



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIENCIA E TECNOLOGIA  
CURSO DE GRADUAÇÃO LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA**

**DÉBORA ALBUQUERQUE VIEIRA**

**OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO POR SÍNTESE QUÍMICA**

**CAMPINA GRANDE – PB  
2014**

**DÉBORA ALBUQUERQUE VIEIRA**

## **OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO POR SÍNTESE QUÍMICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Licenciatura Plena em Química da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento à exigência para obtenção do grau de Licenciado em Química.

Orientador (a): Verônica Evangelista de Lima  
Co-orientador (a): Ana Cristina F. de Melo Costa

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

V657o Vieira, Débora Albuquerque.  
Obtenção de óxido de zinco por síntese química [manuscrito] /  
Debora Albuquerque Vieira. - 2014.  
20 p. : il.

Digitado.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) -  
Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e  
Tecnologia, 2014.  
"Orientação: Profa. Dra. Verônica Evangelista de Lima,  
Departamento de Química".  
"Co-Orientação: Profa. Dra. Ana Cristina Figueidero de Melo  
Costa, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade  
Federal de Campina Grande".

1. Óxido de zinco 2. Síntese química 3. Dopante. I. Título.  
21. ed. CDD 541.3

DÉBORA ALBUQUERQUE VIEIRA

## OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO POR SÍNTESE QUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Licenciatura Plena em Química da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento à exigência para obtenção do grau de Licenciado em Química.

Aprovada em 20/11/2014.



Profª Drª Verônica Evangelista de Lima/UEPB  
Orientador (a)



Profa Dra Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa  
Orientador (a)



Profª Drª Djane de Fátima Oliveira /UEPB  
Examinador (a)



Profª Drª Kaline Rosário Moraes Ferreira/UEPB  
Examinador (a)

# OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO POR SÍNTESE QUÍMICA

VIEIRA, Débora Albuquerque

## RESUMO

*Este artigo relata a caracterização morfológica e estrutural do sistema  $Zn_{1-x}Co_xO$ , com  $x = 0,05$ ;  $0,075$  e  $0,1$  mol de Co sintetizados pelo método de reação de combustão. As amostras resultantes foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e caracterização magnética (VSM). Os resultados de DRX mostram que todas as amostras apresentaram a fase única do ZnO com tamanho de cristalito entre 21 e 27 nm  $\pm 0,5\%$ . As micrografias mostram a formação de aglomerados moles em todas as amostras, com valor de área de superfície (BET) de 10,8; 12,5 e 11,6 m<sup>2</sup>/g para os sistemas dopados com 0,05; 0,075 e 0,1 mol de Co, respectivamente. Todos os sistemas avaliados apresentaram comportamento paramagnético.*

**PALAVRAS-CHAVE:** Óxido de zinco, síntese química, dopante.

# OBTAINING ZINC OXIDE BY CHEMICAL SYNTHESIS

VIEIRA, Débora Albuquerque

## ABSTRACT

*This paper reports the morphological and structural characterization of the  $Zn_{1-x}Co_xO$  powders obtained by the combustion reaction method. The resulting powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption (BET), scanning electron microscopy (SEM) and magnetic characterization (VSM). XRD results show that all samples showed a single phase of ZnO with crystallite size between 21 and 27 nm  $\pm 0,5\%$ . The micrographs show the formation of soft agglomerates in all samples, with a surface area (BET) of 10.8, 12.5 and 11.6 m<sup>2</sup>/g for systems doped 0.05, 0.075 and 0.1 mol of co, respectively. All systems evaluated showed paramagnetic behavior.*

**KEYWORDS:** Zinc oxide, chemical synthesis dopant.

## 1 INTRODUÇÃO

O ZnO é um material semicondutor com banda proibida larga (3.2eV), com alta estabilidade química e propriedades fotoelétrica e piezoelétrica. Na natureza o ZnO é encontrado na forma de mineral avermelhado zincite (GUIMARÃES, 2013).

Diversas aplicações do ZnO são decorrentes das boas propriedades elétricas, mecânicas, físicas e ópticas e que são atraentes para diversas aplicações, tais como: condutor elétrico, aditivo para borracha, semicondutor, células solares, sensores de gases, sonda ótica, indústria farmacêutica e de cosméticos, materiais bloqueadores de radiação UV, no processo de dessulfuração em plantas químicas, entre outros. Esse material quando produzido em forma de nanopartículas pode apresentar algumas mudanças em suas propriedades, tais como área superficial, estrutura e composição (SÁNCHEZ et al., 2013). As propriedades químicas e microestruturais do óxido de zinco dependem da rota processual, das condições de processo, dos precursores utilizados e da concentração dos reagentes.

Atualmente o desenvolvimento de processos alternativos para produção de pós de ZnO buscam um baixo custo e obtenção de produtos finais puros em escala nanométrica.

Este trabalho objetivou investigar a síntese por combustão do ZnO dopado com Co e avaliar a influência do dopante nas características microestruturais dos produtos obtidos. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (fases cristalinas presentes e tamanho de cristalito por single line), pelo método Branauer, Emmet e Teller - BET (área superficial), análise granulométrica (diâmetro médio do grão) e microscopia eletrônica de varredura (análise morfológica) e medidas magnéticas. Os resultados indicam que é possível obter ZnO nanoestruturado via síntese por reação de combustão utilizando ureia como combustível.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Óxido de zinco (ZnO), está emergindo como material de grande potencial para aplicações tecnológicas, tais como diodos emissores de luz (LEDs) (LI et al., 2013), spintrônica (SARAVANAN et al., 2012), Semicondutores magnéticos diluídos (SMD) (MURTAZA et al., 2014), sensores de gás (HAN et al., 2014) e filmes transparentes condutores (LIU et al., 2014). O ZnO energia de ligação dos éxcitons (60 meV), grande descontinuidade de energia (*band gap*) de (3,437 eV em 2K), elevada atividade óptica e luminescente. Algumas aplicações optoeletrônicas de ZnO coincidem com as do GaN, que tem uma faixa larga similar (~ 3,4 eV em 2K). Comparado com o GaN, o ZnO tem uma

energia maior de ligação, o que resulta na emissão brilhante de ZnO, à temperatura ambiente (BAKIN et al., 2010). Outras propriedades de ZnO favoráveis para aplicações eletrônicas incluem a sua estabilidade à radiação de alta energia e ao ataque químico úmido (LI et al., 2010).

O ZnO é atualmente, o candidato mais promissor na área de lasers aleatórios (Random Lasers - RL) para produzir uma fonte de laser UV eletronicamente bombeada (DUPONT et al., 2010). Portanto, o ZnO pode ser usado em um grande número de áreas e destaca-se por ser barato, relativamente abundante, quimicamente estável, fácil de preparar, e não tóxico. Os pós de ZnO são muito importantes devido a interessantes propriedades tais como piezeletricidade, piroelétrica, dielétrica, óptica-acústica, eletro-óptica, fotoeletroquímica, semicondução e propriedades elétricas, vem sendo utilizado na produção de tintas anti-corrosivas (YU et al., 2013), pigmentação de cerâmicas (KIOMARSIPOUR et al., 2013), fotocatalise (XIE et al., 2011), varistores (KHARCHOUCHE et al., 2014) e em novas aplicações em optoeletrônica (SOOD et al., 2011), sensores químicos (XIE et al., 2014), transdutores (ZHOU et al., 2014), cosméticos (KUO et al., 2010) e área médica (MACHOVSKY et al., 2014).

O ZnO, com estrutura típica da zincita é um semicondutor extrínseco do tipo *n* que cristaliza no sistema cristalino hexagonal, coloração branca e se decompõe a pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070K (CAMPOS et al., 2006). Os valores dos parâmetros de rede para este material são  $a = 3,2539$  e  $c = 5,2098 \text{ \AA}$  (de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 36-1451) (SILVA, 2010). O átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido, coordenado a quatro oxigênios vizinhos. Esta estrutura proporciona a incorporação de impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo, ou também podem surgir devido a processos de migração de átomos do próprio composto nos interstícios, denominado de defeitos nativos (ZANATTA, 2009).

A dopagem de ZnO pode ser feita com elementos tais como B, Al, Ga, In, Sb, Bi e Co, os quais alteram as características elétricas, como a redução da resistividade do material final. Esse processo de dopagem pode ser aplicado principalmente em filmes finos, pois representam uma alternativa de baixo custo para a produção de materiais semicondutores, transparentes e quimicamente estáveis, os quais são utilizados como dispositivos eletroluminescentes (SILVA, 2001).

O uso de dopantes no ZnO vem sendo alvo de profundas investigações, principalmente em aplicações como varistor, filme fino, SMDs e fotocatalise, porém, na maioria dos casos não é perfeitamente estabelecido a relação da estrutural e morfologia destes materiais obtidos



com elementos dopantes e métodos de síntese experimentais completamente diferentes (WANG et al., 2009).

As propriedades elétricas do óxido de zinco dependem da microestrutura final do material que pode ser controlada por diversos parâmetros físico-químicos, tais como processamento utilizado, temperatura de sinterização, taxa de aquecimento e resfriamento e natureza química dos dopantes (ZANATTA, 2009).

A literatura reporta vários métodos de síntese química para obtenção dos pós de ZnO, entre eles, sol-gel (AYDEMIR e KARAKAYA, 2015), hidrotérmica (KIOMARSIPOUR e RAZAVI, 2014), Sonoquímico (KHATAEE et al., 2015), precipitação (RAOUFI, 2013), método Pechini (BIASOTTO et al., 2014) e reação de combustão (FRANCO Jr et al., 2014). Porém, nas últimas décadas o método de reação de combustão via fase líquida tem se destacado como uma técnica promissora para a preparação de materiais cerâmicos, incluindo o ZnO, com elevado grau de pureza, rapidez, simplicidade e formação de nanopartículas, monofásicos.

Com base nestes aspectos, o presente trabalho tem como proposta investigar a influência da dopagem de 0,05; 0,075 e 0,1 mol de Co na estrutura, morfologia e característica magnética do ZnO preparado via reação de combustão usando uréia como combustível.

### **3 REFERENCIAL METODOLÓGICO**

Para a síntese das amostras foram utilizados os reagentes químicos: nitrato de zinco hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), e nitrato de cobalto hexahidratado ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) como fonte de cátions e agente oxidante. A uréia ( $CO(NH_2)_2$ ) foi utilizada como agente redutor (combustível). As composições foram definidas de acordo com a estequiometria estabelecida com base na teoria dos propelentes e explosivos (JAIN et al., 1981), de modo a formar uma solução redox. A mistura redox dos nitratos metálicos e uréia, foi colocada em um cadinho de sílica vítrea e submetida ao aquecimento prévio em placa aquecedora a uma temperatura de 480°C. No momento em que a reação apresentou uma intensa liberação de gases, a mistura foi introduzida em forno resistivo mufla (modelo EDG 3000) temperatura pré-determinada de 500°C até a auto-ignição ocorrer (combustão). O produto resultante na estrutura de flocos porosos, de coloração verde-escura foi desaglomerado em peneira malha 325 (abertura 44  $\mu m$ ).

As amostras resultantes foram caracterizadas por meio de difração de raios X (DRX), para identificação das fases presentes, cálculo de parâmetros de rede e do tamanho de

cristalito pelo alargamento do pico de difração de maior intensidade da fase majoritária, usando a fórmula de Scherrer (LOUER e ROISNEL, 1993). Foi usado difratômetro de raios X Shimadzu (modelo XRD-6000, radiação Cu K $\alpha$ ) que opera com tubo de cobre a uma voltagem de 40 kV com 30 mA de corrente. Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff (KLUNG e ALEXANDER, 1974). Área superficial específica foi determinada por adsorção de nitrogênio utilizando a técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET) no equipamento Micromerictis, modelo Gemini – 2370. O tamanho de partícula foi calculado a partir dos dados de área superficial por meio da equação proposta por Reed et al., (1999) considerando o

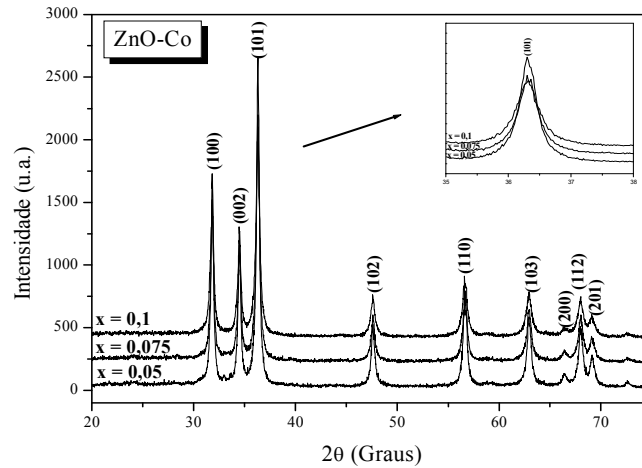
fator 6 para partículas de formato esférico:  $D_{BET} = \frac{6}{D_t \times S_{BET}}$ , em que:  $D_{BET}$  = diâmetro esférico equivalente (nm);  $D_t$  = densidade teórica (5,675 g/cm<sup>3</sup> ficha JCPDF 36-1451);  $S_{BET}$  = área superficial (m<sup>2</sup>/g). A morfologia dos aglomerados de partículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um Microscópio Philips, modelo XL30 FEG. Os parâmetros magnéticos foram obtidos a partir da curva M-H utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) em temperatura ambiente.

#### 4 RESULTADOS E DICUSSÃO

Na Figura 1 encontra-se os difratogramas de raios X das amostras dos sistemas de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O para x = 0,05; 0,075 e 0,1 mol de Co. Pode-se constatar que, para todos os difratogramas de raios X observou-se a presença de picos bem definidos característicos da fase de ZnO de estrutura hexagonal identificado pela ficha cristalográfica JCPDF 36-1451, tipo *wurtzite* grupo espacial P63mc.

Fu et al., (2013), obtiveram Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O (x=0.01, 0.05, 0.1), sintetizados pelo método hidrotérmico, em temperatura de 160°C por 6 horas, e observaram mediante os difratogramas de raios X que a amostra obtida com x=0.01 foi monofásica identificando apenas a presença dos picos referentes a fase wurtzita, o ZnO com dopagem a partir de 0,05 mol de Co, apresentou traços fracos de impurezas que foram atribuídos à contribuição de Co(OH)<sub>2</sub> e são marcadas como impureza, mostrando claramente que o ZnO dopado com Co preparado sob a condição hidrotérmica de 160°C, a solubilidade sólida de átomos de Co na matriz de ZnO é inferior. Este resultado demonstra que a solubilidade sólida de átomos de Co em ZnO matriz poderia ser maior se o tempo de processo hidrotérmico for mais longo.

Figura 1. Difratogramas de raios-X das amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$  para  $x = 0,05$ ;  $0,075$  e  $0,1$  mol de Co.



Fonte: Própria, 2014.

Porém Ahmed et al., (2012), avaliando o efeito da dopagem de ZnO, com íons de Co ( $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $0.0 \leq x \leq 0.1$ )), obtidos por reação de combustão usando glicina como combustível, observaram claramente que todas as amostras apresentaram uma natureza monofásica com estrutura wurtzita hexagonal. Não foi detectado, nenhuma fase secundária, assim, indicou que o dopante Co foi incorporado a rede como um átomo substitucional.

O mesmo comportamento observado por Ahmed et al., (2012) foi observado nas amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x = 0,05$ ;  $0,075$  e  $0,1$  mol de Co), deste trabalho obtidas por reação de combustão, em que mesmo com o aumento da dopagem de Co, as amostras não apresentaram fase secundária, e as intensidades dos picos nos padrões de difração das amostras se tornam mais fracas, quando comparadas umas as outras com o aumento da concentração do dopante, Co adicionado ao ZnO, indicando que o dopante reduz a cristalinidade de ZnO, mostrando que o método foi adequado para a obtenção do ZnO dopado com Co, em que os íons  $Co^{2+}$  substituíram sistematicamente os íons  $Zn^{2+}$  nos nanocristais de ZnO sem alterar a estrutura wurtzita (JCPDS N° 36-1451), que pode ser atribuído ao raio iônico próximos entre  $Co^{2+}$  ( $0.58 \text{ \AA}$ ) e  $Zn^{2+}$  ( $0.60 \text{ \AA}$ ), sem formar fase secundária.

A Tabela 1 mostra os resultados de tamanho de cristalito, e parâmetro de rede para as amostras resultantes da reação de combustão do  $Zn_{1-x}Co_xO$  para  $x = 0,05$ ;  $0,075$  e  $0,1$  mol de Co.

Tabela 1 – Tamanho de cristalito e parâmetros de rede das amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$  para  $x = 0,05; 0,075$  e  $0,1$  mol de Co.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetros de Rede* (Å)
0,05	27	$a = b = 3,251$ e $c = 5,205$
0,075	25	$a = b = 3,250$ e $c = 5,204$
0,1	21	$a = b = 3,250$ e $c = 5,205$

\*Parâmetros de rede teóricos: (JCPDF 36-1451) ( $a = b = 3,249$  e  $c = 5,206$ ).

Podemos observar de modo geral um decréscimo no valor do tamanho de cristalito com o aumento da concentração do dopante, ou seja, ocorreu uma redução de aproximadamente 8,3 e 17,5% com o aumento da concentração do Co de 0,05 para 0,075 e de 0,075 para 0,1 mol, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído a substituição sistemática dos íons de  $Zn^{2+}$  pelos íons  $Co^{2+}$  na rede cristalina do ZnO.

A Tabela 2 mostra os valores de área superficial, tamanho de partícula calculado a partir do BET, tamanho de cristalito e  $(T_{p(BET)}/T_{c(DRX)})$  das amostras de ZnO dopadas com Co.

Tabela 2 - Área superficial, tamanho de partícula (BET), tamanho de cristalito e  $(T_{p(BET)}/T_{c(DRX)})$ .

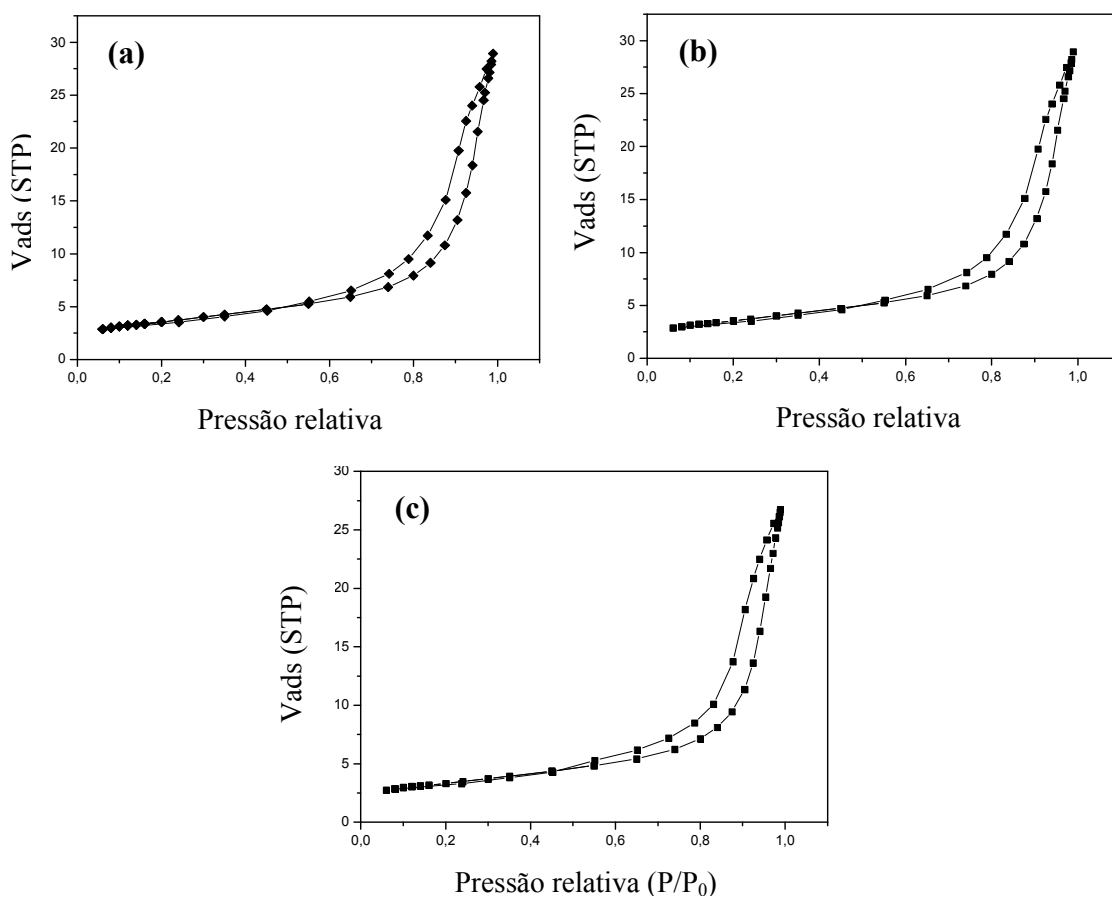
Amostra	Área Superficial ( $m^2/g$ )	Tamanho de Partícula (BET) (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	$(T_{p(BET)}/T_{c(DRX)})$
0,05	10,83	98	27	3,6
0,075	12,57	84	25	3,3
0,1	11,66	91	21	4,4

Os valores de área superficial das amostras de ZnO dopadas com Co apresentaram uma pequena oscilação com o aumento da concentração, sendo de uma forma geral bastante próximos. O tamanho de partícula calculado a partir dos dados de área superficial variou de 84 a 98 nm. Inicialmente diminuindo de 14,3% com o aumento da concentração de Co, de 0,05 para 0,075 mol, e aumentando e, 7,7%, quando correlacionado a concentração do dopante Co, de 0,075 para 0,1 mol. A razão  $(T_{p(BET)}/T_{c(DRX)})$  do tamanho de partícula em relação ao tamanho de cristalito, indicam que as amostras são constituídas por partículas policristalinas, ou seja, a razão variou de 3,3 a 4,4, evidenciando um número de aproximadamente 3 a 4 cristais por partícula. Estes dados, indicam que o aumento da

concentração de Co na rede do ZnO não alterou de modo significativo a morfologia das amostras.

Na Figura 2 encontra-se ilustrado as curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras resultantes da reação de combustão do  $Zn_{1-x}Co_xO$  para  $x = 0,05$ ;  $0,075$  e  $0,1$  mol de Co. De acordo com a classificação IUPAC (*International Union Pure and Applied Chemistry*) as isotermas são do tipo II com loop de histerese H1, as quais caracterizam materiais não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos (2-50 nm) ou macroporos (> 50 nm) com formato regular do tipo cilíndrico ou poliédrico.

Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do ZnO dopado: (a) 0,05; (b) 0,075 e (c) 0,1 mol de Co.

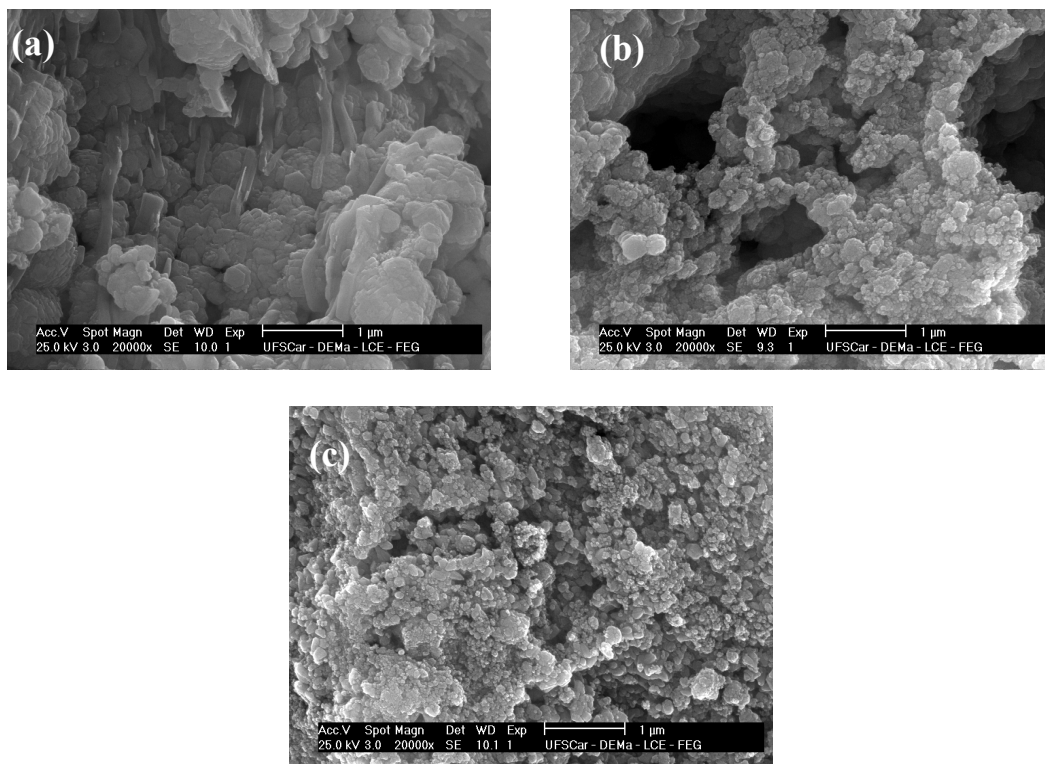


Fonte: Própria, 2014.

Na Figura 3 encontra-se a morfologia das amostras de ZnO dopadas com Co obtidos por reação de combustão.

Todas as amostras apresentaram morfologia com tamanho de partícula de grandeza nanométrica. Porém as amostras de ZnO com concentração 0,05 mol de Co formou aglomerados na forma de placas irregulares, com a presença de aglomerados pequenos com formato de placas longitudinais e constituídas de partículas fortemente ligadas (início de pré-sinterização e sem presença de porosidade interpartícula). Para as concentrações de 0,075 e 0,1 mol de Co observou-se a formação de aglomerados moles na forma de flocos porosos constituídos de partículas pequenas ligadas por forças intermoleculares fracas (partículas não pré-sinterizadas e com presença de porosidade interpartícula).

Figura 3. Micrografia das amostras de ZnO dopado com Co; (a) 0,05; (b) 0,075, e (c) 0,1 mol.



Fonte: Própria, 2014.

XU e CAO (2010), sintetizaram  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x \leq 0,15$ ), pelo método hidrotérmico, investigando a dependência da concentração do dopante no ferromagnetismo do ZnO, obtiveram flocos de superfície porosa e áspera, na forma de placas longitudinais. XU et al., (2010), obtiveram ZnO dopado com Co em diferentes concentrações (0; 0,5; 1; 3 e 5% mols) pelo método hidrotérmico, as amostras obtidas apresentaram morfologia em formato esférico, superfície áspera e diâmetros variando de 100 a 300nm, e observou que o tamanho das partículas diminuíram com o aumento da concentração de Co. RASOULI e MOEEN (2011), investigaram o efeito dos combustíveis, ácido cítrico e glicina, e a mistura na estrutura e

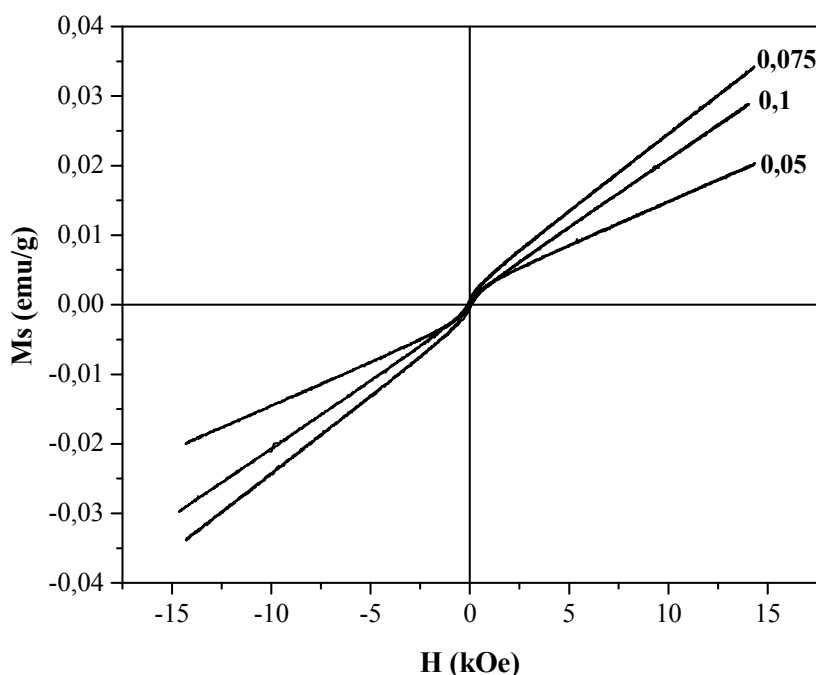
morfologia do ZnO dopados com cobalto obtidos por reação de combustão, e observaram que as amostras resultantes da reação, em que usou uma razão dos combustíveis 75 e 25% de ácido cítrico e glicina, respectivamente, foram formados de partículas semi-esférica e fracamente aglomeradas, essa morfologia foi atribuída ao efeito inerente dos combustíveis orgânicos. O tamanho e a morfologia das amostras foram alterados pelo aumento do teor de glicina, no caso em que se usou 100% de glicina, a morfologia apresentou a formação de esponjas porosas. Isso está relacionado com a maior quantidade de gases de escape liberados da reação de combustão, proporcionado pelo combustível, glicina. Estes aspectos são similares aos do  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x = 0,05; 0,075$  e  $0,1$  mol de Co), obtido por reação de combustão usando a uréia como combustível reportados neste trabalho.

Na Figura 4 encontra-se o laço de histerese em função do campo magnético ( $M \times H$ ) das amostras do sistema de  $Zn_{1-x}Co_xO$  com  $x = 0,05; 0,075$  e  $0,1$  mol de Co. Todos os sistemas analisados exibiram amostras com comportamento paramagnético, que, embora não apresentam magnetização espontânea, quando são submetidos a um campo magnético, magnetizam-se no mesmo sentido desse campo, de forma linear, com magnetização reversível passando pela origem, ou seja, com magnetização remanente e campo coercitivo igual a zero.

A literatura relata, na grande maioria, amostras de ZnO dopadas com Co, em diversas concentrações, e obtidas por vários métodos de síntese, como sendo ferromagnéticas (LU et al., 2010; PATRA et al., 2009; HU et al., 2011), porém, Kshirsagar et al., (2007) obtiveram nanocristais de ZnO dopados com  $Co^{2+}$  (nas concentrações de 0; 0,007; 0,009 e 0,03 mol), através de uma reação química de alta temperatura, resultando em amostras com tamanho de cristalito em torno de  $6,0 \pm 0,5$  nm, sendo que nas concentrações de 0 e 0,007 mol de Co os autores reportaram que as amostras apresentaram um comportamento paramagnético a temperatura ambiente, enquanto que as amostras com concentração de 0,009 e 0,03 mol de Co apresentaram comportamento ferromagnético com magnetização de saturação de  $0,11 \mu B/Co$  e  $0,75 \mu B/Co$ , respectivamente, e coercitividade igual de 436,03 Oe. Então, comparando estes resultados com relatado neste trabalho verificou-se que mesmo com valor de dopagem de Co e tamanho de cristalito superior ao reportado por Kshirsagar et al. (2007) as amostras sintetizadas por reação de combustão apresentaram todas comportamento paramagnético. Este comportamento pode ser atribuído a presença de vacâncias nos interstícios do ZnO, indicando que uma parte dos íons dopantes não contribuem para o ordenamento ferromagnético. XU et al., (2011) sintetizou  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  pelo método de co-precipitação e posteriormente calcinação em diferentes (300, 600 e 800°C) com atmosfera de ar e de gás Ar, e observou que

as amostras apresentam diferentes concentrações de vacância de oxigênio. Essas vacâncias desempenham um papel importante na origem magnética de semicondutores magnéticos diluídos. Em baixa concentração de vacância de oxigênio, o ZnO dopado com Co apresenta comportamento ferromagnético e o ferromagnetismo aumenta com o aumento da concentração de vacâncias de oxigênio. Por outro lado, também notar-se que o paramagnetismo em vez de ferromagnetismo é observado quando uma concentração muito elevada de vacâncias oxigênio está presente nas amostras de ZnO dopados com Co, devido à concorrência ferromagnética, antiferromagnética porque a concentração de vacâncias oxigênio muito elevada irá dar origem a um comportamento antiferromagnéticas nos óxidos. Como resultado, a interação antiferromagnética elimina o acoplamento ferromagnético, o que resulta no desaparecimento do ferromagnetismo nas amostras de ZnO dopados com Co. Portanto, o ferromagnetismo é afetada pelas quantidades de defeitos estruturais, que dependem sensivelmente da atmosfera e temperatura de calcinação.

Figura 4. Laço de histerese MxH referentes às amostras de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O onde x=0,05; 0,075 e 0,1 mol.



Fonte: Própria, 2014.



A Tabela 3 mostra os parâmetros magnéticos obtidos a partir das curvas de histerese das amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Tabela 3 - Parâmetros de histerese das amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$  com concentração de  $x = 0,05$ ;  $0,075$  e  $0,1$  mol.

Amostra	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (KOe)	Wb (emu/g x KOe)
0,05	0,020	0,00	0,00	0,15
0,075	0,034	0,00	0,00	0,25
0,1	0,028	0,00	0,00	0,20

As amostras apresentaram magnetização de 0,020; 0,034 e 0,028 emu/g, para as composições 0,05; 0,075 e 0,1 mols, respectivamente. Comparando com os resultados do sistema de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=0,05$ ;  $0,075$  e  $0,1$  mol), resultantes da reação de combustão, é possível observar que a magnetização de saturação ocorreu aleatoriamente, independente da concentração do dopante, Co, ocorreu apenas uma diferença na magnetização máxima da amostra com 0,075 mol de Co, que foi de 0,034 emu/g. Assim foi possível observar que o aumento da concentração não causou alterações nas características magnéticas das amostras e nem causou efeito significativo no ZnO.

## 5 CONCLUSÃO

O método de síntese por reação de combustão se mostrou eficiente na obtenção de amostras de ZnO dopadas com Co monofásicas indicando que os íons  $Co^{2+}$  substituíram sistematicamente os íons  $Zn^{2+}$  nos nanocristais de ZnO sem alterar a estrutura. O tamanho de cristalito variou entre 21 e 27 nm

Todas as amostras apresentaram aglomerados na forma de placas irregulares, com a presença de aglomerados pequenos com formato de placas longitudinais e o tamanho das partículas das amostras variou entre 84 e 98 nm. Para todas as concentrações de Co avaliadas as amostras resultaram em comportamento paramagnético. De modo geral, a adição de Co a rede do ZnO em concentrações de 0,05; 0,075 e 0,1 mol sintetizadas por reação de combustão com uréia não causou mudanças significativas na estrutura e morfologia, assim como nos parâmetros magnéticos.

## 6. REFERÊNCIAS

AHMED, Faheem; KUMAR, Shalendra; ARSHI, Nishat; ANWAR, M. S., KOO, Bon Heun; LEE, Chan Gyu. Doping effects of  $\text{Co}^{2+}$  ions on structural and magnetic properties of ZnO nanoparticles. *Microelectronic Engineering*, v. 89, p. 129–132, jan 2012.

AYDEMIR, Sinem; KARAKAYA, Seniye. Effects of withdrawal speed on the structural and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 373, p. 33-39, jan 2015.

BAKIN, Andrey S.; BEHRENDTS, Arne; WAAG, Andreas; LUGAUER, Hans Jürgen; LAUBSCH, Ansgar; STREUBEL, Klaus P. ZnO – GaN Hybrid Heterostructures as Potential Cost Efficient LED Technology. *Proceedings of the IEEE*. v. **98**, n.7, p. 1281–1287, 2010.

BIASOTTO, Glenda; RANIERI, M. G. A.; FOSCHINI, César Renato; SIMÕES, Alexandre Zirpoli; LONGO, Elson; ZAGHETE, Maria Aparecida. Gas sensor applications of zinc oxide thin film grown by the polymeric precursor method. *Ceramics International*, v. 40, n. 9, Parte B, p. 14991-14996, nov 2014.

CAMPOS, Leonardo Cristiano. Crescimento de nanofios semicondutores de oxido de zinco por deposição química na fase vapor. Minas Gerais, 2006. 106f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais. 2006.

DUPONT, P.-H.; COUTEAU, Christophe; ROGERS, David John; TEHERANI, Féréchtéh Hosseini; LERONDEL, Gilles. Waveguiding-assisted random lasing in epitaxial ZnO thin film. *Applied Physics Letters*. v. 97, n. 26, p 261109 (3). dez 2010.

FRANCO Jr., Adolfo; PESSONI, H.V.S.; SOARES, Moema Pires G. Room temperature ferromagnetism in Eu-doped ZnO nanoparticulate powders prepared by combustion reaction method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 355, p. 325-330, abr 2014.

FU, Jianlong; REN, Xuechong; YAN, Shi; GONG, Yu; TAN, Yuanyuan; LIANG, Ku; DU, Rong; XING, Xueqing; MO, Guang; CHEN, Zhongjun; CAI, Quan; SUN, Dongbai; WU, Zhonghua.

Synthesis and structural characterization of ZnO doped with Co. *Journal of Alloys and Compounds*, v.558, p. 212–221, 2013.

GUIMARÃES, Gilson Ronaldo. Preparo e caracterização de óxido de zinco dopado com alumínio e hidrogênio para aplicações em células solares fotovoltaicas. Minas Ferais, 2013. 70f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto. 2013.

HAN, Shijiao; HUANG, Wei; SHI, Wei; YU, Junsheng. Performance improvement of organic field-effect transistor ammonia gas sensor using ZnO/PMMA hybrid as dielectric layer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 203, p. 9-16, nov. 2014.

HU, Shu-Jun; YAN, Shi-Shen; ZHAO, Ming-wen; LIN, Xue-ling; YAO, Xin-xin; HAN, Chong; TIAN, Yu-feng; CHEN, Yan-xue; LIU, Guo-lei; MEI, Liang-mo. Investigating the ferromagnetic exchange interaction in Co-doped ZnO magnetic semiconductors. *Scripta Materialia*, v. 64, p. 864–867, mai 2011.

JAIN, Sampat R.; ADIGA, Kayyani C.; PAI VERNEKER, Vencatesh R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion Flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.

KHARCHOUCHE, Faical; SAVARY, Etienne; THUAULT, Anthony; MARINEL, Sylvain; D'ASTORG, Sophie; RGUITI, Mohamed; BELKHIAT, Saâd; COURTOIS, Christian; LERICHE, Anne. Effects of microwave sintering on intrinsic defects concentrations in ZnO-based varistors. *Ceramics International*, v. 40, n. 8, Part B, p.13697-13701, set 2014,

KHATAEE, Alireza; KARIMI, Atefeh; AREFI-OSKOUI, Samira; SOLTANI, Reza Darvishi Cheshmeh; HANIFEHPOUR, Younes; SOLTANI, Behzad; JOO, Sang Woo. Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles for sonocatalytic degradation of Acid Red 17. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 22, p. 371-381, jan 2015.

KIOMARSIPOUR, Narges; RAZAVI, Reza Shoja. Hydrothermal synthesis of ZnO nanopigments with high UV absorption and vis/NIR reflectance. *Ceramics International*, v. 40, n. 7, Part B, p. 11261-11268, ago 2014.

KIOMARSIPOUR, Narges; RAZAVI, Reza Shoja; GHANI, Kamal; KIOUMARSIPOUR, Marjan. Evaluation of shape and size effects on optical properties of ZnO pigment. *Applied Surface Science*, v. 270, p. 33-38, abr 2013.

KLUG, Harold P.; ALEXANDER, Leroy E. **X-ray diffraction procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials**. 2<sup>a</sup> ed. New York, EUA: Wiley, 1974.

KSHIRSAGAR, Sachin D.; INAMDAR, Darshana; GOPALAKRISHNAN, Iyyani Kunjappu; KULSHRESHTHA, Shailendra. K.; MAHAMUNI, Shailaja. Formation of room-temperature ferromagnetic  $Zn_{1-x}Co_xO$  nanocrystals. *Solid State Communications*, v. 143, p. 457-460, 2007.

KUO, Chia-Liang; WANG, Cheng-Li; KO, Horng-Huey; HWANG, Weng-Sing; CHANG, Kuo-ming; LI, Wang-Long; HUANG, Hong-Hsin; CHANG, Yen-Hwei; WANG, Moo-Chin. Synthesis of zinc oxide nanocrystalline powders for cosmetic applications *Ceramics International*, v. 36, p. 693-698, mar 2010.

LI, Chundong; LIANG, Zhiqiang; XIAO, Haiying; WU, Yiyong; LIU, Yong. Synthesis of  $ZnO/Zn_2SiO_4/SiO_2$  composite pigments with enhanced reflectance and radiation-stability under low-energy proton irradiation. *Materials Letters*, v. 64, n. 18, p. 1972-1974, set. 2010.

LI, Yongfeng; YAO, Bin; DENG, Rui; LI, Binghui; ZHANG, Zhenzhong; SHAN, Chongxin; ZHAO, Dongxu; SHEN, Dezhen. A comparative study on electroluminescence from ZnO-based double heterojunction light emitting diodes grown on different lattice mismatch substrates. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 575, p. 233-238, out. 2013.

LIU, Wei-Sheng; WU, Shen-Yu; HUNG, Chao-Yu; TSENG, Ching-Hsuan; CHANG, Yu-Lin. Improving the optoelectronic properties of gallium ZnO transparent conductive thin films through titanium doping. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 616, p. 268-274, 2014.

LOUER, D., ROISNEL, T., DICVOL91 for Windows, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.

LU, Zhonglin L.; BIAN, Xiaofang F.; ZOU, Wenqin Q.; XU, Mingxiang X.; ZHANG, Fengming M. The origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO single crystalline films upon reducing annealings. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 492, p. 31–34, mar 2010.

MACHOVSKY, Michal; KURITKA, Ivo; BAZANT, Pavel; VESELA, Daniela; SAHA, Petr. Antibacterial performance of ZnO-based fillers with mesoscale structured morphology in model medical PVC composites. *Materials Science and Engineering: C*, v. 41, p. 70-77, ago 2014.

MURTAZA, Gulam; AHMAD, Riaz R.; RASHID, M. S.; HASSAN, Mahmud Ul; HUSSNAIN, Ali; KHAN, Muhammad Azhar; EHSAN-UL-HAQ, Muhammad; SHAFIQUE, Muhammad Anwar; RIAZ, Saira. Structural and magnetic studies on Zr doped ZnO diluted magnetic semiconductor. *Current Applied Physics*, v. 14, p. 176-181, 2014.

PATRA, Manoj Kumar; MANZOOR, Koyakutt; MANOTH, M.; VADERA, Sampat Raj; KUMAR, Narendra Arun. Studies on structural and magnetic properties of Co-doped pyramidal ZnO nanorods synthesized by solution growth technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 70, p. 659–664, mar-abr 2009.

RAOUFI, Davood. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. *Renewable Energy*, v. 50, p.932-937, fev 2013.

RASOULI, Sousan; MOEEN, Shirin Jebeli. Combustion synthesis of Co-doped zinc oxide nanoparticles using mixture of citric acid–glycine fuels. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 1915–1919, fev 2011.

REED, Mark; JOHANSEN, Oistein; BRANDVIK, Per Johan; DALING, Per; LEWIS, Alun; FIOCCO, Robert; MACKAY, Don; PRENTKI, Richard. Oil Spill Modeling Towards the Close 20th Century: Overview of the State of the Art. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 5, n. 1, p. 3-16, 1999.

SÁNCHEZ, Felipe Antonio Lucca; TAKIMI, Antonio Shigueaki; RODEMBUSCH, Fabiano Severo; BERGMANN, Carlos Pérez. Photocatalytic activity of nanoneedles, nanospheres, and polyhedral

shaped ZnO powders in organic dye degradation processes. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 572, p. 68-73, 2013.

SARAVANAN, Ramachandran Sakthi Sudar; SANTHI, Kalavathy; SIVAKUMAR, Nagarajan; NARAYANAN, Vengidusamy; STEPHEN, Arumainathan. Synthesis and characterization of ZnO and Ni doped ZnO nanorods by thermal decomposition method for spintronics application. *Materials Characterization*, v. 67, p. 10-16, mai 2012.

SILVA, Rafael Humberto. Obtenção de óxido de zinco nanoestruturado modificado com prata por aspersão de solução em chama: caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de Materiais), 2010. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2010.

SILVA, Rodrigo Ferreira. Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização. São Paulo. 2001. 127f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo. 2001.

SOOD, Ashok K.; WANG, Zhong Lin; POLLA, Dennis L.; DHAR, Nibir K.; MANZUR, Tariq; ANWAR, A. F. M. ZnO Nanostructures for Optoelectronic Applications. In: SERGIYENKO, Oleg (Org.). **Optoelectronic Devices and Properties**, Croacia: Ed. InTech, 2011, p. 173-196.

WANG, Baiqi; XIA, Chunhui; IQBAL, Javed; TANG, Naijun; SUN, Zengrong; LV, Yan; WU, Lina. Influences of Co doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanorods synthesized by hydrothermal route. *Solid State Sciences*, v. 11, pp. 1419–1422, ago 2009.

XIE, Juan; WANG, Hu; DUAN, Ming. QCM chemical sensor based on ZnO colloid spheres for the alcohols. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 203, p. 239-244, nov. 2014.

XIE, Juan; WANG, Hu; DUAN, Ming; ZHANG, Liehui. Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 15, p. 6358-6363, mai 2011

XU, Chao; CAO, Lixin; SU, Ge; LIU, Wei; QU, Xiaofei; YU, Yaqin. Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO powders. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 497, p. 373–376, 2010.

XU, Xingyan; CAO, Chuanbao. Hydrothermal synthesis of Co-doped ZnO flakes with room temperature ferromagnetism. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 501, p. 265–268, jul 2010.

XU, Xingyan; CAO, Chuanbao; CHEN, Zhuo. Effects of temperature and atmosphere on the magnetic properties of Co-doped ZnO rods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323, p. 1886-1889, jul 2011.

YU, Dongyun; WANG, Jianfei; TIAN, Jintao; XU, Xingming; DAI, Jinhui; WANG, Xin. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>/ZnO composite coating on carbon steel surface and its anticorrosive behavior in seawater. *Composites Part B: Engineering*. v. 46, p. 135-144, mar 2013.

ZANATTA, Camila dos Santos. Preparação e caracterização de óxido de zinco nanoestruturado. São Paulo, 2009. 125f. Dissertação (Mestrado Ciências e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista. 2009.

ZHOU, X. S.; ZHANG, J.; HOU, R.; ZHAO, C.; KIRK, K. J.; HUTSON, D.; HU, P. A.; PENG, S. M.; ZU, X. T.; FU, Y. Q. Electrode loading effect and high temperature performance of ZnO thin film ultrasonic transducers. *Applied Surface Science*, v. 315, p. 307-313, out 2014.