



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAIS
APLICAÇÕES DE ZnO, CuO e ZnO/CuO
NANOESTRUTURADOS”**

Dissertação apresentada por
Laís Truzzi Silva ao Programa de
Pós-Graduação em Química do
Departamento de Química do
Centro de Ciências Exatas da
Universidade Estadual de Maringá
como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em
Química.



Centro de
Ciências Exatas

MARINGÁ, FEVEREIRO/2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese, Caracterização e Potenciais Aplicações de ZnO, CuO e
ZnO/CuO nanoestruturados

Mestranda: Laís Truzzi Silva

Orientador: Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gómez Pineda

Maringá, Fevereiro/2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

S586s Silva, Laís Truzzi
Síntese, caracterização e potenciais aplicações de ZnO, CuO e ZnO/CuO nanoestruturados/ . -- Maringá, 2014.
128 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gómez Pineda.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

1. Fisico-química. 2. Óxido de zinco - Caracterização. 3. Óxido de cobre - Caracterização. 4. Óxido misto - Zinco e cobre - Caracterização. 5. Energia da band *gap*. 6. Propriedades elétricas. 7. Fotocatálise. 8. Atividade bactericida. 9. Atividade antileishmaniose. I. Pineda, Edgardo Alfonso Gómez, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDD 22. ED.546.3

JLM-001920

DEDICATÓRIA

À Deus, por me capacitar e cuidar dos meus caminhos.

Aos meus pais, Donisete e Maria, por serem minha base e inspiração, exemplos de dedicação, bondade e honestidade, pelo apoio e por me proporcionarem entender o significado de amor incondicional.

À minha irmãzinha Beatris, por todos bons sentimentos de uma vida compartilhada.

À Vó Cida, por toda preocupação, orações e amor.

À Edna, minha “Tatinha”, por cuidar de mim desde bebê e torcer pela minha felicidade.

Aos meus tios e familiares.

Muito obrigada!

AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as bênçãos em minha vida, dentre elas a realização deste trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao orientador e amigo, Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gómez Pineda, pelos ensinamentos, paciência, incentivo, confiança e dedicação para com este trabalho e minha formação, a quem tenho grande admiração, carinho e respeito.

À Prof. Dra. Ana Adelina W. Hechenleitner, que transmite calma e serenidade, por toda ajuda e apoio.

À Dra. Marcela Fernandes Silva e doutoranda Michele Karoline Lima pela amizade e “co-orientação”. Além das análises de Difração de Raios-X dos óxidos realizadas pela Michele.

Aos amigos Mari, Bruna, Jéssica, Willian, César e Rodrigo pelo incentivo, amizade e colaboração na realização deste trabalho.

Sou muito grata pela forma feliz com que fui recebida no laboratório, levo cada um dentro do coração.

Aos colaboradores, Prof. Dra. Daniela Martins Fernandes de Oliveira e Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi, pelas sugestões dadas.

Ao Prof. Dr. Antonio Medina Neto, aos colegas Dra. Aline Milan Faria e doutorando Gutierrez R. de Moraes, pelas medidas de Espectroscopia UV-Vis com esfera integradora e Espectroscopia de Espalhamento Raman. Além da atenção e discussão dos resultados.

Ao Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos e Prof. Dr. Diogo Zampieri Montanher pelas medidas elétricas e contribuição na análise das mesmas.

Ao Prof. Dr. Celso Vataru Nakamura e doutorando Ângelo de Oliveira Caleare pelo estudo da atividade bactericida dos óxidos.

À Prof. Dra. Thais Gomes Versignassi Silveira e doutoranda Carolina Cella Conter pelo estudo da propriedade leishmanicida, pelo interesse neste trabalho e pelas agradáveis discussões.

Às Profs. Dra. Juliana Carla Garcia Moraes, Dra. Nádia R. C. F. Machado e Dra. Ana Maria Ferrari Lima pela disponibilidade de fotoreatores para realização do estudo da atividade fotocatalítica dos óxidos.

À COMCAP (Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa) da UEM pelos equipamentos disponibilizados, em especial as técnicas Micheli e Kátia pelas análises de microscopia.

Aos técnicos Frimmel e Ana pelas análises térmicas e de FTIR, respectivamente, e a Ivânia, pela colaboração e amizade.

Ao doutorando Cleiser Pereira da Silva pela ajuda para a determinação do tamanho médio de partícula, a partir das imagens MET.

Aos professores do Departamento de Química e Pós-graduação em Química, pelo uso de equipamentos, nas preparações de amostras, pelo apoio e colaboração.

Aos secretários do Programa de Pós-Graduação em Química, Claudemir e Cristina, pela atenção sempre demonstrada.

Aos familiares e amigos, pelo apoio, incentivo e por dividirem seus sonhos e expectativas comigo.

À todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

Muito obrigada!

Laís Truzzi Silva

"Se eu não fosse imperador, desejaria ser professor. Não conheço missão maior e mais nobre que a de dirigir as inteligências jovens e preparar os homens do futuro."

D. Pedro II

RESUMO

Foram sintetizados óxidos nanoestruturados de zinco, cobre e óxidos mistos de zinco/cobre em diferentes proporções, por meio de um método sol-gel modificado, visando o estudo das mudanças morfológicas, estruturais e das propriedades ópticas, eletrônicas, elétricas, fotocatalíticas, bactericidas e leishmanicidas desses materiais. As amostras foram analisadas por FTIR, DRX, MET, espectroscopia UV-Vis e espectroscopia de espalhamento RAMAN. Os espectros FTIR, RAMAN e os difratogramas de raios-X permitiram detectar mudanças estruturais nas amostras quando a quantidade de Zn/Cu é variada no óxido. A estrutura cristalina do ZnO é do tipo wurtzita enquanto que do CuO é monoclínica. Foi observado que menos de 1 mol% de íons Cu^{2+} são adicionados na estrutura do ZnO na substituição de Zn^{2+} , mesmo considerando que Zn^{2+} e Cu^{2+} tem valores de raio iônico muito próximos, mostrando a presença de fase cristalina secundária. O tamanho médio dos cristalitos foi estimado pela equação de Scherrer sendo de aproximadamente 25 nm, semelhante ao tamanho observado nas imagens MET. As propriedades ópticas foram analisadas por espectroscopia UV-Vis e as energias de banda *gap* foram calculadas usando a equação de Tauc e a função Kubelka-Munk. A energia de banda *gap* foi de 3,23 eV para o ZnO, 1,30 eV para o CuO, e para os óxidos mistos, a energia de banda *gap* diminui com o aumento da concentração de cobre. As medidas elétricas mostraram que o óxido nanoestruturado com 1 mol% de cobre apresenta aumento da resistividade, e diminuição das propriedades dielétricas a temperatura ambiente quando comparado ao ZnO e CuO. Foi verificada, também, a atividade fotocatalítica dos óxidos, na degradação dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila, sob irradiação com luz visível. Este estudo revelou que o ZnO nanoestruturado sintetizado apresenta maior eficiência fotocatalítica, comparado aos demais óxidos testados (ZnO contendo 1 mol%, 10 mol%, 20 mol% de cobre e CuO). A atividade bactericida de alguns óxidos sintetizados foi testada utilizando bactérias gram positivas (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*) e gram negativas (*Pseudomonas aeruginosa* e *Escherichia coli*) e um fungo (*Candida albicans*). Somente a inibição das bactérias gram positivas foi observada. O estudo da propriedade leishmanicida mostrou que 1 mg/mL de CuO inibe completamente o crescimento do parasita *Leishmania (Viannia) brasilienses*.

Palavras-chave: Energia de banda *gap*. Propriedades elétricas. Fotocatálise. Atividade bactericida. Atividade antileishmaniose.

ABSTRACT

Nanostructural zinc oxide, copper oxide and zinc/copper mixed oxides were synthesized by a modified sol-gel method, in order to study the morphology, structure and optical, electronic, electrical, catalytic, bactericidal and antileishmanial properties of these materials. The samples were analyzed by FTIR, XRD, TEM, UV-Vis spectroscopy and Raman scattering spectroscopy. The FTIR, RAMAN spectra and XRD data allowed to detect structural changes occurring in the samples when the Zn/Cu content is varied in the oxide. The crystalline structure of ZnO is wurtzite type while CuO is monoclinic. Was observed that less than 1 mol% of Cu²⁺ ions was added to ZnO lattice in substitution of Zn²⁺ even considering that Zn²⁺ and Cu²⁺ have very near values of ionic radius, showing the presence of a secondary crystalline phase. The average size of the synthesized crystallites was 25 nm, estimated by the Scherrer's equation, it agrees with the size observed in the TEM images. The optical properties were examined by UV-Vis spectroscopy and the band *gap* energies were calculated using the Tauc equation and the Kubelka-Munk function. The obtained energies were 3.23 eV for ZnO, 1.30 eV for CuO and for the mixed oxides the energy value decrease as Cu content increase. The electrical measurements showed that ZnO with 1 mol% of Cu sample has a greater resistivity and lower dielectric properties at room temperature when compared to ZnO and CuO. The photocatalytic activity of the oxides was verified with the degradation of methylene blue and methyl orange dye under visible light irradiation. This study revealed that the nanostructured ZnO has higher photocatalytic efficiency compared to other oxides tested (ZnO containing 1 mol%, 10 mol%, 20 mol% of copper and CuO). The bactericidal activity of some oxides synthesized was tested using gram positive (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*) and gram negative (*Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*) bacteria, besides a fungus (*Candida albicans*). Only inhibition of gram positive bacteria was observed. The study of antileishmanial activity showed that 1 mg/mL of nanostructured CuO inhibited completely the growth *Leishmania (Viannia) braziliensis*.

Keywords: Band *gap* energy. Electrical properties. Photocatalysis. Bactericidal activity. Antileishmanial activity.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura wurtzita do óxido de zinco (ZnO)	19
Figura 2. Estrutura monoclínica do óxido de cobre (CuO)	20
Figura 3. (a) Richard Feynman, considerado criador das primeiras idéias em nanotecnologia e ganhador do prêmio Nobel de Física em 1965; (b) Norio Taniguchi, denominou o termo “nanotecnologia” para processos controlados na escala nanométrica; (c) Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, inventores do microscópio de tunelamento por varredura, que possibilitou maior desenvolvimento em nanotecnologia	22
Figura 4. Estrutura de bandas, nível de Fermi, de um material isolante, semicondutor e condutor	24
Figura 5. (a) Representação de um semicondutor intrínseco (b) Estrutura de banda de um semicondutor intrínseco.....	25
Figura 6. (a) Representação de um semicondutor extrínseco tipo n (b) Estrutura de bandas de um semicondutor extrínseco tipo n	26
Figura 7. (a) Representação de um semicondutor extrínseco tipo p (b) Estrutura de bandas de um semicondutor extrínseco tipo p	26
Figura 8. Estrutura geral de uma micela (a) normal e (b) reversa	30
Figura 9. Morfologia do ZnO obtido por Khorsando Zak em (a) nanobastões e (b) nanoflores (adaptado da referência 66)	31
Figura 10. Representação do método sol gel: pó obtido de um sol coloidal transformado em gel.	34
Figura 11. Estruturas cristalinas dos cristais de ZnO: (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco e (c) wurtzita.....	35
Figura 12. A estrutura de bandas no ZnO, deficiente em ânions, quando comparada a um óxido estequiométrico.	36
Figura 13. A estrutura de bandas no CuO, com excesso de ânions, quando comparada a um óxido estequiométrico.	38
Figura 14. Ilustração das diferentes morfologias do CuO obtidas por J. Liu <i>et al.</i> , a partir do método hidrotérmico, controlando a concentração de reagentes e alcalinidade do processo...38	
Figura 15. Diagrama básico de um espectrofotômetro de infravermelho	42
Figura 16. Método de absorção: quando a energia do feixe incidente corresponde à excitação da amostra para níveis de energia mais altos, a radiação P_0 é absorvida pela amostra resultando em um feixe transmitido de menor potência P	44

Figura 17. Componentes de um instrumento de espectroscopia UV-Vis.....	45
Figura 18. Esfera integradora no espectrofotômetro UV-Vis	46
Figura 19. Gráfico representativo de $(h\nu\alpha)^2$ versus $(h\nu)$ para determinação da energia de banda <i>gap</i> do ZnO	48
Figura 20. Esquema do processo de difração de raios-X	49
Figura 21. Diferentes tipos de polarização: (a) polarização eletrônica, (b) polarização iônica e (c) polarização de orientação.....	54
Figura 22. Esquema representativo do mecanismo de absorção de energia ($h\nu$) da nanopartícula de um semicondutor.....	56
Figura 23. Estrutura química do (a) azul de metileno e (b) alaranjado de metila	57
Figura 24. Representação esquemática das etapas de síntese dos óxidos nanoestruturados...	65
Figura 25. Representação esquemática das etapas da fotocatalise	69
Figura 26. Espectros FTIR das amostras de óxidos de zinco e cobre obtidos.....	74
Figura 27. DRX dos óxidos sintetizados variando a concentração de zinco e cobre	76
Figura 28. DRX da amostra Zn99Cu1, realizado com tempo de contagem de 7,19 s e 0,1670°/min	78
Figura 29. Imagens de MET obtidas das amostras de (a) Zn100 - escala 20 nm; (b) Zn99Cu1 - escala 20 nm; (c) Zn90Cu10 - escala 20 nm; (d) Zn50Cu50 - escala 20 nm; e (e) Cu100 - escala 10 nm	79
Figura 30. Gráfico de reflectância versus comprimento de onda dos óxidos nanoestruturados sintetizados variando a concentração de zinco e cobre.	80
Figura 31. Gráfico de reflectância versus comprimento de onda do óxido de cobre nanoestruturado	81
Figura 32. Gráfico de $(h\nu F(R))^2$ versus $h\nu$ para os óxidos nanoestruturados obtidos. (<i>Inset</i>) Gráfico representativo para determinação da energia de banda <i>gap</i> do ZnO.....	81
Figura 33. Relação de diminuição da energia de banda <i>gap</i> (E_g) com o aumento da concentração de cobre (mol%)	82
Figura 34. Espectro RAMAN da amostra de óxido de zinco, obtido com laser de 532 nm ...	83
Figura 35. Espectro RAMAN da amostra de óxido de cobre, obtido com laser de 785 nm ...	84
Figura 36. Espectros RAMAN das amostras contendo 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 mol% de cobre, obtidos com laser de 785 nm.....	86
Figura 37. Gráfico da resistividade elétrica versus temperatura para o ZnO, ZnO com 1 mol% de Cu e CuO nanoestruturados	88

Figura 38. Constantes dielétricas reais (ϵ_r) e imaginárias (ϵ_i) dependente das frequências no ZnO, ZnO com 1 mol% de Cu e CuO nanoestruturados	89
Figura 39. Constantes dielétricas reais (ϵ_r) em função da temperatura em diferentes frequências para o ZnO, ZnO com 1 mol% de Cu e CuO nanoestruturados.....	90
Figura 40. Constantes dielétricas imaginárias (ϵ_i) em função da temperatura em diferentes frequências para o ZnO, ZnO com 1 mol% de Cu e CuO nanoestruturados.....	90
Figura 41. Perdas dielétricas em função da temperatura em diferentes frequências para o ZnO, ZnO com 1 mol% de Cu e CuO. (<i>Inset</i>) ZnO com 1 mol% de Cu mostra ruído em baixas frequências.....	91
Figura 42. Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio	92
Figura 43. Espectro eletromagnético	92
Figura 44. Espectro de absorção UV-Vis do corante azul de metileno, depois de diferentes tempos de irradiação, usando nanopartículas de ZnO como fotocatalisadores	93
Figura 45. Curvas de degradação do corante azul de metileno na presença dos óxidos sintetizados	94
Figura 46. Histograma do tempo de irradiação para degradação de 90% da solução do corante azul de metileno, com os óxidos nanoestruturados sintetizados, sob irradiação de uma lâmpada de Hg.....	94
Figura 47. Curvas de degradação das amostras de ZnO e ZnO com 20 mol% de Cu em experimentos individuais e com a retirada de alíquotas durante o experimento.....	97
Figura 48. Curvas de degradação da mistura física 90% de ZnO e 10% de CuO, e de ZnO com 10 mol% de cobre	98
Figura 49. Espectro de absorção UV-Vis do corante alaranjado de metila, depois de diferentes tempos de irradiação, usando nanopartículas de ZnO como fotocatalisador.....	99
Figura 50. Curvas de degradação do alaranjado de metila na presença dos óxidos sintetizados, ZnO e ZnO com 20 mol% de cobre.....	100
Figura 51. Atividade bactericida, pelo método da difusão com disco, das nanopartículas sintetizadas ZnO, CuO e ZnO com 1 e 10 mol% de Cu, contra (a) <i>Staphylococcus aureus</i> e (b) <i>Bacillus subtilis</i>	101
Figura 52. Parede celular das bactérias (a) gram-positivas e (b) gram-negativas.....	102
Figura 53. Gráfico representativo do crescimento de <i>Leishmania</i> na ausência e presença de 14 mg de CuO ao longo de 10 dias.....	105
Figura 54. Gráfico da inibição do crescimento dos parasitas <i>Leishmania</i> (%) em função da concentração de CuO (mg/mL) no terceiro dia de crescimento	106

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Visão geral das propriedades e possíveis aplicações, a partir da dopagem de óxido de zinco com cobre e combinação com óxido de cobre, por diversos métodos de síntese, reportados na literatura	41
Tabela 2. Tamanho médio dos cristalitos nas amostras puras e mistas de óxido de zinco e cobre, calculadas pela equação de Scherrer, a partir dos difratogramas de raios-X.....	77
Tabela 3. Resistividade do óxido de zinco, óxido de zinco com 1 mol% de cobre e óxido de cobre nanoestruturados a temperatura ambiente	87
Tabela 4. Constante de velocidade da reação da solução de azul de metileno pura e com os diferentes fotocatalisadores	95
Tabela 5. Constante de velocidade da reação da solução de azul de metileno na presença de ZnO e ZnO com 20 mol% de Cu em experimentos individuais e com a retirada de alíquotas durante o experimento	97
Tabela 6. Constante de velocidade da reação da solução de azul de metileno na presença da mistura física 90% de ZnO e 10% de CuO, e de ZnO com 10 mol% de cobre.....	98
Tabela 7. Constante de velocidade da reação da solução de alaranjado de metila pura e com os fotocatalisadores.....	100
Tabela 8. Halos de inibição de bactérias/fungo testados com diferentes óxidos nanoestruturados (mm). A amostra de óxido tem 6 mm no disco de ágar	101
Tabela 9. Concentração Inibitória Mínima (MIC) e da Concentração Bactericida Mínima (MBC) das bactérias <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Bacillus subtilis</i> com os óxidos nanoestruturados de ZnO, CuO, ZnO com 1 e 10 mol% de cobre	104

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ADN	Ácido desoxirribonucleico
LED	Do inglês – Light-Emitting Diode (diodo emissor de luz)
CMC	Concentração micelar crítica
GPL	Gás liquefeito de petróleo
ρ	Resistividade
T_{amb}	Temperatura ambiente
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadora Fourier
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
P_0	Radiação incidente
P	Radiação transmitida
E	Energia
h	Constante de Plank ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s)
ν	Frequência
c	Concentração
T	Transmitância
A	Absorbância
R	Reflectância
E_g	Energia de banda <i>gap</i>
K_a	Constante de absorção
S	Constante de dispersão
F(R)	Função Kubelka-Munk
NIR	Infravermelho próximo
DRX	Difração de raio-X
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
B.E.T.	De Brunauer, Emmet e Teller (medida da área superficial total)
σ	Condutividade
ϵ	Constante dielétrica
tan δ	Perda dielétrica
MB	Do inglês – methylene blue (azul de metileno)
MO	Do inglês – methyl Orange (alaranjado de metila)
PVP	Polivinilpirrolidona

HMTA	Hexametilenotetramina
MIC	Concentração inibitória mínima
MBC	Concentração inibitória bactericida
UFC	Unidades formadoras de colônia
LTA	<i>Leishmania tegumentar americana</i>
IR	Infravermelho
PVA	Poli (álcool vinílico)
ZnO ou Zn100	Óxido de zinco puro
Zn99Cu1	Óxido misto de zinco (99 mol%) e cobre (1 mol%)
CuO ou Cu100	Óxido de cobre puro
B	Susceptância
G	Condutância
AMH	Ágar Muller Hington
Zn90Cu10	Óxido misto de zinco (90 mol%) e cobre (10 mol%)
Zn80Cu20	Óxido misto de zinco (80 mol%) e cobre (20 mol%)
Zn70Cu30	Óxido misto de zinco (70 mol%) e cobre (30 mol%)
Zn60Cu40	Óxido misto de zinco (60 mol%) e cobre (40 mol%)
Zn50Cu50	Óxido misto de zinco (50 mol%) e cobre (50 mol%)
Zn40Cu60	Óxido misto de zinco (40 mol%) e cobre (60 mol%)
Zn30Cu70	Óxido misto de zinco (30 mol%) e cobre (70 mol%)
Zn20Cu80	Óxido misto de zinco (20 mol%) e cobre (80 mol%)
Zn10Cu90	Óxido misto de zinco (10 mol%) e cobre (90 mol%)
A₀	Absorbância inicial
CLSI	Clinical Laboratory Standards Institute

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Nanotecnologia	21
2.2 Semicondutores	23
2.2.1 Junção <i>p-n</i>	27
2.3 Métodos de síntese de óxidos nanoestruturados	28
2.3.1 Moagem em Moinho de bolas	28
2.3.2 Hidrotérmico	28
2.3.3 Co-precipitação	29
2.3.4 Microemulsão	29
2.3.5 Sonoquímico	30
2.3.6 Combustão	31
2.3.7 Método Pechini	32
2.3.8 Sol-gel	32
2.4 Óxidos nanoestruturados	34
2.4.1 Óxido de zinco	34
2.4.2 Óxido de cobre	37
2.4.3 Óxido de zinco – cobre	39
2.5 Técnicas Instrumentais	41
2.5.1 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)	41
2.5.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman	43
2.5.3 Espectroscopia UV-Vis com esfera integradora	44
2.5.3.1 Energia de Banda <i>gap</i> (E_g)	46
2.5.4 Difração de Raios-X (DRX) e Determinação de Estruturas Cristalinas	48
2.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	50
2.5.6 Medida da Área Superficial Específica Total (B.E.T.)	51
2.5.7. Medidas Elétricas	52
2.6 Aplicações de nanomateriais	55
2.6.1 Degradação fotocatalítica	55
2.6.2 Atividade bactericida / bacteriostática	57
2.6.3 Atividade leishmanicida	60

3. OBJETIVOS	63
4. PARTE EXPERIMENTAL	64
4.1 Síntese dos óxidos nanoestruturados	64
4.1.1 Materiais e reagentes	64
4.1.2 Equipamentos	64
4.1.3 Procedimento	64
4.2 Caracterização dos óxidos nanoestruturados	65
4.2.1 Materiais e reagentes	65
4.2.2 Equipamentos	65
4.2.3 Procedimento	66
4.2.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	66
4.2.3.2 Difração de Raios-X (DRX)	66
4.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	66
4.2.3.4 Espectroscopia UV-Vis utilizando esfera integradora	66
4.2.3.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman	67
4.2.3.6 Medidas Elétricas	67
4.2.3.7 Medida da Área Superficial Específica Total	68
4.3 Aplicação dos óxidos nanoestruturados	68
4.3.1 Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno (MB) e alaranjado de metila (MO)	68
4.3.1.1 Materiais e reagentes	68
4.3.1.2 Equipamentos	68
4.3.1.3 Procedimento	68
4.3.2 Atividade bactericida dos óxidos nanoestruturados	70
4.3.2.1 Materiais e reagentes	70
4.3.2.2 Equipamentos	70
4.3.2.3 Procedimento	70
4.3.3 Atividade leishmanicida do CuO nanoestruturado	71
4.3.3.1 Materiais e reagentes	71
4.3.3.2 Equipamentos	72
4.3.3.3 Procedimento	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1 Caracterização dos óxidos nanoestruturados	73
5.2 Potenciais aplicações	92

5.2.1 Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno e alaranjado de metila	92
5.2.2 Atividade bactericida dos óxidos nanoestruturados	100
5.2.3 Atividade leishmanicida do CuO nanoestruturado	104
6. CONCLUSÕES	107
7. REFERÊNCIAS	108

1. INTRODUÇÃO

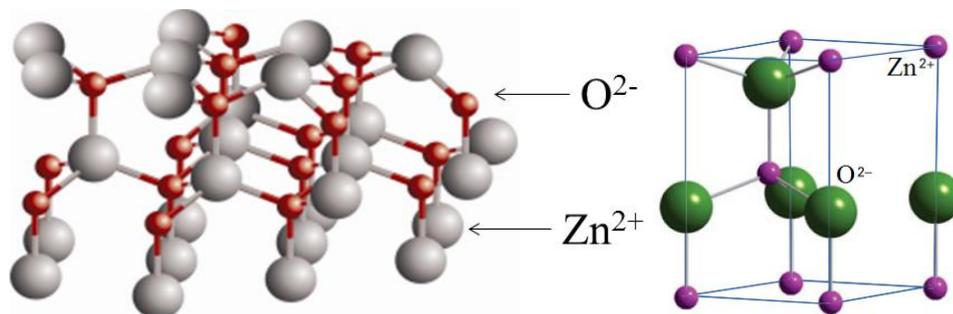
A nanotecnologia é um termo que se refere a materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades físicas, químicas e/ou biológicas significativamente novas e/ou modificadas devido ao tamanho nanométrico, que compreende a faixa de 0,1 a 100 nm. O desenvolvimento de nanomateriais atrai o interesse de inúmeros grupos de pesquisa em todo o mundo, uma vez que o controle das características de tamanho pode modificar as propriedades destes materiais e as funções dos dispositivos, contribuindo para avanços tecnológicos e econômicos. Os estudos sobre nanotecnologia se intensificaram a partir do século 20, compreendendo ampla e diversificada área de pesquisa e desenvolvimento, pois se baseia em muitos tipos de materiais, polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais (DURÁN; MATTOSO; DE MORAIS, 2006) e diferentes áreas (química, biologia, física, engenharia, medicina, entre outras) que trabalham em conjunto para compreender as propriedades específicas da matéria em nanoescala e contribuir para o conhecimento científico na elaboração de dispositivos médicos, materiais mais resistentes, transistores mais eficientes, etc (BATTARD, 2012).

Os materiais semicondutores são muito utilizados e estudados devido às suas características elétricas intermediárias entre os condutores e os isolantes, sensíveis à presença de pequenas concentrações de átomos de impurezas que alteram suas propriedades elétricas e ópticas. Dessa forma, a inovação dos semicondutores tornou possível o advento dos circuitos integrados que revolucionaram a eletrônica e as indústrias de computadores (CALLISTER, 2002). Os semicondutores apresentam relevância em diversos setores fundamentais, como ciência da computação, tecnologia de circuitos integrados, no campo de microscopia eletrônica e em nanotecnologia (MAZZEO, 2011).

Dentre os semicondutores de óxidos metálicos mais investigados nos últimos anos, o ZnO é um dos mais importantes devido às suas características únicas. Trata-se de um semicondutor do tipo *n*, estrutura wurtzita (Figura 1), com ampla energia de banda *gap* de 3,37 eV e energia de excitação de 60 meV (SHI *et al.*, 2013; SUN *et al.*, 2013). Além disso, tem estabilidade química e térmica, baixo custo (KANADE *et al.*, 2007) e não polui o ambiente quando comparado a outros óxidos metálicos (APPLEROT *et al.*, 2009). Devido a essas propriedades têm recebido bastante atenção em diversas aplicações, como em diodos emissores de luz, transistores, catalisadores, células solares, sensores, bem como, em atividade bactericida e fotocatalítica (ADHYAPAK *et al.*, 2013; BI *et al.*, 2013;

GARCÍA-TRENCO *et al.*, 2013; KIM *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2013; LIANG *et al.*, 2013; LORENZ *et al.*, 2013; MORTEZAALI *et al.*, 2014; MOTAUNG *et al.*, 2013; PEARTON *et al.*, 2014; RAMANI *et al.*, 2013; REKHA *et al.*, 2010). Visando melhorar as propriedades do ZnO para satisfazer os requisitos de aplicações, modificações estruturais induzidas por íons metálicos dopados e/ou combinação com outros óxidos tem sido geralmente utilizadas (ALI *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2013; REZAPOUR *et al.*, 2014). A dopagem com diversos metais e/ou segregação de fase com outros óxidos metálicos mostra mudanças nas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas destes materiais. Trabalhos relatam a influência da dopagem de cobre na estrutura do ZnO e de fase secundária constituída de CuO podem agregar propriedades ópticas e elétricas devido as modificações estruturais (JONGNAVAKIT *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2011; SATHISHKUMAR *et al.*, 2011; SHI *et al.*, 2012; SINGHAL *et al.*, 2012; VIDYASAGAR *et al.*, 2011; XIA *et al.*, 2014).

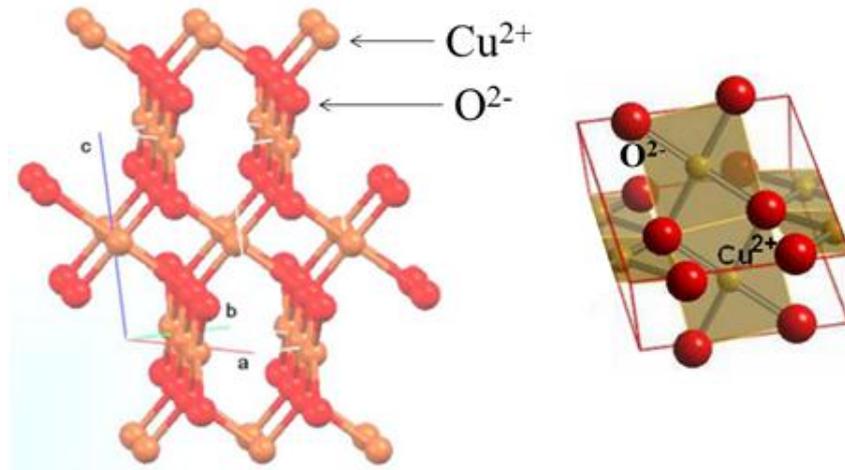
Figura 1. Estrutura wurtzita do óxido de zinco (ZnO).



Fonte: LIMA (2012, p. 15), SHRIVER (2008, p. 109).

O CuO é um semicondutor do tipo *p* com uma estrutura monoclínica (Figura 2), também apresenta propriedades interessantes, com estreita banda *gap* entre 1,2 e 1,5 eV (SONIA *et al.*, 2014). Nos últimos anos recebe muita atenção devido ao potencial promissor para aplicação como agente bactericida, catalisador heterogêneo, dispositivos eletrônicos, células solares, sensores de gás, meios de armazenamento magnético, materiais para eletrodos de íon-lítio e fotocatalisador, devido as suas propriedades fotoquímicas e fotocondutivas (FARBOD *et al.*, 2014; HABIBI *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2013; PANDIYARAJAN *et al.*, 2013; STEINHAEUER *et al.*, 2012; SURAMWAR *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2013). O óxido de cobre tem apresentado capacitância diferenciada, além de apresentar outras vantagens como ser barato, não tóxico, abundante, facilmente produzido e armazenado (HASSAN *et al.*, 2012).

Figura 2. Estrutura monoclínica do óxido de cobre (CuO).



Fonte: GONÇALVES (2008, p. 10).

De acordo com a literatura, quando um óxido metálico semiconductor do tipo *n* é integrado com um semiconductor do tipo *p*, uma junção *p-n* é formada, e esses materiais apresentam propriedades diferenciadas e podem ser úteis para novas aplicações em ciência dos materiais, por exemplo, em diodos emissores de luz e transistores (GAJENDIRAN; RAJENDRAN, 2014; NAGARAJU; HWAN KO; SU YU, 2014).

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais, ópticas e elétricas do óxido de zinco, óxido de cobre e óxidos mistos de zinco e cobre nanoestruturados em diferentes concentrações, sintetizados por um método sol-gel modificado, que apresenta a vantagem de utilizar água como solvente (FERNANDES *et al.*, 2009; FERNANDES *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2013). As amostras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformadora de Fourier (FTIR), espectroscopia UV-Vis com esfera integradora, espectroscopia de espalhamento Raman, difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e medidas elétricas (resistividade, constante dielétrica e perda dielétrica). A eficiência fotocatalítica de alguns desses óxidos foi estudada na degradação do corante azul de metileno e alaranjado de metila sob irradiação com lâmpada de Hg comercial (125 W) que emite radiação na região do visível. Também se investigou a atividade bactericida para algumas amostras e a propriedade leishmanicida do CuO.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nanotecnologia

A nanotecnologia é um conjunto de procedimentos para a manipulação da matéria, na escala de comprimento entre 0,1 e 100 nm, para criar novas funcionalidades que somente são possíveis nessa escala.

A ciência da nanotecnologia começou a tomar forma na última metade do século XX, no entanto, sua versão original aparece na natureza. Os organismos desenvolveram a habilidade de manipular luz e matéria numa escala atômica para produzir componentes que executam funções específicas para o armazenamento de informação, reprodução e movimento. O ácido desoxirribonucleico (DNA), por exemplo, armazena informação como uma sequência de pares de bases espaçadas em aproximadamente 0,3 nm. Na fotossíntese são empregadas nanoestruturas para absorver luz, separar carga elétrica, transferir prótons e converter energia solar em energia química. Os seres humanos praticam a nanotecnologia há séculos, embora como arte, o ouro e a prata têm sido usados para produzir vidros, onde os átomos metálicos formam nanopartículas, antigamente chamadas de “partículas coloidais”, com propriedades ópticas que dependem muito do seu tamanho. As nanopartículas fotossensíveis das emulsões de haleto de prata usadas em fotografia e os grãos nanométricos de carbono usados nas tintas de impressão e como carga de reforço nos pneus também são exemplos tradicionais de nanotecnologia (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Richard Feynman (Figura 3 (a)), físico americano, introduziu os primeiros conceitos de nanotecnologia em 1959. Em uma palestra intitulada “Há muito espaço lá embaixo”, o cientista propôs a possível manipulação de átomos quando sugeriu escrever a enciclopédia britânica na cabeça de um alfinete (QUANDT; OZDOGAN, 2010). Porém, apenas em 1974 com o pesquisador da Universidade de Tóquio, Norio Taniguchi (Figura 3 (b)), surgiu o termo usado para denominar essa ciência em nanoescala, pela distinção entre a engenharia micrométrica e o novo campo que começava a se desenvolver (TANIGUCHI, 1983). Um grande avanço em direção a nanotecnologia aconteceu quando Gerd Binnig e Heinrich Rohrer (Figura 3 (c)) desenvolveram o microscópio de tunelamento por varredura, e mais tarde, foi possível arranjar os átomos em uma superfície escrevendo palavras, demonstrando a possibilidade de manipular e caracterizar estruturas em nanoescala (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Figura 3. (a) Richard Feynman, considerado criador das primeiras idéias em nanotecnologia e ganhador do prêmio Nobel de Física em 1965; (b) Norio Taniguchi, denominou o termo “nanotecnologia” para processos controlados na escala nanométrica; (c) Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, inventores do microscópio de tunelamento por varredura, que possibilitou maior desenvolvimento em nanotecnologia.



Fonte: Disponíveis em www.atomicarchive.com/Bios/FeynmanPhoto.shtml,
friendlyscienceguy.blogspot.com.br/2013/05/nanotechnology-industry-of-very-small.html,
www.flickr.com/photos/ibm_media/5729877195 (acessado em 01/01/2014).

Os estudos envolvendo nanotecnologia tornaram-se multidisciplinar e envolvem diferentes abordagens devido às características diferenciadas dos materiais nanométricos, quando comparados com materiais macroscópicos.

Efeitos de superfície e confinamento quântico são responsáveis pelas alterações das propriedades desses materiais. Para uma melhor compreensão desses efeitos, o efeito de superfície relaciona-se à elevada razão área/volume dos nanomateriais, em que uma mesma massa de material tem maior área superficial quanto menor o seu volume. O confinamento quântico se deve ao aprisionamento de elétrons e buracos em pequenas regiões que podem ajustar a separação energética entre as bandas, para semicondutores a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução torna-se maior em nanoescala, considerando que as transições eletrônicas entre as bandas controlam a propriedade de luminescência desses materiais, é possível ajustar as luminescências modificando os tamanhos. Além disso, os níveis de energia quantizados não possuem momento linear global, são ondas estacionárias, como consequência, a possibilidade de transição entre dois estados é alta (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Pode-se falar em uma revolução industrial causada pelas mudanças significativas proporcionadas pelos nanomateriais em diversas áreas de âmbito global, como no campo

científico industrial e agrícola. Novos materiais inovadores para a medicina, farmácia e informática vem sendo desenvolvidos em produção industrial representando um benefício econômico significativo para a sociedade (YAO *et al.*, 2013).

Embora, na atualidade, muitas pesquisas envolvam o uso dos nanomateriais, ainda há muito para se estudar sobre o comportamento decorrente do tamanho reduzido. As interações entre nanomateriais com células, animais, seres humanos e meio ambiente são complexas, e as propriedades físicas, químicas e biológicas precisam ser pesquisadas com mais detalhes para avaliar os possíveis danos causados por essa interação. Sabe-se que, a toxicidade dos nanomaterias foi confirmada, materiais que em tamanho macrométrico não são prejudiciais podem representar riscos em nanoescala, pois são mais susceptíveis a reagir com células e componentes biológicos no organismo, aumentando as chances de respostas inflamatórias e imunológicas. Quanto ao meio ambiente, o tamanho reduzido facilita a difusão e transporte na atmosfera, em águas e solos causando poluição, conseqüentemente, o tratamento desses resíduos é dificultado. Sendo assim, apesar das inúmeras aplicações e dos grandes benefícios que a nanotecnologia pode proporcionar, o impacto sobre o meio ambiente e a saúde humana ainda precisa ser investigado para promover maior desenvolvimento (ADAMS; BARBANTE, 2013).

2.2 Semicondutores

Dentre os materiais nanoestruturados, os semicondutores apresentam características interessantes com grande potencial tecnológico para produção de novos dispositivos. As propriedades estruturais, ópticas e elétricas desses materiais podem ser modificadas e controladas pela introdução de determinadas quantidades de impurezas.

Os semicondutores têm como propriedade física característica o aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura. As condutividades típicas dos semicondutores a temperatura ambiente são intermediárias entre os condutores e isolantes, isso se deve ao tamanho da separação energética entre a banda de valência e a banda de condução.

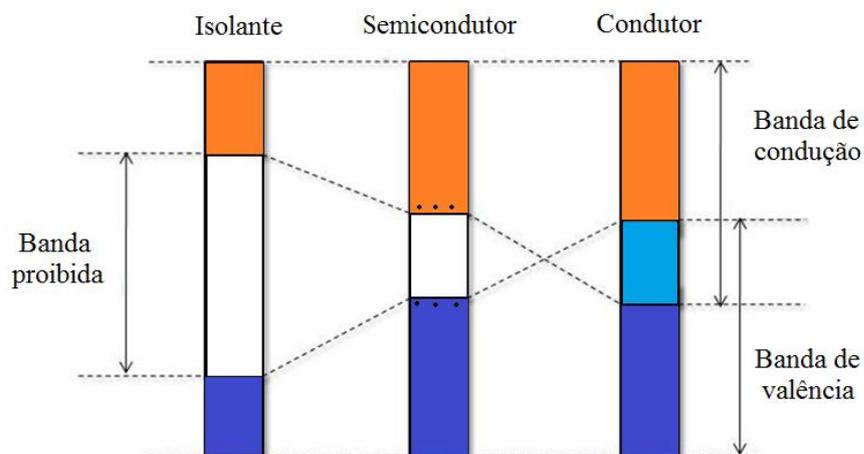
Os sólidos são formados por arranjos ordenados de átomos constituindo uma rede cristalina. A sobreposição de orbitais atômicos dá origem a bandas de níveis de energia distintas, sendo que dependem da diferença de energia entre os orbitais dos átomos e da força de interação entre eles no sólido. Quando átomos são aproximados, seus elétrons e núcleos se repelem e o espaçamento entre os níveis de energia dos átomos combinados é diminuído

formando a banda de energia eletrônica, onde os orbitais ligantes formam a banda de valência e, os antiligantes, a banda de condução. O intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução é chamado de banda proibida, não ocupada por elétrons. A banda proibida, ou seja, o espaçamento entre bandas caracteriza um material como isolante, condutor e semicondutor. A Figura 4 ilustra a estrutura de bandas para esses materiais. Em um semicondutor a distância entre o nível mais alto da última camada ocupada por elétrons (banda de valência) e o nível mais baixo da primeira banda desocupada (banda de condução) é muito menor que dos isolantes, e maior que dos condutores.

Os elétrons da banda de valência, quando recebem energia suficiente, passam para a banda de condução, e geram corrente elétrica sob um campo elétrico. Nos isolantes a separação energética entre níveis é bastante alargada, o que dificulta a passagem de elétrons da banda de valência para a de condução e, conseqüentemente, reflete na baixa condutividade. Enquanto que nos materiais condutores, ocorre uma sobreposição entre a banda de valência e a banda de condução e os elétrons podem “circular livremente”, conduzindo corrente elétrica. Como nos semicondutores o espaçamento é intermediário, somente alguns elétrons passam da banda de valência para a banda de condução.

Considerando a transferência de elétrons entre bandas, a energia necessária para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução é denominada energia de banda *gap* (E_g) e para os semicondutores não apresenta valores muito elevados.

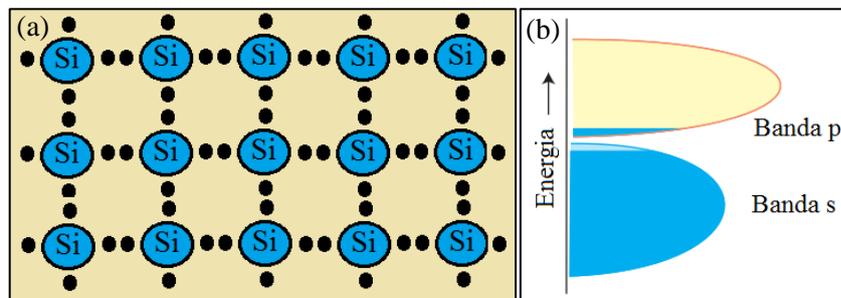
Figura 4. Estrutura de bandas, nível de Fermi, de um material isolante, semicondutor e condutor.



Fonte: LIMA (2012, p. 21)

Os semicondutores são intrínsecos quando encontrados em estado natural, cujo comportamento elétrico é baseado na estrutura eletrônica do metal puro. Por exemplo, os semicondutores formados por elementos do grupo IV da tabela periódica Ge e Si (Figura 5 (a)) e por elementos do grupo III e V, GaAs e InSb. Em um semicondutor intrínseco, a separação energética entre bandas é tão pequena que a excitação faz alguns elétrons passarem para a banda de condução vazia (Figura 5 (b)). A ocupação da banda de condução produz vacâncias positivas devido à ausência dos elétrons transferidos, e os elétrons remanescentes podem se movimentar no semicondutor, fazendo do sólido um condutor.

Figura 5. (a) Representação de um semicondutor intrínseco (b) Estrutura de bandas de um semicondutor intrínseco.



Fonte: SHRIVER (2008, p. 128)

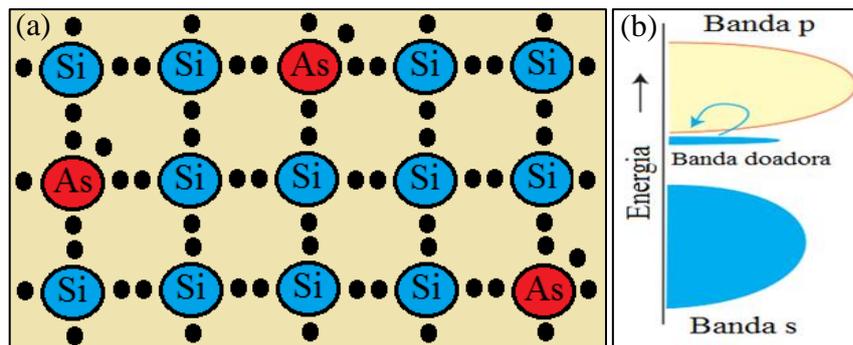
Outro tipo de semicondutor são os extrínsecos, apresentam impurezas adicionadas intencionalmente em sua estrutura. São necessários baixos níveis de concentração de impurezas, cerca de um átomo introduzido para 10^9 do material hospedeiro. O número de transportadores de elétrons pode ser alterado na estrutura do semicondutor pela introdução de átomos com um número maior ou menor de elétrons na camada de valência por um processo chamado de dopagem. O limite da concentração na dopagem é dependente da estrutura do material.

Um semicondutor é considerado do tipo *n* quando a dopagem acontece com um átomo de um elemento com mais elétrons de valência do que o elemento do material hospedeiro. Neste caso, um elétron adicional ficará disponível para cada átomo de dopante que é inserido, aumentando o número de transportadores de elétrons. É o caso da introdução de átomos de arsênio ($[Ar] 4s^2 4p^3$) em um cristal de silício ($[Ne] 4s^2 4p^2$) (Figura 6 (a)), um elétron fica disponível para cada átomo de dopante que é substituído no material. Se os átomos doadores estiverem afastados uns dos outros, os seus elétrons estarão localizados e a banda doadora será muito estreita (Figura 6 (b)). Além disso, os níveis de energia dos átomos estranhos tem

uma energia maior do que a dos elétrons de valência da estrutura hospedeira e a banda ocupada do dopante fica próxima da banda de condução. A excitação térmica provoca transferência de um elétron do átomo dopante para os orbitais vazios de um átomo da estrutura hospedeira vizinha e pode migrar através da estrutura pela sobreposição de bandas.

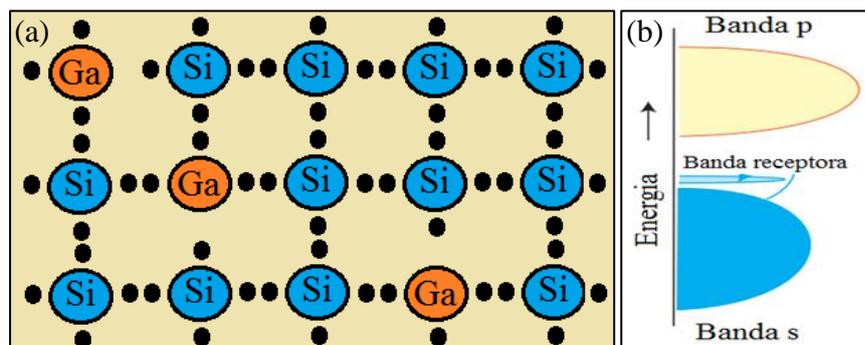
Nos semicondutores do tipo *p*, a dopagem acontece com átomos de um elemento com menos elétrons de valência, que introduz buracos positivos no sólido, reduzindo o número de transportadores de elétrons. Quando se dopa o silício ($[\text{Ne}] 4s^2 4p^2$) com átomos de gálio ($[\text{Ar}] 4s^2 4p^1$) tem-se um semicondutor do tipo *p* (Figura 7 (a)). Os átomos dopantes formam uma banda receptora muito estreita e vazia, com o aumento da temperatura essa banda pode receber elétrons excitados, formando buracos na estrutura hospedeira que permite que os elétrons remanescentes se tornem móveis (Figura 7 (b)) (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2009; SHRIVER; ATKINKS, 2008).

Figura 6. (a) Representação de um semicondutor extrínseco tipo *n* (b) Estrutura de bandas de um semicondutor extrínseco tipo *n*.



Fonte: SHRIVER (2008, p. 128)

Figura 7. (a) Representação de um semicondutor extrínseco tipo *p* (b) Estrutura de bandas de um semicondutor extrínseco tipo *p*.



Fonte: SHRIVER (2008, p. 128)

2.2.1 Junção $p-n$

A pesquisa de novas estruturas com alto desempenho utilizando junções $p-n$ ainda é um desafio para o desenvolvimento da ciência (XIAO *et al.*, 2014). Quando um semiconductor do tipo n entra em contato com um semiconductor do tipo p suas propriedades são diferenciadas e podem ser úteis para novas aplicações desses materiais, como por exemplo, diodos retificadores, diodos emissores de luz e transistores (GAJENDIRAN; RAJENDRAN, 2014).

A junção $p-n$ pode ser definida como um cristal semiconductor que foi dopado em uma região com uma impureza doadora e em uma região vizinha com uma impureza aceitadora. As transições de elétrons de uma região para outra são abruptas e ocorrem em um único plano, os elétrons do semiconductor n que estão próximos da junção tendem a se difundir para o semiconductor p , onde existem poucos elétrons. De modo semelhante, as vacâncias do semiconductor p que estão próximas da junção tendem a atravessá-la e ir para o semiconductor n de poucas vacâncias que desencadeia um processo de difusão de elétrons.

Praticamente todos dispositivos eletrônicos apresentam junções $p-n$. Por exemplo, diodos retificadores que transformam tensão alternada em tensão contínua, necessários para a conversão de energia da rede elétrica para aparelhos eletrônicos; diodos emissores de luz responsáveis por mostradores digitais, raios invisíveis de luz infravermelha que controlam elevadores e o funcionamento de controles remotos em televisões; fotodiodos que são capazes de detectar os sinais do LED, amplificar e transformar em sinais elétricos para cumprir as funções requisitadas; além de lasers utilizados em aparelhos de CD e DVD. Outra aplicação importante é em transistores, formados por três terminais de junções $n-p-n$ ou $p-n-p$, usados para amplificar sinais e responsáveis por grande parte de um chip nos circuitos integrados (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2009; KIM *et al.*, 2012; KONG *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2014). Além disso, as junções $p-n$ têm mostrado melhorias na eficiência fotocatalítica em relação aos semicondutores individuais. Os elétrons passam do semiconductor n para o semiconductor p e ocorre redução da recombinação elétrons-vacâncias, maior número de elétrons são transferidos da banda de valência para a banda de condução (WANG *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2014).

2.3 Métodos de síntese de óxidos nanoestruturados

Muitos métodos de preparação são reportados na literatura (DE LIMA; SERRA, 2013; DERMENCI *et al.*, 2014; GHANIZADEH *et al.*, 2014; GHEISARI; SHAHRIARI; JAVADPOUR, 2013; HATAT-FRAILE *et al.*, 2013; KHORSAND *et al.*, 2013; KOSEOGLU, 2014; LIM *et al.*, 2013; MOHANTA *et al.*, 2014; RAJA; RAMESH; GEETHA, 2014) para o aprimoramento do desempenho dos nanomateriais, pois as condições experimentais influenciam em suas propriedades, como tamanho de partículas, cristalinidade, morfologia, área superficial e porosidade. Os métodos físicos se baseiam na manipulação do material em escala macro, onde as partículas são “quebradas” até chegar a tamanho nanométrico, como exemplo, a moagem em moinho de bolas. Os métodos químicos proporcionam maior controle sobre o processo, precursores moleculares ou atômicos sofrem reações químicas para obtenção das nanopartículas, dentre os quais estão o hidrotermal, coprecipitação, microemulsão, sonoquímico, combustão, método Pechini, sol-gel, e outros.

Esses métodos são utilizados para a síntese de nanopartículas de óxidos dopados e não dopados e serão descritas brevemente a seguir.

2.3.1. Moagem em Moinho de bolas

No método de moagem em moinho de bolas, o material a ser processado sofre colisões de alta energia com esferas metálicas que são agitadas violentamente dentro do moinho. O atrito resultante pode promover a reação de fase entre os reagentes sólidos e quebrar as partículas em tamanho muito menor. Esse método pode facilmente reduzir o tamanho de partícula a escala nanométrica e o limite de dopagem do metal pode ser grande em baixa temperatura. Trata-se de um método prático e de baixo custo, normalmente os materiais obtidos são não-cristalinos ou pouco cristalinos (AMIRKHANLOU; KETABCHI; PARVIN, 2012; SUWANBOON *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2012).

2.3.2. Hidrotérmico

A síntese hidrotérmica é um método em solução promissor na síntese de nanopartículas, atrai a atenção dos cientistas pela simplicidade operacional, baixo custo, alta

eficiência, e pode ser considerada ambientalmente segura para produção em larga escala. A reação heterogênea, geralmente, em autoclave na presença de água à pressão e temperatura elevada, tem o processo cinético das reações de hidrólise e desidratação dos sais metálicos acelerados pela água, e a grande mobilidade dos reagentes à alta temperatura garante rapidez e uniformidade na formação dos precipitados (saturações são comuns devido à baixa solubilidade dos hidróxidos e óxidos metálicos). No entanto, é difícil controlar a nucleação e o crescimento dos cristais que acontece simultaneamente e reflete na morfologia do material. Para obter nanopartículas cristalinas e de distribuição de tamanho pequeno é necessário o controle da pressão, temperatura, tempo de reação e quantidade dos precursores (IPEKSAÇ; KAYA, 2013; MOULAHI; SEDIRI, 2014; WEN *et al.*, 2014).

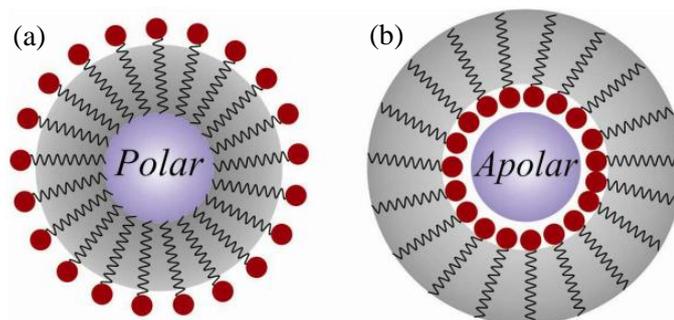
2.3.3. Co-precipitação

Na química, co-precipitação refere-se ao fenômeno pelo qual a precipitação resulta no cátion de interesse contaminado com outros cátions indesejáveis. Para o método de síntese, o termo co-precipitação representa precipitação simultânea, onde o sal inorgânico da mistura precursora em solução tem os cátions precipitados juntos através da adição de hidróxido. Em seguida, o precipitado é filtrado e seco em estufa ou forno, algumas vezes calcinado. Esse processo oferece vantagens como temperatura de reação baixa, reatividade alta, grau de solubilidade alto, controle do tamanho, homogeneidade química, não ocorre aglomeração, além de barato. Por esse método são preparadas nanopartículas com propriedades magnéticas (ATI *et al.*, 2014; GORDANI; GHASEMI; SAIDI, 2014; MUTHUKUMARAN; GOPALAKRISHMAN, 2012; SALEH; DJAJA; PRAKOSO, 2013; YU *et al.*, 2012). As condições do processo influenciam as características do produto, a concentração de espécies precipitantes, a nucleação e o crescimento dos precipitados definem o tamanho de partícula, o pH e os precipitantes regulam a morfologia e a calcinação se relaciona a cristalinidade (RAMANUJAM *et al.*, 2014). Além disso, outras variáveis devem ser monitoradas para síntese de materiais com boa reprodutibilidade e propriedades interessantes, como ordem de adição dos reagentes, temperatura de precipitação, velocidade de agitação e presença de impurezas.

2.3.4. Microemulsão

O método de microemulsão tem sido utilizado para sintetizar nanopartículas com tamanho e morfologia específica. A grande vantagem deste método é a capacidade de controlar o tamanho, a morfologia, sintetizar partículas homogêneas e monodispersas. A microemulsão pode ser de fase normal com óleo disperso em água e de fase reversa, quando água é dispersa em óleo (Figura 8). Na microemulsão, um surfactante, um co-surfactante, um solvente orgânico e água são misturados em proporção adequada para formar uma solução transparente. As moléculas de surfactante formam um filme interfacial separando a fase aquosa (polar) da fase de óleo (apolar), esse filme tem baixa tensão superficial e a adição do co-surfactante reduz ainda mais a tensão superficial, portanto, ocorre diminuição da energia interfacial livre favorecendo a formação de uma microemulsão estável. A quantidade de surfactante deve ser acima da concentração micelar crítica (CMC) e forma micelas de 1 a 100 nm de diâmetro. A formação e estabilidade da microemulsão podem ser afetadas por vários fatores, como a natureza e massa molecular do surfactante, concentração e comprimento da cadeia do solvente, salinidade e temperatura. A literatura relata adaptação deste método para reduzir o uso de solvente, considerando uma escala industrial (CHATTERJEE; MISHRA, 2013; LUWANG, 2014; MA; WU, 2013; TAVASOLI *et al.*, 2014).

Figura 8. Estrutura geral de uma micela (a) normal e (b) e reversa.



Fonte: LIMA (2012, p. 26)

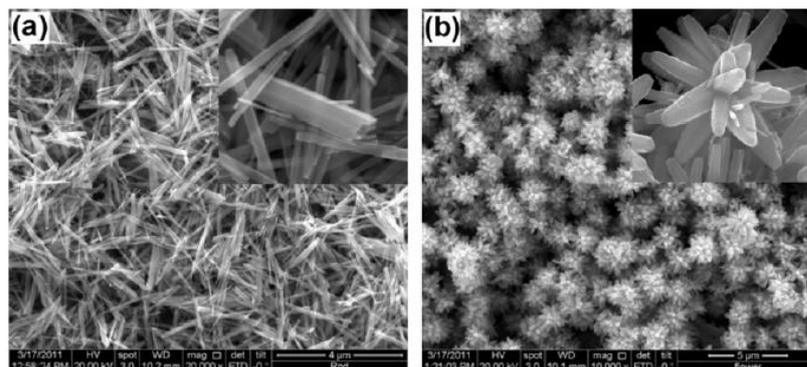
2.3.5. Sonoquímico

Entre as técnicas de síntese de nanomateriais, o método sonoquímico tem sido bastante empregado devido às condições amenas, como baixa temperatura, tempo de reação curto, e principalmente, por ser viável ambientalmente sem a adição de solventes e produtos químicos

tóxicos. As nanopartículas obtidas por esse processo apresentam formas, tamanhos e estruturas variadas, e alta pureza. Quando as ondas de ultrassom (20 kHz – 10 MHz) são aplicadas nas soluções fornecem alta energia, as moléculas vibram e as reações químicas acontecem por um processo de cavitação acústica, onde ocorre nucleação de bolhas, crescimento por difusão de átomos do soluto dentro das bolhas e colapso implosivo dessas bolhas no líquido. Durante o colapso (menos de 1 ns), a temperatura (5000 a 25000 K), a taxa de resfriamento (maior que 10^{10} K/s) e a pressão (maior que 20 MPa) são muito elevadas, causando quebra das ligações químicas e formação dos produtos por reações de oxidação, redução, hidrólise, dissolução e decomposição. A alta intensidade de choques pelas ondas de ultrassom previne a aglomeração e o crescimento rápido dos cristais. Para precursores voláteis, reações em fase gasosa são predominantes e as nanopartículas obtidas são não-cristalinas, quando os precursores não são voláteis, o produto obtido pode ser não-cristalino ou cristalino, dependendo da temperatura em torno das bolhas em colapso (SHUI *et al.*, 2013; YAYAPAO *et al.*, 2013; YUVARAJ *et al.*, 2014).

Segundo Khorsand Zak *et al.* (2013), o controle da energia do ultrassom dissipada, variando de 5 a 60 minutos, define a forma do ZnO, como nanobastões e nanoflores, Figura 9, de alta qualidade e pureza, além de uniformes.

Figura 9 – Morfologia do ZnO obtido por Khorsando Zak em (a) nanobastões e (b) nanoflores.



Fonte: KHORSANDO ZAK (2013, p. 397)

2.3.6. Combustão

O método da combustão envolve uma reação redox exotérmica entre um nitrato metálico, agindo como oxidante, e um combustível orgânico como redutor. Esses compostos contêm grupos polares que complexam com os íons metálicos formando um sistema sol sem

precipitação e com a remoção do solvente, tem-se o gel precursor altamente inflamável, produzindo as nanopartículas. A seleção do combustível adequado é muito importante, devendo reagir de maneira não violenta, produzir gases não tóxicos e atuar como material quelante dos cátions metálicos, normalmente é usado ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), carbohidrazida (CH_6N_4O), uréia (CH_4N_2O) ou glicina ($C_2H_5NO_3$) (AHMAD *et al.*, 2013; NAVEEN *et al.*, 2013; SIDDHESWARAN *et al.*, 2013; SIVASANKARI *et al.*, 2014; TARWAL *et al.*, 2011).

Esse método é prático, rápido e econômico, não requer fornos de alta temperatura e procedimentos complicados, podendo ser usado na preparação de todos os tipos de óxidos. O produto obtido tende a ter boa cristalinidade, tamanho de cristalito pequeno, morfologia mesoporosa e elevada área superficial (CAI *et al.*, 2013). No entanto, a reação libera gases que podem gerar prejuízos ambientais, em casos de grande escala.

2.3.7. Método Pechini

Esta técnica foi desenvolvida originalmente para obtenção de óxidos metálicos para serem aplicados em capacitores, tais como titanatos (JANG *et al.*, 1967). Atualmente é utilizada para sintetizar óxidos, tais como ZnO.

O método Pechini baseia-se na formação de uma resina polimérica produzida pela reação de poliesterificação entre um quelato de um complexo metálico utilizando um ácido α -hidroxicarboxílico, o ácido cítrico, e um ácido polihidroxílico, como etilenoglicol. No processo, o ácido reage com os quelatos formando ésteres orgânicos e água. A poliesterificação ocorre com o aquecimento à temperatura moderada em solução homogênea, com a evaporação do solvente tem-se uma resina sólida intermediária transparente, que resulta no óxido, quando seca e calcinada. A vantagem do método é que a resina formada compreende cadeias moleculares em que os íons metálicos são distribuídos de maneira uniforme. Também garante boa reprodutibilidade, elevada pureza, alta cristalinidade, controle estequiométrico e de tamanho de partícula a um baixo custo (GALVÃO *et al.*, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2014; SÁNCHEZ *et al.*, 2012; SZCZESZAK; KUBASIEWICZ; LIS, 2013).

2.3.8. Sol-gel

O método sol-gel, também conhecido como deposição de solução química, é amplamente utilizado no campo da ciência de materiais. A expressão sol-gel baseia-se na

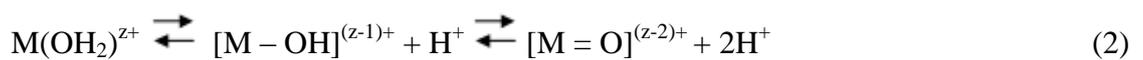
transição de um líquido, sol em solução ou suspensão coloidal, para um sólido, gel coloidal ou polimérico. Os colóides que compõem o sol têm tamanho de partícula entre $1 - 10^3$ nm, o gel pode apresentar dimensões de poros de tamanho nanométrico e micrométrico (OLIVEIRA, 2009).

Precusores moleculares, tais como alcóxidos ou íons hidroxilatos metálicos, em uma solução aquosa homogênea passam por hidrólise, sendo esta a principal reação que conduz a formação dos produtos finais (Figura 10), ocorre polimerização por sucessivas adições de íons, condensação por desidratação, nucleação e crescimento dos cristais. No processo sol-gel geralmente são utilizados sais metálicos em solução aquosa, também é possível via alcóxidos metálicos em solventes orgânicos, no entanto, a solubilidade dos álcoois é limitada (FAN *et al.*, 2013).

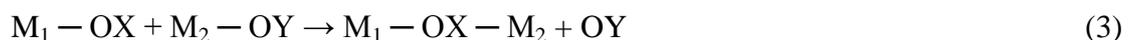
Segundo Morais (2002), quando os precursores, como cátions metálicos M^{z+} , são dissolvidos em água, eles são solvatados por moléculas de água. Ocorre transferência de carga dos orbitais da ligação da água para orbitais vazios dos metais de transição, causando aumento da carga parcial sobre o hidrogênio, dessa forma, a molécula se torna mais ácida.



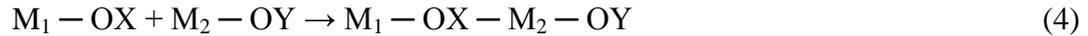
De acordo com a acidez da água e a intensidade da transferência de carga, o equilíbrio é estabelecido, definido como hidrólise.



As reações de condensação podem ocorrer por dois mecanismos nucleofílicos, dependendo do número de coordenação do metal, com um aumento do número de coordenação do oxigênio de 2 para 3. A condensação acontece via substituição nucleofílica quando a coordenação preferencial é satisfeita.



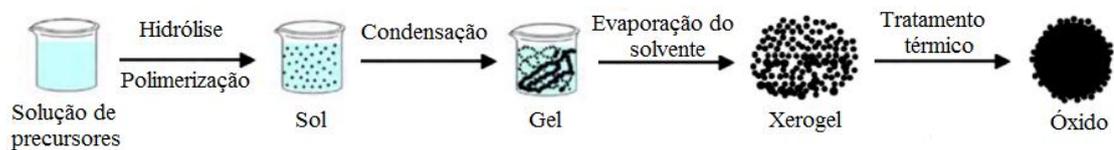
E a condensação por adição acontece quando a coordenação preferencial não é satisfeita, com um grande aumento no número de coordenação de M_2 .



As reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente, sendo que as cinéticas dependem da temperatura e do pH.

O método sol-gel apresenta vantagens, como obtenção de materiais com homogeneidade a nível molecular, controle da estequiometria, temperatura de cristalização amena, baixo custo e fácil reprodutibilidade, embora as etapas de secagem do gel tornem o processo inviável em escala industrial (FANG *et al.*, 2014; GE *et al.*, 2014; LU *et al.*, 2013).

Figura 10. Representação do método sol gel: pó obtido de um sol coloidal transformado em gel.



Fonte: FAN (2013, p. 909)

2.4. Óxidos Nanoestruturados

2.4.1. Óxido de Zinco

A pesquisa relacionada ao ZnO começou na década de 1930 e se intensificou nos últimos anos. O interesse pelo ZnO iniciou-se com o sucesso de dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos baseados em GaN, que tem propriedades semelhantes ao ZnO, e este último ainda apresenta vantagens (FAN *et al.*, 2013).

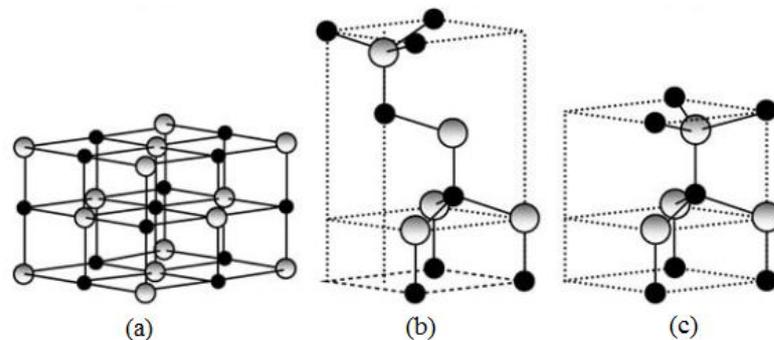
Como já relatado neste trabalho, o ZnO continuou a atrair a atenção dos cientistas devido a ampla energia de banda *gap* (3,37 eV) e alta energia de excitação (60 meV); propriedades químicas, acústicas, ópticas e elétricas interessantes; e principalmente, pela possibilidade de melhorar essas propriedades dependendo do método de síntese e da dopagem e/ou combinação com outros óxidos.

Além disso, o ZnO é um material piezoelétrico, fotocondutivo, com alta transparência e ferromagnético a temperatura ambiente, sendo aplicado em diodos emissores de luz, lasers, fotodetectores, transistores, sensores, nanogeradores e células solares (FAN *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2014). Também é utilizado como estabilizante em alguns tipos de borrachas e plásticos (RASHVAND; RANJBAR;

RASTEGAR, 2011), catalisador em reações químicas (SABBAGHAN; GHALAEI, 2014); e apresenta potencial para dispositivos médicos, biológicos e cosméticos (AHMAD; TRIPATHY; HAHN, 2013; HAFFAD; CICERO; SAMAH, 2011; LEITE-SILVA *et al.*, 2013).

A maioria dos compostos binários do grupo II B e VI A da tabela periódica cristalizam-se em estrutura cúbica do tipo blenda de zinco, ou hexagonal com estrutura do tipo wurtzita, onde cada ânion está rodeado por quatro cátions nos vértices do tetraedro, e vice versa. Esses materiais tem caráter iônico significativo, mas esta coordenação tetraédrica é típica de ligação covalente sp^3 . As estruturas cristalinas possíveis para o óxido de zinco estão ilustradas na Figura 11. A fase termodinamicamente mais estável é a wurtzita a temperatura ambiente, enquanto que a blenda de zinco pode ser estabilizada por crescimento em substratos cúbicos e o sal de rocha pode ser obtido em altas pressões. A estrutura wurtzita é relativamente aberta (grupo de ponto C_{6v}^4 e grupo espacial $P6_3mc$), o que facilita a incorporação de impurezas formando falhas e defeitos na estequiometria, responsáveis pela sua condutividade de tipo n (MORKOÇ; OZGUR, 2009).

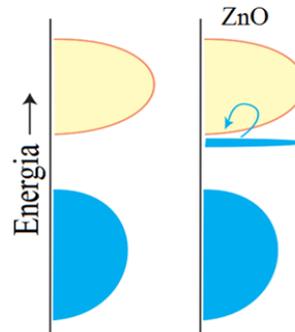
Figura 11. Estruturas cristalinas dos cristais de ZnO: (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco e (c) wurtzita.



Fonte: MORKOÇ (2009, p. 2)

O ZnO é um semicondutor do tipo n devido a pequenas variações na estequiometria e a um pequeno déficit de átomos oxigênio. Os elétrons que deveriam estar localizados nos orbitais atômicos do oxigênio (essencialmente nos íons O^{2-} individuais) ocupam uma banda de condução previamente vazia, formada pelos orbitais do metal (Figura 12) (SHRIVER; ATHINKS, 2008).

Figura 12. A estrutura de bandas no ZnO, deficiente em ânions, quando comparada a um óxido estequiométrico.



Fonte: SHRIVER (2008, p. 129)

As diversas aplicações do ZnO exigem controle das propriedades desses materiais. A morfologia, em especial, exerce grande influencia nas propriedades, por exemplo, implica na área superficial, aglomeração de partículas e porosidade, sendo dependente do método de síntese, concentração de reagentes, solventes utilizados, temperatura e tempo de reação. Shi *et al.* (2013) sintetizaram ZnO em forma de flores sobre matrizes de nanobastões preparados em um substrato de zinco, pelo método hidrotérmico, e concluíram que a morfologia é dependente da composição e concentração de hidróxidos alcalinos metálicos utilizados no processo. Rajamanickam, Rajashabala e Ramachandran (2014), a partir de diferentes métodos de síntese, substratos e solventes sintetizaram ZnO em várias morfologias e mostraram que esta tem influencia nas propriedades ópticas, uma vez que ocorre deslocamento na energia de banda *gap* das nanopartículas quando comparadas com partículas maiores.

Zamiri *et al.* (2014) relataram que a incorporação de terras raras (Er, La e Yb) no óxido de zinco muda drasticamente a morfologia e a energia de banda *gap* também é modificada devido aos defeitos produzidos. Ba-Abbad *et al.* (2013) reportaram uma redução da energia de banda *gap* com o aumento da concentração da dopagem com ferro (3,19 eV para 2,65 eV com 1 mol% de Fe). Ivetic *et al.* (2014), Srinet, Kumar e Sajal (2014), por sua vez, mostraram o aumento da energia de banda *gap*, por meio da dopagem com magnésio e alumínio, respectivamente.

Devido ao grande interesse no ZnO nanoparticulado, visando novas aplicações, muitos métodos de síntese são utilizados, desenvolvidos e adaptados para obtenção de materiais com propriedades interessantes. O método de síntese utilizado nesse trabalho, considerado prático e rápido, foi adaptado por D. M. Fernandes *et al.* (2009), a partir da síntese de ZnO em escala

nanométrica, utilizando acetato de zinco e água em um processo que não utiliza solventes orgânicos, com várias etapas, que levam muito tempo para serem concluídas (MAENSIRI; LAOKUL; PROMARAK, 2006).

2.4.2. Óxido de cobre

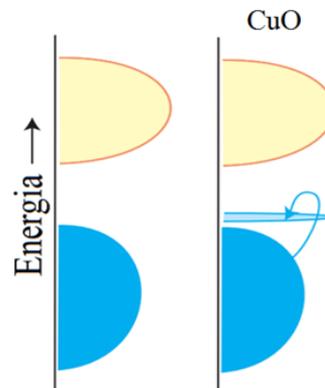
A preparação e investigação das propriedades de óxido de cobre nanoestruturado tem ganhado muita atenção (YANG *et al.*, 2013). O óxido de cobre pode apresentar duas fases estáveis, a fase cúbica Cu_2O e monoclínica CuO , e a fase metaestável tetragonal Cu_4O_3 (paramelaconite) (MEYER *et al.*, 2013).

Pelo método sol-gel adaptado, o CuO apresenta estrutura cristalina do tipo monoclínica (grupo de ponto C_{2h}^6). Neste composto, cada cátion Cu^{2+} faz coordenação com quatro ânions O^{2-} , e cada O^{2-} é coordenado por Cu^{2+} , formando uma configuração tetraédrica distorcida, como pode ser visto na Figura 2.

O óxido de cobre (CuO) é um semicondutor intrínseco do tipo *p*, com estreita banda *gap* entre 1,2 e 1,5 eV (SONIA *et al.*, 2014), apresenta propriedades físicas, magnéticas, ópticas e elétricas interessantes (MOHAMED; HARRAZ; SHAWKY, 2014; PHIWDANG *et al.*, 2013; ZHAO; YIN; YANG, 2014), além de ser um material multiferróico, inserido no desenvolvimento de materiais supercondutores (CHARNAYA *et al.*, 2012). Este óxido tem potencial tecnológico para inúmeras aplicações, por exemplo, mostra grande eficiência como catalisador em reações orgânicas e na degradação de corantes (ANGI *et al.*, 2014; SURAMWAR *et al.*, 2012). Também tem características antioxidante e bactericida (DAS *et al.*, 2013).

O comportamento semicondutor do tipo *p* se deve a perda de elétrons que pode ocorrer através de um processo equivalente à oxidação de alguns dos átomos metálicos, com buracos resultantes aparecendo na banda predominante do íon metálico (Figura 13) (SHRIVER; ATHINKS, 2008).

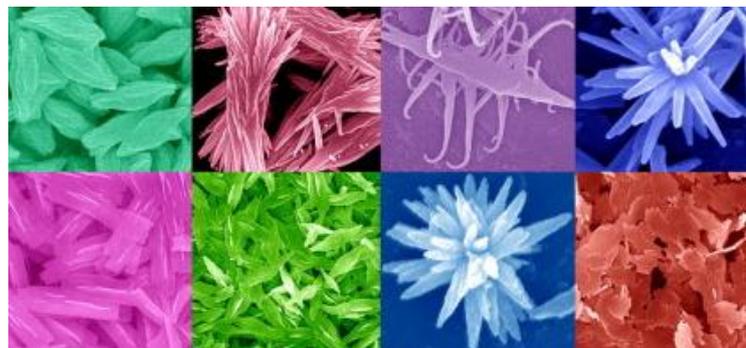
Figura 13. A estrutura de bandas no CuO, com excesso de ânions, quando comparada a um óxido estequiométrico.



Fonte: SHRIVER (2008, p. 129)

Estruturas de diferentes morfologias e propriedades são estudadas e reportadas na literatura usando vários métodos. Phiwdang *et al.* (2013) estudaram as propriedades estruturais do CuO obtido por dois precursores (CuCl_2 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) através do método de precipitação, e concluíram que os precursores tem grande influência na forma, tamanho e morfologia das nanoestruturas. Christy, Nehru e Umadevi (2013) obtiveram CuO em nanobastões pelo método da combustão usando ácido cítrico, que apresentou atividade fotocatalítica e bactericida. Liu *et al.* (2012) sintetizaram CuO em várias morfologias, a partir do método hidrotérmico, variando o volume de reagente e a alcalinidade da reação (Figura 14). As amostras demonstraram diferentes eficiências fotocatalíticas na degradação de Rodamina B, nesse caso, a alta energia superficial melhora a eficiência da degradação, enquanto que a morfologia, não influenciou de forma significativa.

Figura 14. Ilustração das diferentes morfologias do CuO obtidas por Liu *et al.* (2012), a partir do método hidrotérmico, controlando a concentração de reagentes e alcalinidade do processo.



Fonte: Liu (2012, p. 5-6)

Basith *et al.* (2014) relataram a síntese de CuO dopado com Ni (2 mol%) por um método de combustão combinado com micro-ondas. A introdução de Ni na estrutura do CuO modifica a morfologia de nanoflores para nanocristais, e ocorre aumento do tamanho de cristalito (19 nm para 24 nm) e da energia de banda *gap* (de 3,9 eV para 4,3 eV). Singh *et al.* (2014) reportaram a síntese de um nanocompósito combinando CuO e SnO₂, através do método sol-gel, com tamanho de cristalito de 5 nm e banda *gap* de 4,1 eV, como sensor de detecção para gás liquefeito de petróleo (GPL) inflamável e explosivo.

Devido à influência do tamanho e morfologia nas propriedades dos materiais, a preparação de nanopartículas de óxido de cobre deve ser controlada. Os métodos de síntese para obtenção de CuO utilizados nesses trabalhos apresentam algumas desvantagens, por exemplo, alta temperatura, longo tempo de reação e necessidade de tratamento de resíduos. Assim, neste trabalho sintetizou-se nanopartículas de CuO pelo método sol-gel modificado.

2.4.3. Óxido de zinco – cobre

As propriedades dos óxidos nanoestruturados podem ser aprimoradas quando combinados com outros metais ou diferentes óxidos. Para grande parte das aplicações, dopantes apropriados podem ser introduzidos na estrutura cristalina do ZnO, a fim de ajustar a sua estrutura, morfologia, propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. Nesse contexto, o íon Cu²⁺ é considerado um importante dopante para ZnO por modificar as suas propriedades e pelo raio iônico ser aproximadamente igual nesses materiais.

Iqbal *et al.* (2014) utilizaram um método térmico em solução a baixa temperatura, em torno de 0°C, para sintetizar nanobastões de ZnO dopados com cobre de 500 nm de comprimento e 40 nm de diâmetro. A dopagem foi possível até 3%, o material obtido apresentou comportamento diamagnético a temperatura ambiente, paramagnético em 8 K, e as propriedades de luminescência foram melhoradas. Babu *et al.* (2014) reportaram que ZnO dopado com cobre, de 28 nm, sintetizado pelo método sonoquímico apresentou boa propriedade ferromagnética a temperatura ambiente, em que a substituição de Zn²⁺ por Cu²⁺ desempenha papel importante na origem do ferromagnetismo (JIN *et al.*, 2013). Muthukumar e Gopalakrishanan (2012) utilizaram o método da co-precipitação para preparar o sistema Zn_{1-x}Cu_xO, em que x = 0,02; 0,04 e 0,06, o limite de dopagem com cobre foi de 5%. O aumento da concentração de cobre provoca aumento no tamanho das nanopartículas (22,14 nm para o ZnO e 26,54 nm quando x = 0,06) e diminuição da energia de banda *gap* (de 3,49 eV a 3,43 eV).

Por outro lado, a combinação de nanomateriais pode melhorar certas propriedades em comparação com os seus componentes individuais. Quando um semiconductor do tipo *n*, como ZnO, entra em contato com um semiconductor do tipo *p*, CuO, as propriedades também são alteradas, o compósito ZnO/CuO tem atraído muita atenção nas pesquisas.

Habibi e Karimi (2014) utilizaram o método da combustão para síntese do compósito ZnO/CuO nanoestruturado com 50 nm e energia de banda *gap* de 3,17 eV. Gajendiran e Rajendran (2014) sintetizaram nanocompósitos ZnO/CuO pelo método da coprecipitação utilizando diferentes solventes, com tamanho de 10 – 50 nm e comportamento ferromagnético, os resultados demonstraram que os diferentes solventes afetam significativamente as propriedades estruturais e ópticas dos materiais. Nagaraju *et al.* (2014) depositaram ZnO e CuO, formando uma junção *p-n*, em papel (celulose) pelo método hidrotérmico para aplicação em dispositivos eletrônicos. Huang *et al.* (2013) obtiveram nanoestruturas de ZnO/CuO em forma de flores, morfologia rugosa e área superficial de 17,1 m²g⁻¹, por meio do método de solução química e subsequente calcinação. O compósito foi utilizado como sensor de gás para vapores orgânicos e mostrou excelente detecção quando comparado ao ZnO obtido pelo mesmo procedimento.

Na literatura podem-se encontrar outros trabalhos (FU *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2012; LI; WANG, 2010; LIU *et al.*, 2010; PRAVEENKUMAR *et al.*, 2013; SONAWANE *et al.*, 2008; VIJAYAKUMAR *et al.*, 2010; WITON; PERMSIRIVANICH; CHAREONPANICH, 2013; WU *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2011) relacionados a modificações e ajustes das propriedades de óxidos de zinco dopados com cobre e combinados com CuO. A Tabela 1 resume as propriedades de ZnO dopado com cobre e ZnO/CuO de alguns desses trabalhos.

Tabela 1. Visão geral das propriedades e aplicações, a partir da dopagem de óxido de zinco com cobre e combinação com óxido de cobre, por diversos métodos de síntese, reportados na literatura.

Método de síntese	%mol Compósito	Tamanho (nm)	Morfologia	Características	Ref.
Hidrotérmico modificado	≤ 3	μm (larg.) 20 (diâm.)	Nanovara	↑ Atividade fotocatalítica (MO)	1
Co-precipitação	≤ 30	33-49	Esférica	↓ ρ, Energia de ativação	2
Sol-gel	≤ 5	40	NR	Ferromagnetismo (T _{amb})	3
Eletrospinning	6	mm (larg.) 100 (diâm.)	Nanofibras	Sensor (H ₂ S)	4
Precipitação	≤ 1,5	35	Nanobastão	Sensor (H ₂ , GPL, CO)	5
Sol-gel	≤ 1	28,5	NR	↑ Atividade fotocatalítica (MO)	6
Combustão	ZnO/CuO	11,8-36,8	Esférica Pirâmide	Efeito do pH e concentração dos reagentes	7
Hidrotérmico	ZnO/CuO	28,6-31,2	Esférica	Sensor (H ₂ S, C ₂ H ₅ OH)	8
Sol-gel	ZnO/CuO	50-100 (diâm.)	Nanofibras	E _g = 3,1 eV	9
Eletrospinning	ZnO/CuO	1 – 2 μm (diâm.)	Nanofolhas (Flores 3D)	↑ Atividade fotocatalítica (Rodamina B)	10
Co-precipitação	ZnO/CuO	1 – 2 μm (diâm.)	Nanofolhas (Flores 3D)	↑ Atividade fotocatalítica (Rodamina B)	10
Precipitação Pirólise	ZnO/CuO	8 – 20	Partículas com mesoporos	Descontaminação de ipirita (C ₄ H ₈ Cl ₂ S) - 86 m ² g ⁻¹	11

NR- não reportado

1 Wu *et al.* (2012); 2 Sigal *et al.* (2012); 3 LIU *et al.* (2010); 4 ZHAO *et al.* (2011); 5 SONAWANE *et al.* (2008); 6 FU *et al.* (2011); 7 WITON, PERMISIRIVANICH e CHAREONPANICH (2013); 8 KIM *et al.* (2012); 9 VIJAYAKUMAR *et al.* (2010); 10 LI e WANG (2010); 11 PRAVEENKUMAR *et al.* (2013).

2.5. Técnicas Instrumentais

2.5.1. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)

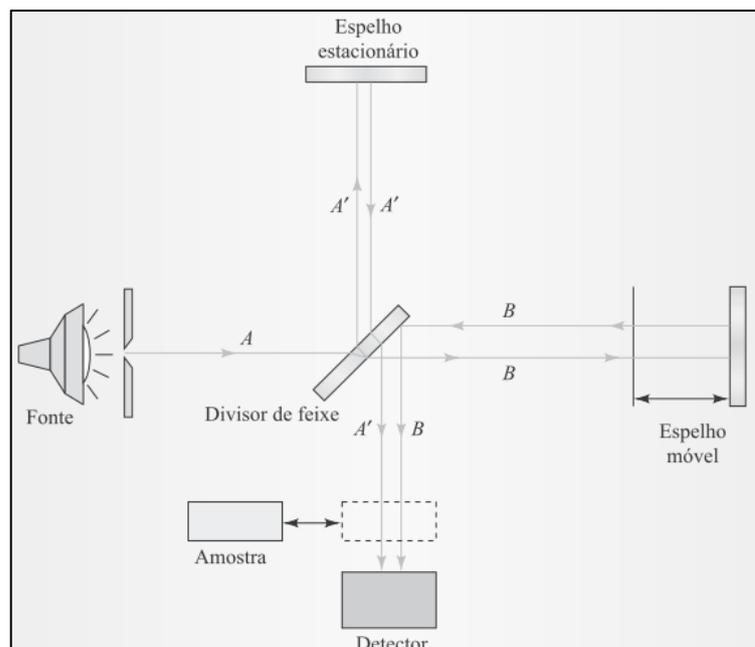
A Espectroscopia estuda as interações da radiação com a matéria, baseada na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse. A obtenção do espectro infravermelho ocorre a partir da absorção da radiação infravermelha pelo material, capaz de induzir transições nos estados vibracionais e rotacionais associados com o estado eletrônico fundamental da molécula. Cada espécie molecular apresenta frequências de vibrações características e podem ser relacionados com os grupos funcionais presentes em suas estruturas (com exceção das moléculas quirais no estado

crystalino) (SKOOG *et al.*, 2006). Dessa forma, a espectroscopia na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) é utilizada para caracterizar nanoestruturas (GUO *et al.*, 2013; MUTHUKUMARAN; GOPALAKRISHNAN, 2012).

Uma molécula com N átomos pode vibrar de $3N-6$ maneiras diferentes, quando não linear, e $3N-5$ maneiras diferentes, quando linear, chamadas de modos normais de vibração. Somente os modos normais que correspondem a uma mudança de dipolo elétrico permanente podem interagir com a radiação infravermelha, de forma que somente estes modos são ativos na produção dos espectros de IV. Os espectros vibracionais são obtidos pela exposição da amostra a radiação infravermelha e pelo registro da variação da transmissão com a frequência, onde um interferograma por transformada de Fourier converte a informação do domínio de tempo (baseado na interferência de ondas que viajam por caminhos de comprimentos diferentes) para o domínio da frequência (SHRIVER; ATKINS, 2008).

O espectrofotômetro FTIR apresenta vantagens como rapidez na medida e simplicidade do equipamento (Figura 15). Normalmente, a amostra é preparada em pastilha de KBr ou emulsões de parafina (procedimento não necessário quando é usado aparelhagens de reflectância interna total), e deve estar contida em um recipiente que não absorva radiação no infravermelho.

Figura 15. Diagrama básico de um espectrofotômetro de infravermelho.



Fonte: SKOOG (2006, p. 735)

Em geral, no espectrofotômetro a radiação de todas as frequências da fonte de IV é refletida para o interior do interferômetro, onde o feixe é dividido e percorrem caminhos separados, a radiação é modulada pelo espelho móvel e refletida por dois espelhos para a amostra, em seguida atinge o detector. Um sistema de aquisição de dados conectado ao detector registra o sinal e armazena-o como um interferograma. Para computar o espectro da amostra, um interferograma de referência é empregado como medida da potência do feixe incidente em todos os comprimentos de onda (SKOOG, 2006).

2.5.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman

A Espectroscopia de espalhamento Raman pode ser considerada complementar a espectroscopia infravermelha, no sentido de que é necessário que o momento de dipolo a ser considerado seja induzido pela radiação eletromagnética, ou seja, somente os modos vibracionais que correspondem a uma mudança de polarizabilidade da molécula são ativos no Raman. A polarizabilidade pode ser considerada como a medida da facilidade de deformação da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico. Quando a molécula tem um centro de simetria, nenhum modo pode ser simultaneamente ativo no IV e no Raman, mas um modo pode ser inativo no IV e no Raman.

A amostra é exposta a uma radiação laser intensa na região visível do espectro que interage com a molécula e passa a ter frequências que diferem daquela radiação incidente por quantidade equivalente a uma frequência vibracional da molécula (a variação da frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais). A maioria dos fônons, excitação mecânica que se propaga pela rede cristalina de um sólido, é espalhada inelásticamente, após doarem parte da sua energia para excitar vibrações (SHRIVER; ATKINS, 2008).

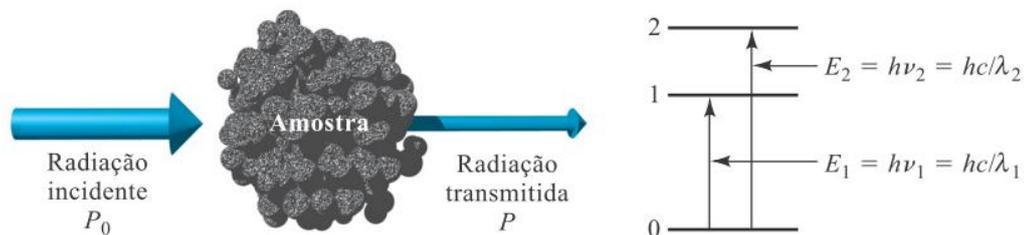
Uma vantagem da espectroscopia Raman é que pode ser utilizada para caracterização da estrutura cristalina, por ser sensível a variações na desordem estrutural, fornecendo informações sobre as espécies elementares e seus estados de ligação (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2000). No entanto, como desvantagem, a largura das linhas é geralmente muito maior e a técnica não é sensível, mas obtém-se grande intensificação se a espécie sobre investigação for colorida e o laser de excitação sintonizado em uma transição eletrônica (SHRIVER; ATKINS, 2008).

2.5.3. Espectroscopia UV-Vis com esfera integradora

A espectroscopia UV-Vis fornece informação sobre as propriedades ópticas dos materiais. Trata-se da medida da absorção da radiação eletromagnética nas regiões do espectro visível (380 - 780 nm) e ultravioleta (180 - 380 nm) do espectro. O estudo das propriedades ópticas é fundamental para caracterização de um semicondutor, pois pode dar informações sobre a estrutura de bandas do material.

A energia da radiação usada excita os elétrons para níveis de energia mais altos (SHRIVER; ATKINS, 2008). Cada espécie molecular é capaz de absorver suas próprias frequências características da radiação eletromagnética (Figura 16), esse processo transfere energia para a molécula e resulta no decréscimo da intensidade da radiação eletromagnética incidente.

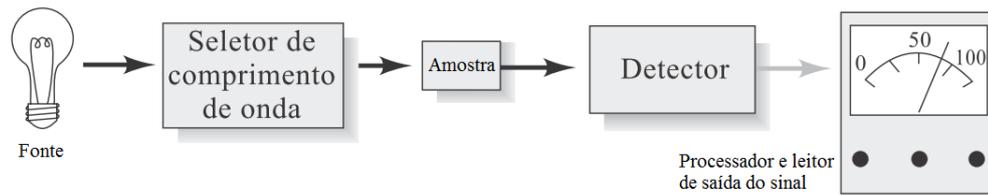
Figura 16. Método de absorção: quando a energia do feixe incidente corresponde à excitação da amostra para níveis de energia mais altos, a radiação P_0 é absorvida pela amostra resultando em um feixe transmitido de menor potência P .



Fonte: SKOOG (2006, p. 676)

Os instrumentos espectroscópicos na região UV-Vis apresentam uma fonte estável de energia radiante, um seletor de comprimento de onda que isola uma região limitada do espectro para a medida, um recipiente para a amostra, um detector de radiação que converte a energia radiante para sinal elétrico mensurável, uma unidade de processamento e de leitura do sinal, geralmente um computador (Figura 17). A radiação de comprimento de onda selecionado atravessa a amostra e a radiação transmitida, absorvida ou refletida é medida.

Figura 17. Componentes de um instrumento de espectroscopia UV-Vis.



Fonte: SKOOG (2006, p. 705)

A absorção da radiação atenua o feixe de acordo com a Lei de Beer-Lambert, onde a transmitância (T) é definida como a fração da radiação incidente transmitida pela amostra, e a absorbância (A) está relacionada com a transmitância de forma logarítmica.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (5)$$

A absorbância (A) pode ser considerada a razão entre a radiação absorvida pelo material e a incidente, esta é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente (c) e ao caminho óptico (b) do meio absorvente, onde α é a absorvidade.

$$A = \alpha bc \quad (6)$$

Quando a amostra é estimulada pela aplicação de uma fonte de radiação eletromagnética externa, muitos processos são possíveis de ocorrer, a radiação pode ser absorvida, transmitida ou refletida (SKOOG, 2006).

A reflexão pode ser de acordo com os ângulos de incidência (especular), ser uniforme em todas as direções (difusa) ou espalhada em uma direção. A razão entre a intensidade refletida e incidente é chamada de reflectância (R).

A transmitância (T), absorbância (A) e reflectância (R) estão relacionadas segundo a seguinte equação:

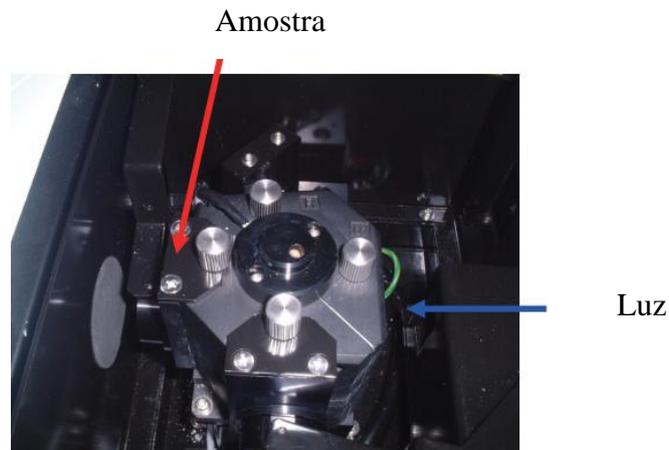
$$T + A + R = 1 \quad (7)$$

A espectroscopia de reflectância é usada para amostras que são difíceis de analisar por medidas de transmitância. Em sólidos opacos, a luz não consegue penetrar na amostra, pois é

refletida em sua superfície, como é difícil a análise UV-Vis tradicional, faz-se a análise da reflectância desses materiais.

O espectrofotômetro pode ser combinado com uma esfera integradora, ferramenta valiosa para a coleta e medida da reflectância especular e difusa. A esfera integradora possibilita medições de reflectância absoluta de alta exatidão, pois pode capturar a luz espalhada da amostra. Consiste de uma esfera oca com a parede interna pintada com tinta branca de alta reflectância (composta de sulfato de bário, por exemplo), e orifícios para entrada de sinal e posicionamento da amostra e do sensor. Idealmente, a parte interna seria um difusor perfeito de luz por reflexão, não absorvendo em nenhum comprimento de onda (AYDIN *et al.*, 2013; FENG *et al.*, 2013). A medição é realizada com a amostra na frente da janela de luz incidente, concentrando a luz refletida, a partir da amostra sobre o detector utilizando a esfera, como mostrado na Figura 18. O valor obtido se torna a reflectância relativa, considerando a reflectância da placa de referência branca padrão.

Figura 18 – Esfera integradora no espectrofotômetro UV-Vis.



Fonte: SHIMADZU.

Disponível em www2.shimadzu.com/applications/UV/VIS/A428.pdf (Acessado em 01/12/2013).

2.5.3.1. Energia de Banda *gap* (E_g)

A diferença de energia entre as bandas de valência e de condução é denominada *gap*, como discutido anteriormente.

Para estimar a energia de banda *gap* para um semicondutor opaco tem-se utilizado a relação de Tauc e a teoria de Kubelka-Munk.

Segundo a relação de Tauc:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (8)$$

onde: h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, α é o coeficiente de absorção, A é uma constante, E_g a banda *gap* óptica e n corresponde a 0,5 para um semicondutor direto, como o caso do ZnO.

A teoria de Kubelka-Munk é aplicada para amostras opacas de espessura infinita, assume que a radiação que incide sobre o meio dispersante sofre um processo de absorção e dispersão, simultaneamente. A radiação refletida pode ser descrita em função das constantes de absorção (K_a) e dispersão (S) (KUBELKA, 1948; KUBELKA, 1954). Desse modo, o espectro de reflectância é convertido na função Kubelka-Munk, em que o α na equação de Tauc é substituído por $F(R)$, proporcional ao coeficiente de absorção.

$$F(R) = \frac{K_a}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (9)$$

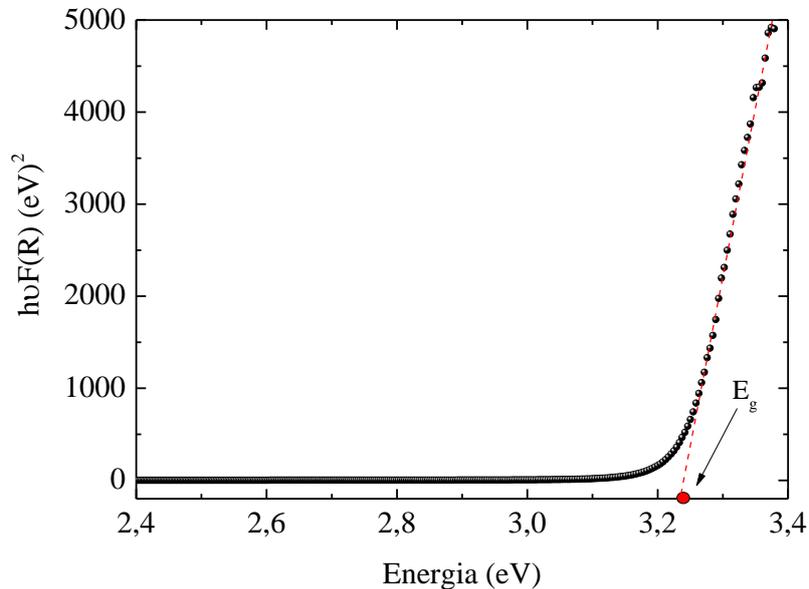
$$(h\nu F(R))^2 = A(h\nu - E_g) \quad (10)$$

onde: $F(R)$ é a função Kubelka-Munk e R é a reflectância absoluta da amostra.

A equação de Kubelka-Munk só pode ser aplicada para bandas de absorção de baixa intensidade, esta limitação ocorre na espectroscopia NIR (750 – 2500 nm), onde ocorrem desvios de linearidade.

A energia de banda *gap* foi determinada extrapolando a porção linear das curvas do gráfico de $(h\nu F(R))^2$ versus $h\nu$ (AYDIN *et al.*, 2013; CAGLAR *et al.*, 2013). A Figura 19 ilustra um gráfico de linearização da equação de Tauc para ZnO e destaca a energia de banda *gap* (E_g).

Figura 19. Gráfico representativo de $(h\nu\alpha)^2$ versus $(h\nu)$ para determinação da energia de banda *gap* do ZnO.



2.5.4. Difração de Raios-X (DRX) e Determinação de Estruturas Cristalinas

A técnica de difração de raios-X (DRX) é uma técnica não destrutiva, muito importante para o estudo da estrutura dos materiais, consiste na incidência de um feixe de raios-X na amostra. Os dados obtidos são interpretados em termos de raios atômicos e iônicos, permitindo prever estruturas e explicar tendências em muitas propriedades. A determinação das posições dos átomos e íons que constituem um composto iônico ou molecular possibilita a análise do comprimento de ligação, ângulos e posições relativas em uma célula unitária.

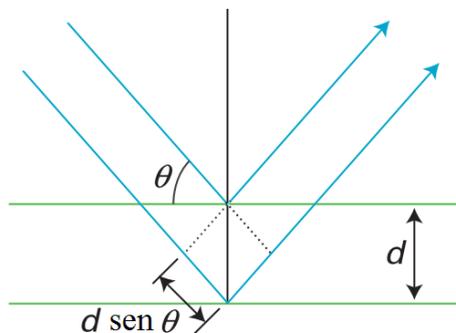
Os raios-X, ao atingirem o material, são espalhados pelos elétrons dos átomos e a difração, interferência entre ondas, pode ocorrer para um arranjo sistemático de centros espalhadores separados por distâncias semelhantes à do comprimento de onda da radiação, cerca de 100 pm, tais como os que existem nos cristais. É possível verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que os efeitos de difração de raios-X podem ser observados em vários ângulos. Quando um fóton de raio-X colide com o elétron, a sua trajetória é alterada, mas permanece na mesma fase e energia do fóton incidente, pode-se considerar que a onda eletromagnética é absorvida pelo elétron e reemitida. Assim, cada elétron atua como um centro de emissão de raios-X (KLUG; ALEXANDER, 1974).

Considerando os materiais cristalinos como um conjunto de planos atômicos dispostos paralelamente, o espalhamento é equivalente à reflexão por dois planos paralelos, separados por uma distância d , o ângulo para o qual uma interferência construtiva pode ocorrer entre ondas de comprimento de onda é dado pela equação de Bragg (Figura 20). A equação de Bragg é derivada considerando-se camadas de átomos como planos de reflexão, onde os raios-X interferem construtivamente quando o comprimento do caminho adicional ($2d\sin\theta$) for igual ao comprimento de onda (λ).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (11)$$

onde n é um número inteiro (ordem de difração), λ corresponde ao comprimento da onda da radiação incidente, d é distância interplanar para o conjunto de planos $h k l$ (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ , o ângulo de incidência dos raios-X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos.

Figura 20. Esquema do processo de difração de raios-X.



Fonte: SHRIVER (2008, p. 192)

A intensidade da difração depende da estrutura do cristal e da identidade dos átomos. A facilidade dos átomos espalharem os raios-X depende da quantidade de elétrons que possuem e das suas posições na célula unitária. Um pico referente a um plano com maior densidade eletrônica será mais intenso que um com menor número de elétrons. Essas características são específicas de cada substância e o DRX pode ser usado na identificação de compostos cristalinos.

O método de difração de raio-X para pós é usado na identificação de fases e para a determinação dos parâmetros de rede. A amostra é pulverizada, contendo grande número de cristalitos, o feixe de raio-X ao incidir na amostra policristalina é espalhado em todas

direções, como resultado, cada plano de átomo separado por um espaçamento de rede diferente no cristal dá origem a um cone de intensidade de difração, e cada cone consiste em um conjunto de pontos distintos muito próximos representando a difração de um único cristalito dentro da amostra em pó. As posições de vários cones de difração são determinadas, geralmente, com um detector sensível para obtenção do ângulo de difração dos vários cones. Movimentando o detector ao redor da amostra segundo um círculo, a sua trajetória corta os cones de difração em vários máximos de difração e as intensidades dos raios-X detectados são registrados em função do ângulo do detector. A posição e o número dos máximos de difração (reflexões) dependem dos parâmetros de célula, sistema cristalino, tipo de rede e comprimento de onda usado para coletar os dados. Muitos conjuntos de dados de difração de pó foram compilados em um banco pelo Comitê Conjunto para Padrões de Difração de pó (JCPDS) que pode ser utilizado como biblioteca de impressão digital para identificar compostos (SHRIVER; ATKINS, 2008).

O tamanho médio de cristalito pode ser determinado pela difratometria de raio-X, quando menor que 1 μm , as partículas podem apresentar intensidades difratadas em valores 2θ pouco superiores ou inferiores ao valor do ângulo de Bragg devido ao alargamento de pico decorrente do tamanho, de acordo com a equação de Scherrer (PATTERSON, 1939).

$$d = \frac{0,9\lambda}{(B\cos\theta_B)} \quad (12)$$

onde d é o diâmetro médio de cristalito, λ é o comprimento de onda dos raios-X, B é a raiz quadrada da diferença entre o quadrado da largura à meia altura dos picos da amostra (B_A) e do padrão (B_P) e θ_B é o ângulo de Bragg, correspondente.

O padrão geralmente utilizado para correção dos cálculos é LaB_6 , por apresentar partículas de tamanho da ordem de μm que não influencia consideravelmente na largura do pico, devido ao seu tamanho grande e microdeformação pequena.

2.5.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica baseia-se na utilização de um feixe de elétrons que são refratados por lentes eletrônicas para formação da imagem. Quando elétrons são acelerados em alta voltagem atingem comprimentos de onda da ordem de 0,003 nm que possibilitam altas ampliações e resolução, dessa forma, características atômicas podem ser investigadas.

A microscopia eletrônica de transmissão possibilita ampliações de aproximadamente 1000000 vezes e tem sido muito utilizada para o estudo da morfologia, identificação de fases e tamanho dos nanomateriais (HASSAN *et al.*, 2014; SAITO *et al.*, 2014; SARAVANAN *et al.*, 2014).

Para a formação da imagem, lentes eletromagnéticas controlam o feixe de elétrons que atravessam a amostra, o feixe transmitido é projetado sobre uma tela fosforescente ou filme fotográfico. A imagem permite a análise das características microestruturais internas. O contraste da amostra é produzido pela diferença no espalhamento ou difração do feixe de elétrons devido aos elementos da estrutura e defeitos.

No entanto, considerando que os elétrons são fortemente espalhados dentro de um sólido quando passa através do campo eletrostático dos átomos, a amostra deve ser preparada como uma lâmina muito fina (10 nm a 1 μm) para que uma parcela do feixe incidente seja transmitido para formação da imagem (CALLISTER, 2002).

2.5.6. Medida da Área Superficial Específica Total (B.E.T.)

A área superficial apresenta grande influencia nas propriedades dos nanomateriais, e conseqüentemente, nas aplicações. Em geral, a redução das dimensões dos materiais e a obtenção de morfologia porosa, proporcionam aumento da área superficial.

Brunauer, Emmet e Teller (1938) trabalharam um modelo para adsorção em camadas múltiplas que possibilitou a determinação da área superficial específica total. Esse método baseia-se na medida de sucessivos volumes de um gás não polar, geralmente nitrogênio, adsorvidos sobre a superfície interna dos poros do sólido, em função da pressão das moléculas que se adsorvem, até a saturação da superfície (SUÁREZ, 2002), segundo a equação B.E.T.

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-P)}{CV_m} \frac{P}{P_0} \quad (13)$$

onde V é o volume de N_2 adsorvido à pressão relativa P/P_0 , V_m é o volume de N_2 necessário para cobrir uma monocamada do adsorbato, P_0 é a pressão de saturação de N_2 líquido e C é a constante do sistema gás-sólido.

A partir de V_m é possível determinar a área superficial (S_{BET}) de acordo com a equação a seguir.

$$S_{BET} = \frac{nAV_m}{M_\alpha} \quad (14)$$

onde n é o número de Avogadro, A é a área de cobertura de uma molécula de N_2 adsorvida e M_α é a massa da amostra (DUCHESNE, 2009).

Muitos trabalhos, relacionados à ciência dos materiais, tem realizado a determinação da área superficial pelo método B.E.T. para melhor compreensão das características dos materiais (AL-SEHEMI *et al.*, 2014; EPUR *et al.*, 2013). Como exemplo, a área de superfície específica é uma das características mais importantes em catalisadores heterogêneos, especialmente em termos da eficiência catalítica (TANIKE *et al.*, 2012).

O modelo B.E.T. apresenta algumas falhas, pois considera todos os sítios sobre a superfície idênticos, despreza a interação entre moléculas vizinhas do adsorbato na mesma camada e não explica a diminuição das forças adsorptivas quando as camadas formadas se distanciam da superfície (DO; DO, 2005). No entanto, os resultados obtidos com o método B.E.T. tem significado físico e refletem o fenômeno de adsorção de gases em sólidos.

2.5.7. Medidas Elétricas

As propriedades elétricas dos materiais correspondem à resposta do material quando um campo elétrico é aplicado. A estrutura de banda eletrônica do material influencia na sua habilidade em conduzir eletricidade e na polarizabilidade de diversas maneiras, e por isso, as propriedades elétricas de nanomateriais são diferenciadas. Dentre as propriedades elétricas, neste trabalho foi estudada a resistividade e características dielétricas dos óxidos nanoestruturados sintetizados.

A resistividade elétrica (ρ) define a quantidade de corrente elétrica que atravessa o material quando se aplica uma diferença de potencial. Pode ser considerada como a medida da dificuldade que um material impõe a passagem de uma dada corrente elétrica. Por outro lado, a condutividade ($\sigma = 1/\rho$) é a facilidade com que a corrente elétrica passa pelo material. A resistividade é dada pela Lei de Ohm.

$$\rho = \frac{V L}{I A} \quad (15)$$

onde V é a diferença de potencial entre as extremidades, I é a intensidade de corrente, L é a espessura e A é a área da amostra.

É bom lembrar que a resistividade e condutividade é uma propriedade de um material, enquanto que a resistência e condutância é uma propriedade de um dispositivo, e ambas estão relacionadas.

Nos semicondutores, a resistividade é considerada intermediária quando comparada a condutores e isolantes, isso se deve a estrutura de bandas, descrita na seção 2.2. Pode-se explicar as diferenças de resistividade entre semicondutores, isolantes e condutores metálicos em termos de energia dos elétrons. No condutor, praticamente todos os elétrons estão firmemente presos aos átomos da rede cristalina, é necessário grande energia para que os elétrons se libertem dos átomos e participem da corrente elétrica, entretanto, alguns elétrons estão fracamente presos aos átomos e precisam de pouca energia para se libertar, esta energia pode ser térmica ou fornecida por um campo elétrico, os elétrons se movimentam gerando corrente elétrica. Nos isolantes, a energia necessária para liberar elétrons dos átomos da rede cristalina é muito grande, energia térmica e um campo elétrico de energia razoável não são suficientes, assim, não existem elétrons disponíveis e o material não conduz corrente elétrica. Enquanto que nos semicondutores, a energia necessária para liberar alguns elétrons é um pouco menor do que nos isolantes.

A dopagem e combinação de semicondutores podem controlar a concentração de portadores de carga e, conseqüentemente, modificar as propriedades elétricas do material (HALLIDAY; RESNICK, WALKER, 2009).

Considerando os nanomateriais, a resistividade elétrica aumenta com redução do tamanho de cristalito, e a dependência desse parâmetro com a temperatura tende a diminuir com a redução das dimensões dos materiais. Esse comportamento se deve ao espalhamento de elétrons dentro dos cristalitos e nas interfaces, trata-se da reflexão ou transmissão de elétrons pelos contornos dos materiais (GLEITER, 1989).

A constante dielétrica define a capacidade de armazenamento de cargas elétricas nos materiais, gerada pela introdução de uma corrente alternada em determinadas frequências. Baseia-se na polarização do material devido ao alinhamento dos momentos de dipolo, permanentes ou induzidos, com um campo elétrico aplicado. Sendo assim, as cargas das moléculas tendem a se deslocar sob um campo elétrico externo.

Todo material dielétrico é caracterizado por uma constante dielétrica (ϵ_r), que também pode ser chamada de permissividade relativa.

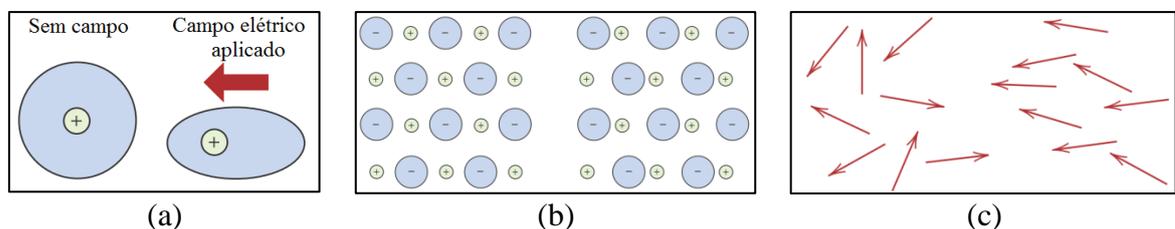
$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (16)$$

onde ϵ é a permissividade dielétrica e ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($\epsilon_0=8,85 \times 10^{-12}$ F/m). A equação mostra que a constante dielétrica é sempre maior que 1.

A polarização de uma substância é igual à soma da polarização eletrônica, iônica e/ou de orientação. A polarização é eletrônica quando um campo elétrico desloca o centro da nuvem eletrônica carregada positivamente em relação ao núcleo positivo de um átomo (Figura 21 (a)), encontrada em todos os materiais dielétricos apenas enquanto o campo elétrico está presente. A iônica, quando o campo aplicado atua no deslocamento dos cátions em uma direção e dos ânions em direção oposta, dando origem ao momento de dipolo em materiais iônicos (Figura 21 (b)). E a polarização de orientação ocorre em materiais que possuem momentos de dipolo permanentes, é resultado de uma rotação dos momentos de dipolo permanentes na direção do campo aplicado, essa tendência ao alinhamento é contraposta pelas vibrações térmicas dos átomos e a polarização diminui com o aumento da temperatura (Figura 21 (c)) [3].

Outro tipo de polarização é a interfacial, observada em materiais heterogêneos (cerâmicas policristalinas, por exemplo), acontece em frequências da ordem de 10^6 Hz ou menores, causada pelo acúmulo de portadores de cargas nas interfaces estruturais com características elétricas resistivas, ou seja, as cargas espaciais nas interfaces entre regiões com permissividades e condutividades diferentes (ROBERTS; POPPER, 1964).

Figura 21. Diferentes tipos de polarização: (a) polarização eletrônica, (b) polarização iônica e (c) polarização de orientação.



Fonte: GERBASE (2012, p. 21)

Os dipolos tentam reorientar-se com o campo em cada reversão de sentido, um processo que requer algum tempo finito. Para cada tipo de polarização há um tempo mínimo de reorientação que depende da facilidade com que os dipolos são capazes de se realinhar.

Uma frequência de relaxação é considerada como um tempo mínimo de reorientação. Um dipolo não consegue se deslocar no sentido de orientação quando a frequência do campo elétrico excede sua frequência de relaxação e, portanto, não contribui para a constante dielétrica (CALLISTER, 2002).

A introdução da relação de perda de energia em materiais dielétricos é muito importante para aplicações tecnológicas, pode ser originada por fricção entre dipolos em um processo de reorientação, geração de portadores de cargas devido a impurezas ou defeitos, relaxação de cargas espaciais, entre outros. Sendo assim, a constante dielétrica é dividida em real (\mathcal{E}') e imaginária (\mathcal{E}''), onde $\mathcal{E} = \mathcal{E}' + \mathcal{E}''$. A constante dielétrica real esta relacionada aos momentos de dipolo orientados com o campo elétrico aplicado, enquanto que a imaginária considera os momentos de dipolo fora de fase com o campo. Assim, é possível determinar a perda dielétrica ($\tan \delta$) do material, que considera todas as fontes de energia dissipada (LANJE *et al.*, 2013).

$$\tan \delta = \frac{\mathcal{E}''}{\mathcal{E}'}$$
 (17)

2.6. Aplicações de nanomateriais

2.6.1. Degradação fotocatalítica

O estudo da atividade fotocatalítica de semicondutores desperta grande interesse dos grupos de pesquisa devido à eficiência em degradações de corantes e poluentes.

Corantes utilizados nas indústrias para fabricação de papéis, plásticos, têxteis e outros levaram a contaminação do meio ambiente pela emissão em águas residuais. Sendo assim, a necessidade da preservação do meio ambiente e aplicação de leis rigorosas visando à proteção ambiental gera o desenvolvimento de novos e sofisticados métodos de tratamento de água.

Os tratamentos convencionais de água e resíduos industriais envolvem processos de longas etapas, como floculação, decantação, filtração e cloração, além da possível formação de subprodutos tóxicos ao organismo, baixa eficiência e alto custo (XIE *et al.*, 2011).

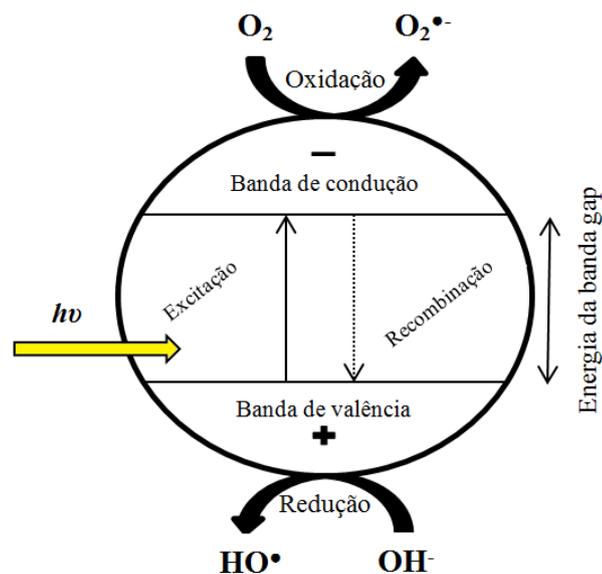
O semicondutor ZnO é interessante devido a sua ampla banda *gap* (3,37 eV) próxima a banda *gap* do TiO₂, que apresenta excelentes resultados em fotocatalise. No entanto, ambos os semicondutores absorvem em uma pequena faixa do espectro solar na região UV, o que limita a eficiência fotocatalítica. Dessa forma, visando melhorar ainda mais a atividade

fotocatalítica tem-se modificado a estrutura desses semicondutores com outros metais e óxidos (SATHISHKUMAR *et al.*, 2011).

Muitos trabalhos relatam o aumento da atividade fotocatalítica do ZnO quando combinado com outros metais e óxidos mistos (LI *et al.*, 2014; LIU; HON; TEOH, 2014; SARAVANAN *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2012). Contudo, outras pesquisas mostram a diminuição da atividade fotocatalítica (HE; HOCKING; TSUZUKI, 2012; SANOOP *et al.*, 2012). É importante considerar que a eficiência da atividade fotocatalítica está intimamente relacionada à morfologia, tamanho e estado de agregação da amostra.

Quando o fotocatalisador é irradiado por uma radiação com energia igual ou superior a sua energia de banda *gap* ocorre transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução, formando um par elétron-vacância na superfície do material. A vacância pode oxidar a água adsorvida na superfície do catalisador formando radicais hidroxilas, enquanto que o elétron na banda de condução reage com O₂, formando espécies de oxigênio reativas, como peróxido e ânions superóxidos, levando a degradação do corante, na fotocatalise heterogênea (HE; HOCKING; TSUZUKI, 2012), como representado na Figura 22. A alta probabilidade de recombinação elétron-vacância pode competir com a separação entre as cargas fotogeradas, comprometendo a eficiência do processo.

Figura 22. Esquema representativo do mecanismo de absorção de energia ($h\nu$) da nanopartícula de um semicondutor.

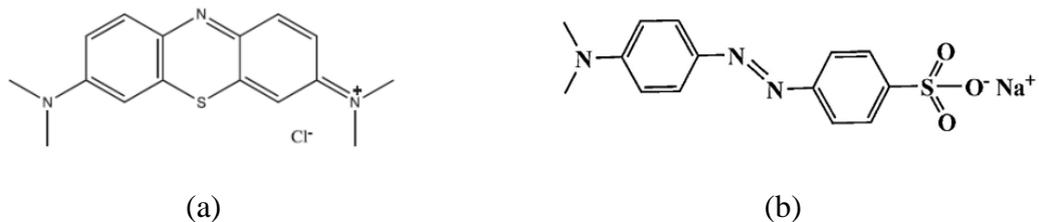


Fonte: IRAWATYA (2014, p. 132 - adaptada)

Neste trabalho se investigou a eficiência fotocatalítica de alguns dos óxidos sintetizados pelo método sol-gel modificado na degradação dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila sob irradiação com lâmpada de Hg que emite radiação na região do visível.

O azul de metileno (MB) é um corante catiônico utilizado em diversas aplicações, como no tingimento de tecidos e em medicamentos, tem sido modelo de poluente para muitos estudos, pois quando não tratado adequadamente causa prejuízos ao meio ambiente (PETZER; HARVEY; PETZER, 2014; ZHANG *et al.*, 2011). Da mesma maneira, o corante aniônico alaranjado de metila (MO) apresenta propriedades tóxicas aos organismos em um curto tempo de exposição (ARSHADI *et al.*, 2013). As estruturas moleculares do azul de metileno e alaranjado estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23. Estrutura química do (a) azul de metileno e (b) alaranjado de metila.



Fonte: Catalogo Sigma-aldrich

2.6.2. Atividade bactericida / bacteriostática

As bactérias são seres unicelulares procariontes, o núcleo representado por um único cromossomo não é circundado por uma membrana nuclear, normalmente com tamanho de aproximadamente 1 a 10 μm . Podem ser definidas em gram positivas e gram negativas dependendo da estrutura da parede celular, *Bacillus subtilis* e *Staphylococcus aureus* são exemplos de bactérias gram positivas, *Pseudomonas aeruginosa* e *Escherichia coli* são gram negativas, com parede celular complexa (TORTORA; FUNKE; CASE, 2004).

A bactéria *Bacillus subtilis* não é considerada patogênica e tóxica para animais e plantas, se encontra na água, solo, ar e decomposição de resíduos vegetais, tem sido utilizada em controle biológico de outras bactérias, suas propriedades são consistentes com o desenvolvimento comercial de micróbios para o uso em agricultura sustentável, produz antibióticos e tem tempo de vida longo devido à capacidade de formar endósporos que permite suportar condições extremas de calor e falta de umidade (LEE *et al.*, 2014;

THASANA *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2012). *Staphylococcus aureus* é uma das bactérias patogênicas mais importantes, embora seja encontrada com frequência como membro da microbiota normal do corpo humano, causa muitas infecções, variando desde localizadas, geralmente superficiais, até algumas disseminadas, com elevada gravidade. *Pseudomonas aeruginosa* é um dos microorganismos mais ubíquos, pois é encontrado no solo, água, vegetais, animais, alimentos e diversos ambientes hospitalares, dificilmente causa infecção em um indivíduo imunocompetente, mas é um dos principais agentes de infecção em indivíduos com defesas diminuídas, a erradicação da infecção é dificultada pelos fatores de virulência e resistência adquirida a antibióticos e desinfetantes. *Escherichia coli* habita normalmente o intestino humano sem causar problemas de saúde, a presença dessa bactéria em água e alimentos se deve a contaminação com fezes, no entanto, quando em outros órgãos ou outros tipos dessa bactéria invadem o organismo podem produzir lesão no epitélio intestinal que causam doenças como gastroenterite, além de infecção urinária e outras (TORTORA; FUNKE; CASE, 2004).

O surgimento contínuo de agentes microbianos resistentes leva a um tratamento ineficaz com os medicamentos disponíveis atualmente, e representam uma grande ameaça para os setores de saúde pública e tecnologia de alimentos. A contaminação microbiana pode acontecer em equipamentos hospitalares, implantes médicos, alimentos, embalagens e sistemas de purificação de água.

O desenvolvimento de uma nova classe de agentes bactericidas baseados em nanopartículas tem ganhado a atenção da comunidade científica, considera-se que a redução do tamanho e, conseqüente, aumento da proporção superfície/volume, possibilita maior interação com as bactérias (RAMANI; PONNUSAMY; MUTHAMIZHCHELVAN, 2013).

Suwanboon *et al.* (2014) testaram a atividade bactericida de ZnO nanoparticulado sintetizado pelo método hidrotérmico, utilizando diferentes solventes alcalinos. Os autores obtiveram morfologias em forma de pó hexagonais e bastões; os nanobastões de ZnO apresentaram melhor atividade inibitória contra *Staphylococcus aureus*, provavelmente, devido aos defeitos como vacâncias de oxigênio e maior superfície abrasiva com textura desigual, bordas e cantos que podem danificar a parede celular da bactéria, no entanto, não inibiu o crescimento de *Escherichia coli* que tem a estrutura da parede celular mais complexa. Matai *et al.* (2014) estudaram a atividade bactericida do nanocompósito ZnO-Ag em várias razões molares, preparado pelo método sonoquímico, que inibiram o crescimento de *Staphylococcus aureus* e a resistente *Escherichia coli*. Talebian e Sadeghi Haddad Zavvare (2014) prepararam nanopartículas de SiO₂ através de um método térmico em

solução; quando utilizou surfactantes obteve diferentes morfologias, em forma esférica, couve-flor e pétalas de flor com tamanho médio de 70 – 92 nm; essas nanopartículas foram testadas contra a bactéria *Escherichia coli* no escuro e sob luz UV e visível; as nanopartículas de SiO₂ apresentaram atividade bactericida no escuro, no entanto, essa atividade foi otimizada para as amostras preparadas sem surfactantes sob luz UV, enquanto que as com surfactante, sob luz visível. Esse trabalho relata que o mecanismo de toxicidade das nanopartículas depende do método de síntese, composição, tamanho, energia de banda *gap*, modificação da superfície, carga superficial, solubilidade, grau de agregação, entre outras. Wei *et al.* (2014) desenvolveram um polímero contendo nanopartículas de Cu e TiO₂ com excelente inibição da bactéria *Escherichia coli* sob luz visível, com a adição de TiO₂ a atividade bactericida é melhorada quando comparada ao mesmo polímero com nanopartículas de cobre. Li *et al.* (2013) relataram a inibição das bactérias *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* com partículas de Cu₂O em diferentes tamanhos (escala nanométrica e micrométrica), morfologia cúbica e esférica, por um método de combustão modificado utilizando PVP, não houve inibição da bactéria *Escherichia coli*. Hassan *et al.* (2012) sintetizaram CuO com tamanho de aproximadamente 6 nm, por um método em solução a partir de acetato de cobre e HMTA, que apresentou atividade bactericida contra *Escherichia coli*. As análises obtidas por MET mostram que os nanocristais perturbam a parede da célula causando apoptose.

Vários métodos são utilizados para o estudo da atividade bactericida. Entre os mais utilizados está o método de difusão com disco, indicado para microorganismos aeróbicos de crescimento rápido, que oferece um resultado qualitativo com baixo custo e relativa rapidez, possibilita flexibilidade na escolha dos antimicrobianos e fácil interpretação dos resultados. Para realização dos testes, o material a ser testado deve estar impregnado em papel filtro, depositado em cilindros de aço inoxidável ou em buracos realizados em uma placa com ágar, geralmente meio de Mueller Hinton, previamente semeada com o inóculo padronizado do microorganismo. A droga presente nos discos se difunde no meio de cultura, o microorganismo inoculado na superfície deste meio que não é inibido cresce de forma visível, e nas áreas onde a concentração do microorganismo é inibitória, não ocorre crescimento formando uma zona de inibição ao redor dos discos. As placas são incubadas a 37°C por 18 a 24 horas para leitura dos halos de inibição. Alguns tipos de bactérias necessitam de cuidados especiais, por exemplo, *Streptococcus* spp. necessita de suplementação com sangue desfibrinado de carneiro.

Porém, metodologias com resultados quantitativos, que determinam a concentração inibitória mínima (MIC) e concentração bactericida mínima (MBC) têm sido escolhidas como complementares, podem avaliar a sensibilidade de microorganismos anaeróbicos e algumas espécies que apresentam resultados não precisos no método de difusão com disco. Para determinação da concentração inibitória mínima utiliza-se o método de diluição, cada tubo ou microplaca é preparada em diferentes concentrações e o número de concentrações testadas varia de acordo com a droga e o microorganismo, o inóculo final recomendado é de 5×10^5 UFC/mL (unidades formadoras de colônia por mL), e o tempo de incubação é de 18 a 24 horas em 37 °C. Em paralelo é realizado o teste de viabilidade do microorganismo, sem conter o agente antimicrobiano. O MIC é determinado pela menor concentração do agente antimicrobiano que inibe completamente o crescimento visual do microorganismo. Para determinação da concentração bactericida mínima (MBC), menor concentração do agente antimicrobiano que causa a morte da bactéria, realiza-se a sub-cultura dos poços onde ocorreu inibição em placas com meio Mueller Hinton incubadas a 37 °C por 24 horas, a determinação ocorre pelo crescimento de apenas uma ou nenhuma colônia (TORTORA; FUNKE; CASE, 2004).

2.6.3. Atividade leishmanicida

As leishmanioses constituem problema grave de saúde pública em 98 países das Americas, Europa, África e Ásia. Segundo a World Health Organization, agência especializada da Organização das Nações Unidas, as leishmanioses ocupam o segundo lugar entre as seis doenças infecto parasitárias mais frequentes no mundo, afetando 12 milhões de pessoas e 350 milhões vivem sob o risco de contrair a doença.

O gênero *Leishmania* agrupa espécies de protozoários unicelulares, digenéticos (ciclo evolutivo com dois hospedeiros), encontradas nas formas promastigota e paramastigota, flageladas livres ou aderidas ao trato digestivo dos hospedeiros invertebrados, e amastigota, sem flagelo livre, parasito intracelular. A reprodução ocorre por divisão binária simples nos hospedeiros, que podem ser fêmeas de insetos flebotomíneos (Diptera: *Psychodidae*) e mamíferos, inclusive o homem.

A transmissão ocorre através da picada do inseto infectado. A doença pode acometer o fígado, baço e medula óssea desenvolvendo a leishmaniose visceral ou atingir pele e mucosas, causando a leishmaniose tegumentar americana.

A leishmaniose tegumentar americana (LTA) é conhecida como cutânea e no Brasil é uma das afecções dermatológicas de grande importância. De acordo com o Ministério da Saúde, a LTA tem sido encontrada em todos os estados brasileiros, aumentando desde a década de 1980 com 28 mil novos casos por ano. No estado do Paraná, sul do Brasil, foram registrados 3.906 casos em humanos entre 2000 e 2005 (CASTRO *et al.*, 2007). Na Europa, África e Ásia estima-se 1,5 milhão de casos novos de leishmaniose tegumentar a cada ano, no entanto, apenas 600 mil são oficialmente declarados, o que mostra a ocorrência de elevada taxa de subnotificações decorrentes do descaso das autoridades públicas em todo o mundo com relação a essa enfermidade (CAVALCANTI *et al.*, 2013). A notificação obrigatória é feita em somente 32 dos 88 países onde as leishmanioses estão presentes.

No Brasil, a leishmaniose que causava lesões na pele era conhecida como Cerqueira desde 1855. Com a construção da Estrada de Ferro Noroeste do Brasil, em São Paulo, ocorreram muitos casos no ano de 1908, principalmente na cidade de Bauru, que foram denominadas em 1911 por Gaspar Vianna como *Leishmania braziliensis*. Este cientista introduziu o tártaro emético em 1912, único tratamento durante muitos anos.

Atualmente são conhecidas várias espécies de *Leishmania* que causam a leishmaniose tegumentar: *Leishmania (Viannia) braziliensis*, *Leishmania (Viannia) guyanensis*, *Leishmania (Viannia) lainsoni*, *Leishmania (Viannia) shawi*, *Leishmania (Viannia) naiffi*, *Leishmania (Viannia) amazonensis*. No Brasil, a grande maioria de lesões é causada por *Leishmania (Viannia) braziliensis* (LAINSON; SHAW, 2010). A disseminação da doença é agravada com a destruição de florestas, e consequente, migração dos insetos para áreas habitadas.

A *Leishmania braziliensis*, têm tamanho relativamente pequeno de 2 – 4 µm, provoca no homem lesões das mais destrutivas e desfigurantes dentre as conhecidas, denominadas úlcera-de-Bauru, ferida brava, ferida seca e boubá. As lesões primárias são usualmente únicas, ou em pequeno número, mas frequentemente de grandes dimensões, com tendência a produzir metástase. A infecção é crônica e a cura depende do tipo e localização das lesões (NEVES, 2005; REY, 2008).

O tratamento da doença tem sido insuficiente. As drogas leishmanicidas atuais (baseadas em tártaro emético, antimoniais trivalentes) apresentam desvantagens como toxicidade, alto custo e resistência à droga pela *Leishmania* (ALLAHVERDIYEV *et al.*, 2013). No Brasil o medicamento mais usado é o Glucantime. Nesse contexto, há uma necessidade imediata de procurar novos compostos leishmanicidas e desenvolver drogas que possibilitam a detecção rápida, prevenção, tratamento da doença e elaboração de uma vacina. Na literatura (ANDREADOU *et al.*, 2014; LIMA *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2013)

encontram-se algumas pesquisas recentes utilizando nanopartículas com esse propósito, estas apresentam um potencial promissor devido à redução das dimensões e grande área superficial que proporciona maior interação com os componentes vitais dos agentes infecciosos.

Os óxidos metálicos estão entre os nanomateriais utilizados nas pesquisas com *Leishmania*. Allahverdiyev *et al.* (2013) mostraram que nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, sintetizadas pelo método hidrotérmico, possuem efeitos leishmanicidas sobre os parasitas *Leishmania tropica* e *Leishmania infantum*, inibindo suas propriedades biológicas, como viabilidade, atividade metabólica e sobrevivência dentro de células hospedeiras, no escuro e sob luz visível. Jebali e Kazemi (2013) estudaram as propriedades leishmanicidas de nanopartículas comerciais de Ag, Au, TiO_2 , ZnO e MgO contra *Leishmania major* no escuro e sob luz UV e IR. Os resultados mostraram que Ag é mais eficiente quando comparada as outras nanopartículas, e que a luz UV e IV otimizam a atividade leishmanicida. Beheshti *et al.* (2013) investigaram a eficácia de nanopartículas de Se sintetizadas por *Bacillus* sp. MSh-1 contra *Leishmania major in vitro* e *in vivo*, os resultados mostraram que essas nanopartículas podem ser consideradas um novo tratamento terapêutico para lesões localizadas de leishmaniose cutânea.

3. OBJETIVOS

Sintetizar, caracterizar e apresentar aplicações potenciais de nanopartículas de óxido de zinco, óxido de cobre e óxidos mistos de zinco e cobre em diferentes concentrações, obtidos por um método sol-gel modificado.

Dessa forma, este trabalho estudou as características estruturais, ópticas e elétricas dos óxidos nanoestruturados sintetizados. Investigar as propriedades fotocatalítica, bactericida e leishmanicida das amostras.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Síntese dos óxidos nanoestruturados

4.1.1 Materiais e reagentes

- Poli(álcool vinílico), 87 – 89% hidrolisado, $M_w=124.000 - 186.000 \text{ g mol}^{-1}$, Aldrich.
- Nitrato de zinco (II) hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Synth.
- Nitrato de cobre (II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Vetec
- Água destilada.

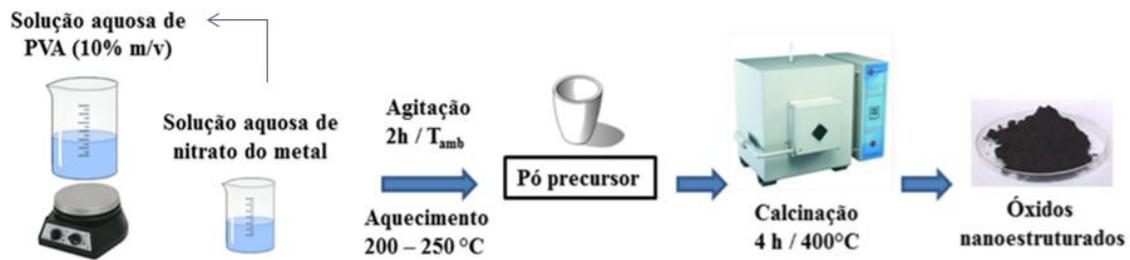
4.1.2. Equipamentos

- Balança analítica Ohaus Adventurer AR2140, precisão 0,0001g – METTLER TOLEDO.
- Agitador magnético com aquecimento elétrico, Fisatom 752A.
- Mufla (QUIMIS).

4.1.3. Procedimento

Os óxidos nanoparticulados foram sintetizados a partir de um método sol-gel modificado, relatado por Fernandes *et al.* (2009). Para a síntese de cada óxido foi preparada separadamente uma solução aquosa diluída de PVA (10% massa/volume) e uma solução aquosa saturada contendo os nitratos dos metais, misturadas em diferentes proporções, de acordo com a razão íon metálico: unidade monomérica apropriada (1:4). A solução obtida foi mantida sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente para homogeneização da mistura, em seguida foi aquecida a 200 – 250 °C, até ocorrer evaporação da água e queima inicial da matéria orgânica. O pó precursor obtido após combustão foi calcinado a 400 °C por 4 horas para obtenção dos óxidos. Na Figura 24 estão esquematicamente representadas as etapas de síntese dos óxidos nanoestruturados.

Figura 24. Representação esquemática das etapas de síntese dos óxidos nanoestruturados.



Fonte: FERNANDES (2009, p. 111)

4.2. Caracterização dos óxidos nanoestruturados

4.2.1. Materiais e Reagentes

- Tinta prata.
- Molde de aço.

4.2.2. Equipamentos

- Espectrômetro de FTIR (FTIR – BOMEN 100).
- Difratorômetro de Raios-X (SHIMADZU 6000).
- Microscópio Eletrônico de Transmissão (JEOL – JEM 1400).
- Espectrofotômetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 1050) com o acessório esfera integradora.
- Espectrômetro Raman (SENTERRA – BRUKER)
- Analisador de área superficial (Quanta Chrome – Nova 1000 series).
- Multímetro (Agilent 34401^a).
- Criostato (JANIS CCS-400H/204).
- Ponte de impedância (Agilent E4980A).
- Prensa isostática.

4.2.3. Procedimento

4.2.3.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Os óxidos nanoestruturados obtidos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), na forma de pastilhas de KBr com aproximadamente 1% de amostra, utilizando um Espectrômetro de FTIR – BOMEM 100, resolução 4 cm^{-1} .

4.2.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X dos óxidos foram realizadas em um difratômetro de Raios-X SHIMADZU 6000, utilizando radiação de cobre $K\alpha$ $1,5405\text{ \AA}$ nas seguintes condições: $2\theta = 20 - 80^\circ$, voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, tempo de contagem de 0,6 segundos, $2^\circ/\text{min}$ e largura de fenda 0,30 mm. Para uma análise mais detalhada da amostra de ZnO com 1 mol% de cobre (Zn99Cu1) utilizou-se alto tempo de contagem de 7,19 segundos e $0,1670^\circ/\text{min}$. O tamanho médio dos cristalitos foi estimado pela equação de Scherrer (PATTERSON, 1939; SHARMA *et al.*, 2011), como mostrada na seção 2.5.4.

4.2.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de transmissão (JEM-1400 JEOL) operando em 120 kV. Para preparação das amostras, os óxidos foram dispersos em etanol por ultrassom e gotas dessa solução foram depositadas em grades recobertas de carbono (200 carbon film square mesh copper grids).

4.2.3.4. Espectroscopia UV-Vis utilizando esfera integradora

Espectros de reflectância na região do UV-Vis foram obtidos para caracterização das propriedades ópticas e estudo das alterações estruturais dos óxidos nanoestruturados sintetizados com a variação da concentração de zinco e cobre. A partir dos espectros foi possível calcular a energia de banda *gap* das amostras, usando a relação de Tauc e a função Kubelka-Munk (AYDIN *et al.*, 2013; CAGLAR *et al.*, 2013; KHAN *et al.*, 2013), como mostrado na seção 2.5.3.1.

Os espectros foram obtidos com um espectrofotômetro UV-Vis (Perkin Elemer Lambda 1050) em combinação com uma esfera integradora, no intervalo de 200 a 700 nm, com passo de 0,5 nm.

4.2.3.5. Espectroscopia de Espalhamento Raman

Medidas de espalhamento Raman foram realizadas para estudar a organização estrutural das amostras sintetizadas e as propriedades das ligações.

As amostras foram pastilhadas para formar uma superfície plana e, em seguida, os espectros obtidos em um espectrômetro SENTERRA (Bruker). Para discriminar os efeitos de luminescência e espalhamento Raman foi necessário utilizar lasers diferentes, a amostra de ZnO foi analisada com laser de excitação de 532 nm (Potência 20 mW, 50 scans e tempo de integração 3 s), enquanto que, as amostras de CuO e ZnO/CuO foram excitadas com um laser de 785 nm (Potência 25 mW, 100 scans, e tempo de integração 3 s).

4.2.3.6. Medidas Elétricas

Para a investigação das propriedades elétricas das amostras de ZnO, ZnO com 1 mol% de cobre e CuO, inicialmente as amostras em pó foram compactadas usando um molde de aço e aplicando pressão de 148 MPa em uma prensa isostática. As pastilhas obtidas apresentaram espessura de 2 mm, 1,90 mm e 1,70 mm, e diâmetro de 9,9 mm, 10 mm e 9,94 mm para Zn100, Cu1Zn99 e Cu100, respectivamente. Em seguida, tinta prata foi aplicada em ambos os lados da pastilha e o material foi inserido em um criostato (JANIS CCS-400H/204) programado para varrer em um intervalo de 200 a 500 K.

Durante essa varredura medidas de resistência (R) do material foram obtidas com um multímetro (Agilent 34401^a), a resistividade foi calculada utilizando da relação $\rho = RA/L$, onde ρ é a resistividade, A é a área transversal e L , a espessura da amostra.

Para obter as constantes dielétricas e perdas dielétricas, medidas de susceptância (B) e condutância (G) foram obtidas durante a varredura em diferentes frequências com uma ponte de impedância (Agilent E4980A), considerando as relações $\mathcal{E}' = \frac{Bd}{wA\epsilon_0}$ e $\mathcal{E}'' = \frac{Gd}{wA\epsilon_0}$, onde \mathcal{E}' é a parte real da constante dielétrica, \mathcal{E}'' é a parte imaginária da constante dielétrica, d é a espessura da amostra, w é a frequência angular da luz, A é a área da amostra e ϵ_0 é permissividade dielétrica do vácuo. A perda dielétrica, $\tan \delta = \frac{\mathcal{E}''}{\mathcal{E}'}$, tem valor proporcional à

quantidade de energia armazenada e dissipada no material devido ao campo elétrico aplicado (LANJE *et al.*, 2013), como detalhado na seção 2.5.7.

4.2.3.7. Medida da Área Superficial Específica Total

As medidas de área superficial específica total foram feitas por adsorção de N₂, utilizando o aparelho Quanta Chrome – Nova 1000 series, aplicando o modelo B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller). Aproximadamente 0,5 g de cada amostra na forma de pó foram tratadas com fluxo de N₂ a 573 K.

4.3. Aplicação dos óxidos nanoestruturados

4.3.1. Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno (MB) e alaranjado de metila (MO)

4.3.1.1. Materiais e reagentes

- Azul de metileno (C₁₆H₁₈N₃SCl.3H₂O), Nuclear.
- Alaranjado de metila (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S), Reagen.
- Água destilada.
- Lâmpada de vapor de Hg 125 W, Osran.

4.3.1.2. Equipamentos

- Balança analítica Ohaus Adventurer AR2140, precisão 0,0001g – METTLER TOLEDO.
- Agitador magnético com aquecimento elétrico, Fisatom 752A.
- Centrífuga Gemmi Industrial, modelo LC – 03.
- pHmetro Tecnozon, modelo mPA – 210.
- Câmara escura com ventilação (Fotoreator).
- Espectrofotômetro de UV-Vis (CARY 50 SCAN VARIAN).

4.3.1.3. Procedimento

As propriedades fotocatalíticas dos óxidos Zn100, Cu1Zn99, Cu10Zn90, Cu20Zn80 e Cu100 foram avaliadas pela decomposição de MB sob irradiação visível com uma lâmpada de vapor de Hg de 125 W (fluência média de 43,82 Jm⁻²s⁻¹), à temperatura ambiente.

Todos os experimentos foram conduzidos em um recipiente circular (diâmetro de 15 cm e capacidade de 1 L), contendo 400 mL de solução MB (aproximadamente 4 mg/L), 400 mg do óxido e um agitador magnético. A distância entre a lâmpada e a superfície da solução foi fixada em 17 cm.

Antes de ser irradiada, a suspensão foi magneticamente agitada por 1 hora no escuro, para que o equilíbrio adsorção-dessorção fosse alcançado. A lâmpada foi ligada dentro da câmara escura de irradiação com ventilação por 1 hora antes do início da fotocatalise para garantir estabilidade na fluência e temperatura da mesma.

Durante a irradiação, a cada 30 minutos foram retiradas alíquotas (4 mL) da solução e centrifugadas para separação das nanopartículas em suspensão. A degradação foi monitorada medindo a absorbância do sobrenadante dessas amostras em 664 nm, com espectrofotômetro UV-Vis (Cary-50). O esquema das etapas da fotocatalise está representado na Figura 25.

Não foram devolvidas as soluções utilizadas para a medida de absorbância. Com um pHmetro verificou-se que a temperatura nas degradações permanece entre 25°C e 30 °C, e o pH entre 6 – 8.

Figura 25. Representação esquemática das etapas da fotocatalise.



Nessas mesmas condições de degradação, realizou-se o experimento com uma mistura física de 90 % de ZnO e 10 % de CuO para comparação com a eficiência da amostra Zn90Cu10. A degradação do corante MO também foi investigada para as amostras de Zn100 e Zn80Cu20.

Além disso, a influência da mudança na concentração da solução foi verificada em experimentos individuais para ZnO e Zn80Cu20 em cada ponto, com 50 mg de óxido e 50 mL da solução de MB. Para a amostra Zn100 realizou-se um experimento para cada 30 minutos de degradação, enquanto que para amostra Zn80Cu20, um experimento para cada 2 horas devido ao maior tempo necessário para a degradação do corante.

Por meio da análise das curvas de absorção *versus* tempo (minutos) foi possível verificar a cinética e calcular os valores da constante de velocidade da reação.

4.3.2. Atividade bactericida dos óxidos nanoestruturados

4.3.2.1. Materiais e reagentes

- Ágar Muller Hinton (AMH).
- Placas de Petri (100 mm x 20 mm).
- Placa de microdiluição.
- Culturas de bactérias em caldo de Mueller Hinton (24 h).
- Penicilina (Sigma Chemical Company, St Louis, Missouri, USA).
- Swab estéril.
- Tubos contendo 3,0 mL de salina 0,9 % (13 mm x100 mm).
- Pipetas automáticas.
- Ponteiras de 1000 µL e 100 µL.
- Tubos Eppendorf.
- Pinça.

4.3.2.2. Equipamentos

- Balança analítica Ohaus Adventurer AR2140, precisão 0,0001 g – METTLER TOLEDO.
- Cuba de ultrasson – CRISTÓFILI.
- Estufa Fabbe.

4.3.2.3. Procedimento

Os testes de atividade bactericida dos óxidos nanoestruturados Zn₁₀₀, Zn₉₉Cu₁, Zn₉₀Cu₁₀ e Cu₁₀₀ foram realizados pelo método da difusão com disco. Para a realização destes testes, placas de petri em meio de ágar Mueller Hinton de 4 mm foram semeadas com o inóculo padronizado dos microorganismos, a partir da cultura de cepas padrão de *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9027), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Bacillus subtilis* (ATCC 6623) e o fungo *Candida albicans*. As suspensões de bactérias preparadas, de concentração aproximada 10⁸ unidades formadoras de colônia por mL (UFC/mL) em solução salina estéril (foi utilizada a escala de McFarland como referência), foram colocadas em contato com ágar utilizando um swab para

garantir homogeneidade na placa. Em seguida, discos de ágar foram retirados da placa para deposição das soluções aquosas dos óxidos em concentração 20 mg/mL previamente mantidas sob agitação em ultrassom por 30 minutos. Depois que as soluções foram pipetadas e colocadas nos discos, as placas foram incubadas em estufa a 37 °C por 24 horas. Após esse período analisou-se as zonas de inibição do crescimento das bactérias, e esses resultados foram comparados com o crescimento das culturas de bactérias na ausência dos óxidos nanoestruturados sintetizados.

Para determinação da concentração inibitória mínima (MIC) das amostras e da penicilina (usada como antibiótico de referência, da Sigma Chemical Co. St Louis, Missouri, USA) utilizou-se o método de diluição em caldo Mueller Hinton para as bactérias gram-positivas. Os agentes microbianos foram testados em diluições seriadas (\log_2) e a menor concentração que produz uma redução de 80 % no crescimento visível em comparação com o controle foi relatada como sendo o MIC. O ensaio foi realizado em placas de microtitulação de 96 poços. As amostras dos óxidos em solução de concentração 2000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ foram misturadas com os inóculos das bactérias padronizados com turvação na escala de 0,5 de McFarland (10^8 UFC/mL) e a solução foi diluída em 1:10, obtendo-se uma suspensão de 10^7 UFC/mL. Essas soluções foram pipetadas e depositadas na placa de microdiluição, posteriormente, incubada a 37 °C, e após 24 horas foi possível determinar a MIC.

A partir dos resultados de MIC, foi possível também determinar a concentração bactericida mínima (MBC) pela sub-cultura dos poços onde ocorreu inibição em meio Mueller Hinton. A placa também foi incubada em estufa a 37 °C por 24 horas e, após esse período, a MBC foi definida como a concentração mínima dando origem a subculturas negativas ou apenas uma colônia.

Nesses procedimentos os materiais manipulados foram esterilizados em autoclave.

Os testes foram realizados em quadruplicada e ocasiões diferentes.

4.3.3. Atividade leishmanicida do CuO nanoestruturado

4.3.3.1. Materiais e reagentes

- Cultura de *Leishmania (Viannia) braziliensis*.
- Meio de cultura 199 (Invitrogen, EUA).
- Frasco de cultura de células 25 cm^2 .
- Placa para cultura de células de 24 poços.
- Soro fetal de vitelo (FCS - Invitrogen, EUA).

- L-glutamina (Sigma-Aldrich, EUA).
- Penicilina G (Sigma-Aldrich, EUA).
- Estreptomicina (Sigma-Aldrich, EUA).
- Urina humana estéril.

4.3.3.2. Equipamentos

- Balança analítica SHIMADZU AUW 220D.
- Microscópio de luz invertida Olympus CK40.
- Microscópio óptico Olympus CX21.
- Câmera de Neubauer espelhada de 0,100 mm (Bright line, Boeco Germany).
- Câmara ambiental (Logan Scientific).
- Formalina 2 %.

4.3.3.3. Procedimento

Para o estudo da inibição do crescimento de *Leishmania* por óxido de cobre (Cu100) sintetizado pelo método sol-gel modificado, as promastigotas de *Leishmania (Viannia) braziliensis* foram cultivadas para a fase exponencial em meio 199 (Invitrogen, EUA) suplementado com 10 % de soro fetal de vitelo (FCS) (Invitrogen, EUA), 2 mM de L-glutamina (Sigma-Aldrich, EUA), 1 % de urina humana estéril e antibióticos (100 IU/mL de penicilina G, 100 µg/mL de estreptomicina) a 25 °C em uma câmara ambiental (Logan Scientific, Brasil). O crescimento da *Leishmania* foi acompanhado com um microscópio de luz invertida. Inicialmente, verificou-se o crescimento da *Leishmania* com 14 mg de óxido de cobre por 10 dias. Em seguida, as promastigotas (1×10^6 promastigotas/mL) foram colocadas em placa de 24 poços com óxido de cobre em diferentes concentrações. As concentrações de CuO testadas foram de 10 µg, 50 µg, 100 µg, 500 µg, 1 mg, 1,5 mg, 2 mg, 2,5 mg, 3 mg, 3,5 mg e 4 mg. A placa foi incubada durante 72 horas a 25°C, e após esse período, as promastigotas de *Leishmania (Viannia) braziliensis* foram imobilizadas com formalina 2 % para a quantificação, a contagem foi realizada em microscópio óptico com câmara de Neubauer. Os valores para concentração inibitória das formas promastigotas foi calculado comparando as culturas em presença de CuO e o controle.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

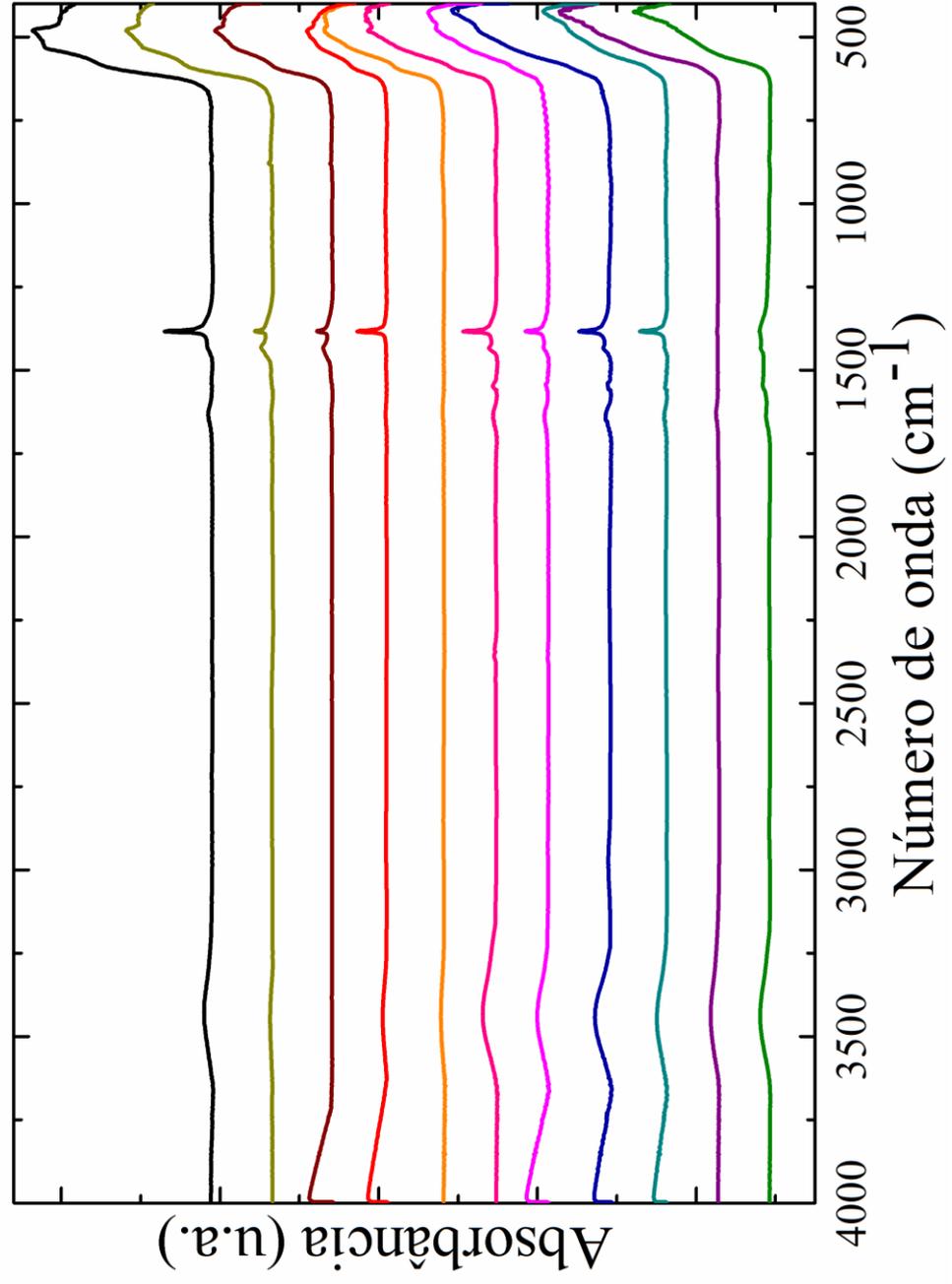
5.1. Caracterização dos óxidos nanoestruturados

Informações relacionadas à estrutura e composição dos óxidos de zinco (II) e cobre (II) com diferentes proporções de íons metálicos foram obtidas por FTIR. Os espectros entre 4000 e 400 cm^{-1} estão apresentados na Figura 26.

A banda de absorção de alta intensidade em 430 cm^{-1} para o ZnO puro está relacionada ao estiramento da ligação Zn-O (SINGHAL *et al.*, 2012). Esta banda aparece nitidamente a partir de 70 mol % de Zn. A banda de absorção na região de 480 – 588 cm^{-1} pode ser observada a partir da adição de 30 mol % de Cu e pode ser atribuída ao estiramento da ligação Cu-O (FERNANDES *et al.*, 2009).

Pode-se observar que, além da banda referente ao estiramento metal-oxigênio, ocorre o aparecimento da banda em aproximadamente 1400 cm^{-1} relacionada à presença de íons nitrato e carbonato, provavelmente resultantes da reação de combustão incompleta entre o polímero e os nitratos (FERNANDES *et al.* 2009). A formação de carbonato é comum quando se preparam óxidos metálicos a partir da combustão de compostos orgânicos (PATIL; JOSHI, 2007). Tem-se uma larga banda centrada em 3460 cm^{-1} e uma banda estreita de pequena intensidade em 1628 cm^{-1} que são referentes a vibrações de estiramento de O-H, provenientes da água adsorvida na superfície das nanopartículas.

Figura 26. Espectros FTIR das amostras de óxidos de zinco e cobre obtidos: — Zn100; — Zn90Cu10; — Zn80Cu20; — Zn70Cu30; — Zn60Cu40; — Zn50Cu50; — Zn40Cu60; — Zn30Cu70; — Zn20Cu80; — Zn10Cu90 e — Cu100.



Os parâmetros estruturais e a pureza das fases das amostras dos óxidos foram estudados utilizando difração de raios-X (DRX).

A Figura 27 mostra o DRX das amostras sintetizadas. A forma e a intensidade dos picos indicam que as amostras são cristalinas.

O difratograma da amostra de ZnO indica estrutura do tipo wurtzita, hexagonal (SHARMA *et al.*, 2011), com os principais picos em $2\theta = 31,7^\circ; 34,4^\circ; 36,2^\circ; 43,2^\circ; 47,5^\circ; 56,5^\circ; 62,8^\circ; 66,4^\circ; 67,9^\circ; 69^\circ; 72,5^\circ$ e $76,9^\circ$ (ASHKARRAN *et al.*, 2009), em concordância com os dados reportados no padrão JCPDS 36-1451 (LANJE *et al.*, 2013). Para a amostra CuO observaram-se picos característicos de estrutura monoclinica (LI *et al.*, 2012), em $2\theta = 33,1^\circ; 35,6^\circ; 38,6^\circ; 46,9^\circ; 48,9^\circ; 53,8^\circ; 58,2^\circ; 62,1^\circ; 65,9^\circ; 67,8^\circ; 73,1^\circ$ e $75,8^\circ$ (YANG *et al.*, 2013; SUBASRI *et al.*, 2012), de acordo com a literatura e com o padrão JCPDS 45-0937 (ZOU *et al.*, 2012). Nenhuma outra fase cristalográfica pode ser detectada nas amostras de ZnO e CuO, indicando que os produtos apresentam fase pura. Também foi possível observar que com o aumento da concentração de íons Cu^{2+} , os picos referentes à estrutura do CuO apresentam-se com maior intensidade e os picos relacionados ao ZnO com menor intensidade.

Segundo Singhal *et al.* (2012), a substituição do íon Zn^{2+} por Cu^{2+} em pequenas concentrações é possibilitada pelo valor do raio iônico dos mesmos ser aproximados, $0,74 \text{ \AA}$ para Zn^{2+} e $0,73 \text{ \AA}$ para Cu^{2+} . No entanto, a análise dos difratogramas das amostras contendo diferentes concentrações de íons Zn^{2+} e Cu^{2+} permite observar picos relacionados a ambas as estruturas do ZnO e CuO, indicando que há segregação de fases devido às elevadas concentrações utilizadas e incompatibilidade da estrutura cristalina (YU *et al.*, 2012). As estruturas cristalinas apresentam formas muito diferentes, hexagonal e quadrado planar, não é possível uma interação que favoreça a substituição de íons em grandes concentrações, mesmo que os cátions Zn^{2+} e Cu^{2+} tenham raios iônicos próximos.

Para estimar o tamanho de cristalito dos óxidos preparados utilizou-se a equação de Scherrer. Os picos escolhidos para o cálculo foram os referentes aos planos (110) (característico do ZnO) em $2\theta = 32^\circ$ e (101) (característico do CuO) em $2\theta = 38,6^\circ$. Os resultados permitem afirmar que as amostras apresentam um tamanho médio de cristalito entre 20 – 30 nm, como mostrados na Tabela 2.

Figura 27. DRX dos óxidos sintetizados variando a concentração de zinco e cobre.

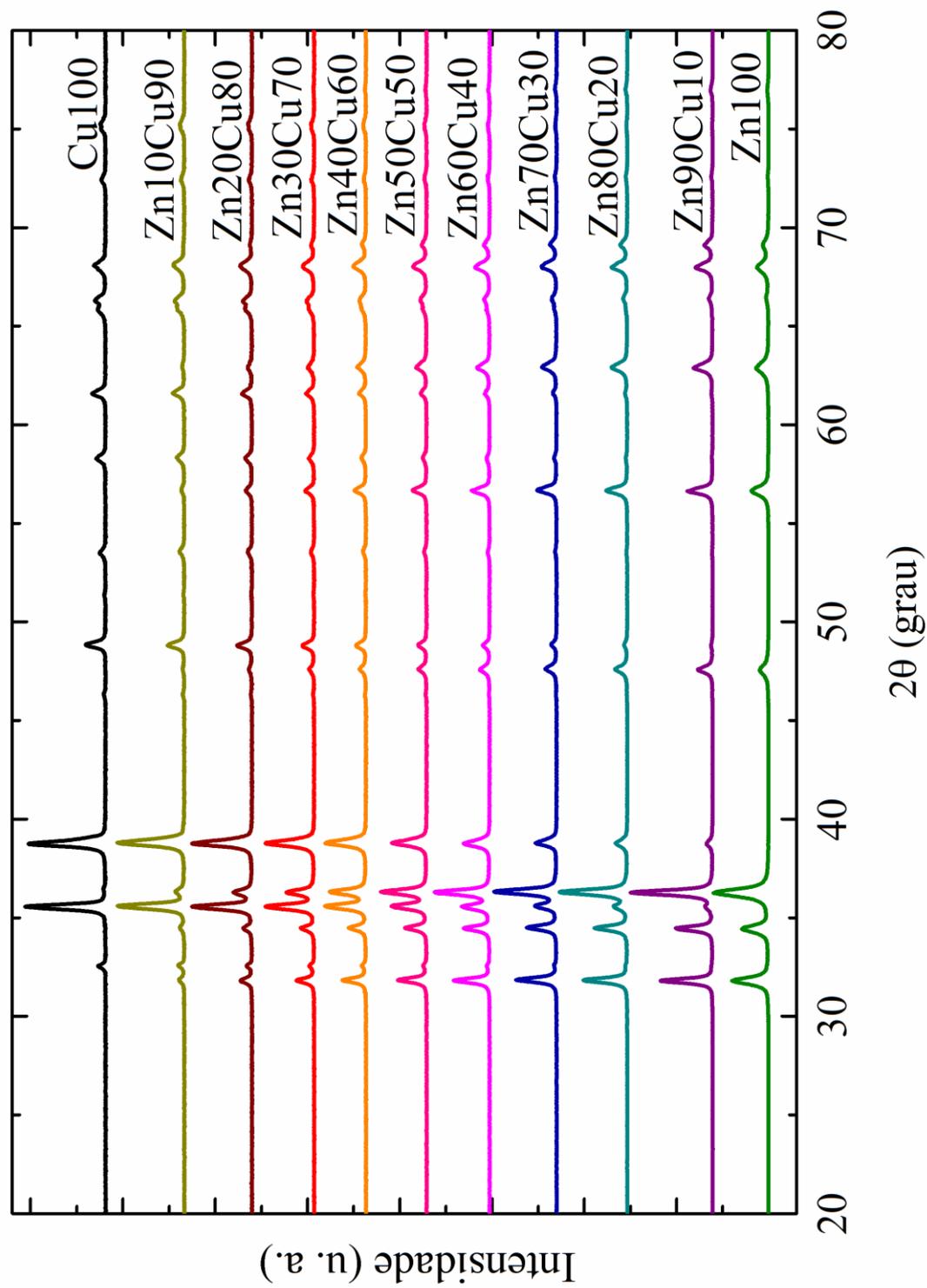


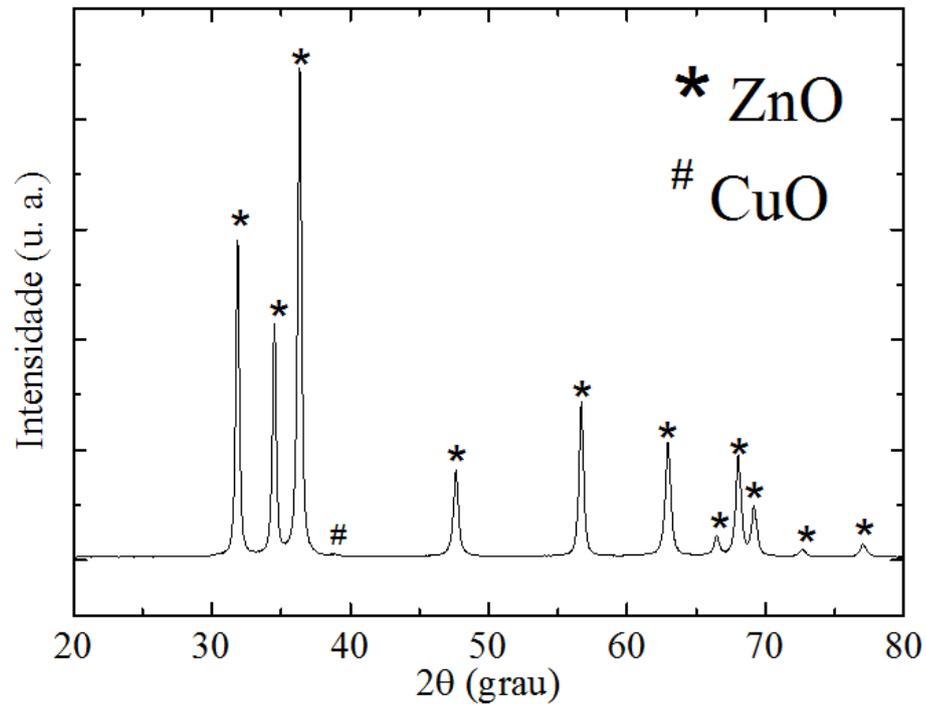
Tabela 2. Tamanho médio dos cristalitos nas amostras puras e mistas de óxido de zinco e cobre, calculadas pela equação de Scherrer, a partir dos difratogramas de raios-X.

Amostra	d₁₁₀ (nm) Tamanho ZnO	d₁₀₁ (nm) Tamanho CuO
Zn100	18	–
Zn90Cu10	28	21
Zn80Cu20	27	22
Zn70Cu30	26	24
Zn60Cu40	27	24
Zn50Cu50	27	25
Zn40Cu60	26	25
Zn30Cu70	24	26
Zn20Cu80	21	27
Zn10Cu90	21	26
Cu100	–	28

Pode-se observar que, com a presença de CuO na amostra, o tamanho dos cristalitos de ZnO aumenta, quando comparadas à ZnO puro, provavelmente devido à incompatibilidade da estrutura cristalina (monoclínica e wurtzita) que leva à segregação de fase e possível mudança dos parâmetros de rede. No entanto, com o aumento da concentração de óxido de cobre há uma diminuição no tamanho nas nanopartículas de ZnO a partir de 60 mol% de cobre e aumento do tamanho das nanopartículas de CuO.

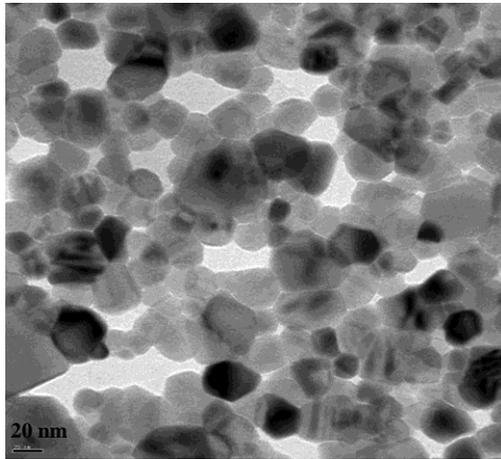
Com o objetivo de verificar a possível dopagem do ZnO com 1 mol% de Cu, por meio desse método sol-gel adaptado, foi realizada a síntese e, o produto obtido foi analisado por DRX com alto tempo de contagem (7,19 segundos), como apresentado na Figura 28. Com apenas 1 mol% de Cu em ZnO é possível observar, no difratograma da amostra, o pico referente ao CuO em $2\theta = 38,6^\circ$. Esse resultado sugere que a substituição do dopante é menor que 1 mol% e ocorre formação de segunda fase provavelmente devido à incompatibilidade cristalina (Zn²⁺ tetraédrico e Cu²⁺ quadrado plano).

Figura 28. DRX da amostra Zn99Cu1, realizado com tempo de contagem de 7,19 s e 0,1670°/min.

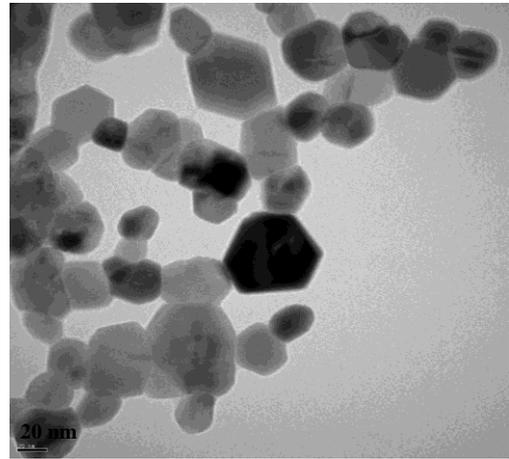


As amostras de Zn100, Zn99Cu1, Zn90Cu10, Zn50Cu50 e Cu100 foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens obtidas estão apresentadas na Figura 29.

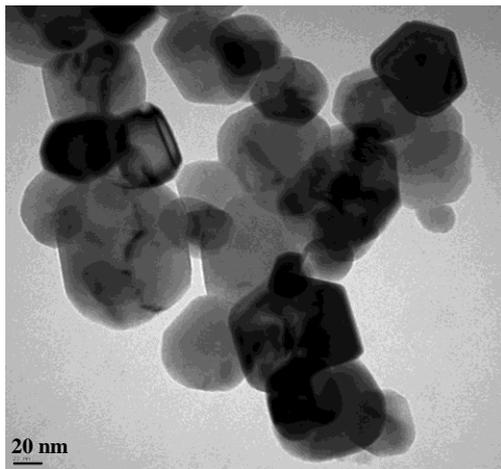
Figura 29. Imagens de MET obtidas das amostras de (a) Zn100 - escala 20 nm; (b) Zn99Cu1 - escala 20 nm; (c) Zn90Cu10 - escala 20 nm; (d) Zn50Cu50 - escala 20 nm; e (e) Cu100 - escala 10 nm.



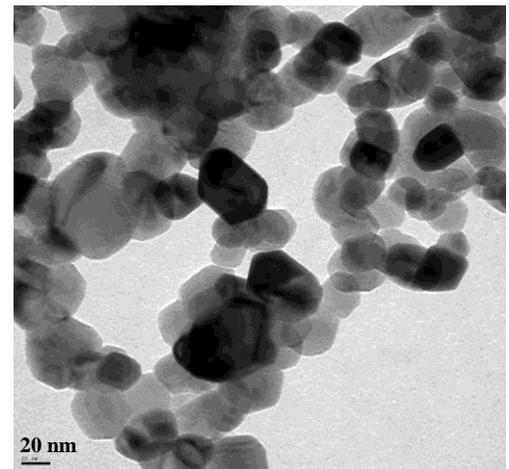
(a)



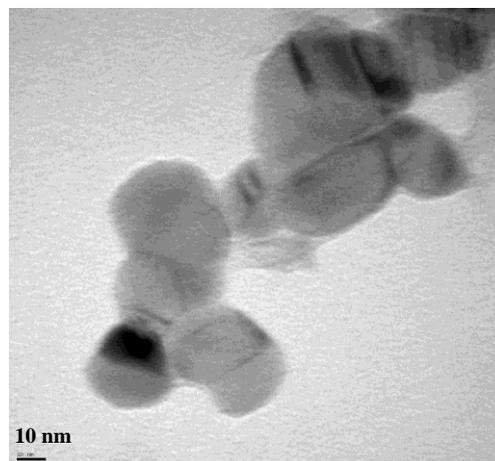
(b)



(c)



(d)



(e)

Como pode ser observado, as amostras apresentam tamanho de partícula de 25 nm, estando em concordância com o tamanho médio de cristalito estimado pela equação de Scherrer. As imagens MET permitem observar que as amostras não tem forma única com arestas bem definidas, com exceção da amostra Zn100 cujas nanopartículas apresentam uma tendência à morfologia hexagonal. Isso pode ser observado nas amostras com grande quantidade de ZnO (com o aumento da quantidade de CuO não é possível identificar uma geometria definida).

Os espectros de reflectância das amostras dos óxidos nanoestruturados obtidos com esfera integradora são mostrados na Figura 30. A reflectância das amostras aumenta com o aumento do comprimento de onda, mostrando-se intensa a partir de 370 nm, para algumas amostras. A diminuição da reflectância com o aumento da concentração de cobre (mol%) pode ser devida a incorporação de Cu no ZnO (AYDIN *et al.*, 2013), e principalmente, a maior quantidade de CuO formado, pois este apresenta reflectância menor que o ZnO. A Figura 31 mostra que o CuO apresenta maior reflectância entre 200 – 250 nm e 300 – 400 nm que corresponde a região do ultravioleta, a reflectância se mantém constante na região do visível, onde é muito menor quando comparada aos outros óxidos nanoestruturados.

Figura 30. Gráfico de reflectância versus comprimento de onda dos óxidos nanoestruturados sintetizados variando a concentração de zinco e cobre.

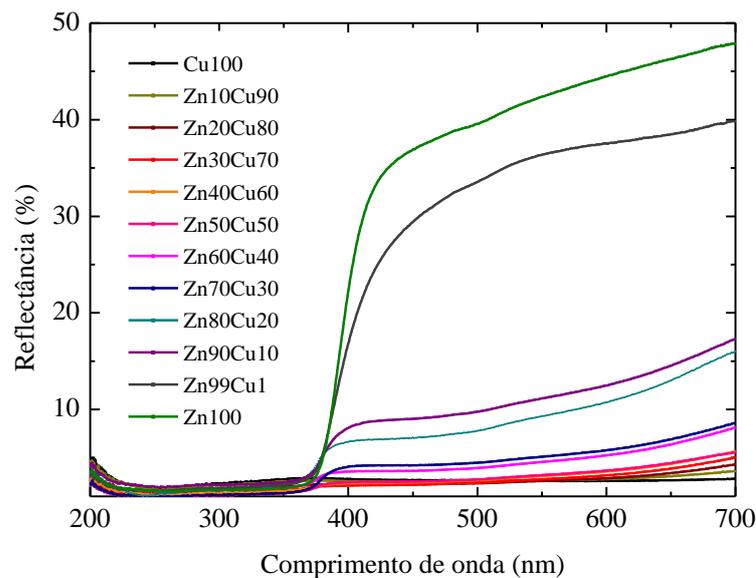
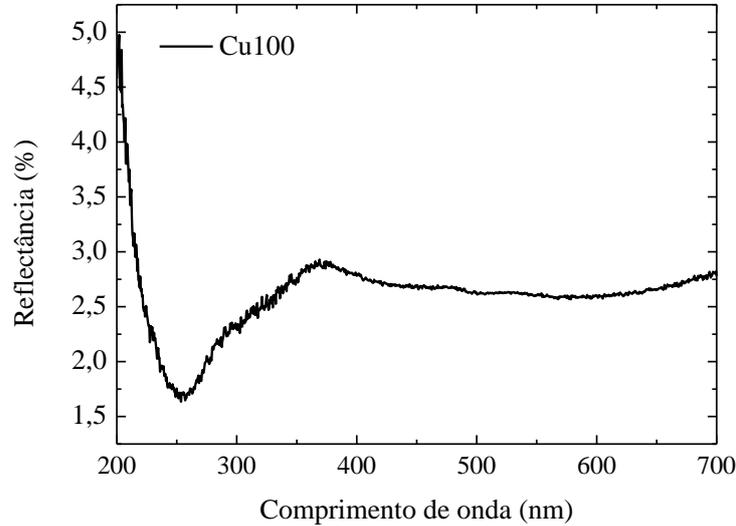
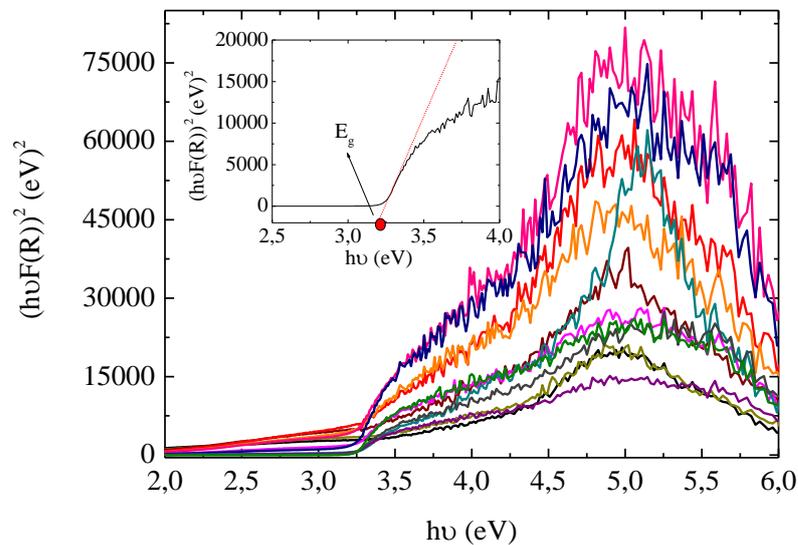


Figura 31. Gráfico de reflectância versus comprimento de onda do óxido de cobre nanoestruturado.



Os dados foram tratados segundo a função Kubelka-Munk. A E_g foi obtida a partir da extrapolação da parte linear do gráfico de Tauc, Figura 32.

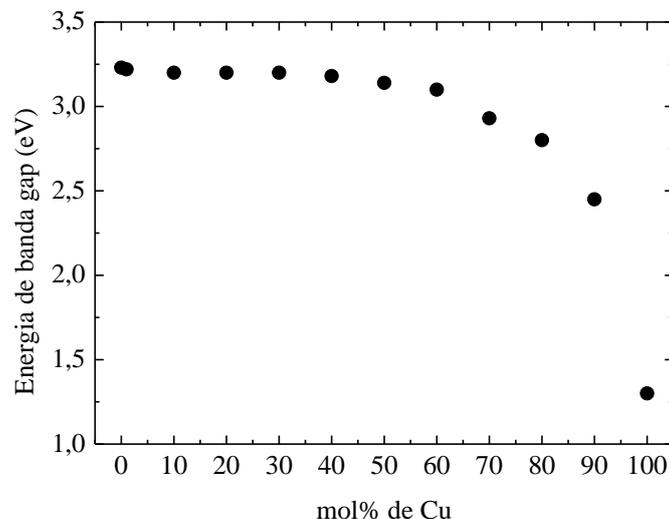
Figura 32. Gráfico de $(\text{hfF(R)})^2$ versus $h\nu$ para os óxidos nanoestruturados obtidos: Zn100; Zn99Cu1; Zn90Cu10; Zn80Cu20; Zn70Cu30; Zn60Cu40; Zn50Cu50; Zn40Cu60; Zn30Cu70; Zn20Cu80; Zn10Cu90 e Cu100. (Inset) Gráfico representativo para determinação da energia de banda gap do ZnO.



Pela extrapolação da porção linear das curvas é possível verificar que a amostra de ZnO apresenta E_g de 3,23 eV, e a amostra de CuO, 1,30 eV. Comparando-se os valores de E_g dos óxidos de zinco e cobre, pode-se verificar que esses valores são menores que os encontrados na literatura para os mesmos óxidos sintetizados por outros métodos (em torno de 3,63 eV para ZnO e 2,30 a 3,60 eV para CuO) (CHAND; GAUR; KUMAR, 2013; CHEN; ZHAO; LIU, 2013; DEBANATH; KARMAKAR, 2013), esse comportamento pode estar relacionado à formação de defeitos pontuais durante a reação.

A Figura 33 apresenta a variação da E_g em função da concentração em mol% de cobre. Pode-se perceber que a energia de banda *gap* diminui com o aumento da concentração de cobre, como esperado, pois a energia de banda *gap* do CuO é menor que a do ZnO. Em concentrações menores que 50 mol% de cobre, a variação da energia de banda *gap* é pouco sensível, no entanto, com 80 mol% de cobre torna-se acentuada. A diminuição da energia de banda *gap* é atribuída a combinação do orbital *3d* do cobre com o orbital *2p* do oxigênio. Esta interação entre a banda *3d* e *2p* reduz a energia de banda *gap* nos óxidos (SUNG *et al.*, 2013). Além disso, a diminuição pode estar relacionada ao fato da introdução de íons do metal de transição no retículo cristalino do ZnO causar imperfeições, como pequenas mudanças nos ângulos, nos comprimentos de ligação dos átomos na rede e presença de vacâncias de oxigênio (YOUSEFI *et al.*, 2013).

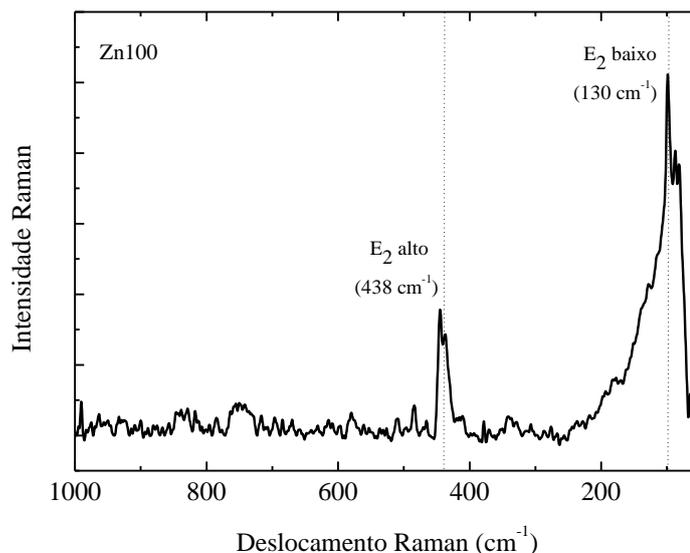
Figura 33. Relação de diminuição da energia de banda *gap* (E_g) com o aumento da concentração de cobre (mol%).



Foram realizadas medidas de espalhamento Raman a temperatura ambiente a fim de investigar as propriedades dos óxidos nanoestruturados sintetizados. A espectroscopia Raman combina elevada resolução espacial e a capacidade de identificar características estruturais, como propriedades ópticas e vibracionais. Pode fornecer informações de tensão, bem como defeitos estruturais e desordem do cristal, textura, composição e tamanho, além de ser uma ferramenta não destrutiva (PEREZ-RODRIGUEZ *et al.*, 2014; SOUISSI *et al.*, 2012; WHEELER; KHAN, 2014). Devido à luminescência das amostras, os espectros foram obtidos com lasers de diferentes comprimentos de onda e estão apresentados nas Figuras 34, 35 e 36.

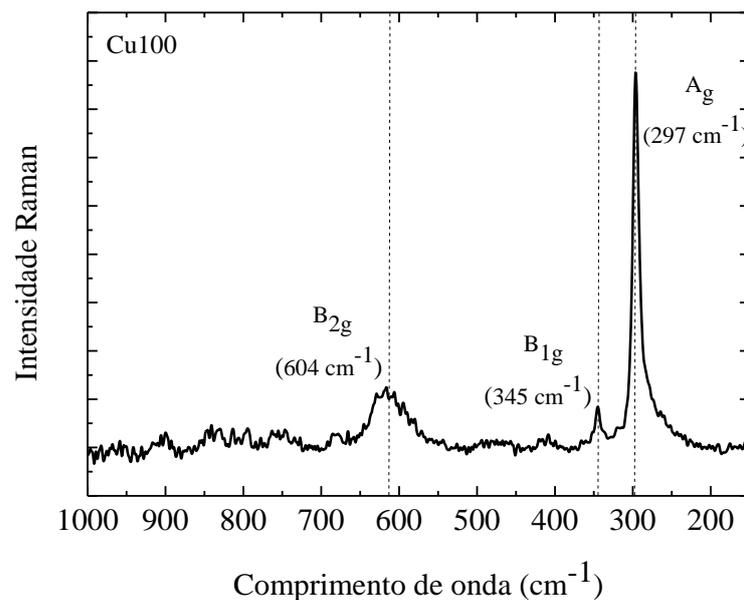
O ZnO pertence ao grupo espacial de simetria c_{6v}^4 , com duas unidades moleculares na célula primitiva, os modos ópticos de fônon da zona central podem ser classificados de acordo com a representação $\Gamma = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$, onde os modos B_1 são silenciosos, A_1 e E_1 são polares, Raman e ativos no infravermelho, ao contrário, o modo E_2 não é polar e ativo somente no Raman (SOUISSI *et al.*, 2012). No espectro Raman da amostra de óxido de zinco, Figura 34, podem-se observar picos bem definidos em 130 cm^{-1} e 438 cm^{-1} , que correspondem aos modos cristalinos E_2 baixo e alto, respectivamente. O modo E_2 baixo está associado à alta vibração na rede cristalina do ZnO, enquanto o modo E_2 alto envolve apenas os átomos de oxigênio, este é característico de estrutura wurtzita (CHOW *et al.*, 2013).

Figura 34. Espectro RAMAN da amostra de óxido de zinco, obtido com laser de 532 nm.



O óxido de cobre tem grupo espacial de simetria c_{2h}^6 . A célula unitária contém duas unidades moleculares e, portanto, existem doze modos vibracionais na zona central incluindo três modos acústicos ($A_u + 2B_u$), seis modos ativos no infravermelho ($3A_u + 3B_u$) e três modos ativos no Raman ($A_g + 2B_g$). Essas vibrações são dadas com base na teoria de grupos pela equação $\Gamma = 4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$. De acordo com a simetria, somente deslocamentos de átomos de oxigênio contribuem para os modos Raman e, conseqüentemente, os átomos de Cu são estacionários para esses três modos ativos no Raman (CHAND; GAUR; KUMAR, 2013). A Figura 35, mostrou que o CuO apresenta bandas em 297 cm^{-1} , 345 cm^{-1} e 604 cm^{-1} . O pico intenso em 297 cm^{-1} é atribuído ao modo óptico de fônon A_g de estrutura monoclínica, e os picos menos intensos em 345 cm^{-1} e 604 cm^{-1} correspondem aos modos B_{1g} e B_{2g} , respectivamente (MAGESHWARI; SATHYAMOORTHY, 2013).

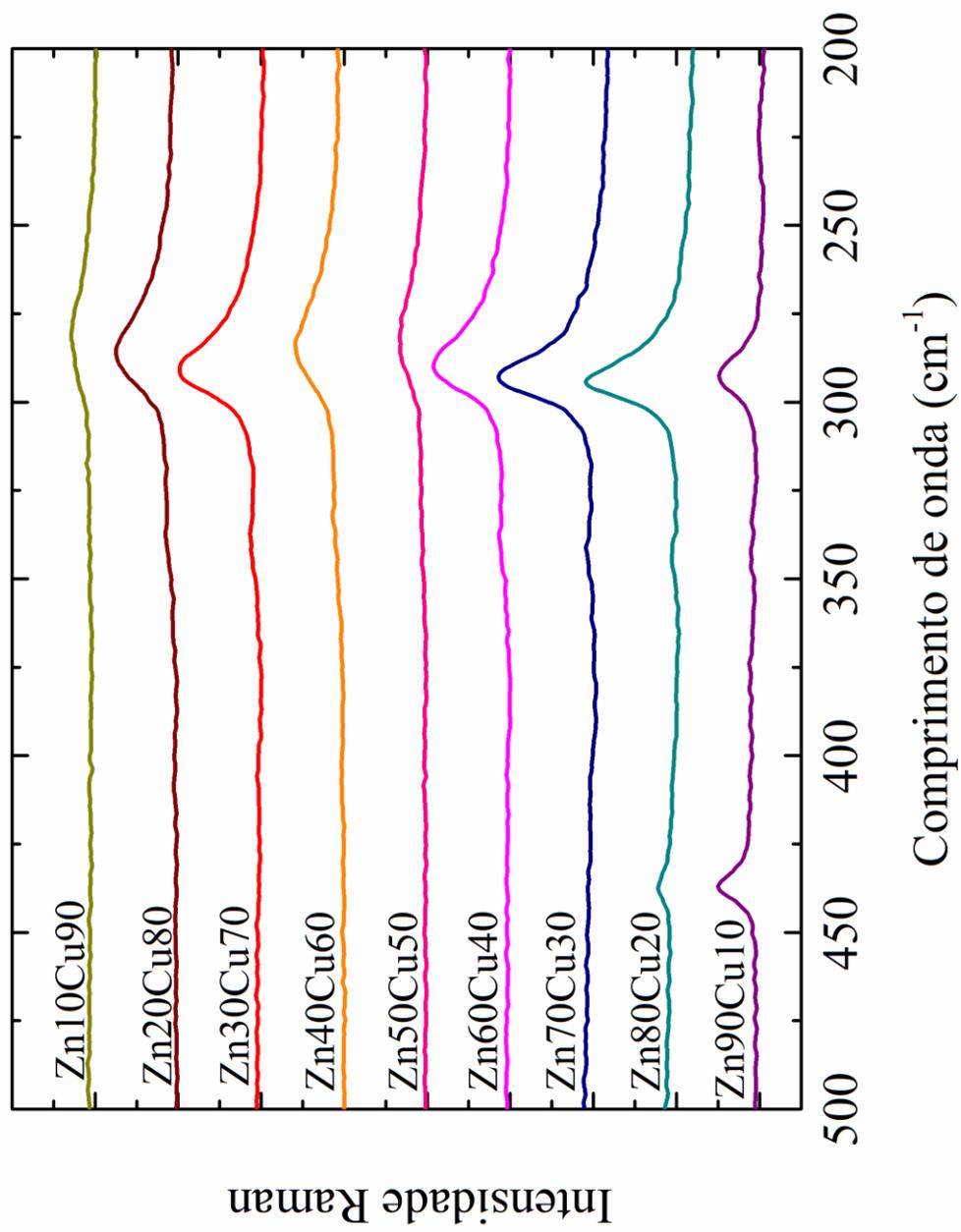
Figura 35. Espectro RAMAN da amostra de óxido de cobre, obtido com laser de 785 nm.



Nas amostras contendo diferentes concentrações de cobre, Figura 36, pode-se observar o pico em 297 cm^{-1} , referente ao modo A_g , indicando a presença da estrutura monoclínica do CuO. O deslocamento e alargamento dos picos Raman são devido ao stress induzido na rede cristalina, o que indica a mudança nos comprimentos das ligações nesses óxidos nanoestruturados sintetizados (PARK *et al.*, 2013). Para as amostras com 90 e 80 mol% de cobre (Zn10Cu90 e Zn20Cu80) também há presença do pico em 438 cm^{-1} , referente ao modo E_2 alto do ZnO, como já relatado, a presença deste modo de vibração indica uma estrutura

hexagonal wurtzita. A menor intensidade desse pico, bem como seu alargamento, tornando-se não perceptível nas amostras com grande quantidade de cobre, indica que a estrutura wurtzita do ZnO é enfraquecida pela formação de defeitos, como ausência de oxigênio e cátions intersticiais (CHOW *et al.*, 2013; THAWEEAENG *et al.*, 2013).

Figura 36. Espectros RAMAN das amostras contendo 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 mol% de cobre, obtidos com laser de 785 nm.



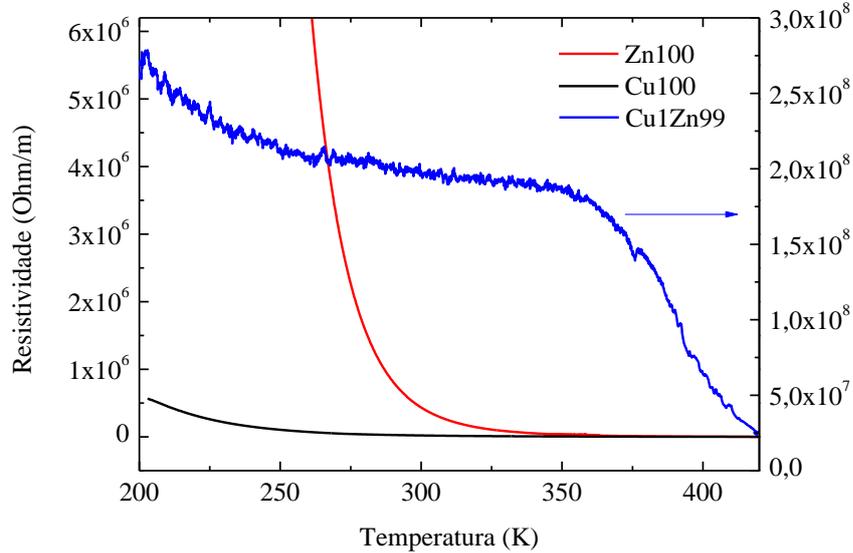
As propriedades elétricas do óxido de zinco, óxido de zinco com 1 mol% de Cu e óxido de cobre foram estudadas. A Tabela 3 apresenta a resistividade dos óxidos nanoestruturados a temperatura ambiente.

Tabela 3. Resistividade do óxido de zinco, óxido de zinco com 1 mol% de cobre e óxido de cobre nanoestruturados a temperatura ambiente.

Amostra	Resistividade (Ωm)
Zn100	$2,55 \times 10^4$
Zn99Cu1	$1,98 \times 10^8$
Cu100	$5,24 \times 10^5$

O CuO tem a menor resistividade. O cobre é amplamente utilizado para interconectar materiais devido a sua baixa resistividade e alta resistência a eletromigração, características necessárias para o desenvolvimento de metalização para dispositivos avançados no contínuo aperfeiçoamento de sistemas com menor consumo de energia (FANG; YANG; LEE, 2014; EZAWA; MIYATA; TATSUMI, 2014). A resistividade intermediária do ZnO quando comparada as outras amostras pode estar associada com os defeitos intrínsecos devido aos zinco intersticiais e vacâncias de oxigênio (SINGHAL *et al.*, 2012). O alto aumento da resistividade com 1 mol% de Cu no ZnO provavelmente é efeito da junção *p-n* e indica que os íons Cu^{2+} tem afetado a estrutura do ZnO, causando imperfeições nos cristais, no entanto, a literatura reporta comportamento contrário quando ZnO é dopado com cobre (SINGHAL *et al.*, 2012; SONAWANE *et al.*, 2008; MUHAMMED *et al.*, 2013). A Figura 37 mostra que o comportamento da resistividade de ZnO com 1 mol% de Cu se assemelha ao CuO de 200 a 360 K e ao ZnO, no intervalo de 360 a 400 K, o que indica segregação de fase. A resistividade a temperatura ambiente desse óxido nanoestruturado ($1,98 \times 10^8 \Omega\text{m}$) foi menor do que para ZnO dopado com 5% de Cu obtido por um método de co-precipitação ($5,80 \times 10^9 \Omega\text{m}$) (SINGHAL *et al.*, 2012). Uma diminuição na resistividade elétrica com o aumento da temperatura é observada para todas as amostras, sugerindo comportamento de semicondutor, uma vez que o aumento da temperatura fornece energia que libera transportadores de cargas adicionais.

Figura 37. Gráfico da resistividade elétrica versus temperatura para o ZnO, ZnO com 1 mol% de Cu e CuO nanoestruturados.

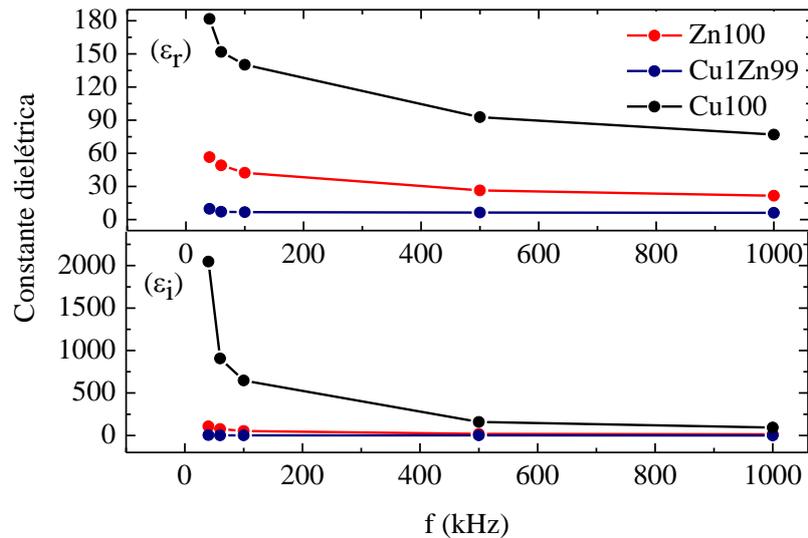


As propriedades dielétricas são geralmente proporcionais à polarizabilidade dos constituintes (GAO *et al.*, 2014). O mecanismo de transferência da energia para o material é complexo e consiste de muitas contribuições para a polarizabilidade elétrica das moléculas. Quando um campo elétrico é aplicado, átomos e moléculas rotacionam transformando o campo elétrico em energia no material, este efeito é sensível na polarizabilidade elétrica das moléculas. Considerando que o mecanismo de polarização contribui para o comportamento dielétrico de nanomateriais, vacâncias positivas e íons negativos de oxigênio produzem uma grande quantidade de momentos de dipolos. Além disso, defeitos como microporosidade, ligações pendentes e vacâncias em aglomerados podem causar uma mudança positiva e negativa nos espaços de distribuição na interface que modifica polos do campo dielétrico formando momentos de dipolo (LANJE *et al.*, 2013). Os dipolos do material tentam se reorientar com o campo em um processo que requer algum tempo. Para cada polarização, existe um tempo mínimo de reorientação que depende da facilidade com que os dipolos em particular sejam capazes de se realinharem. A parte real da constante dielétrica corresponde aos momentos de dipolo em fase com o campo elétrico, enquanto que a parte imaginária, aos momentos de dipolo que se encontram defasados, ou seja, fora de fase com o campo elétrico, como relatado na seção 2.5.7.

A Figura 38 mostra a variação da constante dielétrica real (ϵ_r) e (ϵ_i) com a frequência a uma temperatura de 300 K. Pode-se observar que o valor da constante dielétrica diminui com

o aumento da frequência para ZnO, Zn99Cu1 e CuO, comportamento associado à um baixo valor de perdas dielétricas.

Figura 38. Constantes dielétricas reais (ϵ_r) e imaginária (ϵ_i) dependente das frequências no ZnO, ZnO com 1 mol% de Cu e CuO nanoestruturados.



De acordo com a literatura (LANJE *et al.*, 2013), a constante dielétrica a temperatura ambiente do ZnO sintetizado é menor do que para ZnO obtido pelo método de precipitação, também de tamanho nanométrico. O CuO nanoestruturado tem constante dielétrica maior que o ZnO, e com 1 mol% de Cu no ZnO ocorre uma diminuição no valor da constante dielétrica quando comparado as outras amostras estudadas (ZnO e CuO). Uma possível razão para a diminuição da constante dielétrica é a mudança dos parâmetros de rede (SUDHEENDRAN; RAJU, 2010) devido à substituição de íons Zn^{2+} por Cu^{2+} na estrutura do ZnO, mesmo que em pequenas concentrações. Esse resultado é muito interessante, pois uma pequena constante dielétrica, assim como pequena perda dielétrica, é frequentemente desejável para várias aplicações, como pacotes integrados de alta velocidade e comunicações por satélite. Além disso, materiais com baixa constante dielétrica e perda dielétrica tem grande potencial na indústria microeletrônica, devido às exigências de miniaturização, maior velocidade e baixo consumo de energia nos circuitos integrados (CHENG *et al.*, 2014; JIAO *et al.*, 2013; SHAN *et al.*, 2013; SUDHEENDRAN; RAJU, 2010).

As constantes dielétricas (real e imaginária) aumentam com a temperatura em diferentes frequências para todos os óxidos nanoestruturados, Figuras 39 e 40,

comportamento atribuído à liberdade de movimento das moléculas dipolares em alta temperatura (LANJE *et al.*, 2013).

Figura 39. Constantes dielétricas reais (ϵ_r) em função da temperatura em diferentes frequências para o ZnO, ZnO com 1 mol% de Cu e CuO nanoestruturados.

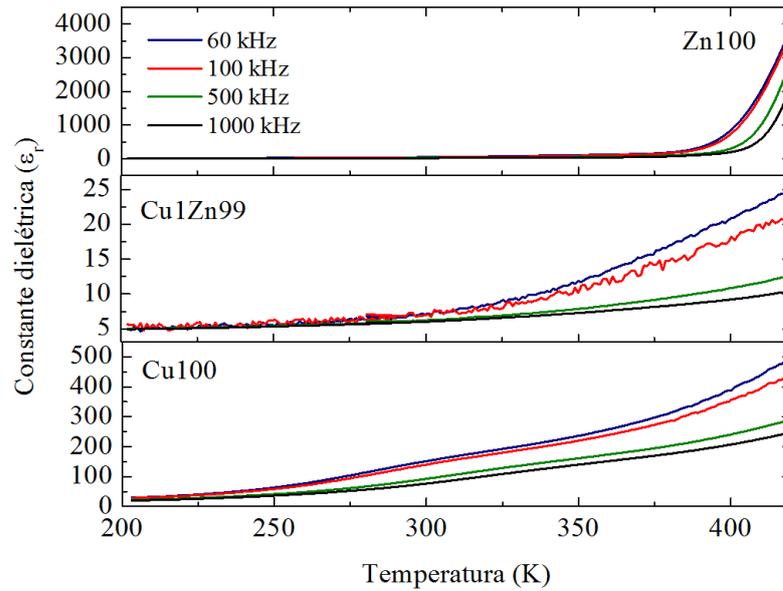
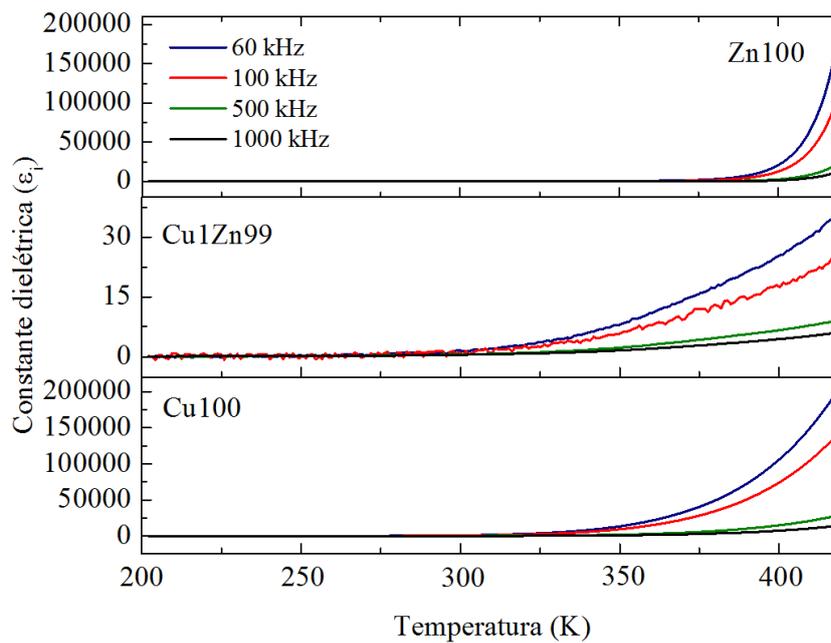
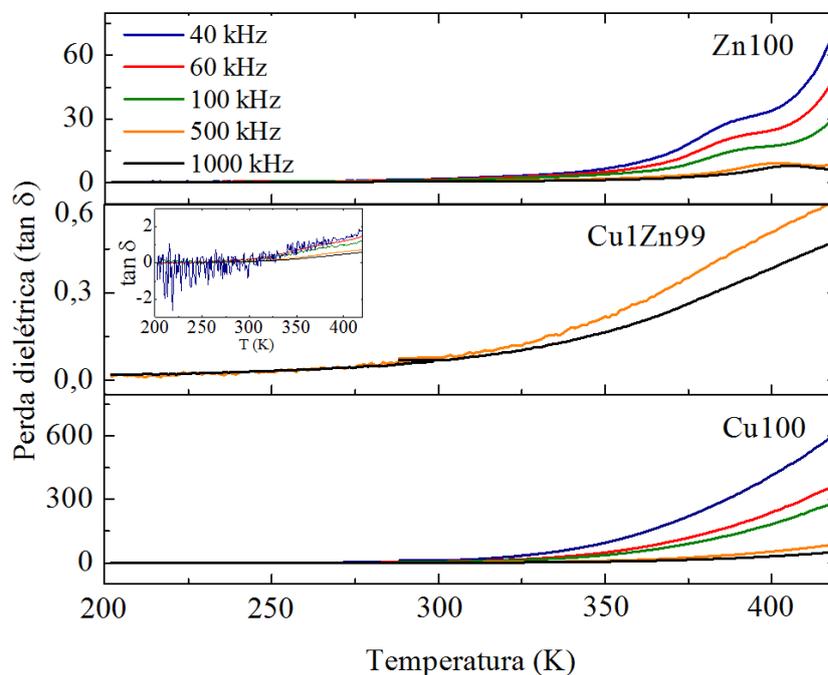


Figura 40. Constantes dielétricas imaginárias (ϵ_i) em função da temperatura em diferentes frequências para o ZnO, ZnO com 1 mol% de Cu e CuO nanoestruturados.



As variações da perda dielétrica com a temperatura em diferentes frequências para ZnO, Zn99Cu1 e CuO são mostradas na Figura 41. Para Zn99Cu1, o *inset* mostra que em baixas frequências ocorre ruído na medida. A perda dielétrica ($\tan \delta$) é proporcional à quantidade de energia armazenada e dissipada, $\tan \delta = \mathcal{E}''/\mathcal{E}'$, onde \mathcal{E}'' é a parte imaginária (energia dissipada) e \mathcal{E}' é a parte real (energia armazenada) (LANJE *et al.*, 2013). A perda dielétrica tem valor desprezível à temperatura ambiente e mostra comportamento similar ao das constantes dielétricas (\mathcal{E}): aumenta com o aumento da temperatura, diminui com o aumento da frequência e tem valores muito menores para a amostra Zn99Cu1 quando comparada aos outros óxidos nanoestruturados. O comportamento da perda dielétrica para o ZnO em 375 K, onde ocorre um pequeno aumento, pode ser devido a um processo de relaxação dielétrica decorrente de uma transição estrutural, elétrica ou magnética.

Figura 41. Perdas dielétricas em função da temperatura em diferentes frequências para o ZnO, ZnO com 1 mol% de Cu e CuO. (*Inset*) ZnO com 1 mol% de Cu mostra ruído em baixas frequências.



5.2 Potenciais aplicações

5.2.1. Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno e alaranjado de metila

O espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio está apresentado na Figura 42. É possível observar que a região de máxima emissão ocorre acima de 300 nm, correspondente principalmente à região visível do espectro eletromagnético (Figura 43) (CHEN *et al.*, 2011).

Figura 42. Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio.

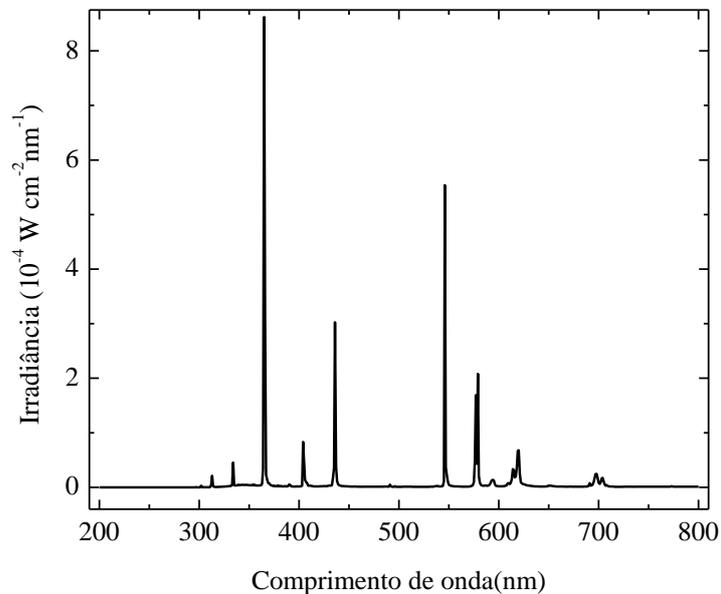
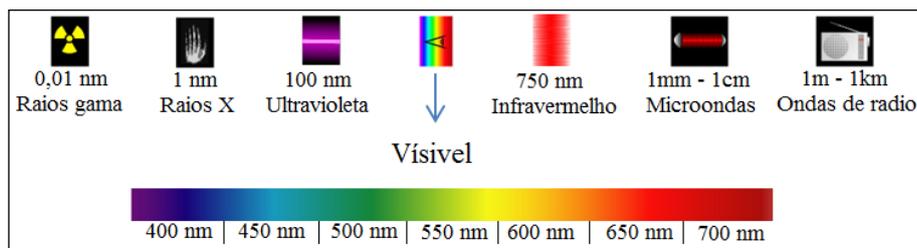


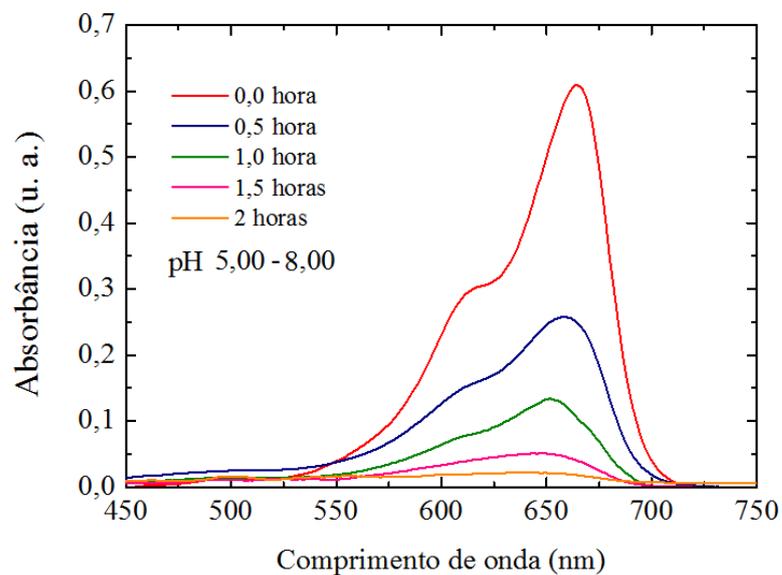
Figura 43. Espectro eletromagnético.



Fonte: SKOOG (2006, p. 674 - adaptada)

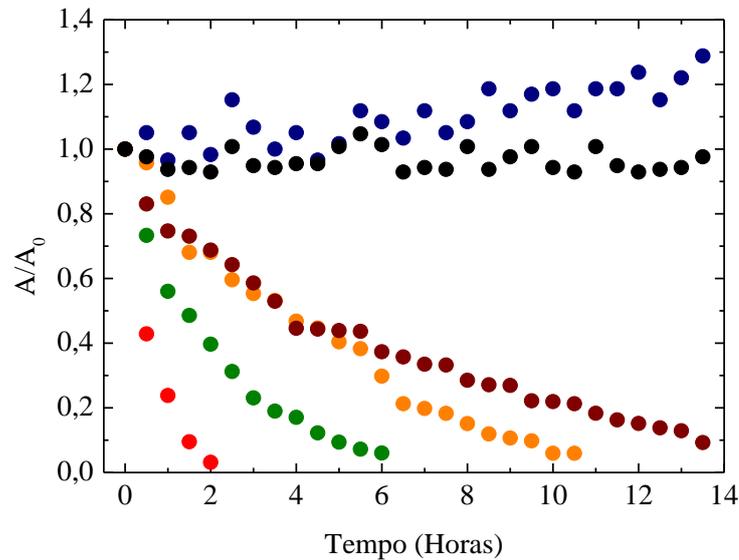
A Figura 44 ilustra o espectro de absorção na região do UV-Vis da solução do corante azul de metileno em diferentes tempos de irradiação, usando nanopartículas de ZnO como fotocatalisador. É possível observar que a intensidade da absorção da solução de azul de metileno, em 664 nm, diminui com o aumento do tempo de irradiação. A absorbância é reduzida de 0,69 para 0,01 após 120 minutos de irradiação.

Figura 44. Espectro de absorção UV-Vis do corante azul de metileno, depois de diferentes tempos de irradiação, usando nanopartículas de ZnO como fotocatalisadores.



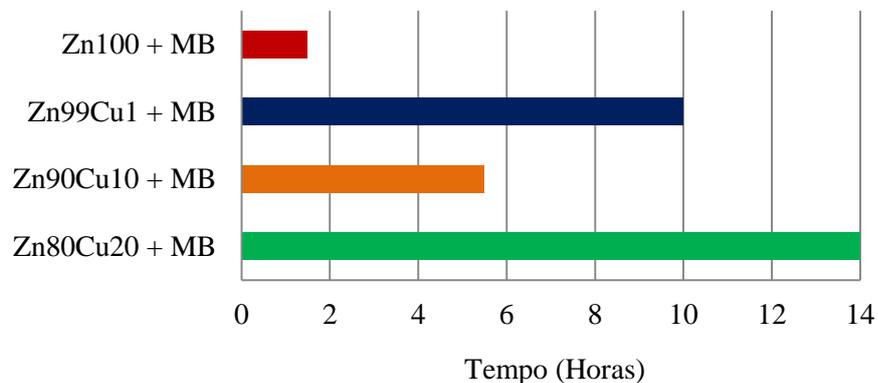
Um gráfico de A/A_0 em função do tempo de irradiação, para as amostras de ZnO, ZnO com 1, 10 e 20 mol% de Cu e CuO, está apresentado na Figura 45.

Figura 45. Curvas de degradação do corante azul de metileno na ausência e presença dos óxidos sintetizados: ● MB - pH 5,60; ● Zn100 + MB - pH 6,13; ● Zn99Cu1 + MB - pH 7,29; ● Zn90Cu10 + MB - pH 6,96; ● Zn80Cu20 + MB- pH 5,51 e ● Cu100 + MB - pH 6,60.



O tempo de irradiação para a degradação de 90% da solução do corante azul de metileno na presença dos óxidos nanoestruturados sintetizados estão apresentados na Figura 46. A solução de azul de metileno pura e com Cu100 não apresenta eficiência fotocatalítica em 14 horas de irradiação com luz visível.

Figura 46. Histograma do tempo de irradiação para degradação de 90% da solução do corante azul de metileno, com os óxidos nanoestruturados sintetizados, sob irradiação de uma lâmpada de Hg.



A cinética de degradação da solução de azul de metileno irradiada foi estimada considerando a equação de melhor ajuste pelo método integral. Os valores calculados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Constante de velocidade da reação da solução de azul de metileno pura e com os diferentes fotocatalisadores.

Amostra	Constante de velocidade	
	Ordem zero ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	Primeira ordem (min^{-1})
Zn100 + MB	-	0,027
Zn99Cu1 + MB	-	0,004
Zn90Cu10 + MB	-	0,008
Zn80Cu20 + MB	-	0,003
Cu100 + MB	0,00006	-
MB	0,00030	-

A degradação da solução de azul de metileno é facilitada pela presença do ZnO (área superficial de $18,264 \text{ m}^2/\text{g}$), apresentando eficiência de degradação de 99% em 120 minutos de irradiação, correspondente à maior constante de velocidade, $k = 0,027 \text{ min}^{-1}$. Pode-se observar que a degradação é praticamente completa na presença das amostras contendo zinco. O aumento da concentração de cobre nas amostras diminui a eficiência da degradação fotocatalítica e o tempo de irradiação necessário aumenta. Esse comportamento é devido provavelmente à segregação de fase, pois o CuO, de área superficial $14,406 \text{ m}^2/\text{g}$, sintetizado pelo método sol-gel adaptado não apresenta eficiência fotocatalítica. No entanto, a literatura relata melhora da eficiência fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno usando ZnO/CuO quando comparado a ZnO (LI; WANG, 2010; ZHANG *et al.*, 2012), esse comportamento é esperado devido a provável redução da energia de banda gap causada pelo CuO. Trabalhos também mostram que CuO em diferentes morfologias tem propriedade fotocatalítica na degradação de corantes, inclusive com o corante azul de metileno, o aumento da atividade fotocatalítica está intimamente relacionada a alta energia superficial das nanopartículas (LIU *et al.*, 2012; MESHARAM *et al.*, 2012).

Saravanan *et al.* (2013) testaram a eficiência fotocatalítica de ZnO e ZnO/CuO em diferentes concentrações sob luz visível, utilizando 500 mg de óxido em 500 mL da solução do corante azul de metileno e alaranjado de metila ($3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), os resultados mostram

melhor desempenho para a amostra de ZnO com 5% de CuO de área superficial 15,4 m²/g e morfologia de nanobastões.

Muitos fatores influenciam na eficiência fotocatalítica. A área superficial é muito relevante, os óxidos sintetizados pelo método sol-gel modificado, apresentam área superficial comparável a materiais obtidos por outros métodos de síntese (HAMROUNI; LACHHEB; HOUAS, 2013; SARAVANAN *et al.*, 2013; SIN *et al.*, 2014) que apresentam eficiência fotocatalítica. Dessa forma, a baixa eficiência fotocatalítica do CuO pode ser ocasionada pela morfologia, estrutura eletrônica, efeitos de carga e/ou superfície. Esses fatores também podem explicar a maior velocidade na degradação do azul de metileno na presença da amostra com 10 mol% de Cu quando comparada com 1 mol% de Cu, esta sofre influência de maior substituição de íons, apesar da formação de fase secundária. Provavelmente há aumento da recombinação de elétrons fotogerados e vacâncias na estrutura das amostras de baixa eficiência fotocatalítica, os elétrons não passam para a banda de condução e a degradação do corante é comprometida (ZHANG *et al.*, 2012).

Para estudar a influência da variação do volume da solução e da distância entre a superfície da solução e da lâmpada na degradação, realizaram-se experimentos individuais para o ZnO e ZnO com 20 mol% de Cu em cada ponto. Nesse caso, utilizou-se 50 mg de óxido e 50 mL da solução de azul de metileno, as medidas foram realizadas considerando 30 minutos para a amostra de Zn100 e 2 horas para o Zn80Cu20. Os resultados mostraram que a influência da variação do volume da solução e da distância entre a superfície da solução e da lâmpada não é significativa na degradação do corante azul de metileno (Figura 47). Os valores das constantes de velocidade estão apresentados na Tabela 5.

Figura 47. Curvas de degradação das amostras de ZnO e ZnO com 20 mol% de Cu em experimentos individuais e com a retirada de alíquotas durante o experimento.

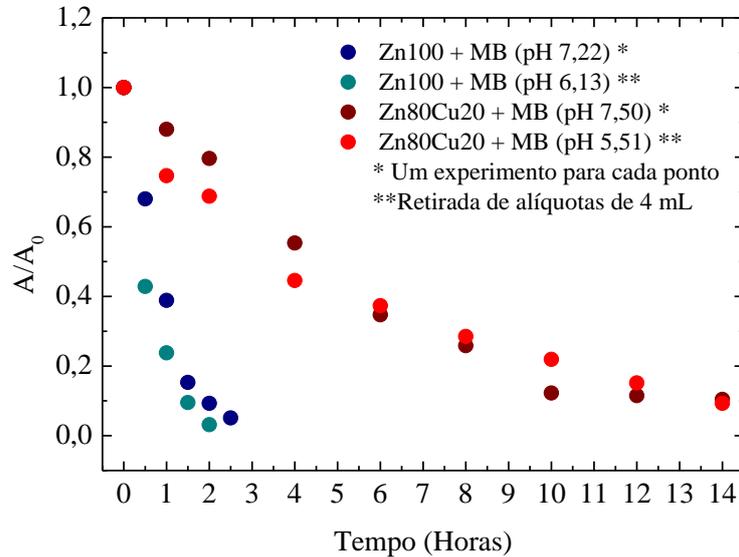


Tabela 5. Constante de velocidade da reação da solução de azul de metileno na presença de ZnO e ZnO com 20 mol% de Cu em experimentos individuais e com a retirada de alíquotas durante o experimento.

Amostra	Constante de velocidade – Primeira ordem (min^{-1})	
	Concentração / volume constante	Concentração / volume variável (retirada de alíquotas)
Zn100 + MB	0,020	0,027
Zn80Cu20 + MB	0,003	0,003

A Figura 48 mostra a degradação do corante azul de metileno utilizando como amostra uma mistura física de 90% de ZnO e 10% de CuO para investigação do comportamento quando comparada com a amostra de ZnO com 10 mol% de cobre (Zn90Cu10), todas amostras foram sintetizadas pelo método sol-gel modificado. Pode-se observar que a mistura física ZnO/CuO degrada o corante azul de metileno mais rápido, em 2,5 horas, enquanto que ZnO com 10 mol% de Cu leva 6 horas, as constantes de velocidade estão apresentadas na Tabela 6.

Figura 48. Curvas de degradação da mistura física 90% de ZnO e 10% de CuO, e de ZnO com 10 mol% de cobre.

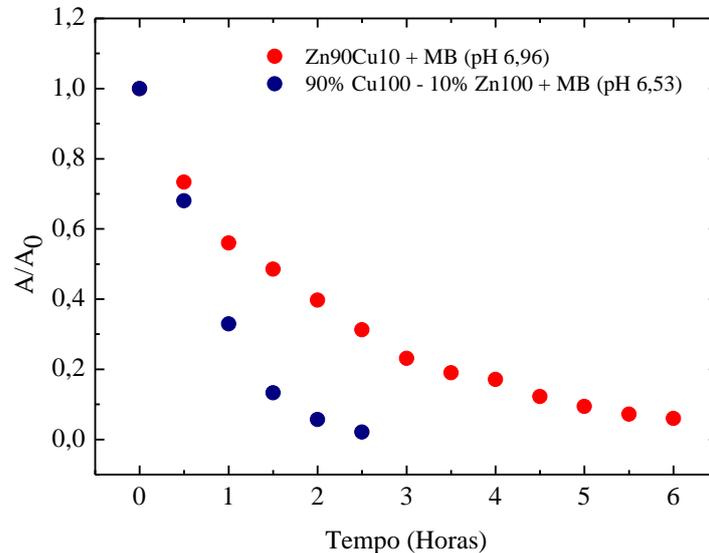


Tabela 6. Constante de velocidade da reação da solução de azul de metileno na presença da mistura física 90% de ZnO e 10% de CuO, e de ZnO com 10 mol% de cobre.

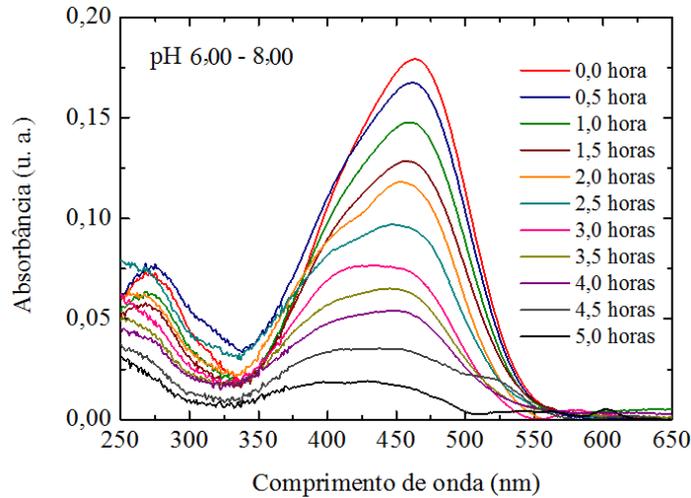
Amostra	Constante de velocidade – Primeira ordem (min^{-1})
90% ZnO – 10% CuO	0,024
Zn90Cu10	0,008

Esse resultado confirma que as amostras sintetizadas não são constituídas apenas de fases separadas de ZnO e CuO, provavelmente ocorre uma junção *p-n* e formação de uma fase em que ocorre substituição de íons Zn^{2+} por Cu^{2+} , o que influencia na estrutura eletrônica e nos parâmetros de rede dos cristais, e consequentemente, na eficiência da degradação.

Considerando que o azul de metileno é um corante catiônico, no pH investigado (6 – 8), o óxido pode estar carregado positivamente e repelir o corante prejudicando a eficiência fotocatalítica. Para investigar a influência dos possíveis efeitos de carga, realizaram-se experimentos nas mesmas condições com o corante aniônico alaranjado de metila em presença de ZnO e ZnO com 20 mol% de cobre.

O espectro de absorção na região UV-Vis da solução de alaranjado de metila em diferentes tempos de irradiação, usando nanopartículas de ZnO, está apresentado na Figura 49. A intensidade da absorção da solução de alaranjado de metila diminui com o tempo de irradiação em 465 nm. A absorbância é reduzida de 0,18 para 0,01 após 5 horas de irradiação.

Figura 49. Espectro de absorção UV-Vis do corante alaranjado de metila, depois de diferentes tempos de irradiação, usando nanopartículas de ZnO como fotocatalisador.



O gráfico de A/A_0 em função do tempo de irradiação para as amostras de ZnO e ZnO com 20 mol% de cobre em solução de alaranjado de metila, Figura 50, a degradação é ainda mais lenta que quando realizada com azul de metileno, as constantes de velocidade estão apresentadas na Tabela 7. Esse comportamento se deve a estrutura molecular do corante alaranjado de metila e pode indicar que os óxidos em pH 6 – 8 tendem a estar carregados negativamente na solução. A amostra Zn80Cu20 apresenta menor eficiência fotocatalítica que a Zn100 na degradação do alaranjado de metila, assim como na degradação de azul de metileno.

Figura 50. Curvas de degradação do alaranjado de metila na presença dos óxidos sintetizados, ZnO e ZnO com 20 mol% de cobre: ● MO – pH 6,15; ● Zn100 + MO – pH 7,44 e ● Zn80Cu20 + MO – pH 7,19.

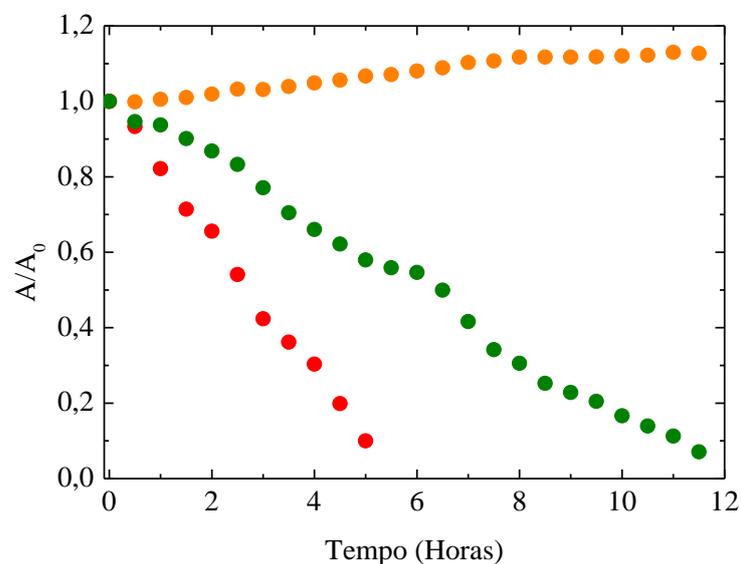


Tabela 7. Constante de velocidade da reação da solução de alaranjado de metila pura e com os fotocatalisadores.

Amostra	Constante de velocidade – Ordem zero (mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)
Zn100 + MO	0,003
Zn80Cu20 + MO	0,0014
MO	0,0002

5.2.2. Atividade bactericida dos óxidos nanoestruturados

A atividade bactericida das amostras de ZnO, CuO, ZnO com 1 e 10 mol% de cobre foram investigadas frente as bactérias gram-positivas *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis*, gram-negativas *Escherichia coli* e *Pseudomonas aureginosa*, além do fungo *Candida albicans*. Inicialmente realizou-se o teste *in vitro* pelo método de difusão com disco; trata-se de uma metodologia muito bem estabelecida por comitês oficiais internacionais, como o CLSI (Clinical Laboratory Standards Institute) (TORTORA; FUNKE; CASE, 2004). Os resultados mostraram que as nanopartículas contendo zinco, sintetizadas pelo método sol-gel modificado, inibem o crescimento das bactérias gram-positivas *Staphylococcus aureus* e

Bacillus subtilis. O halo de inibição indica a região onde não ocorre crescimento de microorganismos, como mostrada na Figura 51. A Tabela 8 resume os resultados obtidos com as quatro bactérias e o fungo testados, com base nos valores que mais se repetiram durante os quatro testes realizados.

Figura 51. Atividade bactericida, pelo método da difusão com disco, das nanopartículas sintetizadas ZnO, CuO, ZnO com 1 e 10 mol% de Cu, contra (a) *Staphylococcus aureus* e (b) *Bacillus subtilis*.

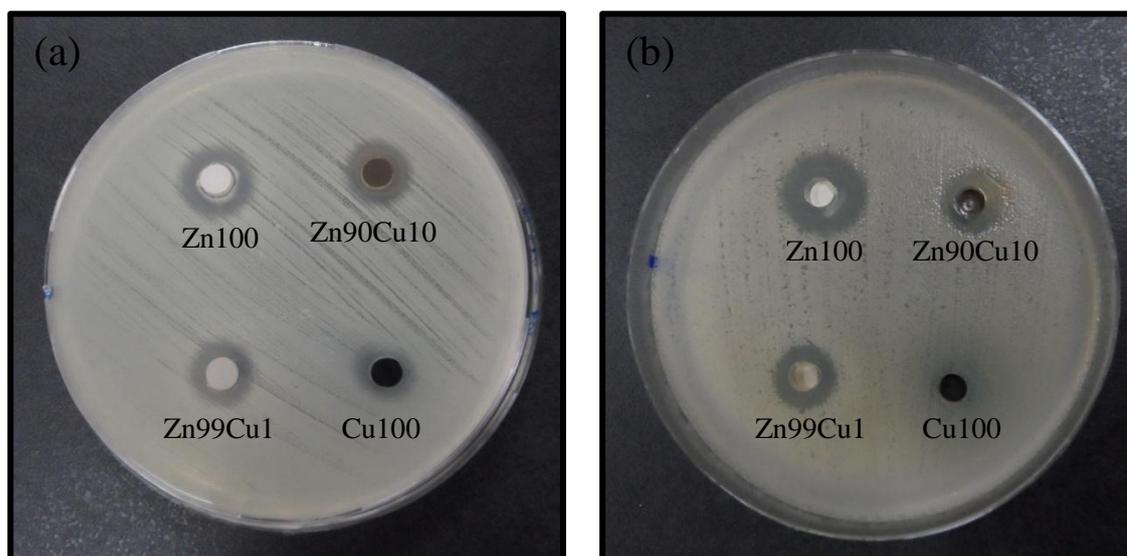


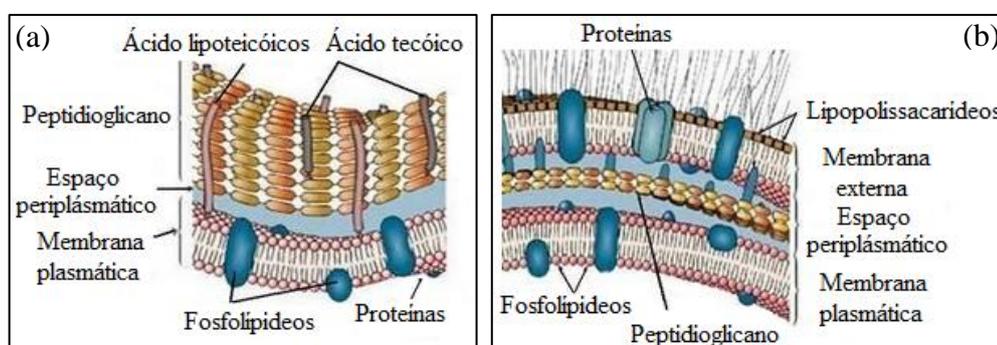
Tabela 8. Halos de inibição de bactérias/fungo testados com diferentes óxidos nanoestruturados (mm). A amostra de óxido tem 6 mm no disco de ágar.

Bactéria	Zona de inibição das amostras (mm)			
	Zn100	Zn99Cu1	Zn90Cu10	Cu100
<i>Staphylococcus aureus</i>	12	10	10	0
<i>Bacillus subtilis</i>	11	10	10	0
<i>Escherichia coli</i>	0	0	0	0
<i>Pseudomonas aureginosa</i>	0	0	0	0
<i>Candida albicans</i>	0	0	0	0

O CuO não inibe o crescimento das bactérias, diferente dos resultados encontrados na literatura (CHRISTY; NEHRU; UMADEVI, 2013; DAS *et al.*, 2013; DASARI; PATHAKOTI; HWANG, 2013; KARUNAKARAN; MANIKANDAN; GOMATHISANKAR, 2013), isso se deve provavelmente a aglomeração de nanopartículas

que limita a área disponível para interação com as membranas bacterianas e dificulta a solubilização de íons cobre que danificam as proteínas essenciais e DNA das bactérias pela produção de radicais hidroxila. A toxicidade das nanopartículas de cobre depende da combinação de vários fatores, dessa forma, a baixa temperatura, baixa aeração e alto pH influenciam no aumento da aglomeração e podem diminuir a toxicidade desses materiais (HAJIPOUR *et al.*, 2012). Jaiswal, Mchale e Duffy (2012) relatam que zinco em superfícies tem maior potencial toxicológico que cobre contra bactérias gram-positivas, o que concorda com os resultados obtidos, onde o ZnO apresentou maior zona de inibição para as bactérias gram-positivas: *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis*. Não houve inibição das bactérias gram-negativas *Escherichia coli* e *Pseudomonas aureginosa* pelas amostras estudadas. Em geral, as bactérias gram-positivas são mais sensíveis a nanopartículas do que as bactérias gram-negativas. Essa diferença no efeito antimicrobiano se deve a natureza e organização das paredes celulares das bactérias, Figura 52. As bactérias gram-positivas tem parede celular relativamente mais espessa contendo grande quantidade de peptidoglicano (70% - 75%). Além desta macromolécula, encontram-se proteínas, ácidos lipoteicóicos e tecóicos. Enquanto que a parede de bactérias gram-negativas é mais complexa e fina, formada por uma ou poucas camadas de peptideoglicanos, por uma camada externa, espaço periplasmático mais denso, composta por dupla camada lipídica, uma camada basicamente de fosfolípídeos, a outra de lipopolissacarídeos e proteínas. Essa membrana externa confere a bactéria uma barreira hidrofóbica adicional dificultando a entrada de algumas substâncias, como as nanopartículas em solução (RAMANI; PONNUSAMY; MUTHAMIZHCHELVAN, 2013; TORTORA; FUNKE; CASE, 2004).

Figura 52. Parede celular das bactérias (a) gram-positivas e (b) gram-negativas.



Fonte: Adaptada do site Medicina geriátrica. Disponível em www.medicinageriatrica.com.br/2008/07/06/bacterias-gram-positivas-e-gram-negativas/ (Acessado em 01/12/2013).

Estudos sugerem possíveis mecanismos de interação entre as nanopartículas e as bactérias: a deposição de nanopartículas na superfície da bactéria, acumulando no citoplasma ou na região do periplasma causando interrupção da função celular e desorganização das membranas, e a produção de níveis elevados de espécies reativas de oxigênio, como radicais hidroxila e oxigênios singletes que reagem com a parede celular da bactéria (RAGHUPATHI; KOODALI; MANNA, 2011). Este último mecanismo é indicado como de maior contribuição para a toxicidade do ZnO devido aos defeitos dos cristais na forma de vacâncias de oxigênio. Quando elétrons são excitados, moléculas de água formam H^+ e OH^- que desencadeiam uma série de reações formando íons superóxidos (O_2^-) e radicais hidroxilas (OH^-) que são carregados negativamente e apresentam repulsão eletrostática com a parede da bactéria, no entanto, predominantemente peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é formado e este reage facilmente com a membrana da célula causando danos por stress oxidativo (RAMANI; PONNUSAMY; MUTHAMIZHCHELVAN, 2013), Figura 22.

Com base nos resultados obtidos realizou-se a determinação da MIC e da MBC pelo método de diluição que indicam a menor concentração do agente antimicrobiano necessária para inibição e morte dos microorganismos, respectivamente. Foram realizados quatro ensaios com as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis* para maior confiabilidade dos dados, os resultados que mais se repetiram estão apresentados na Tabela 9. Os óxidos testados tem concentração inibitória mínima de 125 $\mu\text{g/mL}$ para *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis*, exceto a amostra de ZnO frente a *Bacillus subtilis* com o valor de 62,5 $\mu\text{g/mL}$ e o CuO, para ambas bactérias, tem valor superior de 2000 $\mu\text{g/mL}$. Enquanto que a concentração bactericida mínima, que causa a morte da bactéria, foi de mais de 2000 $\mu\text{g/mL}$ para todas as amostras com a bactéria *Staphylococcus aureus* e para a amostra de CuO com *Bacillus subtilis*. As amostras de ZnO, ZnO com 1 e 10 mol% de cobre apresentaram concentração bactericida mínima de 250 $\mu\text{g/mL}$.

Tabela 9. Concentração Inibitória Mínima (MIC) e Concentração Bactericida Mínima (MBC) das bactérias *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis* com os óxidos nanoestruturados de ZnO, CuO, ZnO com 1 e 10 mol% de cobre.

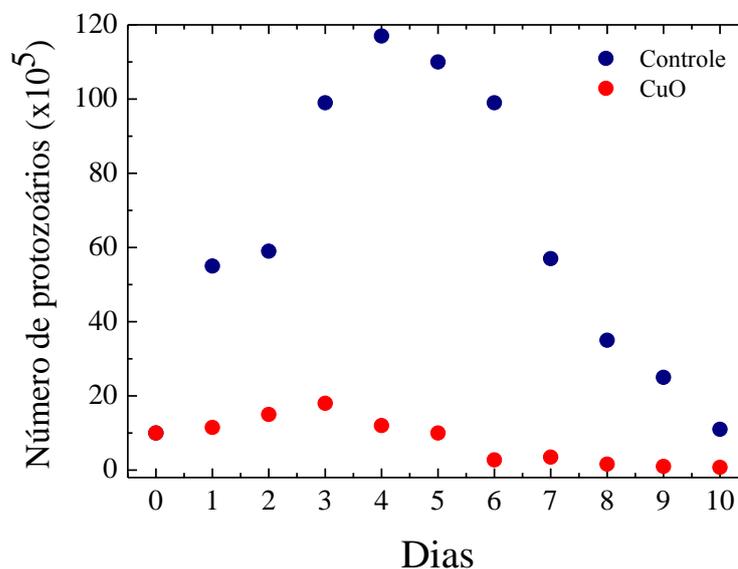
Amostra	Microorganismo			
	<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Bacillus subtilis</i>	
	MIC ($\mu\text{g/mL}$)	MBC ($\mu\text{g/mL}$)	MIC ($\mu\text{g/mL}$)	MBC ($\mu\text{g/mL}$)
Zn100	125,0	> 2000,0	62,5	250,0
Zn99Cu1	125,0	> 2000,0	125,0	250,0
Zn90Cu10	125,0	> 2000,0	125,0	250,0
Cu100	2000,0	> 2000,0	2000,0	2000,0
Penicilina	0,039	0,0195	0,0195	0,00975

5.2.3. Atividade leishmanicida do CuO nanoestruturado

A propriedade leishmanicida do CuO nanoestruturado, sintetizado pelo método sol-gel modificado, foi investigada contra *Leishmania (Viannia) braziliensis*, este parasita é predominante dentre os casos no Brasil, causando lesões na pele e mucosas.

O crescimento dos protozoários foi analisado durante 10 dias na presença e ausência de CuO, Figura 53. Uma diminuição considerável no crescimento dos protozoários pode ser observada na presença de 14 mg de CuO. No quarto dia de incubação houve o maior número de protozoários na ausência de nanopartículas, enquanto que na presença de CuO, observa-se redução da quantidade de protozoários.

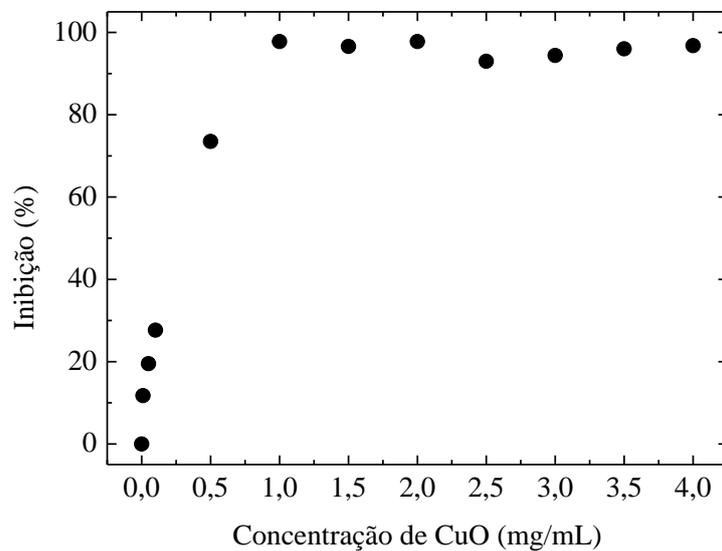
Figura 53. Gráfico representativo do crescimento de *Leishmania* na ausência e presença de 14 mg de CuO ao longo de 10 dias.



A Figura 54 mostra que o aumento da concentração de CuO promove maior inibição no crescimento do parasita, no entanto, apenas 1 mg/mL de CuO é necessário para inibir praticamente todo o crescimento da *Leishmania*. Sendo assim, o CuO apresenta eficiência na inibição do crescimento do parasita *Leishmania* com potencial para o tratamento de lesões.

A *Leishmania* é sensível à produção de espécies reativas de oxigênio (H_2O_2 , O_2^- , O_2 , OH^-), formada pela interação com as nanopartículas, que reagem com enzimas e DNA do parasita, causando ruptura das estruturas celulares e morte. Outros mecanismos podem levar a danos no parasita, como a inibição da enzima tripanotona que tem função vital na sobrevivência do parasita *Leishmania*; deposição de algumas nanopartículas na mitocôndria causando stress oxidativo e inibição da enzima trifosfato de adenosina, prejuízo a biomoléculas de glicoproteína e lipofosfoglicano responsáveis por infecções de bactérias e parasitas, formação de radicais livres e liberação de íons que interagem com proteínas como cisteína inibindo suas funções. Em geral, os mecanismos que levam a inibição de bactérias e *Leishmania* são os mesmos, isso porque as estruturas celulares são semelhantes (ALLAHVERDIYEV *et al.*, 2013; ARVIZO *et al.*, 2010; ASHARANI *et al.*, 2008; JEBALI; KAZEMI, 2013; NAVARRO *et al.*, 2010; PRABHU; POULOSE, 2012).

Figura 54. Gráfico da inibição do crescimento dos parasitas *Leishmania* (%) em função da concentração de CuO (mg/mL) no terceiro dia de crescimento.



6. CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar óxidos de zinco e cobre nanoparticulados puros (ZnO e CuO) e mistos (ZnO/CuO) com diferentes concentrações dos metais utilizando um método, baseado na técnica sol-gel, relativamente prático e rápido, de baixo custo e reproduzível.

As análises de FTIR, DRX e Raman permitiram observar modificações estruturais nas amostras, indicando uma substituição de íons Cu^{2+} por Zn^{2+} e formação de fase secundária originando uma junção *p-n*. O óxido de zinco pode ser dopado em concentração menor que 1 mol % de cobre, o que se deve a incompatibilidade cristalina entre as estruturas wurtzita do óxido de zinco e monoclinica do óxido de cobre.

O tamanho e a morfologia das nanopartículas foram observados por MET, têm tamanho médio de 25 nm com forma esférica, apresentando uma tendência hexagonal quando em grande concentrações de ZnO.

A E_g do óxido de zinco (3,23 eV) e óxido de cobre (1,30 eV) têm valores menores quando comparados a outros óxidos na literatura. Essa diminuição está relacionada à redução das dimensões das partículas e formação de imperfeições na estrutura cristalina dos óxidos.

Nos óxidos mistos, a E_g diminui com o aumento da concentração de cobre devido a menor E_g do CuO, além da desordem estrutural causada pela incorporação de cobre na estrutura cristalina do ZnO.

A introdução de cobre na matriz de ZnO também causa aumento da resistividade elétrica e diminuição das propriedades dielétricas a temperatura ambiente, com perdas dielétricas muito baixas, quando comparadas ao ZnO e CuO.

O ZnO sintetizado é eficiente na degradação dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila sob luz visível, e inibe o crescimento de bactérias gram positivas *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis*.

Com o aumento da concentração de cobre nas amostras ocorre diminuição da atividade fotocatalítica e bactericida.

O CuO apresenta propriedade leishmanicida, 1 mg/mL de CuO inibe praticamente todo o crescimento de *Leishmania*.

Os resultados obtidos mostraram que o método de síntese é adequado para obtenção de óxidos com propriedades estruturais, ópticas e elétricas interessantes. Estes óxidos apresentam grande potencial para aplicações relacionadas à preservação do meio ambiente, desenvolvimento de medicamentos e dispositivos eletrônicos.

7. REFERÊNCIAS

- ADAMS, F. C.; BARBANTE, C. Nanoscience, nanotechnology and spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 86, p. 3-13, 2013.
- ADHYAPAK, P. V.; MESHARAM, S. P.; TOMAR, V.; AMALNERKAR, D. P.; MULLA, I. S. Effect of preparation parameters on the morphologically induced photocatalytic activities of hierarchical zinc oxide nanostructures. **Ceramics International**, v. 39, p. 7367-7378, 2013.
- AHMAD, M.; AHMED, E.; ZHANG, Y.; KHALID, N. R.; XU, J.; ULLAH, M.; HONG, Z. Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis. **Current Applied Physics**, v. 13, p. 697-704, 2013.
- AHMAD, R.; TRIPATHY, N.; HAHN, Y. B. High-performance cholesterol sensor based on the solution-gated field effect transistor fabricated with ZnO nanorods. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 45, p. 281-286, 2013.
- ALI, A. M.; ISMAIL, A. A.; NAJMY, R.; AL-HAJRY, A. Preparation and characterization of ZnO–SiO₂ thin films as highly efficient photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 275, p. 37-46, 2014.
- ALLAHVERDIYEV, A. M.; ABAMOR, E. S.; BAGIROVA, M.; BAYDAR, S. Y.; ATES, S. C.; KAYA, F.; KAYA, C.; RAFAILOVICH, M. Investigation of antileishmanial activities of TiO₂@Ag nanoparticles on biological properties of *L. tropica* and *L. infantum* parasites, in vitro. **Experimental Parasitology**, v. 135, p. 55-63, 2013.
- AL-SEHEMI, A. G.; AL-SHIHRI, A. S.; KALAM, A.; DU, G.; AHMAD, T. Microwave synthesis, optical properties and surface area studies of NiO nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1058, p. 56-61, 2014.
- AMIRKHANLOU, S.; KETABCHI, M.; PARVIN, N. Nanocrystalline/nanoparticle ZnO synthesized by high energy ball milling process. **Materials Letters**, v. 86, p. 122-124, 2012.
- ANDREADOU, M.; LIANDRIS, E.; GAZOULI, M.; TAKA, S.; ANTONIOU, M.; THEODOROPOULOS, G.; TACHTSIDIS, I.; GOUTAS, N.; VLACHODIMITROPOULOS, D.; KASAMPALIDIS, I.; IKONOMOPOULOS, J. A novel non-amplification assay for the detection of *Leishmania* spp. in clinical samples using gold nanoparticles. **Journal of Microbiological Methods**, v. 96, p. 56-61, 2014.
- ANGI, A.; SANLI, D.; ERKEY, C.; BIRER, Ö. Catalytic activity of copper (II) oxide prepared via ultrasound assisted Fenton-like reaction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 854-859, 2014.
- APPLEROT, G.; PERKAS, N.; AMIRIAN, G.; GIRSHEVITZ, O.; GEDANKEN, A. Coating of glass with ZnO via ultrasonic irradiation and a study of its antibacterial properties. **Applied Surface Science**, v. 256, p. S3-S8, 2009.

- ARSHADI, M.; SALIMI VAHID, F.; SALVACION, J. W. L.; SOLEYMANZADEH, M. A practical organometallic decorated nano-size $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed-oxides for methyl orange removal from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 726-736, 2013.
- ARVIZO, R. R.; MIRANDA, O. R.; THOMPSON, M. A.; PABELICK, C. M.; BHATTACHARYA, R.; ROBERTSON, J. D.; ROTELLO, V. M.; PRAKASH, Y. S.; MUKHERJEE, P. Effect of Nanoparticle Surface Charge at the Plasma Membrane and Beyond. **Nano Letters**, v. 10, p. 2543-2548, 2010.
- ASHARANI, P. V.; LOW KAH MUN, G.; HANDE, M. P.; VALIYAVEETIL, S. Cytotoxicity and Genotoxicity of Silver Nanoparticles in Human Cells. **ACS Nano**, v. 3, p. 279-290, 2008.
- ASHKARRAN, A. A.; ZAD, A. I.; MAHDAVI, S. M.; AHADIAN, M. M. ZnO nanoparticles prepared by electrical arc discharge method in water. **Materials Chemistry and Physics**, v. 118, p. 6-8, 2009.
- ATI, A. A.; OTHAMAN, Z.; SAMAVATI, A.; DOUST, F. Y. Structural and magnetic properties of Co-Al substituted Ni ferrites synthesized by co-precipitation method. **Journal of Molecular Structure**, v. 1058, p. 136-141, 2014.
- AYDIN, C.; ABD EL-SADEK, M. S.; ZHENG, K.; YAHIA, I. S.; YAKUPHANOGLU, F. Synthesis, diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol-gel calcination technique. **Optics & Laser Technology**, v. 48, p. 447-452, 2013.
- BA-ABBAD, M. M.; KADHUM, A. A. H.; MOHAMAD, A. B.; TAKRIFF, M. S.; SOPIAN, K. Visible light photocatalytic activity of Fe^{3+} -doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique. **Chemosphere**, v. 91, p. 1604-1611, 2013.
- BABU, B.; ASWANI, T.; RAO, G. T.; STELLA, R. J.; JAYARAJA, B.; RAVIKUMAR, R. V. S. S. N. Room temperature ferromagnetism and optical properties of Cu^{2+} doped ZnO nanopowder by ultrasound assisted solid state reaction technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 355, p. 76-80, 2014.
- BASITH, N. M.; VIJAYA, J. J.; KENNEDY, L. J.; BOUOUDINA, M. Structural, morphological, optical, and magnetic properties of Ni-doped CuO nanostructures prepared by a rapid microwave combustion method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 17, p. 110-118, 2014.
- BATTARD, N. Convergence and multidisciplinary in nanotechnology: Laboratories as technological hubs. **Technovation**, v. 32, p. 234-244, 2012.
- BEHESHTI, N.; SOFLAEI, S.; SHAKIBAIE, M.; YAZDI, M. H.; GHAFFARIFAR, F.; DALIMI, A.; SHAHVERDI, A. R. Efficacy of biogenic selenium nanoparticles against *Leishmania major*: In vitro and in vivo studies. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 27, p. 203-207, 2013.

- BI, S. Q.; ZHENG, Y. Z.; DING, H. Y.; TAO, X.; CHEN, J. F. A gel-state dye-sensitized hierarchically structured ZnO solar cell: Retention of power conversion efficiency and durability. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 700-705, 2013.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- CAGLAR, Y.; ARSLAN, A.; ILICAN, S.; HÜR, E.; AKSOY, S.; CAGLAR, M. Preparation and characterization of electrodeposited ZnO and ZnO:Co nanorod films for heterojunction diode applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 574, p. 104-111, 2013.
- CAI, Y.; FAN, H.; XU, M.; LI, Q. Rapid photocatalytic activity and honeycomb Ag/ZnO heterostructures via solution combustion synthesis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p. 787-795, 2013.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CASTRO, E. A.; THOMAZ-SOCCOL, V.; AUGUR, C.; LUZ, E. *Leishmania (Viannia) braziliensis*: Epidemiology of canine cutaneous leishmaniasis in the State of Paraná (Brazil). **Experimental Parasitology**, v. 117, p. 13-21, 2007.
- CAVALCANTI, M. D. P.; DANTAS-TORRES, F.; DE ALBUQUERQUE, S. D. C. G.; DE MORAIS, R. C. S.; DE BRITO, M. E. F.; OTRANTO, D.; BRANDÃO-FILHO, S. P. Quantitative real time PCR assays for the detection of *Leishmania (Viannia) braziliensis* in animals and humans. **Molecular and Cellular Probes**, v. 27, p. 122-128, 2013.
- CHAND, P.; GAUR, A.; KUMAR, A. Structural, optical and ferroelectric behavior of CuO nanostructures synthesized at different pH values. **Superlattices and Microstructures**, v. 60, p. 129-138, 2013.
- CHARNAYA, E. V.; LEE, M. K.; TIEN, C.; PAK, V. N.; FORMUS, D. V.; PIROZERSKII, A. L.; NEDBAI, A. I.; UBYIVOVK, E. V.; BARYSHNIKOV, S. V.; CHANG, L. J. Magnetic and dielectric studies of multiferroic CuO nanoparticles confined to porous glass. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 2921-2925, 2012.
- CHATTERJEE, A.; MISHRA, S. Novel synthesis with an atomized microemulsion technique and characterization of nano-calcium carbonate (CaCO₃)/poly(methyl methacrylate) core-shell nanoparticles. **Particuology**, v. 11, p. 760-767, 2013.
- CHEN, H.; ZHAO, G.; LIU, Y. Low-temperature solution synthesis of CuO nanorods with thin diameter. **Materials Letters**, v. 93, p. 60-63, 2013.
- CHEN, Y. M.; LU, A. H.; LI, Y.; YIP, H. Y.; AN, T. C.; LI, G. Y.; JIN, P.; WONG, P. K. Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* by natural sphalerite suspension: Effect of spectrum, wavelength and intensity of visible light. **Chemosphere**, v. 84, p. 1276-1281, 2011.

- CHENG, Y. L.; LEON, K. W.; HUANG, J. F.; CHANG, W. Y.; CHANG, Y. M.; LEU, J. Effect of moisture on electrical properties and reliability of low dielectric constant materials. **Microelectronic Engineering**, v. 114, p. 12-16, 2014.
- CHOW, L.; LUPAN, O.; CHAI, G.; KHALLAF, H.; ONO, L. K.; ROLDAN CUENYA, B.; TIGINYANU, I. M.; URSAKI, V. V.; SONTEA, V.; SCHULTE, A. Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO one-dimensional structures for miniaturized sensor applications with faster response. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 189, p. 399-408, 2013.
- CHRISTY, A. J.; NEHRU, L. C.; UMADEVI, M. A novel combustion method to prepare CuO nanorods and its antimicrobial and photocatalytic activities. **Powder Technology**, v. 235, p. 783-786, 2013.
- DAS, D.; NATH, B. C.; PHUKON, P.; DOLUI, S. K. Synthesis and evaluation of antioxidant and antibacterial behavior of CuO nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 101, p. 430-433, 2013.
- DASARI, T. P.; PATHAKOTI, K.; HWANG, H. M. Determination of the mechanism of photoinduced toxicity of selected metal oxide nanoparticles (ZnO, CuO, Co₃O₄ and TiO₂) to E. coli bacteria. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 882-888, 2013.
- DE LIMA, J. F.; SERRA, O. A. Cerium phosphate nanoparticles with low photocatalytic activity for UV light absorption application in photoprotection. **Dyes and Pigments**, v. 97, p. 291-296, 2013.
- DEBANATH, M. K.; KARMAKAR, S. Study of blueshift of optical band gap in zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by low-temperature wet chemical method. **Materials Letters**, v. 111, p. 116-119, 2013.
- DERMENCI, K. B.; GENÇ, B.; EBİN, B.; OLMEZ-HANCI, T.; GÜRMEŞ, S. Photocatalytic studies of Ag/ZnO nanocomposite particles produced via ultrasonic spray pyrolysis method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 586, p. 267-273, 2014.
- DO, D. D.; DO, H. D. GCMC-surface area of carbonaceous materials with N₂ and Ar adsorption as an alternative to the classical BET method. **Carbon**, v. 43, p. 2112-2121, 2005.
- DUCHESNE, J. **Advances in Chemical Physics, Structure & Properties of Biomolecules**. Nova York: Wiley, 2009.
- DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; DE MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber, 2006.
- EPUR, R.; MINARDI, L.; DATTA, M. K.; CHUNG, S. J.; KUMTA, P. N. A simple facile approach to large scale synthesis of high specific surface area silicon nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 208, p. 93-98, 2013.

- EZAWA, H.; MIYATA, M.; TATSUMI, K. Alloying behaviour of electroplated Ag film with its underlying Pd/Ti film stack for low resistivity interconnect metallization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 587, p. 487-492, 2014.
- FAN, J. C.; SREEKANTH, K. M.; XIE, Z.; CHANG, S. L.; RAO, K. V. p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. **Progress in Materials Science**, v. 58, p. 874-985, 2013.
- FANG, D.; LIN, K.; XUE, T.; CUI, C.; CHEN, X.; YAO, P.; LI, H. Influence of Al doping on structural and optical properties of Mg–Al co-doped ZnO thin films prepared by sol–gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 589, p. 346-352, 2014.
- FANG, J. S.; YANG, L. C.; LEE, Y. C. Low resistivity Fe–Co–B–Ti–Nb amorphous thin film as a copper barrier. **Journal of Alloys and Compounds**, Supplement 1, v. 586, p. S348-S352, 2014.
- FARBOD, M.; MEAMAR GHAFARI, N.; KAZEMINEZHAD, I. Fabrication of single phase CuO nanowires and effect of electric field on their growth and investigation of their photocatalytic properties. **Ceramics International**, v. 40, p. 517-521, 2014.
- FENG, G.; WANG, Y.; MA, Y.; LI, P.; ZHENG, C. A non-standard auxiliary integrating sphere and correction method for the realization of diffuse reflectance. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 124, p. 4325-4327, 2013.
- FERNANDES, D. M.; ANDRADE, J. L.; LIMA, M. K.; SILVA, M. F.; ANDRADE, L. H. C.; LIMA, S. M.; HECHENLEITNER, A. A. W.; PINEDA, E. A. G. Thermal and photochemical effects on the structure, morphology, thermal and optical properties of PVA/Ni_{0.04}Zn_{0.96}O and PVA/Fe_{0.03}Zn_{0.97}O nanocomposite films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1862-1868, 2013.
- FERNANDES, D. M.; HECHENLEITNER, A. A. W.; SILVA, M. F.; LIMA, M. K.; BITTENCOURT, P. R. S.; SILVA, R.; MELO, M. A. C.; PINEDA, E. A. G. Preparation and characterization of NiO, Fe₂O₃, Ni_{0.04}Zn_{0.96}O and Fe_{0.03}Zn_{0.97}O nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 118, p. 447-452, 2009.
- FERNANDES, D. M.; SILVA, R.; HECHENLEITNER, A. A. W.; RADOVANOVIC, E.; MELO, M. A. C.; PINEDA, E. A. G. Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 110-115, 2009.
- FU, M.; LI, Y.; WU, S.; LU, P.; LIU, J.; DONG, F. Sol–gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 1587-1591, 2011.
- GAJENDIRAN, J.; RAJENDRAN, V. Synthesis and characterization of coupled semiconductor metal oxide (ZnO/CuO) nanocomposite. **Materials Letters**, v. 116, p. 311-313, 2014.
- GALVÃO, S. B.; LIMA, A. C.; DE MEDEIROS, S. N.; SOARES, J. M.; PASKOCIMAS, C. A. The effect of the morphology on the magnetic properties of barium hexaferrite synthesized by Pechini method. **Materials Letters**, v. 115, p. 38-41, 2014.

- GAO, L.; JIANG, S.; LI, R.; LI, B.; LI, Y. Effect of magnesium content on structure and dielectric properties of cubic bismuth magnesium niobate pyrochlores. **Ceramics International**, v. 40, p. 4225-4229, 2014.
- GARCÍA-TRENCO, A.; MARTÍNEZ, A. A simple and efficient approach to confine Cu/ZnO methanol synthesis catalysts in the ordered mesoporous SBA-15 silica. **Catalysis Today**, v. 215, p. 152-161, 2013.
- GE, W.; ZHU, C.; AN, H.; LI, Z.; TANG, G.; HOU, D. Sol-gel synthesis and dielectric properties of Ruddlesden-Popper phase $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \infty$). **Ceramics International**, v. 40, p. 1569-1574, 2014.
- GERBASE, R. B. Z. Propriedades ferroicas de soluções sólidas $\text{NaNbO}_3\text{-BaTiO}_3$. Paraná: Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- GHANIZADEH, S.; BAO, X.; VAIDHYANATHAN, B.; BINNER, J. Synthesis of nano α -alumina powders using hydrothermal and precipitation routes: a comparative study. **Ceramics International**, v. 40, p. 1311-1319, 2014.
- GHEISARI, K.; SHAHRIARI, S.; JAVADPOUR, S. Structure and magnetic properties of ball-mill prepared nanocrystalline Ni-Zn ferrite powders at elevated temperatures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 552; p. 146-151, 2013.
- GLEITER, H. Nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**, v. 33, p. 223-315, 1989.
- GONÇALVES, G. M. B. Síntese de nanofios de óxido de cobre (CuO) e fabricação de nanodispositivos. Minas Gerais: Universidade de Minas Federal de Minas Gerais, 2008.
- GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J.; BEANLAND, R. **Electron Microscopy and Analysis, Third Edition**. Nova York: Taylor & Francis, 2000.
- GORDANI, G. R.; GHASEMI, A.; SAIDI, A. Enhanced magnetic properties of substituted Sr-hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. **Ceramics International**, v. 40, p. 4945-4952, 2014.
- GUO, J.; CAI, X.; LI, Y.; ZHAI, R.; ZHOU, S.; NA, P. The preparation and characterization of a three-dimensional titanium dioxide nanostructure with high surface hydroxyl group density and high performance in water treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 342-352, 2013.
- HABIBI, M. H.; KARIMI, B. Application of impregnation combustion method for fabrication of nanostructure CuO/ZnO composite oxide: XRD, FESEM, DRS and FTIR study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1566-1570, 2014.
- HABIBI, M. H.; KARIMI, B.; ZENDEHDEL, M.; HABIBI, M. Fabrication, characterization of two nano-composite CuO-ZnO working electrodes for dye-sensitized solar cell. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 116, p. 374-380, 2013.

- HAFFAD, S.; CICERO, G.; SAMAH, M. Structural and electronic properties of ZnO nanowires: a theoretical study. **Energy Procedia**, v. 10, p. 128-137, 2011.
- HAIPOUR, M. J.; FROMM, K. M.; AKBAR ASHKARRAN, A.; JIMENEZ DE ABERASTURI, D.; LARRAMENDI, I. R. D.; ROJO, T.; SERPOOSHAN, V.; PARAK, W. J.; MAHMOUDI, M. Antibacterial properties of nanoparticles. **Trends in Biotechnology**, v. 30, p. 499-511, 2012.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física: volume 3 : eletromagnetismo**. Rio de janeiro: LTC, 2009.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física: volume 4 : óptica e física moderna**. Rio de janeiro: LTC, 2009.
- HAMROUNI, A.; LACHHEB, H., HOUAS, A. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO-SnO₂ nanocomposites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 178, p. 1371-1379, 2013.
- HASSAN, M. M.; KHAN, W.; AZAM, A.; NAQVI, A. H. Effect of size reduction on structural and optical properties of ZnO matrix due to successive doping of Fe ions. **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 160-166, 2014.
- HASSAN, M. S.; AMNA, T.; YANG, O. B.; EL-NEWEHY, M. H.; AL-DEYAB, S. S.; KHIL, M. S. Smart copper oxide nanocrystals: Synthesis, characterization, electrochemical and potent antibacterial activity. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 97, p. 201-206, 2012.
- HATAT-FRAILE, M.; MENDRET, J.; RIVALLIN, M.; BROSILLON, S. Effect of hydrodynamics during sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles: From morphology to photocatalytic properties. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, p. 2389-2400, 2013.
- HE, R.; HOCKING, R. K.; TSUZUKI, T. Co-doped ZnO nanopowders: Location of cobalt and reduction in photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, p. 1035-1040, 2012.
- HE, Y.; ZHANG, W.; ZHANG, S.; KANG, X.; PENG, W.; XU, Y. Study of the photoconductive ZnO UV detector based on the electrically floated nanowire array. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 181, p. 6-12, 2012.
- HUANG, J.; DAI, Y.; GU, C.; SUN, Y.; LIU, J. Preparation of porous flower-like CuO/ZnO nanostructures and analysis of their gas-sensing property. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 575, p. 115-122, 2013.
- İPEKSAÇ, T.; KAYA, F.; KAYA, C. Hydrothermal synthesis of Zinc oxide (ZnO) nanotubes and its electrophoretic deposition on nickel filter. **Materials Letters**, v. 100, p. 11-14, 2013.

- IQBAL, J.; JAN, T.; SHAFIQ, M.; ARSHAD, A.; AHMAD, N.; BADSHAH, S.; YU, R. Synthesis as well as Raman and optical properties of Cu-doped ZnO nanorods prepared at low temperature. **Ceramics International**, v. 40, p. 2091-2095, 2014.
- IRAWATYA, W.; SOETAREDJOA, F. E.; AYUCITRA, A. Understanding the relationship between organic structure and mineralization rate of TiO₂-mediated photocatalysis. **Procedia Chemistry**, v. 9, p. 131-138, 2014.
- IVETIĆ, T. B.; DIMITRIJEVSKA, M. R.; FINČUR, N. L.; ĐAČANIN, L. R.; GÚTH, I. O.; ABRAMOVIĆ, B. F.; LUKIĆ-PETROVIĆ, S. R. Effect of annealing temperature on structural and optical properties of Mg-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic efficiency in alprazolam degradation. **Ceramics International**, v. 40, p. 1545-1552, 2014.
- JAISWAL, S.; MCHALE, P.; DUFFY, B. Preparation and rapid analysis of antibacterial silver, copper and zinc doped sol-gel surfaces. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 94, p. 170-176, 2012.
- JANG, J. S.; KIM, K. M.; LEE, J. H.; LEE, S. H.; PARK, L. U. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. Google Patents, 1967.
- JEBALI, A.; KAZEMI, B. Nano-based antileishmanial agents: A toxicological study on nanoparticles for future treatment of cutaneous leishmaniasis. **Toxicology in Vitro**, v. 27, p. 1896-1904, 2013.
- JIAO, J.; WANG, L.; LV, P.; LIU, P.; CAI, Y. Low dielectric constant nanoporous silica/PMMA nanocomposites with improved thermal and mechanical properties. **Materials Letters**, v. 109, p. 158-162, 2013.
- JIN, C. G.; YU, T.; YANG, Y.; WU, Z. F.; ZHUGE, L. J.; WU, X. M.; FENG, Z. C. Ferromagnetic and photoluminescence properties of Cu-doped ZnO nanorods by radio frequency magnetron sputtering. **Materials Chemistry and Physics**, v. 139, p. 506-510, 2013.
- JONGNAVAKIT, P.; AMORNPITOKSUK, P.; SUWANBOON, S.; NDIEGE, N. Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped ZnO thin films prepared by the sol-gel method. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 8192-8198, 2012.
- KANADE, K. G.; KALE, B. B.; BAEG, J. O.; LEE, S. M.; LEE, C. W.; MOON, S. J.; CHANG, H. J. Self-assembled aligned Cu doped ZnO nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 102, p. 98-104, 2007.
- KARUNAKARAN, C.; MANIKANDAN, G.; GOMATHISANKAR, P. Microwave, sonochemical and combustion synthesized CuO nanostructures and their electrical and bactericidal properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 580, p. 570-577, 2013.
- KHAN, J. A.; QASIM, M.; SINGH, B. R.; SINGH, S.; SHOEB, M.; KHAN, W.; DAS, D.; NAQVI, A. H. Synthesis and characterization of structural, optical, thermal and dielectric

properties of polyaniline/CoFe₂O₄ nanocomposites with special reference to photocatalytic activity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 109, p. 313-321, 2013.

KHORSAND ZAK, A.; MAJID, W. H. A.; WANG, H. Z.; YOUSEFI, R.; MORADI GOLSHEIKH, A.; REN, Z. F. Sonochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, p. 395-400, 2013.

KIM, J. Y.; JO, S. Y.; SUN, G. J.; KATOCH, A.; CHOI, S. W.; KIM, S. S. Tailoring the surface area of ZnO nanorods for improved performance in glucose sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 192, p. 216-220, 2014.

KIM, S.; SEOK, H.; LEE, H.; LEE, M.; CHOI, D.; CHAI, K. Fabrication of transparent p-n junction diode based on oxide semiconductors deposited by RF magnetron sputtering. **Ceramics International**, Supplement 1, v. 38, p. S623-S626, 2012.

KIM, S. J.; NA, C. W.; HWANG, I. S.; LEE, J. H. One-pot hydrothermal synthesis of CuO-ZnO composite hollow spheres for selective H₂S detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 168, p. 83-89, 2012.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials**. Nova Yoirk: Wiley, 1974.

KONG, H.; SINHA, J.; HOEFT, D.; KIRSCHNER, S. B.; REICH, D. H.; KATZ, H. E. Solution processable organic p-n junction bilayer vertical photodiodes. **Organic Electronics**, v. 14, p. 703-710, 2013.

KÖSEOĞLU, Y. A simple microwave-assisted combustion synthesis and structural, optical and magnetic characterization of ZnO nanoplatelets. **Ceramics International**, v. 40, p. 4673-4679, 2014.

KUBELKA, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I. **Journal of the Optical Society of America**, v. 38, p. 448-448, 1948.

KUBELKA, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part II: Nonhomogeneous Layers. **Journal of the Optical Society of America**, v. 44, p. 330-334, 1954.

KUMAR, K. V. K.; YELLAREDDYGARI, S. K.; REDDY, M. S.; KLOEPPER, J. W.; LAWRENCE, K. S.; ZHOU, X. G.; SUDINI, H.; GROTH, D. E.; KRISHNAM RAJU, S.; MILLER, M. E. Efficacy of *Bacillus subtilis* MBI 600 Against Sheath Blight Caused by *Rhizoctonia solani* and on Growth and Yield of Rice. **Rice Science**, v. 19, p. 55-63, 2012.

LAINSON, R.; SHAW, J. J. New World Leishmaniasis, in **Topley & Wilson's Microbiology and Microbial Infections**. Nova Jérsei: John Wiley & Sons Ltd., 2010.

LANJE, A. S.; SHARMA, S. J.; NINGTHOUJAM, R. S.; AHN, J. S.; PODE, R. B. Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. **Advanced Powder Technology**, v. 24, p. 331-335, 2013.

- LEE, S. H.; INGALE, S. L.; KIM, J. S.; KIM, K. H.; LOKHANDE, A.; KIM, E. K.; KWON, I. K.; KIM, Y. H.; CHAE, B. J. Effects of dietary supplementation with *Bacillus subtilis* LS 1–2 fermentation biomass on growth performance, nutrient digestibility, cecal microbiota and intestinal morphology of weanling pig. **Animal Feed Science and Technology**, v. 188, p. 102-110, 2014.
- LEITE-SILVA, V. R.; LAMER, M. L.; SANCHEZ, W. Y.; LIU, D. C.; SANCHEZ, W. H.; MORROW, I.; MARTIN, D.; SILVA, H. D. T.; PROW, T. W.; GRICE, J. E.; ROBERTS, M. S. The effect of formulation on the penetration of coated and uncoated zinc oxide nanoparticles into the viable epidermis of human skin in vivo. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 84, p. 297-308, 2013.
- LI, B.; LI, Y.; ZHAO, Y.; SUN, L. Shape-controlled synthesis of Cu₂O nano/microcrystals and their antibacterial activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, p. 1842-1847, 2013.
- LI, B.; WANG, Y. Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO–CuO nanocomposite. **Superlattices and Microstructures**, v. 47, p. 615-623, 2010.
- LI, D.; HUANG, J. F.; CAO, L. Y.; LI, J. Y.; OUYANG, H. B.; YAO, C. Y. Microwave hydrothermal synthesis of Sr²⁺ doped ZnO crystallites with enhanced photocatalytic properties. **Ceramics International**, v. 40, p. 2647-2653, 2014.
- LI, D.; HUANG, J. F.; CAO, L. Y.; OUYANG, H. B.; LI, J. Y.; YAO, C. Y. Microwave hydrothermal synthesis of K⁺ doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic properties under visible-light. **Materials Letters**, v. 118, p. 17-20, 2014.
- LI, F.; LIU, X. Q.; ZHANG, Q.; KONG, T.; JIN, H. Y. Fabrication and photocatalytic property of CuO nanosheets via a facile solution route. **Crystal Research and Technology**, v. 47, p. 1140-1147, 2012.
- LI, J.; SUN, F.; GU, K.; WU, T.; ZHAI, W.; LI, W.; HUANG, S. Preparation of spindly CuO micro-particles for photodegradation of dye pollutants under a halogen tungsten lamp. **Applied Catalysis A: General**, v. 406, p. 51-58, 2011.
- LI, Z.; YAN, S.; FAN, H. Enhancement of stability and activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts by microwave irradiation for liquid phase methanol synthesis. **Fuel**, v. 106, p. 178-186, 2013.
- LIANG, Y. N.; LOK, B. K.; WANG, L.; FENG, C.; LU, A. C. W.; MEI, T.; HU, X. Effects of the morphology of inkjet printed zinc oxide (ZnO) on thin film transistor performance and seeded ZnO nanorod growth. **Thin Solid Films**, v. 544, p. 509-514, 2013.
- LIM, S. K.; HONG, S. H.; HWANG, S. H.; KIM, S.; PARK, H. Characterization of Ga-doped ZnO Nanorods Synthesized via Microemulsion Method. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, p. 39-43, 2013.
- LIMA, M. K. Óxidos de Zinco-Cobalto Nanoestruturados: Síntese e Caracterização. Paraná: Universidade Estadual de Maringá, 2012.

- LIMA, S. C.; RODRIGUES, V.; GARRIDO, J.; BORGES, F.; LIN, P. K. T.; DA SILVA, A. C. In vitro evaluation of bisnaphthalimidopropyl derivatives loaded into pegylated nanoparticles against *Leishmania infantum* protozoa. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 39, p. 424-430, 2012.
- LIU, C.; LI, X.; YANG, J.; BOLLMANN, J. Annealing effects and DLTS study on PNP silicon bipolar junction transistors irradiated by 20 MeV Br ions. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 735, p. 462-465, 2014.
- LIU, H.; YANG, J.; HUA, Z.; ZHANG, Y.; YANG, L.; XIAO, L.; XIE, Z. The structure and magnetic properties of Cu-doped ZnO prepared by sol-gel method. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 4162-4165, 2010.
- LIU, I. T.; HON, M. H.; TEOH, L. G. The preparation, characterization and photocatalytic activity of radical-shaped CeO₂/ZnO microstructures. **Ceramics International**, v. 40, p. 4019-4024, 2014.
- LIU, J.; JIN, J.; DENG, Z.; HUANG, S. Z.; HU, Z. Y.; WANG, L.; WANG, C.; CHEN, L. H.; LI, Y.; VAN TENDELOO, G.; SU, B. L. Tailoring CuO nanostructures for enhanced photocatalytic property. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 384, p. 1-9, 2012.
- LIU, Y. J.; GUO, D. F.; CHU, K. Y.; CHENG, S. Y.; LIOU, J. K.; CHEN, L. Y.; TSAI, T. H.; HUANG, C. C.; CHEN, T. Y.; HSU, C. S.; TSAI, T. Y.; LIU, W. C. Improved current-spreading performance of an InGaN-based light-emitting diode with a clear p-GaN/n-GaN barrier junction. **Displays**, v. 32, p. 330-333, 2011.
- LIU, Z.; BAI, H.; XU, S.; SUN, D. D. Hierarchical CuO/ZnO “corn-like” architecture for photocatalytic hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 13473-13480, 2011.
- LORENZ, H.; FRIEDRICH, M.; ARMBRÜSTER, M.; KLÖTZER, B.; PENNER, S. ZnO is a CO₂-selective steam reforming catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 297, p. 151-154, 2013.
- LU, H.; ZHOU, H.; SVENSSON, A. M.; FOSSDAL, A.; SHERIDAN, E.; LU, S.; VULLUM-BRUER, F. High capacity Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ synthesized by sol-gel and co-precipitation methods as cathode materials for lithium-ion batteries. **Solid State Ionics**, v. 249-250, p. 105-111, 2013.
- LU, J. Q.; SUN, C. X.; LI, N.; JIA, A. P.; LUO, M. F. Kinetic study of CO oxidation over CuO/MO₂ (M = Si, Ti and Ce) catalysts. **Applied Surface Science**, v. 287, p. 124-134, 2013.
- LUWANG, M. N. Microemulsion mediated synthesis of triangular shape SnO₂ nanoparticles: Luminescence application. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 332-339, 2014.
- MA, J.; WU, B. Effect of surfactants on preparation of nanoscale α -Al₂O₃ powders by oil-in-water microemulsion. **Advanced Powder Technology**, v. 24, p. 354-358, 2013.

- MAENSIRI, S.; LAOKUL, P.; PROMARAK, V. Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly(vinyl pyrrolidone). **Journal of Crystal Growth**, v. 289, p. 102-106, 2006.
- MAGESHWARI, K.; SATHYAMOORTHY, R. Flower-shaped CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, p. 909-914, 2013.
- MATAI, I.; SACHDEV, A.; DUBEY, P.; UDAY KUMAR, S.; BHUSHAN, B.; GOPINATH, P. Antibacterial activity and mechanism of Ag-ZnO nanocomposite on *S. aureus* and GFP-expressing antibiotic resistant *E. coli*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 115, p. 359-367, 2014.
- MAZZEO, M. P.; RESTUCCIA, L. Thermodynamics of n-type extrinsic semiconductors. **Energy**, v. 36, p. 4577-4584, 2011.
- MESHARAM, S. P.; ADHYAPAK, P. V.; MULIK, U. P.; AMALNERKAR, D. P. Facile synthesis of CuO nanomorphs and their morphology dependent sunlight driven photocatalytic properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 204, p. 158-168, 2012.
- MEYER, B. K.; POLITY, A.; REPPIN, D.; BECKER, M.; HERING, P.; KRAMM, B.; KLAR, P. J.; SANDER, T.; REINDL, C.; HEILIGER, C.; HEINEMANN, M.; MÜLLER, C.; RONNING, C. Chapter Six - The Physics of Copper Oxide (Cu₂O), in **Semiconductors and Semimetals**. London: Elsevier, 2013.
- MOHAMED, R. M.; HARRAZ, F. A.; SHAWKY, A. CuO nanobelts synthesized by a template-free hydrothermal approach with optical and magnetic characteristics. **Ceramics International**, v. 40, p. 2127-2133, 2014.
- MOHANTA, A.; SIMMONS JR, J. G.; EVERITT, H. O.; SHEN, G.; MARGARET KIM, S.; KUNG, P. Effect of pressure and Al doping on structural and optical properties of ZnO nanowires synthesized by chemical vapor deposition. **Journal of Luminescence**, v. 146, p. 470-474, 2014.
- MORAIS, E. A. Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2002.
- MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. New York: Wiley, 2009.
- MORTEZAALI, A.; MORADI, R. The correlation between the substrate temperature and morphological ZnO nanostructures for H₂S gas sensors. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 206, p. 30-34, 2014.
- MOTAUNG, D. E.; MHLONGO, G. H.; KORTIDIS, I.; NKOSI, S. S.; MALGAS, G. F.; MWAKIKUNGA, B. W.; RAY, S. S.; KIRIAKIDIS, G. Structural and optical properties of ZnO nanostructures grown by aerosol spray pyrolysis: Candidates for room temperature methane and hydrogen gas sensing. **Applied Surface Science**, v. 279, p. 142-149, 2013.

- MOULAHI, A.; SEDIRI, F. ZnO nanoswords and nanopills: Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties. **Ceramics International**, v. 40, p. 943-950, 2014.
- MUHAMMED SHAFI, K.; VINODKUMAR, R.; BOSE, R. J.; UVAIS, V. N.; MAHADEVAN PILLAI, V. P. Effect of Cu on the microstructure and electrical properties of Cu/ZnO thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 551, p. 243-248, 2013.
- MUTHUKUMARAN, S.; GOPALAKRISHNAN, R. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method. **Optical Materials**, v. 34, p. 1946-1953, 2012.
- NAGARAJU, G.; HWAN KO, Y.; SU YU, J. Facile synthesis of ZnO/CuO nanostructures on cellulose paper and their p-n junction properties. **Materials Letters**, v. 116, p. 64-67, 2014.
- NAVARRO, M.; GABBIANI, C.; MESSORI, L.; GAMBINO, D. Metal-based drugs for malaria, trypanosomiasis and leishmaniasis: recent achievements and perspectives. **Drug Discovery Today**, v. 15, p. 1070-1078, 2010.
- NAVEEN, C. S.; DINESHA, M. L.; JAYANNA, H. S. Effect of Fuel to Oxidant Molar Ratio on Structural and DC Electrical Conductivity of ZnO Nanoparticles Prepared by Simple Solution Combustion Method. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, p. 898-902, 2013.
- NEVES, D. P. **Parasitologia humana**. São Paulo: Atheneu, 2005.
- OLIVEIRA, D. M. F. Síntese e caracterização de óxidos metálicos nanoestruturados e sua utilização em nanocompósitos com poli(álcool vinílico). Paraná: Universidade Estadual de Maringá, 2009.
- PANDIYARAJAN, T.; UDAYABHASKAR, R.; VIGNESH, S.; JAMES, R. A.; KARTHIKEYAN, B. Synthesis and concentration dependent antibacterial activities of CuO nanoflakes. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, p. 2020-2024, 2013.
- PARK, W. J.; KIM, M. H.; KOO, B. H.; CHOI, W. J.; LEE, J. L.; BAIK, J. M. Alternatively driven dual nanowire arrays by ZnO and CuO for selective sensing of gases. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 185, p. 10-16, 2013.
- PATIL, P. R.; JOSHI, S. S. Polymerized organic-inorganic synthesis of nanocrystalline zinc oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 105, p. 354-361, 2007.
- PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, v. 56, p. 978-982, 1939.
- PEARTON, S. J.; REN, F. Advances in ZnO-based materials for light emitting diodes. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 3, p. 51-55, 2014.
- PEREZ-RODRIGUEZ, J. L.; ROBADOR, M. D.; CENTENO, M. A.; SIGUENZA, B.; DURAN, A. Wall paintings studied using Raman spectroscopy: A comparative study between various assays of cross sections and external layers. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 120, p. 602-609, 2014.

- PHIWDANG, K.; SUPHANKIJ, S.; MEKPRASART, W.; PECHARAPA, W. Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors. **Energy Procedia**, v. 34, p. 740-745, 2013.
- PRABHU, S.; POULOSE, E. Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. **International Nano Letters**, v. 2:32, p. 1-10, 2012.
- PRAVEEN KUMAR, J.; PRASAD, G. K.; RAMACHARYULU, P. V. R. K.; GARG, P.; GANESAN, K. Mesoporous CuO–ZnO binary metal oxide nanocomposite for decontamination of sulfur mustard. **Materials Chemistry and Physics**, v. 142, p. 484-490, 2013.
- QUANDT, A.; ÖZDOĞAN, C. Feynman, biominerals and graphene – Basic aspects of nanoscience. **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation**, v. 15, p. 1575-1582, 2010.
- RAGHUPATHI, K. R.; KOODALI, R. T.; MANNA, A. C. Size-Dependent Bacterial Growth Inhibition and Mechanism of Antibacterial Activity of Zinc Oxide Nanoparticles. **Langmuir**, v. 27, p. 4020-4028, 2011.
- RAJA, K.; RAMESH, P. S.; GEETHA, D. Synthesis, structural and optical properties of ZnO and Ni-doped ZnO hexagonal nanorods by Co-precipitation method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 120, p. 19-24, 2014.
- RAJAMANICKAM, N.; RAJASHABALA, S.; RAMACHANDRAN, K. On the structural and optical properties of nano-ZnO and its morphologies. **Journal of Luminescence**, v. 146, p. 226-233, 2014.
- RAMANI, M.; PONNUSAMY, S.; MUTHAMIZHCHELVAN, C. Preliminary investigations on the antibacterial activity of zinc oxide nanostructures. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, p. 1-11, 2013.
- RAMANUJAM, P.; VAIDHYANATHAN, B.; BINNER, J.; ANSHUMAN, A.; SPACIE, C. A comparative study of the synthesis of nanocrystalline Yttrium Aluminium Garnet using sol-gel and co-precipitation methods. **Ceramics International**, v. 40, p. 4179-4186, 2014.
- REKHA, K.; NIRMALA, M.; NAIR, M. G.; ANUKALIANI, A. Structural, optical, photocatalytic and antibacterial activity of zinc oxide and manganese doped zinc oxide nanoparticles. **Physica B-Condensed Matter**, v. 405, p. 3180-3185, 2010.
- REY, L. **Parasitologia: parasitos e doenças parasitárias do homem nos trópicos ocidentais**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008.
- REZAPOUR, M.; TALEBIAN, N. Synthesis and investigation of Indium doping and surfactant on the morphological, optical and UV/Vis photocatalytic properties of ZnO nanostructure. **Ceramics International**, v. 40, p. 3453-3460, 2014.

- RIBEIRO, P. C.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Nanosilica synthesized by the Pechini method for potential application as a catalytic support. **Ceramics International**, v. 40, p. 2035-2039, 2014.
- ROBERTS, J. P.; POPPER, P. **Non-Metallic Solids. A Series of Monographs**. Massachusetts: Academic Press, 1964.
- SABBAGHAN, M.; GHALAEI, A. Catalyst application of ZnO nanostructures in solvent free synthesis of polysubstituted pyrroles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 193, p. 116-122, 2014.
- SAITO, G.; NAKASUGI, Y.; YAMASHITA, T.; AKIYAMA, T. Solution plasma synthesis of ZnO flowers and their photoluminescence properties. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 419-424, 2014.
- SALEH, R.; DJAJA, N. F.; PRAKOSO, S. P. The correlation between magnetic and structural properties of nanocrystalline transition metal-doped ZnO particles prepared by the co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 546, p. 48-56, 2013.
- SÁNCHEZ, C.; PAUCAR, C.; MOSQUERA, A.; RODRÍGUEZ, J. E.; GÓMEZ, A.; MORÁN, O. On the paramagnetic behavior of heavily doped $Zn_{1-x}Mn_xO$ films fabricated by Pechini's method. **Superlattices and Microstructures**, v. 52, p. 249-260, 2012.
- SANOOP, P. K.; ANAS, S.; ANANTHAKUMAR, S.; GUNASEKAR, V.; SARAVANAN, R.; PONNUSAMI, V. Synthesis of yttrium doped nanocrystalline ZnO and its photocatalytic activity in methylene blue degradation. **Arabian Journal of Chemistry**. In Press.
- SANTOS, D. M.; CARNEIRO, M. W.; DE MOURA, T. R.; SOTO, M.; LUZ, N. F.; PRATES, D. B.; IRACHE, J. M.; BRODSKYN, C.; BARRAL, A.; BARRAL-NETTO, M.; ESPUELAS, S.; BORGES, V. M.; DE OLIVEIRA, C. I. PLGA nanoparticles loaded with KMP-11 stimulate innate immunity and induce the killing of *Leishmania*. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 9, p. 985-995, 2013.
- SARAVANAN, R.; KARTHIKEYAN, S.; GUPTA, V. K.; SEKARAN, G.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, p. 91-98, 2013.
- SARAVANAN, R.; PRAKASH, T.; GUPTA, V. K.; STEPHEN, A. Tailoring the electrical and dielectric properties of ZnO nanorods by substitution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 193, p. 160-165, 2014.
- SATHISHKUMAR, P.; SWEENA, R.; WU, J. J.; ANANDAN, S. Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 136-140, 2011.
- SHAN, W.; CHEN, L.; CHU, Y.; ZHAO, F.; LIANG, G.; GU, A.; YUAN, L. Synthesis of a fully capped mesoporous silica and its hybrids with extremely low dielectric constant and loss. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 176, p. 199-208, 2013.

- SHARMA, D.; SHARMA, S.; KAITH, B. S.; RAJPUT, J.; KAUR, M. Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 9661-9672, 2011.
- SHI, R.; YANG, P.; DONG, X.; MA, Q.; ZHANG, A. Growth of flower-like ZnO on ZnO nanorod arrays created on zinc substrate through low-temperature hydrothermal synthesis. **Applied Surface Science**, v. 264, p. 162-170, 2013.
- SHI, X.; YANG, X.; GU, X.; SU, H. CuO–ZnO heterometallic hollow spheres: Morphology and defect structure. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 186, p. 76-80, 2012.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. São Paulo: Bookman, 2008.
- SHUI, A.; ZHU, W.; XU, L.; QIN, D.; WANG, Y. Green sonochemical synthesis of cupric and cuprous oxides nanoparticles and their optical properties. **Ceramics International**, v. 39, p. 8715-8722, 2013.
- SIDDHESWARAN, R.; MANGALARAJA, R. V.; GÓMEZ, M. E.; AVILA, R. E.; ESTHER JEYANTHI, C. Room temperature ferromagnetism in combustion synthesized nanocrystalline Co, Al co-doped ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 581, p. 146-149, 2013.
- SILVA, M. F.; DE OLIVEIRA, L. A. S.; CICILIATI, M. A.; SILVA, L. T.; PEREIRA, B. S.; HECHENLEITNER, A. A. W.; OLIVEIRA, D. M. F.; PIROTA, K. R.; IVASHITA, F. F.; PAESANO, A.; MARTIN PASTOR, J.; IÑAKI PÉREZ-LANDEZÁBAL, J.; PINEDA, E. A. G. Nanometric particle size and phase controlled synthesis and characterization of γ -Fe₂O₃ or ($\alpha + \gamma$)-Fe₂O₃ by a modified sol-gel method. **Journal of Applied Physics**, v. 114, p. 104311(1)-104311(7), 2013.
- SIN, J. C.; LAM, S. M.; SATOSHI, I.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Sunlight photocatalytic activity enhancement and mechanism of novel europium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres for degradation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148, p. 258-268, 2014.
- SINGH, S.; VERMA, N.; SINGH, A.; YADAV, B. C. Synthesis and characterization of CuO–SnO₂ nanocomposite and its application as liquefied petroleum gas sensor. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 18, p. 88-96, 2014.
- SINGHAL, S.; KAUR, J.; NAMGYAL, T.; SHARMA, R. Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties. **Physica B-Condensed Matter**, v. 407, p. 1223-1226, 2012.
- SIVASANKARI, J.; SANKAR, S.; SELVAKUMAR, S.; VIMALADEVI, L.; KRITHIGA, R. Synthesis, structural and optical properties of Er doped, Li doped and Er + Li co-doped ZnO nanocrystallites by solution-combustion method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, p. 1528-1535, 2014.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; GRASSI, M. T. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

- SONAWANE, Y. S.; KANADE, K. G.; KALE, B. B.; AIYER, R. C. Electrical and gas sensing properties of self-aligned copper-doped zinc oxide nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 2719-2726, 2008.
- SONIA, S.; JAYRAM, N. D.; SURESH KUMAR, P.; MANGALARAJ, D.; PONPANDIAN, N.; VISWANATHAN, C. Effect of NaOH concentration on structural, surface and antibacterial activity of CuO nanorods synthesized by direct sonochemical method. **Superlattices and Microstructures**, v. 66, p. 1-9, 2014.
- SOUISSI, A.; SARTEL, C.; AMIRI, G.; MEFTAH, A.; LUSSON, A.; GALTIER, P.; SALLET, V.; OUESLATI, M. Raman study of activated quasi-modes due to misorientation of ZnO nanowires. **Solid State Communications**, v. 152, p. 1729-1733, 2012.
- SRINET, G.; KUMAR, R.; SAJAL, V. Effects of aluminium doping on structural and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles. **Ceramics International**, v. 40, p. 4025-4031, 2014.
- STEINHAUER, S.; BRUNET, E.; MAIER, T.; MUTINATI, G. C.; KÖCK, A.; FREUDENBERG, O. Single Suspended CuO Nanowire for Conductometric Gas Sensing. **Procedia Engineering**, v. 47, p. 17-20, 2012.
- SUÁREZ, L. M. C. **Introducción a la catálisis heterogénea**. Bogotá: Universidade Nacional da Colombia, 2002.
- SUBASRI, R.; MALATHI, R.; JYOTHIRMAYI, A.; HEBALKAR, N. Y. Synthesis and characterization of CuO-hybrid silica nanocomposite coatings on SS 304. **Ceramics International**, v. 38, p. 5731-5740, 2012.
- SUDHEENDRAN, K.; RAJU, K. C. J. Influence of Post Deposition Annealing Process on the Optical and Microwave Dielectric Properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ Thin Films. **Integrated Ferroelectrics**, v. 119, p. 89-95, 2010.
- SUN, Q.; WANG, Y.; YUAN, X.; LI, Y.; YANG, J.; JIN, H.; LI, F. Comparative studies on the structural and luminescent properties of ZnO micro and nanostructures prepared by different hydrothermal growth. **Superlattices and Microstructures**, v. 64, p. 535-542, 2013.
- SUNG, N. E.; KANG, S. W.; SHIN, H. J.; LEE, H. K.; LEE, I. J. Cu doping effects on the electronic and optical properties of Cu-doped ZnO thin films fabricated by radio frequency sputtering. **Thin Solid Films**, v. 547, p. 285-288, 2013.
- SURAMWAR, N. V.; THAKARE, S. R.; KARADE, N. N.; KHATY, N. T. Green synthesis of predominant (1 1 1) facet CuO nanoparticles: Heterogeneous and recyclable catalyst for N-arylation of indoles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 359, p. 28-34, 2012.
- SUWANBOON, S.; AMORNPITOKSUK, P.; SUKOLRAT, A.; MUENSIT, N. Optical and photocatalytic properties of La-doped ZnO nanoparticles prepared via precipitation and mechanical milling method. **Ceramics International**, v. 39, p. 2811-2819, 2013.

- SUWANBOON, S.; KLUBNUAN, S.; JANTHA, N.; AMORNPITOKSUK, P.; BANGRAK, P. Influence of alkaline solutions on morphology of ZnO prepared by hydrothermal method for using as photocatalyst and bactericidal agent. **Materials Letters**, v. 115, p. 275-278, 2014.
- SZCZESZAK, A.; KUBASIEWICZ, K.; LIS, S. Photophysical characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ nanopowders synthesized by sol-gel Pechini method. **Optical Materials**, v. 35, p. 1297-1303, 2013.
- TALEBIAN, N.; SADEGHI HADDAD ZAVVARE, H. Enhanced bactericidal action of SnO_2 nanostructures having different morphologies under visible light: Influence of surfactant. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 130, p. 132-139, 2014.
- TANIGUCHI, N. Current Status in, and Future Trends of, Ultraprecision Machining and Ultrafine Materials Processing. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 32, p. 573-582, 1983.
- TANIKE, T.; CHAMMINGKWAN, P.; THANG, V. Q.; FUNAKO, T.; TERANO, M. Validation of BET specific surface area for heterogeneous Ziegler-Natta catalysts based on α S-plot. **Applied Catalysis A: General**, v. 437-438, p. 24-27, 2012.
- TARWAL, N. L.; JADHAV, P. R.; VANALAKAR, S. A.; KALAGI, S. S.; PAWAR, R. C.; SHAIKH, J. S.; MALI, S. S.; DALAVI, D. S.; SHINDE, P. S.; PATIL, P. S. Photoluminescence of zinc oxide nanopowder synthesized by a combustion method. **Powder Technology**, v. 208, p. 185-188, 2011.
- TAVASOLI, A.; KARIMI, S.; DAVARI, M.; NASROLLAHI, N.; NEMATIAN, T. Enhancement of $\text{MoO}_3\text{-K}_2\text{O/CNTs}$ nanocatalyst activity and selectivity in higher alcohols synthesis using microemulsion technique. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 674-681, 2014.
- THASANA, N.; PRAPAGDEE, B.; RANGKADILOK, N.; SALLABHAN, R.; AYE, S. L.; RUCHIRAWAT, S.; LOPRASERT, S. *Bacillus subtilis* SSE4 produces subtilene A, a new lipopeptide antibiotic possessing an unusual C15 unsaturated β -amino acid. **FEBS Letters**, v. 584, p. 3209-3214, 2010.
- THAWEEAENG, N.; SUPANKIT, S.; TECHIDHEERA, W.; PECHARAPA, W. Structure Properties of As-synthesized Cu-doped ZnO Nanopowder Synthesized by Co-precipitation Method. **Energy Procedia**, v. 34, p. 682-688, 2013.
- TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia**. Rio Grande do Sul: Artmed Editora, 2004.
- VIDYASAGAR, C. C.; NAIK, Y. A.; VENKATESH, T. G.; VISWANATHA, R. Solid-state synthesis and effect of temperature on optical properties of Cu-ZnO, Cu-CdO and CuO nanoparticles. **Powder Technology**, v. 214, p. 337-343, 2011.
- VIJAYAKUMAR, G. N. S.; DEVASHANKAR, S.; RATHNAKUMARI, M.; SURESHKUMAR, P. Synthesis of electrospun ZnO/CuO nanocomposite fibers and their

- dielectric and non-linear optic studies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 507, p. 225-229, 2010.
- WANG, W.; HUANG, X.; WU, S.; ZHOU, Y.; WANG, L.; SHI, H.; LIANG, Y.; ZOU, B. Preparation of p-n junction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134, p. 293-301, 2013.
- WEI, X.; YANG, Z.; TAY, S. L.; GAO, W. Photocatalytic TiO_2 nanoparticles enhanced polymer antimicrobial coating. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 274-279, 2014.
- WEN, J.; HU, Y.; ZHU, K.; LI, Y.; SONG, J. High-temperature-mixing hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals with wide growth window. **Current Applied Physics**, v. 14, p. 359-365, 2014.
- WHEELER, D. W.; KHAN, I. A Raman spectroscopy study of cerium oxide in a cerium – 5wt.% lanthanum alloy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 70, p. 200-206, 2014.
- WITTOON, T.; PERMSIRIVANICH, T.; CHAREONPANICH, M. Chitosan-assisted combustion synthesis of CuO–ZnO nanocomposites: Effect of pH and chitosan concentration. **Ceramics International**, v. 39, p. 3371-3375, 2013.
- WU, C.; SHEN, L.; YU, H.; ZHANG, Y. C.; HUANG, Q. Solvothermal synthesis of Cu-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 74, p. 236-238, 2012.
- XIA, C.; WANG, F.; HU, C. Theoretical and experimental studies on electronic structure and optical properties of Cu-doped ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 589, p. 604-608, 2014.
- XIAO, Y.; WU, J.; LIN, J.; HUANG, M.; FAN, L.; LAN, Z.; HAN, G.; LI, S. Low temperature fabrication of high performance p-n junction on the Ti foil for use in large-area flexible dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 1-8, 2014.
- XIE, J.; WANG, H.; DUAN, M.; ZHANG, L. Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 6358-6363, 2011.
- XU, D.; TANG, D. M.; JIAO, L.; YUAN, H. M.; ZHAO, G. P.; CHENG, X. N. Effects of high-energy ball milling oxide-doped and varistor ceramic powder on ZnO varistor. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, p. 1423-1431, 2012.
- YANG, C.; SU, X.; WANG, J.; CAO, X.; WANG, S.; ZHANG, L. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of varied-shaped CuO nanoparticles and their gas sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 185, p. 159-165, 2013.
- YANG, R.; TANG, D.; TAO, T.; REN, Y.; ZHANG, X.; XU, M.; WANG, C. One-step green synthesis of hierarchical hydrangea shaped Cu_2O –CuO composite. **Materials Letters**, v. 113, p. 156-158, 2013.

- YANG, Y.; GUO, W.; ZHANG, Y.; DING, Y.; WANG, X.; WANG, Z. L. Piezotronic Effect on the Output Voltage of P₃HT/ZnO Micro/Nanowire Heterojunction Solar Cells. **Nano Letters**, v. 11, p. 4812-4817, 2011.
- YAO, D.; CHEN, Z.; ZHAO, K.; YANG, Q.; ZHANG, W. Limitation and Challenge Faced to the Researches on Environmental Risk of Nanotechnology. **Procedia Environmental Sciences**, v. 18, p. 149-156, 2013.
- YAYAPAO, O.; THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. Sonochemical synthesis of Dy-doped ZnO nanostructures and their photocatalytic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 576, p. 72-79, 2013.
- YOUSEFI, R.; JAMALI-SHEINI, F.; SA'AEDI, A.; ZAK, A. K.; CHERAGHIZADE, M.; PILBAN-JAHROMI, S.; MING HUANG, N. Influence of lead concentration on morphology and optical properties of Pb-doped ZnO nanowires. **Ceramics International**, v. 39, p. 9115-9119, 2013.
- YU, M. R.; SUYAMBRAKASAM, G.; WU, R. J.; CHAVALI, M. Performance evaluation of ZnO-CuO hetero junction solid state room temperature ethanol sensor. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 1713-1718, 2012.
- YU, X.; MENG, D.; LIU, C.; HE, X.; WANG, Y.; XIE, J. Structure and ferromagnetism of Fe-doped and Fe-and Co-codoped ZnO nanoparticles synthesized by homogeneous precipitation method. **Materials Letters**, v. 86, p. 112-114, 2012.
- YUVARAJ, S.; KALAI SELVAN, R.; BHOOSHAN KUMAR, V.; PERELSHTAIN, I.; GEDANKEN, A.; ISAKKIMUTHU, S.; ARUMUGAM, S. Sonochemical synthesis, structural, magnetic and grain size dependent electrical properties of NdVO₄ nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 599-605, 2014.
- ZAMIRI, R.; LEMOS, A. F.; REBLO, A.; AHANGAR, H. A.; FERREIRA, J. M. F. Effects of rare-earth (Er, La and Yb) doping on morphology and structure properties of ZnO nanostructures prepared by wet chemical method. **Ceramics International**, v. 40, p. 523-529, 2014.
- ZHANG, C.; YIN, L.; ZHANG, L.; QI, Y.; LUN, N. Preparation and photocatalytic activity of hollow ZnO and ZnO-CuO composite spheres. **Materials Letters**, v. 67, p. 303-307, 2012.
- ZHANG, R.; ANDERSSON, H.; OLSEN, M.; HUMMELGÅRD, M.; EDVARDSSON, S.; NILSSON, H. E.; OLIN, H. Piezoelectric gated ZnO nanowire diode studied by in situ TEM probing. **Nano Energy**, v. 3, p. 10-15, 2014.
- ZHANG, W.; DONG, L.; YAN, H.; LI, H.; JIANG, Z.; KAN, X.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R. Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 429-436, 2011.
- ZHAO, J. G.; YIN, J. Z.; YANG, M. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of CuO hollow microspheres. **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 83-87, 2014.

- ZHAO, M.; WANG, X.; NING, L.; JIA, J.; LI, X.; CAO, L. Electrospun Cu-doped ZnO nanofibers for H₂S sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 156, p. 588-592, 2011.
- ZHAO, W.; JIN, Y.; GAO, C. H.; GU, W.; JIN, Z. M.; LEI, Y. L.; LIAO, L. S. A simple method for fabricating p–n junction photocatalyst CuFe₂O₄/Bi₄Ti₃O₁₂ and its photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, p. 952-962, 2014.
- ZOU, Y.; LI, Y.; GUO, Y.; ZHOU, Q.; AN, D. Ultrasound-assisted synthesis of CuO nanostructures templated by cotton fibers. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 3135-3140, 2012.