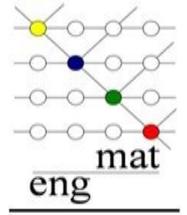




UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA



CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Trabalho de Conclusão de Curso

**Estudo das propriedades e aplicações do ZnO no contexto de Engenharia
de Materiais**

Willian Lopes Monteiro

João Pessoa-PB

Março, 2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M775e Monteiro, Willian Lopes.
Estudo das Propriedades e Aplicações do ZnO no Contexto
de Engenharia de Materiais / Willian Lopes Monteiro. -
João Pessoa, 2019.
77 f. : il.

Orientação: Ramon Torquato.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. óxido de zinco. 2. termistores. 3. varistores. 4.
para-raios. 5. células solares. 6. proteção UV. I.
Torquato, Ramon. II. Título.

UFPB/BC

Willian Lopes Monteiro

“Estudo das propriedades e aplicações do Óxido de Zinco no contexto de Engenharia de Materiais”

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, para análise da banca examinadora como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Ramon Alves Torquato

João Pessoa – PB

2018

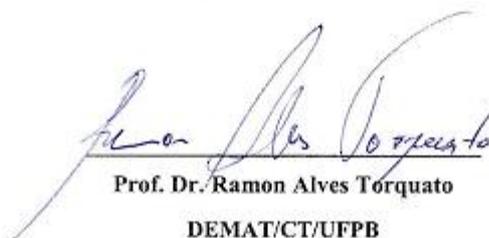
Willian Lopes Monteiro

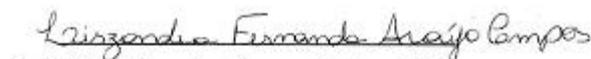
**Estudos das propriedades e aplicações do ZnO no contexto de
engenharia de materiais**

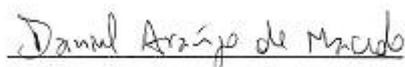
Data de defesa: 13 de maio de 2019.

Período: 2018.2

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora:


Prof. Dr. Ramon Alves Torquato
DEMAT/CT/UFPB


Prof. Dra. Lizandra Fernanda Araujo Campos
DEMAT/CT/UFPB


Prof. Dr. Daniel Araujo de Macedo
DEMAT/CT/UFPB

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho primeiramente a Deus, pois sem esse suporte eu não teria conseguido e estou mais do que ciente da imensa participação Dele em minha vida desde o primeiro momento em que decidi ingressar em uma Universidade até os dias atuais. Em segundo lugar dedico aos meus pais, que mesmo com grandes dificuldades, conseguiram auxiliar, de maneira excelente e incrível, na formação do segundo filho engenheiro e terceiro universitário.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me dado saúde, motivações e sabedoria para conquistar todos os desafios impostos nessa longa jornada e me fortalecer sempre com suas palavras, me permitindo nunca retroceder e sempre avançar, para chegar até aqui.

Aos meus pais, Raimundo Pinto e Francisca Lopes Monteiro, pois apesar de todas as dificuldades estiveram sempre à disposição para me ajudar e fazer com que nunca me faltasse nada que impossibilitasse a continuação da minha graduação.

Aos meus irmãos, Ullisses e Wilke, que sempre foram fonte de inspiração e motivação para mim.

A minha namorada Tereza Helena, por está desde o primeiro momento, quando abrir a porta do carro para ela, sendo a minha companheira e me auxiliando em todos os meus caminhos.

A todos os professores do departamento de Engenharia de Materiais, em especial aos professores, Ramon Alves Torquato por toda dedicação, orientação e tempo disponibilizado no decorrer desse trabalho e durante toda a graduação, servido como excelente facilitador e ótimo orientador, estando sempre pronto para me ajudar, e ao Professor Heber Sivini por ter me proporcionado uma grande oportunidade e sempre está a disposição para me ajudar.

A todos os meus colegas do curso de Engenharia de Materiais que me ajudaram de forma direta ou indireta, em especial a Wênnya Ramalho, Olivia Macêdo, Gessyane Barbosa, José Humberto, Lílian Falcão e Ananda Caroline. E aos meus irmãos que a graduação me proporcionou, Alan Charles e Arthur de Moraes que estiveram sempre próximos nessa caminhada, tornando os momentos difíceis melhores.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	VII
Resumo	X
ABSTRACT	XI
1. Introdução.....	1
1.1 Objetivos.....	3
2. Fundamentação Teórica.....	3
2.1 Aplicações do ZnO	3
2.1.1 Aplicação do ZnO em Energia Renovável	3
2.1.2 Estudos sobre varistores ZnO	16
2.1.3 Aplicação do ZnO em Termistores.....	24
2.1.4 Aplicação do ZnO Para-Raios	33
2.1.4 Aplicação do ZnO em protetor solar	41
3. Materiais e métodos.....	54
4. Caracterizações do ZnO.....	54
5. Competências e Habilidades das Disciplinas Utilizadas	59
6. Conclusões.....	59
Referências	60

LISTA DE FIGURAS

Figura: 1- Gráfico estatístico de publicações indexadas relacionadas a nanoestruturas de ZnO, referentes ao período de 2004.....	2
Figura: 2- Mapa da irradiação solar no Brasil.....	4
Figura 3- Junção p-n.....	5
Figura 4- Representação esquemática de como estão relacionadas às bandas.....	5
Figura 5- Representação da estrutura do ZnO. As esferas cinza representam átomos de oxigênio e em preto, átomos de Zinco.....	7
Figura 6- Ilustração das etapas envolvidas na eletrodeposição.....	8
Figura 7- Fotomicrográfica da superfície do cristal de Si recoberto por ZnO por eletrodeposição.....	9
Figura 8- Espectro obtido por EDS mostra a exposição de Si no filme formado pela eletrodeposição.....	9
Figura 9- Imagem de AFM detectada na superfície eletrodepositada do cristal de Si com ZnO mostrando a diferença de altura entre os particulados menores e maiores.....	10
Figura 10- Equipamento SpinCoater.....	11
Figura 11- Produção de filmes finos pelo método de spin coating.....	11
Figura 12- Esquema do processo de deposição de filmes finos via spin coating a partir de uma solução de citratos metálicos.....	12
Figura 13- Difractogramas de difração de raios X do filme fino de Zv1A_b submetido a tratamento térmico, seco a 200 °C e substrato sem deposição.....	13
Figura 14- Difractogramas de difração de raios X do filme fino de C5v1A e C1v1A submetido a tratamento térmico.....	14
Figura 15- Sinal EDS coletado da superfície do substrato com filme da amostra C1v1A.....	14
Figura 16- Imagem MEV usada para avaliar a espessura do filme Zv1A.....	15
Figura 17- Representação esquemática da microestrutura de um varistor de ZnO com grãos de ZnO condutor.....	16
Figura 18- Fotomicrografia ótica de uma seção polida e gravada de um varistor característico.....	17

Figura 19- Representação esquemática da microestrutura de um varistor de ZnO. Grãos de condução de ZnO.....	18
Figura 20- Campo elétrico em função da densidade de corrente para o sistema Zn ₄ MnCoCrSb ₂ O ₁₂ ±δ sinterizado por 2 h ao ar e resfriado sob diversas taxas.....	20
Figura 21- Micrografia (MEV) do varistor composto ZnO-10 % em peso de Zn ₄ MnCoCrSb ₂ O ₁₂ ±δ sinterizado a 1160 °C.....	21
Figura 22- Padrões de DRX dos pós Cu _{0,2} Zn _{1,0} Ni _{0,5} Mn _{1,3} O ₄ , Cu _{0,25} Zn _{1,0} Ni _{0,5} Mn _{1,25} O ₄ e Cu _{0,4} Ni _{0,5} Mn _{2,1} O ₄ calcinados a 1100 ° C no ar.....	25
Figura 23- Padrões de DRX de pós de Cu _{0,2} Zn _{1,0} Ni _{0,5} Mn _{1,3} O ₄ , Cu _{0,25} Zn _{1,0} Ni _{0,5} Mn _{1,25} O ₄ e Cu _{0,4} Ni _{0,5} Mn _{2,1} O ₄ adicionalmente moídos.....	26
Figura 24- Micrografias SEM dos pós de partida Cu _{0,2} Ni _{0,5} Zn _{1,0} Mn _{1,3} O ₄ , Cu _{0,25} Ni _{0,5} Zn _{1,0} Mn _{1,25} O ₄ e Cu _{0,4} Ni _{0,5} Mn _{2,1} O ₄	27
Figura 25- Análise de DRX da amostra Cu _{0,4} Ni _{0,5} Mn _{2,1} O ₄	28
Figura 26- Padrões de DRX de cerâmicas Cu _{0,2} Ni _{0,5} Zn _{1,0} Mn _{1,3} O ₄ sinterizadas a 1100 °C.....	29
Figura 27- Alterações na densidade e microestrutura com aumento da temperatura de sinterização.....	30
Figura 28- Resistividade elétrica de amostras de Cu _{0,2} Ni _{0,5} Zn _{1,0} Mn _{1,3} O ₄	30
Figura 29- Curva VxI do para-raios ZnO em comparação com o para-raios SiC.....	34
Figura 30- Sistema de energia elétrica avaliado.....	35
Figura 31- Característica V-I de proteção do para-raios.....	36
Figura 32- Representação do procedimento de testes.....	36
Figura 33- Arranjo de ligações do para-raios.....	37
Figura 34- Sobretensões nas barras CGD e NTD.....	38
Figura 35- Representação das formas de ação dos filtros.....	40
Figura 36- Mecanismo da fotodegradação.....	43
Figura 37- Recombinação dos e ⁻ e h ⁺ na superfície do ZnO e TiO ₂	45
Figura 38- Evolução térmica do composto TiO ₂ -ZnO por DTA / Tg.....	46
Figura 39- Resultados do DRX.....	48
Figura 40- Micropartículas de TiO ₂	49

Figura 41- Crescimento das partículas primarias.....	49
Figura 42- Gráfico do gap do Tauc Plot.....	50
Figura 43- Representação da fotoluminescência a partir do sol-gel.....	51
Figura 44- Comparação dos filtros solares TiO ₂ com o compósito.....	52
Figura 45- Difractogramas dos Sistemas Ni ₁ , Ni ₂ e ZnO Puro.....	54
Figura 46- Curva de Histerese Diamagnética do ZnO Puro.....	55
Figura 47- Curvas de Histerese Ferromagnéticas dos Sistemas Ni ₁ e Ni ₂	56
Figura 48- Band Gap do ZnO Puro Obtido pelo Método de Tauc.....	57
Figura 49- Band Gap dos Sistemas Ni ₁	58

Resumo

O Óxido de Zinco (ZnO) é um material que tem um grande destaque, dentre o meio científico, devido às suas propriedades elétricas, ópticas e químicas. O ZnO é um composto químico, encontrado naturalmente no mineral Zincita. Onde o Zn é um metal de transição e semimetal com capacidade de reagir tanto com ácidos como com bases. Pode ter comportamento de óxidos ácidos e básicos é considerado um anfótero. O ZnO tem como característica um semicondutor intrínseco tipo n, que cristaliza no sistema hexagonal. Trata-se de um excelente semicondutor, como é material fotoelétrico de gap de banda larga ($E_g = 3,37$ eV). Com isso é vasto o campo de aplicações em que possa ser empregado o ZnO, sendo os mais conhecidos nos setores das indústrias eletrônicas, farmacêuticas, alimentícias e optoeletrônica. Nesse contexto constatou-se, através de uma revisão bibliográfica das propriedades e aplicações do ZnO, que esse composto possui promissoras aplicações em termistores, varistores, para-raios, protetores contra radiação UV e em células solares. Com isso foram referidas e estudadas caracterizações das composições, testes de confiabilidade, estudos nos métodos de preparo das amostras e na dopagem de elementos, para as aplicações do ZnO, o que constatou a utilização do ZnO nas aplicações em energia renovável, em varistores, em termistores, em para-raios e em protetor solar, encontrados na literatura.

Palavras-Chaves: óxido de zinco, termistores, varistores, para-raios, células solares, proteção UV.

ABSTRACT

Zinc Oxide (ZnO) is a material that has a great prominence, among the scientific medium, due to its electrical, optical and chemical properties. ZnO is a chemical compound, found naturally in the mineral Zincite. Where Zn is a transition metal and semimetal with the ability to react with both acids and bases. May behave acid and basic oxides is considered an amphoteric. The ZnO has as characteristic an n-type intrinsic semiconductor, which crystallizes in the hexagonal system. It is an excellent semiconductor, as it is photoelectric material of wide band gap ($E_g = 3.37$ eV). With this, the field of applications in which ZnO can be employed is the most well-known in the sectors of the electronic, pharmaceutical, food and optoelectronic industries. In this paper, it was verified, through a bibliographic review of the properties and applications of ZnO, that this compound has promising applications in thermistors, varistors, lightning rods, protectors against UV radiation and in solar cells. With this, characterization of the compositions, reliability tests, studies on sample preparation methods and element doping for ZnO applications were reported and studied, which verified the use of ZnO in renewable energy applications, varistors, thermistors, lightning arresters and sunscreen, found in the literature.

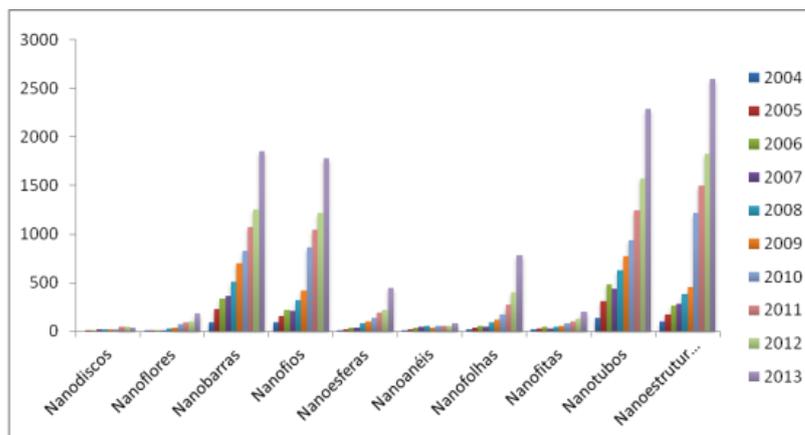
Keywords: zinc oxide, thermistors, varistors, lightning rods, solar cells, UV protection.

1. Introdução

No meio científico há um crescente destaque dos materiais nano estruturados, que vem passando por um notável desenvolvimento, devido ao seu vasto campo de aplicação, como por exemplo: catalizadores, aditivos em óleos lubrificantes, varistores, materiais luminescentes, sensores de gás, pigmentos, protetores solares, materiais farmacêuticos, eletrônica, fotodetectores, células solares, para-raios, entre outras diversas aplicações. A alteração das propriedades em materiais nano estruturados deve-se conjuntamente, da diminuição do tamanho, o que irá manifestar os efeitos quânticos. Os materiais quando atingem dimensões nano ocorre uma detenção de elétrons em seu interior, fazendo com isso que suas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas fiquem mais marcantes. Em contra partida é por causa da razão entre a área e o volume do nanomaterial, no qual os defeitos superficiais se tornam mais evidentes, dando-lhes características particulares para determinadas aplicações (MAYRINCK, 2014).

O ZnO se trata de um composto químico, que se encontra naturalmente no mineral Zincita. O Zn é um metal de transição e semimetal com capacidade de reagir tanto com ácidos como com bases. Pode ter comportamento de óxidos ácidos e básicos, pois possui propriedades intermediarias entre os dois óxidos. O ZnO tem como característica um semiconductor intrínseco tipo n, que cristaliza no sistema hexagonal. Trata-se de um excelente semiconductor, como é material fotoelétrico de gap de banda larga ($E_g = 3,37$ eV) (Costa, 2007).

Figura 1 Gráfico estatístico de publicações indexadas relacionadas a nanoestruturas de ZnO, referentes ao período de 2004



Fonte: MAYRINCK, 2014

O Óxido de Zinco (ZnO) é um material que tem um grande destaque, dentre o meio da nanotecnologia, devido às suas propriedades elétricas, ópticas e químicas, que são dependentes de sua microestrutura e definidas principalmente pela morfologia e tamanho das partículas. O ZnO possui abundantes aplicações nanoestruturais, sendo encontradas essas aplicações, nas indústrias eletrônicas, farmacêuticas, alimentícias e optoeletrônicas (NOGUEIRA et al., 2016). Por possuir tais propriedades, estão sendo feitos diversos estudos sobre o ZnO nas últimas décadas. Podemos observar isso apenas pelo número de publicações encontrados na literatura, sendo feito estudos das propriedades nano estruturais do ZnO, como podemos está representado na Figura 1 (MAYRINCK, 2014).

Diante disso, o objetivo desse trabalho é avaliar as influências das propriedades do Óxido de Zinco, suas interações com outros materiais, aplicações tecnológicas, tais como: ótica, fotocatalítica, eletrônica, nanoestrutural e termoelétrica no contexto de engenharia de materiais, e demonstrar caracterizações do ZnO em sua forma pura e com adição de outro material. E com isso obter competências necessárias para a certificação da utilização do óxido de zinco nas aplicações citadas, contando com uma abordagem científica da literatura e dos conhecimentos adquiridos durante a graduação em Engenharia de Materiais.

1.1 Objetivos

Esse trabalho tem como objetivo fazer uma revisão bibliográfica sobre as propriedades e algumas aplicações do óxido de zinco no contexto da engenharia de materiais, buscando aprofundar conhecimentos das disciplinas que foram vistas no decorrer da graduação. Diante disso foram feitas buscas na literatura sobre métodos de desenvolvimento das aplicações do ZnO e foram apresentadas características, quanto a caracterizações microestruturais e aspectos físicos do ZnO.

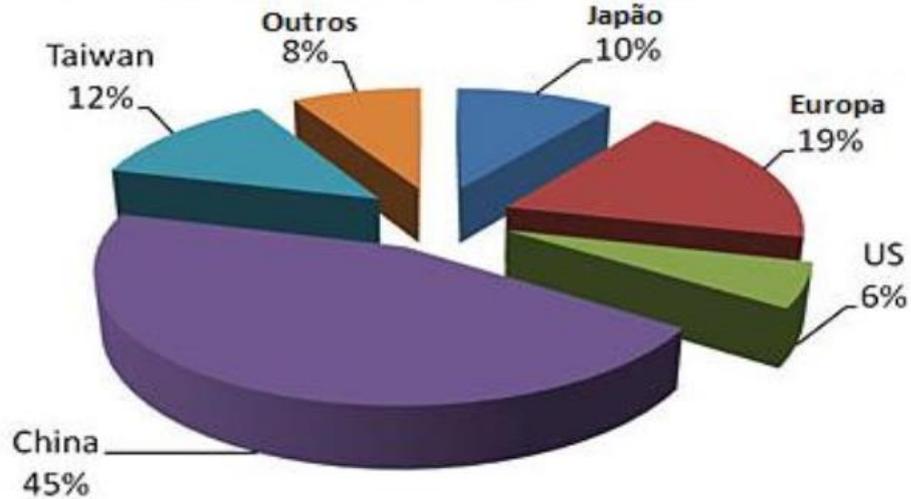
2. Fundamentação Teórica

2.1 Aplicações do ZnO

2.1.1 Aplicação do ZnO em Energia Renovável

São notórios os danos causados ao meio ambiente por conta do consumo de combustíveis fósseis não renováveis, obrigam, com isso, aos cientistas e pesquisadores a procurarem novas alternativas de fontes energéticas. Nesse contexto a energia solar é uma ótima alternativa para a substituição dos combustíveis fósseis que prejudicam o meio em que vivemos. Segundo European Commission (2009), a procura por avanços de sistemas fotovoltaicos tem um crescimento significativo, nesses últimos anos. E esses avanços crescem ainda mais nos dias atuais. Em 2011 chegaram a um total de produção de energia de 67,4GW. A China é responsável por quase que a metade do aumento produção mundial em 2015, como está representado na Figura 1.

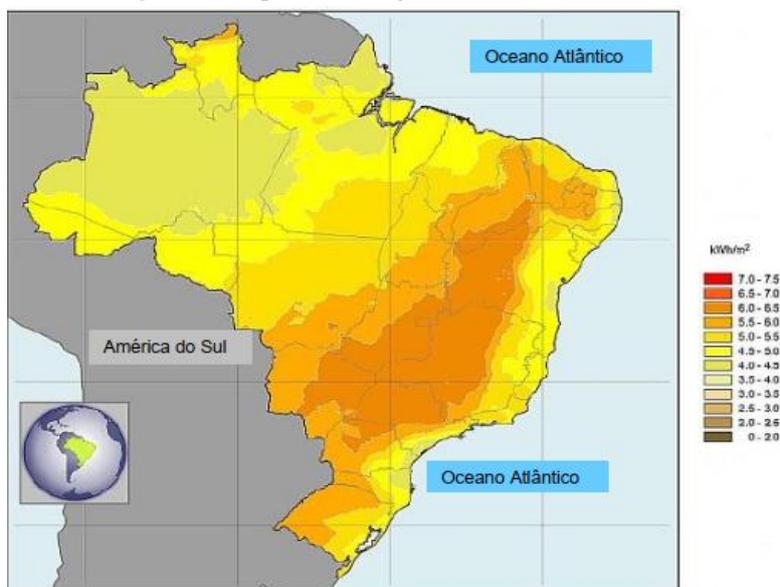
Gráfico 1- Produção de energia fotovoltaica, em alguns países no ano de 2015



Fonte: <http://www.solarnovus.com>

O aumento da instalação e da produção da energia fotovoltaica, fazendo com que seja mais competitiva, vem barateando cada vez mais essa tecnologia, o que faz dessa energia uma alternativa cada vez mais viável. O Brasil possui um elevado nível de insolação, fazendo dele um lugar altamente propício para investimentos em energia solar, como mostrado na Figura 2.

Figura 2- Mapa da irradiação solar no Brasil em 2010

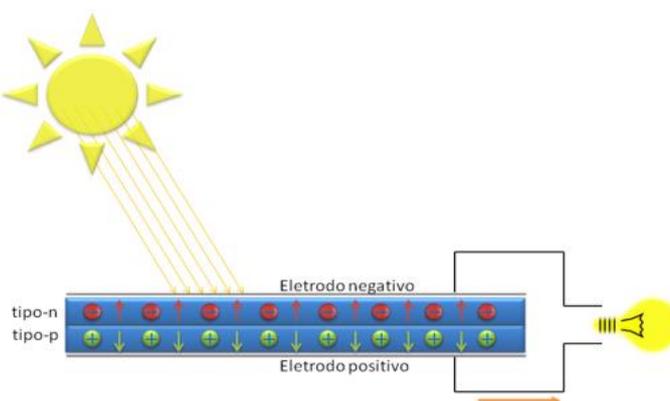


Fonte: <https://www.mapadairradia.com>

Com o intuito de conseguir fontes de energias renováveis e, conseqüentemente, reduzir danos causados por combustíveis fósseis a comunidade científica junto com indústrias fotovoltaicas vêm desenvolvendo e aprimorando tecnologias para este fim, tais como as células solares.

As células solares são dispositivos do sistema fotovoltaico cuja função é converter a energia solar em energia elétrica, essa conversão é promovida pelo processo fotovoltaico, determinada como a transformação direta da radiação solar em energia elétrica. Um esquema de uma junção **p-n** de uma celular solar está representado na Figura 3. Esse dispositivo atua como uma bateria que gera energia elétrica através de luz solar (NUNES, 2010).

Figura 3- Junção p-n



Fonte: NUNES, 2010

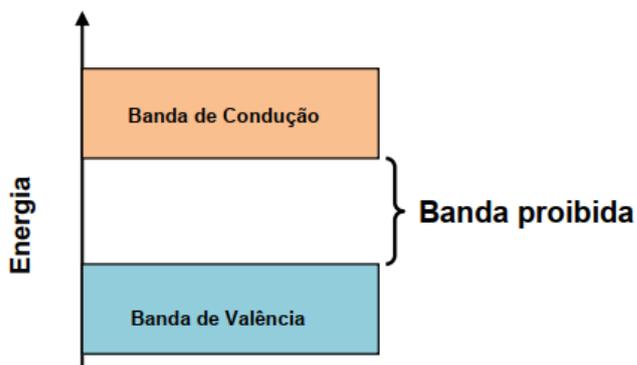
A junção **p-n**, é composta por um ou dois semicondutores com dopagem tipo **p** e **n**. (NUNES, 2010).

Para obter a conversão de energia, a irradiação solar deve conter fótons de energia maior ou igual à energia de “banda proibida” do cristal e atingem o semicondutor, gerando pares “elétrons-buracos”. Com isso acontecerá um rompimento de ligações, o que faz os elétrons migrarem da banda de valência para a banda de condução, ou seja, passam da região tipo-n que é mais carregada negativamente, para a região tipo-p (GINLEY, 2010).

Dá-se o nome de banda o conjunto de níveis de energia, o conjunto desses níveis é formado pela presença de infinitas espécies, de átomos e íons, nos reticuladores cristalinos,

característicos de um sólido, essas espécies, por sua vez, fazem com que os orbitais interajam entre si. Existem duas bandas de energia, a banda de valência, que possui a maior energia e a banda de condução, que possui menor energia. Entre essas duas bandas possuem um intervalo, conhecido como banda proibida ou band gap, como representado na Figura 4 (SABINO, 2007).

Figura 4- Representação esquemática de como estão relacionadas às bandas



Fonte: SABINO, 2007

A possibilidade de ocorrer transferência eletrônica da banda de valência para a banda de condução é chamada de condutividade eletrônica. Para que ocorra essa transferência deve haver uma quantidade de energia suficiente para que os elétrons passem pela banda proibida (PRADO, 2008).

Com isso conforme a magnitude do intervalo existente entre as bandas de valência e de condução, pode-se definir quatro tipos de sólidos: os condutores, cuja banda proibida é desprezível uma vez que a sua banda de valência e condução se sobrepõem, sendo necessária uma pequena quantidade de energia para perturbar o sistema; os semi-metais que são materiais que possuem banda de valência ocupada e banda de condução vazia, tendo a energia de banda proibida nula, temos os isolantes cuja banda de valência é preenchida enquanto que a banda de condução é vazia, no entanto o valor da banda proibida é alto, acima de 5 eV, o que implica em uma perturbação envolvendo níveis dentro da própria banda será possível e finalmente temos os semicondutores, esses possuem a banda de valência totalmente ocupada e banda de condução vazia, mas possui um valor de banda proibida de 0 a 3 eV (MISHIMA, 2011; EISBERG, 1994).

Para a construção de uma célula solar é comum utilizar placas de silício com camadas possuindo grande superfície de junção p-n, no entanto, para a aplicação do óxido

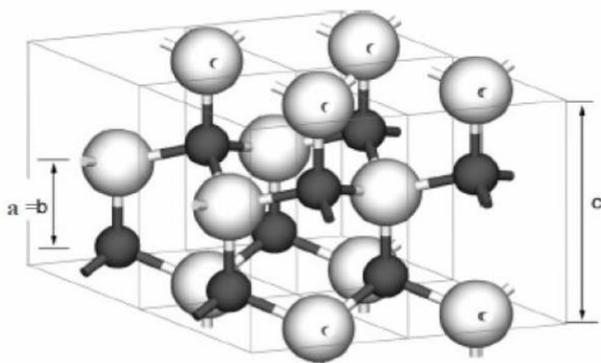
de zinco em células solares é necessário a criação de um filme fino de ZnO, e os métodos comerciais mais utilizados para a produção desses filmes finos de ZnO, são técnicas gasosas, tais como a técnica de deposição com a utilização de sol-gel ou de eletrodeposição (MORAES, 2011).

Partindo do pressuposto em que uma célula solar é produzida da junção de duas placas de Si, uma placa com dopantes tipo-n e outra com dopantes tipo-p, pode-se substituir o Si do tipo-n, pelo semiconductor ZnO, graças as suas características como como semiconductor, mais precisamente, sua estrutura molecular do tipo-n.

O ZnO, junto com alguns óxidos, possui transmitância óptica acima de 80%, resistência elétrica da ordem de $10^{-3}\Omega$ e energia de banda de gap em torno de 3eV. O ZnO existi abundantemente na natureza, não é toxico e baixo custo de obtenção, comparado a outros materiais (KING et al., 2011).

A estrutura do óxido de zinco é formada por tetraedros de ZnO que são orientados por uma só direção, alternando camadas de oxigênio e zinco como representado na Figura 5. Com os parâmetros de rede $a = b = 3,25 \text{ \AA}$ e $c = 5,12 \text{ \AA}$ (RUSKE et al., 2005).

FIGURA 5- Representação da estrutura do ZnO. As esferas cinza representam átomos de oxigênio e em preto, átomos de zinco



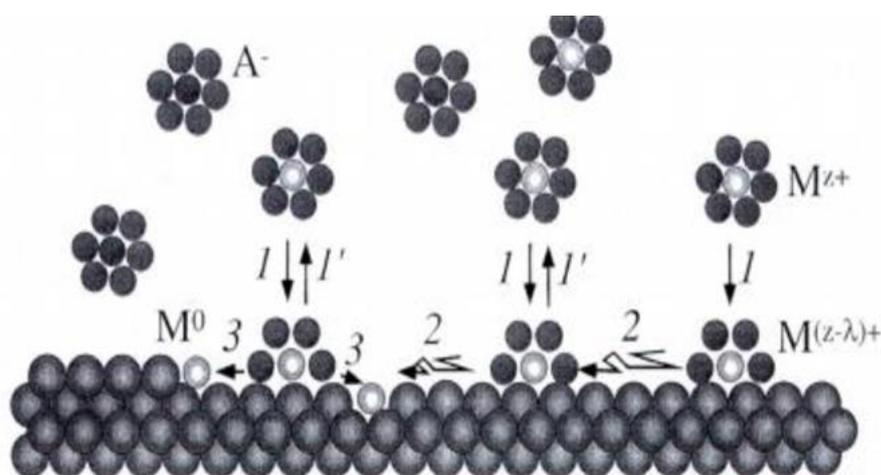
Fonte: WANG, 2018

O óxido de zinco possui uma facilidade de agregar impurezas, contaminantes ou dopantes, em seu retículo, criando defeitos devido ao fato desses óxidos apresentarem uma estrutura relativamente aberta. A presença de defeitos na estrutura do ZnO o define como sendo um semiconductor tipo n (SILVA, 2010).

Como já foi mencionada, a eletrodeposição é uma técnica de fabricação de filmes finos, que consiste no transporte de espécies iônicas a superfície e posterior reação de

transferência de carga. Esse processo de descarga pode ocorrer diretamente sobre a superfície do substrato, levando a átomos adsorvidos parcialmente sobre a superfície e sofrendo processo de nucleação e crescimento, levando ao crescimento de um filme de depósito (QUEIRÓZ, 2004). A Figura 6 mostra um esquema da eletrodeposição. Temos que M^{z+} são os íons metálicos e o A^- são os ânions, enquanto que $M^{(z-\lambda)+}$ é uma reação intermediária e o M^0 é o metal adsorvido após completa redução.

Figura 6 Ilustração das etapas envolvidas na eletrodeposição



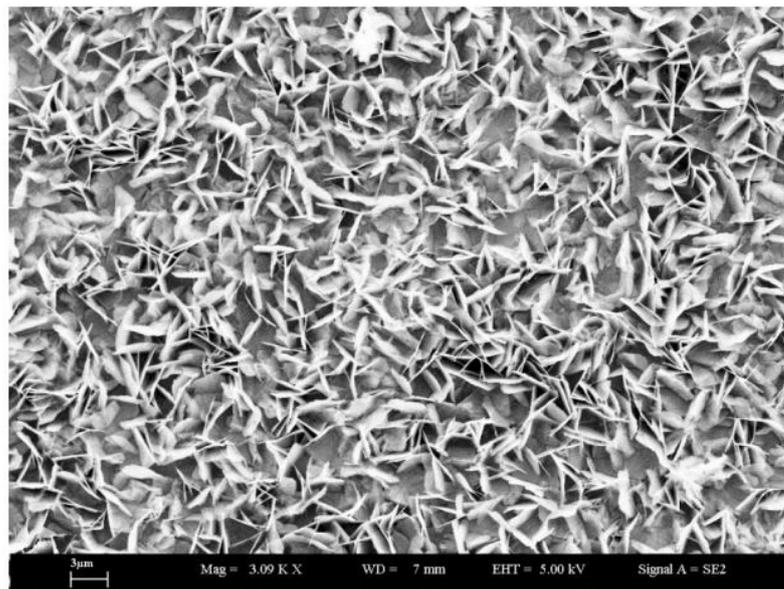
Fonte: QUEIRÓZ, 2004

Segundo MEYRES et al, 2008, para a deposição de um fino filme de ZnO tendo o cristal de Si como substrato foi utilizado o método de uma solução precursora inorgânica. Tendo como objetivo isentar o filme de componentes orgânicos para evitar a decomposição do filme. Meyers utilizou uma solução precursora, formada através de 0,5 mol/L de Zn^{2+} , a partir do nitrato de zinco hexahidratado [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$], e outra solução 2,5 mol/L de hidróxido de sódio. A 10 mL da solução de NaOH foram adicionados 15 mL da solução de Zn^{2+} , mantendo agitação vigorosa, por imã recoberto com teflon.

As análises realizadas, segundo MEYRES et al., 2008, para esse experimento foram as de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Microscopia de Força Atômica (AFM).

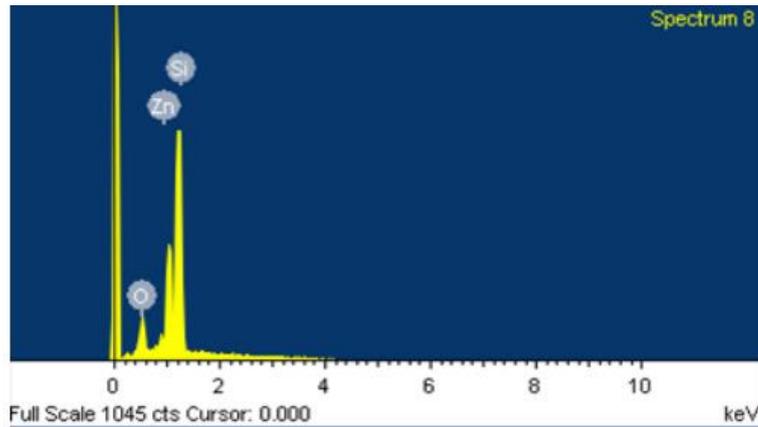
O MEV que foi obtido usando-se a escala de 3,0 μm , sob energia de 5,00 kV. O filme formado pela eletrodeposição representou-se de forma homogênea, como pode ser visto na Figura 7. Já na análise de EDS, representada pela Figura 8, utilizando esta mesma imagem, gerou espectros mostrando, além de concentrações de Zn e O, concentrações elevadas de Si. Supõe-se que a elevada concentração de Si no filme se deva a não cobertura da superfície ou à formação de óxido de silício durante a eletrodeposição.

Figura 7 Fotomicrográfica da superfície do cristal de Si recoberto por ZnO por eletrodeposição



Fonte: MEYERS, 2008

Figura 8 Espectro obtido por EDS mostra a exposição de Si no filme formado pela eletrodeposição

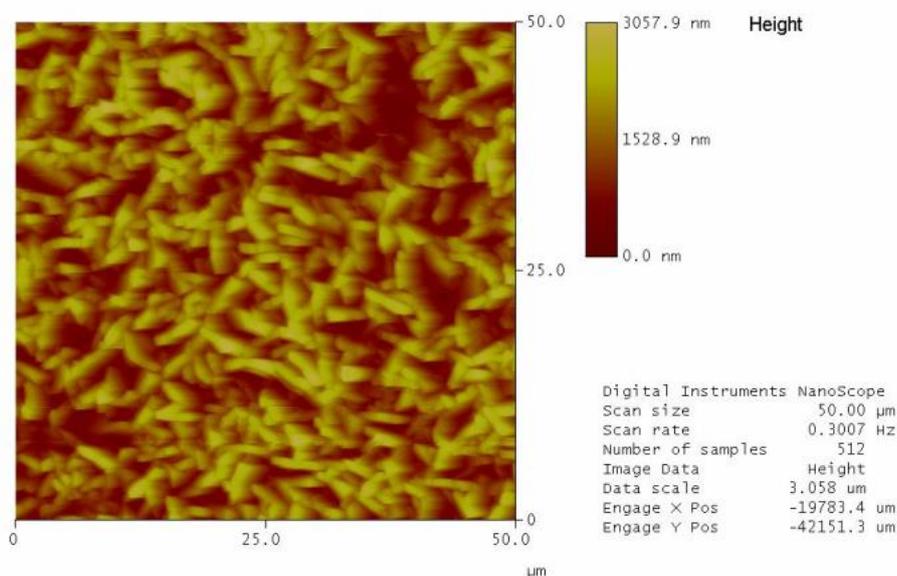


Fonte: MEYERS, 2008

Segundo MEYERS et al, 2008 fez a suposição, de que a elevada concentração de Si no filme, deve-se ao fato, de haver uma não cobertura da superfície ou à formação de óxido de silício durante a eletrodeposição.

Com isso podemos observar que as concentrações dos elementos exibida pela análise de EDS, demonstrou uma elevada concentração de Si, apesar do filme se aparentar totalmente recoberto por ZnO. Segundo MEYRES et al., 2008, o motivo da detecção de Si pode ser devido a não cobertura da superfície, ou da formação de SiO₂ durante a eletrodeposição, o que implica em um efeito maléfico, para as características esperadas na fabricação de células solares, em ambos os casos.

Figura 9 Imagem de AFM detectada na superfície eletrodepositada do cristal de Si com ZnO mostrando a diferença de altura entre os particulados menores e



Fonte: MEYERS, 2008.

O AFM foi realizado, segundo MEYRES et al, 2008, sob área de $2,500 \mu\text{m}^2$ da amostra revestida pelo ZnO. Nota-se na Figura 9 um diferencial de espessura de 3,057 nm do depositado, o que representa um filme mais espesso do que os filmes gerados pelos métodos de spin coating. Este filme gerado é característico de eletrodeposição.

A eletrodeposição se trata de um método simples, porém existem muitas variáveis que podem ajudar ou prejudicar o experimento. Segundo MEYRES et al., 2008 a atmosfera em que a célula eletrolítica está submetida, a temperatura do eletrólito, o contra eletrodo utilizado e o preparo e limpeza da amostra em geral podem fazer com que os resultados encontrados não sejam os desejados.

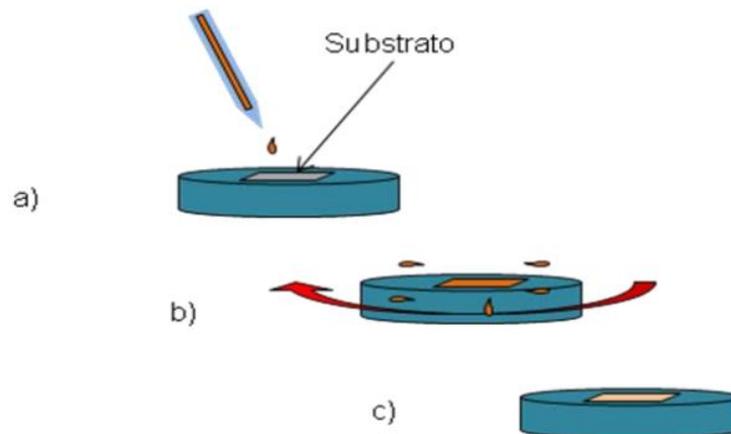
Outro método de produção de filmes de ZnO é a deposição de uma solução preparada do óxido metálico em substrato, esse é o método de revestimento rotacional, ou *spin coating*. Para a realização desse método é utilizado um equipamento chamado spin coater, como está representado na figura 10. Que consiste em girar a amostra com uma frequência e com intervalos de tempo pré-determinados. Com excessos de rotações de material é expelido do substrato dando origem, com isso, um filme fino e homogêneo como esta representado esquematicamente na Figura 11.

Figura 10 Equipamento SpinCoater



Fonte: MEYERS, 2008. Adaptado

Figura 11 Produção de filmes finos pelo método de spin coating. Na Figura (a) demonstra o aparato giratório com o substrato fixado a ele. (b) deposição da solução precursora no spin coater logo em seguida gira para expelir o excesso de solução. (c) representação do filme fino acabado



Fonte: MEYERS, 2008. Adaptado

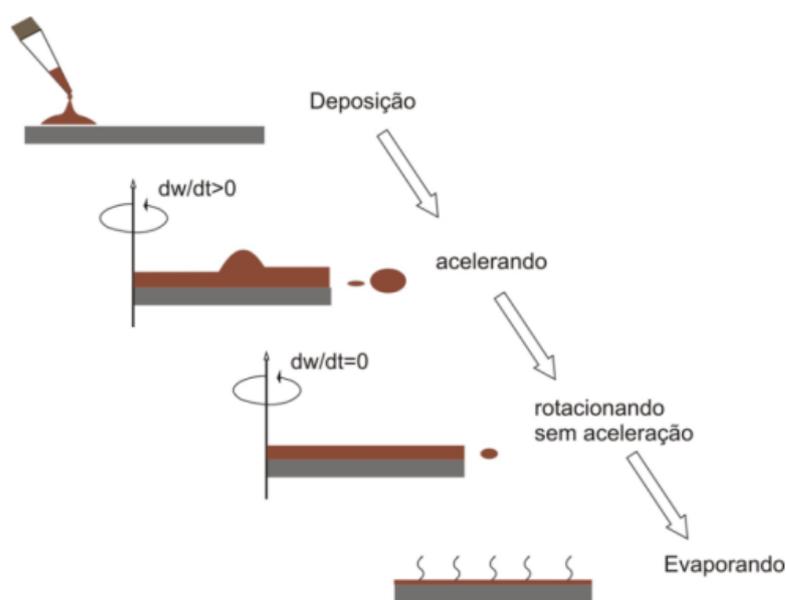
Quando a rotação é finalizada, uma vez programada para isso, os cristais são colocados em uma chapa pré-aquecida, o que irá acelerar o processo de secagem do filme. Esse processo pode ser repetido, se assim for necessário, para que haja uma garantia da espessura do filme que se deseja produzir (QUEIRÓZ, 2004).

Os filmes obtidos nessa no trabalho de ANDERSON 2014, além das caracterizações por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura foram também estudados por espectroscopia de absorção de raios X.

ANDERSON 2014 utilizou para a preparação das resinas precursoras dos pós-cerâmicos de ZnO puro e ZnO dopado com cobalto, quantidades estequiométricas dos precursores dos metais (Zn e Co) e ácido cítrico foram pesados, de forma que a quantidade de ácido cítrico respeitasse a proporção de um mol de metal para um mol do mesmo ácido em todas as amostras. A razão entre a quantidade em massa de ácido cítrico e etilenoglicol utilizada foi de 60:40.

Foram adicionadas as soluções, por gotejamento, sobre um substrato de vidro e safira, com dimensões aproximadamente de 0,5 cm x 0,5 cm. Como pode ser visto no esquema da Figura 12.

Figura 12 Esquema do processo de deposição de filmes finos via spin coating a partir de uma solução de citratos metálicos. dw/dt é a velocidade angular (ou rotação)



Fonte: SAHU, 2009. Adaptação.

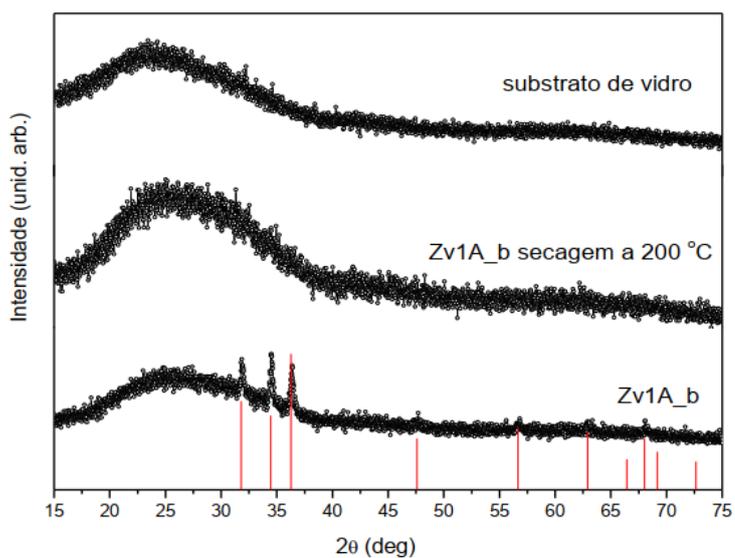
Segundo ANDERSON 2014, antes de se aplicar o gotejamento das soluções deve-se ter a garantia da limpeza adequada do vidro, para uma melhor qualidade dos filmes finos. Então as soluções foram gotejadas sobre substratos e após diversos testes adotou-se como padrão um regime de aceleração moderada para atingir a velocidade de 2000 rpm a qual foi mantida por 30 segundos para deposição dos filmes.

Segundo ANDERSON 2014 apresentou na Figura 13 o DRX do filme obtido. As reflexões são indexadas pela fase “wurtzite” do ZnO. O difratograma do Zv1A_b com secagem a 200 °C corresponde ao filme antes do tratamento térmico, ou seja, após a deposição

da camada e secagem o filme foi levado para difração de raios X. É evidente que no processo de secagem não há cristalização de fases.

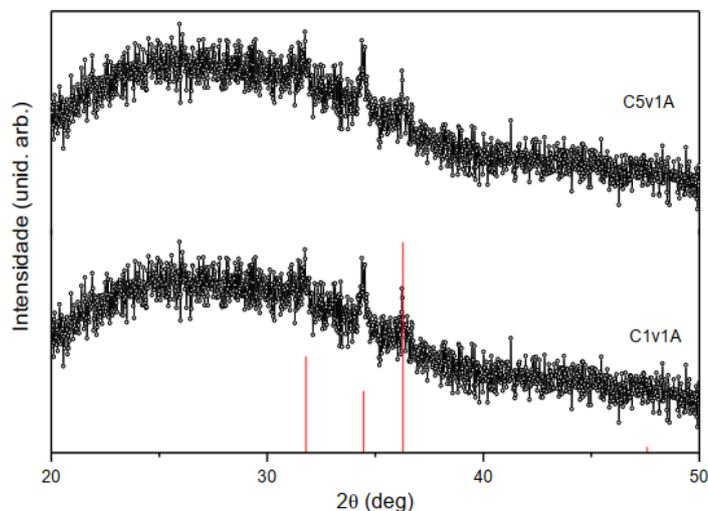
Já no difratograma para o filme tratado a 500 °C verificam-se as reflexões de Bragg, que caracterizam a formação da estrutura wurtzite sobre o substrato de vidro, representado na Figura 14.

Figura 13 Difratogramas de difração de raios X do filme fino de Zv1A_b submetido a tratamento térmico, seco a 200 °C e substrato sem deposição. As barras em vermelho são as reflexões características da fase wurtzita



Fonte: ANDERSON, 2014

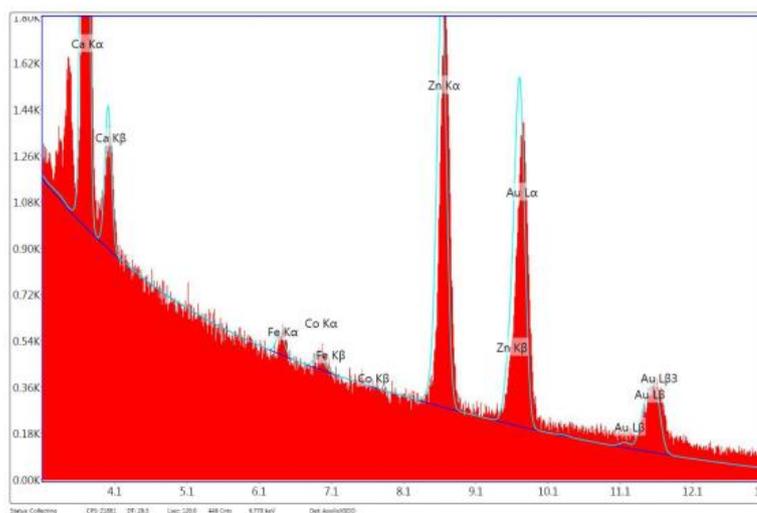
Figura 14 Difratogramas de difração de raios X do filme fino de C5v1A e C1v1A submetido a tratamento térmico. As barras em vermelho são as reflexões características da fase wurtzita



Fonte: ANDERSON, 2014

A amostra foi submetida a um ensaio de espectroscopia de raio X (EDS) para determinar a composição química, na forma cristalina, da amostra. Com isso se obteve os resultados da Figura 15.

Figura 15 Sinal EDS coletado da superfície do substrato com filme da amostra C1v1A

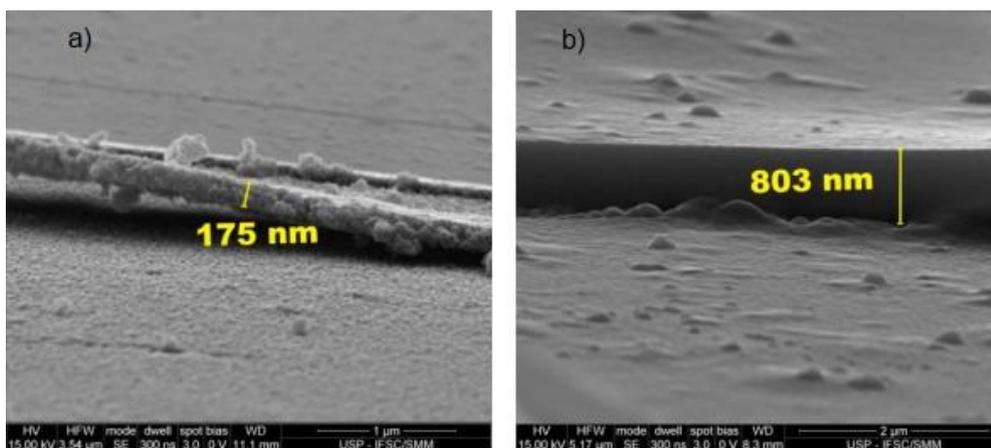


Fonte: ANDERSON et al., 2014

Já na Figura 16, a amostra **a** foi preparada por procedimento deposições (camadas) no spin coating. No caso da amostra **b** o procedimento foi o mesmo, porém com duas camadas. A imagem de MEV mostrada na Figura 16 indica espessura com um valor em

torno de 803 nm para o filme. Segundo ANDERSON et al., 2014 afirma que este valor de espessura está dentro do desejado para a aplicação de filmes finos, pois possuem a espessura necessária para a resistência do filme e de acordo com os ensaios demonstrados de EDS, pode-se dizer que não se nota a presença de impurezas que impossibilitem a utilização desse filme, permitindo, com isso a utilização do filme fino de ZnO dopado com Co através do método de spin coating para a utilização de células solares.

Figura 16 Imagem MEV usada para avaliar a espessura do filme Zv1A



Fonte: ANDERSON, 2014

2.1.2 Estudos sobre varistores ZnO

O varistor é uma resistência cujo valor nominal é uma função da própria tensão aos terminais. Como possui uma elevada não linearidade, os varistores são utilizados, entre outras funções, no amortecimento de picos de tensão introduzidos nas linhas de alimentação durante as operações de ativação e desativação de aparelhos. Os varistores são geralmente ligados em paralelo com o circuito, qual estão protegendo. Quando existe a ocorrência de um transiente, o valor nominal da resistência é reduzido drasticamente, absorvendo assim os eventuais picos de corrente que, caso não seja absorvidos, seriam injetados no circuito. Os varistores são encontrados em diversas aplicações, tais como: computadores, televisores, automóveis, brinquedos (CASTLEBARRY et al., 1980).

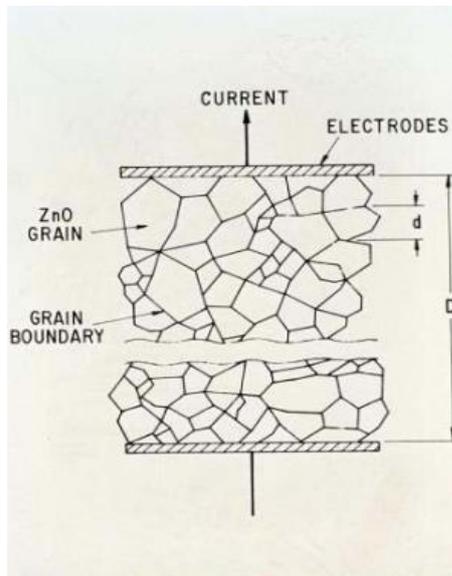
Existe uma grande importância tecnológica dos varistores na utilização em equipamentos eletrônicos. Mas para garantir sua importância nesses equipamentos, à escolha correta do tipo de varistor é indiscutível. Existem diversos tipos de varistores, dentre eles

temos o varistor de ZnO, que possui como características elétricas barreiras potenciais situadas nos contornos de grão, devido a sua formação.

Os varistores de ZnO são cerâmicas de óxido multicomponente com elevada complexidade, no qual o componente elétrico possui uma dependência forte na microestrutura da cerâmica, do dispositivo e dos processos que acontecem nos limites de grão do ZnO. O constituinte principal desse varistor é o ZnO, acima de 80% em mol. Como consequência do processamento de varistores, o óxido de zinco em varistores de ZnO é semicondutor, com $\rho_{\text{ZnO}} \leq 1 \Omega\text{cm}$ à temperatura ambiente. O varistor contém porções menores de um número de outros constituintes de óxido de metal, além de ZnO. A sua microestrutura é descrita, formado principalmente, por grãos semicondutores de ZnO em cuja parte externa, borda de grão, parte dos óxidos metálicos adicionados como dopantes foram segregados: (Bi_2O_3 , MnO, etc) e que contribuem para a natureza isolante que apresenta a borda de grão, que é identificada com barreiras de Schottky. Há também uma fina camada intergranular formada principalmente pelo Bi_2O_3 , que separa parcialmente os grãos de ZnO e se caracteriza por ser menos isolante que as bordas dos grãos de ZnO (MATSUOKA et al., 1971; CLARKE et al., 1978).

Temos um esquema da microestrutura de um varistor de ZnO na Figura 17.

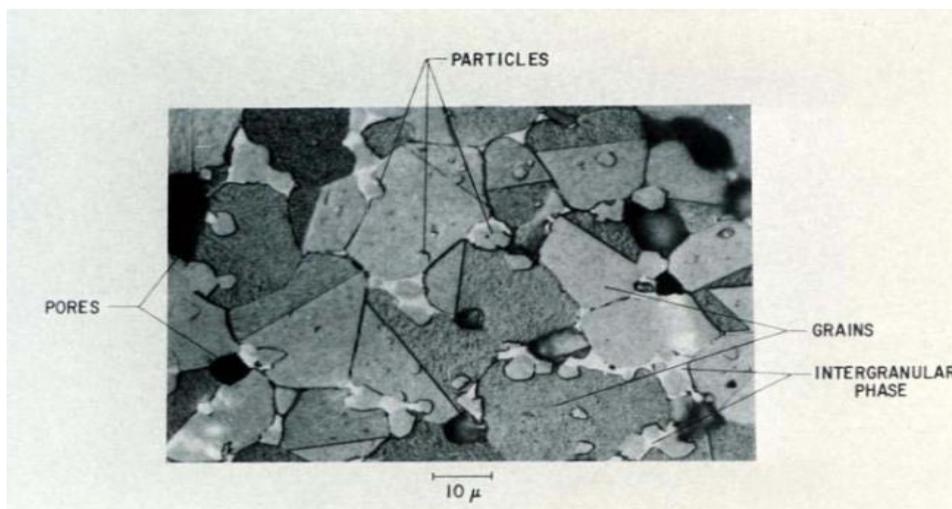
Figura 17- Representação esquemática da microestrutura de um varistor de ZnO com grãos de ZnO condutor, lado médio d. O Bi é segregado aos limites de grão do ZnO



Fonte: WONG et al., 1975

Na Figura 18, temos representada uma fotomicrográfica de uma seção polida e gravada de um varistor característico. Nessa Figura temos que três fases - grãos, fase intergranular e partículas - são claras. As microestruturas apresentam traços de uma cerâmica gerada por sinterização em fase líquida, enquanto essas microestruturas mostram considerável variação de uma formulação para outra. Neste caso, a cerâmica constitui-se em grandes grãos de ZnO com uma segunda fase rica em bismuto nas junções triplas (WONG et al., 1975).

Figura 18 Fotomicrografia ótica de uma seção polida e gravada de um varistor característico



Fonte: INADA et al., 1978

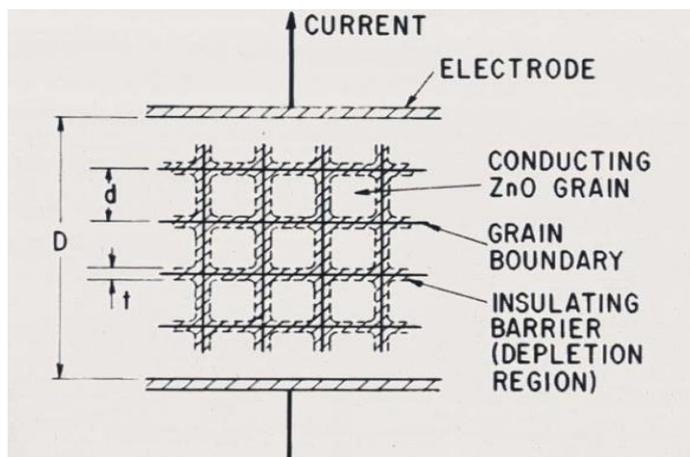
Os grãos são a fase dominante na Figura 18 e equivalem-se em pequenos microcristais de ZnO semicondutores ($\sim 20 \mu\text{m}$). As linhas retas manifestos em alguns dos grãos de ZnO que equivalem a limites de grãos que esboçam diferentes planos cristalinos

de ZnO com diferentes propriedades de gravação. As áreas branqueadas situadas em grande parte entre a fase de ZnO em pontos triplos foram conhecidos como “material intergranular” e são ricas em bismuto. As camadas de depleção situadas dentro dos grãos de ZnO nas interfaces grão-grão que contem a ação do varistor. Quando o varistor é resfriado até atingir sua temperatura de sinterização as barreiras potenciais são formadas nos limites do grão. A formação de barreira ocorra na faixa de temperatura aproximada de 450 °C a 700 °C. Deveras, o tratamento térmico ou recozimento em algum lugar nessa faixa de temperatura é frequentemente uma etapa fundamental do processo na fabricação de varistores para aplicações de alta tensão (INADA et al., 1978).

Uma terceira fase chamada de “partículas” é visível na Figura 2 além dos grãos de ZnO e do material intergranular. Essa fase possui uma estrutura do tipo espinélio. Essas partículas de espinélio são isolantes e exercem apenas um papel secundário na determinação das propriedades do dispositivo. A sua presença é um resultado da composição particular e processamento do varistor da Figura 2. Outras formulações de varistores possuem outras (ou nenhuma) fases secundárias. Por exemplo, dependendo da composição, processamento e quantidade de aditivos, a microestrutura também pode conter partículas de pirocloro (LEVINSON et al., 1976).

Temos uma representação da microestrutura do varistor pelo modelo de blocos, na Figura 19 para termos uma melhor análise do comportamento do varistor. Nesse modelo presume-se que o dispositivo seja formado em cubos de ZnO com tamanho d separados um do outro por uma barreira isolante de espessura t . Essa barreira de isolamento é uma representação das camadas de depleção de costas para costas nos limites de grão de ZnO (LEVINSON et al., 1976).

Figura 19 Representação esquemática da microestrutura de um varistor de ZnO. Grãos de condução de ZnO, lado médio d . O bismuto é segregado aos limites de grão do ZnO. Os eletrodos são conectados e a corrente flui conforme indicado



Fonte: LEVINSON et al., 1976

Segundo LEVINSON et al., 1976, o tamanho de grão do varistor d é aproximadamente de $20 \mu\text{m}$, temos para esse varistor um campo de ruptura médio macroscópico (FBR) estabelecido a uma densidade de corrente de 1 mA/cm^2 é de cerca de 130 V/mm . Com isso a tensão de ruptura macroscópica por barreira intergranular v_g é dado por:

$$v_g = FBR d = 2.6 \text{ V por barreira}$$

O valor obtido da tensão de ruptura por barreira de grão v_g é específico do varistor de ZnO quando a tensão de ruptura de grão é examinada por medidas em amostras a granel. O esperado seria que esse valor em massa seja inferior do que a tensão de ruptura real por grão, pois a corrente sempre busca o caminho com menos barreiras entre os eletrodos, ou seja, o caminho mais fácil (BERNASCONI et al., 1977)

A tensão de ruptura macroscópicas, para um varistor de ZnO, de 2 ou 3 V por barreiras são observadas para uma extensa variedade de materiais de varistores de ZnO. Variações abundantes no processo e composição do dispositivo têm efeitos moderadamente menores em v_g .

Com referencia da Figura 18 é evidente que as características dos varistores de ZnO estão associados com a maior parte do material, ou seja, o dispositivo é intrinsecamente com muitas junções com ação varista partilhadas entre os diversos limites de grão de ZnO. Temos com isso que a adaptação da tensão de ruptura do varistor VBR é

uma questão de produzir um varistor com um número adequado de grãos, n , em serie entre os eletrodos. Por tanto, para atingir uma determinada tensão de ruptura, pode-se modificar a espessura do varistor, isso para um dado tamanho de grão fixo, de maneira análoga pode-se variar o tamanho do grão para aumentar o número de barreiras, n , mantendo a espessura do dispositivo invariável.

Segundo NOBRE et al., 2010 para a produção de um varistores de ZnO foi usado uma mistura do ZnO e óxidos aditivos, para a criação de pós, utilizando-se um moinho de bolas (zircônia estabilizada), usando-se jarro de polipropileno em meio de álcool isopropílico. As características da matéria-prima foram listadas na Tabela I. Compactos cerâmicos foram conformados por prensagem isostática prensado a 210 MPa, alcançando uma densidade a verde de $3,37 \pm 0,03 \text{g.cm}^{-3}$.

Segundo NOBRE et al., 2010 logo após as devidas preparações das amostras, tais como; sinterizações, resfriamento e ataque químico, apropriados, as amostras foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A imagem digital e sua análise foram feitas usando o programa Image-pro Plus 4.0®.

Tabela I - Características físicas e químicas dos óxidos utilizados na produção de pós para varistores de ZnO.

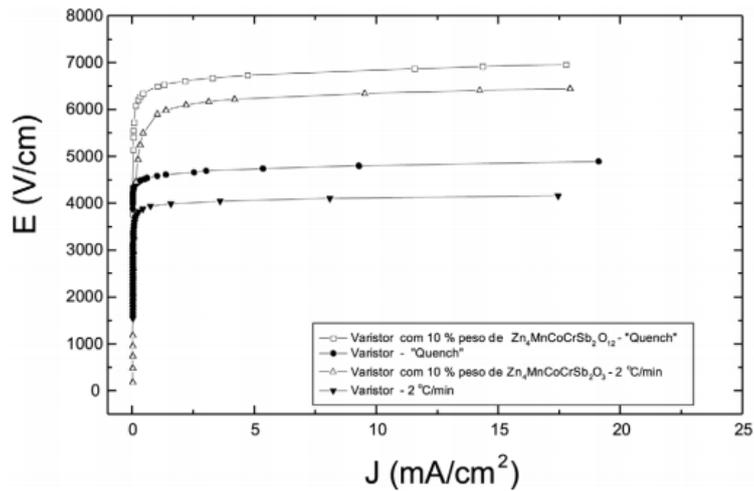
Óxidos	Pureza (%)	Área de superfície ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Tamanho médio de partículas (μm)
ZnO	99,9	5,0	0,21
Bi_2O_3	99,9	0,8	0,84
Sb_2O_3	> 99,0	2,0	0,53
CoO	> 99,0	3,6	0,29
MnO	> 99,0	9,3	0,13
Cr_2O_3	99,9	3,0	0,38
$\text{Zn}_4\text{MnCoCrSb}_2\text{O}_{12\pm\delta}$	> 99,0	-	-

Fonte: NOBRE et al., 2010.

A Figura 20 segundo NOBRE et al., 2010 exibindo as curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para os sistemas varistor e de compósitos varistor cerâmica-cerâmica sinterizados a 1160 °C e resfriados em duas taxas: 2 °C/min e da região quente do forno para a temperatura ambiente. Podemos perceber que a tensão de referência para o compósito é superior à composição sem adição do espinélio. Desde que o parâmetro

tensão de referência é proporcional ao número de grãos entre os eletrodos, o tamanho médio de grãos no compósito é inferior à composição sem adição da fase espinélio.

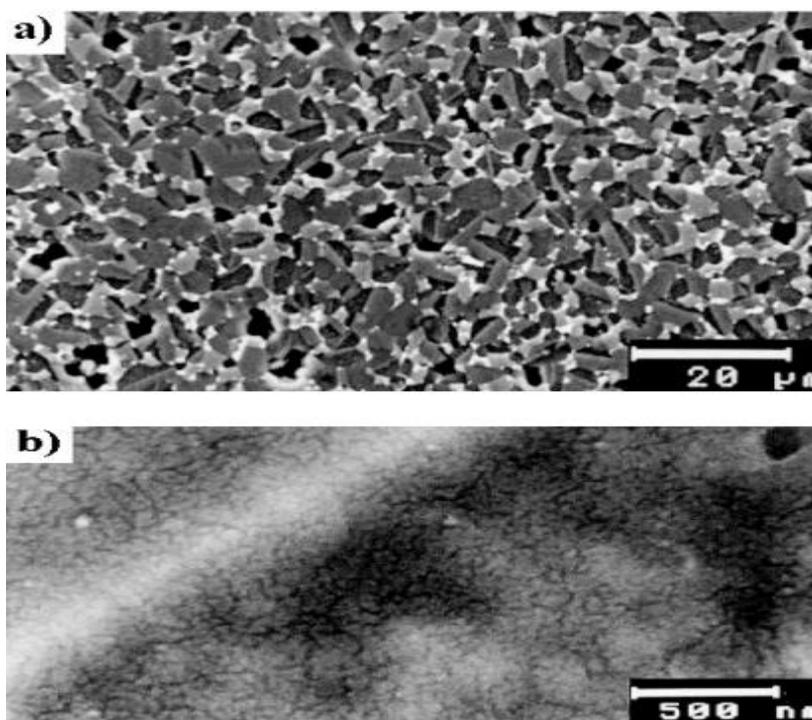
Figura 20: Campo elétrico em função da densidade de corrente para o sistema $Zn_4MnCoCrSb_2O_{12\pm\delta}$ sinterizado por 2 h ao ar e resfriado sob diversas taxas



Fonte: NOBRE et al., 2010.

As micrografias obtidas, segundo NOBRE et al., 2010 por microscopia eletrônica de varredura do compósito varistor cerâmico-cerâmica (ZnO mais aditivos, mais 10% em peso de $Zn_4MnCoCrSb_2O_{12\pm\delta}$), foi sinterizado a 1160 °C durante 1 h ao ar e resfriado rapidamente a partir de 1160 °C até a temperatura ambiente, está representado na Figura 21 a e 21 b.

Figura 21 Micrografia (MEV) do varistor composto ZnO-10 % em peso de $Zn_4MnCoCrSb_2O_{12\pm\delta}$ sinterizado a 1160 °C (a) e resfriado rapidamente até a temperatura ambiente (800x de aumento); grão de ZnO selecionado com macla (b) (30.000x de aumento).



Fonte: NOBRE et al., 2010.

Segundo NOBRE et al., 2010 a Figura 21a mostra uma visão geral da microestrutura. Podemos perceber a diferenciação de quatro componentes microestruturais distintos. NOBRE et al., 2010 afirma que maior fração é formada de grãos de ZnO (tonalidade cinza). As várias tonalidades de cinza podem ser considerados como os grãos de ZnO, desde que eles demonstrem diferentes orientações cristalográficas, as quais sofrem ataques químicos em distintas intensidades dependendo da orientação cristalográfica.

Segundo NOBRE et al., 2010 a Figura 21a ainda possui um segundo componente que é formado pelos grãos de espinélio (tonalidade de cinza claro, com aproximadamente um quarto do tamanho do grão de ZnO), em sua maioria, encontra-se, acompanhado de óxido de cor branca. Ainda possui um terceiro e menor componente formado que corresponde ao Bi_2O_3 (cor branca), e finalmente, é percebido um quarto componente que são os vazios (região preta), que surgem de um eventual arranchamento de grãos consequente do processo de polimento. Estes vazios coincidem com regiões da microestrutura que podem conter ambos os óxidos $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com cátions de metais de transição e Bi_2O_3 .

Segundo NOBRE et al., 2010 a Figura 21**b** representa um grão particular de ZnO, o qual possui uma macla eleita a partir da microestrutura da Figura 21**a**. Pode-se visualizar a estrutura de macla como uma estrutura linear e branca que se localiza na diagonal do lado esquerdo da micrografia. A microestrutura exibe um elevado número de concentração de grãos de ZnO com estrutura de macla.

Segundo NOBRE et al., 2010 a mesma composição processada e sinterizada segundo mesmos parâmetros não exibe grãos de ZnO com maclas. A presença de grãos de ZnO contendo maclas é correlacionada com a melhora do desempenho elétrico e essa melhora no desempenho é a esperada para a utilização do pó para o uso de varistores de ZnO.

Com isso para se atingir as qualidades necessárias das propriedades elétricas dos varistores de ZnO é possível seguindo os passos estabelecidos por NOBRE et al., 2010.

2.1.3 Aplicação do ZnO em Termistores

Considera-se termistores, uma resistência cujo valor varia com a temperatura. O termo “termistor” vem da junção temperatura e resistor. Os termistores são da classe de componentes eletrônicos semicondutores, da qual a resistência elétrica é fortemente influenciada pela variação da temperatura, que modifica a concentração dos portadores de carga nos dispositivos. Possuem uma altíssima sensibilidade à temperatura, que dessa forma mostra pequenas variações de temperatura em grandes variações na resistência elétrica do dispositivo, isso irá seguir uma relação exponencial. Os termistores tem aplicação na medição de temperatura, no limite de corrente de partida em circuitos e componentes elétricos, na proteção de sobre corrente, e podem ser usados em circuitos de controle de temperatura.

As principais características dos termistores, a qual garante o seu lugar na indústria dos sensores térmicos, são a sua rápida resposta, alta precisão, tamanho pequeno e baixo custo (MACKLEN et al., 2002). Grande parte dos termistores empregados para monitoramento de temperatura possui o coeficiente de temperatura negativo (NTC) de resistência, o que vai implicar em uma redução exponencial na resistência com o aumento da temperatura (VARGHESE et al., 2008).

Nos últimos anos os termistores surgiram como um dos componentes mais relevantes da indústria eletrônica. A maioria dos termistores é feita a partir de cerâmicas policristalinas semicondutoras derivadas de óxidos de metais de transição, tais como o Níquel Manganite (NiMn_2O_4) (VARGHESE et al., 2008). No entanto com as diversas aplicações e estudos o Óxido de Zinco dopado com um metal de transição, está ganhando mais espaço na fabricação de termistores NTC (MANIKANDAN et al., 2013; SUN et al., 2016).

São utilizados três parâmetros para caracterizar os termistores NTC, são esses parâmetros: a resistividade específica (ρ) à temperatura ambiente, que geralmente 25 °C; a constante de material; e o valor de envelhecimento que descreve a estabilidade dos termistores NTC ao longo do tempo (ZHAO et al., 2012).

Para a preparação dos pós dos termistores, são utilizados além de Ni e Mn, diferentes elementos como Cu, Zn, Fe, Co, Mg, Si adicionados em diversas quantidades e combinações, mantendo a estrutura espinélica cubica (JAGTAP et al., 2010; JADHAV et al., 2012; ZHANG et al., 2011). Ao adicionar outros elementos metálicos ocorrerá uma influencia dos três parâmetros básicos dos termistores (FANG et al., 2009). No entanto esses parâmetros também são influenciados demasiadamente, pelas condições que serão fabricados, no qual incluem o procedimento de preparação do pó e as circunstâncias que serão processadas, como a temperatura de sinterização, a taxa de resfriamento e a duração da sinterização.

Têm sido aplicados diversos métodos para preparação do pó de NTC, como método sol-gel (WANG et al., 2011), método de co-precipitação (JADHAV et al., 2010), método de estado sólido (LUO et al., 2009) e método de combustão de solução (YUE et al., 2002). Os métodos de estado sólido incluem reações do estado sólido de oxalatos mistos ou moagem de bolas (GAO et al., 2007; VARGHESE et al., 2009).

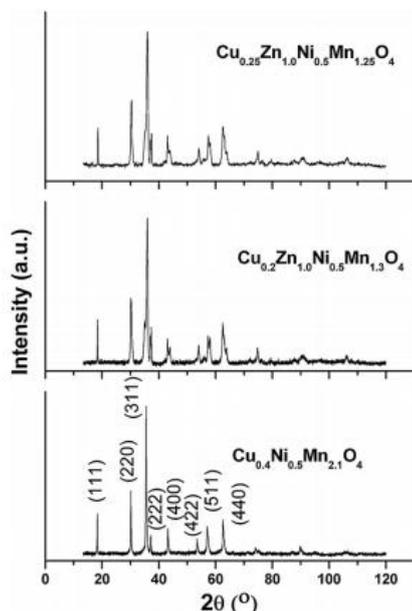
No processamento em moagem de pó tem sido bastante aplicado, utilizando um processo de moagem de alta energia, a ativação mecânica, devido a sua capacidade de produzir materiais com propriedades físicas apropriadas (LIRA-HERNADEZ et al., 2010). A moagem de bolas de alta energia gera uma energia mecânica, serve para ativar reações químicas no material. A moagem intensiva amplia o contato entre as partículas de pó reagente devido à redução no tamanho das partículas e deixando que as superfícies novas tenham contato e reajam, reduzindo assim a temperatura de reação (ZHANG et al., 2004).

Segundo AMALNERKAR et al., 2010 fez a sinterização de pós para aplicação em termistores, com um tamanho de partículas reduzido e baixa resistividade através da introdução de Cu e Zn e usando um procedimento simples de moagem / tratamento térmico de pós de óxido de partida.

Foi feito três misturas de óxido em pó de NiO, ZnO e CuO, utilizando pó inicial de MnCO₃. A proporção foi apropriada para obter as seguintes composições: Cu_{0,2}Ni_{0,5}Zn_{1,0}Mn_{1,3}O₄, Cu_{0,25}Ni_{0,5}Zn_{1,0}Mn_{1,25}O₄ e Cu_{0,4}Ni_{0,5}Mn_{2,1}O₄. As misturas de óxido foram moídas num moinho de bolas (Fritsch Pulverisette 5) na proporção de pó para esfera 1:20. As misturas passaram por tratamentos térmicos apropriados, e então os pós já calcinados foram moídos novamente. A estrutura cristalina e a microestrutura dos pós finos obtidos foram analisadas por difração de raios X (Philips PW1050 difractometer) e SEM (Microscópio Eletrônico TESCAN VEGA TS 5130MM). A estrutura e morfologia das amostras sinterizadas obtidas foram analisadas por análises de DRX e MEV e EDS (sistema dispersivo de energia INCA Penta FETX3).

Segundo AMALNERKAR et al., 2010 após a calcinação, os diagramas de DRX dos pós grossos obtidos mostraram uma estrutura espinélica cúbica para o pó de Cu_{0,4}Ni_{0,5}Mn_{2,1}O₄, como esta representado na Figura 22.

Figura 22 Padrões de DRX dos pós $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{1,0}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{1,0}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,25}\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{2,1}\text{O}_4$ calcinados a 1100°C no ar



Fonte: AMALNERKAR et al., 2010

Uma estrutura de espinélio distorcida tetragonal foi obtida para o pó de $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4$. Por essa razão também foi feita uma mistura de pó com apenas um pouco mais de Cu ($x = 0,25$). Entretanto, mesmo com a adição de uma porção um pouco a mais de Cu não resultou em uma estrutura espinélica cúbica, e uma estrutura de espinélio distorcida tetragonal também foi obtida como mostrado na Figura 22.

Os espinélios de Níquel manganita, modificados com Cu e Zn, apresentam desigualdades na estrutura espinélio devido à distribuição de cátions que depende da composição espinélio e do processo de síntese aplicado.

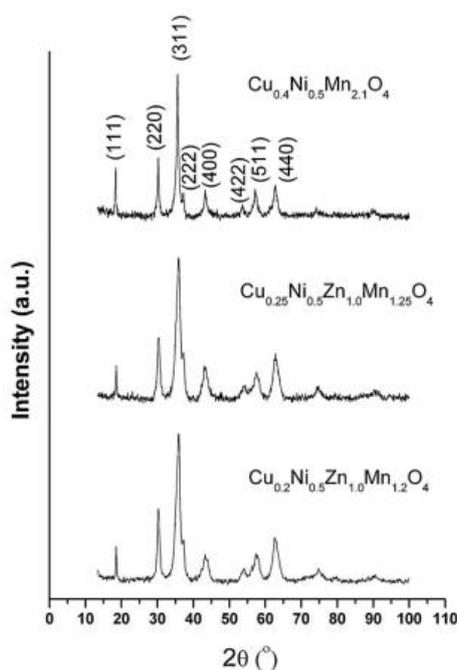
Em manganitas, a deformação da estrutura espinélio de cúbico para tetragonal deve-se ao efeito cooperativo Jahn-Teller associado a cátions Mn^{3+} em sítios octaédricos (GUILLEMET-FRITSCH et al., 2004; MALAVASI et al., 2002). O conteúdo de Mn^{3+} pode ser modificado pela redução de Mn^{4+} levando a um aumento em Mn^{3+} ou oxidação de Mn^{3+} em Mn^{4+} . A quantidade de Ni também influencia a estrutura do espinélio, a substituição de Ni e Mn por mudanças de Cu e Zn pelo conteúdo Mn^{3+} .

Segundo Jadhav e Puri 2010 a substituição de Ni por Cu aumentou linearmente o tamanho dos grãos e a densidade sinterizada e diminuiu a porosidade. A resistividade foi

diminuída também, consequentemente com o aumento do teor de Cu. Isto está relacionado com a distribuição de cátions do Cu na estrutura do espinélio. Temos o Cu monovalente (Cu^+) possui a preferencia da ocupação de sítios tetraédricos, enquanto o Cu bivalente que se encontra nos sites octaédrico e tetraédrico. Através de Investigações e pesquisas na difração de raios X, os nêutrons de Zn em substituição ao Mn em $\text{Mn}_{2,35-x}\text{Ni}_{0,65}\text{Zn}_x\text{O}_4$ espinélio (GUILLEMET-FRITSCH et al., 200). Segundo GUILLEMET-FRITSCH et al., 200 todos os íons Ni^{2+} permanecem localizados em sítios octaédricos, enquanto Mn^{2+} substituído por Zn^{2+} em sítios tetraédricos. Uma possível migração de alguns Zn^{2+} foi observada durante o tratamento térmico para o teor de Zn acima de 0,75.

Segundo AMALNERKAR et al., 2010 obteve um pó com um tamanho de partícula pequeno e uma estrutura espinélica cúbica. A estrutura dos pós com Cu e Zn atingiu uma estrutura de espinélio tetragonalmente distorcida, então realizou-se uma moagem adicional. Com a moagem adicional realizada, os pós calcinados resultou-se em uma estrutura espinélica cúbica para todos os três pós como está representado na Figura 23.

Figura 23 Padrões de XRD de pós de $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{1,0}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{1,0}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,25}\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{2,1}\text{O}_4$ adicionalmente moídos

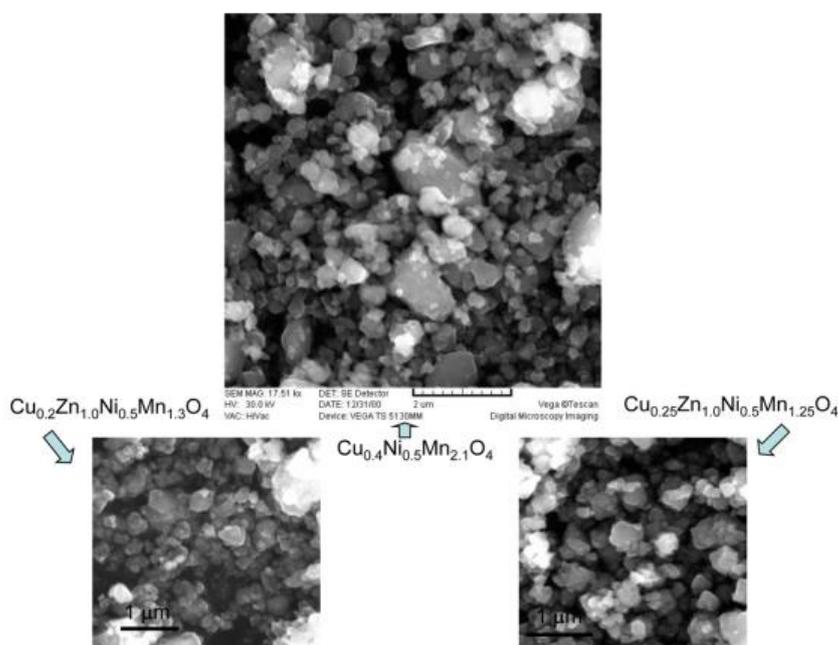


Fonte: AMALNERKAR et al., 2010.

Percebe-se um alargamento dos picos após a moagem adicional, isso é provavelmente a consequência da redução do tamanho do cristalito e da tensão da rede promovida pelo processo de moagem. O encaixe de perfil padrão Le-Bail foi usado para calcular os parâmetros da célula unitária como $a = 8,372 \text{ \AA}$ para $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{2,1}\text{O}_4$, $a = 8,369 \text{ \AA}$ para $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4$ e $a = 8,3804 \text{ \AA}$ para $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Mn}_{1,25}\text{O}_4$. Assim, a ativação mecânica adicional promoveu contatos e reações adicionais entre superfícies de partículas, reduzindo a distorção estrutural devido ao efeito Jahn-Teller, devido à distorção de cátions Mn^{3+} em sítios octaédricos e possibilitando maior ordenação da estrutura espinélio. Obteve, com isso, um melhoramento adicional dos parâmetros de moagem / calcinação (tempo de moagem / temperatura de sinterização).

Segundo AMALNERKAR et al., 2010 a representação da microestrutura SEM dos pós de partida é mostrada na Figura 24.

Figura 24 Micrografias SEM dos pós de partida $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Mn}_{1,25}\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{2,1}\text{O}_4$

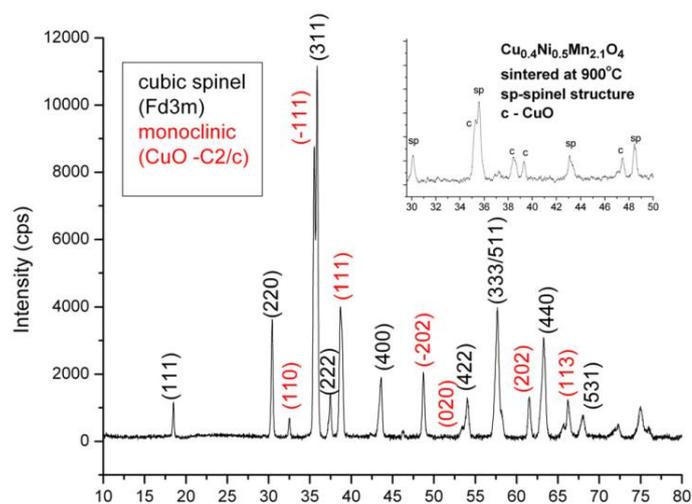


Fonte: AMALNERKAR et al., 2010.

Pela estrutura do pó obtido, permite perceber que o tamanho de partícula de pó é desigual com uma distribuição de pequenas partículas (cerca de 200 nm) e aglomerados maiores. A aglomeração de partículas pode ser explicada como uma maneira comum de minimizar a energia livre da superfície.

Segundo AMALNERKAR et al., 2010 a análise de DRX mostrou que, além de uma estrutura espinélica cúbica, as amostras sinterizadas de $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{2,1}\text{O}_4$ continham uma segunda fase de CuO como está representado na Figura 25. Em todas as temperaturas sinterizadas esta fase está presente.

Figura 25 Análise de DRX da amostra $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{2,1}\text{O}_4$

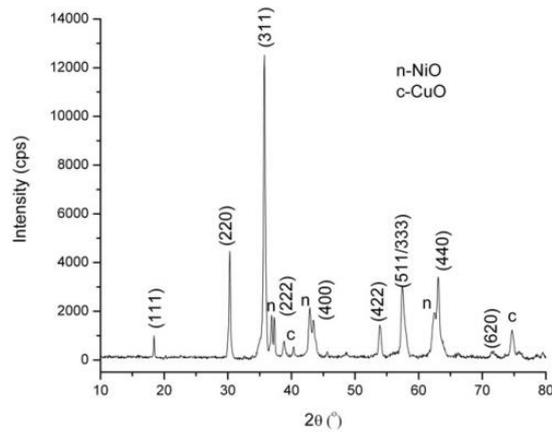


Fonte: AMALNERKAR et al., 2010.

Parâmetros de rede foram determinados usando o ajuste do perfil padrão de Le-Bail para a amostra sinterizada a 1100 °C calculada $a = 8.3093$ para a fase de espinélio cúbico (grupo espacial $Fd\bar{3}m$) e $a = 4,6901(2)$, $b = 3,4289$ e $c = 5,1340$ para a fase CuO (grupo espacial $C2/c$).

Já para o caso do $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Mn}_{1,25}\text{O}_4$, além de apresentarem uma estrutura espinélica cúbica, a segunda fase foi uma estrutura cúbica de NiO, com uma pequena quantidade de CuO, mostrado para uma amostra de $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4$ sinterizada a 1100 °C, como está representado na Figura 26.

Figura 26 Padrões de DRX de cerâmicas $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4$ sinterizadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$

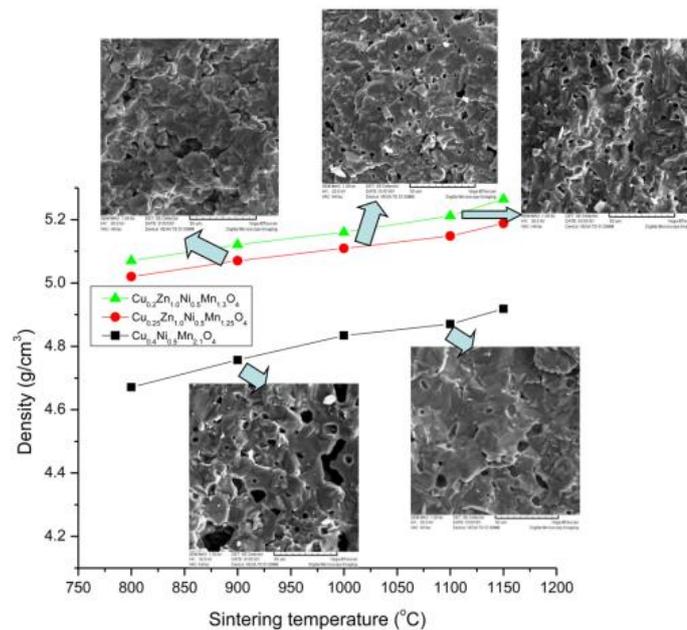


Fonte: AMALNERKAR et al., 2010.

Parâmetros de rede determinados usando o ajuste de perfil de padrão completo de Le-Bail da amostra $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4$ sinterizada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ calculou $a = 8,3325$ para a fase de espinélio cúbico, $a = 8,4305$ para a fase de sal de rocha NiO (grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}m$) e $a = 4,689$, $b = 3,401$ e $c = 5.231$ para a fase CuO. Essas fases estão presentes em ambos os tipos de amostras em todas as temperaturas de sinterização.

Segundo AMALNERKAR et al., 2010 representou na Figura 27 houve uma variação, quanto e a densidade, a porosidade.

Figura 27 Alterações na densidade e microestrutura com aumento da temperatura de sinterização

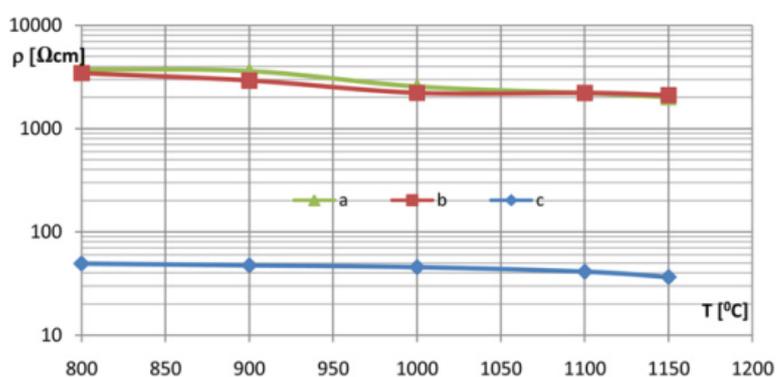


Fonte: AMALNERKAR et al., 2010.

A densidade da amostra sinterizada obtida aumentou com a temperatura de sinterização. E a porosidade da amostra diminuiu com o aumento da temperatura de sinterização, com os menores poros fechados substituindo os maiores e mais irregulares, que foram obtidos com menores temperaturas de sinterização.

Segundo AMALNERKAR et al., 2010 a resistividade elétrica das amostras de $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Mn}_{1,25}\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{2,1}\text{O}_4$ que foram medidas à temperatura ambiente, são dadas na Figura 28.

Figura 28 Resistividade elétrica de amostras de $\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4$ (a), $\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Mn}_{1,25}\text{O}_4$ (b) e $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{2,1}\text{O}_4$ (c) medidas à temperatura ambiente (25 °C) dependendo da temperatura de sinterização da amostra.



Fonte: AMALNERKAR et al., 2010.

Pode-se perceber que a resistividade elétrica, com o aumento da temperatura de sinterização, está reduzida. As diminuições da resistividade elétrica com o aumento da temperatura de sinterização ocorrem devido a mudanças na densidade da amostra, no tamanho do grão e na microestrutura com o aumento das temperaturas de sinterização, como pode-se observar isso na Figura 27.

Segundo AMALNERKAR et al., 2010 as amostras contendo Cu e as amostras contendo Cu e Zn possuem resistividades diferentes. Isso está relacionado com a distribuição de cátions na estrutura espinélio, com a quantidade e natureza dos elementos que foram adicionados, ou seja, o Cu e Zn. A mudança na resistividade também pode ser ligada as diferenças no tamanho de grão, estrutura cristalina, imperfeições e homogeneidade da microestrutura.

Segundo AMALNERKAR et al., 2010 concluiu que a análise de XRD confirmou uma estrutura cúbica de espinélio. A influência da temperatura de sinterização (800–1150 °C) foi analisada em amostras a granel, exibindo pequenas mudanças na quantidade de Cu adicionado tiveram pouca influência na microestrutura resultante e nas propriedades elétricas. Com adição de Zn resultou-se em uma microestrutura menos porosa, e pastas de filme espesso foram compostas e serigrafadas em alumina, secas e queimadas a 850 ° C.

Com isso para termistores NTC de filme denso, segmentado obtidos de manganita de níquel em pó modificado com Cu e Zn ($\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{1,0}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4$), representou uma estrutura própria de dendrito com pequenos grãos e uma área de superfície desenvolvida, dimensões reduzidas e baixa resistividade de folha. O que pode-se concluir que a aplicação de Zn como aditivo reduziu o desvio de resistividade de 19,2 obtido para o pó obtido, adicionando apenas Cu a 0,23%, confirmando a possível aplicação desses termistores em um sistema de sensor (AMALNERKAR et al., 2010).

2.1.4 Aplicação do ZnO Para-Raios

O Brasil é o maior país localizado em região tropical, segundo Osmar 2015, esse é o motivo por termos tantas tempestades com raios, e devido o aquecimento global o número de descargas atmosféricas pode ser ainda maior. Com essas descargas atmosféricas, ocorrem sérias perturbações nas redes aéreas de transmissão e distribuição de energia elétrica, além de provocar danos materiais quando atingem as construções, o que aumenta os riscos em que as pessoas e os animais ficam submetidos.

Os equipamentos de um sistema elétrico de potência com tensão inferior a 300 kV, que em sua grande maioria são bem inferiores a esse valor, são vulneráveis as descargas atmosféricas. Logo essas descargas, podem ocasionar a queima de equipamentos ou a perda de continuidade do serviço. Com isso para a proteção do sistema é indiscutível a necessidade da instalação de dispositivos de proteção, sendo os para-raios os equipamentos mais adequados, uma vez que os mesmos atuam como limitadores de tensão, impedindo que valores acima de um determinado nível pré-estabelecido possam atingir os equipamentos a serem protegidos de descargas atmosféricas.

Uma vez que seja percebida a importância do grande valor financeiro associado à queima de equipamentos elétricos devido a descargas atmosféricas, é imprescindível a necessidade de estudos buscando uma perfeita adequação dos níveis básicos de isolamento dos equipamentos.

Com o passar dos anos vem sendo propostos vários modelos que buscam descrever a utilização dos para-raios para diversos tipos de solicitações (FERNANDEZ et al., 2001). Entre os diversos para-raios temos o para-raios de Óxido de Zinco.

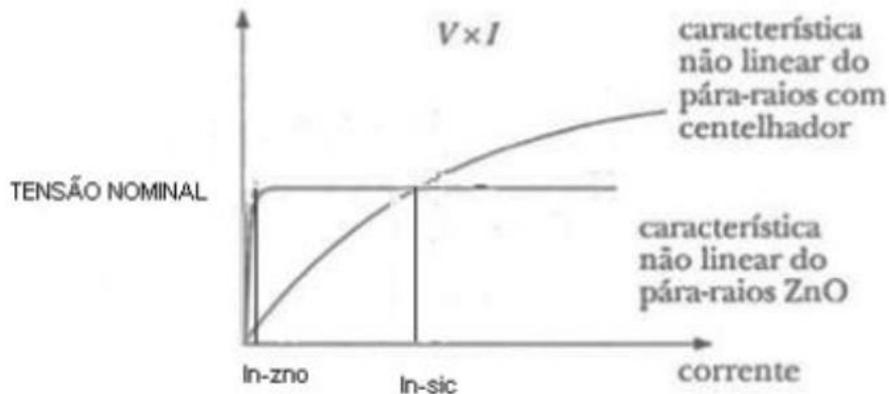
Os para-raios de óxido de zinco (ZnO) são dispositivos fundamentais na proteção de equipamentos dos sistemas elétricos, principalmente contra sobretensões atmosféricas, e descargas de alta intensidade e curta duração. Eles são formados principalmente por elementos não lineares, os varistores.

Os para-raios de ZnO são instalados, normalmente, entre a fase e o terra, nos sistemas elétricos, de modo que uma pequena corrente de fuga, na ordem de microampères, que circulam continuamente pelos varistores quando em procedimento habitual de operações. Por possuir uma característica altamente não-linear, o para-raios, durante a passagem de uma descarga elétrica, a corrente de fuga que uma vez era da ordem de microampères pode atingir a ordem de quiloampères, uma vez cessada a descarga, o para-raios retorna a sua condição normal de operação. Outra individualidade essencial dos para-raios é a sua alta capacidade de absorção de energia, o que quer dizer que os para-raios podem absorver uma grande quantidade de energia sem possibilitar um grande incremento da temperatura nos varistores.

Os para-raios de ZnO não necessitam de utilizar gaps em série. Em função disso, o seu tamanho físico é inferior a outros para-raios, como por exemplo, o para-raios de SiC. Além disso, observa-se que esses para raio apresentam um aumento na capacidade de absorção de energia em relação ao para-raios de SiC (JUNIOR et al.,2003).

A elevada não linearidade do ZnO permite que o para-raios tenha pequenas variações de corrente a ser drenada, frente a grandes variações de tensão, até a chamada tensão nominal do para raio, como pode ser observado na Figura 28.

Figura 28 Curva $V \times I$ do para-raios ZnO em comparação com o para-raios SiC



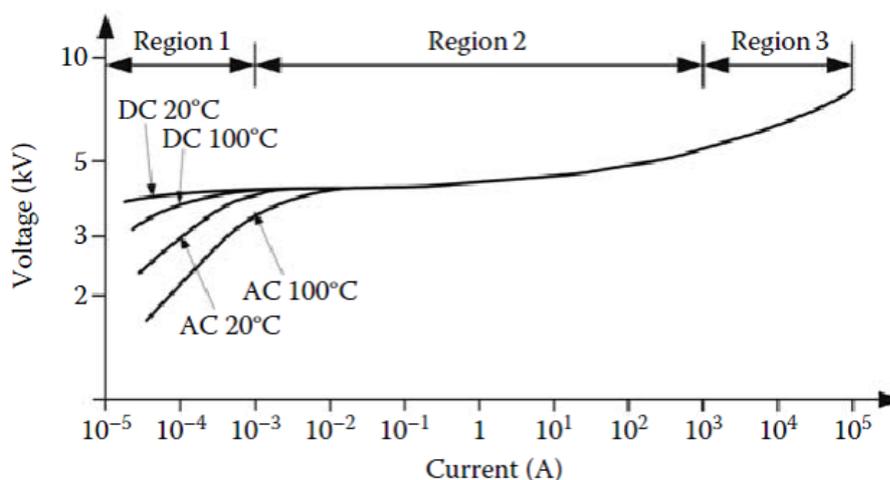
Fonte: FILHO et al., 2005.

Quando submetido à tensão de operação, conduz à terra uma corrente elétrica de valor muito pequeno, essa corrente não provocaria nenhum dano ao equipamento, todavia, o crescimento dela pode denotar um defeito que conseqüentemente poderá implicar em uma falha do equipamento (FILHO et al., 2005).

Cabe a nós ainda ressaltar, a existência dos para-raios ZnO com gaps externos. Estes tipos de para-raios são conhecidos como EGLA, (Externally Gapped Line Arresters). Esse para-raios atua somente em descargas atmosféricas e, por conseqüência disso, não tem o estresse elétrico constante de um para-raios comum. Os para-raios comuns sempre apresentam uma corrente mínima circulando nele. Dessa forma, eles a todo o momento apresentam o mínimo estresse. Como conseqüência, os para-raios EGLA apresentam maior durabilidade. Além disso, o EGLA necessita de outro para-raios comum para limitar transitórios dos sistemas, como chaveamentos e sobretensões (PINTO et al., 2015).

Um conceito importante para a caracterização do comportamento de um para-raios de ZnO é o de tensão versus corrente ($T \times I$). Temos que um para-raios de ZnO possuem características não lineares, divididas em três regiões, como está representado na Figura 29.

Figura 29 Curva característica V x I típica de um para-raios ZnO

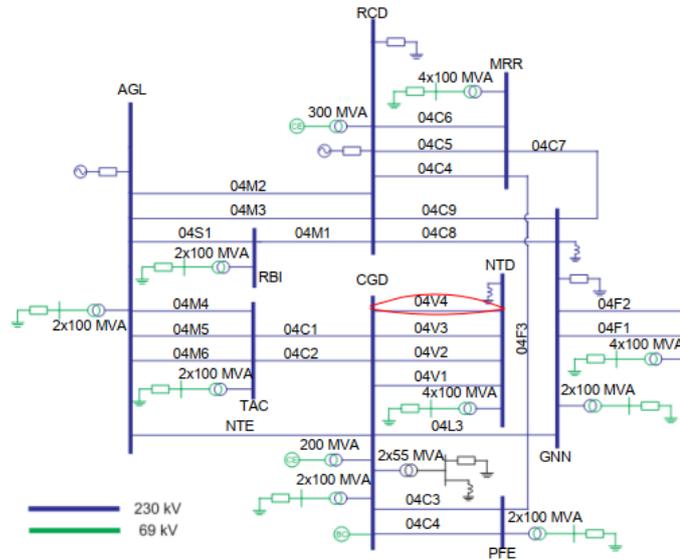


Fonte: PEDROSA et al., 2013.

Na Região 1, verifica-se a presença de uma corrente menor que 1mA e com característica capacitiva. A Região 2 é caracterizada por uma pequena variação na tensão, que ocasiona uma grande variação na corrente. Essa região é denominada região de TOV ou surto de chaveamento. Com um para-raios opera nesta região por um intervalo de tempo de até 10 segundos, caso o dispositivo opere nesta região, por um tempo maior que 10 segundos, a corrente de fuga relacionada provoca o aumento da temperatura das pastilhas de ZnO. Por essa razão, nota-se o desenvolvimento da corrente de fuga do para-raios que acaba danificando o equipamento. Finalmente temos a região 3 que é a região de proteção do para-raios contra descargas atmosféricas. Como está representado na Figura 29, nesta região, a corrente varia entre 1 e 1000kA. Além disso, vale salientar que, a corrente apresenta uma relação linear com a tensão (PEDROSA et al., 2013).

Segundo GEORGE et al., 2012 pra se testar a eficácia dos para-raios de ZnO, fez um estudo do desempenho dos modelos de para-raios. Utilizou como auxílio, um programa computacional chamado ATP (alternative Transient Program), o sistema foi representado na Figura 30. Nas simulações foram considerados todos os equipamentos presentes no sistema, como transformadores, reatores, linhas de transmissão (LT), cargas equivalentes, etc.

Figura 30 Sistema de energia elétrica avaliado



Fonte: GEORGE et al., 2012.

Na Tabela II são mostrados os principais dados do para-raios utilizado.

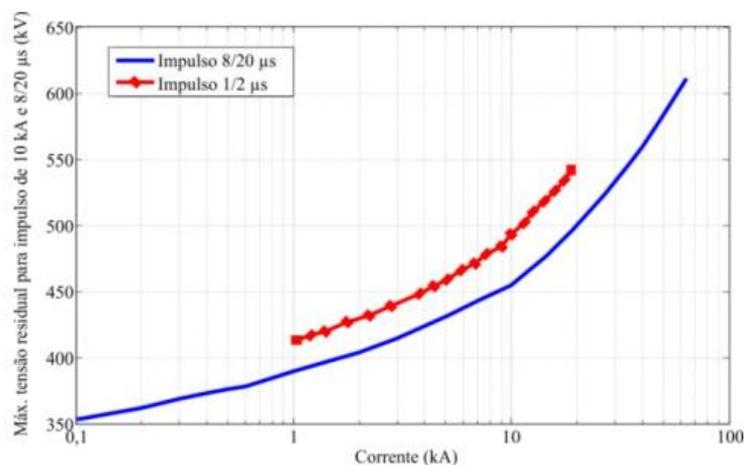
Tabela II Dados do para-raios.

Tensão Nominal	MCOV ^a	Tensão Residual para impulso de corrente 10 kA- 8/20 μ s	Altura
192 kV	154 kV	452 kV _{pico}	2,585 m

Fonte: GEORGE et al., 2012.

Na Figura 31 está representadas as características V-I dos para-raios para surtos atmosféricos e íngremes.

Figura 31 Característica V-I de proteção do para-raios

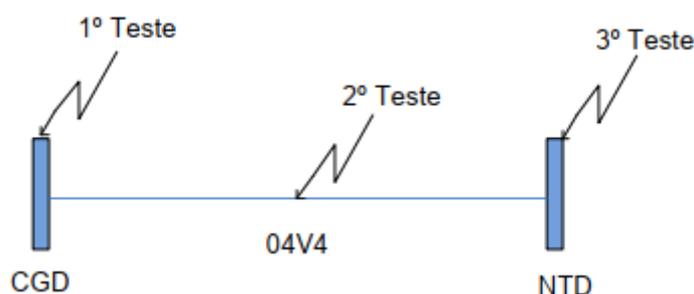


Fonte: GEORGE et al., 2012.

Nas linhas de transmissão (LT) cada fase modelada tem os seus próprios para-raios. Portanto, uma LT tem seis para-raios, três equipamentos em cada barra.

Segundo GEORGE et al., 2012 nas simulações, foram aplicadas nas descargas atmosféricas em três diferentes pontos da linha 04V4 do sistema de elétrico avaliado (como está representado na Figura 30), na barra CGD, no centro da linha 04V4 e na barra NTD. O procedimento de teste está representado na Figura 32.

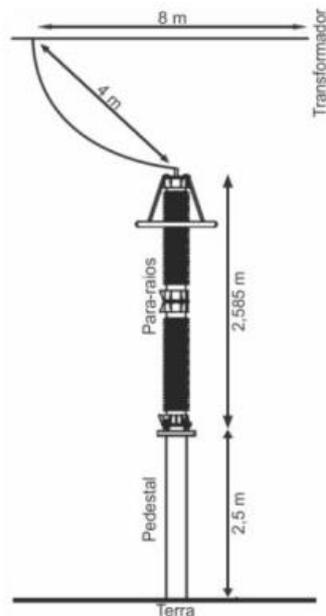
Figura 32 Representação do procedimento de testes



Fonte: GEORGE et al., 2012.

Segundo GEORGE et al., 2012 a resposta do sistema foi calculada em cada barra, na CGD, no centro da linha, e na NTD, para três situações diferentes. Sobretudo, simulou-se o sistema na ausência de para-raios. Para o segundo caso considerou-se a presença de para-raios conectados à linha de teste (04V4), mas desprezou-se a existência do arranjo de ligação dos mesmos. Por fim, adotou-se que o sistema possuía para-raios ligados à linha de teste e considerou-se a existência do arranjo de ligações dos mesmos. O arranjo de ligações equivale-se em cabos de conexão a meio de para-raios e a linha, entre a base do para-raios e a terra, e entre o para-raios e o transformador, no qual o comprimento dos cabos foram estimados como sendo 4; 2,5 e 8 metros, respectivamente, conforme está representado na Figura 33. Os cabos de ligação foram modelados por meio de uma indutância típica de $1\mu\text{H/m}$.

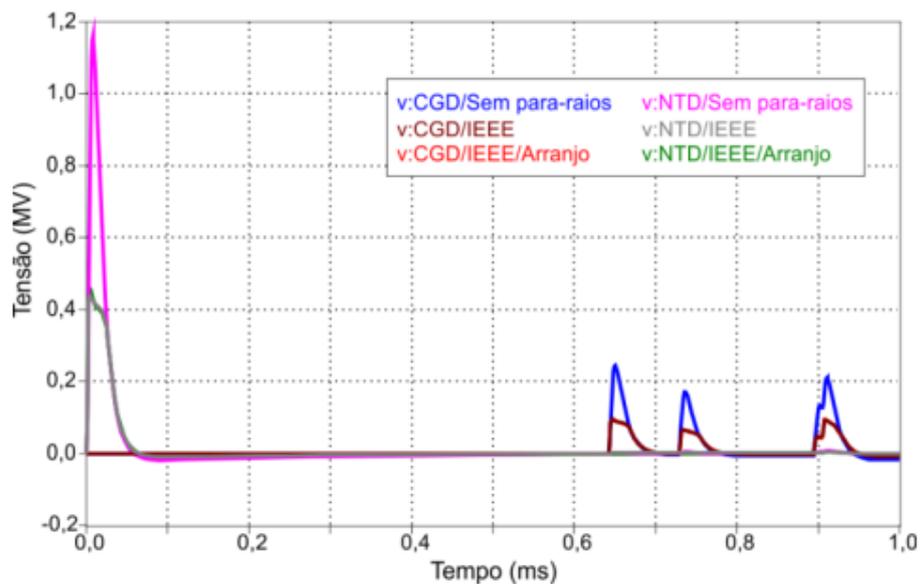
Figura 33 Arranjo de ligações do para-raios



Fonte: GEORGE et al., 2012.

Segundo GEORGE et al., 2012 em seu estudo, um surto atmosférico da forma 8/20 μ s de 10 kA foi inserido na barra NTD. As formas de onda, que surgiram das sobretensões realizadas nas barras CGD e NTD estão apresentadas na Figura 34.

Figura 34 Sobretensões nas barras CGD e NTD quando uma descarga de 10kA com forma de onda 8/20 μ s foi aplicada na barra N



Fonte: GEORGE et al., 2012

Na Figura 34 os níveis mais altos de sobretensões, representados em azul e rosa, constituem o sistema sem a presença de para-raios. Já as curvas em marrom e cinza equivalem às sobretensões no sistema com a presença de para-raios formados a partir do modelo IEEE, sem considerar o arranjo de ligação. E finalmente, as curvas em vermelho e verde correspondem às sobretensões no sistema com a presença de para-raios modelados a partir do modelo IEEE, considerando o arranjo de ligações. Percebe-se na Figura 34 que as sobretensões na barra NTD foram reduzida em aproximadamente 60%, com a presença do para-raios. Nota-se também que as sobretensões na barra CGD são menores do que na barra NTD, este fato ocorre devido ao amortecimento ao longo da linha de transmissão. Além das sobretensões, é mostrado também na Figura 34 o tempo de tráfego da descarga ao longo da linha, que é cerca de 190 km de comprimento, e as reflexões de onda devido às terminações e descontinuidades do sistema (GEORGE et al., 2012).

Observa-se que os níveis de sobretensões nos barramentos onde as descargas acontecem, foram maiores do que nas outras barras. Para o sistema com o modelo do IEEE sem considerar o arranjo de ligação, por exemplo, a tensão residual foi 437,87 kV quando uma descarga de 10 kA com forma de onda 8/20 μ s foi aplicada na barra NTD, enquanto que na barra CGD a tensão residual foi 92,94 kV. A razão disso se dá por dois motivos; um dos motivos é por causa das perdas ao longo da linha de transmissão, que tem cerca de 190 km, e o outro motivo é por causa da atuação dos para-raios na redução do nível de sobretensão.

Segundo GEORGE et al., 2012 este fenômeno ocorreu em todas as simulações, isto é, em todo o tempo as sobretensões foram maiores no ponto de aplicação da descarga. Além disso, no momento em que a descarga ocorreu no meio da linha, as sobretensões são maiores na barra NTD quando comparada com as na barra CGD, devido à presença de reatores e reflexões nos terminais do barramento NTD, como está representado na Figura 30

Conclui-se com isso que o desempenho dos para-raios de ZnO diminui a intensidade de níveis de sobretenção. O que torna indispensável o uso desse equipamento, para evitar prejuízos tanto de equipamentos eletrônicos ligados a rede elétrica, quanto a vida de seres humanos.

2.1.4 Aplicação do ZnO em protetor solar

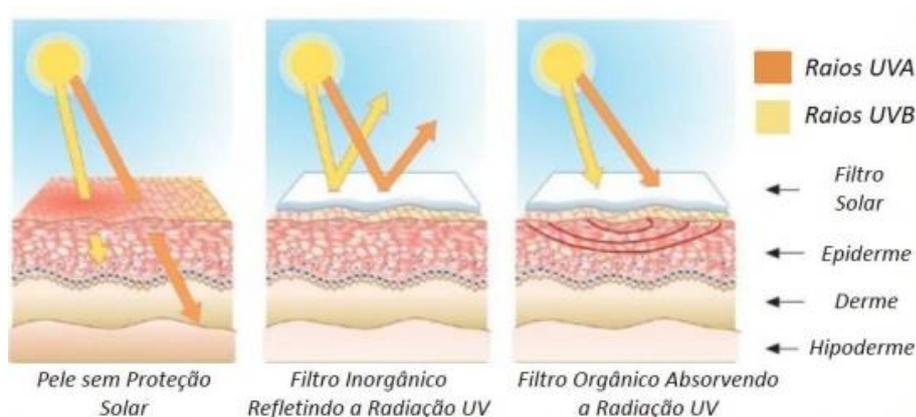
É indiscutível que o sol é de fundamental importância para a vida na Terra, os seus efeitos sobre a pele humana dependem das particularidades de cada um, o tempo no qual cada um é exposto ao sol e a frequência, a intensidade, a localização geográfica, entre outros. Os efeitos da radiação solar trazem vantagens aos seres humanos, tais como sensação de disposição físico e mental, estímulo da produção de melanina, entre outros fatores benéficos. No entanto a radiação solar também tem seus aspectos negativos nos humanos, para aqueles que não tomam as devidas precauções nas doses diárias dessa radiação.

Predominantemente o espectro solar que atinge a superfície terrestre é formado por radiação ultravioleta (100-400 nm), visível (400-800 nm) e infravermelha (acima de 800 nm). A radiação infravermelha (IV) é captada pelo organismo humano sob a forma de calor, a radiação visível (Vis) é captada pelo sistema óptico através das diferentes cores e a radiação ultravioleta (UV) é captada por reações fotoquímicas. Essas reações podem estimular a produção de melanina e com o tempo ocorrem problemas na pele, como simples inflamações até graves queimaduras e a possibilidade de ocorrer mutações genéticas e comportamentos anormais das células. Com isso, para proteger a pele das ocorrências produzidas pela radiação UV, é feita uma conversão ou uma repulsão dessa energia de forma a proteger a pele humana (CHO et al., 2009).

E essa forma de proteger a pele da energia UV danosa, são os filtros solares. Atualmente são classificadas duas categorias de filmes solares, são esses os filmes orgânicos ou químicos, que recebem esse nome por apresentar moléculas orgânicas em sua composição, e os filmes inorgânicos ou físicos, que apresentam óxidos metálicos em sua estrutura (OSTERWALDER et al., 2009).

Os filtros químicos e físicos possuem a capacidade, respectivamente, de absorver e refletir a radiação UV. Na Figura 35 temos uma representação de como funciona a ação dos filmes físicos e químicos.

Figura 35 Representação das formas de ação dos filtros



Fonte: Adaptado de <<http://www.skincancer.org/prevention/uva-and-uvb>>. Acesso em: 23 de març. 2019.

A Figura 35 nos traz apenas uma ideia de como devem agir os filtros físicos e químicos no uso de proteção da pele. No entanto os filtros químicos apresentam compostos que apresentam o inconveniente de ser alérgico, fotoinstável, fotoreativo, como é o caso dos que possuem compostos benzofenona, ou possuem baixos índices de absorção de radiação UV, o que implica em altas concentrações de filtros, como é o caso dos filtros que possuem compostos salicilatos.

Já os filtros físicos tem uma maior eficácia na proteção contra a radiação UV, são esses os mais aprovados para a foto proteção, o dióxido de titânio e o óxido de zinco, exercem a função de barreira contra a radiação, como está representado na Figura 35. Os óxidos de zinco (ZnO) podem possuir uma baixíssima potencialização alérgica, com isso é especial na utilização para formulações de produtos infantis, para uso diário e para pessoas com peles mais sensíveis (GONTIJO et al., 2009).

Quando a luz é incidida nas partículas essa é refletida ou espalhada por diferentes caminhos, este processo também é incumbido pela opacidade das partículas inorgânicas quando essas são aplicadas sobre a pele. Portanto são considerados os filtros físicos mais eficientes, como justificativa o seu emprego nas formulações de proteção solar.

O ZnO exibe grande absorção semicondutora de radiação UV e, também, reflete e espalha a radiação na região do visível e UV. O ZnO tem a eficiência de absorver a radiação UV em toda a sua extensão, principalmente a radiação UVA (SALGADO et al., 2004)

O tamanho da partícula dos filtros físicos influenciará no tipo de radiação refletida. As partículas menores têm uma maior aceitação no uso como cosméticos, uma vez que fazem uma dispersão menor da luz visível, e possuem uma absorção de comprimentos de onda mais curtos na região do ultravioleta. Já as partículas maiores são eficientes para refletir a radiação e proteger contra sensibilidade induzida por luz visível, no entanto, cosmeticamente, não são aceitáveis, pelo fato de serem opacas e formarem um filme muito esbranquiçado (HEXSEL et al., 2008; SALGADO et al., 2004)

As nano partículas de ZnO dispõem de uma propriedade tóxica, enquanto ingredientes ativos em fotoprotetores, essa capacidade é de produzir radicais livres e espécies reativas de oxigênio (ROS) no decorrer da exposição à radiação UV, esses radicais quando em excesso podem danificar o DNA e com isso causando danos irreversíveis as células e tecidos. Uma possibilidade de evitar que isso ocorra é de encapsular esses compostos, para maior segurança quanto ao uso dos filtros físicos, envolvendo as partículas em uma matriz, que pode ser usado uma cera, um polímero natural ou sintético (SVOBODOVA et al., 2006; HEXSEL et al., 2008)

Para a escolha da técnica usada na encapsulação, dependerá de uma série de fatores, tais como: propriedades físicas e químicas da partícula, tamanho e formato das partículas a serem obtida, aplicação do produto e custos finais do processo (SVOBODOVA et al., 2006).

Existem varias técnicas para a encapsulação de nanopartículas (NPs) inorgânicas, que utilizam polímero pré-formado, dentre elas temos a técnica de emulsificação e evaporação do solvente que consiste na formação de uma emulsão que pode ser do tipo óleo/água e também óleo/óleo. Nos dois casos a fase onde o polímero se encontra dissolvido, chamada de interna, é um solvente orgânico que apresenta uma solubilidade moderada na fase externa da emulsão, que pode ser água, formando uma emulsão óleo/água, ou óleo, formando uma emulsão óleo/óleo (COSSIO et al., 2010; SEVERINO et al., 2011).

A encapsulação de NPs inorgânicas possui diversas vantagens e possibilidades de aplicação, no entanto possui dificuldades pelo fato destas encapsulações de nanopartículas possuírem uma elevada tensão superficial e uma baixa estabilidade para dispersão em meio aquoso e orgânico. Mas essa baixa estabilidade é solucionada com tratamento da superfície das nanopartículas com uso de surfactantes, compostos hidrofóbicos ou poliméricos, que geram uma elevada repulsão entre as nanopartículas, diminuindo a aglomeração o que irá facilitar a dispersão das nanopartículas para posterior encapsulação (LADJ et al., 2013).

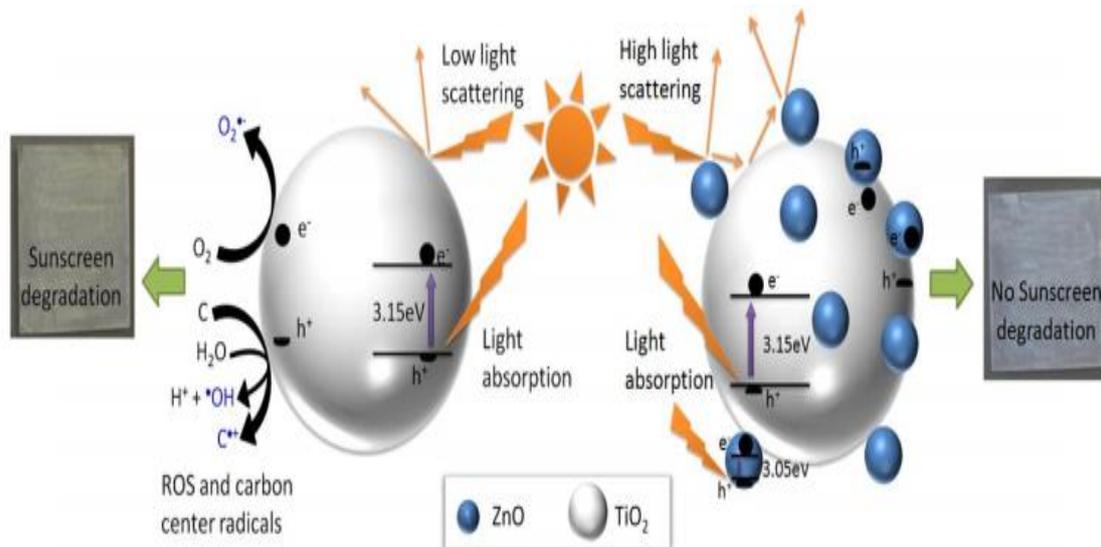
Para a encapsulação das NPs inorgânicas, onde o plano exterior possui caráter hidrofílico, em matrizes poliméricas, no início as nanopartículas são submetidas por um processo objetivando modificar a sua superfície, tornando-a com isso hidrofóbica. A alteração de hidrofobicidade produz um aperfeiçoamento da interação entre as nanopartículas e o meio em que serão dispersas. A superfície pode ser modificada pela interação de polímeros ou surfactantes orgânicos com a superfície das partículas inorgânicas. O surfactante atua como estabilizante das partículas coloidais inorgânicas (KANGO et al., 2013).

Outra forma de se utilizar o ZnO em protetores solares, minimizando suas ações maléficas, é fazendo um compósito hierarquizado composto de nanopartículas de ZnO ancoradas em micropartículas de TiO₂ para isso pode-se utilizar o método sol-gel. O compósito hierárquico possui maior absorção de UV do que as contrapartes de TiO₂ ou ZnO puro (JASSBY et al., 2012)

O acoplamento ZnO-TiO₂ atinge uma separação mais eficaz dos pares de elétrons-fotogeradores, o que traz uma melhoria considerável na atividade fotocatalítica, isso é o resultado de um efeito sinérgico.

O ZnO enxertado em nano tubos de titânio atua como uma espécie de armadilhas na superfície de interface da superfície, favorecendo a supressão de pares elétrons-buraco. Além disso, é a heteroestrutura de ZnO/TiO₂ é mais eficiente na separação de portadores de carga foto excitados quando comparados por si mesmo (Xiao, 2012; JIMÉNEZ et al., 2017).

Figura 36 Mecanismo da fotodegradação



Fonte: JIMÉNEZ et al., 2017.

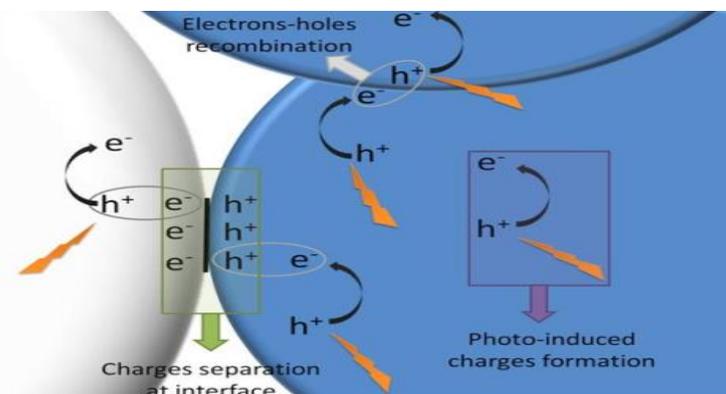
Na Figura 36 temos novamente uma ideia do mecanismo eletrônico durante a fotodegradação, dois mecanismos diferentes apresentam a formação e evolução dos radicais livres de acordo com a presença de ZnO ou não. No lado esquerdo da figura, no caso do TiO₂, temos a formação de um espaço (h⁺) na banda de valência devido a promoção de um elétron (e⁻) para a banda de condução quando o TiO₂ é irradiado. O orifício da banda de valência representa uma vaga de elétrons altamente posicionada na partícula semicondutora. A transferência de elétrons ocorre, na superfície, com compostos adsorvidos o que dá origem a radicais livres ou a espécies reativas de oxigênio. Com isso sob condições aquosas, as principais reações do TiO₂, que são irradiados incluem a redução de O₂ por uma banda de condução eletrônica, o que dá origem a espécies de oxigênio ativadas como oxidação de hidróxido por um orifício de banda de valência, formando um radical hidroxila (\bullet HO). O elétron interage com compostos orgânicos formando radical de centro de carbono. Assim, as partículas de TiO₂ usadas em protetores solares atuam como material orgânico oxidante. Entretanto, no compósito ZnO-TiO₂, a extinção da formação de radicais livres é observada a partir da aplicação como filtro solar, como está esquematizado na Figura 36, lado direito, teve um aumento da dispersão da luz devido ao aumento da rugosidade da deposição de znO como nano partículas nas micro

partículas de TiO₂, isso vai fazer com que diminua a possibilidade da formação de radicais livres, graças a redução da absorção de luz do compósito. Além disso, a interface ZnO / TiO₂ induz uma melhor barreira de Schottky que impede a recombinação dos portadores de troca rápida. As interfaces entre o ZnO e o TiO₂ implicam em uma barreira potencial, que provoca a separação de cargas. Com isso, devido a disposição de energia das bandas dos óxidos, ocorre uma injeção de elétrons de ZnO para TiO₂ (BOGDAN et al., 2015; YUAN et al., 2014).

No ZnO a existência de separação de cargas possibilita ainda mais a recombinação com as cargas fotogeradas, já para as micro partículas de TiO₂ acontece um mecanismo igual além da existência de um alto número de defeitos que indicam áreas de recombinação (KWIATKOWSKI et al., 2015; JIMÉNEZ et al., 2017.).

No compósito, portanto, os elétrons (e⁻) e os espaços (h⁺) recombinam-se na superfície do ZnO e TiO₂ e não são, com isso, transmitidos para o meio do protetor solar. Essa recombinação implica em um menor número de portadores que atingem a borda, que é responsável por diminuir os radicais livres associados. Isso é observado na Figura 37.

Figura 37 Recombinação dos e⁻ e h⁺ na superfície do ZnO e TiO₂



Fonte:

É possível observar por meio de espectroscopia, que a absorção de luz do compósito diminui, devido a dispersão de luz produzida pela presença de nano partículas de ZnO acoplado na superfície das micro partículas de TiO₂, isso faz com que o compósito final tenha uma maior superfície específica. Além do mais, os compósitos apresentam a capacidade de absorver a luz UV. Com isso, a contribuição do ZnO e do TiO₂ em apresentar espalhamento e absorção, provocam um grande aumento do fator de proteção solar (WANG 2014).

A formação de defeitos de oxigênio, ocasionando mudanças estruturais no TiO₂, e a formação de defeitos de oxigênio nas novas nano partículas de ZnO, explicitam a formação de uma barreira de interface dos materiais, que age como uma área de separação de cargas e na superfície de ZnO e TiO₂ onde ocorre a recombinação dos portadores, elétrons (e⁻) e buracos (h⁺). Isso é evidenciado pela redução da formação de radicais livres, o que irá evitar a degradação do filtro solar (KWIATKOWSKI et al., 2015).

Portanto a presença de nano partículas de ZnO ancoradas corretamente em micro partículas de TiO₂ possuem a capacidade de evitar um possível avanço na incorporação de nano partículas no estrato córneo ou seja, na camada externa da pele, o que permite um composto de elevada absorção de UV sem que aja degradação por radicais livres. O que vai ocasionar em um uso efetivo de absorvedores de UV sem efeitos adversos da foto catalisadores (WANG., 2014; YUAN et al., 2014).

Segundo JIMÉNEZ et al., 2017 em um estudo sobre o desempenho do filtro UV, desenvolveu um creme para proteção solar. A formulação que foi utilizada esta representada na Tabela III.

Tabela III formulação da do creme protetor solar

	Ingredients	Wt%
Fatty phase	Lanolin	4.5
	Cocoa butter	2.0
	Glyceryl stearate	3.0
	Stearic acid	2.0
Aqueous phase	Water	72.0
	Sorbitol	5.0
	Triethanolamine	1.0
	Benzyl alcohol	0.5
UV filter	TiO ₂ / ZnO	5.0

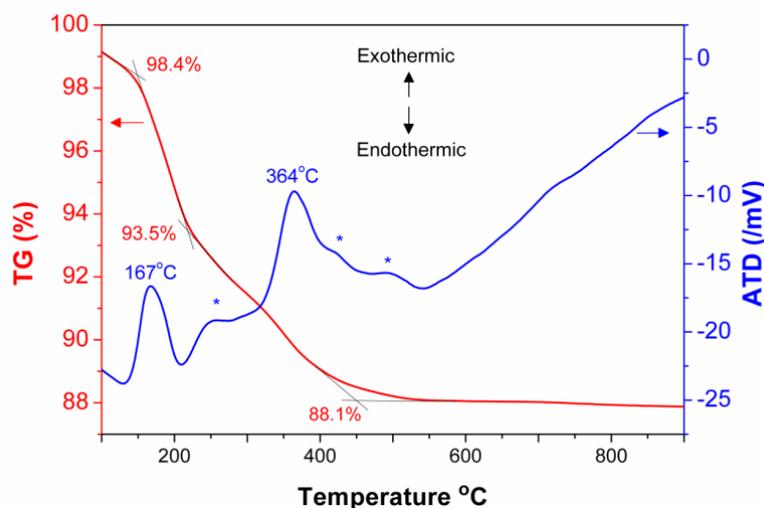
Fonte: Adaptado de JIMÉNEZ et al., 2017.

Segundo JIMÉNEZ et al., 2017 para o processamento do filtro solar foi necessário fundir os ingredientes a 80 ° C e a adição da fase aquosa, previamente a mesma temperatura, sob agitação. E então a adiciona-se o filtro inorgânico UV (5% em peso) a

fase aquosa. A mistura foi arrefecida até à temperatura ambiente sob agitação. O fator de proteção solar foi medida sob teste in vitro.

Segundo JIMÉNEZ et al., 2017 a evolução térmica do compósito TiO₂-ZnO por uma análise térmica diferencial por termogravimetria (DTA / Tg) está sendo representadas na Figura 38.

Figura 38 Evolução térmica do compósito TiO₂-ZnO por DTA / Tg



Fonte: JIMÉNEZ et al., 2017

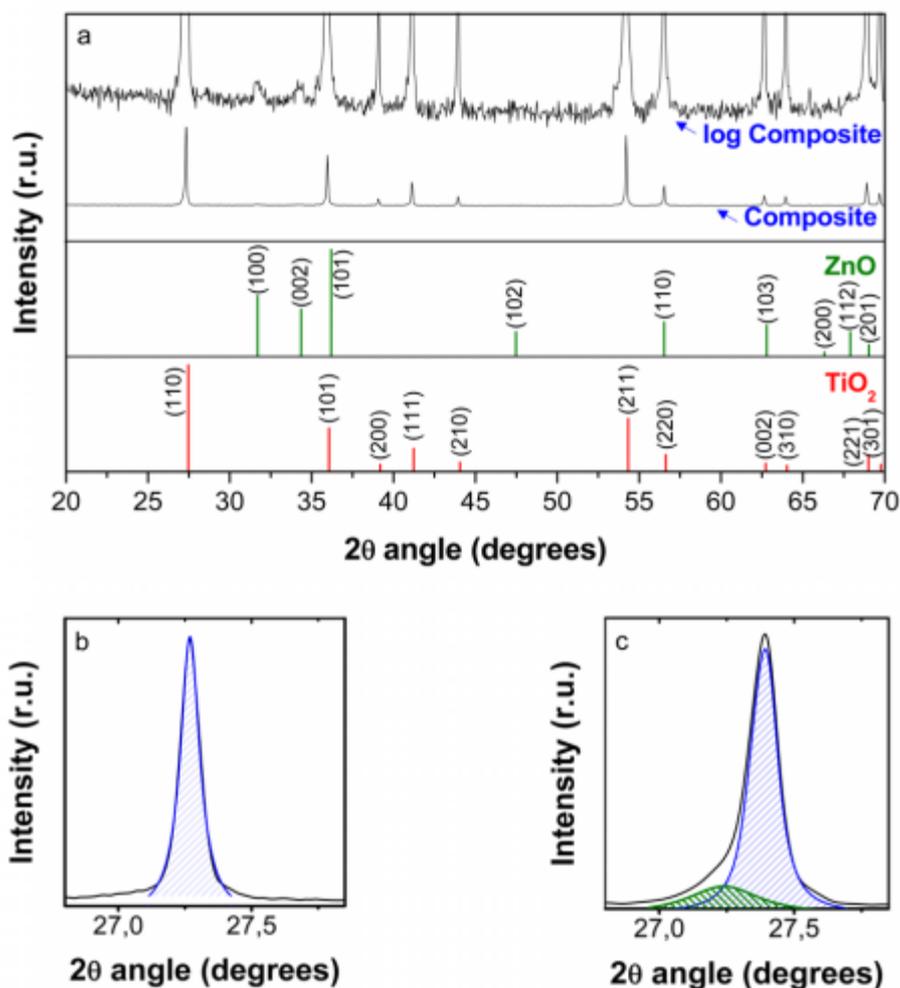
Percebemos que se encontram três processos principais que produzem perdas de massa no compósito e estão correlacionados com diferentes picos exotérmicos. Os maiores picos exotérmicos ocorrem a 167 ° C e 364 ° C, esses picos correspondem à eliminação do solvente aprisionado no gel seco e das partes orgânicas dos precursores de solgel, respectivamente. Percebemos também que existem pequenos picos exotérmicos, sinalizados como (*), esses picos denotam a decomposição térmica de diferentes espécies orgânicas. A linha de base de DTA aumenta continuamente como uma indicação do aumento na capacidade de calor do compósito devido à sua densificação. Segundo JIMÉNEZ et al., 2017 a perda de massa total da amostra é de cerca de 12% em peso e o tratamento térmico selecionado para o compósito TiO₂-ZnO e ZnO sol-gel foi de 600° C para completar a formação de ZnO.

Segundo JIMÉNEZ et al., 2017 foi utilizado a Análise de Difração de Raio X (DRX) para se determinar o comportamento cristalino das micropartículas iniciais de TiO₂ tratadas a 600 ° C, a formação de ZnO cristalino a partir da composição sol-gel após

tratamento térmico a 600^o C e a presença de O ZnO na amostra composta termicamente tratada. O resultado do DRX esta representado na Figura 39.

Segundo JIMÉNEZ et al., 2017, e como se pode notar, a principal fase cristalina observada é o TiO₂ na forma de Rutilo, enquanto que o ZnO é uma fase menor.

Figura 39 Resultados do DRX



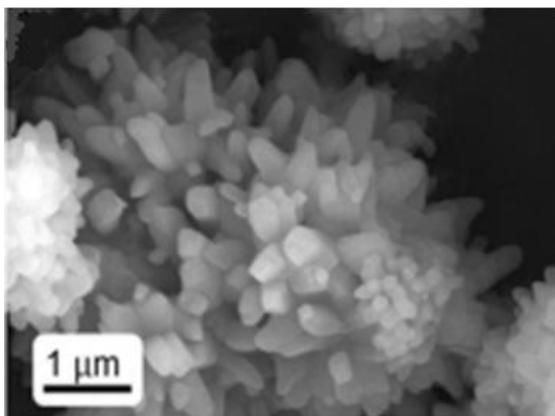
Fonte: JIMÉNEZ et al., 2017.

Segundo JIMÉNEZ et al., 2017 fez um estudo minucioso do principal pico de difração do Rutilo ($2\theta \approx 27,4^\circ$) correspondente ao plano [110]. Os picos de difração nas micropartículas de TiO₂ tratados termicamente a 600 ° C (Figura 39b) e no compósito (Figura 39c). A cristalinidade das micropartículas de TiO₂, como o Rutilo, não é afetada pelo tratamento térmico. No caso do compósito, um ombro aparece no pico de DRX [110]

no ângulo inferior de 2θ ; daí a distância entre os planos cristalográficos de difração aumenta. Além disso, após o ajuste, o FWHM do Lorentziano principal diminui devido à aparição do ombro. A partir da razão de área dos picos de difração ajustados sob $R2 = 0,999$, a quantidade de TiO_2 estruturalmente modificado corresponde a um valor próximo a $\sim 20\%$. Como foi demonstrado pelas micropartículas de TiO_2 , essas modificações na estrutura não são atribuídas ao tratamento térmico. Isso significa que o ombro representa variações na estrutura do cristal por causa da presença de ZnO .

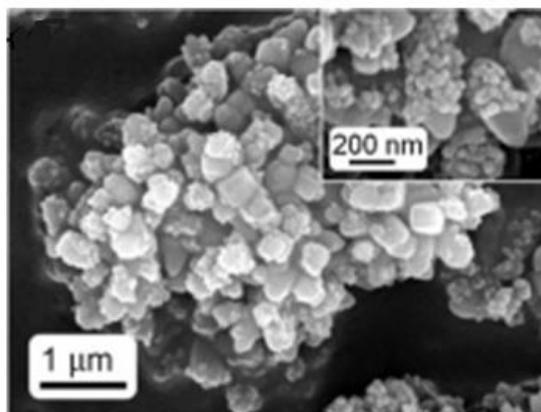
A morfologia das micropartículas de TiO_2 corresponde a aglomerados que se assemelham a uma estrutura semelhante a uma flor como esta representado na Figura 40. Segundo JIMÉNEZ et al., 2017 a superfície específica é de $2,52m^2 / g$. As partículas primárias de TiO_2 possuem uma morfologia de forma acicular tendo faces facetadas. Essas partículas primárias são irregulares na distribuição de tamanho com uma média de comprimento ca. $150nm \times 350nm$.

Figura 40 Micropartículas de TiO_2



Fonte: JIMÉNEZ et al., 2017.

Figura 41 Crescimento das partículas primárias



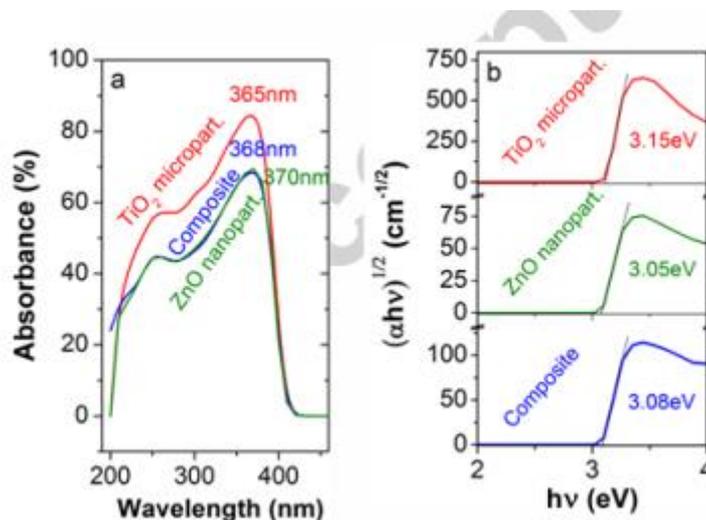
Fonte: JIMÉNEZ et al., 2017.

É observado na Figura 41 que as partículas primárias de TiO_2 , segundo JIMÉNEZ et al., 2017 crescem ca. $250nm$, e as partículas enfrentam suavemente e não são tão alongados. Esta evolução morfológica do TiO_2 com o tratamento térmico indica a ocorrência de transporte de massa nas micropartículas de TiO_2 , que está relacionado à alta reatividade do ZnO .

As curvas de absorvância das amostras mencionadas e o seu cálculo de gap do gráfico de Tauc, que é usado para determinar a banda óptica, ou lacuna de Tauc, em

semicondutores $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $(h\nu)$, como está representado na Figura 42. Segundo JIMÉNEZ et al., 2017 para o TiO₂ o gap foi calculado como uma configuração indireta permitida, onde $n = 2$, enquanto para o ZnO foi calculado como uma transição direta permitida, onde $n = 1/2$. No caso do composto, optou-se por uma transição indireta permitida devido à alta quantidade de TiO₂ na amostra e por ser apenas parcialmente coberta por agregados de nanopartículas de ZnO. Para o TiO₂ as bandas na faixa UV correspondem à transição eletrônica da banda de valência (formada pelos estados O-2p) para a banda de transição (formada pelos estados de Ti-3d). No caso do ZnO, as bandas localizadas na faixa UV são devidas à transição do último nível ocupado (banda de valência formada pelos estados O-2p) para o primeiro nível livre na banda de condução, correspondendo a Zn-4s (WANG et al., 2015). A absorvância diminui para o composto formado em comparação com as micropartículas iniciais. Este fato é atribuído à disposição hierárquica dos agregados de nanopartículas de ZnO ao longo da superfície das micropartículas de TiO₂, o que provoca um maior espalhamento da luz.

Figura 42 Gráfico do gap do Tauc Plot

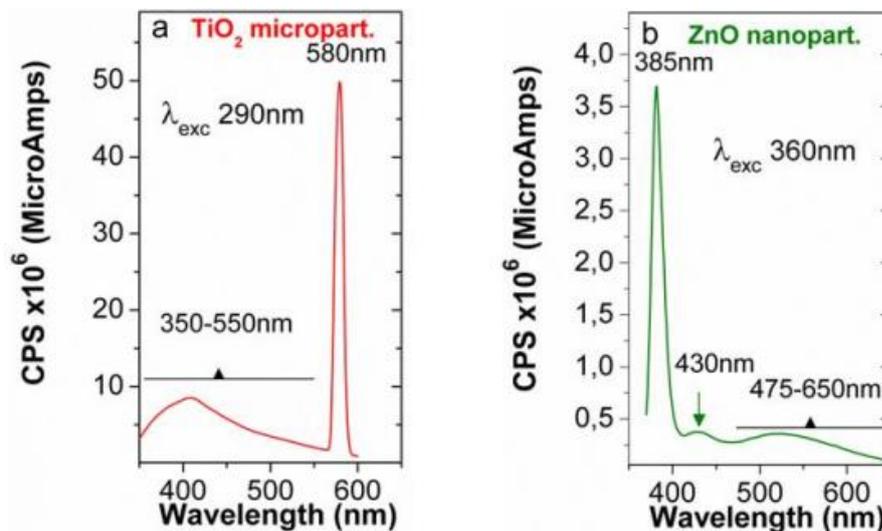


Fonte: JIMÉNEZ et al., 2017.

Segundo JIMÉNEZ et al., 2017, as micropartículas de TiO₂ apresentam um máximo de absorção a 365 nm e um intervalo de bandas de 3,15 eV; enquanto que as nanopartículas de ZnO a partir de sol-gel mostram um máximo de absorção a 370 nm e o intervalo de bandas é de 3,05 eV. O composto apresenta um máximo de absorção de 368nm e 3,08 eV como gap de bandas. A banda de gap (em comparação com as micropartículas de TiO₂) correlaciona-se com a presença de nanopartículas de ZnO nas micropartículas de TiO₂. O deslocamento das bandas está relacionado às propriedades

intrínsecas de cada material e ao tamanho das partículas. De fato, os valores para o máximo de absorbância (354nm) e para o gap (3,20 eV) de micropartículas de ZnO (REINOSA et al., 2016). Assim, ambos os efeitos, a cristalização do ZnO e o tamanho das partículas nanométricas, promovem o deslocamento da banda de absorção das micropartículas de TiO₂ no compósito. A Figura 43 retoma a emissão de fotoluminescência (PL) de micropartículas de TiO₂, nanopartículas de ZnO a partir de sol-gel e composto de TiO₂-ZnO. Apareceram três bandas para espectros de emissão de fotoluminescência de TiO₂ em ambas as micropartículas de TiO₂ (Figura 43a) e no compósito (Figura 43b), com bandas largas sobrepostas entre 350-550 nm (3,54-2,25eV) e uma banda forte a ~ 580nm (2,14 eV). As bandas sobrepostas são atribuídas à recombinação de elétrons-buracos através da banda de condução e à banda de valência (banda-gap) e às emissões de armadilhas superficiais, devido aos estados de vazios de oxigênio. A banda a~580nm vem de estados de superfície intra-gap originados de íons Ti⁴⁺ que permanecem adjacentes às vacâncias de oxigênio (KANG et al., 2014). Vagas de oxigênio são consideradas os defeitos mais comuns que atuam como centros radiativos em processos de luminescência.

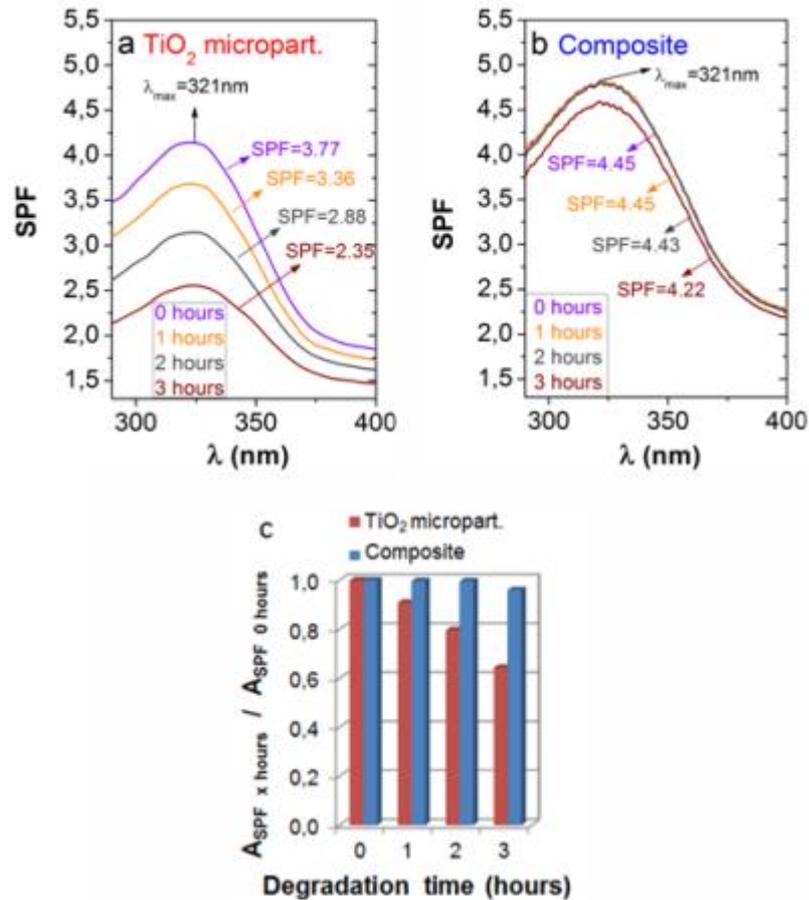
Figura 43 Representação da fotoluminescência a partir do sol-gel



Fonte: JIMÉNEZ et al., 2017.

Segundo JIMÉNEZ et al., 2017 um filtro solar com 5% em peso das micropartículas iniciais de TiO₂ foi preparado e comparado com um filtro solar com 5% do compósito. Com o objetivo de avaliar o comportamento do compósito como filtro UV, os Fatores de Proteção Solar (FPS) dos filtros solares formulados pelo método utilizado pela JIMÉNEZ et al., 2017, foram avaliados nas Figuras 44a e 44b.

Figura 44 Comparação dos filtros solares TiO₂ com o compósito



Fonte: JIMÉNEZ et al., 2017.

No caso do compósito, a presença de ZnO no tamanho das partículas nanométricas não provoca uma variação significativa de λ no valor máximo de FPS. No entanto, os agregados de nanopartículas de ZnO em micropartículas de TiO₂ melhoram o valor de FPS como consequência direta do aumento da alta dispersão. De fato, o valor SPF na Figura 44 é 3,77 para o filtro solar que foi preparado a partir de 5% em peso de micropartículas de TiO₂ enquanto o valor aumenta para 4,45 (incremento de ~ 18%) para a amostra que foi preparada adicionando 5% em peso de TiO₂ para o compósito –ZnO e TiO₂.

Os valores de FPS ao longo do tempo de exposição à radiação UV mostram a fotoestabilidade do filtro solar. A fotoestabilidade é maior para o protetor solar composto de TiO₂-ZnO que no caso do protetor solar que foi preparado a partir de micropartículas de TiO₂. No caso do compósito, o valor SPF dificilmente varia após 3 horas de exposição solar da amostra (SPF = 4,22, o que significa uma diminuição de ~ 5%) enquanto que no caso de micropartículas de TiO₂ (tratadas sob condições similares) o FPS valor diminuiu até 2,35. Isso significa que a eficácia da proteção de micropartículas de TiO₂ como filtro UV diminui ~ 38% após 3 horas sob luz solar. A relação correspondente às áreas sob as curvas FPS antes e depois de 3 horas de sol a exposição foi calculada na Figura 44c. Protetor solar composto de TiO₂-ZnO apresenta um valor de FPS quase constante com a exposição ao sol, enquanto filtro solar de micropartículas de TiO₂ diminui o valor de SPF na porcentagem anteriormente indicada.

Portanto, é demonstrado que as nanopartículas de ZnO ancoradas mantêm a proteção UV das micropartículas de TiO₂ no filtro solar. Neste caso, o ZnO ajuda a aumentar o valor do FPS e melhora o comportamento do filtro solar em relação à fotoestabilidade.

3. Materiais e métodos

A seleção de artigos foi realizada por meio de uma busca eletrônica nas bases de dados ScienceDirect, Google Acadêmico e LILACS, utilizando como palavras chaves: óxido de zinco (Zinc oxide), aplicações do ZnO (applications of ZnO), termistores de ZnO (ZnO thermistors), varistores de ZnO (ZnO varistors), para-raios de ZnO (ZnO lightning arresters), ZnO para proteção UV (ZnO for UV protection), ZnO na utilização de células solares (ZnO in the use of solar cells). Foram considerados elegíveis os artigos publicados e disponíveis online, nos idiomas português, espanhol e inglês, e que tivessem relação direta ou indireta com esse trabalho.

4. Caracterizações do ZnO

Para termos uma visão geral das propriedades e características do ZnO, buscamos na literatura ensaios realizados que forneçam como resposta a estrutura atômica,

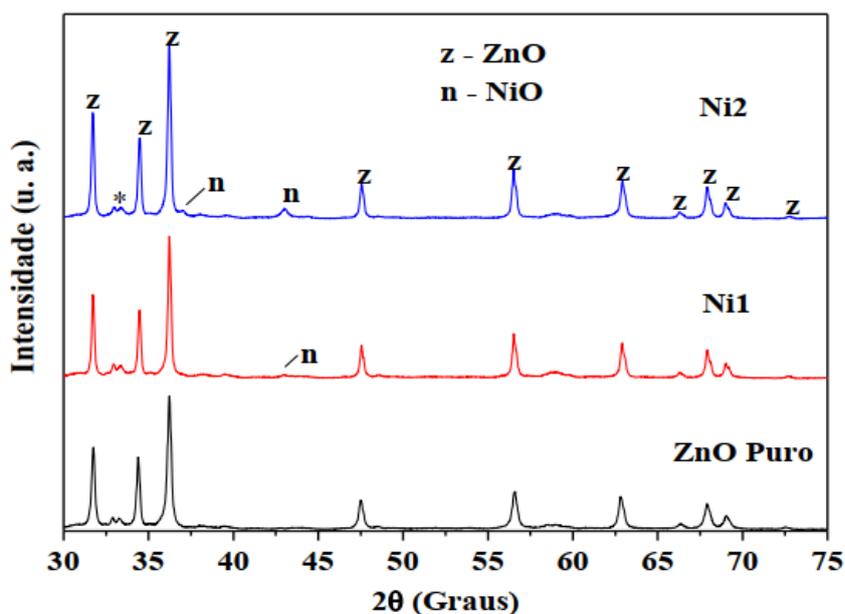
estrutura molecular, o momento magnético e a interação entre os diferentes tipos de radiação, para o ZnO em sua forma pura e com adição de outro material.

A Difração de Raio X (DRX) é um fenômeno no qual, em virtude do espaçamento uniforme dos átomos de um cristal, causam um padrão de interferência das ondas presentes em um feixe incidente de raios X. Essa é uma técnica utilizada para representar a estrutura atômica e molecular de um cristal (BLEICHER et al., 2000). A técnica usada para estudar o comportamento magnético de um sistema e obtendo, com isso, sua curva de histerese é a (VSM) Magnetometria de Amostra Vibrante (MORAIS 2018). Enquanto para demonstrar o comportamento de absorção e determinação da banda de gap, é utilizada a técnica de Espectroscopia Uv-Vis (MORAIS 2018).

Segundo MORAIS (2018), fez uma caracterização do ZnO dopado com Ni para a produção de Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD), com isso utilizou-se de duas amostras dopadas com concentrações diferentes de Ni (0,08 e 0,15 mol) que foram denominadas Ni1 e Ni2, respectivamente. Com isso foram feitas análises de DRX, VSM e Espectroscopia Uv-Vis.

Segundo MORAIS (2018) a Figura 45 representa os difratogramas dos sistemas ZnO dopado com Ni1 e Ni2 e do ZnO puro.

Figura 45 Difratogramas dos Sistemas Ni1, Ni2 e ZnO Puro



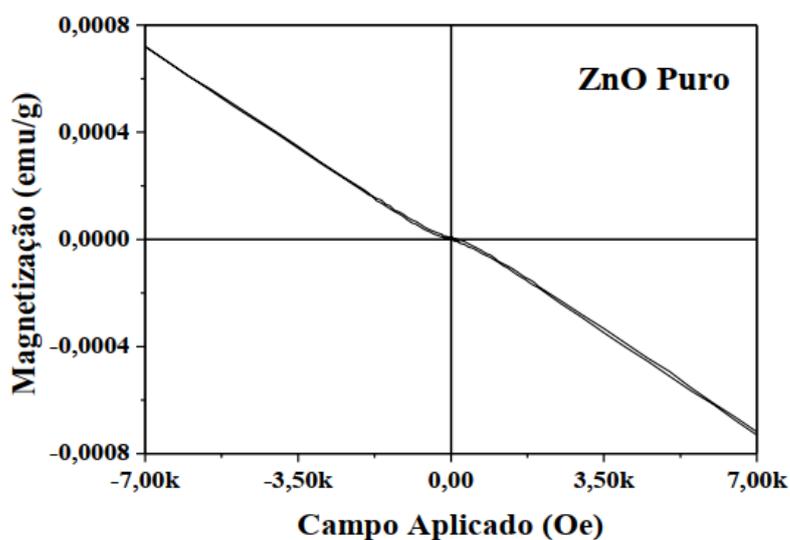
Fonte: MORAIS 2018

Percebe-se que na Figura 45 é mantida a estrutura Wurtzita original do ZnO em todos os sistemas realizados.

Evidencia, também pelo DRX da Figura 45, que existe a formação de uma segunda fase de óxido de níquel, indicada por n que está apresentado tanto no sistema Ni1 quanto no sistema Ni2. Pode-se explicar a formação da fase n através das energias de ligações $Ni^{2+} - O^{2-}$ e $Zn^{2+} - O^{2-}$. Uma vez que a ligação níquel-oxigênio é mais forte do que a ligação zinco-oxigênio, o que significa que é exigida mais energia para o níquel entrar na rede estando na mesma posição que normalmente estaria o zinco (MORAIS 2018; ZHAO et al., 2012). Isso mostra que a energia produzida na decomposição dos precursores não é suficiente para diluir totalmente o níquel na rede cristalina, mesmo a reação sendo estequiométrica. A preferência dos sítios octaédricos dos íons Ni, ou seja a posição que eles ocupam na rede cristalina, também afeta de forma negativa a solubilidade do níquel na matriz de ZnO. Uma vez que a posição dos íons Zn na Wurtzita é tetraédrica, logo se espera que os íons Ni possuam baixa solubilidade na rede (MORAIS 2018).

Segundo MORAIS 2018 o comportamento característico de um material diamagnético, que se magnetiza no sentido oposto ao campo aplicado, está representado na curva de histerese para o ZnO puro na Figura 46.

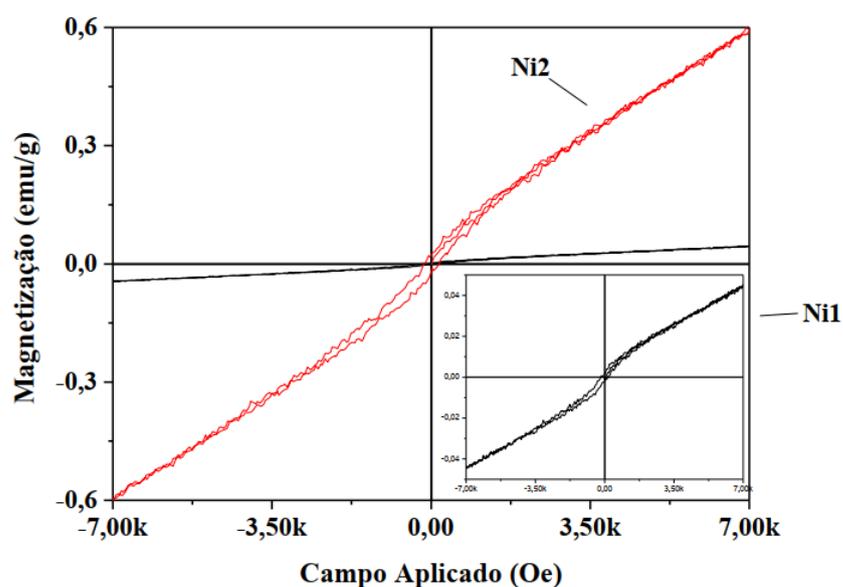
Figura 46 Curva de Histerese Diamagnética do ZnO Puro



Fonte: MORAIS 2018

Em contrapartida é representado as curvas de histerese dos sistemas Ni1 e Ni2 na Figura 47, onde é evidenciado a que a dopagem reduziu o comportamento ferromagnético.

Figura 47 Curvas de Histerese Ferromagnéticas dos Sistemas Ni1 e Ni2



Fonte: MORAIS 2018

Segundo MORAIS (2018) a presença do Ni1 e Ni2 apresentam valores de Magnetização Remanescente (M_r) igual a 0,155 e 0,182 emu/g, respectivamente. A presença da segunda fase NiO possui características antiferromagnéticas e por isso é dada como prejudicial ao sistema, o que faz gerar um antagonismo com o ferromagnetismo introduzido (RINALDI-MENDES et al., 2014; MORAIS 2018).

Outro fator que pode ter uma consequência negativa nas magnetizações do sistema é o aumento da quantidade de níquel na composição. Uma vez que a queda da magnetização esta ligada a distancia entre íons Ni^{2+} vizinhos, ou seja, quando o níquel é introduzido na composição, sendo isso em pequenas quantidades, a distância entre íons Ni é grande, o que ira resultar em uma fraca interação ferromagnética entre eles. No entanto a medida que a concentração de níquel é aumentada, a distancia entre os íons tem a tendência de diminuir, de modo que a interação ferromagnética se torna mais forte, até atingir o máximo na maior magnetização. Com o aumento da concentração de níquel, e

uma consequente aproximação dos íons, a interação ferromagnética passa a ser antiferromagnética (HOU et al., 2010; MORAIS 2018).

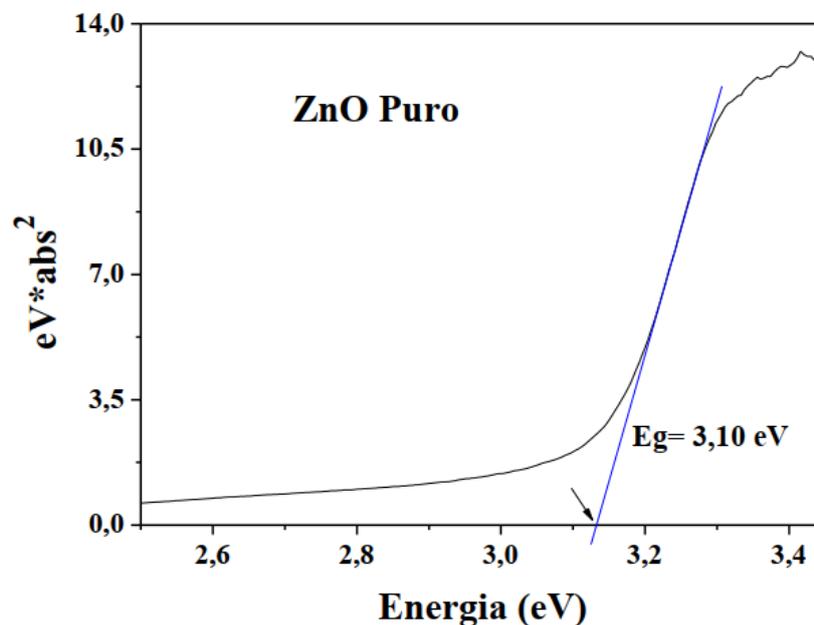
Segundo MORAIS (2018) a determinação da banda de gap para o ZnO puro é obtido pelo método de Tauc (TAUC, 1968) dado pela Eq. (2).

$$(h\nu \cdot \text{abs})^n = A (h\nu - E_g) \quad (2)$$

Onde o $h\nu$ é considerada como a energia dos comprimentos de onda, dada em elétrons-volt (eV), abs é o valor de absorbância, E_g é o valor da banda de gap que deseja determinar, enquanto que A é um parâmetro de proporcionalidade. É determinado o valor do índice n pelo tipo de transição eletrônica dos elétrons no material, onde o valor é iguala 2 para transições diretas (MORAIS 2018).

Segundo MORAIS (2018) os valores obtidos para a banda de gap é de 3,10 eV, o que se assemelham com os valores obtidos em outro casos encontrados na literatura para o ZnO, como esta representado na Figura 48.

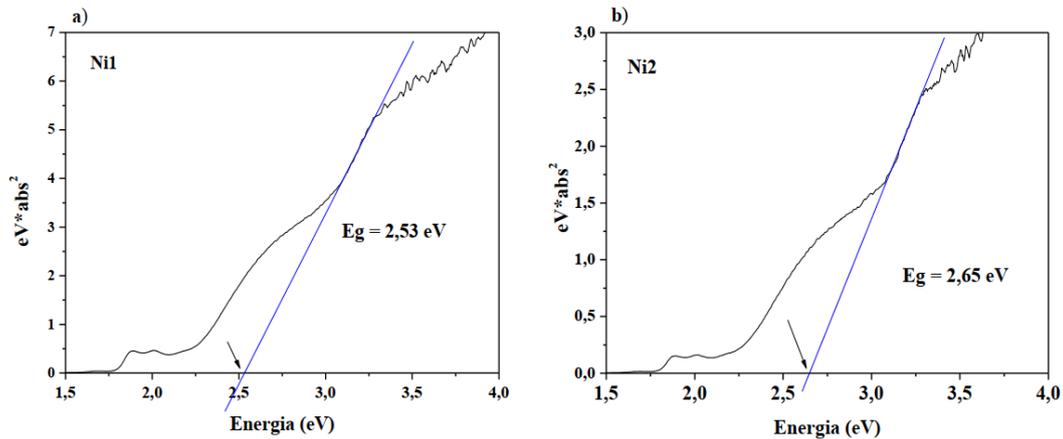
Figura 48 Band Gap do ZnO Puro Obtido pelo Método de Tauc



Fonte: MORAIS 2018

Com a dopagem do ZnO com o Ni ocorre uma diminuição do gap, tanto para o sistema Ni1 como pra o sistema Ni2, como esta representado na Figura 49a e 49b.

Figura 49 Band Gap dos Sistemas Ni1 (a) e Ni2 (b) pelo Método de Tauc



Fonte: MORAIS 2018

A diminuição do gap, devido a adição níquel no sistema, é chamada de desvio para o vermelho ou redshift, onde a causa desse desvio pode ser atribuída a interação de troca entre os elétrons e íons Ni²⁺ com elétrons de valência da estrutura (ELILARASSI et al., 2010; DEKA et al., 2005; MORAIS 2018). No entanto, mesmo com a diminuição do gap, os sistemas ainda permanecem na faixa de um semicondutor.

5. Competências e Habilidades das Disciplinas Utilizadas

No decorrer desse trabalho foi indispensável à utilização dos conhecimentos adquiridos em algumas disciplinas vista durante a graduação, como Propriedades Físicas dos Materiais, Tecnologia de Vidros, Caracterização Microestrutural dos Materiais e Materiais Particulados.

6. Conclusões

Percebemos por meio dos estudos demonstrados por esse trabalho que é possível a utilização de ZnO para aplicação de placas fotovoltaicas através da obtenção de filmes finos preparados por spin coating. Percebemos também uma possível aplicação do ZnO em placas fotovoltaicas através da produção de filmes finos por eletrodeposição, tendo os devidos cuidados com a atmosfera que a célula eletrolítica estará submetida, a

temperatura do eletrólito e o preparo e limpeza da amostra, uma vez que a alteração de qualquer um desses parâmetros pode influenciar no desempenho do filme inviabilizando o seu uso.

É possível a utilização de Óxido de Zinco na aplicação de varistores, uma vez que seguidos os parâmetros adequados para a preparação dos pós, no qual o varistor de ZnO será produzido, quanto a temperatura de sinterização, a forma de prensagem do pó e a quantidade de cada elemento utilizando, sendo a maior quantidade de ZnO, devido as suas propriedades indispensáveis para tal uso.

A utilização de ZnO na aplicação de Termistores é possível, uma vez que foi observado em experimento que com a adição de quantidades controladas de Zinco juntamente com óxidos e mais outros elementos, temos um resultado de uma microestrutura menos porosa, com pequenos grãos e área de superfície desenvolvida e uma baixa resistividade, o que confirma a aplicação do uso como termistor.

A utilização do ZnO em para-raios é uma aplicação fundamental para a proteção de equipamentos eletrônicos, uma vez que as características do ZnO possibilitam a redução considerável das sobretensões nas redes que iriam ocasionar um dano material ou ate mesmo a vida de pessoas.

Concluimos que o ZnO também possui aplicações em Proteção UV, uma vez que foi observado que com adição do ZnO ao TiO ouve um significativo aumento do Fator de Proteção Solar, o que condiz com a literatura.

Referências

Anderson Stojan Costa; Universidade Federal de Alfenas, **Obtenção de filmes de Finos do Sistema ZnO:Co Depositados em Substratos de Vidro e Safira via Spin Coating**, 2014.

Amalnerkar, S. Rane, S. Gosavi, D. Jagtap., **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** 2. 2010.

Bernasconi, J; Strassler, S B. Knecht, H. P. Klein, and A. Menth, **Solid State Commun.**, 21, 867 ;1977.

Bogdan, J.; A. Jackowska-Tracz, J. Zarzyńska, J. **Plawińska-Czarnak, Chances and limitations of nanosized titanium dioxide practical application in view of its physicochemical properties**, Nanoscale Res 2015.

Bleicher L. Marcos J, Sasaki; **Introdução à Difração de Raios-X em cristais**. 2000.

Castleberry, D. E. IEEE Trans. **Electron Devices**, ED-26, R1123 (1978); D. E. Castleberry and L. M. Levinson, SID International Symposium Paper 18.5; 1980.

Clarke, D. J. Appl Phys., **ZnO thermistors** 1978.

COSSIO, M. L. T.; GIESEN, L. F.; ARAYA, G.; PÉREZ-COTAPOS, M.L. S.; VERGARA, R. L.; MANCA, M.; HÉRITIER, F. **Modern Techniques for Nano and Microreactors/reactions**. v. 229, 2010.

DEKA, S.; JOY, P. A. Direct observation of Ni metal impurities in lightly doped ferromagnetic polycrystalline (ZnNi)O. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 26, p. 6507–6510, 2005.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica**. 9, Rio de Janeiro: Ed. Campus, p. 563 a 599, 1994.

ELILARASSI, R.; CHANDRASEKARAN, G. Structural, optical and magnetic properties of nanoparticles of ZnO:Ni - DMS prepared by sol-gel method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, n. 2–3, p. 450–455, 2010.

EPIA- EUROPEAN PHOTOVOLTAIC INDUSTRY ASSOCIATION. Photovoltaic energy electricity from the sun, 2010. Disponível em: http://www.interactions.airliquide.com/bin/g1bslab8/EPIA_Photovoltaic_energy.pdf, acessado em: 30/12/2019.

Fang, D L Z.H. Zheng, C.S. Chen, A.J.A. Winnubst, **Journal of Electroceramics** 2. 2009.

Fernandez. F e R.Diaz, **Metal Oxide Surge Arrester Model for Fast Transient Simulations**, in Proc. 2001 International Conference on Power System Transients.

FILHO, João Mamede. **Manual de Equipamentos Elétricos**. 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

Gao, J F. D.L. Fang, Z.B. Wang, P.H. Yang, C.S. **Chen, Sensors and Actuators**. A 13 2007.

George R. S. Lira, Luiz A. M. M. Nobrega, Luana V. Gomes, Edson G. da Costa, Marcelo J. A. Maia. **Avaliação do Desempenho de Modelos de Pararaios a ZnO Frente a Descargas Atmosféricas**. 2012.

GINLEY, D. S. (ed). **Handbook of Transparent Conductors**. Springer, 2010

- GONTIJO, G. T. Photoprotection. *Surgical & Cosmetic Dermatology*, v. 1, n. 4, p.186–191, 2009.
- Guillemet-Fritsch, J. Salmi, J. Sarrias, A. Rousset, S. Schuurman, A. Lanoo, **Materials Research Bulletin** 3. 2004.
- Guillemet-Fritsch, S. J.L. Badour, C. Chanel, F. Bouree, A. Rousset, **Solid State Ionics**. 13. 2000.
- HEXSEL, C. L., BANGERT, S. D., HEBERT, A. A., & LIM, H. W. Current sunscreen issues: 2007 **Food and Drug Administration sunscreen labelling recommendations and combination sunscreen/insect repellent products**. *Journal of the American Academy of Dermatology*, v. 59, n. 2, p. 316–323, 2008.
- HOU, D. L. et al. Room temperature ferromagnetism in Ni-doped ZnO films. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 1, p. 124–128, 2010.
- Inada, M *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17** [1] 1–10 1978
- Jassby, D.; Farner Budarz, J.; M. Wiesner, **Impact of aggregate size and structure on the photocatalytic properties of TiO₂ and ZnO nanoparticles**, *Environ. Sci. Technol*, n 46, 2012.
- Jadhav, N. V. Puri, **Journal of Alloys and Compounds** 5. 2010.
- Jadhav,R.N. S.N. Mathad, V. Puri, **Ceramics International** 3. 2012.
- Jagtap, S. S. Rane, S. Gosavi, D. Amalnerkar, **Microelectronic Engineering**, 8. 2010.
- Jiménez, J. R, Carmen M. ÁDocio, Víctor Z. R, José F. L; *Ceramics International* ; **Hierarchical nano ZnO-micro TiO₂ composites: high UV protection yield lowering photodegradation in sunscreens**; 2017.
- JUNIOR, Luiz Cera Zanetta. **Transitórios eletromagnéticos em sistemas de potência**. EUSP, 2003.
- Lira-Hernandez, F. Sanchez de-Jesus, C.A. Cortes-Escobedo, A.M. Bolarin-Miro, **Journal of the American Ceramic Society** 9. 2010.
- Kang, S. K. Shin, K. Prabakar, C. Lee, **Optical and electrical properties of ZnO doped with nitrogen**, *Phys. Status Solidi*. 241 2004
- KANGO, S.; KALIA, S.; CELLI, A.; NJUGUNA, J.; HABIBI, Y.; KUMAR, R. **Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review**. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 8, p. 1232–1261, 2013.
- KING, P.D.C; VEAL, T.D. **Conductivity in transparent oxide semiconductors**. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 23, 2011.

Kwiatkowski, M; Bezverkhyy, I; M. Skompska, **ZnO nanorods covered with TiO₂ layer: simple sol-gel preparation, optical, photocatalytic and photoelectrochemical properties**, J. Mater. Chem. A. 3 2015.

LADJ, R.; BITAR, A.; EISSA, M. M.; FESSI, H.; MUGNIER, Y.; LE DANTEC, R.; ELAISSARI, A. **Polymer encapsulation of inorganic nanoparticles for biomedical applications**. International Journal of Pharmaceutics, v. 458, n. 1, p. 230–41, 2013.

Luo, W. H.M. Yao, P.H. Yang, C.S. Chen, **Journal of the American Ceramic Society**.2 2009.

Macklen, E.D. Thermistors, **Electrochemical Publications Ltd.**, Scotland, 2002.

Malavasi, L. Ghigna, P G. Chiodelli, G. Maggi, G. Flor, **Journal of Solid State**.

Matsuoka, M. Jpn. **J. Appl. Phys.**, 10; 1971.

Manikandan, A J. Judith Vijaya, L. John Kennedy, M. Bououdina, **Structural, optical and magnetic properties of Zn_{1-x}Cu_xFe₂O₄ nanoparticles prepared by microwave combustion method**, J. Mol. Struct. 10. 2013.

Mayrinck, C.; Raphael, E; Ferrari, J. L; Schiavon, M. A. Rev. Virtual Quim. Síntese, **Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado**, 2014.

MEYERS, T.; TAGUCHI M.; SAKATA H.; MARUYAMA, E. Development status of highefficiency HIT solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, Issue 1, P. 18–21, 2008.

MORAES, R. S. **Deposição de filmes finos de óxinitreto de titânio para aplicação em células solares**. 2011. 88 (Mestrado). Engenharia Aeronáutica e Mecânica na área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP.

Morais, Arthur, Universidade Federal da Paraíba. **Desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos à base de ZnO dopado com Ni obtidos por reação de combustão como materiais de Spintrônica**. 2018.

NOGUEIRA, A, L. B. JUSTI, G. ROZZA; J. da SILVA e L. A. D. KOSLOWSKI; Universidade Estadual de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária; **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO PARA APLICAÇÃO COMO AGENTE ANTIBACTERIANO**. 2016.

NUNES, M. **Obtenção de ZnO nanoestruturado e caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica**. 2010. 71 (Mestrado). Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, RS.

OSTERWALDER, U.; HERZOG, B. **Sun protection factors: World wide confusion**. British Journal of Dermatology, v.161, n. 3., p. 13–24, 2009.

PEDROSA, Rodrigo de Oliveira. **Estudo da absorção de energia de para-raios de ZnO instalados e linhas de transmissão de 138 KV**. Belo Horizonte, mar. 2013.

Pinto Marcelo Andrión. **Estudo de Para-Raios ZnO e sua Aplicação em Linhas de Transmissão**. Belo Horizonte Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2015.

PRADO, D. A. **Fabricação e caracterização de um célula solar à partir do polímero poli (n-vinilcabazol) PVK dopado com perclorato de lítio**. 2008. 74 (Mestrado). Escola Politécnica de Engenharia Elétrica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

QUEIRÓZ, E. L. **Propriedades elétricas de dispositivos emissores de luz utilizando óxido de zinco como eletrodo transparente**. 2004. 84. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

Reinosa, J.J. P. Leret, C.M. Álvarez-Docio, A. Del Campo, J.F. Fernández, **Enhancement of UV absorption behavior in ZnO-TiO₂ composites**, Bol. La Soc. Esp. Ceram. Y Vidr. 55. 2016.

RUSKE, F., SITTINGER, V., WERNER, W., SZYSZKA, B., OSTEN, V., K. U., DIETRICH, K., RIX, R., **Hydrogen doping of DC sputtered ZnO:Al films from movable target material**. *Surface & coating technology*, v. 200, p.236-240, 2005.

SABINO, M. **Desenvolvimento de filmes finos de óxidos condutores e transparentes de ZnO para aplicação em células solares**. 2007. 142 (Mestrado). Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG.

SALGADO, C; GALANTE, MC; LEONARDI, GR. **Filtros solares: Mecanismos de ação e metodologias em preparações magistrais**. *International Journal of Pharmaceutical Compounding*, v.6, n.4, p.224-236, 2004.

SEVERINO. P.; SANTANA.A. M. H; PINHO. C. S; SOUTO. B. E. **Biodegradable Synthetic Polymers: Raw-Materials and Production Methods of Microparticles for Drug Delivery and Controlled Release**. *Polymers*, vol. 21, nº 4, p. 286-292, 2011.

Silva, L.J.V. **Produção e caracterização de filmes de ZnO**. Dissertação de mestrado, 2010, 58f. Dissertação-UFSM, Rio Grande do Sul 2010.

Sun, X H. Zhang, Y. Liu, J. Guo, Z. Li, **Characterization of new negative temperature coefficient thermistors based on Zn–Ni–O system**, J. Adv. Ceram 5. 2016.

SVOBODOVA, A.; WALTEROVA, D.; VOSTALOVA, J. **Ultraviolet light induced alteration to the skin**. *Biomedical Papers of the Medical Faculty of the University Palacký, Olomouc, Czechoslovakia*, v.150, n.1, p. 25–38, 2006.

Varghese, J.M A. Seema, K.R. Dayas, **Microstructural, electrical and reliability aspects of chromium doped Ni–Mn–Fe–O NTC thermistor materials**, Mater.Sci.Eng. B14. 2008.

Varghese, M. J. A. Seema, K.R. **Ferroelectric Nanoparticles, Wires and Tubes: Synthesis, Characterisation and Applications** Dayas, Journal of Electroceramics 22. 2009.

Wang, J. Zhang, **Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches** Materials Science and Engineering 2011.

Wang, W; Tang, L. Zhang, **Crystalline Size Effects on Texture Coefficient,Electrical and Optical Properties of Sputter-deposited Ga-doped ZnO Thin Films**, J. Mater. Sci. Technol. 31, 2015.

Wang, R; Tan, H; Z. Zhao, G. Zhang, L. Song, W. Dong, Z. Sun, **Stable ZnO@TiO₂ core/shell nanorod arrays with exposed high energy facets for self-cleaning coatings with anti-reflective properties**, J. Mater. Chem. A. 2, 2014.

Wong, J. Appl, J Phys., **Mechanisms of transition-metal gettering in silicon** 59 1975

Xiao, F.; **Construction of highly ordered ZnO-TiO₂ nanotube arrays (ZnO/TNTs) heterostructure for photocatalytic application**, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012.

Yuan, S; Mu, J. R. Mao, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang, **All-nanoparticle self assembly ZnO/TiO₂ heterojunction thin films with remarkably enhanced photoelectrochemical activity**, ACS Appl. Mater. Interfaces, n 6; 2014.

Yue, Z X. Qi, X. Wang, J. Zhou, Z. Gui, L. Li, **Journal of Materials Science Letters** 2 2002.

Zhao, C B. Wang, P. Yang, L. Winnubst, C. Chen, **Structure and physical properties of nickel manganite NiMn₂O₄ obtained from nickel permanganate precursor** Journal of the European Ceramic 8. 2008.

Zhao, C. Y. Zhao, Journal of Materials Science: **Materials in Electronics** 2. 2012. Zhang, D.L **Nanocrystalline Hydroxyapatite/Si Coating by Mechanical Alloying Technique** Progress in Materials Science 4. 2004.

Zhang, H. Chang, A, C. Peng., **Junctionless Silicon-based Device for CO₂ and N₂O Gas Detection at Room Temperature**. Microelectronic Engineering 8 2011.