência o NH_4OH (CAROFIGLIO et al., 2020).

Dentre os precursores de zinco, os mais utilizados são sais de zinco anidros, como o cloreto de zinco (ZnCl_2), acetato de zinco [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$], nitrato de zinco [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$] e o sulfato de zinco (ZnSO_4) e suas variações hidratadas. Eles se dissolvem facilmente na maioria dos solventes usados para este tipo de reação (água, metanol e etanol). Os precursores dopantes, na grande maioria, são sais iônicos altamente solúveis, constituídos do mesmo tipo de ânion que os precursores de zinco para minimizar impurezas, favorecendo assim a fácil remoção do contra-íon por lavagem e aquecimento. Espécies como o nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), cloreto (Cl^-) e acetato (CH_3COO^-) são geralmente selecionados como ânions (CAROFIGLIO et al., 2020; MUKTARIDHA et al., 2021). Nos processos de síntese via os métodos de coprecipitação e química coloidal estes mesmos agentes precipitantes e materiais precursores costumam ser selecionados.

Na síntese via coprecipitação, uma das mais populares na indústria, as NPs de ZnO podem ser preparadas utilizando álcoois (como o etanol) ou água como solvente, ou ainda uma combinação dos dois. A etapa inicial do processo de coprecipitação ocorre dissolvendo óxidos de partida em uma solução ácida (tais como ácido nítrico, ácido acético ou ácido clorídrico) ou sais iônicos em meio aquoso. Essa solução de partida é então misturada com uma solução dissolvida de um agente precipitante para precipitar o oxalato ou o hidróxido misturado da solução. Durante a precipitação, a solução é continuamente agitada para evitar a aglomeração das partículas. A temperatura de síntese usual varia entre 0° e 80° C (MUKTARIDHA et al., 2021; SINGH et al., 2019)

Para a produção de NPs de ZnO em água um sal precursor Zn^{2+} é precipitado pelos íons de hidróxido adicionados gota a gota (OH^-), e então o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ é lavado e purificado, para a remoção de impurezas, filtrado e seco. O ZnO é obtido após a calcinação do precipitado filtrado em altas temperaturas. O processo de coprecipitação normalmente produz uma morfologia única das partículas que irá depender das condições de síntese (MUKTARIDHA et al., 2021; SINGH et al., 2019).

Pelo fato de qualquer processo de precipitação envolver a formação de uma fase sólida em um líquido, que após atingir o seu limite de solubilidade (supersaturação) forma o precipitado, faz-se necessário compreender os processos de nucleação e crescimento que governam a formação dos microcristais e podem ser

influenciados pela reatividade dos compostos precursores e processos termodinâmicos do meio reacional.

2.3.1 Processos de nucleação e crescimento de NPs coloidais

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), o termo “coloidal” refere-se a um estado de subdivisão, implicando que as moléculas ou partículas polimoleculares dispersas em um meio têm pelo menos em uma direção uma dimensão de aproximadamente entre 1 nm e 1 µm, ou que em um sistema as descontinuidades são encontradas em distâncias dessa ordem (IUPAC, 2019). Nesse contexto, as nanopartículas coloidais aqui mencionadas estarão restringidas a tamanhos inferiores a 100 nm (VAN EMBDEN et al., 2023).

O crescimento químico de um material *bulk* ou de um nanocristal em um líquido envolve inevitavelmente o processo de precipitação de uma fase sólida em uma solução. Um bom entendimento físico-químico acerca dos processos e parâmetros que controlam o processo de precipitação ajuda na engenharia do crescimento das nanopartículas para se chegar ao tamanho e a forma desejável (BURDA et al., 2005).

Para um solvente em particular, que possui uma certa solubilidade por um dado soluto, qualquer adição em excesso do soluto pode resultar em uma precipitação ou formação de nanocristais mediante as etapas de nucleação e crescimento das nanopartículas (BURDA et al., 2005). As chamadas Teorias da Nucleação e Crescimento podem ser utilizadas para tentar explicar os mecanismos que ocorrem no processo de precipitação de um nanocristal, a partir de teorias já estabelecidas (Teorias Clássicas) e teorias modernas (Teorias Não Clássicas). Nas últimas décadas, a comunidade científica vem buscando explicações plausíveis e mais robustas para os processos cinéticos e termodinâmicos que governam a formação de nanopartículas coloidais.

Assumindo que nanopartículas esféricas serão formadas, é possível expressar a energia livre total, ΔG_T , de um sistema como a soma dos componentes de energia livre da superfície da partícula, ΔG_S , e do *bulk*, ΔG_B ($\Delta G_T = \Delta G_S + \Delta G_B$) como sendo

$$\Delta G_T = 4\pi r^2 \gamma + \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right) \Delta G_V \quad (1)$$

em que γ é a energia da superfície ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) e ΔG_V é a energia livre por unidade de volume, sendo dada por $\Delta G_V = -\left(\frac{RT}{V_m}\right) \ln S$, onde R é a constante dos gases e T a temperatura. A força motriz para a geração desta fase é dada pela diminuição da energia livre do *bulk*, ΔG_B , a partir da geração de um novo componente de volume, porém, isso ocorre com o custo da geração de uma nova superfície (VAN EMBDEN et al., 2023).

A Figura 13 mostra um gráfico da superfície, volume e componentes de energia livre total para um determinado conjunto (arbitrário) de condições de reação. Vê-se que a energia livre total, ΔG_T , passa por um máximo em um raio de partícula específico, denominado raio crítico (r_{crit}). Todas as partículas menores que esse tamanho só podem reduzir sua energia livre por dissolução. Como tal, todas as partículas com $r < r_{crit}$ são apenas metaestáveis em solução (área sombreada em rosa). Por outro lado, todas as partículas com $r > r_{crit}$ só podem reduzir sua energia livre crescendo e, portanto, são consideradas estáveis (área sombreada em verde). Partículas com $r = r_{crit}$ denotam a interseção destes dois regimes e, como tal, têm uma taxa de crescimento zero (TCZ, $dr/dt = 0$). Segue-se que a energia necessária para formar uma partícula com $r = r_{crit}$ é a barreira de energia para a nucleação, ΔG_N , dando a primeira partícula estável (núcleos) em solução. Esta barreira é avaliada definindo $d\Delta G_T/dr = 0$, fornecendo

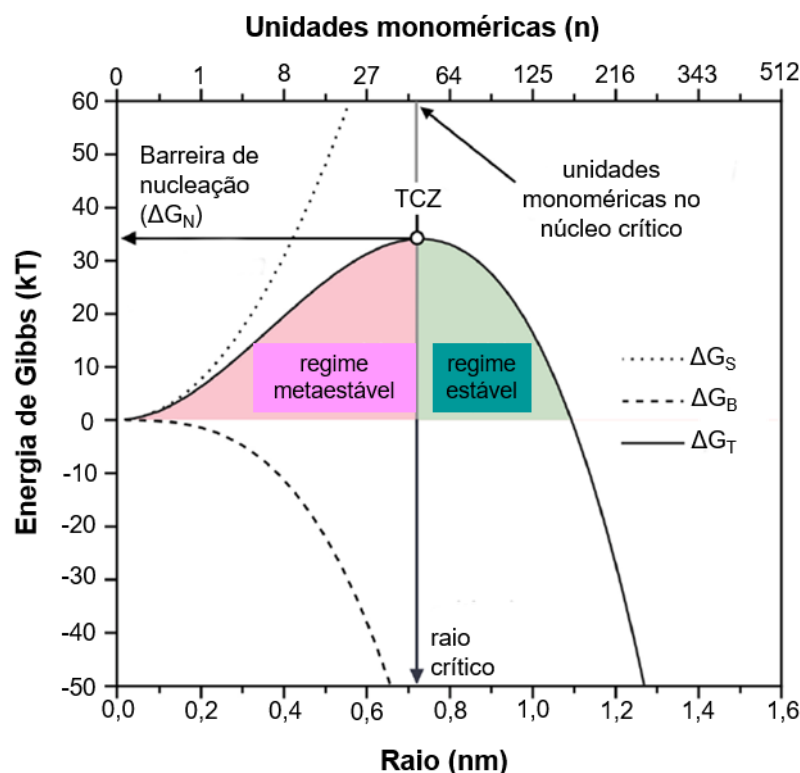
$$\Delta G_N = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3R^2 T^2 (\ln S)^2} \quad (2)$$

O raio crítico correspondente é dado por

$$r_{crit} = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (3)$$

Assim, para uma dada supersaturação, energia de superfície e temperatura na solução de reação, tanto r_{crit} quanto ΔG_N podem ser determinados.

Figura 13 – Gráfico dos componentes de energia livre de superfície (ΔG_S), volume (ΔG_B) e total (ΔG_T) para um determinado conjunto (arbitrário) de condições de reação, em função do raio e da quantidade de monômeros. Partículas metaestáveis e estáveis são separadas pelo raio crítico.



Fonte: Adaptado de (VAN EMBDEN et al., 2023).

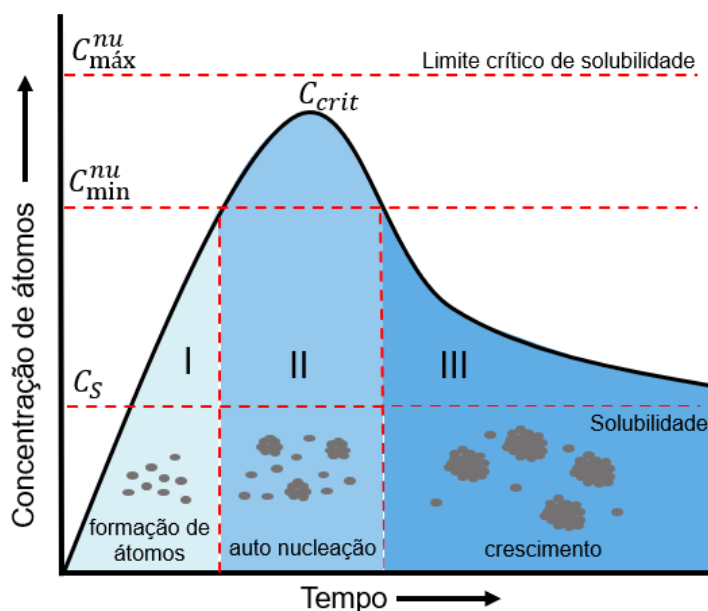
Das equações (2) e (3), pode-se ver facilmente que supersaturações maiores e temperaturas mais altas diminuem a barreira para a formação de núcleos estáveis e reduzem seu tamanho, enquanto o aumento das energias de superfície produzirá menos núcleos maiores. O ponto chave da análise da Equação (3) é que r_{crit} não é estático e irá variar consideravelmente ao longo de uma reação em que a concentração de monômero (S) pode flutuar em várias ordens de grandeza (VAN EMBDEN et al., 2023).

Dito isto, as equações (2) e (3) formam os fundamentos matemáticos básicos para a determinação das taxas de nucleação e crescimento (constantes de velocidade) de nanopartículas coloidais, a partir do qual com a formação de núcleos críticos dar-se-á início aos processos de nucleação e crescimento.

Ainda assim, para uma descrição matemática qualitativa da dinâmica dos processos de formação de monômeros, supersaturação e núcleos críticos, a Teoria Clássica da Nucleação pode ser utilizada. Victor K. LaMer e Robert H. Dinegar propuseram em 17 de novembro de 1950 um modelo para explicar o processo de

preparação de um hidrossol de enxofre monodisperso pela decomposição lenta de tiosulfato de sódio diluído em ácido clorídrico diluído, apresentando um mecanismo para a formação do S_2 envolvendo a relação entre a concentração inicial de enxofre e a quantidade de água adicionada e estabelecendo as taxas de crescimento e a monodispersidade das preparações, denominado Teoria da Nucleação (LAMER; DINEGAR, 1950). Os três estágios do mecanismo são mostrados na Figura 14, onde a concentração dos monômeros é plotada esquematicamente como uma função do tempo.

Figura 14 – Diagrama esquemático de LaMer e Dinegar.



Fonte: Adaptado de (LAMER; DINEGAR, 1950; THANH et al., 2014; VAN EMBDEN et al., 2023).

O processo de nucleação e crescimento através do mecanismo de LaMer pode ser dividido em três partes: (I) Um rápido aumento na concentração de monômeros livres em solução, (II) o monômero sofre “auto nucleação” que reduz significativamente a concentração de monômeros livres em solução. A taxa desta nucleação é descrita como “efetivamente infinita” e após este ponto, quase não ocorre nenhuma nucleação devido à baixa concentração de monômeros após este ponto; (III) após a nucleação, o crescimento ocorre sob o controle da difusão dos monômeros através da solução (THANH et al., 2014).

O monômero (M) é o componente ativo da nucleação e crescimento das nanopartículas. Ele pode ser entendido como o bloco de construção atômico essencial

da NP. Na prática, durante a síntese experimental, o monômero não é usado diretamente, em vez disso, são utilizados os precursores, que são as espécies em solução que rompem suas ligações para liberar monômeros e interagir com o meio reacional (VAN EMBDEN et al., 2023). Deste modo, a solubilidade dos precursores em um dado solvente também influencia nos processos de nucleação e crescimento.

Para nanopartículas coloidais além dos estágios de nucleação e crescimento ocorre um estágio extra, após a estabilidade do processo de crescimento, denominado endurecimento ou amadurecimento de Ostwald. Essas etapas são comuns a todas as reações coloidais, principalmente em nanoescala, independentemente da metodologia sintética utilizada para gerar as partículas (VAN EMBDEN et al., 2023).

Os estágios de nucleação e crescimento também envolvem a dissolução de partículas, bem como sua redissolução completa de volta ao monômero. Da mesma forma, o “endurecimento” de uma distribuição ocorre apenas devido a diferenças nas taxas de crescimento das partículas (potenciais químicos) dentro do *ensemble* (conjunto de partículas), em que partículas metaestáveis se dissolvem para fornecer o monômero para partículas maiores (estáveis). O delineamento dessas etapas só pode ser feito observando o comportamento líquido da distribuição de tamanho da partícula (DTP) em evolução (VAN EMBDEN et al., 2023, grifo nosso).

Diante do exposto, entender o processo de síntese coloidal das NPs é indispensável para as discussões posteriores, visto que, independentemente do processo de síntese empregado na preparação de nanopartículas semicondutoras dopadas, geralmente existe dois objetivos centrais: inserir dopantes nas redes semicondutoras e tentar obter partículas nanométricas com baixa dispersão de tamanho (MUKTARIDHA et al., 2021). Nesse sentido, a síntese coloidal pode ser mais eficaz em comparação com os métodos mais tradicionais, visto que, além de ser possível inserir o dopante diretamente na síntese e a qualquer momento, o tipo de precursor e a utilização dos chamados agentes estabilizantes de superfície podem auxiliar no controle dos processos de nucleação e crescimento que são fundamentais para a obtenção de NPs com uma boa distribuição de tamanho e homogeneidade morfológica.

2.3.2 Síntese coloidal em meio aquoso de NPs de ZnO

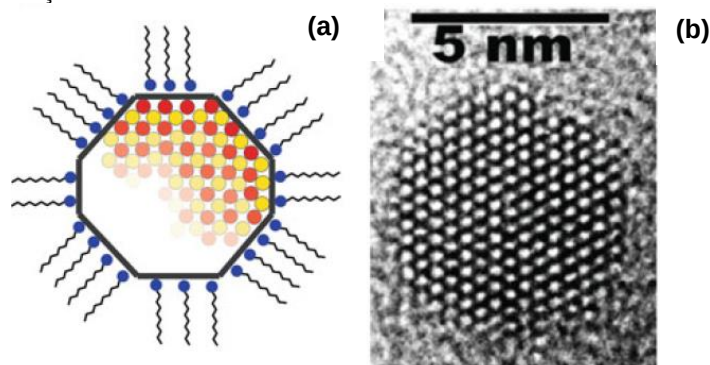
A capacidade de produzir nanoestruturas discretas e dispersíveis obscurece os limites entre a síntese molecular e a química coloidal clássica. Tratar a superfície dos NCs com ligantes fornece estabilidade física e química aos NCs e modifica a estrutura eletrônica da superfície do semicondutor. Essas rotas coloidais oferecem a capacidade de processar e purificar os NCs resultantes para atender às especificações ópticas e eletrônicas cada vez mais exigentes em aplicações optoeletrônicas (KAGAN et al., 2021).

A síntese coloidal, em linhas gerais, pode ser entendida como um processo de precipitação controlado que pode ser dividido em três etapas: (1) nucleação de uma solução; (2) crescimento do núcleo cristalino em partículas isoladas, dando o tamanho médio desejado; e (3) tratamentos após a preparação, como purificação coloidal e precipitação de acordo com as modificações de tamanho e superfície causadas pela exposição à luz UV (fotoativação) (PEREIRA et al., 2016).

A estratégia de síntese comum para produzir PQs coloidais II-VI (por exemplo, ZnSe, CdTe, CdSe) consiste na injeção rápida (*hot-injection*) de soluções contendo espécies do grupo II-VI em outro solvente em alta temperatura (cerca de 90°C ou >200°C para meio aquoso e orgânico, respectivamente) e com uma rápida agitação. A solução contendo os cátions bivalentes também contém espécies que se coordenam com a superfície dos PQs precipitados. Os PQs são finalizados com compostos orgânicos ou inorgânicos (ou seja, agentes surfactantes ou estabilizadores de superfície), que mantêm os NCs separados uns dos outros, evitando aglomeração e precipitação (PEREIRA et al., 2016).

As NPs semicondutoras coloidais são particularmente atrativas pois consistem em partículas inorgânicas revestidas por uma camada de moléculas orgânicas ligantes e podem, portanto, ser considerados como nanomateriais híbridos inorgânico-orgânicos sintetizados em solução. A natureza híbrida dessas nanoestruturas expande muito as possibilidades de adaptação de propriedades, uma vez que ambos os componentes podem ser manipulados independentemente (Figura 15). A NP inorgânica dita as propriedades optoeletrônicas e magnéticas, enquanto a camada de surfactante orgânico controla as propriedades físico-químicas como a estabilidade coloidal, tornando o processamento em suspensão extremamente fácil. Além disso, as interações sinérgicas entre os componentes inorgânicos e orgânicos podem dar origem a novas propriedades (DE MELLO DONEGÁ, 2014).

Figura 15 – (a) Representação esquemática de uma NP coloidal consistindo em um cristal inorgânico revestido com uma camada de moléculas orgânicas. (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de nanocristal coloidal de CdSe.



Fonte: De Mello Donegá (2014, p. 146).

A camada de agentes estabilizantes/funcionalizantes atua impedindo a agregação das NPs por meio de forças repulsivas de Van der Waals ou interações eletrostáticas (estabilização estérica e de carga, respectivamente). O primeiro mecanismo é responsável pela estabilidade coloidal das NPs revestidas com surfactantes hidrofóbicos em solventes apolares, enquanto o segundo confere estabilidade em dispersões de NPs revestidas com ligantes hidrofílicos ou carregados em meios polares (DE MELLO DONEGÁ, 2014).

Os agentes estabilizantes possuem pelo menos uma extremidade com grupos funcionais polares. A habilidade do grupo polar se ligar a superfície da NP se deve a presença de átomos doadores (por exemplo, N, O, S e P) que possuem pares de elétrons não compartilhados e são, portanto, capazes de formar ligações coordenadas com átomos ou íons metálicos. As moléculas surfactantes utilizadas durante a síntese coloidal de NPs são comumente referidas como ligantes ou solventes de coordenação (DE MELLO DONEGÁ, 2014).

A denominação *agente estabilizante de superfície* também costuma ser apropriadamente empregada para estes compostos, visto que, como já mencionado, com a diminuição do tamanho da NP ocorre o aumento na razão área-superficial volume, logo os átomos da superfície da NP são mais reativos do que os átomos em seu interior devido a disponibilidade de pares de elétrons isolados que podem favorecer a coordenação das moléculas estabilizantes. Desta forma a molécula “estabiliza” os átomos reativos presentes na superfície das NPs (DE MELLO DONEGÁ, 2014).

Para a síntese em meio aquoso, são utilizados ligantes com duas cabeças polares separadas por uma cadeia de hidrocarbonetos (por exemplo, ditióis, HS—R—SH, ácidos n-alkilmercapto-carboxílicos, HS—R—COOH, hidroxialquilfosfinas ou peptídeos). Esses ligantes são usados para reticular as NPs ou para torná-las dispersas em água, seja por procedimentos de troca de ligantes pós-preparativos ou sintetizando-os diretamente em meio aquoso. Ligantes poliméricos anfifílicos multidentados e dendrons também podem ser usados, levando ao encapsulamento da NP. Moléculas ou íons totalmente inorgânicos (por exemplo, complexos de calcogeneto de metal, como $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$, ou íons como S^{2-} ou OH^-) também demonstraram funcionar como surfactantes de NPs coloidais (DE MELLO DONEGÁ, 2014).

A química de coordenação e a química orgânica fornecem alguns conceitos úteis para a escolha racional da molécula estabilizante, a partir do uso da Teoria ácido-base de Lewis (1923) e da Teoria ácido-base duros e moles de Pearson (1963). Portanto, a força de ligação metal-ligante é um parâmetro importante, sendo o grande responsável pela eficácia da molécula estabilizante. Deste modo, a interação ácido-base metal-ligante fornece explicações para a afinidade de determinados metais por átomos doadores específicos da região polar da molécula estabilizante (DE MELLO DONEGÁ, 2014).

Uma ligação forte pode ser útil para dar estabilidade e passivar a superfície da NP após a síntese, mas pode dificultar seu crescimento, sendo, portanto, indesejável durante a síntese. Por outro lado, ligações muito fracas resultam em crescimento descontrolado e/ou estabilidade coloidal insuficiente. Este tipo de interação é determinado por contribuições eletrostáticas e covalentes (DE MELLO DONEGÁ, 2014).

Íons metálicos menores e/ou mais carregados (ou seja, ácidos de Lewis duros, por exemplo, Zn^{2+}) formarão ligações mais fortes com doadores capazes de fortes interações eletrostáticas (ou seja, bases de Lewis duras, que são caracterizadas por grandes eletronegatividades e pequenas polaridades, por exemplo, O) (DE MELLO DONEGÁ, 2014).

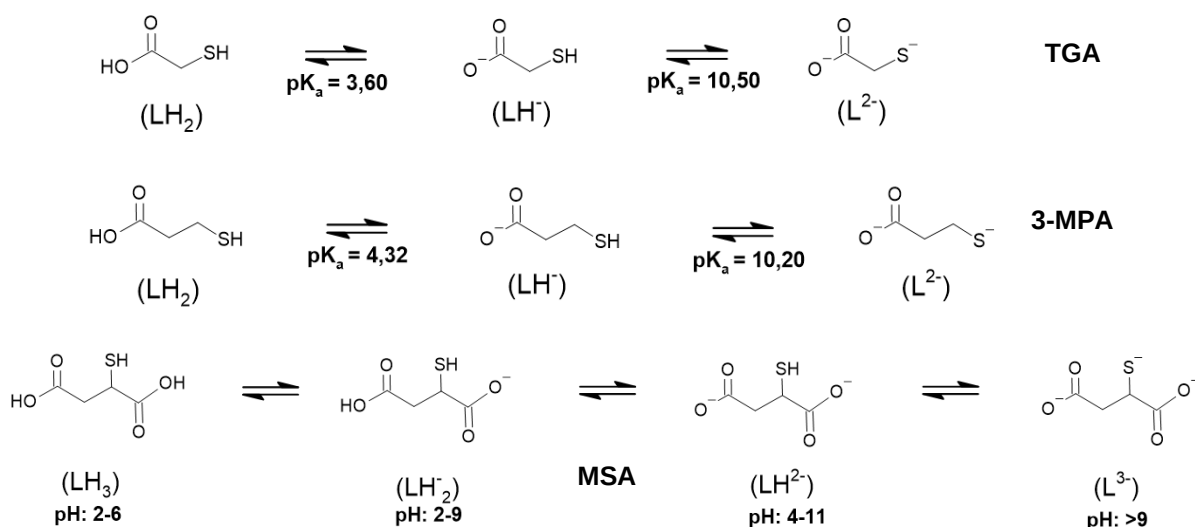
Por outro lado, íons metálicos maiores e/ou menos carregados (ou seja, ácidos de Lewis macios, por exemplo, Cd^{2+} ou Pb^{2+}) favorecerão átomos de ligantes maiores e mais polarizáveis (ou seja, bases de Lewis moles, por exemplo, S). As fosfinas

diferem dos outros surfactantes comumente usados porque se ligam aos metais por uma combinação de doação σ do átomo de P e retroligação π do átomo de metal. Portanto, eles se ligam fortemente a calcogenetos e metais de transição em seus estados de baixa oxidação, mas interagem muito fracamente com metais IIB, IIIA e IVA (por exemplo, Cd, Zn, In, Pb). Além disso, a força de ligação aumenta com o número de átomos doadores (isto é, monodentado < bidentado < tridentado e assim por diante). O comprimento da cadeia de hidrocarboneto da molécula estabilizante, também é um parâmetro importante, uma vez que cadeias alquílicas mais curtas resultam em ligações metal-ligantes mais fracas e interações mais fracas entre as moléculas do estabilizante, levando a interações NP-estabilizante mais dinâmicas e taxas de difusão mais altas em temperaturas relativamente mais baixas. Efeitos estéricos também são relevantes e devem ser considerados quando se utilizam estabilizantes volumosos, como fosfinóxidos terciários e aminas (DE MELLO DONEGÁ, 2014).

A estabilidade coloidal pode ser manipulada para estreitar a distribuição de tamanho de conjuntos de NPs via precipitação seletiva de tamanho pós-preparativa. Isso é obtido pela adição lenta de um não solvente a uma suspensão coloidal de NPs (por exemplo, metanol a uma suspensão coloidal de NPs em tolueno). NPs maiores exercem forças atrativas mais intensas umas sobre as outras e, portanto, desestabilizam com volumes menores de não solvente do que NPs menores. Portanto, a adição gradual permite que diferentes tamanhos de NP sejam separados sequencialmente (DE MELLO DONEGÁ, 2014).

Nesse sentido, para um melhor controle dos processos de nucleação e crescimento do sistema coloidal, no que diz respeito as NPs de ZnO, além da escolha do precursor de zinco mais promissor existe também o papel, não menos importante, do agente estabilizante de superfície que será utilizado para se coordenar ao zinco. Deste modo, moléculas estabilizantes de ácidos mercapto-carboxílicos, tais como o ácido tioglicólico (TGA), o ácido 3-mercaptopropiônico (3-MPA) e o ácido mercaptosuccínio (MSA), podem ser empregados devido a boa afinidade relativa dos átomos de S ao Zn. Como mostrado no equilíbrio de protonação-desprotonação da Figura 16, com o aumento da quantidade de grupos (OH^-) adicionados ao meio ocorre a formação de diferentes espécies devido a perda de prótons dos grupos carboxílicos e tióis, logo com o controle do pH é possível definir qual a espécie preferível para utilizar (TIRFU ZEKARIAS; NAGESWARA RAO, 2012).

Figura 16 – Equilíbrio de protonação-desprotonação de alguns ácidos mercapto-carboxílicos (TGA, 3-MPA e MSA).



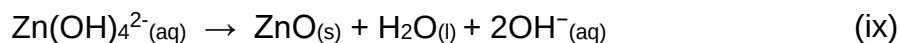
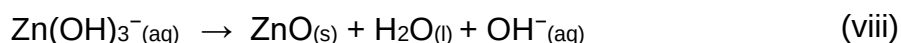
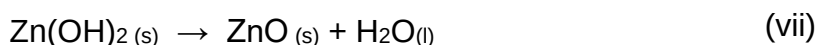
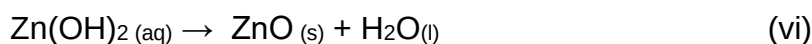
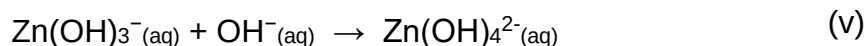
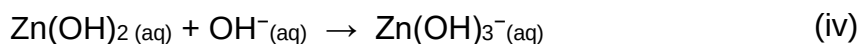
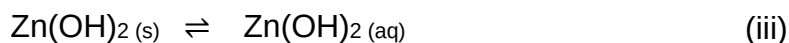
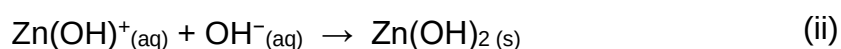
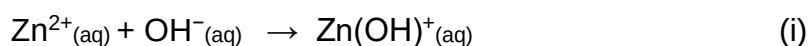
Fonte: Valores de pK_a e pH obtidos de (LESIAK et al., 2021; TIRFU ZEKARIAS; NAGESWARA RAO, 2012; PUBCHEM, 2023). Estruturas desenhadas no software ACD/ChemSketch, disponível para download em < <https://www.acdlabs.com/resources/free-chemistry-software-apps/chemsketch-freeware/> >

No campo da síntese de NPs de ZnO coloidais é comum o uso de reações em meio aquoso, que são consideradas ambientalmente amigáveis e seguros em comparação com outros que exigem o uso de solventes orgânicos ou fundidos (ROGACH, 2008). Ainda assim, existem desafios quanto ao controle morfológico e a distribuição de tamanho em dimensões abaixo de 100 nm utilizando a água como solvente. Deste modo, a síntese coloidal em meio aquoso é uma vertente da química coloidal ainda em aprofundamento (VAN EMBDEN et al., 2023).

Durante a síntese do ZnO em suspensão coloidal, existem várias espécies em constante interação, tais como os íons e contra-íons dos precursores de Zn e dos metais dopantes, ânions hidroxila (OH^-) oriundos da base forte utilizada como agente precipitante, assim como a presença das moléculas estabilizantes, e inicialmente são formadas NPs de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. A formação de NPs de ZnO puras e dopadas ocorrem apenas após o tratamento térmico do pó obtido via calcinação, depois dos processos de filtração, purificação e secagem (GANDHI et al., 2014).

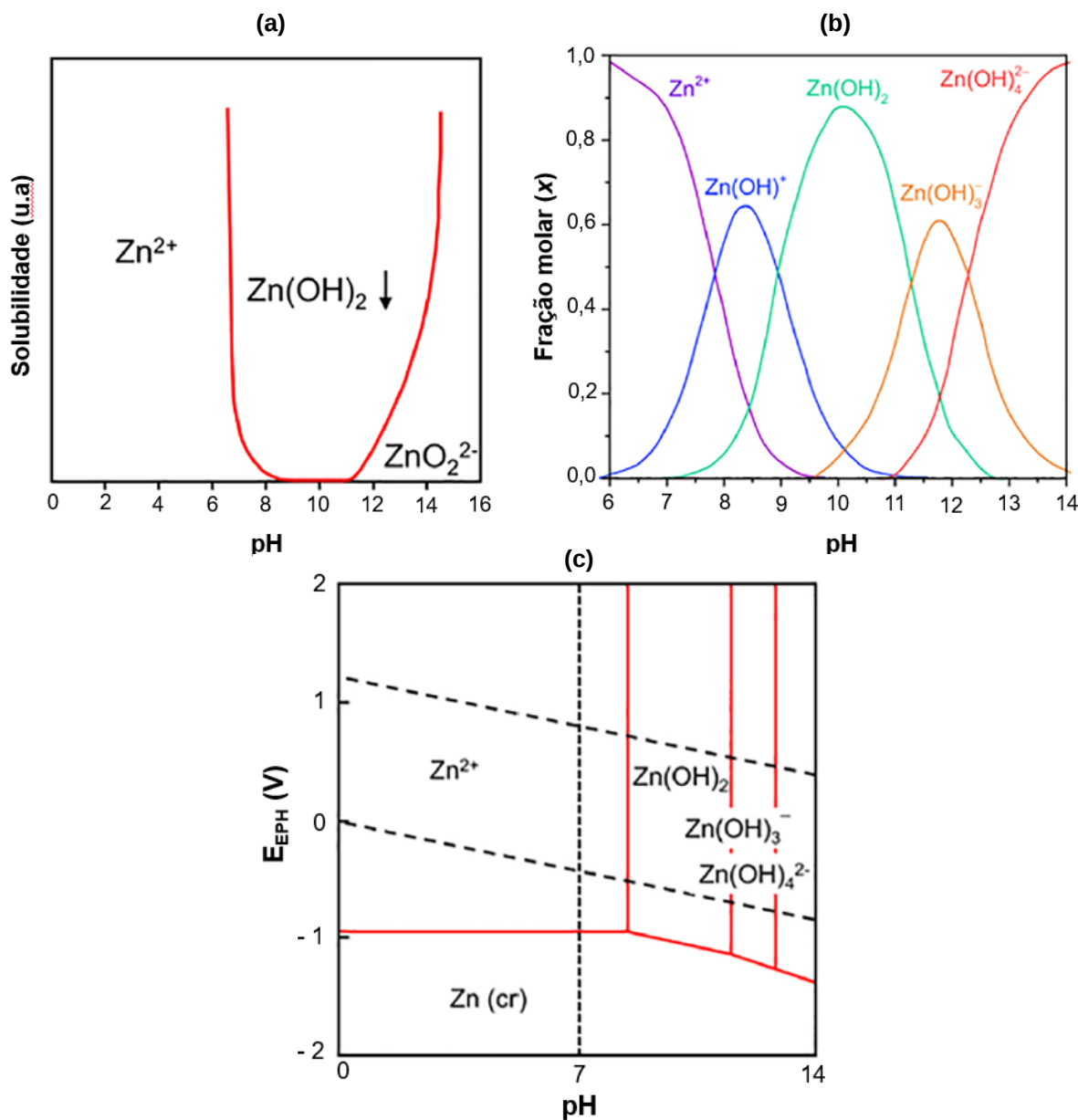
O que é comumente referido como hidróxido de zinco, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, não é uma espécie única, mas ocorre em seis fases polimórficas diferentes, que tendem a precipitar como floculados gelatinosos com propriedades anfotéricas. O tipo desses polimorfos afeta a formação e a morfologia final das nanoestruturas de ZnO

resultantes preparadas em sistemas $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$ a temperaturas menores que 90°C . A ocorrência simultânea de equilíbrios complexos ligados à hidrólise do Zn^{2+} , bem como a formação de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e espécies relacionadas, é de importância crítica para a síntese via química úmida do ZnO (MOEZZI et al., 2011; VAN EMBDEN et al., 2023). Em meio aquoso, as seguintes reações podem contribuir para a formação do óxido de zinco:



Devido à baixa solubilidade do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ em água ($K_{\text{ps}} = 3,5 \times 10^{-17}$ a 25°C), seu equilíbrio é fortemente deslocado para a precipitação do hidróxido de zinco sólido. Como resultado, a hidrólise do Zn^{2+} sem precipitação do hidróxido de zinco é bastante desafiadora. O pH da solução influencia profundamente este equilíbrio devido ao caráter anfotérico dos íons à base de zinco, conforme mostrado na Figura 17(a) (MOEZZI et al., 2011; REICHLE; MCCURDY; HEPLER, 1975; VAN EMBDEN et al., 2023).

Figura 17 – (a) Solubilidade aparente do hidróxido de zinco em função do pH. (b) Diagrama do tipo de espécie de Zn^{2+} em água à 25 °C. (c) Diagrama de Pourbaix para o Zn à 25 °C e $[\text{Zn(aq)}]_{\text{tot}} = 10^{-6}$ M. De acordo com a notação de Pourbaix as espécies Zn(OH)_3^- e Zn(OH)_4^{2-} são representadas por HZnO_2^- e ZnO_2^{2-} , diferindo-se a perda de uma e duas moléculas de água, respectivamente.



Fonte: Adaptado de (VAN EMBDEN et al., 2023).

As reações (i) a (v) descrevem a formação de complexos de hidróxido de zinco. A espécie formada na reação (i) é mostrada como Zn(OH)^+ para maior clareza, mas um complexo de sal de hidróxido de zinco com a fórmula geral de $\text{Zn}_a(\text{OH})_b(\text{X}^{c-})_{(2a-b)/c} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (onde X pode ser, por exemplo, Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , CH_3COO^- ou SO_4^{2-}) é frequentemente produzido quando a concentração de OH^- é menor do que a

necessária para produzir Zn(OH)_2 . Esses complexos de sais de hidróxido de zinco variam em solubilidade dependendo do ânion, X. Quando a razão molar $\text{OH}^- : \text{Zn}^{2+}$ é 2:1 (reação (ii)), o produto da reação é Zn(OH)_2 , que tem baixa solubilidade em água e é estável. Já foi relatado que o hidróxido de zinco pode permanecer inalterado após seis meses em água à temperatura ambiente (DIETRICH; JOHNSTON, 1927). A partir do equilíbrio da reação (iii), o hidróxido de zinco aquoso ou sólido, presente em solução, pode se decompor para formar o ZnO e água (reações (vi) e (vii)). As reações (iv) e (v) indicam que, se mais hidróxido for adicionado, os compostos solúveis de ordem superior hidroxocomplexos de zinco podem ser formados. Estes podem ainda se decompor em ZnO , liberando íons hidróxido e água (reações (viii) e (ix)) (MOEZZI et al., 2011).

Em ambientes ácidos, para valores de pH menores que ~ 6 , o íon $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ é estável, enquanto em ambientes neutros ou levemente básicos ($\text{pH} \sim 7-11$), a precipitação de hidróxido de zinco é favorecida. No entanto, em ambientes fortemente básicos (pH superior a ~ 12), o íon do complexo tetraidroxozincato, $\text{Zn(OH)}_4^{2-}_{(\text{aq})}$, é estável e, portanto, a precipitação de ZnO não ocorre, conforme as reações (iv) e (v). Hidroxocomplexos de zinco também podem desidratar e se decompor em ZnO , liberando íons de hidróxido e água (reações (viii) e (ix)). Para destacar o forte efeito que o pH da solução tem na formação das espécies de zinco em água, pode-se utilizar os diagramas de Pourbaix que relaciona o potencial de redução em termos do eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) e o pH, conforme mostrado nas Figuras 17(b) e 17(c) (BEVERSKOGT, 1997; MOEZZI et al., 2011).

A temperatura também desempenha um papel crítico na síntese de NPs de ZnO , afetando a cinética das reações de precipitação mencionadas anteriormente. A decomposição do Zn(OH)_2 sólido em ZnO e H_2O é um processo endotérmico à temperatura ambiente ($\Delta H = +9,11 \text{ kJ mol}^{-1}$), mas é favorecido termodinamicamente (valor ligeiramente negativo de sua energia livre de Gibbs, $\Delta G = -1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Assim, do ponto de vista cinético e de energia livre, a conversão de Zn(OH)_2 em ZnO é cada vez mais favorecida em temperaturas mais altas (MOEZZI et al., 2011; VAN EMBDEN et al., 2023).

Diante do exposto, ainda persistem alguns desafios relacionados a síntese de NPs de ZnO coloidais no que diz respeito a escalabilidade das reações, reprodutibilidade, estabilidade coloidal, uniformidade de dopagem, impacto ambiental

dos precursores e performance do *band gap* em comparação com outros óxidos já estabelecidos na literatura, tais como o TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 (VAN EMBDEN et al., 2023).

Em termos da produção do ZnO em larga escala, as sínteses coloidais tradicionais em escala de laboratório normalmente produzem quantidades de subgramas de NPs purificadas, na maioria dos casos da ordem de apenas 100 mg, sendo necessário, portanto, buscar meios para otimizar a obtenção do nanomaterial. Um outro desafio é compreender os mecanismos reacionais envolvidos ao longo da síntese, devido a presença de várias espécies no meio reacional (precursores, estabilizantes, agente precipitante) (VAN EMBDEN et al., 2023).

A reprodutibilidade é afetada pelos protocolos sintéticos utilizados. Mesmo quando os métodos de reação são minuciosamente descritos, eles nem sempre são facilmente reproduzidos em laboratório. As menores diferenças na configuração experimental, como taxa de aquecimento, estabilidade de temperatura, pureza e origem dos reagentes, velocidade de agitação, limpeza das vidrarias etc., podem afetar a qualidade das NPs sintetizadas (VAN EMBDEN et al., 2023).

Não menos importante, a estabilidade das suspensões coloidais é limitada, principalmente para grandes concentrações de NPs. Ter um meio reacional em baixas concentrações e manter a suspensão coloidal em baixas temperaturas (-20 à 5°C) costumam ser estratégias utilizadas para prevenir a agregação das NPs e aumentar sua vida útil. No entanto, esses procedimentos não são práticos para muitas aplicações, especialmente se essas soluções se tornarem um produto comercial (VAN EMBDEN et al., 2023).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma metodologia sintética via química coloidal em meio aquoso para a obtenção de nanopartículas de óxido de zinco dopadas com cobalto ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$) utilizando diferentes precursores e avaliar as suas propriedades estruturais.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Dentro do contexto apresentado, tem-se como objetivos específicos do trabalho:

- Ajustar metodologias sintéticas, previamente descritas na literatura, via os métodos de coprecipitação e química coloidal, para propor um método de síntese coloidal com meio invariavelmente aquoso para a produção de nanopartículas de óxido de zinco dopadas com cobalto;
- Avaliação das propriedades estruturais das nanopartículas mediante a natureza dos precursores e o estabilizante;
- Realizar a caracterização composicional e estrutural das NPs de Co:ZnO obtidas através de medidas de ICP-OES, MEV-EDS, DRX e MET.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

ZnCl₂ (P.A Vetec)

Zn(NO₃)₂·6H₂O (P.A Dinâmica)

CoCl₂·6H₂O (*Reagent grade*, Sigma-Aldrich)

Co(NO₃)₂·6H₂O (P.A - ACS, Dinâmica)

CH₃CHOHCH₃ (P.A – ACS, Dinâmica)

CH₃CH₂OH (P.A, Dinâmica)

HOOCCH(SH)CH₂COOH (97%, Sigma-Aldrich)

NaOH (≥98%, Sigma-Aldrich)

H₂O deionizada

4.2. SÍNTESE EM MEIO AQUOSO DE NANOPARTÍCULAS DE Zn_{1-x}Co_xO

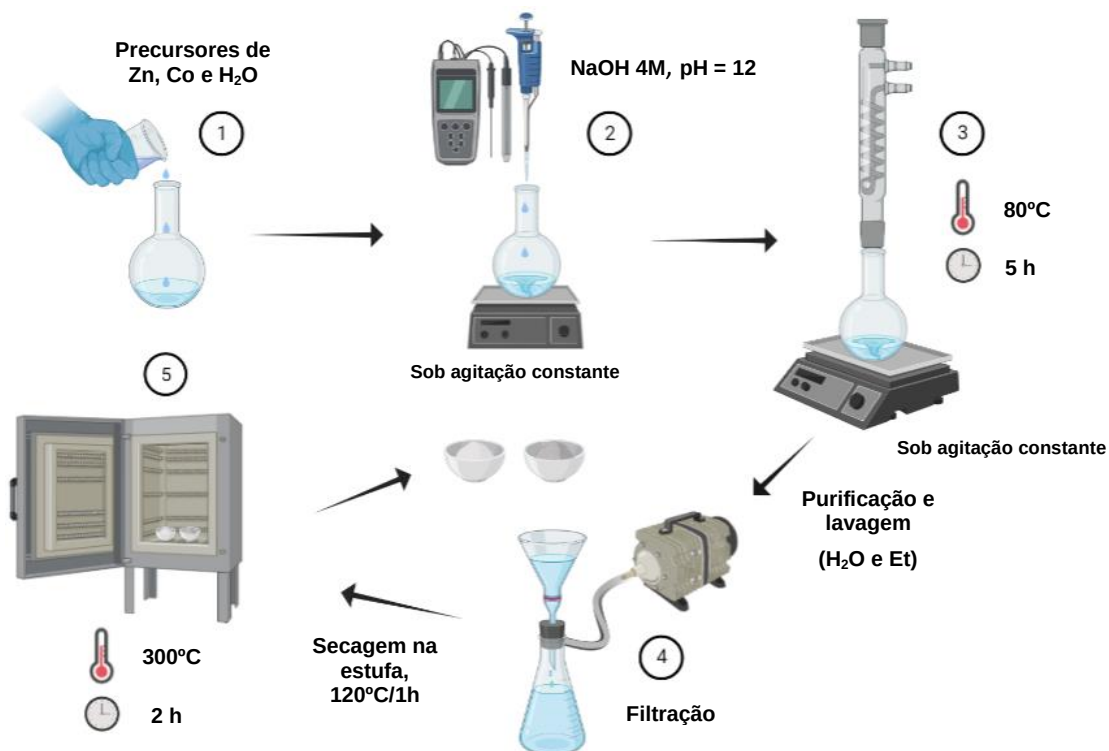
Para a síntese das nanopartículas de ZnO dopadas com Co em diferentes concentrações de dopagem (Zn_{1-x}Co_xO), onde x representa a concentração teórica de Co na matriz de ZnO, utilizou-se como base alguns trabalhos previamente descritos na literatura que abordam a síntese de NPs de ZnO dopadas com Co (GANDHI et al., 2014), Cu (MUKHTAR et al., 2012) e Cr (WORKU et al., 2021) em meio aquoso via o método de coprecipitação e via química coloidal de NPs de ZnSe (SILVA et al., 2016). A partir destes trabalhos estruturou-se as metodologias de síntese via coprecipitação e química coloidal em meio aquoso para a produção de NPs de Zn_{1-x}Co_xO (0,05; 0,075 e 0,10), e com $x = 0$ para o ZnO puro pelo método de coprecipitação, conforme descrito nos tópicos a seguir.

4.2.1 Síntese por coprecipitação

A síntese via o método de coprecipitação foi utilizada para fins comparativos e serviu como base para estabelecer as condições de síntese posteriores para a síntese via química coloidal. Aqui foram utilizados sais de cloreto como precursores de Zn (ZnCl₂) e Co (CoCl₂·6H₂O) mantendo-se o meio invariavelmente aquoso. A notação

$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl(cp)}$ indica a síntese via coprecipitação, sendo o esquema de síntese mostrado na Figura 18.

Figura 18 – Esquema de síntese utilizado para a produção de NPs de ZnO dopadas com Co via o método de coprecipitação.



Fonte: O autor (2023). Figuras criadas no site <biorender.com>. Cores ilustrativas.

Quantidades suficientes de ZnCl_2 e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidas em 50 mL de água deionizada, conforme mostrado na Tabela 4, e o pH da solução foi ajustado, sob agitação constante, até aproximadamente 12 com uma solução de NaOH 4M (Etapa 2). Em seguida, na Etapa 3, montou-se o sistema de síntese contendo o condensador, placa agitadora e de temperatura, e o balão de síntese de duas bocas em banho de óleo. O sistema foi mantido sob agitação constante a uma temperatura de 80°C por 5 horas. Na Etapa 4, foi feita a purificação e lavagem do precipitado com água destilada e álcool etílico absoluto utilizando um funil de placa porosa para a filtração. Por conseguinte, houve a secagem do material em estufa por 1 h à 120°C para finalmente, após o processo de calcinação do material, em forno mufla por 2 h à 300°C (Etapa 5), obter as nanopartículas (GANDHI et al., 2014; MUKHTAR et al., 2012).

Tabela 4 – Quantidades dos reagentes precursores de sais de cloreto em termos da concentração teórica de Co para a síntese por coprecipitação.

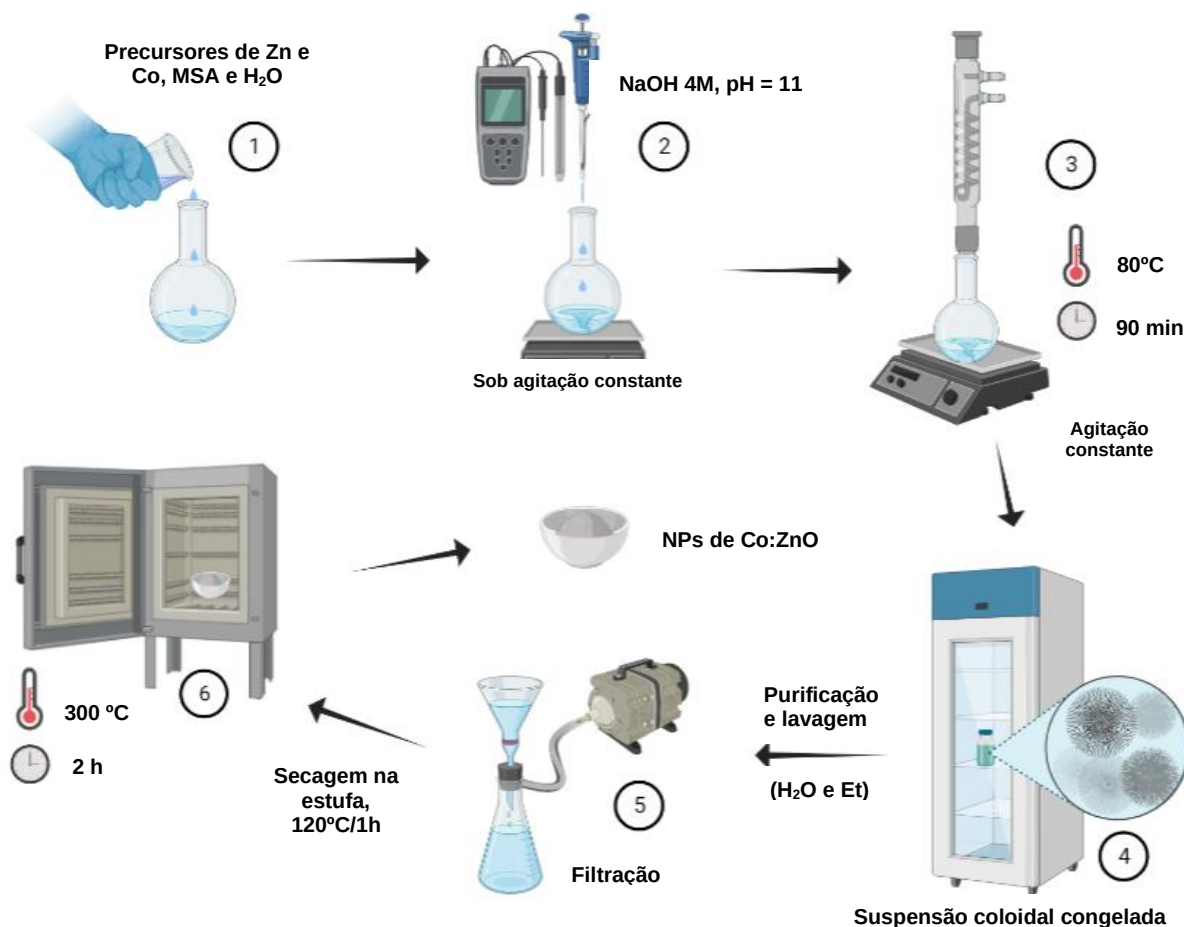
Amostra	Precursor de Zn (mmol)	Precursor de Co (mmol)	Concentração teórica de Co (x)
ZnO-Cl(cp)	2,00	0	0
Zn _{0,95} Co _{0,05} O-Cl(cp)	2,00	0,10	0,05
Zn _{0,925} Co _{0,075} O-Cl(cp)	2,00	0,15	0,075
Zn _{0,90} Co _{0,10} O-Cl(cp)	2,00	0,20	0,10

Fonte: O autor (2023).

4.2.2. Síntese via química coloidal

Para a síntese coloidal em meio aquoso de NPs de ZnO dopadas com Co foram preparados dois sistemas distintos utilizando o ácido mercaptosuccínico (MSA) como agente estabilizante e diferentes sais inorgânicos como precursores de Zn e Co com diferentes concentrações: (1) sais de cloreto e (2) sais de nitrato representados pelas siglas Zn_{1-x}Co_xO-Cl e Zn_{1-x}Co_xO-N, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 19.

Figura 19 – Esquema de síntese utilizado para a produção de NPs de ZnO dopadas com Co via química coloidal para os sistemas (1) e (2).



Fonte: O autor (2023). Figuras criadas em <biorender.com>. Cores ilustrativas.

Para os dois sistemas, a razão molar entre Zn:MSA foi estabelecida em 1:4 (SILVA et al., 2016) e foram utilizadas diferentes proporções de Zn e Co, para a obtenção da concentração teórica de Co a 5%, 7,5% e 10%. Dito isso, para o sistema (1) $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl}$, a Etapa 1 consistiu na dissolução de quantidades suficientes de ZnCl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e MSA (8 mmol) em 50 mL de água duplamente destilada, de acordo com as concentrações molares da Tabela 6. Posteriormente, na Etapa 2, sob agitação, foi feito o ajuste do pH, utilizando NaOH 4 M, até ~11, valor no qual todos os átomos doadores do MSA estão desprotonados. Em seguida, na Etapa 3, montou-se o sistema de síntese de acordo com a síntese por coprecipitação. O sistema foi mantido sob uma agitação a uma temperatura de 80 °C por 90 min. Na Etapa 4, houve o congelamento da suspensão para auxiliar na desestabilização da suspensão. Após o descongelamento, inseriu-se álcool isopropílico para acelerar o processo de precipitação. Na Etapa 5 foi feita a purificação e lavagem do precipitado com água

destilada e álcool etílico absoluto utilizando um funil de placa porosa para a filtração. Por conseguinte, houve a secagem do material em estufa por 1 h à 120 °C para finalmente, após o processo de calcinação do material, em forno mufla por 2 h à 300 °C, obter as NPs de ZnO puras e dopadas com Co (GANDHI et al., 2014).

Para o sistema (2) $Zn_{1-x}Co_xO-N$, a Etapa 1 consistiu na dissolução de quantidades suficientes de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e MSA (8 mmol), de acordo com as concentrações molares da Tabela 5, em 50 mL de água duplamente destilada. Os demais procedimentos sintéticos, condições de síntese, bem como a montagem do aparato experimental, os processos de purificação, lavagem e filtração, e as temperaturas e o tempo de secagem e calcinação foram os mesmos da síntese (1).

Tabela 5 – Quantidades dos reagentes precursores de sais de cloreto e nitrato em termos da concentração teórica de Co para a síntese via química coloidal.

Amostra	Precursor de Zn (mmol)	Precursor de Co (mmol)	Concentração teórica de Co (x)
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O-Cl(col)$	2,00	0,10	0,05
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O-N(col)$	2,00	0,10	0,05
$Zn_{0,925}Co_{0,075}O-Cl(col)$	2,00	0,15	0,075
$Zn_{0,925}Co_{0,075}O-N(col)$	2,00	0,15	0,075
$Zn_{0,90}Co_{0,10}O-Cl(col)$	2,00	0,20	0,10
$Zn_{0,90}Co_{0,10}O-N(col)$	2,00	0,20	0,10

Fonte: O autor (2023).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCRISTAIS

Para a caracterização estrutural das NPs de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,05$; $0,075$ e $0,10$) visando a obtenção do tamanho médio, microdeformação, distribuição de tamanho, morfologia e percentual de dopantes dos nanocristais foram utilizadas as técnicas de caracterização por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura acoplado com espectroscopia de raios-X dispersiva em energia (MEV-EDS) e espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) cuja breve descrição segue abaixo, elencando aspectos importantes acerca dos equipamentos.

4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

O ensaio referente ao sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl(cp)}$ foi realizado no Laboratório de Tecnologia dos Ligantes (LabTag), localizado no Centro de Tecnologia e Geociências (CTG) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), utilizando um difratômetro de raios-X da Bruker modelo D2 Phaser. Os parâmetros utilizados na medida foram: intervalo de varredura (2θ) de 20 a 100°; passo angular = 0,05°; tempo por passo = 1679 s; intensidade da corrente = 10 mA; tensão do equipamento = 30 kV. O tubo do feixe era de cobre, emitindo um comprimento de onda de 1,54184 Å.

Para as análises das amostras em pó obtidas via química coloidal foi utilizado um difratômetro de raios-X da Rigaku SmartLab® da Central Multiusuário do Departamento de Física da UFPE com detector de fita de silicone D/teX Ultra 250 ou cintilação. Alguns parâmetros de operação utilizados na medida foram: intervalo de varredura (2θ) de 20 a 100°; passo angular = 0,005°, velocidade = 2°/min. O tubo do feixe era de cobre, emitindo um comprimento de onda de 1,58059 Å.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia das NPs de Co:ZnO foi determinada a partir da microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para obter as micrografias foi operado o microscópio eletrônico de transmissão FEI Tecnai G2 Spirit Biotwin com resolução de 0,34 nm e sob tensão de 20 a 120kV, localizado no Instituto Aggeu Magalhães (Fio Cruz – PE) da UFPE. O microscópio é equipado com câmeras CCD MegaView Olympus 2K e Eagle 4K, bem como *software* para captura de imagens Tecnai Imaging & Analysis (TIA) da FEI e habilitado para análise da ultra-estrutura de amostras em 2D. As amostras foram preparadas gotejando três gotas de cada uma das suspensões contendo o pó de NPs do tipo $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl}$ e $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-N}$ ressuspenso em água ultrapura (Milli-Q), a um fator de diluição 1:20, em um filme de renda de carbono, com menos de 3 nm de espessura, suportado por uma grade de cobre de 400 *mesh*. Todas as amostras diluídas foram sonicadas em um ultrassom (Symphony, 110 V) por cerca de 2 horas. Para determinar o tamanho das nanopartículas, foi utilizado o *software* de processamento de imagem conhecido como *ImageJ*, de domínio público e gratuito.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Raios-X Dispersiva em Energia (MEV-EDS)

As amostras para MEV-EDS foram preparadas fixando uma fita de carbono ao suporte e despejando uma pequena quantidade de amostra sobre a fita com a remoção do excesso de pó com um borrifador de ar. Posteriormente, as amostras foram metalizadas com ouro (Au) em uma metalizadora BalTec SCD 050 da Central Multiusuário do Departamento de Física da UFPE. Após a metalização, as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de raios-X dispersivo em energia Mira3 LMU da Rui Tescan para detecção de elétrons secundários a uma potência de feixe de 25 kV. O equipamento está disponível nos espaços do prédio do Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais.

4.3.4 Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A quantidade de zinco e cobalto presente nas nanopartículas foi medida por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, ICP-OES (PERKIM ELMER, Optima 7000 DV). Para isso, foi feita a análise dos sistemas $Zn_{1-x}Co_xO-Cl$ e $Zn_{1-x}Co_xO-N$ utilizando como base a massa molecular teórica esperada para o sistema final, considerando 100% de rendimento, nas diferentes concentrações nominais de Co ($x = 0,05$; $0,075$ e $0,10$), ou seja, $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$; $Zn_{0,925}Co_{0,075}O$ e $Zn_{0,90}Co_{0,10}O$, respectivamente.

Deste modo, as massas precursoras de cada tipo de amostra foram calculadas a partir da concentração limite de 10 mg/L (ppm) do equipamento, digerindo as amostras em HCl (36% P.A, Dinâmica), em HNO_3 (65%, FMaia), de modo que a solução final apresentasse uma concentração final inferior a 5% do ácido, e quando necessário em peróxido de hidrogênio (P.A, Dinâmica). Os volumes restantes foram completados com água ultrapura (Milli-Q) de acordo com os valores da Tabela 6. Todas as amostras foram colocadas em um ultrassom (Symphony, 110 V) por 3 horas a uma temperatura de 60°C, a cada nova adição de reagentes digestores.

Tabela 6 – Quantidades utilizadas e calculadas para a preparação das amostras para ICP-OES.

Amostra	Elemento de detecção	Massa (mg)	Volume total (mL)	V_{HNO3} (μL)	V_{HCl} (μL)	V_{H2O2} (μL)
Zn _{0,95} Co _{0,05} O-Cl(col)	Zn	1,0	75	5769	17308	1442
Zn _{0,95} Co _{0,05} O-Cl(col)	Co	1,4	5	385	1154	—
Zn _{0,95} Co _{0,05} O-N(col)	Zn	1,0	75	5769	17308	—
Zn _{0,95} Co _{0,05} O-N(col)	Co	1,4	5	385	1154	—
Zn _{0,925} Co _{0,075} O-Cl(col)	Zn	1,0	75	5769	17308	1442
Zn _{0,925} Co _{0,075} O-Cl(col)	Co	1,0	5	385	1154	—
Zn _{0,925} Co _{0,075} O-N(col)	Zn	1,0	75	5769	17308	—
Zn _{0,925} Co _{0,075} O-N(col)	Co	1,0	5	385	1154	—
Zn _{0,90} Co _{0,10} O-Cl(col)	Zn	1,0	75	5769	17308	—
Zn _{0,90} Co _{0,10} O-Cl(col)	Co	1,4	10	769	2308	—
Zn _{0,90} Co _{0,10} O-N(col)	Zn	1,0	75	5769	17308	—
Zn _{0,90} Co _{0,10} O-N(col)	Co	1,4	10	769	2308	—

Fonte: O autor (2023).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE VIA COPRECIPITAÇÃO E QUÍMICA COLOIDAL EM MEIO AQUOSO DE NPs De $Zn_{1-x}Co_xO$ -Cl

Para a síntese das NPs de ZnO dopadas com Co utilizando sais de cloreto como precursores utilizou-se a síntese por coprecipitação como comparativo entre as duas técnicas de síntese, fazendo uma interpretação das propriedades estruturais do ZnO a partir da análise dos difratogramas de raios-X para identificar a fase cristalina e estimar o tamanho médio e a microtensão da rede.

Como é sabido, a Equação de Scherrer (Equação 4) pode ser utilizada para estimar o tamanho médio dos nanocristais, sendo dada por

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \quad (4)$$

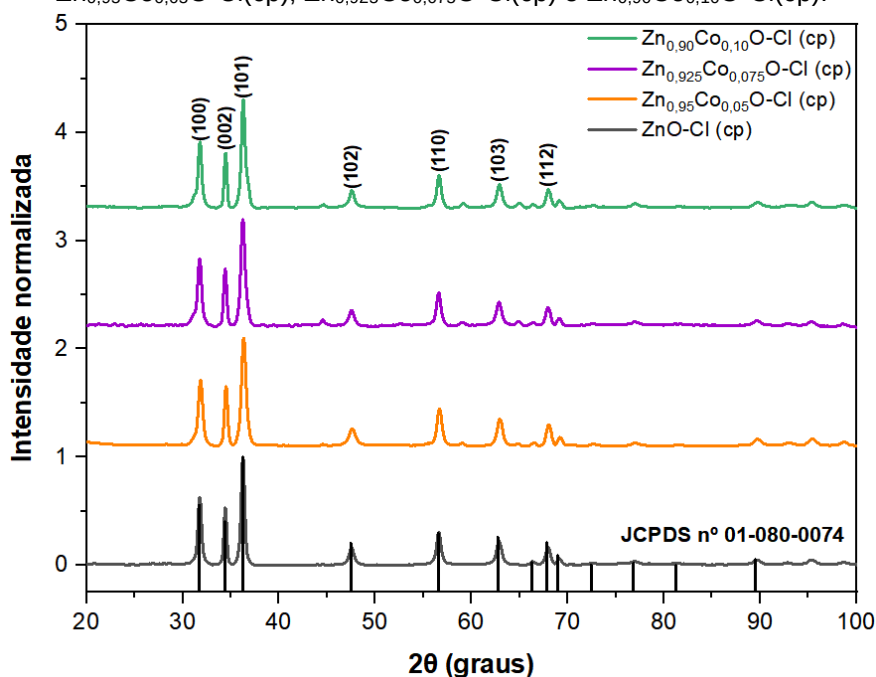
onde D_{hkl} é o tamanho cristalino na direção perpendicular aos planos da rede, hkl são os índices de Miller dos planos analisados, K é fator numérico frequentemente referido como fator de forma, que depende da forma das partículas constituintes do cristal, λ é o comprimento de onda dos raios-X, β_{hkl} é a largura a meia altura do pico mais intenso (FWHM) de difração dos raios-X em radianos e θ é o ângulo de Bragg. Um valor de $K \cong 0,9$ é um valor apropriado para nanopartículas esféricas. A Equação de Scherrer é mais apropriadamente aplicada para tamanho médio entre 100-200 nm (dependendo do instrumento, amostra ou da relação sinal-ruído) devido o alargamento do pico de difração diminuir com o aumento do tamanho do cristalito tornando-se difícil separar o alargamento do pico devido ao tamanho do cristalito e o alargamento devido a outros fatores (HOLZWARTH; GIBSON, 2011). Ainda assim, pode ser utilizada para fornecer um indicativo do tamanho médio do cristal. A microdeformação da rede, que pode ser entendida como uma deformação (uniforme ou não uniforme) provocada pela inserção de dopantes na rede hospedeira, também pode ser calculada a partir da Equação 5 (GANDHI et al., 2014)

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl} \cos \theta}{4} \quad (5)$$

Se a tensão corresponder a uma deformação uniforme, compressiva ou distensiva, as distâncias da cela unitária do cristal vão, respectivamente, diminuir e aumentar, levando um deslocamento na posição dos picos de difração. Deformações não uniformes estão relacionadas a forças de compressão e distensão simultâneas, as quais resultam no alargamento dos picos difratados, sem alterar a posição. A largura do pico difratado é afetada tanto por microtensões quanto por imperfeições da estrutura cristalina (tais como, deslocamentos, deformação plástica, etc.) (SANTOS, 2010; DEVECI, 2023).

Dito isso, foram obtidos os difratogramas mostrados na Figura 20 para síntese via coprecipitação a partir de sais de cloreto. Como pode ser visto, picos de difração bem definidos convergem com o valor da referência (JCPDS – nº01-080-0074) da base de dados para a estrutura wurtzita do ZnO. Para a obtenção dos dados foram feitas manipulações no programa de geração de gráficos OriginLab envolvendo ajustes na linha de base, suavização, normalização dos valores de intensidade e ajuste de pico para obter os valores de largura da banda de intensidade a meia-altura (FWHM) tomando como base os picos com melhores definição, com as direções cristalográficas referentes aos índices de Miller em destaque.

Figura 20– Análise estrutural de NPs de ZnO dopadas com Co, obtidas via coprecipitação, usando sais de cloreto como precursores: Padrões de difração de raios-X em pó de ZnO-Cl(cp), $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-Cl(cp)}$, $\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O-Cl(cp)}$ e $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O-Cl(cp)}$.



Fonte: O autor (2023).

A Tabela 7, mostra os valores de tamanho médio e as microdeformações em termos das direções cristalográficas destacadas na Figura 20. Como pode ser visto, não se verificou uma tendência linear para a diminuição do tamanho da NP com o aumento da concentração de Co na rede, como seria esperado, devido a substituição do Zn pelo Co, que por possuir um raio iônico menor ($\text{Co}^{2+} = 0,58 \text{ nm}$, $\text{Zn}^{2+} = 0,60 \text{ nm}$) além de distorcer a rede hospedeira de ZnO provoca uma diminuição na nucleação e consequente crescimento das NPs de ZnO (GANDHI et al., 2014). Contudo observou-se o aumento da microdeformação média com a diminuição de tamanho, justamente pelo efeito de deformação provocado pela presença do Co.

Tabela 7 – Valores da concentração teórica de Co, tamanho médio e microdeformação média para NPs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl}$ via o método de coprecipitação.

Concentração teórica de Co (x)	Tamanho médio (nm)	Microdeformação média (ϵ)
0	17	0,0021
0,05	15	0,0024
0,075	16	0,0023
0,10	16	0,0022

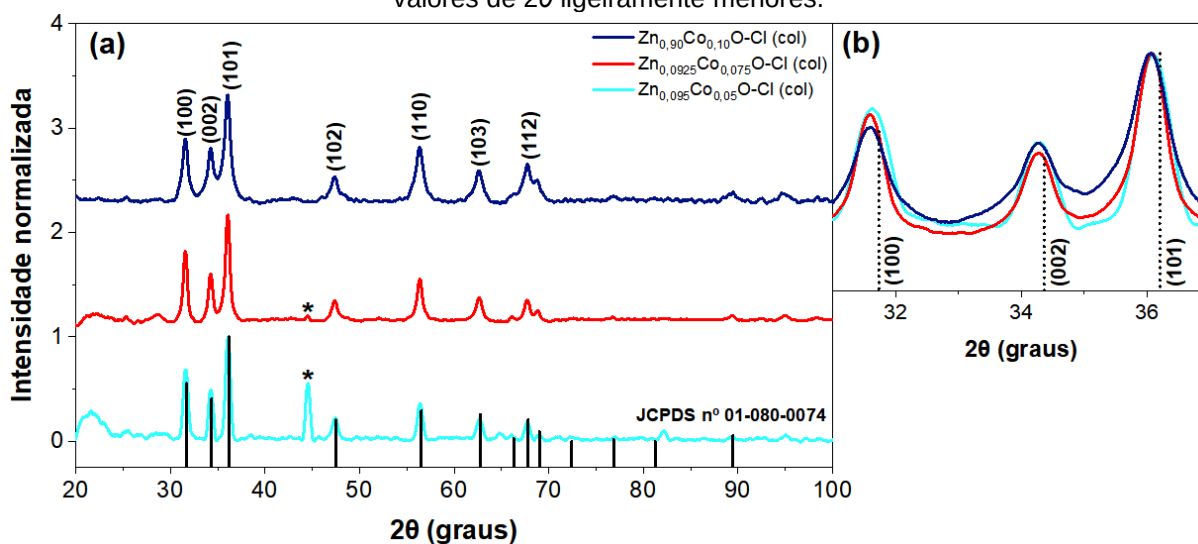
Fonte: O autor (2023).

A síntese coloidal em meio aquoso de NPs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl}$ (col) forneceu os difratogramas mostrados na Figura 21-a e os valores mostrados na Tabela 8 para o tamanho médio e a microdeformação média. Conforme mostrado, ocorre um alargamento dos picos devido ao menor tamanho médio dos NCs influenciados pela presença do agente estabilizante (MSA) que atua no controle dos processos de nucleação e crescimento. Além disso, a substituição do Co^{2+} em uma posição intersticial afeta a concentração de defeitos pontuais como Zn_i , O_i e V_{Zn} . Os picos próximos a 45° identificados com um asterisco podem ser atribuídos a fases de impureza provavelmente de CoO ou *clusters* de Co. A observação de pequenas mudanças para valores menores de 2θ (Figura 21-b) em picos de difração e o alargamento do pico é devido ao aumento da microdeformação (MUTHUKUMARAN; GOPALAKRISHNAN, 2012) e o alargamento da linha pode ser devido ao tamanho e a microdeformação das nanopartículas, possivelmente causados por efeitos de deformação uniforme de compressão devido a presença do Co^{2+} com raio iônico

menor que o Zn^{2+} que diminui as distâncias de equilíbrio entre os íons Co^{2+} e O^{2-} na rede cristalina do ZnO (REDDY et al., 2011).

A mudança estrutural obtida a partir dos picos de difração ilustra a incorporação de íons Co^{2+} na rede ZnO, o que indica que a rede cristalina não tem nenhuma mudança significativa devido a dopagem com Co (GANDHI et al., 2014). Em resumo, o aumento da concentração de Co, favorece a diminuição do tamanho médio das NPs e o aumento da microdeformação média da rede, evidenciados pelo alargamento dos picos de difração de raios-X e pelo deslocamento para valores de 2θ ligeiramente menores.

Figura 21 – Análise estrutural de NPs de ZnO dopadas com Co, obtidas via química coloidal, usando sais de cloreto como precursores: (a) Padrões de difração de raios-X em pó de $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-Cl}(\text{col})$, $\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O-Cl}(\text{col})$ e $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O-Cl}(\text{col})$; (b) Deslocamento dos picos (100), (002) e (101) para valores de 2θ ligeiramente menores.



Fonte: O autor (2023).

Tabela 8 – Valores da concentração teórica de Co, tamanho médio e microdeformação média para NPs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl}(\text{col})$ via química coloidal.

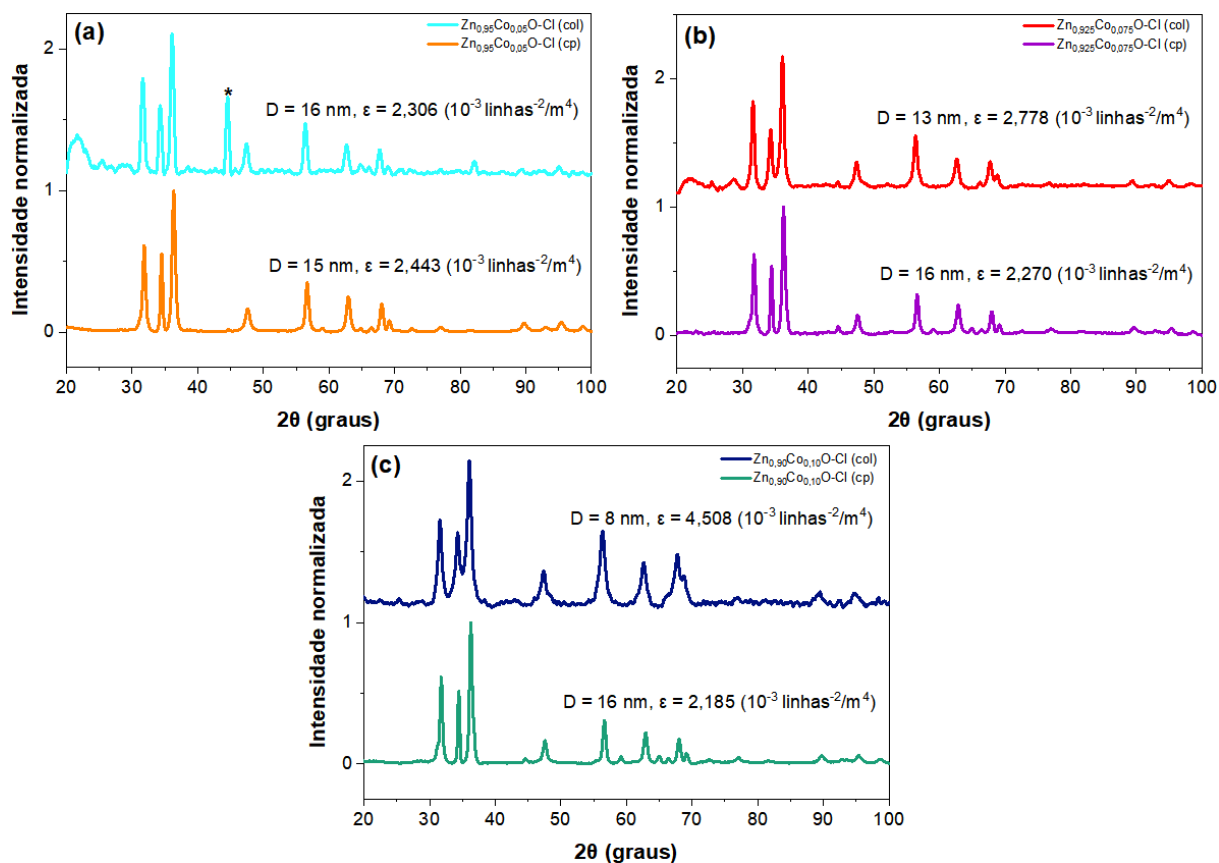
Concentração teórica de Co (x)	Tamanho médio (nm)	Microdeformação média (ϵ)
0,05	16	0,0023
0,075	13	0,0028
0,10	8	0,0045

Fonte: O autor (2023).

Também foi feita a análise comparativa entre as sínteses via coprecipitação e química coloidal em meio aquoso para os sistemas a base de sais de cloreto.

Conforme mostrado na Figura 22, o tipo de metodologia de síntese influencia no tamanho médio dos NCs. Enquanto na síntese por coprecipitação ocorre um processo de crescimento espontâneo, sem o controle da distribuição de tamanho das NPs, na síntese coloidal, devido a presença do agente estabilizante (MSA), os processos de nucleação e crescimento passam a ser controlados favorecendo a formação de NCs com tamanho médio menores e maiores valores de microdeformação devido a maior incorporação de Co na rede hospedeira do ZnO.

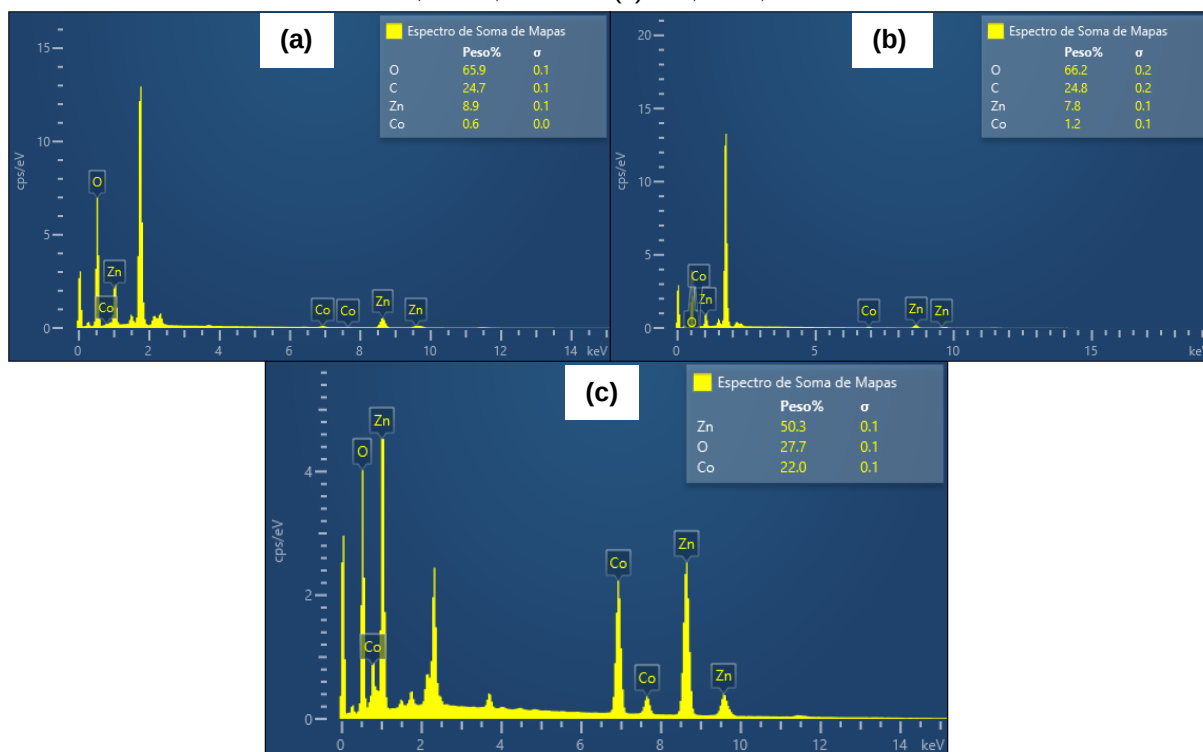
Figura 22 – Comparativo entre os difratogramas de raios-X das sínteses via coprecipitação (cp) e química coloidal (col) a base de sais de cloretos: (a) $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-Cl}$, (b) $\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O-Cl}$ e (c) $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O-Cl}$.



Fonte: O autor (2023).

Outras técnicas de caracterização empregadas para análises morfológicas e composicionais das NPs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl}(\text{col})$ foram a MEV-EDS, TEM e ICP-OES. Conforme mostrado na Figura 23, os dados de EDS mostram um aumento no percentual em peso de Co com o aumento da concentração teórica de Co. Essa técnica fornece um indicativo semiquantitativo dessa tendência. O Apêndice A mostra algumas imagens de MEV obtidas para as amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl}(\text{col})$.

Figura 23 – Espectro de soma de mapas obtidos através da técnica de EDS para a identificação dos elementos de interesse na síntese coloidal (col) a base de sais de cloretos: (a) $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-Cl}$, (b) $\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O-Cl}$ e (c) $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O-Cl}$



Fonte: Software Instrument Oxford.

A técnica de ICP-OES forneceu os dados mostrados na Tabela 9 relacionando a concentração teórica de Co com a concentração obtida pelo ICP. Como pode ser visto, valores bem discrepantes foram observados para as amostras em termos da razão Co/Zn, com percentuais de Co muito altos, sendo 8,1% o percentual mais próximo aos 5% esperado para as NPs de $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-Cl}(\text{col})$. Não foi possível obter resultados precisos para uma análise quantitativa devido ao uso de curvas de calibração que estavam fora do intervalo de concentrações encontradas para os elementos, estando estas concentrações acima ou abaixo dos limites das referidas curvas, ocorrendo a extrapolação dos valores para a detecção do Zn. Tais intercorrências serão corrigidas e ajustadas para medidas futuras. Ainda assim, pôde-se perceber em termos qualitativos, dadas as devidas aproximações, que a razão Co/Zn obtida pelo ICP é cerca de o dobro da razão teórica esperada, mostrando uma variação gradual com o aumento da concentração de Co nas amostras.

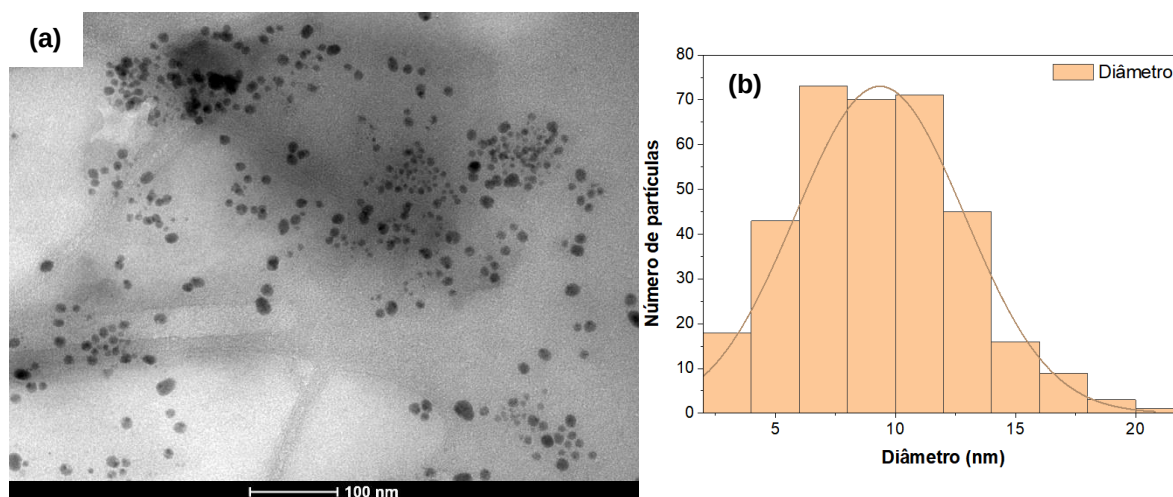
Tabela 9 – Dados do ICP-OES relacionando a concentração teórica de Co com a concentração obtida para o ICP para as NPs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl}(\text{col})$.

Amostra ^a	Razão Co/Zn Teórica (%)	C _{ICP} de Co (ppm)	C _{ICP} de Zn (ppm)	Razão Co/Zn ICP (%)
$\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-Cl}(\text{col})$	5	0,646	7,369	8,1
$\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O-Cl}(\text{col})$	7,5	5,579	32,77	14,5
$\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O-Cl}(\text{col})$	10	6,536	21,51	23,3

Fonte: O autor (2023). ^a Valores para 10 ppm de amostra, conforme exigido pelo limite de detecção do equipamento.

Também foram feitas análises da morfologia e distribuição de tamanho das NPs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl}(\text{col})$, quando possível, a partir da técnica de MET, observando-se uma morfologia quase-esférica para as nanopartículas. Conforme mostrado na Figura 24, a partir do uso do *software ImageJ*, utilizando 350 partículas como referência, obteve-se um diâmetro médio de aproximadamente 9 nm para a amostra $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-Cl}$, sendo possível obter NPs de $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-Cl}$ com tamanhos na faixa dos PQs (geralmente entre 2-10 nm). Todavia, não foi possível obter PQs de ZnO visto que não foi atingida a condição de confinamento quântico devido ao elevado valor de diâmetro médio em comparação com o raio de Bohr do éxciton (2,34 nm) para o ZnO (WANG et al., 2011).

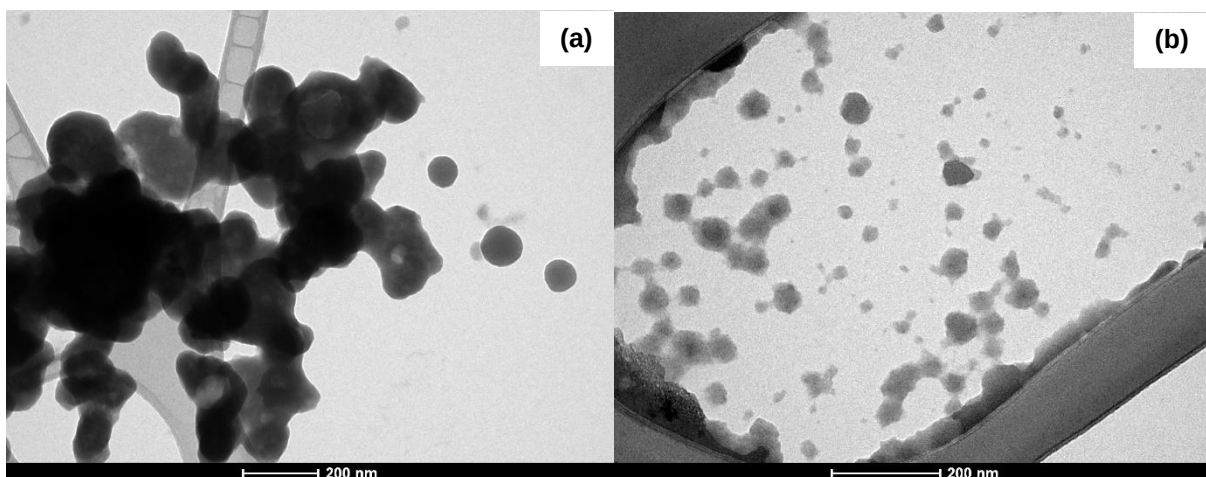
Figura 24 – (a) Micrografia das NPs de $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-Cl}$; (b) Histograma da distribuição de tamanho das NPs de $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-Cl}$.



Fonte: O autor (2023).

Para a caracterização dos demais sistemas $\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O-Cl}(\text{col})$ e $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O-Cl}(\text{col})$ não foi possível estimar uma distribuição de tamanho para as NPs, devido à baixa dispersividade das NPs e a grande quantidade de aglomerados. Ainda assim, percebe-se a tendência de formação de aglomerados com morfologia quase-esféricas, conforme mostrado na Figura 25. A partir da barra de escala das micrografias, pode-se observar, uma diminuição de tamanho das NPs de $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O-Cl}(\text{col})$ em comparação com as NPs de $\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O-Cl}(\text{col})$, como esperado para uma maior concentração de Co devido ao controle morfológico do estabilizante na síntese coloidal e a influência da microdeformação ocasionada pelos defeitos substitucionais (Zn pelo Co na rede hospedeira do ZnO).

Figura 25 – (a) Micrografia das NPs de $\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O-Cl}$ e (b) $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O-Cl}$.



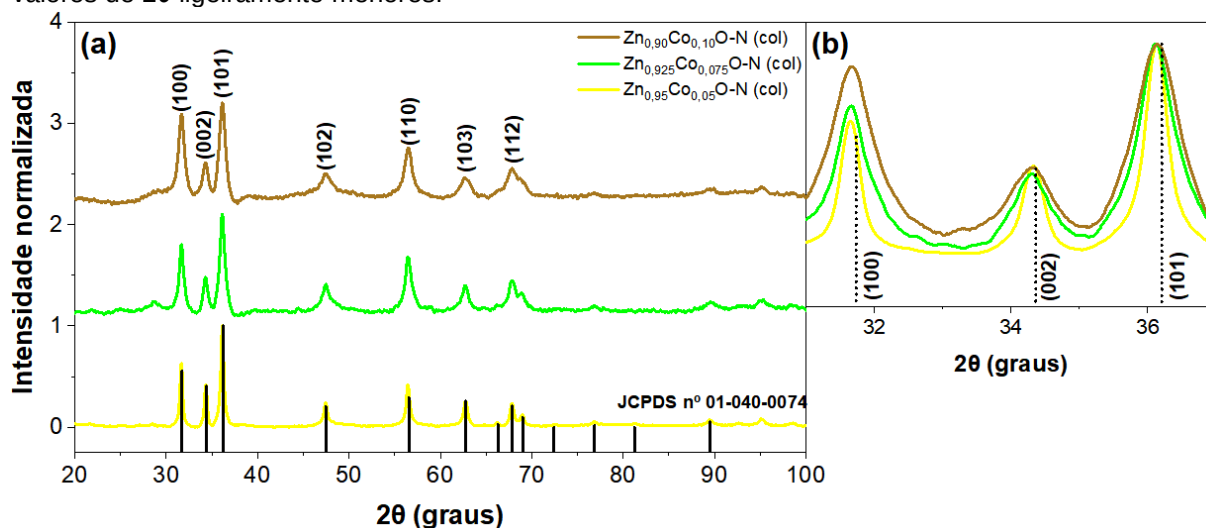
Fonte: O autor (2023).

5.2 SÍNTESE COLOIDAL EM MEIO AQUOSO DE NPs DE $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-N}$

Assim como na síntese coloidal a partir de sais de cloreto também foi feita, primeiramente, a interpretação dos difratogramas de raios-X para as NPs de Co:ZnO obtidas utilizando sais de nitrato como precursores de Zn e Co, conforme mostrado na Figura 26. Os difratogramas mostram que todos os picos convergem com a referência para o ZnO (JCPDS n°01-040-0074) que corresponde a estrutura hexagonal da wurtzita. Diferentemente da Figura 21(a), não são observados picos relacionados a formação de fases de impureza (Figura 26-a). Também é observado um ligeiro deslocamento para valores de 2θ menores, conforme a Figura 22(b), devido

a diminuição do tamanho das NPs e o aumento da microdeformação da rede hospedeira provocado pela incorporação dos íons de Co^{2+} , provocando a compactação da rede cristalina.

Figura 26 – Análise estrutural de NPs de ZnO dopadas com Co, obtidas via química coloidal, usando sais de nitrato como precursores: (a) Padrões de difração de raios-X em pó de $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-N}(\text{col})$, $\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O-N}(\text{col})$ e $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O-N}(\text{col})$; (b) Deslocamento dos picos (100), (002) e (101) para valores de 2θ ligeiramente menores.



Fonte: O autor (2023).

A Tabela 10, mostra a mesma tendência apresentada na Tabela 8, evidenciando o aumento da concentração de Co com a diminuição do tamanho médio e o aumento da microdeformação média das nanopartículas. Contudo observa-se a obtenção de NPs ligeiramente menores para $x = 0,075$ com o aumento da concentração de Co utilizando sais de nitrato como precursores. Isso pode estar atrelado ao tipo de contra-íon. Os valores próximos em termos do tamanho médio estimado para as amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl}(\text{col})$ podem estar relacionados a erros da própria técnica experimental. De qualquer forma é possível pensar em explicações plausíveis para os valores observados.

Tabela 10 – Valores da concentração teórica de Co, tamanho médio e microdeformação média para NPs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-N}(\text{col})$ via química coloidal.

Concentração teórica de Co (x)	Tamanho médio (nm)	Microdeformação média (ϵ)
0,05	18	0,002
0,075	10	0,004
0,10	8	0,005

Fonte: O autor (2023).

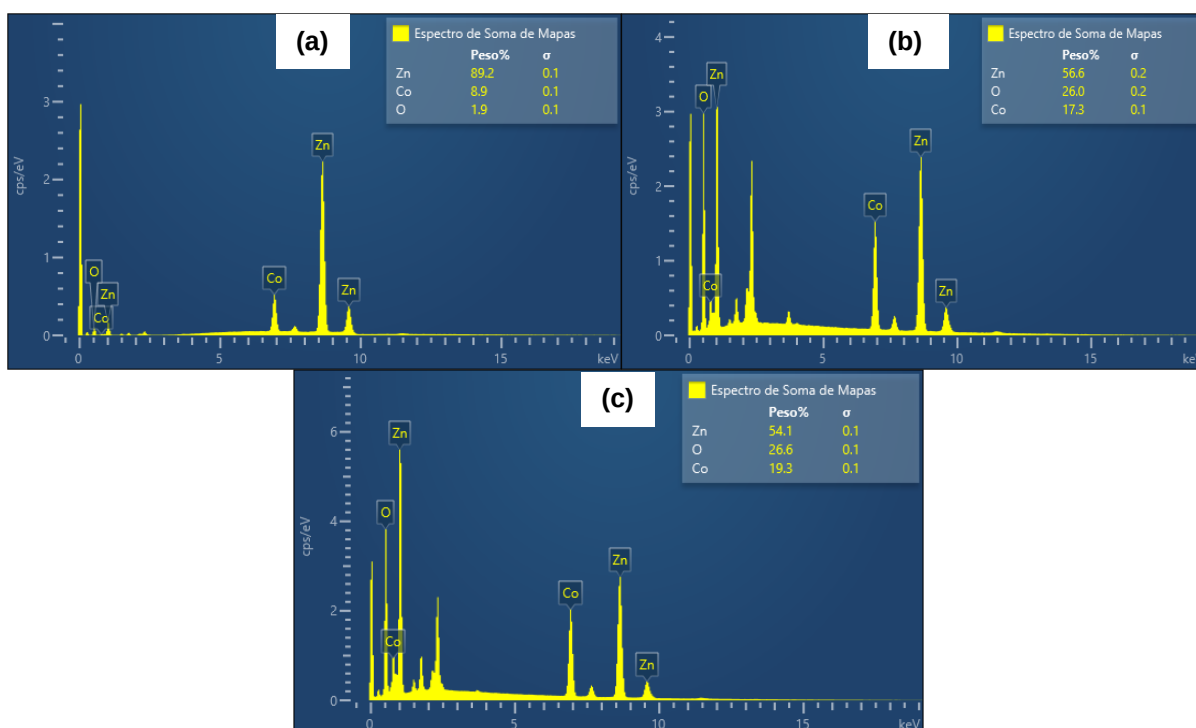
Estequiometricamente, tem-se uma razão molar 1:2 em termos do Zn:contra-íon para o $M^{2+}:Cl^-$ e $M^{2+}:NO_3^-$, sendo $M^{2+} = Zn$ e Co . Observou-se que ocorre uma precipitação mais lenta ao inserir o álcool isopropílico no sistema contendo nitrato (sistema 2) em comparação com o sistema contendo cloreto como precursores (sistema 1). Explicações plausíveis podem estar relacionadas a maior estabilidade coloidal do sistema contendo sais de nitrato devido a aspectos morfológicos das nanopartículas ou ainda ao fato de que os íons nitrato poderem interagir tanto com a água quanto com o ligante de superfície (MSA) por meio de ligações de hidrogênio aumentando a concentração de cargas negativas no entorno do ligante e consequentemente a estabilidade da suspensão coloidal.

A disponibilidade desses íons para os processos de nucleação e crescimento de NPs é um dos fatores determinantes do tamanho médio das nanopartículas. Comparando a entalpia e a energia de Gibbs de formação dos íons em meio aquoso sob condições normais de temperatura e pressão, observa-se que o nitrato tem uma entalpia mais exotérmica que o cloreto, $-207,4$ kJ/mol e $-167,2$ kJ/mol, respectivamente, e a energia de Gibbs corresponde a processos exergônicos, de $-131,2$ kJ/mol para Cl^- e $-111,3$ kJ/mol para NO_3^- (LIDE, 2014).

Portanto, é plausível que o nitrato interaja por mais tempo com as espécies constituintes da suspensão coloidal, favorecendo mudanças morfológicas e interações ligante-contra-íon que podem refletir nos menores tamanhos médios das nanopartículas a base de sais de nitrato.

Além da caracterização por DRX, também foram feitas caracterizações por EDS e ICP-OES para identificar as concentrações de Co nas amostras de $Zn_{1-x}Co_xO-N(col)$. Conforme mostrado na Figura 27, observa-se novamente uma tendência de aumento no percentual em peso de Co com o aumento da concentração teórica de Co nas amostras. O Apêndice B mostra algumas imagens de MEV para as amostras $Zn_{1-x}Co_xO-N(col)$. A Tabela 11 mostra os dados da relação entre a concentração teórica de Co e a concentração obtida pela técnica de ICP-OES.

Figura 27 – Espectro de soma de mapas obtidos através da técnica de EDS para a identificação dos elementos de interesse na síntese coloidal (col) a base de sais de cloretos: (a) $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-N}$, (b) $\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O-N}$ e (c) $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O-N}$.



Fonte: Software Instrument Oxford.

Da mesma forma que para o sistema (1), as NPs $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-N}(\text{col})$ mostraram discrepância nos valores de ICP em comparação com os valores teóricos esperados para o Co (Tabela 11), novamente não foi possível obter resultados precisos em termos de uma análise quantitativa, devido, mais uma vez, ao uso de curvas de calibração inadequadas para as concentrações previstas, estando estas concentrações acima ou abaixo dos limites de detecção linear das referidas curvas. Porém, pode-se perceber que ainda assim foi possível detectar o Co como elemento de dopagem em termos qualitativos, com os valores de ICP indicando muito mais cobalto do que o esperado. Todas as medidas de ICP OES serão repetidas para maior confiabilidade dos dados obtidos.

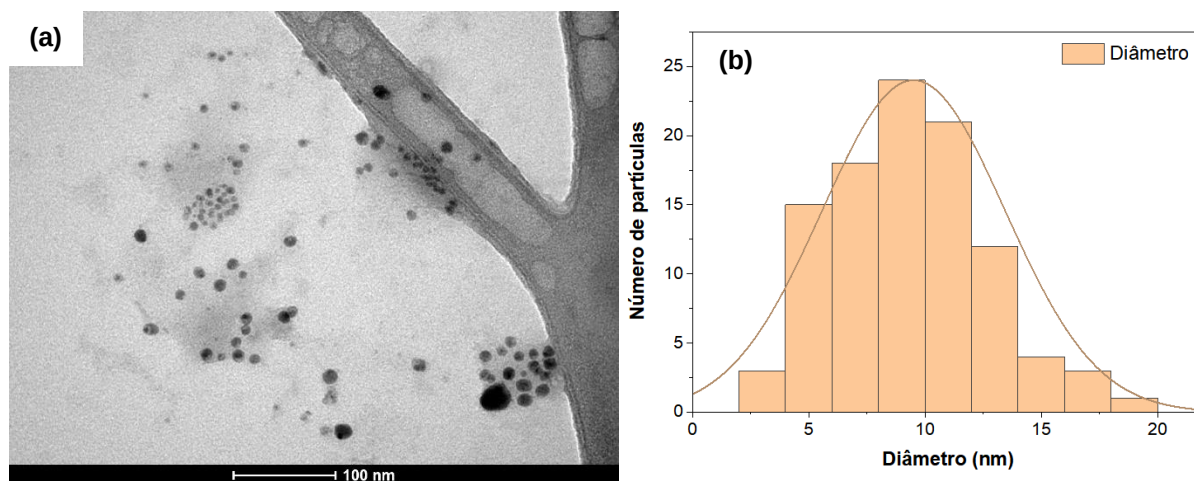
Tabela 11 – Dados do ICP-OES relacionando a concentração teórica de Co com a concentração obtida para o ICP para as NPs de $Zn_{1-x}Co_xO-N(col)$.

Amostra ^a	Razão Co/Zn Teórica (%)	C _{ICP} de Co (ppm)	C _{ICP} de Zn (ppm)	Razão Co/Zn ICP (%)
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O-N(col)$	5	8,132	74,27	9,9
$Zn_{0,925}Co_{0,075}O-N(col)$	7,5	17,50	80,70	17,8
$Zn_{0,90}Co_{0,10}O-N(col)$	10	9,923	38,18	20,6

Fonte: O autor (2023). ^a Valores para 10 ppm de amostra, conforme exigido pelo limite de detecção do equipamento.

Para a determinação da morfologia e tamanho das nanopartículas também foi feito o estudo por MET das amostras. Conforme pode ser visto na Figura 28, a amostra $Zn_{0,95}Co_{0,05}O-N(col)$ apresentou uma distribuição de tamanho em torno de 9,5 nm, com morfologia quase-esférica, sendo próxima dos valores apresentados para as amostras de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O-Cl(col)$. Aqui foram utilizadas 103 partículas para estimar o diâmetro médio. Deste modo, obteve-se novamente NPs de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O-N(col)$ na faixa de tamanho dos PQs, contudo, com dimensões maiores que o raio de Bohr do éxciton do ZnO, não atingindo desta forma, a condição de confinamento quântico e a formação de PQs de ZnO.

Figura 28 – (a) Micrografia das NPs de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O-N(col)$; (b) Histograma da distribuição de tamanho das NPs de $Zn_{0,95}Co_{0,05}O-N(col)$.

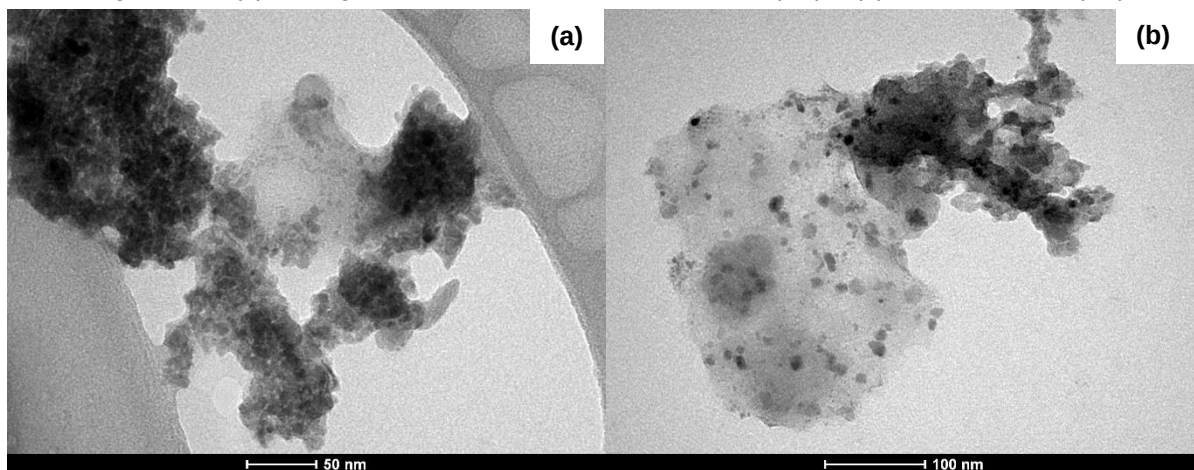


Fonte: O autor (2023).

Para as demais NPs também não foi possível fazer a distribuição de tamanho devido ao grande número de aglomerados, conforme mostrado na Figura 29. Deste modo, foi feita a estimativa de diâmetro médio para algumas NPs utilizando o *software*

ImageJ. Obteve-se cerca de 8 e 10 nm para as NPs de $\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O-N}(\text{col})$ e $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O-N}(\text{col})$, respectivamente.

Figura 29 – (a) Micrografias das NPs de $\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O-N}(\text{col})$ e (b) $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O-N}(\text{col})$.



Fonte: O autor (2023).

Para a obtenção de micrografias melhores pretende-se utilizar um MET de alta resolução de campo escuro, assim como investigar a melhor forma de preparo das amostras visando a melhor dispersão possível das NPs. Devido à baixa solubilidade das NPs de ZnO em água pode-se pensar na utilização de outro solvente mais viscoso e cujas partículas sejam mais solúveis para auxiliar na melhor dispersão das NPs. A grande quantidade de aglomerados acabou prejudicando a medida e a obtenção dos valores próximos aos estimados pelo DRX.

6 CONCLUSÃO

Diante do exposto no presente trabalho, foi possível obter as NPs de ZnO puras e dopadas com diferentes concentrações pelo método por coprecipitação, que serviu como base comparativa. Observou-se que via a síntese por química coloidal obteve-se NPs menores devido ao maior controle dos processos de nucleação e crescimento devido a presença do agente estabilizante de superfície (MSA) e a natureza das substâncias precursoras. Em linhas gerais, com o aumento da concentração de Co, percebe-se uma diminuição no tamanho médio (entre 18-8 nm) devido a incorporação do Co na rede hospedeira de ZnO que comprime a rede aumentando a microdeformação da rede, conforme confirmado por medidas de DRX.

As caracterizações por MEV-EDS e ICP-OES confirmaram a presença do Co nas amostras, ainda que qualitativamente, indicando um aumento gradual da razão Co/Zn, em função do percentual de dopagem. Medidas futuras irão confirmar quantitativamente as quantidades de Co esperadas para os nanosistemas.

Em termos da MET, observou-se uma morfologia quase-esférica para todas as NPs, não se observando uma tendência linear para a diminuição do diâmetro médio em função do aumento da concentração de Co. Fatores como a alta aglomeração dos NPs e a baixa dispersão podem ter favorecido para a dificuldade no cálculo de diâmetro médio e distribuição de tamanho para todas as amostras. Ainda assim, observou-se a formação de NPs de $Zn_{1-x}Co_xO-Cl$ (col) e $Zn_{1-x}Co_xO-N$ (col), com 9 e 9,5 nm, respectivamente, com tamanhos na faixa dos PQs.

Sendo assim, as NPs de ZnO dopadas com Co são sistemas promissores para o desenvolvimento de materiais nanoestruturados de ZnO em água via química coloidal, dopados com metais de transição isovalentes pertencentes a primeira série dos metais de transição, fazendo o uso de moléculas organossulfuradas como agentes estabilizantes de superfície e modulando as condições sintéticas.

6.1 PERSPECTIVAS

Como perspectivas para o trabalho, tem-se como objetivo estabelecer diferentes protocolos de síntese via química coloidal para a obtenção de NPs e/ou PQs de óxido de zinco dopados com metais de transição isovalentes da primeira série da tabela periódica (tais como, Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+}). Além disso, otimizar as condições de reprodutibilidade e estabilidade coloidal dos nanosistemas, bem como melhorar o preparo e caracterização das amostras, para obter PQs nas condições de confinamento quântico para o ZnO.

Para tanto, a síntese coloidal continuará em meio reacional invariavelmente aquoso e serão feitas modificações nas condições sintéticas bem como nos parâmetros experimentais. Os principais parâmetros a serem variados serão: (i) pH, (ii) razão molar dos íons, (iii) tempo de síntese, (iv) temperatura de síntese, (v) tipo de moléculas estabilizantes/funcionalizantes da superfície (moléculas organosulfuradas contendo grupos carboxílicos e/ou amina, entre outros), (vi) concentração molar da suspensão, (vii) natureza química dos precursores, (viii) concentração dos íons dopantes, (ix) temperatura de calcinação (utilização de rampas e patamares), (x) tipo de atmosfera (ao ar ou inerte). Todas as modificações serão rigorosamente planejadas aplicando abordagens quimiométricas, como o planejamento fatorial e a metodologia de superfícies de resposta.

Com as análises quimiométricas espera-se que seja possível prever quais são os parâmetros experimentais que mais influenciam nas propriedades estruturais, optoeletrônicas e magnéticas das NPs de ZnO dopadas com os metais de transição, investigando o tamanho e a morfologia das NPs, a formação dos diferentes defeitos cristalinos, a estabilidade coloidal das suspensões e a facilidade de ressuspensão do pó obtido, as regiões de absorção e emissão do espectro eletromagnético, o caráter paramagnético das amostras, a partir da análise de curvas histerese, além de medidas relaxométricas dos tempos de relaxação T_1 (longitudinal) e T_2 (transversal) dos spins das moléculas de água no entorno das NPs. As técnicas de caracterização utilizadas serão a MEV, MET, EDS, DRX, potencial zeta, espalhamento de luz dispersivo (DLS), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), relaxometria dentre outras.

Mediante estes procedimentos pretende-se avaliar a potencialidade de aplicações das NPs de $\text{M}^{2+}:\text{ZnO}$ fotocatalítica e optoeletrônica, divulgando os

resultados obtidos em revistas e periódicos de relevância nas áreas de Química, Física, Ciência de Materiais e Nanotecnologia.

REFERÊNCIAS

- AYOUB, I. et al. Advances in ZnO: Manipulation of defects for enhancing their technological potentials. **Nanotechnology Reviews**, De Gruyter Open Ltd, 1 jan. 2022.
- BAT, C. H.; WHITE, W. B.; ROY, R. The solubility of transition metal oxides in Zinc oxide and the reflectance spectra of Mn^{2+} and Fe^{2+} in tetrahedral fields **J. Inorg. Nucl. Chem.**, Pergamon Press, 1966, Vol. 28, pp. 397 to 405.
- BATRA, N. **Semiconductors**: The Building Blocks of Modern Technology, 2022. Disponível em: < https://axial.acs.org/2022/11/07/semiconductors-the-building-blocks-of-modern-technology/?utm_source=pcm&utm_medium=email&utm_campaign=PUBS_1122_MCR_Axial_Nov_Newsletter&src=PUBS_1122_MCR_Axial_Nov_Newsletter&pci=CACSR000007103564>. Acesso em: 19 de nov. 2022.
- BEVERSKOGT, B. Revised pourbaix diagrams for zinc at 25-300°C, **Corrosion Science**, Vol. 39, No. 1, pp. 107-114, 1997.
- BRITANNICA. **Semiconductor** | Definition, Examples, Types, Uses, Materials, Devices, & Facts, 2022. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/semiconductor>>. Acesso em: 19 de nov. 2022.
- BRUS, L. Electronic Wave Functions In Semiconductor Clusters: Experiment and Theory, **J. Phys. Chem**, 1986. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.
- BRUS, L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4403–4409, 1984.
- BURDA, C. et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Reviews**, abr. 2005.
- CALLISTER JR, W.D.; RETHWISCH, D.G. Materials science and engineering: an introduction, 10th edition, Wiley, 2018.
- CAROFIGLIO, M. et al. Doped zinc oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and potential use in nanomedicine. **Applied Sciences** (Switzerland) MDPI AG, 1 ago. 2020.
- COMISSÃO EUROPEIA, Recomendação da Comissão de 10 de junho de 2022 sobre a definição de nanomaterial, **Jornal Oficial da União Europeia**, 229, p.1-5, 16 de abr. 2022.
- DE MELLO DONEGÁ, C. **Nanoparticles: Workhorses of nanoscience**. [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. v. 9783662448236.
- DEVECI, M. Stresstech Bulletin 12: Measurement Methods of Residual Stresses. Disponível em: <<https://www.stresstech.com/stresstech-bulletin-12-measurement-methods-of-residual-stresses/>>. Acesso em: 13 de mar. 2023.

DHAND, C. et al. Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: A comprehensive overview. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, 26 nov. 2015.

EFROS, A. L.; BRUS, L. E. Nanocrystal Quantum Dots: From Discovery to Modern Development. **ACS Nano**, American Chemical Society, 27 abr. 2021.

FEYNMAN, R. P. **There's Plenty of Room at the Bottom**. 1960. Disponível em: <<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>>.

FURDYNA, J. K. Diluted magnetic semiconductors. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 4, 1988.

Gabor L. Hornyak (Author)_ John J. Moore (Author)_ H.F. Tibbals (Author)_ Joydeep Dutta (Author) - **Fundamentals of Nanotechnology**-CRC Press (2009).

GANDHI, V. et al. Effect of cobalt doping on structural, optical, and magnetic properties of ZnO nanoparticles synthesized by coprecipitation method. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 18, p. 9717–9725, 8 maio 2014.

GARCÍA DE ARQUER, F. P. et al. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. **Science** (New York, N.Y.) NLM (Medline), 6 ago. 2021.

GARCIA, M. A. et al. Magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Nano Letters**, v. 7, n. 6, p. 1489–1494, jun. 2007.

GU, Y. et al. Quantum confinement in ZnO nanorods. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 17, p. 3833–3835, 25 out. 2004.

HAROLD DIET RICH, B. G.; JOHNSTON, J. **Equilibrium between crystalline zinc hydroxide and aqueous solutions of ammonium hydroxide and of sodium hydroxide**. Contribution from the sterling chemistry laboratory, Yale University, June 1927.

HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation”. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group, 2011.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the “Gold Book”). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

JANSON, A. W. et al. Transition Metal-Doped Metal Oxide Nanocrystals: Efficient Substitutional Doping through a Continuous Growth Process. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 19, p. 8167–8176, 10 out. 2017.

KAGAN, C. R. et al. Colloidal Quantum Dots as Platforms for Quantum Information Science. **Chemical Reviews**, American Chemical Society, 10 mar. 2021.

KUMARI, P. et al. A brief review on transition metal ion doped zno nanoparticles and its optoelectronic applications. **Materials Today: Proceedings**. Anais...Elsevier Ltd, 2021.

LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal of The American Chemical Society**, v. 72, n. 11, November 11, 1950. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.

LESLIAK, A. et al. PH-dependent fluorescence of thiol-coated CdSe/CdS quantum dots in an aqueous phase. **Nanotechnology**, v. 32, n. 7, 12 fev. 2021.

MCCLUSKEY, M. D.; JOKELA, S. J. Defects in ZnO. **Journal of Applied Physics**, v.106, n. 7, 2009.

MOEZZI, A.; CORTIE, M.; MCDONAGH, A. Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 18, p. 4871–4878, 14 maio 2011.

MOHAN BHAGYARAJ, S.; OLUWAFEMI, O. S.; OLUWAFEMI, O. S. Nanotechnology: The Science of the Invisible. Em: **Synthesis of Inorganic Nanomaterials: Advances and Key Technologies**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 1–18.

MUKHTAR, M.; MUNISA, L.; SALEH, R. Co-Precipitation Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Zinc Oxide Particles Doped with Cu²⁺ Ions. **Materials Sciences and Applications**, v. 03, n. 08, p. 543–551, 2012.

MUKTARIDHA, O. et al. Progress of 3d metal-doped zinc oxide nanoparticles and the photocatalytic properties. **Arabian Journal of Chemistry**, Elsevier B.V., 1 jun. 2021.

MUTHUKUMARAN, S.; GOPALAKRISHNAN, R. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method. **Optical Materials**, v. 34, n. 11, p. 1946–1953, 2012.

PANIGRAHY, B.; ASLAM, M.; BAHADUR, D. Aqueous synthesis of Mn- and Co-Doped ZnO nanorods. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 27, p. 11758–11763, 15 jul. 2010.

PEARSON, R.G. Hard and Soft Acids and Bases, **Journal of American Chemical Society**, v. 85, number 22, November 20, 1963.

PEREIRA, M. G. C. et al. Quantum Dots. Em: **Nanocolloids: A Meeting Point for Scientists and Technologists**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016. p. 131–158.

PUBCHEM, Thyocilic acid. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1133#section=Dissociation-Constants>> Acesso em: 03 de fev. 2023.

REDDY, A. J. et al. Structural, optical and EPR studies on ZnO:Cu nanopowders prepared via low temperature solution combustion synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 17, p. 5349–5355, 28 abr. 2011.

REICHLE, R. A.; MCCURDY, K. G.; HEPLER, L. G. Zinc Hydroxide: Solubility Product and Hydroxy-complex Stability Constants from 12.5-75 °C. **Can. J. Chem.** 53, 3841, 1975. Disponível em: <www.nrcresearchpress.com>.

SANTOS, C.Z. **Estudo da tensão residual através de difração de raios-X**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória - ES, p.61, 2010.

SAMADI, M. et al. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, Elsevier B.V., 30 abr. 2016.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. 8th edition, Pearson, 2015.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, **Acta Cryst.** A32, 751, 1976.

SHARMA, D. K. et al. A review on ZnO: Fundamental properties and applications. **Materials Today: Proceedings**. Anais...Elsevier Ltd, 2020.

SILVA, E. D. A et al. **New Data and Updates for I-VII, III-V and II-VI Compounds: Volume 44, Subvolume D**. [s.l.] Springer, 2011.

SILVA, T. G. et al. ZnSe:Mn aqueous colloidal quantum dots for optical and biomedical applications. **Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics**, v. 13, n. 7–9, p. 530–533, 1 jul. 2016.

SINGH, P.; KUMAR, R.; SINGH, R. K. **Progress on Transition Metal-Doped ZnO Nanoparticles and Its Application**. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, American Chemical Society, 18 set. 2019.

SUMANTH KUMAR, D.; JAI KUMAR, B.; MAHESH, H. M. Quantum Nanostructures (QDs): An Overview. Em: **Synthesis of Inorganic Nanomaterials: Advances and Key Technologies**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 59–88.

THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. **Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution**. **Chemical Reviews** American Chemical Society, 13 ago. 2014.

TIRFU ZEKARIAS, M.; NAGESWARA RAO, G. Evaluation of protonation constants of mercaptosuccinic acid in aqueous solutions of propylene glycol and dioxan, **J. Chil. Chem. Soc.**, 57, Nº 1, 2012.

VAN EMBDEN, J. et al. Colloidal Approaches to Zinc Oxide Nanocrystals. **Chemical Reviews**, v. 123, n. 1, p. 271–326, 11 jan. 2023.

VEMPATI, S.; MITRA, J.; DAWSON, P. One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore. **Nanoscale Research Letters**, 2012, 7:470. Disponível em: <<http://www.nanoscalereslett.com/content/7/1/470>>.

WANG, N.; YANG, Y.; YANG, G. Great blue-shift of luminescence of ZnO nanoparticle array constructed from ZnO quantum dots. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, 2011.

WEN, X.; ZHANG, Q.; SHAO, Z. Magnetron sputtering for ZnO:Ga scintillation film production and its application research status in nuclear detection. **Crystals**, MDPI AG, 1 maio 2019.

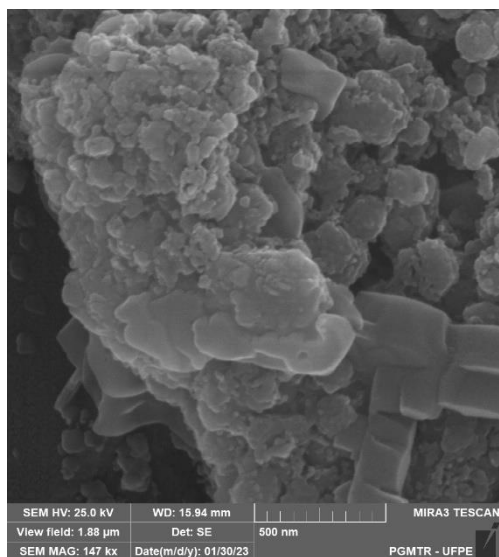
WEST, A.R. **Solid State Chemistry and its Application**. 2nd edition, Wiley, 2014.

WORKU, A. K. et al. Structural and thermal properties of pure and chromium doped zinc oxide nanoparticles. **SN Applied Sciences**, v. 3, n. 7, 1 jul. 2021.

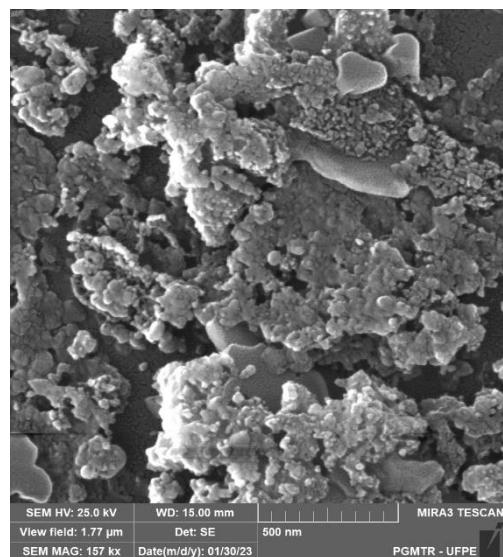
ZUNGER, A.; MALYI, O. I. Understanding Doping of Quantum Materials. **Chemical Reviews**, American Chemical Society, 10 mar. 2021.

APÊNDICE A – IMAGENS DE MEV DE NPs DE $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-Cl}(\text{col})$

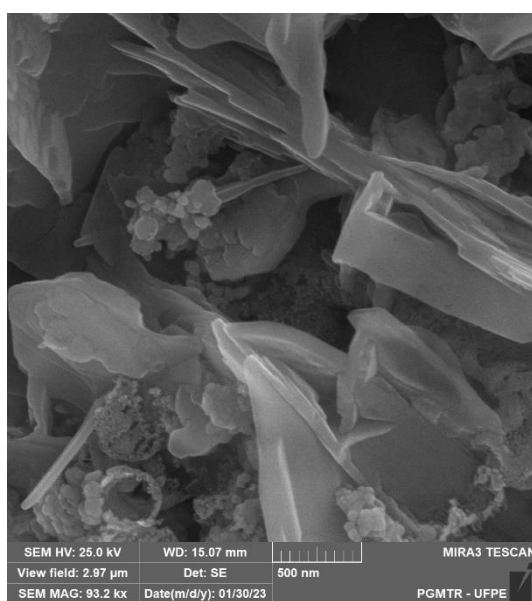
NPs de $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-Cl}(\text{col})$



NPs de $\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O-Cl}(\text{col})$



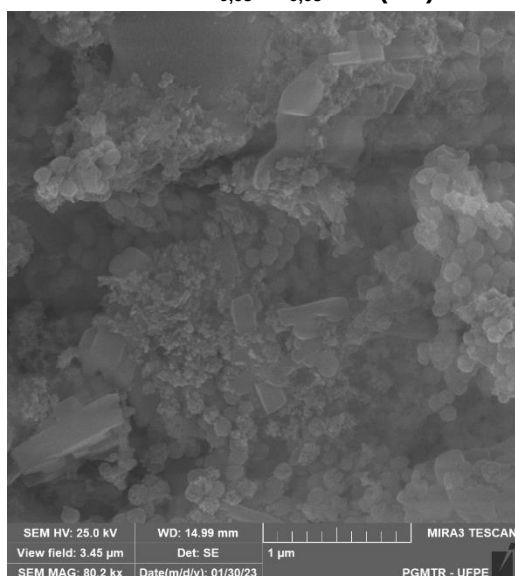
NPs de $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O-Cl}(\text{col})$



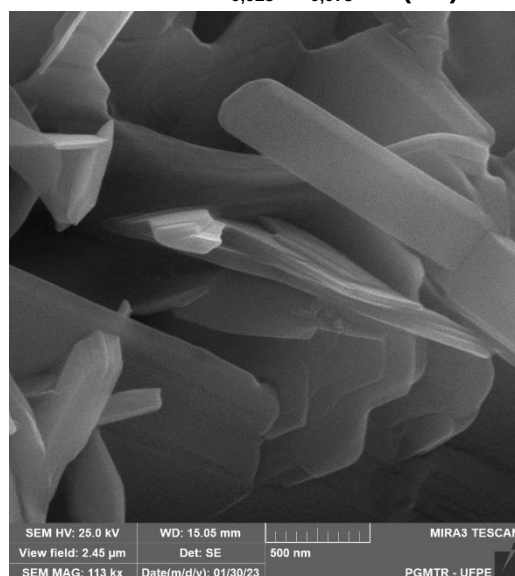
Observação: O limite de magnificação do equipamento é de 200 nm.

APÊNDICE B – IMAGENS DE MEV DE NPs DE $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O-N}(\text{col})$

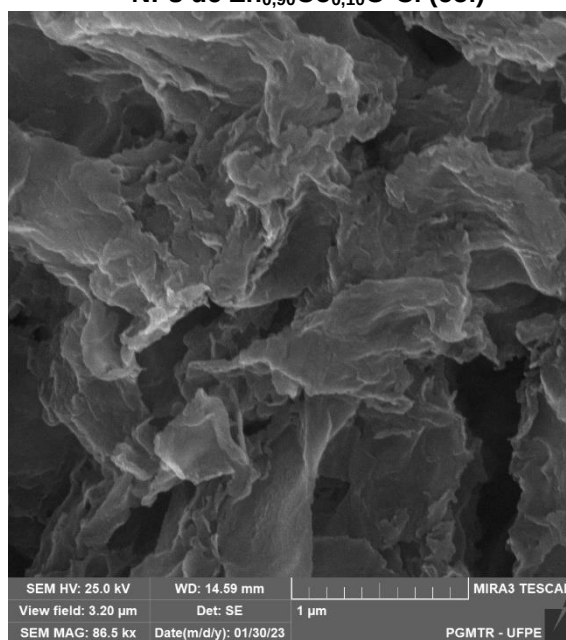
NPs de $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O-N}(\text{col})$



NPs de $\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O-N}(\text{col})$



NPs de $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O-Cl}(\text{col})$



Observação: O limite de magnificação do equipamento é de 200 nm.