

Síntese de TiO₂ e ZnO por biomimetização de membranas de casca de ovo e comparação com os pós comerciais

**UILLIAN DA PORCIUNCULA NUNES¹; KASSIA PEÇANHA VIEIRA²,
RUBENS CAMARATTA³**

¹*Universidade Federal de Pelotas – uillhunter@hotmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas – kassiapv@hotmail.com*

³*Universidade Federal de Pelotas – rubenscamaratta@yahoo.com.br*

1. INTRODUÇÃO

A síntese por biomimetização de membranas de casca de ovo (MCO) é uma técnica capaz de produzir pós de óxidos metálicos com elevadas áreas superficiais e tamanhos pequenos de cristalitos além de propriedades ópticas diferenciadas (SU, et al., 2008). TiO₂ e ZnO são óxidos de metais com propriedades semicondutoras que permitem um amplo campo de aplicações, especialmente a aplicação em células fotovoltaicas sensibilizadas por corante (DSSC) (SUGATHAN, et al., 2015).

A fim de obter TiO₂ e ZnO pós nanoestruturados com características morfológicas, físicas e ópticas promissoras, estes óxidos foram produzidos pela técnica de biomimetização de MCOs, e as suas propriedades foram estudadas em comparação com seus pós análogos comerciais.

2. METODOLOGIA

A Figura 1 descreve os passos realizados para se obter os pós biomiméticos.

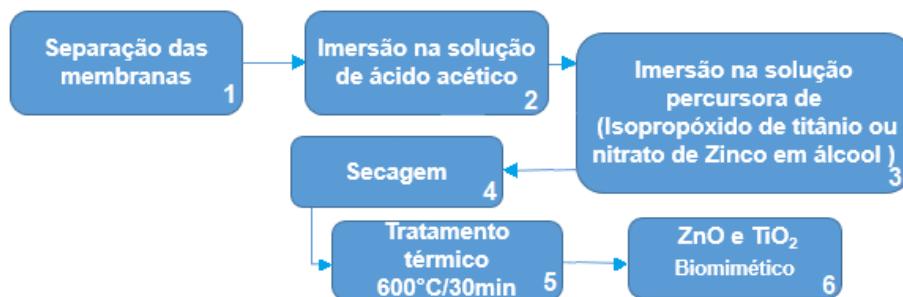


Figura 1. Fluxograma da metodologia aplicada para a síntese biomimética.

Os pós biomiméticos foram caracterizados em comparação com pós comerciais de TiO₂ (anatase) e ZnO P.A. ambos marca Synth. A caracterização dos pós foi realizada por difração de raios X (DRX), espectroscopia de RAMAN, adsorção de nitrogênio com a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e espectroscopia de reflectância difusa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de DRX revelou que a única fase cristalina presente nos pós de TiO₂ foi anatase (Figura 2a) e apenas zincita nos pós de ZnO (Figura 2b). A

diferença entre os pós biomiméticos e os comerciais se deu nas intensidades e largura dos picos de difração que indicam que os pós biomiméticos possuem menores tamanhos de cristalitos. Os resultados das medidas de tamanhos de cristalitos pela equação de Scherrer são mostrados na Tabela 1, juntamente com os resultados das áreas superficiais calculadas por BET.

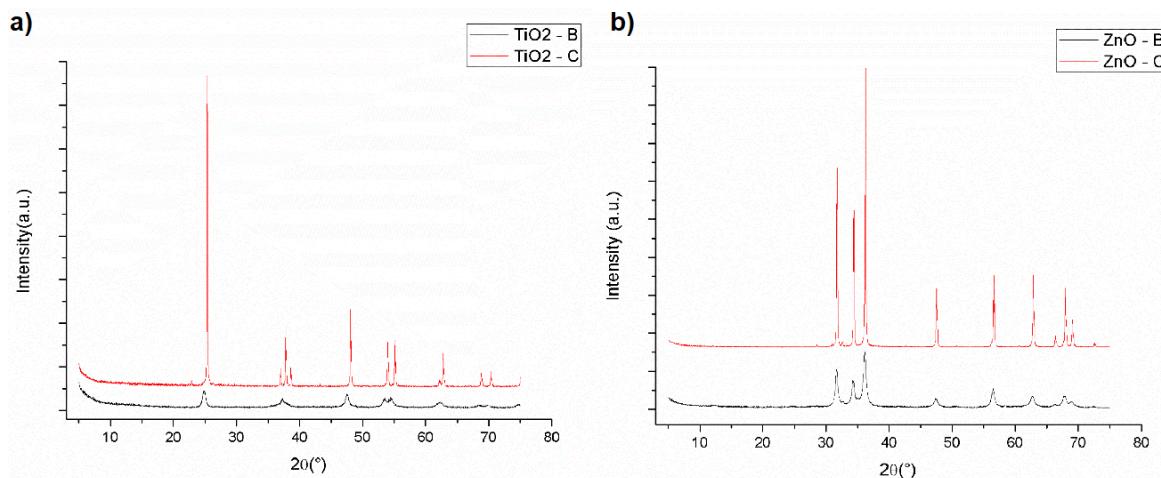


Figura 2. Análise de difração de raio X.

Figura 2: a) Difratogramas de raios X dos pós de TiO_2 . b) Difratogramas de raios X dos pós de ZnO . Legendas: B → biomimética, C → comercial.

Tabela 1: Tamanho dos cristalitos medidos pela equação de Scherrer e a área superficial medida por análise BET.

	ZnO-B	ZnO-C	TiO_2 -B	TiO_2 -C
Tamanho de cristalito (nm)	10,2	75,5	12,6	86,9
Área superficial (m^2/g)	20,589	8,868	33,203	11,473

De forma semelhante aos padrões de DRX, os picos de RAMAN das amostras biomiméticas são mais largos do que os picos das amostras comerciais indicando menor cristalinidade dos primeiros. No TiO_2 os espectros de Raman não revelaram diferenças nas posições dos picos entre as duas amostras (Figura 3a). No ZnO (Figura 3b), os espectros de Raman da amostra comercial mostram um pico agudo, forte e dominante em 437 cm^{-1} que corresponde ao modo de E2 (alta) de modo ativo de Raman. Dois picos curtos em 331 e 380 cm^{-1} mostraram-se como os modos E_{2H}-E_{2L} (multiphonon) e A_{1T}, respectivamente (KILIÇ, et al, 2012). Por outro lado, a amostra biomimética teve um resultado diferente revelando um pico isolado em 467 cm^{-1} que foi atribuído por alguns autores com o (LM) Modo phonon superfície inferior (DAS E MONDALDE 2014).

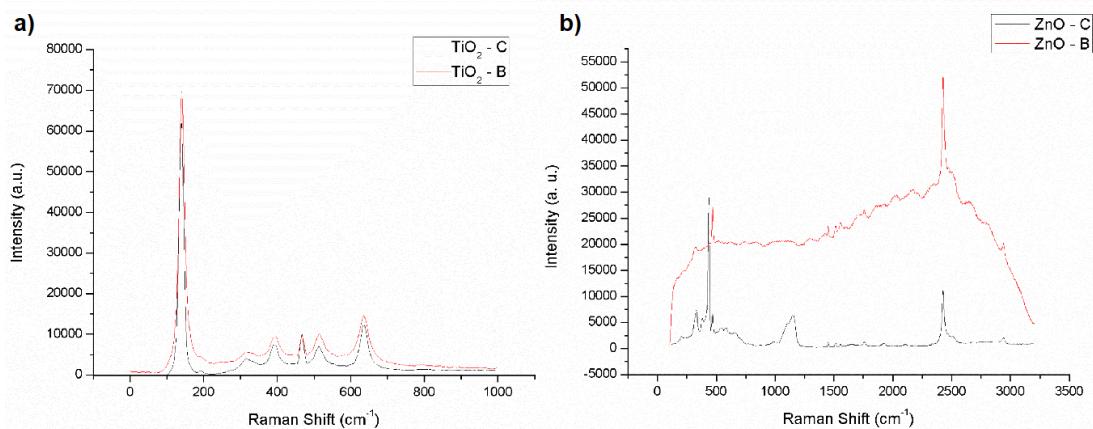


Figura 3. Análise de espectroscopia RAMAN de um a) TiO_2 pós e b) ZnO pós.

A análise de reflectância difusa revelou o comportamento semicondutor das amostras revelando os comprimentos de onda do espectro visível que as amostras começam a transmitir ou absorver fótons (Figura 4). É possível observar que as amostras biomiméticas tanto de ZnO como de TiO_2 mostraram um salto de reflectância menos definido nas suas respostas. A função de remissão de Kubelka-Munk foi então utilizada para determinar os valores de banda proibida óptica. Os resultados estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Cálculos do bandgap (eV)

	ZnO-B	ZnO-C	TiO_2 -B	TiO_2 -C
bandgap (eV)	2,85	3,09	2,89	3,10

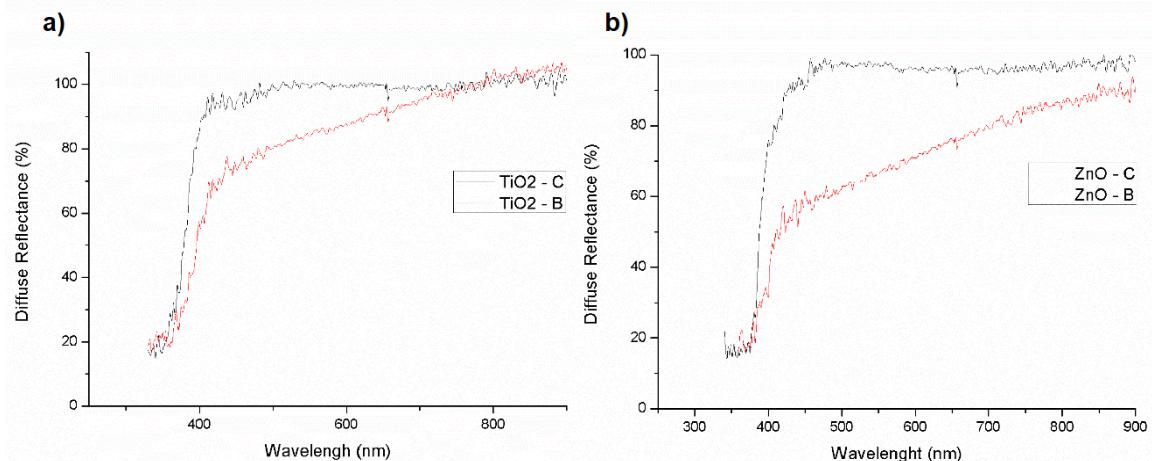


Figura 4. Análise de reflectância difusa de uma a) TiO_2 pós e b) ZnO pós.

Portanto os resultados de DRX, espectroscopia Raman, e de reflectância difusa, indicam que os pós biomiméticos tem uma densidade mais elevada de defeitos cristalinos.

4. CONCLUSÕES

A técnica de biomimetização de membranas da casca de ovo provou ser uma técnica simples capaz de produzir pós de TiO₂ e ZnO com diferentes características de pós convencionais.

A combinação de propriedades tais como a área de superfície elevada, tamanho pequeno de cristalito e presença substancial de defeitos mostrados por pós biomiméticos é promissora para aplicações tais como em células solares sensibilizadas por corantes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SU, H. *et al.*, **Smart Materials and Structures** vol. 17, 5pp (2008).

SUGATHAN, V.; JOHN, E.; SUDHAKAR, K., **Renewable and Sustainable Energy Reviews** vol. 52, page 54-64 (2015).

KILIÇ, B., GÜR, E., TÜZEMEN, S., **Nanoporous ZnO Photoelectrode for Dye-Sensitized Solar Cell**. *Journal of Nanomaterials*, page 1-7 (2012).

DAS, D., MONDAL, P., **Photoluminescence Phenomena Prevailing in C-axis Oriented Intrinsic Zno thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering**. *RSC Advances*, page 35735–35743 (2014).