

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
(PPGEM)

**INFLUÊNCIA DA RAZÃO COMBUSTÍVEL-OXIDANTE NAS  
CARACTERÍSTICAS DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS  
SINTETIZADOS POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO**

por

Juliano Cantarelli Toniolo

MSc. Engenheiro de Materiais

Tese para a obtenção do título de

Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
(PPGEM)

**INFLUÊNCIA DA RAZÃO COMBUSTÍVEL-OXIDANTE NAS  
CARACTERÍSTICAS DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS  
SINTETIZADOS POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO**

por

Juliano Cantarelli Toniolo

MSc. Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2009

Esse trabalho foi julgado adequado como qualificação para tese de doutorado em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Ruth H.G.A. Kiminami

Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Profa. Dra. Vânia Caldas Sousa

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Dedico a meus pais, Valdir de Melo Toniolo e  
Carmen Maria Cantarelli Toniolo, por estarem ao meu lado  
em todos os momentos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos P. Bergmann pelo incentivo e orientação deste trabalho.

Aos MSc. Antonio S. Takimi e Dr. Márcio D. Lima pelas suas contribuições neste trabalho, pelo incentivo à pesquisa na área de nanomateriais e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Altair S. Pereira pelos seus esclarecimentos da técnica de difração de raios X.

Ao Prof. Dr. João Marcos Hohemberger pelo suporte científico e formatação dessa tese.

Ao Prof. Dr. Paulo Fichtner pelos seus esclarecimentos ligados à técnica de MET.

À MSc. Mônica J. Andrade pelas análises de MET e pela sua amizade.

Aos MSc. Álvaro Niedersberg e MSc. André Zimmer pelas discussões, apoio nos momentos difíceis e pela amizade.

Ao MSc. Renato Bonadiman e bolsistas Luciana J. Stein, Rafael Sonaglio e Frederico Wallauer os quais ajudaram de modo decisivo para que esse trabalho se tornasse uma realidade.

Aos demais componentes do LACER que não foram citados.

À minha noiva Taciana pelo amor, carinho e dedicação.

Aos grandes amigos: Carioca (Rafael), Thomas, Aline, Hugo, Rodrigo, Magrão (Marcelo), Rafael d' Oliveira, Macaco (Alexandre) e Luciano (*in memorium*).

A toda minha família, especialmente meus pais, Valdir e Carmen, meu irmão Vinícius e minha Dinda (Scheila), pelo apoio em todos os momentos, pelo estímulo, compreensão e carinho.

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>V</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>XV</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XVIII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XIX</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
<b>3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA</b> .....	<b>4</b>
<b>4. ESTRUTURA DA TESE</b> .....	<b>5</b>
<b>5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>7</b>
5.1. NANOMATERIAIS .....	7
5.2. SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO .....	9
5.2.1. <i>Parâmetros de Combustão</i> .....	11
5.2.1.1. Tipos de Chama.....	11
5.2.1.2. Temperaturas Características.....	13
5.2.1.3. Geração de Gases .....	15
5.2.1.4. Atmosfera.....	15
5.2.1.5. Razão combustível-oxidante.....	16
5.2.1.6. Composição química dos precursores químicos.....	16
5.2.1.6.1. Combustíveis.....	18
5.2.1.6.2. Oxidantes .....	19
5.2.1.7. Outros parâmetros que influenciam o processo de combustão .....	20
5.2.2. <i>Síntese de Alumina Nanocristalina por Combustão em Solução</i> .....	20
5.2.3. <i>Síntese de Óxido de Níquel Nanocristalino por Combustão em Solução</i> .....	21
5.2.4. <i>Síntese de Crômia Nanocristalina por Combustão em Solução</i> .....	21
5.2.5. <i>Síntese de Óxidos de Ferro Nanocristalinos por Combustão em Solução</i> .....	22
5.2.6. <i>Síntese de Óxidos de Cobalto Nanocristalinos por Combustão em Solução</i> .....	22
5.2.7. <i>Determinação do Tamanho de Cristalito e Deformação de Rede por Difração de Raios X (DRX)</i> ..	23
5.2.7.1. Método Williamson-Hall.....	24
5.2.7.2. Método <i>Single-Line</i> .....	26
<b>6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>28</b>
6.1. MATERIAIS .....	30
6.2. MÉTODOS .....	31

6.2.1. Obtenção de Pós por Síntese por Combustão em Solução.....	31
6.2.2. Caracterização dos Pós Obtidos.....	32
6.2.2.1. Fases e Tamanho de Cristalito por Difração de Raios X.....	32
6.2.2.2. Morfologia, Tamanho de Partícula e Cristalito por Microscopia Eletrônica.....	35
6.2.2.3. Temperatura por Pirometria Ótica.....	35
6.2.2.4. Área Superficial Específica e Diâmetro das Partículas por BET.....	35
6.2.2.5. Análises Termogravimétricas e Termodiferencial.....	36
6.2.2.6. Magnetometria Vibracional (VSM).....	36
6.2.2.7. Espectroscopia de fotoeltron de raios X.....	37
6.2.2.8. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	38
<b>7. CÁLCULO TERMODINÂMICO.....</b>	<b>39</b>
<b>8. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>53</b>
8.1. ÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	53
8.1.1. Características Termodinâmicas.....	53
8.1.2. Formação de Fases.....	56
8.1.3. Área Superficial Específica.....	61
8.1.4. Tamanho de Cristalito.....	62
8.1.5. Morfologia.....	65
8.2. ÓXIDO DE NÍQUEL.....	67
8.2.1. Características Termodinâmicas.....	67
8.2.2. Formação de Fases.....	68
8.2.3. Área Superficial Específica.....	71
8.2.4. Tamanho de Cristalito.....	72
8.2.5. Morfologia.....	73
8.3. ÓXIDO DE CROMO.....	75
8.3.1. Características Termodinâmicas.....	75
8.3.2. Formação de Fases.....	76
8.3.3. Área Superficial Específica.....	78
8.3.4. Tamanho de Cristalito Medido por DRX.....	79
8.3.5. Morfologia e Tamanho de Cristalito Medido por MET.....	82
8.4. ÓXIDO DE FERRO.....	83
8.4.1. Características Termodinâmicas.....	83
8.4.2. Formação de Fases.....	84
8.4.3. Área Superficial Específica.....	87
8.4.4. Tamanho de Cristalito e Magnetismo.....	88
8.4.5. Morfologia.....	92
8.5. ÓXIDO DE COBALTO.....	93
8.5.1. Características Termodinâmicas.....	93
8.5.2. Formação de Fases.....	94
8.5.3. Área Superficial Específica.....	95

8.5.4. <i>Tamanho de Cristalito</i> .....	97
8.5.5. <i>Morfologia</i> .....	98
8.6. RENDIMENTO .....	99
<b>9. INFLUÊNCIA DA RAZÃO COMBUSTÍVEL-OXIDANTE .....</b>	<b>101</b>
9.1. FORMAÇÃO DE FASES .....	101
9.1.1. <i>Questão termodinâmica</i> .....	101
9.1.2. <i>Questão cinética</i> .....	103
9.2. MORFOLOGIA E TAMANHO DE CRISTALITO E AGLOMERADOS .....	105
<b>10. CONCLUSÕES .....</b>	<b>111</b>
<b>11. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>114</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>116</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>132</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1. - Diagrama esquemático da abordagem nesta tese para estudo da influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanestruturados obtidos por SCS.....	5
Figura 5.1 - Representação esquemática da temperatura $T$ , zona de reação $\delta$ , grau de conversão $\eta$ , taxa de geração de calor $\phi$ , em uma onda de combustão ideal (a) e (b) na presença da pós-queima.....	14
Figura 5.2 - Fórmula estrutural da glicina: forma neutra e na forma zwitteriônica.....	19
Figura 5.3 - Método de Rachinger. À esquerda, tem-se o pico experimental e, à direita, as contribuições de $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ separadamente. A contribuição $K\alpha_2$ é removida do perfil observado.....	27
Figura 6.1 - Fluxograma de obtenção de óxidos cerâmicos a partir de síntese por combustão em solução em água.....	28
Figura 6.2 - Aparato utilizado na síntese por combustão em solução.....	31
Figura 6.3 - Difrátograma da amostra de $Al_2O_3-\alpha$ (razão combustível-oxidante 0,37).....	32
Figura 7.1 - ATD e ATG simultâneos de nitrato de alumínio.....	44
Figura 7.2 - Variação da entalpia em função da razão molar glicina-nitrato.....	45
Figura 7.3 - Variação da temperatura de chama adiabática calculada em função da razão molar glicina-nitrato.....	45
Figura 8.1 - Difrações de raios X de pó de $Al_2O_3$ , obtido por SCS com uma razão combustível-oxidante (glicina-nitrato) de 0,37.....	55
Figura 8.2 - ATD e ATG simultâneas de pó de $Al_2O_3$ , obtido por SCS com uma razão combustível-oxidante (glicina-nitrato) de 0,37.....	56
Figura 8.3 - Espectro XPS obtido para a razão combustível-oxidante (glicina-nitrato) de 0,37 com o pó como-sintetizado.....	57
Figura 8.4 - Espectro XPS na literatura para a alumina gama ( $Al_2O_3-\gamma$ ).....	58
Figura 8.5 - Espectro FT-IR obtido para a razão combustível-oxidante (glicina-nitrato) de 0,37 com o pó como-sintetizado versus nitrato de alumínio nonahidratado.....	59
Figura 8.6 - Variação da área superficial para os pós de $Al_2O_3-\alpha$ obtidos a partir de reações SCS com diferentes razões glicina-nitrato, após tratamento térmico a $1100^\circ C / 1h$ . *Erro instrumental da medida de 0,2%.....	62
Figura 8.7 - Ajuste do pico de difração de $Al_2O_3-\alpha$ através do programa WinFit <sup>®</sup> .....	63

Figura 8.8 - $\beta \cdot \cos(\theta)$ em função de $\sin(\theta)$ para cada um dos seis picos obtidos na DRX da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (razão combustível-oxidante 0,37).....	63
Figura 8.9 - Variação do tamanho de cristalito para os pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ obtidos a partir de reações SCS com diferentes razões glicina-nitrato, após tratamento térmico a 1100°C. * Erro instrumental da medida de 5%. .....	64
Figura 8.10 - Micrografias de MEV dos pós $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ produzidos para a reação deficiente em combustível (razão 0,43): (a) baixa magnificação (x 10.000) e (b) alta magnificação (x 80.000).....	66
Figura 8.11 - (a) Padrão de difração de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ correspondente à razão combustível-oxidante 0,51, (b) Microscopia eletrônica de transmissão do pó de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ obtido para a razão 0,51. ....	66
Figura 8.12 - Difrações de raios X dos produtos da reação de SCS a partir do par glicina-nitrato na obtenção de NiO.....	68
Figura 8.13 - Difrações de raios X dos produtos da reação de SCS a partir do par ureia-nitrato na obtenção de NiO. ....	69
Figura 8.14 - Análise térmica (ATD e ATG) da solução precursora (razão 1,11) para a obtenção de NiO por SCS utilizando o par glicina-nitrato.....	70
Figura 8.15 - Análise térmica (ATD e ATG) da solução precursora (razão 1,11) para a obtenção de NiO por SCS utilizando nitrato de amônio. ....	71
Figura 8.16 - Variação da área superficial para os pós de NiO/Ni obtidos a partir de reações SCS com diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato. *Erro instrumental da medida de 0,2%. ....	72
Figura 8.17 - Variação do tamanho de cristalito para os pós de NiO/Ni obtidos a partir de reações SCS com diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato. *Erro instrumental da medida de 5,0%. ....	73
Figura 8.18 - Micrografias de MEV de NiO preparadas nas formulações (razão 0,14): (a) baixa magnificação (x 3.700) e (b) alta magnificação (x 10.000).....	74
Figura 8.19 - Micrografias de MEV de óxido de níquel/níquel metálico preparadas nas seguintes formulações (razão 1,67): (a) baixa magnificação (x 200) e (b) alta magnificação (x 10.000).....	74
Figura 8.20 - Análises térmicas (ATD e ATG) de formulações G0, G3 e U0, utilizadas para a obtenção por SCS de óxido de cromo. ....	77

Figura 8.21 - Variação da temperaturas de ignição de formulações G e U, utilizadas para SCS de óxido de cromo, medidas por ATD. ....	78
Figura 8.22 - Variação da área superficial específica de formulações G e U, utilizadas para SCS de óxido de cromo. *Erro instrumental da medida de 0,2%. ....	79
Figura 8.23 - Difrações de raios X de pós de crômia sintetizados com glicina.....	80
Figura 8.24 - Difrações de raios X de pós de crômia sintetizados com uréia. ....	80
Figura 8.25 - Variação do tamanho de cristalito medido por difração de raios X de formulações G e U, utilizadas para SCS de óxido de cromo. *Erro instrumental da medida de 5,0%. ....	81
Figura 8.26 - Micrografias por MET de produto da reação por SCS de óxido de cromo, a partir da formulação G3.....	82
Figura 8.27 - Histograma da distribuição de tamanho de cristalito obtido por MET para a amostra G3, utilizada para SCS de óxido de cromo. O valor médio ( $\langle d \rangle$ ) e o desvio padrão ( $\sigma$ ) são também mostrados.....	82
Figura 8.28 - Padrões de difração de raios X do produto como-sintetizado por SCS a partir de diferentes razões ureia-nitrato. ....	84
Figura 8.29 - Difração de raios X do produto como-sintetizados por SCS a partir da razão ureia-nitrato 5,0 (R4). ....	85
Figura 8.30 - Diagrama de fases do Fe e O em função da pressão parcial de oxigênio e da temperatura. ....	86
Figura 8.31 - Difrações de raios X dos produtos como-sintetizados da SCS de óxido de ferro para diferentes razões ureia-nitrato: deficiente em combustível (L1), reação estequiométrica,(S) e reação rica em combustível (R4) respectivamente. ....	87
Figura 8.32 - Variação da área superficial específica dos produtos SCS de óxido de ferro para diferentes razões ureia-nitrato. *Erro instrumental da medida de 0,2%.....	88
Figura 8.33 - Variação do tamanho de cristalito dos produtos SCS de óxido de ferro para diferentes razões ureia-nitrato. *Erro instrumental da medida de 5,0%.....	89
Figura 8.34 - Curvas de magnetização M em função do campo aplicado H de produtos da SCS de óxido de ferro em função da razão ureia-nitrato.....	90
Figura 8.35 - Proporção entre as fases hematita e magnetita dos produtos da SCS de óxido de ferro em função da razão ureia-nitrato. ....	90
Figura 8.36 - Micrografia do pó de óxido de ferro produzido por SCS na reação estequiométrica com ureia-nitrato ( $c/o = 0,56$ ). ....	92

Figura 8.37 - Difrações de raios X dos produtos como-sintetizados da SCS de óxido de cobalto/cobalto para diferentes razões glicina-nitrato. ....	94
Figura 8.38 - Difrações de raios X dos produtos como-sintetizados da SCS de óxido de cobalto/cobalto para diferentes razões ureia-nitrato. ....	95
Figura 8.39 - Variação da área superficial específica dos pós de $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{CoO}$ , $\text{Co}$ obtidos a partir de reações SCS com diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato. *Erro instrumental da medida de 0,2%. ....	96
Figura 8.40 - Variação do tamanho de cristalito dos pós de $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{CoO}$ , $\text{Co}$ , obtidos a partir de reações SCS com diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato. *Erro instrumental da medida de 5,0%. ....	97
Figura 8.41 - Micrografias de MEV de pós de óxido de cobalto produzidos para a reação estequiométrica em glicina (razão 0,56): (a) baixa magnificação (x 5.000) e (b) alta magnificação (x 30.000). ....	98
Figura 9.1 - Formação de óxidos via diagrama de Ellingham (1 atm de $\text{O}_2$ ). ....	102
Figura 9.2 - Variação da temperatura máxima e do tamanho de cristalito de produtos obtidos por SCS de óxido de níquel para diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato. ....	106
Figura 9.3 - Variação da temperatura máxima e do tamanho de cristalito (fase $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) de produtos obtidos por SCS de óxido de cobalto para diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato. ....	107
Figura 9.4 - Variação da temperatura máxima e do tamanho de cristalito (fase $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de produtos obtidos por SCS de óxido de ferro para diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato. ....	108
Figura 9.5 - Variação da temperatura máxima e do tamanho de cristalito (fase $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) de produtos obtidos por SCS de óxido de cromo para diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato. ....	110

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Exemplo de nanomateriais em função de suas dimensões e aplicações.....	8
Tabela 5.2 - Óxidos preparados por combustão em solução.....	12
Tabela 5.3 - Tipos de chamas.....	13
Tabela 5.4 - Estudo da influência da razão combustível-oxidante na obtenção de óxidos cerâmicos por SCS.....	17
Tabela 6.1 - Reagentes químicos utilizados nos experimentos como materiais de partida.....	30
Tabela 6.2 - Picos de difração de raios X utilizados na análise de Williamson-Hall para determinação do tamanho de cristalito para $Al_2O_3-\alpha$ .....	33
Tabela 6.3 - Picos de difração de raios X utilizados na análise de <i>Single-Line</i> para determinação do tamanho de cristalito.....	34
Tabela 7.1 - Dados termodinâmicos relevantes”.....	43
Tabela 7.2 - Efeito da razão molar glicina-nitrato na temperatura de chama adiabática e no número total de moles gasosos expelidos (alumina).....	44
Tabela 8.1 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões glicina-nitrato na SCS de óxido de alumínio.....	53
Tabela 8.2 - Síntese por combustão em solução com adição de nitrato de amônio.....	55
Tabela 8.3 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões glicina-nitrato na SCS de óxido de níquel/níquel metálico.....	67
Tabela 8.4 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões ureia-nitrato na SCS de óxido de níquel/níquel metálico.....	67
Tabela 8.5 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões glicina-dicromato na SCS de óxido de cromo.....	75
Tabela 8.6 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões ureia-dicromato na SCS de óxido de cromo.....	75
Tabela 8.7 - Resultados de tamanho de cristalito por diferentes métodos de caracterização....	81
Tabela 8.8 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões glicina-nitrato na SCS de hematita/magnetita.....	83
Tabela 8.9 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões ureia-nitrato na SCS de hematita/magnetita.....	83
Tabela 8.10 - Histerese magnética de produtos da SCS de óxido de ferro em função da razão ureia-nitrato.....	91

Tabela 8.11 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões glicina-nitrato na SCS de óxidos de cobalto/cobalto metálico.....	93
Tabela 8.12 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões ureia-nitrato na SCS de óxidos de cobalto/cobalto metálico.....	93
Tabela 8.13 - Rendimento experimental da SCS de óxidos utilizando glicina como combustível.....	99
Tabela 8.14 - Rendimento experimental da SCS de óxidos utilizando ureia como combustível.....	100
Tabela 9.1 - Influência da razão combustível-oxidante (nitrato metálico) no tamanho de cristalito de óxidos cerâmicos sintetizados por combustão em solução.....	109
Tabela 9.2 - Influência da razão combustível-oxidante (dicromato amônio) no tamanho de cristalito de óxidos de cromo sintetizado por combustão em solução.....	109

## NOMENCLATURA

$\varepsilon$	Emissividade.
$\theta$	Ângulo de difração.
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação.
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs.
$\Delta H$	Entalpia.
<i>ATD</i>	Acrônimo de Análise TermoDiferencial.
<i>ATG</i>	Acrônimo de Análise TermoGravimétrica.
<i>B</i>	Largura integral do pico de difração de raios X.
<i>BET</i>	Método de determinação de área superficial e porosidade total derivado de Brunauer, Emmett, e Teller.
<i>c/o</i>	Razão molar combustível-oxidante.
<i>Cermet</i>	Compósito metal-cerâmico.
<i>Clusters</i>	Zonas agrupadas ricas em soluto onde se formam os primeiros cristais.
<i>Como-sintetizado</i>	Pó resultante da síntese por combustão em solução.
<i>Compósito</i>	Material constituído de dois ou mais componentes, que apresenta propriedades diferentes daquelas dos seus constituintes. Os compósitos possuem duas fases: uma matriz (fase contínua) e uma fase dispersa (partículas, fibras).
<i>Convolução</i>	Operação matemática.
$C_p$	Calor específico à pressão constante.
<i>D</i>	Tamanho de cristalito médio.
<i>Defeitos cristalinos</i>	Defeitos (imperfeições) na estrutura de um sólido cristalino.
<i>Difração de raios X</i>	Espalhamento de raios X após atravessar um cristal resulta em um padrão de interferência que é usado para determinar a estrutura cristalina do material.
<i>Direcionamento de drogas</i>	<i>Drug delivery</i> . Utilização de componentes físicos, químicos ou biológicos para a liberação controlada de concentrações de um agente terapêutico.

<i>DTA</i>	Acrônimo de <i>Differential Thermal Analysis</i> (ATD).
<i>DRX</i>	Difração de raios X.
<i>f(x)</i>	Alargamento do perfil referente à espécime pura.
<i>FT-IR</i>	Acrônimo de <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier).
<i>g(x)</i>	Alargamento instrumental do perfil.
<i>h(x)</i>	Alargamento do perfil observado.
<i>hkl</i>	Índices de Miller.
<i>MEMS</i>	Acrônimo de <i>Micro Electro Mechanical Systems</i> . Termo genérico que se refere a dispositivos eletro-mecânicos de dimensões micrométricas.
<i>MET</i>	Acrônimo de Microscopia Eletrônica de Transmissão.
<i>MEV</i>	Acrônimo de Microscopia Eletrônica de Varredura.
<i>Nanoescala</i>	Escala dimensional de ordem nanométrica.
<i>NIST</i>	Acrônimo de <i>National Institute of Standards and Technology</i> . (Instituto Nacional Americano de Normas e Tecnologia)
<i>Partícula primária</i>	Tamanho de cristalito.
<i>Partícula secundária</i>	Aglomerado.
<i>Ponto quântico</i>	Estrutura cristalina nanométrica com capacidade de modificar a luz.
$P_o$	Pressão de saturação do gás.
$P/P_o$	Pressão relativa.
<i>Redox</i>	Reações de oxidação-redução.
<i>Rietveld</i>	O método de Rietveld é uma técnica robusta para a análise quantitativa de fases minerais, através da difração de raios X. A quantificação de pós cerâmicos com duas ou mais fases é possível de ser realizada em uma pequena fração de tempo.
<i>Quelato</i>	Composto químico formado por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura heterocíclica de compostos orgânicos como aminoácidos. O nome provém



da palavra grega *chele*, que significa garra ou pinça, referindo-se à forma pela qual os íons metálicos são “aprisionados” no composto.

<i>SEM</i>	Acrônimo de <i>Scanning Electron Microscopy</i> (MEV).
<i>Single-line</i>	Método de determinação do tamanho de cristalito e deformação de rede.
<i>SOFC</i>	Acrônimo de <i>Solid oxide fuel cell</i> (célula combustível).
<i>Top down</i>	Consiste na fabricação de pequenos componentes a partir da utilização de objetos maiores como ferramentas e laser.
<i>TEM</i>	Acrônimo de <i>Transmission Electron Microscopy</i> (MET).
<i>TGA</i>	Acrônimo de <i>ThermoGravimetric Analysis</i> (ATG).
<i>Tribologia</i>	Estudo dos fenômenos de atrito, desgaste e lubrificação entre duas superfícies.
<i>V</i>	Volume de gás adsorvido.
<i>V<sub>p</sub></i>	Volume total de poros.
<i>VSM</i>	Acrônimo de <i>Vibratory sample magnetometer</i> (magnetômetro vibracional).
<i>Williamson-Hall</i>	Método de determinação do tamanho de cristalito e deformação de rede.
<i>X</i>	Alargamento real do pico de difração de raios X.
<i>XPS</i>	Acrônimo de <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> (Espectroscopia de fotoelétrons de raios X).
<i>XRD</i>	Acrônimo de <i>X-Ray Diffraction</i> (DRX).
<i>YSZ</i>	Acrônimo de <i>Yttrium stabilized zirconia</i> (zircônia estabilizada com ítrio).

## RESUMO

Com o aumento do uso do método de síntese por combustão em solução para obtenção de pós cerâmicos, há uma crescente percepção da necessidade de se entender as características únicas deste processo.

Esta tese apresenta uma investigação baseada na obtenção de diferentes pós nanoestruturados:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  (alumina),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (crômia),  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  (hematita),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita), NiO (bunsenita) e CoO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (óxidos de cobalto), como opção para futuras aplicações. Estes foram caracterizados via ATD, BET, DRX, MET, MEV, VSM, XPS e FTIR.

O foco particular deste trabalho é o estudo da razão combustível-oxidante e sua influência nas características dos materiais resultantes. Outros parâmetros de combustão foram identificados e também devidamente avaliados, tais como: tipo de chama, temperatura, gases gerados e composição química dos reagentes precursores.

O cálculo termodinâmico da reação de combustão em solução mostrou que, quando a razão combustível-oxidante aumenta, obtêm-se uma elevação da temperatura de chama adiabática e da quantidade de gás produzida, definindo características do particulado como morfologia, tamanho de cristalito, área superficial e nível de agregação. A formação dos óxidos e metais seguiu um comportamento termodinâmico esperado, conforme energia livre de Gibbs.

Menores tamanhos de cristalito foram obtidos sempre na condição deficiente em combustível para todos os sistemas estudados. Já a temperatura foi o principal parâmetro de reação que governou a taxa de crescimento e concorreu com a geração de gases para a formação dos cristalitos em certas condições redutoras.

Os resultados deste trabalho melhoraram significativamente o entendimento do efeito da razão combustível-oxidante no comportamento das características físicas dos pós. Esta correlação foi avaliada com intuito de fornecer base de conhecimento para possível aplicação desta tecnologia na otimização ou desenvolvimento de novos sistemas de pós.

**Palavras-chave:** Óxidos cerâmicos; Síntese por combustão em solução; Cristalitos nanométricos; Propriedades termodinâmicas.

## ABSTRACT

With the increasing use of solution combustion synthesis method for powder obtaining, there is a growing realization of the need to understand the unique characteristics of this process. This thesis presents the novel investigation of this technique specifically based upon some nanostructured powders such as  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (eskolite),  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematite),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetite), NiO (bunsenite), and CoO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (cobalt oxides) as a core option for future applications. These were characterized via DTA, BET, XRD, TEM, SEM, VSM, XPS, and FTIR.

The particular focus of this work is based on the study of the fuel-to-oxidant ratio influence to the characteristics of the resulting materials. Other combustion parameters were identified and also properly appraised as flame type, temperature, gas generation, and chemical composition of precursor reagents.

The thermodynamic calculation of the combustion reaction shows that as fuel-to-oxidant ratio increases the amount of gas produced, and adiabatic flame temperature also increases. Powder characteristics as morphology, crystallite size, surface area and aggregation degree are mainly governed by the flame temperature, and generation of gases. The oxide and metals formation followed a thermodynamic behavior as expected, conform to Gibbs free energy.

Lower crystallite sizes were always obtained by fuel-lean condition for all studied systems. The temperature was the main reaction parameter controlling the growth rate, while it competed with generation of gases to form crystallites under certain reducing conditions.

The outcomes of this work have significantly improved the understanding of the fuel-to-oxidant ratio effects on the behavior of the physical characteristics of powders. This correlation has been drawn in order to provide a knowledge basis for possible application of this technology to optimize or develop new powder systems.

**Key-words:** Ceramic oxides; Solution combustion synthesis; Nano-sized crystallites; Thermodynamic properties.

# 1. INTRODUÇÃO

A Ciência dos Nanomateriais figura como uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico neste século. Para confirmação desta tendência é suficiente que se faça uma busca em qualquer um dos principais periódicos de alcance internacional, por exemplo: *Science*, onde pode ser verificado um aumento gradativo do número de trabalhos envolvendo nanoestruturas e Nanotecnologia. Na literatura científica são encontrados diversos termos relacionados à Nanociência, entre os quais se pode citar nanopartículas, nanocristais, nanofibras, nanotubos e nanocompósitos<sup>1</sup>. Na realidade, todos estes são ou estão relacionados com materiais nanoestruturados, que apresentam características estruturais bem definidas.

As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica (normalmente definida no intervalo de 1-100 nm) são de imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. Materiais nanoestruturados, geralmente, exibem propriedades diferenciadas com relação aos demais materiais<sup>2</sup>.

A relação entre propriedades e tamanho de partícula é conhecida desde o século XIX, quando Faraday mostrou que a cor de partículas coloidais de Au pode ser modificada em função do tamanho destas<sup>3</sup>. No entanto, apesar da longa história que envolve este assunto, o interesse em nanopartículas foi significativo apenas nos últimos 15 anos. As atividades de pesquisas relacionadas a esta área foram impulsionadas pela habilidade de controle das propriedades dos materiais através do controle do tamanho das partículas<sup>1</sup>.

A Nanotecnologia acena como a provável forma de mudança pelos quais materiais e dispositivos serão produzidos no futuro. A habilidade de sintetizar cristalitos, na escala nanométrica, com tamanho e composição controlados precisamente e então montados em grandes estruturas, com propriedades e funções inusitadas, irá revolucionar todos os segmentos da fabricação de materiais para aplicações industriais<sup>4</sup>. Entre as principais técnicas de geração de nanopartículas via rota química úmida, destaca-se a síntese por combustão.

A síntese por combustão em solução (SCS) é um método efetivo para a síntese de materiais nanométricos, e tem sido utilizada na produção de diferentes pós cerâmicos para uma variedade de aplicações avançadas.

Pós de óxidos cerâmicos em escala nanométrica podem ser preparados pela combinação de nitratos metálicos com combustível em solução aquosa. A glicina ou ureia, em particular, são combustíveis apropriados por serem aminoácidos que, além de complexar o íon metálico em solução, também servem como combustível para a síntese de óxidos metálicos nanocristalinos. A combustão pode produzir diretamente o produto final ou um precursor como-sintetizado que necessita de um tratamento térmico subsequente para promover a formação da fase requerida.

Têm-se visto que as propriedades dos pós resultantes (estrutura cristalina, estrutura amorfa, tamanho de cristalito, pureza, área superficial específica e aglomeração das partículas) dependem fortemente dos parâmetros de processamento adotados<sup>5</sup>. Entretanto, é uma surpresa que, enquanto todos os estudos de SCS enfatizam a caracterização de materiais sintetizados, pouca informação é disponível sobre os parâmetros de combustão e mecanismos de reação.

Devido à falta de conhecimento dos parâmetros de combustão em detalhe, apenas um grupo de pesquisadores iniciou uma investigação dos detalhes mecânicos envolvidos no processo de síntese por combustão em solução<sup>6,7</sup>. De fato, apesar das investigações recentes, ainda não se tornou possível compreender totalmente o mecanismo de reação, provavelmente, devido ao grande número de parâmetros que influenciam o processo. Ainda necessita-se de um maior esclarecimento dos fenômenos que envolvem as reações químicas de combustão.

As sínteses de alumina, crômia, óxido de níquel, óxidos de ferro e óxidos de cobalto nanocristalinos pela técnica de combustão, em solução, carecem até o momento de um aprofundamento da influência da razão combustível-oxidante empregada, bem como a de um modelamento termodinâmico associado às variáveis de entalpia, temperatura de chama adiabática, número total de moles gasosos gerados sobre as características do pó como o tamanho de cristalito, deformação de rede e área superficial. Uma investigação dessas lacunas de conhecimento em SCS concorre para que esse processo possa fornecer matérias-primas nanoestruturadas para aplicações de interesse tecnológico. É nesse escopo que se insere o presente trabalho.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese constitui-se no estudo de fenômenos referentes à influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanoestruturados obtidos por síntese de combustão em solução.

Como objetivos específicos, foram desenvolvidos os seguintes trabalhos investigativos:

- preparação dos precursores para síntese de óxidos por combustão em solução;
- utilização de ureia e glicina como combustíveis e a diferentes razões combustível-oxidante;
- obtenção de óxido de alumínio, níquel, cromo, cobalto e ferro por SCS;
- tratamento térmico dos pós sintetizados;
- caracterização física e morfológica de pós sintetizados, quanto às fases presentes, morfologia, área superficial, tamanho de cristalito e de partículas secundárias, e propriedades magnéticas, no caso de óxidos de ferro.
- modelamento termodinâmico dos resultados obtidos que possibilite associar as características dos pós sintetizados (tamanho de cristalito, área superficial específica e morfologia) à razão combustível-oxidante, à temperatura de chama e ao número total de moles gasosos envolvidos na reação de combustão em solução;
- influência da razão combustível-oxidante no processo de reação da combustão e propriedades finais da alumina, crômia, óxido de níquel, óxidos de ferro e óxidos de cobalto nanoestruturados.

### **3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA**

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto a sua interpretação. Entre estas, pode-se destacar:

- Os parâmetros do processo de síntese por combustão em solução para a obtenção dos óxidos cerâmicos a partir de uma fase líquida são particulares ao aparato utilizado neste trabalho. Variações quanto às características do queimador, controle da atmosfera, fluxo de gases e reagentes podem levar a resultados diferentes dos obtidos neste trabalho;

- A determinação da temperatura efetiva de chama por termopar carece de precisão quanto ao tempo de resposta do sistema de medição. Da mesma forma, a determinação da mesma temperatura por pirômetro ótico supôs uma emissividade de 0,9 para o ajuste do equipamento de medição, a partir da calibração do instrumento via termopar, comumente empregado na análise da temperatura de ignição das soluções, o que pode levar a algum erro de medida para a temperatura de frente de chama.

- O método de determinação do tamanho dos cristalitos e microdeformação de rede através da análise do alargamento dos picos de difração de raios X é um método simplificado e indireto para a determinação destas grandezas físicas. Os valores obtidos por essa técnica não podem ser considerados valores absolutos devido às simplificações inerentes ao método.

## 4. ESTRUTURA DA TESE

Nesta tese, a influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos obtidos por SCS é avaliada, para entendimento, através das correlações: termodinâmica, parâmetros de reação de combustão, formação de fases e tamanho de partícula. Essa abordagem é mostrada esquematicamente na Figura 4.1.

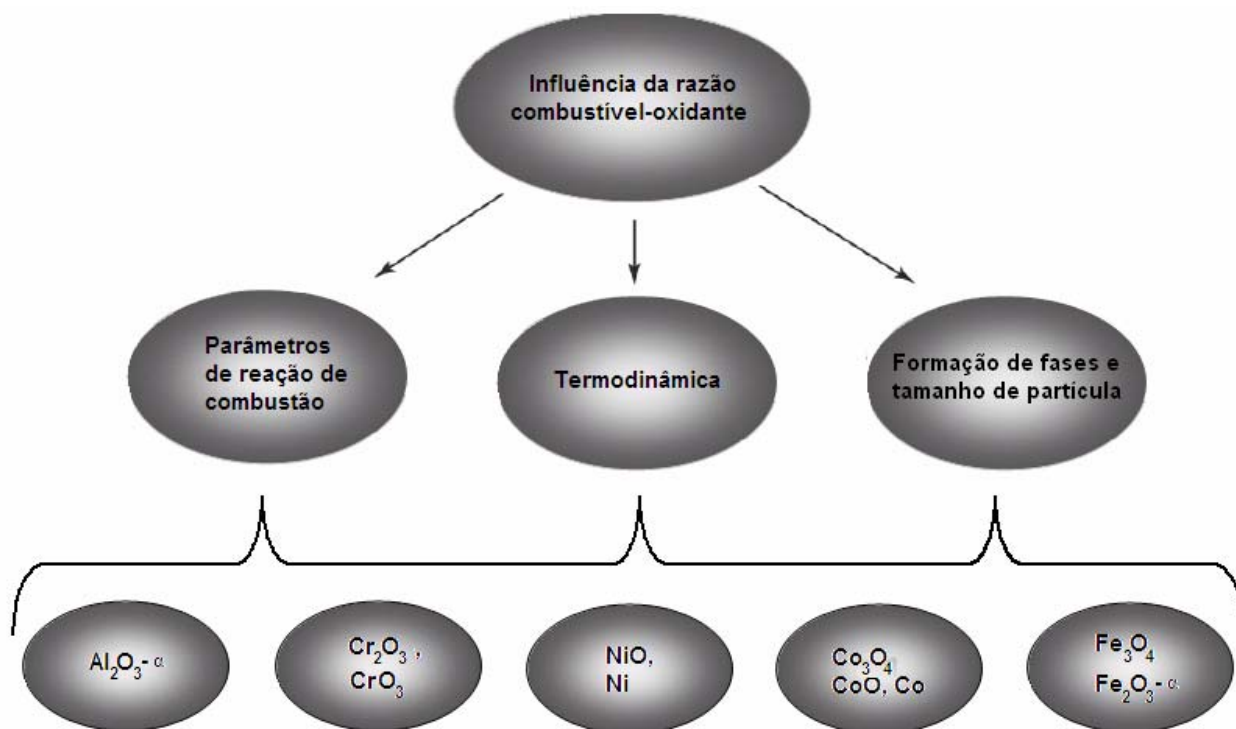


Figura 4.1. - Diagrama esquemático da abordagem nesta tese para estudo da influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanestruturados obtidos por SCS.

A tese está baseada na síntese de diversos pós nanocristalinos pelo processo SCS, cujos resultados foram publicados (ou serão) nos seguintes artigos:

I. **Alumina:** J.C. TONIOLO, M.D. LIMA, A.S. TAKIMI, C.P. BERGMANN. *Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process*, *Mater. Res. Bull., England*, v. 40, 3, March 2005, p. 561-571. (ISSN: 0025-5408)

II. **Óxido de níquel:** J.C. TONIOLO, R. BONADIMAN, L.L. OLIVEIRA, J.M. HOHEMBERGER, C.P. BERGMANN. *Synthesis of nanocrystalline nickel oxide*



*powders via glycine-nitrate combustion, South. Braz. J. Chem., Brazil, v.13, 13, December 2005, p. 53-61. (ISSN: 0104-5431)*

III. **Crômio:** M.D. LIMA, R. BONADIMAN, M.J. ANDRADE, **J.C. TONIOLO**, C.P. BERGMANN. *Nanocrystalline Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and amorphous CrO<sub>3</sub> produced by solution combustion synthesis, J. Euro. Cer. Soc., England, v.26, 7, January 2006, p. 1213-1220. (ISSN: 0955-2219)*

IV. **Óxidos de ferro:** **J.C. TONIOLO**, A.S. TAKIMI, R. BONADIMAN, M.J. ANDRADE, C.P. BERGMANN. *Synthesis by the solution combustion process and magnetic properties of iron oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\alpha$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) particles, J. Mater. Sci., Netherlands, v. 42, 13, July 2007, p. 4785-4791. (ISSN: 0022-2461)*

V. **Óxido de cobalto:** **J.C. TONIOLO**, A.S. TAKIMI, C.P. BERGMANN. *Nanostructured Cobalt Oxides (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CoO) and Metallic Co Powders Synthesized by the Solution Combustion Method (submetido ao periódico Materials Research Bulletin).*

Os capítulos 5 e 6 apresentam respectivamente a Revisão Bibliográfica e o Procedimento Experimental adotado neste trabalho. Os capítulos 7 a 9 apresentam seu conteúdo assim distribuídos:

Capítulo 7: **Cálculo termodinâmico** dos resultados, associando as características dos pós sintetizados (tamanho de cristalito, área superficial e morfologia) à razão combustível-oxidante. As quantidades relativas dos reagentes permitiram classificar as reações em estequiométrica, rica e deficiente em combustível;

Capítulo 8: **Resultados e discussão**, onde é analisada a formação das fases e morfologia dos óxidos sintetizados em função dos parâmetros de reação de combustão, tais como: temperatura de chama, tipos de chama, geração de gases e a composição química do produto final;

Capítulo 9: **Influência da razão combustível-oxidante** nas características finais do particulado. Definição de tendências e explicação dos fenômenos mais relevantes encontrados.

## 5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 5.1. *Nanomateriais*

A Ciência e Tecnologia da escala nanométrica, frequentemente referida respectivamente como “Nanociência” e “Nanotecnologia”, são Ciência e Engenharia capacitados para manipular e caracterizar a matéria no nível de átomos simples e pequenos grupos de átomos. Esta disposição é o resultado de muitos desenvolvimentos nas últimas duas décadas do século passado a partir de invenções de instrumentos científicos. Através destas ferramentas, cientistas e engenheiros iniciaram o controle de estrutura, propriedade dos materiais e sistemas na escala de  $10^{-9}$  metros, ou 1/100.000 de largura de um fio de cabelo humano. Cientistas e engenheiros anteciparam que os trabalhos na escala nanométrica capacitariam o desenvolvimento de materiais e sistemas com propriedades relevantes para virtualmente todos os setores da economia. De fato, produtos recentes baseados tecnologicamente na escala nanométrica já encontraram seu lugar de destaque no mercado em aplicações estratégicas de defesa<sup>8</sup>.

A Nanotecnologia é hoje um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados. Já há alguns produtos industriais nanotecnológicos e o seu número aumenta rapidamente. Estima-se que de 2010 a 2015 o mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados em Nanotecnologia será da ordem de 1 trilhão de dólares<sup>9</sup>.

Nanotecnologia é o conjunto de ações de pesquisa, desenvolvimento e inovação que são obtidas graças às especiais propriedades da matéria organizada a partir de estruturas de dimensões nanométricas. No entanto, o atual surto de desenvolvimento científico na área é muito recente. Muitos consideram como ponto inicial da Nanotecnologia a palestra proferida por Richard Feynman<sup>10</sup> em 1959, na qual sugeriu que um dia seria possível manipular átomos individualmente, uma idéia revolucionária na época. Em 1981, foi criado o microscópio de tunelamento, que permitiu obter imagens de átomos em uma superfície. Já a possibilidade de mover átomos individualmente foi demonstrada em 1990, quando pesquisadores americanos escreveram o logotipo IBM ao posicionarem átomos de xenônio sobre uma superfície de níquel. Desde então, o domínio científico e tecnológico da escala nanométrica está passando por um surto de crescimento graças a novas ferramentas de pesquisa e a desenvolvimentos experimentais e teóricos. Disto resultam novos produtos e

processos industriais em um ritmo extremamente acelerado. Estão surgindo classes inteiramente novas de dispositivos e sistemas micro e nanofabricados. Esta nova situação parece indicar um novo salto da civilização tecnológica, porque oferece oportunidades científicas e industriais que eram impensáveis, até agora. Na Tabela 5.1, morfologias de nanomateriais típicos são listadas em função de suas dimensões e aplicações.

Tabela 5.1 - Exemplo de nanomateriais em função de suas dimensões e aplicações<sup>11</sup>.

	<b>Tamanho (aprox.)</b>	<b>Materiais</b>
Nanocristais e <i>clusters</i> (ponto quântico)	Ø 1-10 nm	Metais, semicondutores, materiais magnéticos.
Outras nanopartículas	Ø 1-100 nm	Óxidos cerâmicos.
Nanofios	Ø 1-100 nm	Metais, semicondutores, óxidos, sulfetos e nitretos.
Nanotubos	Ø 1-100 nm	Carbono, calcogênicos.
Sólidos nanoporosos	Ø poro 0,5 – 10 nm	Zeolitas e fosfatos.
Superfícies e filmes finos	Espessura 1-1000 nm	Variedade de materiais.
Arranjo bidimensional (nanopartículas)	Diversos nm <sup>2</sup> -µm <sup>2</sup>	Metais, semicondutores, materiais magnéticos.
Estruturas tridimensionais (super-redes)	Diversos nm nas três dimensões	Metais, semicondutores e materiais magnéticos.

Um número crescente de nanoestruturas está sendo gerado, seja pela redução das dimensões de estruturas maiores, seja pela formação de estruturas supramoleculares bem definidas, cada vez mais complexas e capazes de desempenhar funções também complexas. Além do mais, novos conceitos e estruturas vêm sendo desenvolvidos. Na verdade, não se trata de uma descontinuidade tecnológica ou de uma tecnologia radicalmente nova, mas sim de uma acelerada evolução do conhecimento e do domínio humano sobre a matéria<sup>12</sup>. Propriedades dos materiais em escala nanométrica são significativamente diferentes dos

átomos e dos materiais convencionais<sup>13</sup>. Estruturas e propriedades dos materiais nanoestruturados podem ser devidamente entendidas em detalhe na revisão bibliográfica desenvolvida no trabalho de dissertação de mestrado de J.C. Toniolo<sup>14</sup>.

## ***5.2. Síntese por Combustão em Solução***

Há inúmeras maneiras pelas quais os pós cerâmicos podem ser sintetizados: processos em solução, sólido-sólido, sólido-gás. Os processos em solução, cada vez mais, têm sido empregados devido às suas características peculiares.

O objetivo de todos esses processos consiste na produção de pós altamente puros, que apresentem tamanho de partícula fino e, normalmente, pequena agregação e aglomeração, bem como sejam produzidos a baixo custo. A maioria dos processos disponíveis não atende a todos esses itens, variando seus níveis de eficiência. O processo de escolha, entretanto, depende do material em questão, a aplicação e a quantidade requerida.

Um método para a preparação de pós altamente puros e homogêneos, especialmente interessantes na obtenção de pós nanocristalinos, como por exemplo, óxidos cerâmicos, é a síntese por combustão em solução.

A síntese por combustão em solução faz uso de sais como reagentes oxidantes (nitratos, sulfatos e carbonatos metálicos) e reagentes redutores (combustíveis, tais como glicina, sacarose, ureia, ou outros carboidratos solúveis em água). O nitrato atua como oxidante para o combustível durante a reação de combustão. O pó pirolisado pode ser um produto de fase única, mas geralmente é uma combinação de óxidos metálicos e necessita em certos casos de subsequentes calcinações para formar produtos de fase única, que são os resultados requeridos neste processo.

A síntese por combustão em solução é um método baseado no princípio de que, uma vez iniciada uma reação sob aquecimento, ocorre uma reação exotérmica, que se torna autosustentável em certo intervalo de tempo, dando origem a um pó como produto final. A reação exotérmica tem seu início na temperatura de ignição e gera determinada quantidade de calor que é manifestada na temperatura máxima ou temperatura de combustão. Síntese por combustão em solução tem a vantagem de produzir rapidamente pós finos e homogêneos. Como é um processo exotérmico e autopropagante, de grande liberação de calor, pode ser explosivo e deve ser empreendido sob precaução extra.

A síntese por combustão em solução é um processo fácil e rápido, no qual as principais vantagens são os ganhos em economia de energia e tempo<sup>15</sup>. Este processo é utilizado diretamente na produção de pós de óxidos cerâmicos homogêneos de alta pureza<sup>16</sup>. Este método é versátil para a síntese de uma grande faixa de tamanho de partículas, incluindo pós de alumina de tamanho nanométrico, como relatado por Patil *et al.*<sup>17</sup>. De modo interessante, a combustão de uma mistura de oxi-redução nitrato metálico-glicina-nitrato de amônio<sup>17</sup> ou misturas de acetato metálico-ureia-nitrato de alumínio exibiram combustão, sem presença de chama, para a obtenção de nanopartículas de óxidos<sup>18</sup>.

A base da técnica da síntese por combustão provém dos conceitos termodinâmicos usados no campo dos propelentes e explosivos, e sua extrapolação para a síntese por combustão de óxidos cerâmicos e a interpretação termodinâmica é discutida de modo extensivo por diversos pesquisadores<sup>19</sup>. O sucesso desse processo está intimamente ligado à mistura de constituintes como a de um apropriado combustível ou agente complexante (por exemplo: ácido cítrico, ureia, glicina, etc.) em um meio aquoso e uma reação redox exotérmica entre um combustível e um oxidante (por exemplo: nitratos)<sup>20</sup>.

Na verdade, o mecanismo de reação de combustão é muito complexo. Os parâmetros que influenciam a reação são diversos, tais como o tipo de combustível, razão combustível-oxidante, uso de oxidante em excesso, temperatura de ignição, e quantidade de água contida na mistura precursora. Em geral, um bom combustível, na síntese por combustão, reage não violentamente, produz gases não-tóxicos e atua como um complexante para cátions metálicos<sup>21</sup>.

As características dos pós, tais como tamanho de cristalito, área superficial, natureza de aglomeração (forte e fraca) é governada principalmente pela entalpia e temperatura de chama gerada durante a combustão que, por sua vez, é dependente da natureza do combustível e da razão combustível-oxidante empregada na reação<sup>22</sup>.

A rápida evolução de um grande volume de gases durante a combustão dissipa o calor do processo e limita o aumento da temperatura, reduzindo a possibilidade de sinterização prematura localizada entre as partículas primárias. A evolução dos gases também ajuda a limitar o contato interpartículas, resultado em um produto mais facilmente fragmentável<sup>23</sup>.

A técnica de combustão parece ser controlada pela massa da mistura e pelo volume de recipiente. Estudos realizados por Patil *et al.*<sup>24</sup> demonstraram que a proporção massa/volume é crítica para a ocorrência da síntese por combustão, pois composições menores do que 5g em recipientes de 300 mL não sofreram ignição no processo.

De forma particular, o método de síntese por combustão em solução demonstra ser uma ótima técnica de obtenção de diversos tipos de óxidos em escala nanométrica, sendo utilizado para uma série de aplicações tecnológicas, como pode ser verificado na Tabela 5.2. Essa larga gama de óxidos é preparada com interesse em propriedades magnéticas, mecânicas, dielétricas, catalíticas, luminescentes e óticas.

### **5.2.1. Parâmetros de Combustão**

Os principais parâmetros de combustão, difundidos pela literatura, que têm sido investigados são: tipo de chama, temperatura, gases gerados, atmosfera, razão combustível-oxidante e composição química dos reagentes precursores.

#### **5.2.1.1. Tipos de Chama**

A formação de chama na combustão origina-se através da liberação de calor proveniente da transformação química de queima das substâncias. A combustão gera tipos de chama característicos como ilustrado a seguir na Tabela 5.3.

A síntese por combustão em solução, em geral, sob condições controladas, gera um tipo de chama incandescente peculiar ou do tipo *smoldering*, dependendo do combustível e da razão combustível-oxidante empregados. A chama incandescente pode demorar segundos ou, inclusive, minutos, enquanto que no *smoldering* a chama não surge ou se extingue em poucos segundos. O tipo de chama na combustão exerce um papel importante no controle do tamanho de partícula dos pós, como-sintetizados<sup>25</sup>.

Cabe salientar que em qualquer processo de combustão a mistura dos reagentes (combustível e oxidante) pode ser hipergólica (ignição pelo contato) ou a ignição é controlada através de uma fonte externa<sup>26</sup>. Estas condições são determinantes para a geração do tipo de chama.

Tabela 5.2 - Óxidos preparados por combustão em solução.

Material	Combustível*	Tamanho partícula	Aplicação	Referências
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	4 µm	Abrasivo	26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	19 nm	Suporte de catalisador	16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub>	U	20-45 nm	Ferramenta de corte	20
MAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M=Mn e Zn)	AM+U/CH/ ODH/GLI	15-28 nm	Suporte de catalisador	27
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	U	13-20 nm	Material estrutural	20
M/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , M=Fe-Co/Ni	U	10 nm	Catalisador	28
Co <sup>+2</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	0,2-0,3 µm	Pigmento	29
Eu <sup>+3</sup> /Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	U	60-90 nm	Fósforo vermelho	30
Ce <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> MgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	CH	10-20 µm	Fósforo verde	31
M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , M=Pt, Pd, Ag e Au	U	7-10 nm	Catalisador	32,33
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	10-18 nm	Catalisador	34
CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	ODH GLI	18 nm 100 µm	Capacitor de armazenagem de oxigênio	35
M/CeO <sub>2</sub> , M=Pt, Pd, Ag e Au	ODH	1-2 nm	Catalisador	36,37
Ce <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	CH	4-6 nm	Catalisador de combinação H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	38
Ce <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	CH	3-40 nm	Pigmento vermelho	39
Ni-YSZ, (Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> /Fe <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> )-YSZ	U	~40 nm	Ânodo de célula combustível (SOFC)	40
Ln(Sr)MO <sub>3</sub> , M=Fe, Mn e Co	CH/ODH	20-30 nm	Cátodo de SOFC	41
LaCrO <sub>3</sub>	U	20 nm	Interconexão para SOFC	42
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> /YSZ	CH	59-65 nm	Eletrólito de SOFC	17
LiCo <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> (M = Ni, Mg, Mn, e Zn)	U	5-10 µm	Bateria de lítio	43
MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	ODH	60-100 nm	Óxido magnético	44
BaTiO <sub>3</sub>	GLI/AC	18-25 nm	Material dielétrico	45
Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub>	AC	60 nm	Material piezoelétrico	46
ZrO <sub>2</sub>	GLI	23 nm	Sensor de oxigênio	17
ZnO	U	< 100 nm	Varistor	47
ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	U	20-30 nm	Expansão térmica negativa	48
Eu <sup>+3</sup> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GLI AC	20-30 nm 25 nm	Fósforo vermelho	49
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PAA	30-60 nm	Bateria de lítio	50
In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	HI	54-160 nm	Revestimento ótico para sensores	51

\*U, ureia; CH, carboidrazida; ODH, oxalildihidrazida; GLI, glicina; AC, ácido cítrico; PAA, poliácido acrílico; HI, hidrazina; AM, acetato metálico.

Tabela 5.3 - Tipos de chamas<sup>26</sup>.

Tipos de chamas geradas	Temperatura	Taxa de queima
Chama incandescente (fase gasosa)	Temperatura > 1000 °C	-
<i>Smoldering</i> (fase sólido-gasosa)	Temperatura < 1000 °C	1 - 100 cm/s
Explosiva	Elevada temperatura e pressão	4000 - 8000 m/s

Há uma dependência do tipo de chama, vinculada ao combustível empregado, como pode ser vista no emprego da ureia, a qual atua de forma mais reativa levando à formação de chama incandescente, do que numa solução em presença de glicina, caracterizada pelo *smoldering*. A reatividade na reação de combustão é dependente dos grupos ligantes da molécula de combustível e a razão composicional dos combustíveis e oxidantes<sup>52</sup>.

### 5.2.1.2. Temperaturas Características

Durante a reação de síntese por combustão, há quatro temperaturas importantes que podem afetar o processo de reação e propriedades finais do produto:

- Temperatura inicial ( $T_o$ ) é a temperatura média da solução reagente medida antes da reação sofrer ignição no modo de propagação;
- Temperatura de ignição ( $T_{ig}$ ) representa o ponto em que a reação de combustão é dinamicamente ativada sem um fornecimento adicional de calor externo;
- Temperatura de chama adiabática ( $T_{ad}$ ) é a máxima temperatura de combustão alcançada sob condições adiabáticas;
- Temperatura de chama máxima ( $T_m$ ) é a temperatura máxima alcançada sob configuração real, isto é, sob condições que não sejam adiabáticas.

A mistura dos reagentes, em geral, sofre ignição localizada onde a frente de combustão dá passagem para a formação dos produtos de reação. Figura 5.1(a) ilustra em uma representação idealizada, a tendência macroscópica de ocorrência do processo de combustão em condição adiabática. O símbolo  $\phi$  representa a taxa de liberação de calor, correspondente à taxa existente no processo químico. A Figura 5.1(b) representa os



processos reais, quando a zona de reação pode ser mais larga com uma limitação cinética. Neste caso, a reação química continua após a passagem da frente de combustão produzindo o fenômeno de pós-queima<sup>53</sup>.

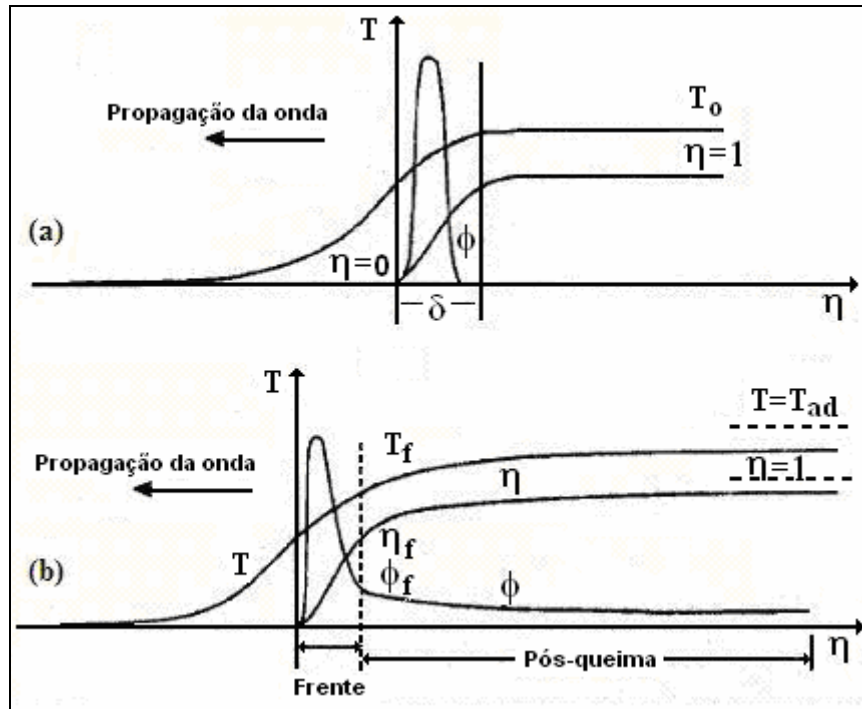


Figura 5.1 - Representação esquemática da temperatura  $T$ , zona de reação  $\delta$ , grau de conversão  $\eta$ , taxa de geração de calor  $\phi$ , em uma onda de combustão ideal (a) e (b) na presença da pós-queima<sup>53</sup>.

O cálculo da temperatura de ignição não é tão simples como o da temperatura de chama adiabática. A temperatura de ignição representa uma quantidade complexa, estritamente relacionada não somente à termodinâmica e à termofísica do sistema, mas também aos detalhes do mecanismo de reação. Como regra geral, a ignição do processo é obtida com uma pequena, mas significativa quantidade de solução reagente. Essa solução, que é aquecida rapidamente acima da temperatura, onde a taxa de reação química é alta o suficiente, obtém uma liberação de calor maior do que a taxa de dissipação desse calor<sup>54</sup>.

As temperaturas de chama são influenciadas por um número grande de fatores. A temperatura de chama pode ser aumentada com a adição de oxidante em excesso, tal como o nitrato de amônio<sup>21</sup>, ou pelo aumento da razão combustível-oxidante<sup>5</sup>. As temperaturas de chama adiabáticas podem ser calculadas através da capacidade calorífica dos produtos, da temperatura de ignição, e do calor da combustão, assumindo que nenhum calor seja perdido

no sistema. As temperaturas de chama medidas são quase sempre muito menores do que os valores adiabáticos calculados. As perdas irradiativas, combustão incompleta e o aquecimento do ar contribuem para uma diminuição da temperatura de chama real<sup>55</sup>.

### 5.2.1.3. Geração de Gases

Já está bem estabelecido o fato de que na síntese por combustão, a morfologia do pó, o tamanho da partícula e a área superficial são diretamente relacionados à quantidade de gases que escapam durante a combustão<sup>56</sup>. Os gases quebram grandes aglomerados e criam poros entre as partículas. De fato, os aglomerados são desintegrados à medida que é elevada a geração de gases e mais calor é liberado do sistema, dificultando o crescimento das partículas<sup>5</sup>.

A diferença no tamanho de partícula, com o uso de diferentes combustíveis, depende do número de moles de produtos gasosos liberados durante a combustão. O modelamento termodinâmico mostra um aumento da geração de gases com um aumento da razão combustível-oxidante<sup>5</sup>.

### 5.2.1.4. Atmosfera

O efeito da atmosfera na composição e propriedades do produto sintetizado por combustão em solução ainda é pouco entendido e estudado na literatura. A interferência do meio ambiente ( $O_2$  e  $CO_2$  no ar) e temperaturas insuficientes de reação resultam em uma combustão incompleta, produzindo um produto com várias fases sólidas (por exemplo,  $BaCO_3$ ,  $Ba(NO_3)_3$ , e  $CeO_2$  ao invés de perovskita) e gases potenciais  $NO_x$  ou  $CO$ <sup>57</sup>.

Experimentos realizados em atmosfera inerte de argônio permitiram a síntese da fase única magnetita ( $Fe_3O_4$ ). A magnetita reage com o  $O_2$  atmosférico, resultando na formação da fase  $Fe_2O_3$ , fazendo com que o oxigênio do ar tenha exercido um papel significativo nas reações investigadas<sup>58</sup>.

### **5.2.1.5. Razão combustível-oxidante**

Combustível é a substância capaz de queimar as ligações de C-H (ganha elétrons). Oxidante é a substância que ajuda na queima, fornecendo oxigênio (perde elétrons). Somente quando o oxidante e o combustível são misturados intimamente, numa proporção adequada, pode ser iniciada a reação química exotérmica que gera muito calor. A temperatura atingida quando se mistura o oxidante e o combustível é chamada de temperatura de ignição<sup>26</sup>.

A razão composicional do combustível e do oxidante é considerada um dos parâmetros mais importantes na determinação das propriedades dos pós sintetizados obtidos por combustão<sup>59</sup>. As propriedades do produto, tais como tamanho de cristalito, área superficial, morfologia, fase, grau e natureza da aglomeração, são geralmente controladas pelo ajuste da razão combustível-oxidante.

A razão combustível-oxidante determina a influência dos gases na morfologia das partículas. O tamanho dos poros depende da razão combustível-oxidante, pois quanto maior é a quantidade de combustível maior é o tamanho dos poros das partículas<sup>5</sup>.

Pesquisas recentes sobre SCS têm investigado o papel do combustível no controle do tamanho de partículas e na microestrutura dos produtos sob diferentes proporções de combustível-oxidante (ver Tabela 5.4). A razão combustível-oxidante, contudo, nem sempre é calculada utilizando um modelamento termodinâmico e/ou teoria dos propelentes.

### **5.2.1.6. Composição química dos precursores químicos**

O tipo e a quantidade de compostos químicos utilizados nas reações exercem efeito nas características dos pós resultantes. A solubilidade do combustível, a presença de água e o tipo de combustível empregado são fundamentais.

Na solução, as misturas de nitratos metálicos (oxidantes) e ureia ou glicina (combustíveis) são decompostos rapidamente via deflagração incandescente ou combustão.

Excelente homogeneidade do produto (óxidos metálicos cristalinos) é atingida pelo uso de precursores químicos misturados intimamente, em geral, com oxidantes e combustíveis. Os combustíveis também servem como complexantes que limitam a precipitação de componentes de precursores individuais previamente à ignição<sup>67,60</sup>.

Tabela 5.4 - Estudo da influência da razão combustível-oxidante na obtenção de óxidos cerâmicos por SCS.

Material	Combustível <sup>a</sup>	Tamanho de partícula	Cálculo Termodinâmico	Referências <sup>b</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	72-141 nm 33-56 nm	Não	61,62
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>GLI</b>	<b>84-123 nm</b>	<b>Sim</b>	<b>I</b>
Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	U	~927 nm	Sim	63
Ce <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	CH/ODH	5-18 nm	Não	35
CeO <sub>2</sub>	GLI	3-28 nm	Sim	23
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	AC	10-110 nm	Não	64
<b>CoO/ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ Co</b>	GLI	<b>23-90 nm</b>	Sim	<b>V</b>
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ CrO<sub>3</sub></b>	<b>U/GLI</b>	<b>18-50 nm</b>	<b>Sim</b>	<b>III</b>
CuO-CeO <sub>2</sub>	U	5-24 nm	Não	65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - γ	GOL	169-228 nm	Não	66
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - α</b>	<b>U</b>	<b>20-105 nm</b>	<b>Sim</b>	<b>IV</b>
La <sub>0,84</sub> Sr <sub>0,16</sub> CrO <sub>3</sub> (LSC) / La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub> (LSM)	GLI	5-40 nm	Não	67
Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> /LiNO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	U/GLI/AC	~30 nm	Não	52
LnCrO <sub>3</sub>	GLI	11-59 nm	Não	55
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	U/S	3-32 μm	Sim	56
NiO/ NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Cu	GLI	< 10 nm	Não	68
<b>NiO/Ni</b>	<b>GLI</b>	<b>4-18 nm</b>	<b>Sim</b>	<b>II</b>
Ni-YSZ (Cermet)	CH	250-800 nm	Não	40
Ni-YSZ	U	36-545 nm	Sim	69
(Ni,Co/Ni,Fe /Ni,Cu) -YSZ				
Pb(Zr <sub>0,6</sub> Ti <sub>0,4</sub> )O <sub>3</sub> (PZT)	PVA	100-400 nm	Não	70
SrBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	U	22-145 nm	Não	71
ThO <sub>2</sub>	GLI	15-23	Não	22
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GOL	3-17 nm	Não	72
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> /Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>27</sub>	U/GLI/CH	> 200 nm	Sim	5
YFeO <sub>3</sub>	GLI	6-50 nm	Não	73
ZnO	U	< 100 nm	Sim	74
ZrO <sub>2</sub>	PVA	10-160 nm	Não	75

<sup>a</sup> U, ureia; GLI, glicina; CH, carboidrazida; ODH, oxalildihidrazida; AC, ácido cítrico; GOL, glicol; S, sacarose; PVA, ácido polivinílico.

<sup>b</sup> Referências em algarismos romanos aos artigos desenvolvidos nesta tese - citados no Capítulo. 4.

A adição de um sal inerte na mistura redox da solução na síntese por combustão pode resultar na formação de nanopartículas mais bem dispersas com proeminente aumento da área superficial. A inclusão do sal quebraria a estrutura tridimensional porosa, típica dos pós resultantes via combustão e atuaria como inibidor da aglomeração. O sal inorgânico é de baixo custo em regra, quando comparado com sais orgânicos, prontamente solúvel em

água, termicamente estável em alta temperatura, facilmente removido de mistura de produtos como-preparados e reciclável<sup>76</sup>.

#### 5.2.1.6.1. Combustíveis

##### **Glicina**

A glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) é um dos aminoácidos mais baratos e é conhecida por atuar como um agente complexante para uma numerosa quantidade de íons metálicos<sup>67</sup>. A molécula de glicina tem um grupo ácido carboxílico situado em uma das extremidades da cadeia e um grupo amino situado na outra. Ambos grupos podem participar na complexação de íons metálicos. Cátions alcalinos e alcalinos terrosos são mais efetivamente complexados pelos grupos ácidos carboxílicos, enquanto diversos metais de transição são complexados de forma mais efetiva através do grupo amino. A alta solubilidade dos íons metálicos em questão, assim como a elevada viscosidade relativa da solução precursora, tende a inibir a precipitação heterogênea de forma prévia à combustão<sup>68</sup>.

Os aminoácidos se tornam dipolares (zwitteriônicos ou anfóteros) quando em solução aquosa por apresentarem cargas positivas e negativas. Esse caráter dipolar da molécula de glicina em solução pode efetivamente complexar íons metálicos de vários tamanhos, o que ajuda na prevenção de precipitação seletiva e a manter a homogeneidade composicional entre os constituintes, como pode ser observado na Figura 5.2. Na síntese por combustão, a glicina atua como combustível durante a reação, ao ser oxidada pelos íons nitratos<sup>23,77</sup>.

##### **Ureia**

A ureia ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) é um combustível interessante por originar a formação de pós com tamanho de cristalito submicrométricos/nanométricos e atuar como agente complexante para íons metálicos, porque contém dois grupos aminos localizados nos extremos de sua estrutura química. Deshpande *et al.*<sup>78</sup> verificaram que a atividade do ligante químico  $-\text{NH}_2$  promove reações de combustão mais vigorosas dentre diversos combustíveis estudados com nitrato de ferro.

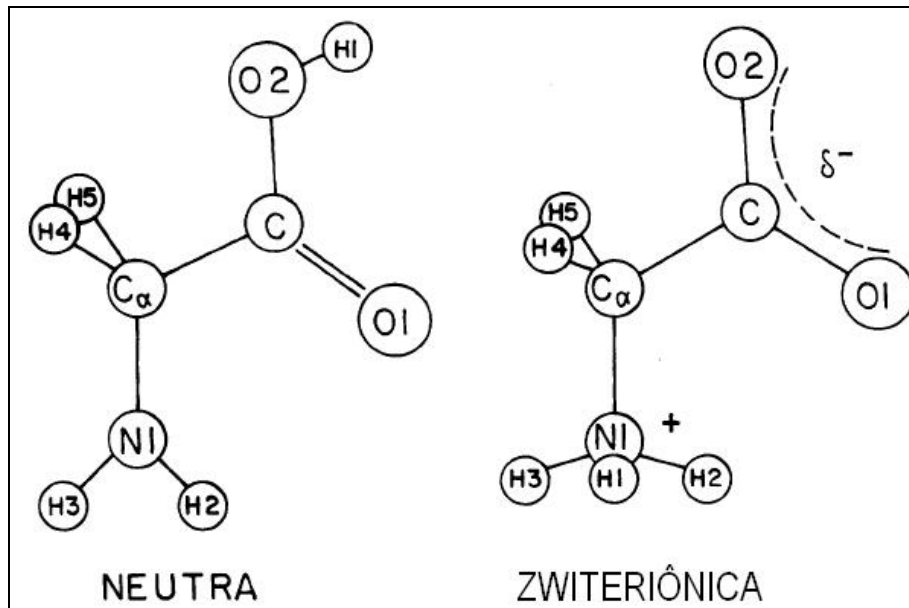


Figura 5.2 - Fórmula estrutural da glicina: forma neutra e na forma zwitteriônica<sup>79</sup>.

#### 5.2.1.6.2. Oxidantes

##### **Nitrato metálico**

Os nitratos são escolhidos como precursores metálicos, não somente por serem fundamentais para o método de combustão, por disponibilizarem o íon metálico, mas também por apresentarem grande solubilidade em água, permitindo uma maior homogeneização<sup>80</sup>.

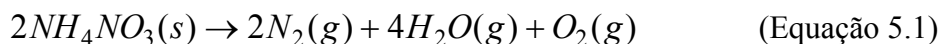
A maioria dos óxidos sintetizados por combustão pode ser obtida através da combinação de um nitrato metálico e um combustível. Os grupos  $(NO_3)^-$  atuam como agentes oxidantes.

##### **Nitrato de amônio**

O nitrato de amônio ( $NH_4NO_3$ ) é utilizado nas reações de combustão por atuar como extra-oxidante e não alterar a proporção de outros componentes participantes da reação química. Outra característica interessante é seu baixo custo.

O excesso na adição de nitrato de amônio produz um aumento dos gases de combustão, tendo o efeito de expandir a microestrutura e eventualmente aumentar a área superficial do pó produzido<sup>81</sup>. Como se pode verificar, a decomposição do nitrato de

amônio gera, em parte, os mesmos gases obtidos para o par nitrato de alumínio e glicina, segundo a Equação 5.1.



### **Dicromato de amônio**

O dicromato de amônio –  $(NH_4)_2Cr_2O_7$  – é conhecido por sofrer decomposição exotérmica autocatalítica e gerar  $Cr_2O_3$ ,  $N_2$ , e  $H_2O$ . Este sal apresenta vantagens sobre o nitrato de cromo porque se decompõe em uma menor temperatura ( $170^\circ C$ ) e é mais exotérmico ( $\Delta H: -476,4 \pm 0,4 \text{ kJ/mol}$ )<sup>82</sup>.

#### **5.2.1.7. Outros parâmetros que influenciam o processo de combustão**

Além dos parâmetros de reação já considerados, há condições adicionais que afetam o processo de combustão como o efeito da taxa de reação (cinético)<sup>83</sup>, a gravidade do sistema terrestre<sup>84</sup> ou o pH da solução<sup>85,86</sup>.

#### **5.2.2. Síntese de Alumina Nanocristalina por Combustão em Solução**

Nos últimos anos, um aumento do foco no desenvolvimento de pós de alumina nanométrica tem tido expressiva atenção. Eles têm grande potencial para uso como revestimentos<sup>87</sup>, abrasivos<sup>88</sup>, suportes de catalisadores<sup>89</sup>, isoladores térmicos<sup>90</sup>, prevenção contra poluição<sup>91</sup>, agentes de sinterização de cerâmicos<sup>92</sup>, materiais biocompatíveis para compósitos em aplicações médicas e dentárias<sup>93,94</sup>, e nanocompósitos para aplicações estruturais<sup>95,96</sup> e elétricas<sup>97</sup>.

No entanto, a síntese de alumina nanocristalina por combustão em solução foi muito pouco estudada até hoje, sendo referenciada em poucos trabalhos<sup>16,17,26,39,61</sup>. Patil *et al.*<sup>24</sup> começaram os primeiros testes de obtenção de alumina via combustão em solução, baseados no uso da ureia como combustível.

A ureia é utilizada para a formação da estrutura cristalina de  $Al_2O_3-\alpha$  *in situ* (de forma direta) sem tratamento térmico, embora, geralmente, o tamanho de partícula primário

resultante seja apenas sub-micrométrico, via síntese por combustão em solução<sup>24</sup> e nanométrico, quando assistida por microondas<sup>16</sup>.

A síntese por combustão de alumina nanocristalina, com base no par glicina-nitrato, foi originalmente investigada por Patil *et al.*<sup>17</sup>. Nesse trabalho, foram obtidos pós de alumina alfa com as seguintes características: tamanhos de partículas primários entre 40 a 60 nm, com formato esférico a acicular, e área superficial específica de 14 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

### 5.2.3. Síntese de Óxido de Níquel Nanocristalino por Combustão em Solução

O óxido de níquel (NiO) é um composto de interesse para uma ampla gama de aplicações: filtros ópticos ativos<sup>98</sup>, filmes eletrocromáticos<sup>99</sup>, camadas antiferromagnéticas<sup>100</sup>, agentes corantes para vidrados<sup>101</sup>, pigmentos<sup>102</sup>, catalisadores<sup>103</sup>, cátodos como materiais para baterias alcalinas<sup>104</sup> e sensores<sup>105,106</sup>.

A síntese de NiO por combustão em solução está ligada a trabalhos desenvolvidos na obtenção de *cermets* NiO-YSZ<sup>107</sup>. Pouca informação é disponibilizada sobre características exclusivamente provindas do NiO. A primeira referência à síntese de óxido de níquel nanocristalina por SCS foi o trabalho desenvolvido por Chick *et al.*<sup>68</sup>, os quais abordaram de modo superficial a influência da razão combustível-oxidante na formação das fases NiO e Ni com base no par glicina-nitrato.

O estudo do efeito e quantidade de combustíveis (glicina e ureia) na formação das fases NiO/Ni dos pós obtidos foram bem desenvolvidos no trabalho de Jung *et al.*<sup>108</sup> através da técnica de SCS assistida por microondas.

### 5.2.4. Síntese de Crômio Nanocristalina por Combustão em Solução

O óxido de cromo ultrafino é usado como catalisador em reações de oxidação, hidrogenação e isomerização de olefinas<sup>109</sup>, pigmentos<sup>110</sup>, material refratário<sup>111</sup>, agente de sinterização<sup>112</sup>, revestimentos para proteção térmica<sup>113</sup> e resistência ao desgaste<sup>114</sup>.

Apesar da existência de alguns artigos referentes aos cromatos<sup>115</sup>, como o LnCrO<sub>3</sub><sup>55</sup>, não há na literatura nenhuma informação sobre a obtenção específica de pó Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através



de SCS. Da mesma forma, não foi encontrada nenhuma referência que investigasse a influência dos parâmetros de processo nas propriedades finais destes óxidos.

### **5.2.5. Síntese de Óxidos de Ferro Nanocristalinos por Combustão em Solução**

Desenvolvimento recente com partículas de óxidos de ferro em tamanho nanométrico mostra ganho das mesmas perante às de tamanho convencional e considerável promessa para novas aplicações como catalisador<sup>116</sup>, pigmento<sup>117</sup>, agente de sinterização<sup>118</sup>, fotônico<sup>119</sup>, droga<sup>120</sup> e produtos biomédicos<sup>121</sup>.

Não há muitos estudos correspondentes às partículas de óxido de ferro obtidas por SCS<sup>78, 122- 124</sup>. K. Patil e K. Suresh<sup>122</sup> foram os primeiros cientistas a publicar a síntese instantânea da maguemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \gamma$ ) pelo processo de combustão. Posteriormente, a maguemita como-sintetizada foi também estudada por Venkataraman *et al.*<sup>123</sup> via rota de combustão. Neste caso, os autores obtiveram uma avaliação de magnetismo e caracterização da maguemita sob diferentes razões combustível-oxidante.

Varma *et al.*<sup>7,124</sup> registraram dois estudos da síntese por combustão em solução aquosa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \alpha$  e  $\gamma$ , pela primeira vez na literatura, usando uma variedade de combustíveis (hidrazina, ureia, glicina e ácido cítrico). No entanto, não foram apresentados resultados acerca das propriedades de magnetização para pós de hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \alpha$ .

### **5.2.6. Síntese de Óxidos de Cobalto Nanocristalinos por Combustão em Solução**

Os óxidos de cobalto ( $\text{CoO}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) têm sido empregados como catalisador<sup>125</sup>, sensor de gás<sup>126</sup>, pigmento em cerâmicos e vidros, material magnético<sup>127</sup>, absorvedores seletivos de energia solar<sup>128</sup> e dispositivos eletrocromáticos<sup>129-131</sup>.

Catalisadores  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$  foram preparados por Zavyalova *et al.*<sup>132</sup> para investigar a performance catalítica da oxidação total do metano. Nesse trabalho foi empregada uma série de precursores químicos: acetato de cobalto, misturas de acetato de cobalto/nitrato de cobalto, e misturas de nitrato de cobalto com combustíveis ácido cítrico,

glicina e ureia.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi obtido incorporado com íons de  $\text{Li}^{133}$ . Até o presente, o estudo da razão combustível-oxidante na formação de óxidos de cobalto inexistente e há falta de conhecimento aprofundado na influência das variáveis de processo presentes na SCS.

### **5.2.7. Determinação do Tamanho de Cristalito e Deformação de Rede por Difração de Raios X (DRX)**

A largura dos picos de difração de raios X observados é uma convolução de fatores como a imprecisão do instrumento e fatores físicos, como tamanho dos domínios cristalinos e a presença de defeitos cristalinos que levam a uma microdeformação da rede cristalina<sup>134</sup>.

Assim, imperfeições da rede cristalina como discordâncias, vacâncias, elementos intersticiais, elementos substitucionais e defeitos similares deformam a rede, levando ao alargamento do pico de difração. Se um cristal é quebrado em pequenos domínios de difração incoerentemente, empilhamentos de discordâncias, falhas de empilhamento, maclas ou outras imperfeições também levam ao alargamento dos picos da DRX. Analisando a dependência do ângulo com o alargamento de pico, torna-se possível separar e quantificar esses defeitos. Todavia, embora o entendimento desses fatos básicos existirem por um tempo relativamente longo, não há uma única teoria coerente na qual seja aplicável de forma irrestrita<sup>135</sup>.

A análise do alargamento destes picos é uma técnica bastante conhecida e possui uma sensibilidade ótima para materiais com um tamanho médio de cristalito abaixo de  $0,1 \mu\text{m}$ , que é a região de interesse na Nanotecnologia<sup>136</sup>.

Para se obter os parâmetros microestruturais de uma amostra, fisicamente o alargamento do perfil  $f(x)$  deve ser extraído do perfil observado  $h(x)$ . Uma das técnicas empregadas para análise do perfil  $f(x)$  consiste na suposição de um perfil conhecido e ajuste deste ao perfil observado, assumindo uma forma para o  $f(x)$ , de acordo com a Equação 5.2.

$$h(x) = g(x) * f(x) + \text{fundo de escala} \quad (\text{Equação 5.2})$$

### 5.2.7.1. Método Williamson-Hall

O método de Williamson-Hall pode ser utilizado de forma confiável e coerente para a determinação de tamanho de cristalito. Porém, essa técnica superestima os valores de tamanho de cristalito e fornece somente os valores máximos de microdeformação ao invés de uma estimativa média desses valores<sup>137</sup>.

A largura integral dos picos, denominada  $\beta$  é definida pelas componentes  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ . Para a obtenção dos “valores absolutos” de tamanho de cristalito, primeiramente, porém, devem ser considerados outros fatores de influência na magnitude destes valores. Além da influência causada por erros estatísticos, também é de grande importância o método de cálculo utilizado. Por exemplo, o método para medida da integral do pico, bem como o utilizado para eliminar a componente  $\alpha_2$ , fornecem resultados ligeiramente diferentes. Também, as funções de aproximação (isto é, Cauchy ou Gauss), geram resultados claramente diferentes para tamanho de cristalito e para distorção de rede<sup>138</sup>.

Para calcular o valor absoluto do alargamento do pico, é necessário separar o alargamento instrumental. O passo inicial é a obtenção de picos extremamente finos e bem definidos para uma amostra padrão. A largura integral é denominada  $b$ , conforme Gauss (Equação 5.3) e Cauchy (Equação 5.4). Assim,  $X$  representa o alargamento real do pico de difração de raios X. Para cada função utilizada, há diferentes formas de se separar o alargamento instrumental, como os propostos pelas Equações 5.3 e 5.4:

$$X = \beta^2 - b^2 \quad (\text{Equação 5.3})$$

$$X = \beta - b \quad (\text{Equação 5.4})$$

Efeitos de distorção de rede nos picos de difração são mais bem aproximados pela função Gauss (Equação 5.5), e tamanho de cristalito é mais bem aproximado por Cauchy (Equação 5.6)<sup>138</sup>:

$$X = X_C^2 + X_D^2 \quad (\text{Equação 5.5})$$

$$X = X_C + X_D \quad (\text{Equação 5.6})$$

Existem diferentes expressões para descrever como os valores de  $X$  são obtidos a partir de  $X_C$ , referente ao tamanho de cristalito e  $X_D$  referente à distorção da rede. A utilização de diferentes formas de correlação não altera a relação individual entre os valores. Para este estudo, a função que potencialmente melhor se adapta é a de Cauchy, conforme Ekström *et al.*<sup>138</sup>. Assim, através da Equação 5.7 de Scherrer, tem-se:

$$X_C = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equação 5.7})$$

Onde  $K$  é o fator de forma,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio  $X$ ,  $\theta$  o ângulo de Bragg e  $D$  o tamanho de cristalito médio.

Diferenciando-se a equação de Bragg com relação ao ângulo de Bragg  $\theta$ , obtém-se:

$$X_D = 2\Delta\theta = 4 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta \quad (\text{Equação 5.8})$$

Substituindo esta expressão na Equação 5.6 de Cauchy, obtém-se:

$$X = X_C + X_D = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos \theta} + 4 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta \quad (\text{Equação 5.9})$$

que pode ser reescrita como:

$$X \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4 \frac{\Delta d}{d} \sen \theta \quad (\text{Equação 5.10})$$

Portanto, construindo um gráfico ( $X \cdot \cos \theta$ ) em função de  $\sen \theta$ , deve-se obter uma relação linear. O coeficiente linear no eixo ( $X \cdot \cos \theta$ ) permite o cálculo do “valor absoluto” do tamanho de cristalito médio. Já a deformação da rede cristalina pode ser calculada a partir da declividade da curva graficada, a qual fornece a distorção da rede cristalina  $\Delta d/d$ <sup>138</sup>.

### 5.2.7.2. Método *Single-Line*

Os parâmetros de forma da função ajustada são empregados para o cálculo do tamanho de cristalitos e micro-deformações de rede, através do método denominado *Single-Line*. Neste método, a separação das contribuições, devido ao reduzido tamanho de cristalito e micro-deformações, é realizada via suposição de que o perfil do pico de difração possui uma forma particular para cada tipo de contribuição<sup>136,139-143</sup>. É amplamente aceito na literatura especializada<sup>144-147</sup> que a contribuição, devido ao reduzido tamanho de cristalito, pode ser bem representada por uma função Lorentziana e a contribuição de micro-deformações através de uma função Gaussiana segundo as Equações 5.11 e 5.12 respectivamente:

$$D = \frac{\lambda}{\beta_L \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 5.11})$$

$$e = \frac{\beta_G}{4 \cdot \tan(\theta)} \quad (\text{Equação 5.12})$$

Onde  $D$  é o diâmetro médio dos cristalitos,  $e$  é a deformação da rede cristalina,  $\beta_L$  é a contribuição Lorentziana e  $\beta_G$  a contribuição Gaussiana do perfil do pico fisicamente alargado  $f(x)$ ,  $\theta$  é a posição angular do pico devido à radiação  $K_{\alpha 1}$ , e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação do tubo de raio X. Ambos  $\beta_L$  e  $\beta_G$  são medidos na escala  $2\theta$ .

A determinação do tamanho de cristalitos e sua distribuição foram realizadas através do uso do *software* WinFit<sup>®</sup> versão 1.2 para plataforma Windows, desenvolvido por Stefan Krum da Universidade de Erlangen, Alemanha<sup>148</sup>. O WinFit<sup>®</sup> é um programa especializado em *fitting* de picos de difração e determinação do tamanho de cristalito e micro-deformações através de uma interface gráfica simples e fácil de operar.

O algoritmo do programa emprega três tipos diferentes de funções para realizar o ajuste: Lorentz (ou Cauchy), Gauss e Pearson VII. Neste trabalho, somente a função Pearson VII foi empregada, pois esta função fornece melhores resultados porque pode assumir um caráter Lorentziano e Gaussiano ao mesmo pico de difração analisado. A função Pearson VII<sup>149</sup> é expressa na Equação 5.13:

$$y = \frac{I(O)}{\left[1 + 4 \cdot \left(2^{1/m} - 1\right) \cdot \left(\frac{x}{w}\right)^2\right]^m} \quad (\text{Equação 5.13})$$

Onde  $I(O)$  é a intensidade do pico,  $m$  é o expoente de ajuste Pearson,  $x$  é a posição angular  $2\theta$  do pico em radianos e  $w$  é a largura total a meia altura.

Após carregar o aplicativo com o difratograma, seleciona-se a faixa angular de interesse para o *fitting* (que deve incluir a cauda dos picos) e selecionam-se os picos a serem analisados. O método empregado no processo de ajuste é o não-linear de Levenberg-Marquardt<sup>150-152</sup>, que consiste em determinar os parâmetros desconhecidos de um modelo matemático, através de uma função linear e um conjunto experimental de dados. Os parâmetros são escolhidos de tal forma que o resultado do modelo seja o mais próximo possível dos dados observados.

As contribuições  $\beta_L$  e  $\beta_G$  são calculadas pelo *software* em função do expoente  $m$  da função Pearson VI, ajustado ao perfil do pico de difração observado. O expoente  $m$  pode assumir quaisquer valores, sendo que quando  $m = 1$ , a função Pearson VII assume um perfil similar ao Lorentziano e quando  $m > 30$ , tem-se um perfil tipicamente Gaussiano.

O pico devido à radiação  $K\alpha_2$  pode ser removido através do método de Rachinger (Figura 5.3). Desta forma, todos os valores obtidos pelo programa para cálculo do tamanho de cristalito e micro-deformações de rede devem-se unicamente ao pico devido à radiação  $K\alpha_1$ .

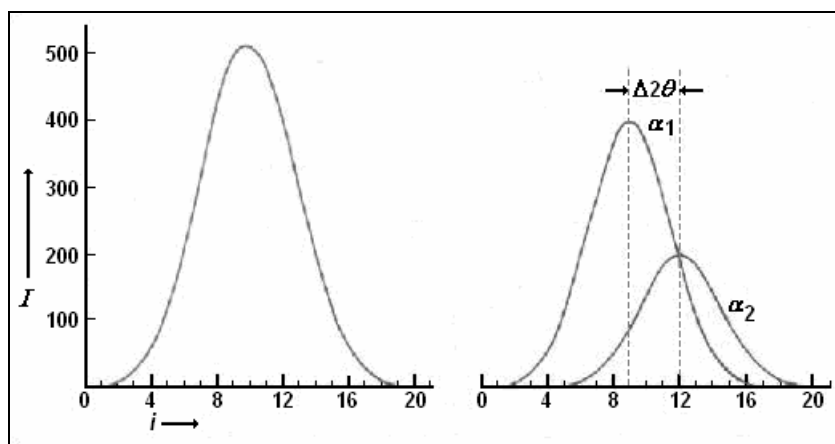


Figura 5.3 - Método de Rachinger. À esquerda, tem-se o pico experimental e, à direita, as contribuições de  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  separadamente. A contribuição  $K\alpha_2$  é removida do perfil observado<sup>139</sup>.

## 6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 6.1 apresenta o fluxograma básico pelo qual foram estudados diferentes óxidos sintetizados por combustão em solução nesse trabalho.

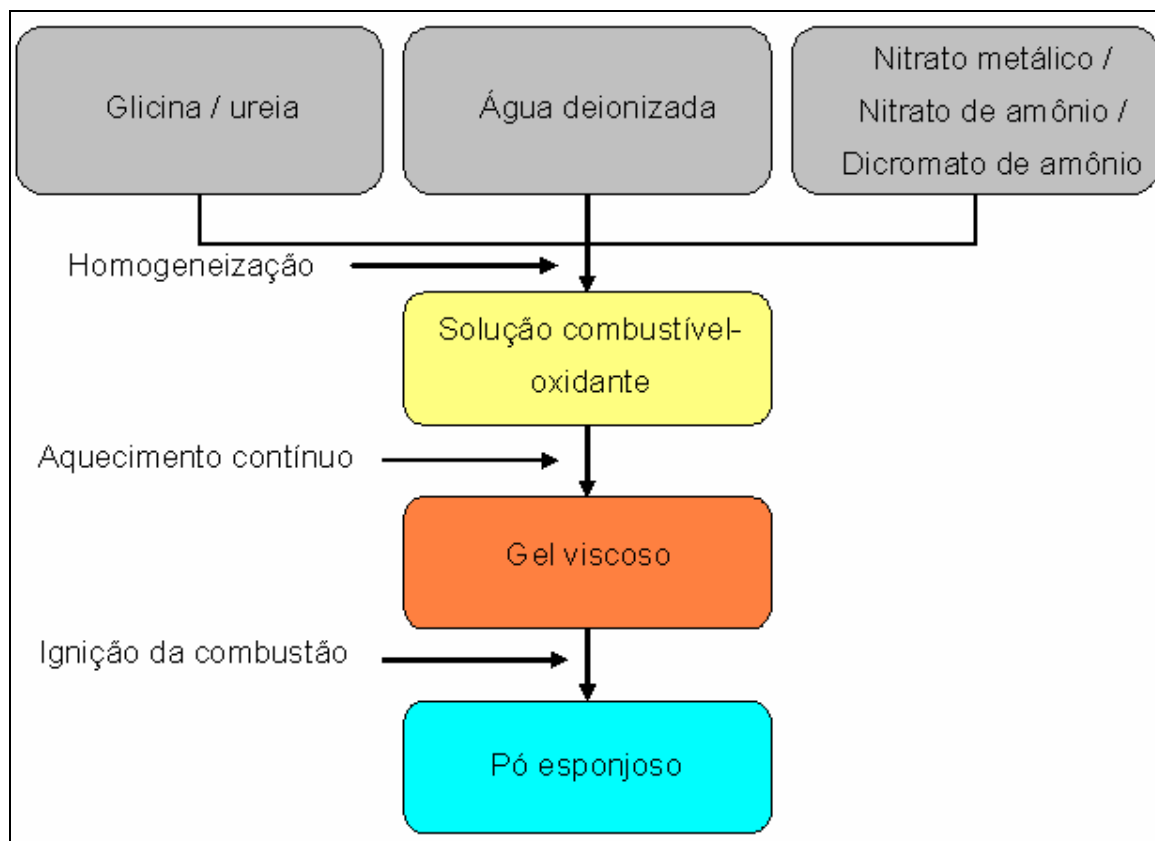


Figura 6.1 - Fluxograma de obtenção de óxidos cerâmicos a partir de síntese por combustão em solução em água.

Neste estudo, foram variados sistematicamente razões molares combustível-oxidante (c/o) dos precursores químicos utilizados. As proporções investigadas de glicina-nitrato, ureia-nitrato, glicina-dicromato de amônio, ureia-dicromato de amônio foram avaliadas da seguinte forma: razões molares estequiométricas (S), ricas (R) e deficientes (L) em combustível. As razões estequiométricas calculadas, com base na química dos propelentes, para as misturas contendo nitratos metálicos mono-, bi- e trivalente com glicina foram 1:0,56; 1:1,11; 1:1,67 respectivamente, enquanto que o par realizado com ureia foram 1:0,83; 1:1,67 e 1:2,0.

O precursor químico de nitrato metálico hidratado, de fórmula genérica  $M^{+n}(NO_3)_n \cdot 3 \cdot nH_2O$ , sendo M = elemento metálico e n = valência do metal, foi utilizado como material oxidante e o seu número de moléculas de água (para n = 2 hexahidratado e n = 3 nonahidratado) foi devidamente considerado no cálculo das formulações.

As proporções de combustíveis foram variadas em relação à equação estequiométrica calculada, sob diferentes porcentagens (reações deficientes e ricas em ureia ou glicina) a fim de investigar a formação de fases e a influência de possíveis mudanças nas características físicas dos pós resultantes. Equações das reações podem ser devidamente verificadas em detalhe no capítulo 7 - Cálculo Termodinâmico.



## 6.1. Materiais

Os precursores químicos utilizados como materiais de partida estão listados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Reagentes químicos utilizados nos experimentos como materiais de partida.

Precursor químico	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante	Função
Nitrato de alumínio nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98	Vetec Química, BR	Oxidante
Dicromato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	98	Synth Química, BR	Oxidante
Nitrato de ferro nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99	Synth Química, BR	Oxidante
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97	Vetec Química, BR	Oxidante
Nitrato de cobalto hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98	Aldrich, EUA	Oxidante
Nitrato de amônio	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	98	Quimex, BR	Oxidante
Glicina	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	98,5	Bio-Rad, EUA; Synth Química, BR; Cromoline, BR	Combustível
Ureia	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	99,5	Synth Química, BR	Combustível

## 6.2. Métodos

### 6.2.1. Obtenção de Pós por Síntese por Combustão em Solução

Para a combustão, foi empregado um queimador, tipo bico de Bunsen, e um recipiente de aço inox (espessura 0,5 mm, diâmetro interno 116 mm e altura 119 mm), como aparato para a coleta do pó sintetizado (ver Figura 6.2). As reações de combustão foram executadas em uma capela. As temperaturas de chama foram medidas diretamente através de um termopar tipo K ajustável e, no caso particular da alumina, também por um pirômetro ótico Minolta Cyclops (modelo 300AF).



Figura 6.2 - Aparato utilizado na síntese por combustão em solução.

Em geral, os precursores nitrato metálico hidratado e glicina ou ureia foram misturados em um volume de 5 mL de água deionizada. Casos específicos foram utilizados no estudo do extra-oxidante nitrato de amônio, o qual foi adicionado conjuntamente ao par combustível-comburente, enquanto que para a obtenção da crômia foi utilizado o dicromato de amônio como oxidante da reação.

A evaporação de água nestas soluções ocorreu sob aquecimento. A mistura precursora, sob aquecimento contínuo, apresenta uma auto-ignição e sofre combustão espontânea, formando um produto esponjoso.

Na investigação da formação de alumina- $\alpha$ , o tratamento térmico subsequentemente à combustão consistiu no aquecimento do pó como-sintetizado em forno elétrico tipo mufla, a temperaturas de 800, 900, 1000, 1050 e 1100°C, com uma taxa de aquecimento de aproximadamente 9K/min, e uma hora de patamar.

Para os demais óxidos pesquisados, não foi praticado tratamento térmico posterior à síntese, porque as fases de interesse (óxidos) foram obtidas diretamente como-sintetizadas.

## 6.2.2. Caracterização dos Pós Obtidos

### 6.2.2.1. Fases e Tamanho de Cristalito por Difração de Raios X

#### Alumina (Willianson-Hall)

Para a determinação das fases cristalinas e do tamanho de cristalito por difração de raios X (DRX), utilizou-se um difratômetro de raios X Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo operado a 40 kV e 50 mA. Os dados foram coletados via radiação Cu- $K_{\alpha}$  a um passo de 0,04° e tempo por passo de 2s, a fim de determinar as fases presentes nas amostras. Após, utilizou-se um passo de 0,02° e tempo por passo de 7s nas amostras cristalinas para posterior deconvolução dos picos identificados no difratograma da Figura 6.3.

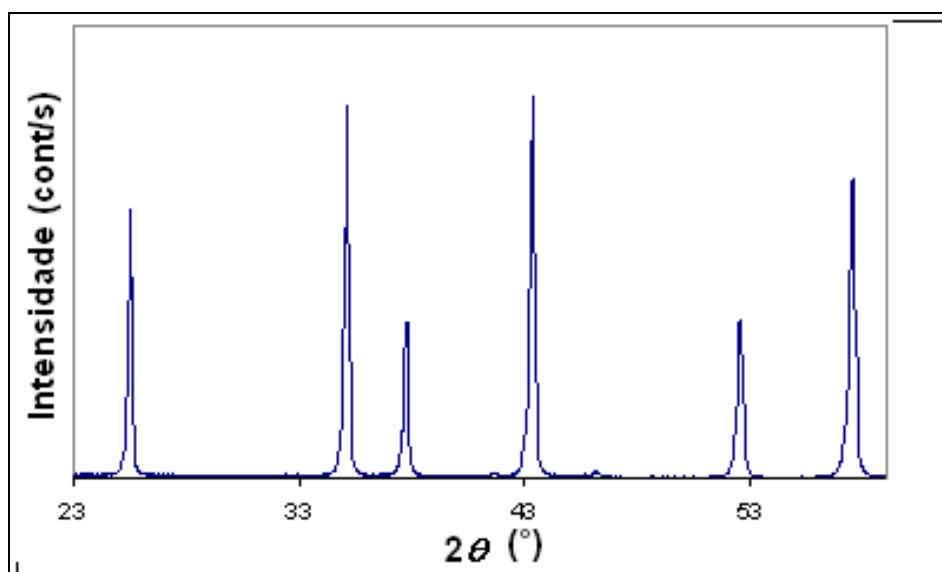


Figura 6.3 - Difratograma da amostra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$  (razão combustível-oxidante 0,37).

Tamanhos de cristalito foram obtidos via análise de alargamento dos picos através do gráfico de Williamson-Hall, assumindo o perfil Cauchy-Cauchy para as contribuições de tamanho e deformações de cristais, respectivamente. Vários picos foram medidos para cada amostra, a fim de permitir a separação dos efeitos causados pela deformação de rede e pelo tamanho de cristalito. A varredura lenta foi realizada em seis picos de cada amostra cristalina, como indicada pela **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e a Tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Picos de difração de raios X utilizados na análise de Williamson-Hall para determinação do tamanho de cristalito para  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ .

Nº do pico	Índices de Miller (h k l)	Ângulo ( $^\circ$ )
1	(0 1 2)	25,57
2	(1 0 4)	35,14
3	(1 1 0)	37,78
4	(1 1 3)	43,35
5	(0 2 4)	52,56
6	(1 1 6)	57,50

A largura integral dos picos, denominada  $\beta$ , foi determinada através do programa WinFit<sup>®</sup> (versão 1.2.1). O programa elimina a contribuição devido ao  $\alpha_2$  no momento do ajuste, utilizando a posição e o formato da componente  $\alpha_1$  para realizar os cálculos da posição e intensidade do  $\alpha_2$ . Para cada amostra, os picos analisados foram plotados como ( $\beta \cos \theta$ ) versus  $\sin \theta$ . Quando plotados desta forma, todos os pontos localizam-se ao longo de uma reta, sendo que a inclinação desta reta fornece informações sobre a distorção de rede<sup>138</sup>. O coeficiente linear desta reta com o eixo ( $\beta \cos \theta$ ) fornece a medida do tamanho de cristalito.

Como padrão de linha pura (material que não apresenta contribuição para o alargamento dos picos de difração, devido ao pequeno tamanho de cristalito e microdeformação de rede) foi empregada uma amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  convencional (Alcoa), tratada termicamente a 1700°C durante 5 h. Foram obtidos picos extremamente finos e bem definidos para esta amostra. A largura integral foi medida da mesma forma que para as outras amostras, e esses valores, relativos ao “alargamento instrumental”, foram chamados de  $b$ , conforme Gauss (Equação 5.5) e Cauchy (Equação 5.6).

## Alumina (*Single-Line*) e Demais Óxidos

O programa WinFit<sup>®</sup> foi usado também para determinar o tamanho de cristalito dos pós sintetizados de alumina e demais óxidos (Tabela 6.3). A função empregada para ajuste da forma do perfil foi a Pearson VII. A aproximação de Toth<sup>153</sup> e Arkai<sup>154</sup> foi considerada para o cálculo do tamanho de cristalito. A contribuição  $\alpha_2$  foi removida pela correção Rachinger, e o método de deconvolução Stoke foi empregado para remover a contribuição instrumental dos picos experimentais, após a introdução do padrão de linha pura na função.

Como padrão de linha pura foi utilizada uma amostra de silício a qual foi tratada termicamente previamente para ser obtida uma amostra de difração livre de picos largos ou defeitos de rede (efeitos de alargamento de pico reduzidos ao mínimo). Subsequentemente a este procedimento, foram obtidos picos extremamente finos e bem definidos para esta amostra. Isto foi constatado através da comparação da largura das linhas do Si com um padrão de linha pura de LaB<sub>6</sub> do NIST.

As amostras foram analisadas em um difratômetro de raios X Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo operado a 40 kV e 50 mA. As medições foram coletadas via radiação Cu-K $\alpha$ ; a taxa de varredura foi 1°/min para análise de fases e 0,4°/min para determinação do tamanho de cristalito.

Tabela 6.3 - Picos de difração de raios X utilizados na análise de *Single-Line* para determinação do tamanho de cristalito.

Fase	Índices de Miller (h k l)	Ângulo (°)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $\alpha$	(1 1 6)	57,48
NiO	(2 2 0)	62,91
Ni	(2 0 0)	51,80
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1 1 6)	54,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $\alpha$	(0 2 4)	49,50
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(2 2 0)	30,14
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(2 2 0)	31,40
CoO	(2 0 0)	42,37
Co	(1 1 1)	51,51

#### **6.2.2.2. Morfologia, Tamanho de Partícula e Cristalito por Microscopia Eletrônica.**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi empregado para se verificar os aspectos morfológicos das amostras, que foram previamente desaglomeradas com pistilo e almofariz, fixadas com uma cola adesiva em um porta-amostras. Posteriormente, foram realizados revestimentos das amostras com ouro (*sputtering*). Micrografias de MEV foram registradas a partir de um equipamento Jeol (modelo JSM - 5800).

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) foi empregado para o estudo da morfologia, tamanho de partícula e de cristalito, como também para a identificação dos padrões de difração eletrônicos. As amostras foram previamente desaglomeradas com pistilo e almofariz, diluídas em solução com álcool isopropílico, sob ultra-som e então depositadas em uma grade de cobre/grafite. O equipamento utilizado foi um microscópio Jeol (modelo JEM - 2010).

#### **6.2.2.3. Temperatura por Pirometria Ótica**

A temperatura durante o processo de síntese por combustão em solução foi determinada a partir da radiação infravermelha emitida pelos pós sintetizados. As leituras de temperatura foram adquiridas através de um pirômetro ótico Cyclops (modelo 300AF). A emissividade ( $\epsilon$ ), como a razão da radiação emitida pelo objeto e a radiação emitida pelo corpo negro na mesma temperatura do objeto, foi fixada em 0,9, com base no valor típico para corpos de alumina, em baixas temperaturas, já que o alvo de medição estava localizado na frente de combustão.

#### **6.2.2.4. Área Superficial Específica e Diâmetro das Partículas por BET**

A área superficial específica dos pós sintetizados foi determinada pelo modelo de Braunauer, Emmet e Teller (BET) a partir de isotermas de adsorção<sup>155</sup>. O equipamento utilizado foi o Autosorb Quantachrome (modelo: Nova 1200). Esse instrumento calcula a área da superfície total da amostra através do nitrogênio adsorvido (em  $m^2$ ), a partir do volume de gás adsorvido ( $V$ ) em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ). A área superficial é, então, medida e dividida pelo peso total da amostra testada (em g), a fim de se obter a área superficial específica ( $m^2/g$ )<sup>156</sup>.

O volume total dos poros ( $V_p$ ) é calculado através do volume de gás adsorvido para uma pressão relativa próxima da saturação ( $P/P_0 \approx 1$ ), considerando o modelo de BET a partir de isotermas de adsorção<sup>156</sup>.

O diâmetro aproximado do tamanho das partículas produzidas com crômia foi calculado pela área superficial específica, usando a Equação 6.1:

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \rho} \quad (\text{Equação 6.1})$$

onde  $S_{BET}$  é área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), medida pelas análises de BET e  $\rho$  é a densidade teórica do pó de crômia ( $5,21 \text{ g/cm}^3$ )<sup>159</sup>. A Equação 6.1 assume que as partículas sejam esféricas

#### **6.2.2.5. Análises Termogravimétricas e Termodiferencial**

Análises termogravimétricas (ATG) e termodiferencial (ATD) de soluções precursoras (desidratadas a  $120^\circ\text{C}$ ) e dos pós como-sintetizados (após combustão) foram realizadas com um analisador térmico Harrop (modelo STA 736) a uma taxa de aquecimento de  $10\text{K}/\text{min}$  ao ar a uma vazão de  $10 \text{ L}/\text{min}$ , usando alumina- $\alpha$  de alta pureza como material de referência.

#### **6.2.2.6. Magnetometria Vibracional (VSM)**

O magnetômetro vibracional, mostrado esquematicamente na Figura 6.3, foi o instrumento utilizado para caracterização do comportamento magnético das amostras. Construído no LAM (Laboratório de Magnetismo) da UFRGS, o magnetômetro apresenta uma sensibilidade de  $10^{-5} \text{ emu}$  e permite que sejam realizadas medidas a baixas e altas temperaturas e em campos magnéticos de até  $70.000 \text{ Oe}$ .

O equipamento emprega um eletromagneto que fornece o campo magnético. O mecanismo oscilante vibra a amostra em um campo magnético e as bobinas de detecção geram o sinal de voltagem devido à mudança de fluxo emanada da amostra que sofreu vibração.

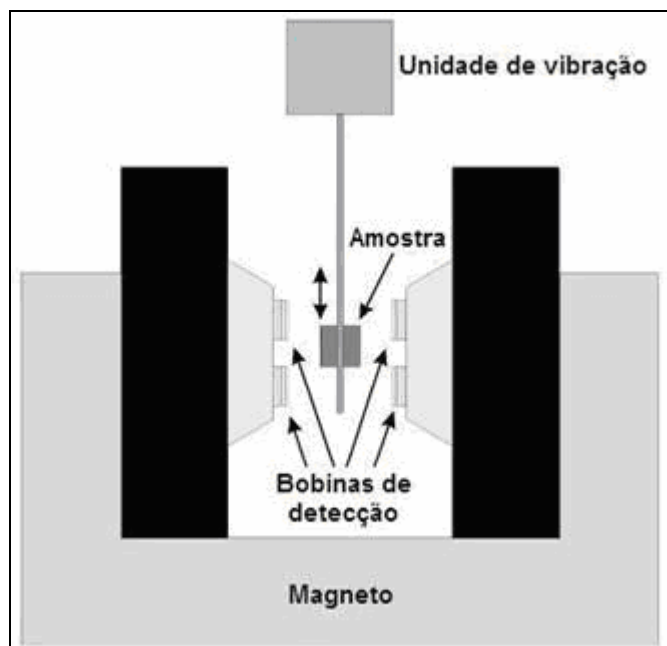


Figura 6.3 - Desenho esquemático do magnetômetro vibracional.

A saída da medição expõe o momento magnético  $M$  como função do campo  $H$ . O campo magnético aplicado é variado de -15.000 Oe a 15.000 Oe. A fim de preparar as amostras, sob diferentes razões combustível-oxidante, estas foram fixadas em colunas capilares de vidro ( $\varnothing$  6 mm), as quais foram apropriadamente acopladas ao equipamento vibratório.

#### 6.2.2.7. Espectroscopia de fotoelétron de raios X

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons foram realizadas utilizando o sistema Omicron multiprobe. O equipamento consiste de um analisador hemisférico concêntrico, modelo Sphera, um canhão de raios X e um sistema de bombeamento de ultra-vácuo que possibilitou a manutenção de pressão  $2 \times 10^{-9}$  mbar durante as medidas.

Os espectros foram obtidos a partir da excitação dos fotoelétrons das amostras, utilizando um feixe não-monocromático de raios X com energia de 1253,6 eV (linha  $K_{\alpha}$  do Mg) com a superfície da amostra perpendicular a entrada no analisador. O ângulo de emissão dos elétrons aceitos pelo espectrômetro foi de  $53^{\circ}$  em relação à normal das amostras.



As amostras foram fixas em um porta-amostras 10 x 10mm por meio de fita duplaface, onde o material a ser analisado foi polvilhado sobre a fita procurando cobrir a sua superfície.

Em todas as amostras foi realizado um espectro exploratório (energia de passagem de 50 eV - *survey*). Como referência na escala de energia de ligação foi considerado C 1s a 284,6 eV<sup>157,158</sup>.

#### **6.2.2.8. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier**

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas por meio da técnica de refletância difusa em um espectrofotômetro FT-IR BOMEN, modelo MB-100, operando na região espectral 6000 a 360  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram analisadas utilizando-se a técnica de pastilhas.

## 7. CÁLCULO TERMODINÂMICO

De modo geral, uma reação pode ser caracterizada pelos seus aspectos cinéticos e termodinâmicos. Os cinéticos indicam a taxa com a qual a energia é liberada durante a reação, isto é, uma elevada taxa de liberação resulta em uma chama autosustentável que é característica da síntese por combustão. Os aspectos cinéticos estão em função da ocorrência de interações químicas entre o oxidante e o combustível. O aspecto termodinâmico, por outro lado, relaciona-se à quantidade de energia disponível do combustível, expressa pelo calor de combustão.

O cálculo termodinâmico das reações envolvidas na síntese por combustão em solução partiu das seguintes considerações:

i) as reações redoxes são, em geral, de natureza exotérmica e frequentemente levam à explosão se não controladas devidamente. A combustão da mistura de nitrato metálico-glicina e nitrato metálico-ureia parecem sofrer uma autopropagação, sendo a reação exotérmica gerada não explosiva;

ii) a mistura estequiométrica do combustível e do oxidante é uma, tal que a quantidade de oxidante presente é teoricamente ajustada para a ocorrência da oxidação completa<sup>23</sup>;

iii) a composição inicial da solução contendo o nitrato metálico e o combustível foi derivado do total das valências usando os conceitos da química propelente cujo resultado do produto das valências é zero. O conceito total das valências oxidante e redutora simplifica o procedimento de cálculo da composição estequiométrica de misturas combustível-oxidante<sup>81</sup>. Estes conceitos foram estendidos para a síntese de materiais cerâmicos por combustão em solução<sup>21</sup>;

iv) O carbono, o hidrogênio, o alumínio, o níquel, o cromo, o ferro e o cobalto foram considerados como elementos redutores, os quais apresentaram as seguintes valências correspondentes de +4, +1, +3, +2, +6, +3 e +2. O oxigênio foi considerado como um elemento oxidante com valência de -2 e o nitrogênio foi considerado 0. O total das valências calculadas de nitrato de alumínio pela soma aritmética das valências de oxidação foi -15, nitrato de níquel foi -10, nitrato de ferro foi -15 e nitrato de cobalto foi -10. A valência total de redução calculada para glicina foi +9, enquanto que com a ureia foi -6;

v) Na utilização do dicromato de amônio, não foi mantido o conceito da química propelente por se tratar de uma reação de decomposição auto catalítica que requer a adição de um extra oxidante para se obter a estequiometria.

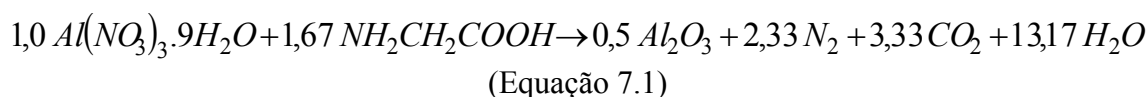
### **Óxido de Alumínio**

A composição estequiométrica da mistura redox de nitrato de alumínio e glicina demandam que  $1(-15) + n(+9) = 0$ , ou  $n = 1,67$  moles. Então, os reagentes foram combinados na proporção molar de 1:1,67. Já para a mistura redox de nitrato de alumínio e ureia demandam que  $1(-15) + n(+6) = 0$ , ou  $n = 2,50$  moles. Do mesmo modo, os reagentes foram combinados na proporção molar de 1:2,50.

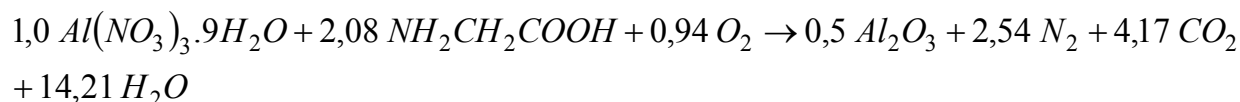
As reações de combustão estudadas estão representadas, respectivamente, a seguir:

#### Glicina

Estequiométrica (S) (c/o = 0,56)

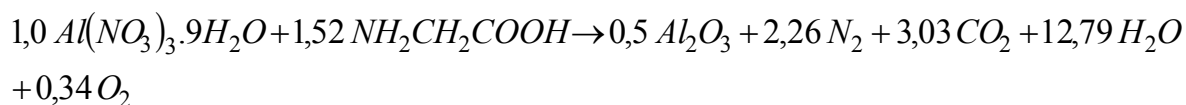


Rica em combustível (RI, + 24,55 %) (c/o = 0,69)



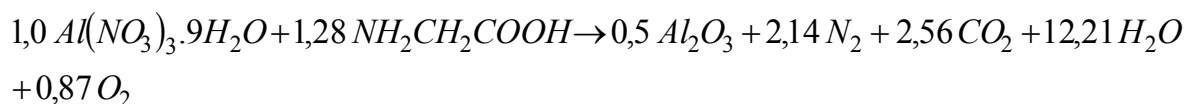
(Equação 7.2)

Deficiente em combustível (LI, - 8,98 %) (c/o = 0,51 ou R)



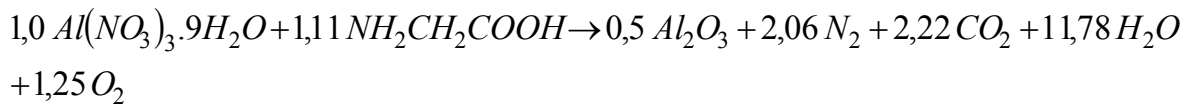
(Equação 7.3)

Deficiente em combustível (L2, - 23,35 %) (c/o = 0,43)



(Equação 7.4)

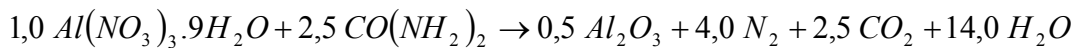
Deficiente em combustível (L3, - 33,53 %) (c/o = 0,37)



(Equação 7.5)

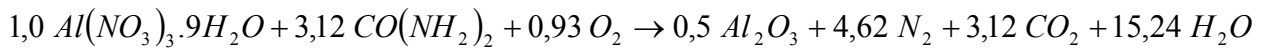
Ureia

Estequiométrica (S) (c/o = 0,83)



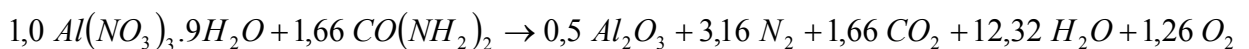
(Equação 7.6)

Rica em combustível (R1, + 24,55 %) (c/o = 1,04)



(Equação 7.7)

Deficiente em combustível (L3, - 33,53 %) (c/o = 0,55)



(Equação 7.8)

Se a quantidade de oxigênio estiver em excesso na mistura, em maior quantidade do que a requerida para a completa combustão do combustível, a porção de oxigênio não reage e parece esgotar-se<sup>23</sup>.

Os dados termodinâmicos considerados, obtidos da literatura<sup>159,82</sup> para os reagentes e produtos, são apresentados na Tabela 7.1.

Expressando a entalpia de combustão ( $\Delta H^\circ$ ), como:

$$\Delta H^\circ = \left( \sum n \Delta H_p^\circ \right) - \left( \sum n \Delta H_r^\circ \right) \quad \text{(Equação 7.9)}$$

e

$$\Delta H^\circ = \int_{T_0}^T \left( \sum n C_p \right) dT \quad \text{ou} \quad T = T_0 + \frac{\Delta H_r^\circ - \Delta H_p^\circ}{C_p} \quad \text{(Equação 7.10 e 7.11)}$$

onde  $n$  é o número de moles;  $\Delta H_r^0$  e  $\Delta H_p^0$  são as entalpias de formação dos reagentes e dos produtos, respectivamente;  $T$  é a temperatura de chama adiabática e  $T_0$  é 298 K, e  $C_p$  é a capacidade calorífica dos produtos a pressão constante.

Assim, empregando-se os dados termodinâmicos da Tabela 7.1, podem ser calculadas a entalpia de combustão e a temperatura de chama adiabática em função da razão molar glicina-nitrato para a alumina, usando as Equações 7.9, 7.10 e 7.11. Com base nos dados termodinâmicos citados, é possível o cálculo da temperatura de chama adiabática para os demais óxidos sintetizados. Para todos os casos foi obtido um comportamento linear de aumento da temperatura de chama adiabática, à medida que é elevada a razão combustível-oxidante.

A temperatura de chama adiabática  $T$  da reação, por sua vez, é influenciada pelo tipo de combustível, razão combustível-oxidante, e pela quantidade de água remanescente na solução precursora no momento da temperatura de ignição<sup>160</sup>. A temperatura de chama pode ser aumentada com a adição de excesso de oxidante, tal como o nitrato amônio<sup>21</sup>, ou pelo aumento da razão molar combustível/oxidante. Sousa *et al.*<sup>161</sup> calcularam as temperaturas de chama adiabática, no caso da síntese por combustão via ureia-nitrato, para a obtenção de ZnO. Purohit *et al.*<sup>23</sup> também calcularam as temperaturas de chama adiabática, envolvendo a síntese por combustão de CeO<sub>2</sub> para a razão molar glicina-nitrato. A Tabela 7.2 apresenta os dados obtidos a partir dos cálculos de temperatura de chama adiabática (Eq. 7.11) para as composições glicina-nitrato.

Tabela 7.1 - Dados termodinâmicos relevantes<sup>82,159,162-164</sup>

Composto <sup>a</sup>	$\Delta H_f$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$C_p$ (Cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O (c)	-857,59	-
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (c)	-113,50	-
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O (c)	-160,37	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (c)	-0,239	-
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (c)	-111,07	-
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH (c)	-79,71	-
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (c)	-79,71	-
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-94,81	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	-0,401	28,062 + 0,0104 T <sup>b</sup>
NiO (c)	-0,057	-6,322 + 0,1312 T <sup>b</sup>
Ni (c)	-0,002	19,355 + 0,0064 T <sup>b</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (c)	-266,9	91,56 + 0,2020 T <sup>b</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	-0,206	92,278 + 0,0778 T <sup>b</sup>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	-268,80	109,65 + 0,0155 T <sup>b</sup>
CrO <sub>3</sub> (c)	-0,148	71,756 + 0,0879 T <sup>b</sup>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (c)	-0,232	131,65 + 0,0660 T <sup>b</sup>
CoO (c)	-0,059	45,26 + 0,0107 T <sup>b</sup>
Co (c)	0,001	4,469 + 0,0299 T <sup>b</sup>
CO <sub>2</sub> (g)	-94,051	10,34 + 0,0027 T <sup>b</sup>
N <sub>2</sub> (g)	0	30,418 + 0,0025 T <sup>b</sup>
O <sub>2</sub> (g)	0	29,154 + 0,0015 T <sup>b,c</sup>
H <sub>2</sub> O (g)	-57,796	7,20 + 0,0036 T <sup>b</sup>
NO <sub>2</sub> (g)	0,0246	34,526 + 0,0247 T <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (c) = Cristalino, (g) = gás. <sup>b</sup> T = Temperatura absoluta. <sup>c</sup> Calculados a partir de valores discretos.

Tabela 7.2 - Efeito da razão molar glicina-nitrato na temperatura de chama adiabática e no número total de moles gasosos expelidos (alumina).

Razão molar glicina-nitrato	Temperatura de chama adiabática calculada (°C)	Número total de moles gasosos
0,37 (L3)	732,65	17,31
0,43 (L2)	992,44	17,78
0,51 (L1)	1320,13	18,42
0,56 (S)	1518,34	18,83
0,69 (R1)	1871,68	21,86

A Figura 7.1 apresenta as curvas de ATD e ATG do nitrato de alumínio. Todas as temperaturas de chama adiabáticas calculadas para reações de síntese por combustão são maiores do que as temperaturas de decomposição do  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Pramanik *et al.*<sup>165</sup> executaram análises termodiferenciais e termogravimétricas (ATD-ATG) ao ar, sob uma taxa de aquecimento de 5K/min, assim como as análises investigadas nesta tese. A curva de ATD indicou que o precursor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nitrato de alumínio, foi decomposto exotermicamente com picos agudos a 534 e 362°C.

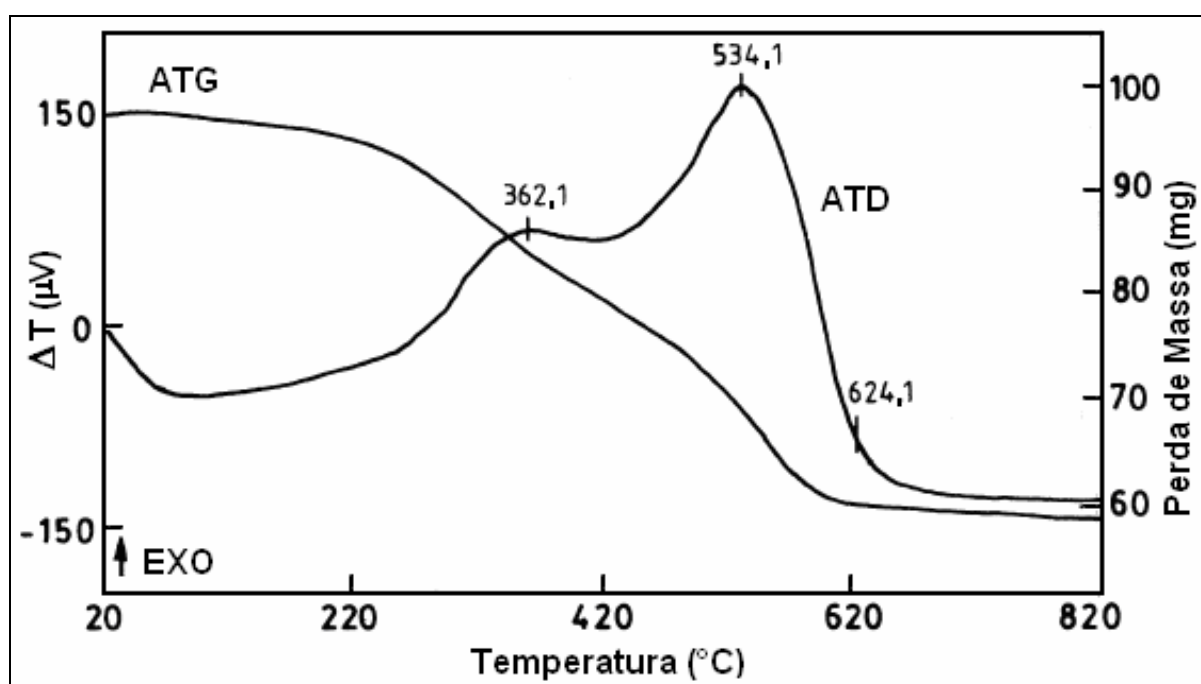


Figura 7.1 - ATD e ATG simultâneos de nitrato de alumínio<sup>165</sup>.

A variação da entalpia e da temperatura de chama adiabática com a razão molar de glicina-nitrato, calculadas pelas Equações 7.9 e 7.11, pode ser verificada na Figura 7.2 e Figura 7.3, respectivamente. Como esperado, os valores aumentam substancialmente com o aumento da quantidade de combustível usado durante a combustão.

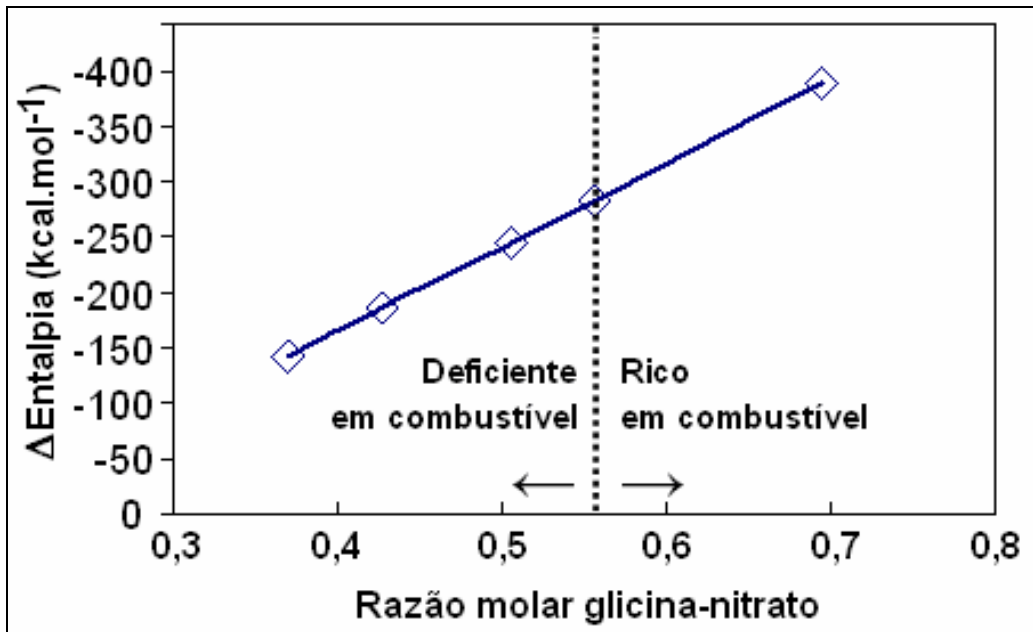


Figura 7.2 - Variação da entalpia em função da razão molar glicina-nitrato.

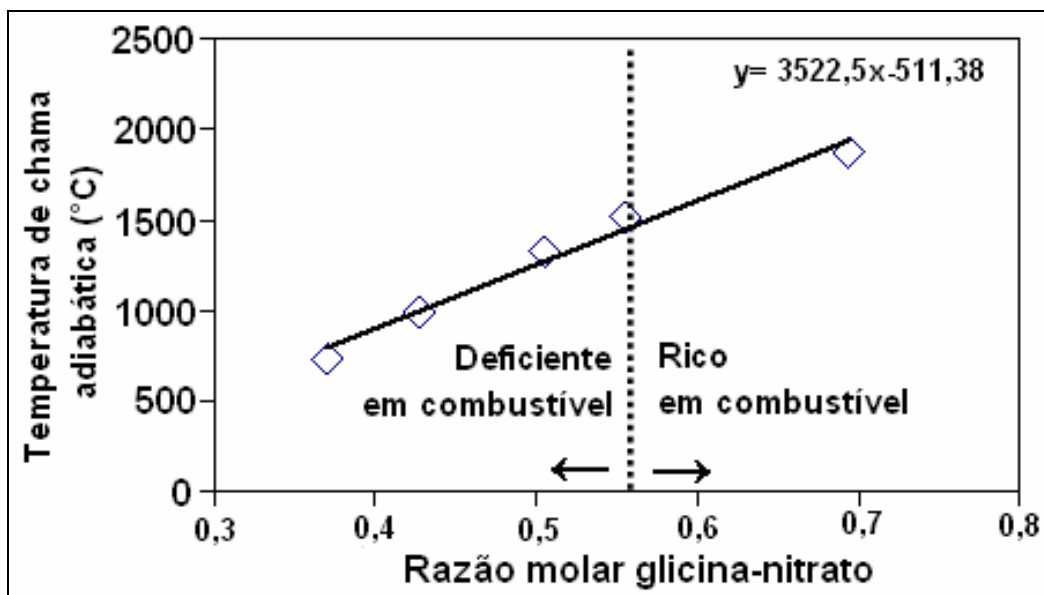


Figura 7.3 - Variação da temperatura de chama adiabática calculada em função da razão molar glicina-nitrato.

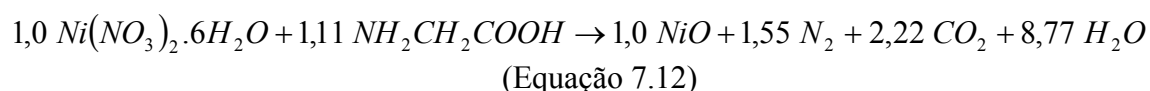


## Óxido de Níquel

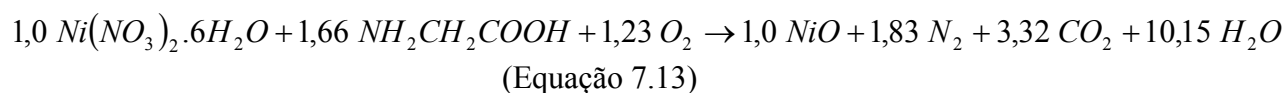
A composição estequiométrica da mistura redox de nitrato de níquel e glicina demandam que  $1(-10) + n(+9) = 0$ , ou  $n = 1,11$  moles. Então, os reagentes foram combinados na proporção molar de 1:1,11. Já para a mistura redox de nitrato de níquel e ureia demanda que  $1(-10) + n(+6) = 0$ , ou  $n = 1,67$  moles. Do mesmo modo, os reagentes foram combinados na proporção molar de 1:1,67.

### Glicina

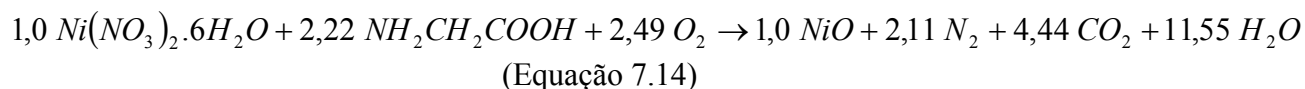
#### Estequiométrica (S) (c/o = 0,56)



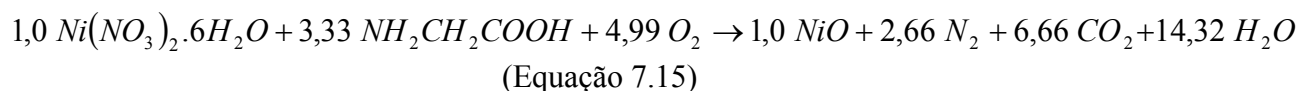
#### Rica em combustível (R1, + 50,0 %) (c/o = 0,83)



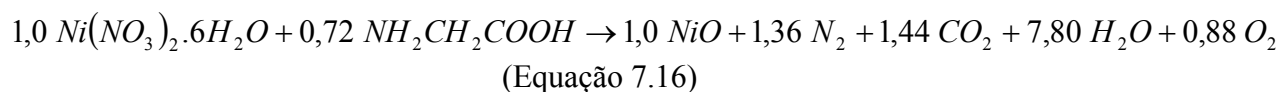
#### Rica em combustível (R2, + 100,0 %) (c/o = 1,11)



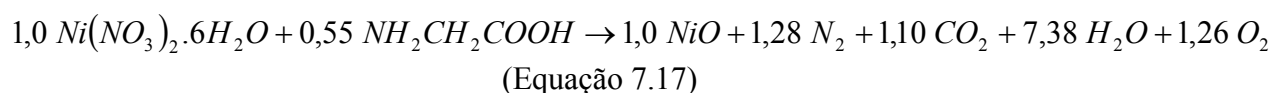
#### Rica em combustível (R3, + 200,0 %) (c/o = 1,67)



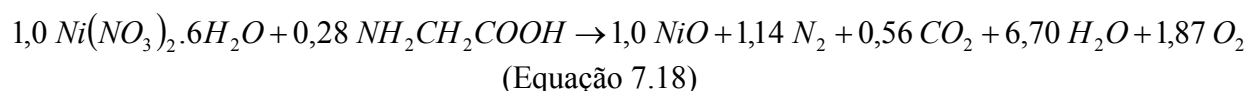
#### Deficiente em combustível (L1, - 25,0 %) (c/o = 0,36)



#### Deficiente em combustível (L2, - 50,0 %) (c/o = 0,28)

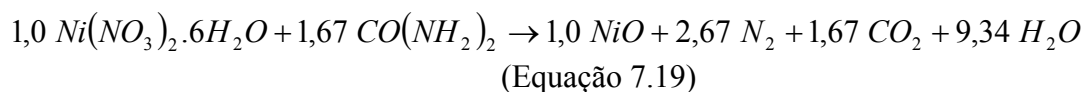


#### Deficiente em combustível (L3, - 75,0 %) (c/o = 0,14)

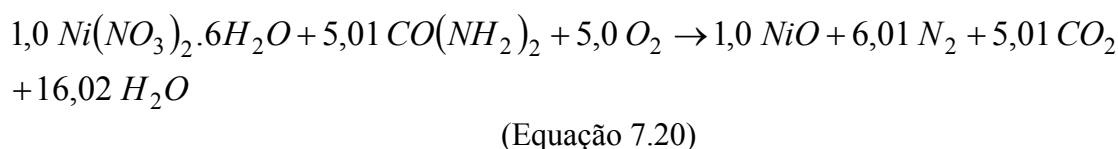


## Ureia

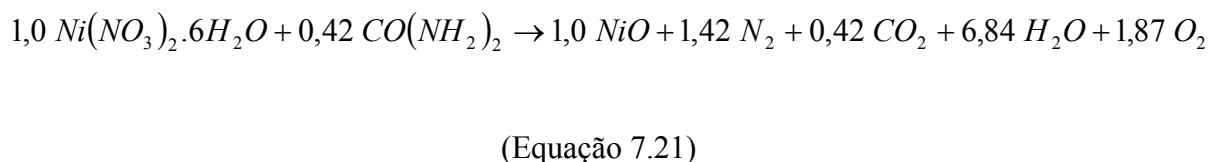
Estequiométrica (S) (c/o = 0,84)



Rica em combustível (R3, + 200 %) (c/o = 2,51)

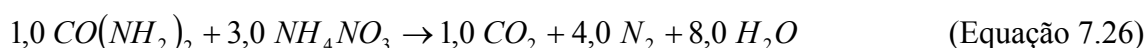
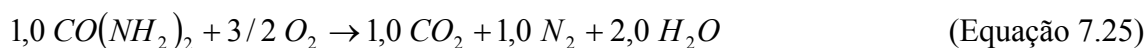
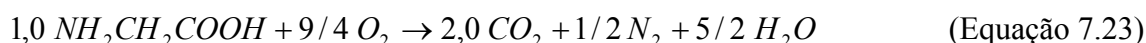
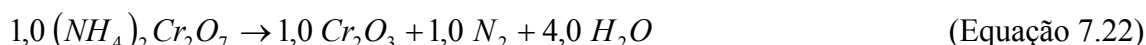


Deficiente em combustível (L3, - 75,0 %) (c/o = 0,21)



## **Óxido de Cromo**

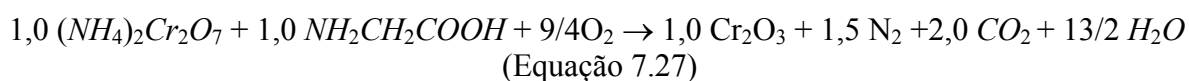
A  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foi produzida através da decomposição do sal dicromato de amônio conjuntamente com glicina ou ureia em combustão. Em alguns casos,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  foi utilizado como agente oxidante auxiliar a fim de manter a estequiometria (queima do agente complexante). As principais reações teóricas foram:



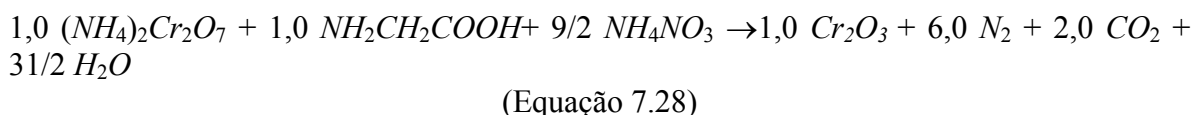
A reação de decomposição de dicromato de amônio (Equação 7.22) é exotérmica e autocatalítica, isto é, nem consome e nem libera  $\text{O}_2$ . A adição de material orgânico na mistura requer a adição extra de um agente oxidante. Sendo assim,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  foi empregado porque não produz qualquer material sólido após sua decomposição.

### Glicina

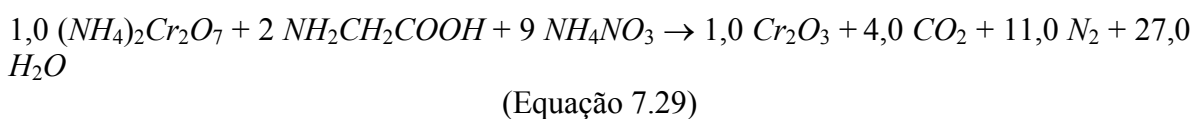
G0 (c/o = 0,30)



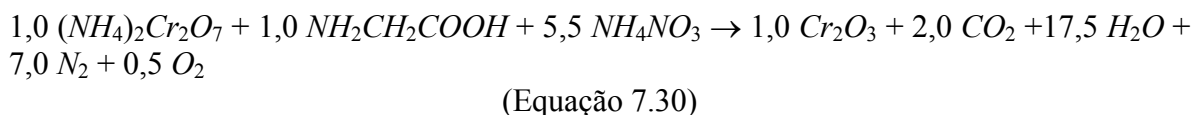
G1 (c/o = 0,15)



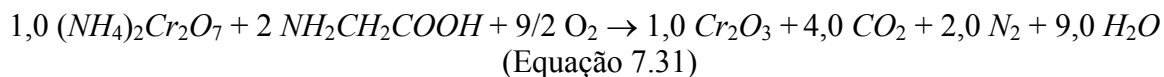
G2 (c/o = 0,12)



G3 (c/o = 0,08)

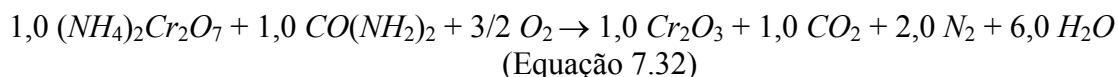


G4 (c/o = 0,58)

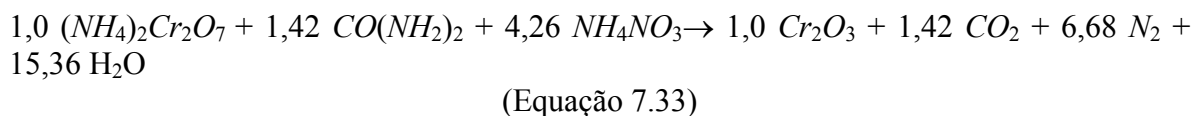


### Ureia

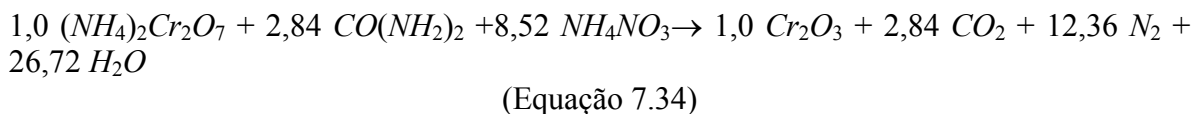
U0 (c/o = 0,33)



U1 (c/o = 0,18)



U2 (c/o = 0,14)

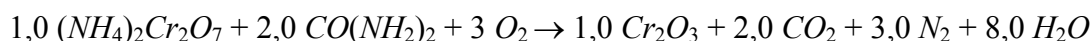


U3 (c/o = 0,09)



(Equação 7.35)

U4 (c/o = 0,66)



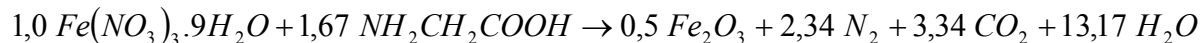
(Equação 7.36)

## Óxidos de Ferro

A composição estequiométrica da mistura redox de nitrato de ferro e glicina demandam que  $1(-15) + n(+9) = 0$ , ou  $n = 1,67$  moles. Então, os reagentes foram combinados na proporção molar de 1:1,67. Já para a mistura redox de nitrato de ferro e ureia demanda que  $1(-15) + n(+6) = 0$ , ou  $n = 2,50$  moles. Do mesmo modo, os reagentes foram combinados na proporção molar de 1:2,50.

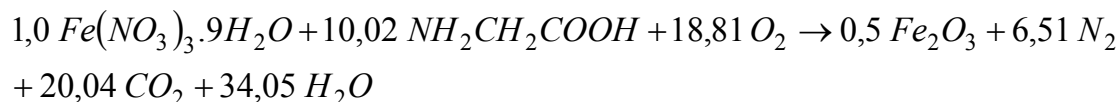
Glicina

Estequiométrica (S) (c/o = 0,56)



(Equação 7.37)

Rica em combustível (R4, + 500 %) (c/o = 3,34)



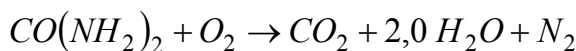
(Equação 7.38)

Deficiente em combustível (L1, - 50 %) (c/o = 0,28)

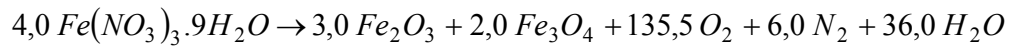


(Equação 7.39)

A reação de decomposição de 1 mol de ureia leva à evolução de diferentes gases, enquanto que o nitrato de ferro também inclui a formação de óxidos de ferro, assim como pode ser observado nas equações 7.40 e 7.41).



(Equação 7.40)

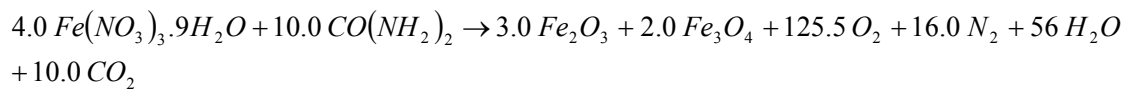


(Equação 7.41)

Do ponto de vista termodinâmico, a reação química do nitrato de ferro com a ureia pode ser realizada sob várias condições, resultando em produtos de constituição bifásica ( $Fe_3O_4$  e  $Fe_2O_{3-\alpha}$ ), ou monofásica ( $Fe_3O_4$  ou  $Fe_2O_{3-\alpha}$ ). As reações de combustão em geral são representadas, correspondentemente, deste modo:

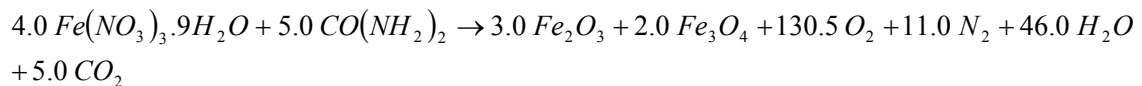
### Ureia

#### Estequiométrica (S) (c/o = 0,83)



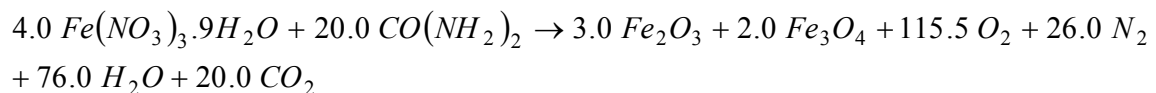
(Equação 7.42)

#### Deficiente em combustível (L1, - 50 %) (c/o = 0,42)



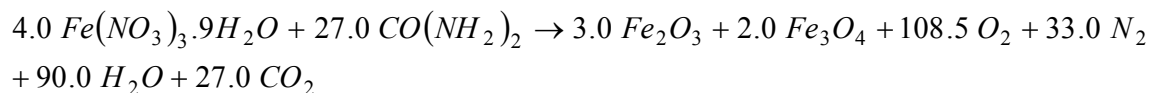
(Equação 7.43)

#### Rica em combustível (R1, + 100 %) (c/o = 1,67)



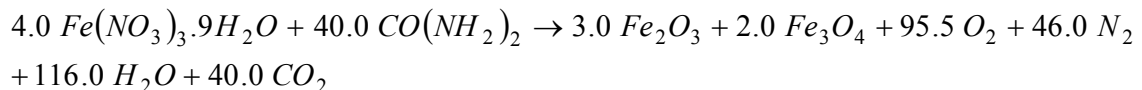
(Equação 7.44)

#### Rica em combustível (R2, + 200 %) (c/o = 2,25)



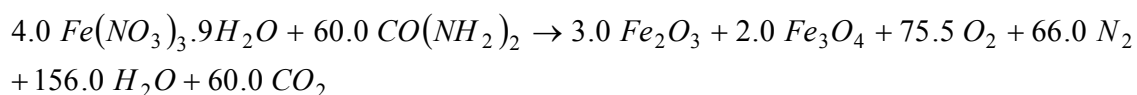
(Equação 7.45)

#### Rica em combustível (R3, + 300 %) (c/o = 3,33)



(Equação 7.46)

Rica em combustível (+ 500 %, R4) ( $c/o = 5,00$ )



(Equação 7.47)

A presença de  $N_2$  e  $O_2$  do ar não foi levada em consideração nas reações descritas. A entalpia de combustão pode ser calculada em função da razão molar ureia-nitrato, usando os dados termodinâmicos para vários reagentes e produtos listados na Tabela 7.1.

### **Óxido de Cobalto**

A composição estequiométrica da mistura redox de nitrato de cobalto e glicina demandam que  $1(-10) + n(+9) = 0$ , ou  $n = 1,11$  moles. Então, os reagentes foram combinados na proporção molar de 1:1,11. Já para a mistura redox de nitrato de níquel e ureia demanda que  $1(-10) + n(+6) = 0$ , ou  $n = 1,67$  moles. Do mesmo modo, os reagentes foram combinados na proporção molar de 1:1,67.

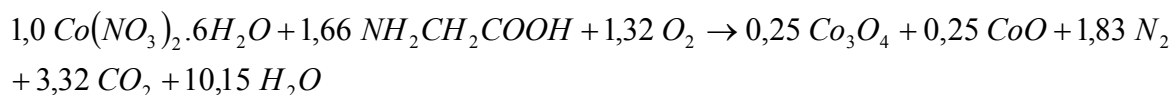
#### Glicina

Estequiométrica (S) ( $c/o = 0,56$ )



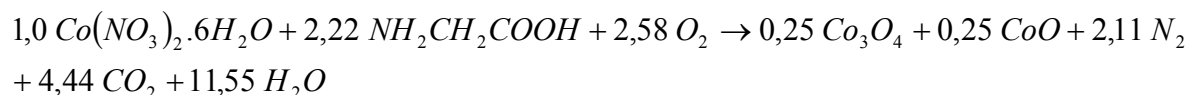
(Equação 7.48)

Rica em combustível (R1, + 50,0 %) ( $c/o = 0,83$ )



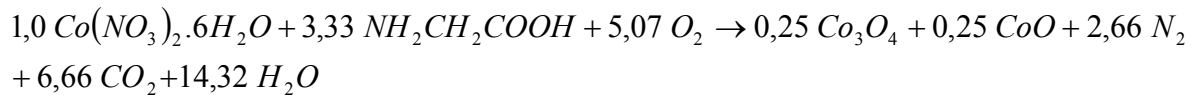
(Equação 7.49)

Rica em combustível (R2, + 100,0 %) ( $c/o = 1,11$ )



(Equação 7.50)

Rica em combustível (R3, + 200,0 %) (c/o = 1,67)



(Equação 7.51)

Deficiente em combustível (L1, - 25,0 %) (c/o = 0,36)



(Equação 7.52)

Deficiente em combustível (L2, - 50,0 %) (c/o = 0,28)



(Equação 7.53)

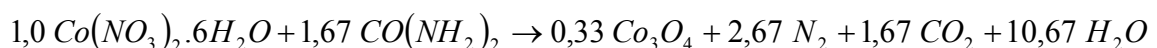
Deficiente em combustível (L3, - 75,0 %) (c/o = 0,14)



(Equação 7.54)

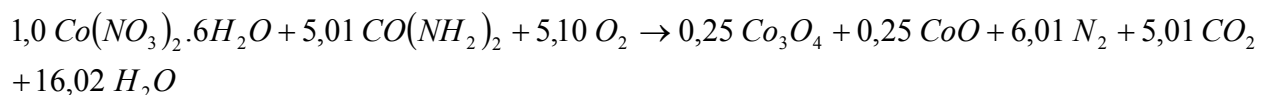
Ureia

Estequiométrica (S) (c/o = 0,84)



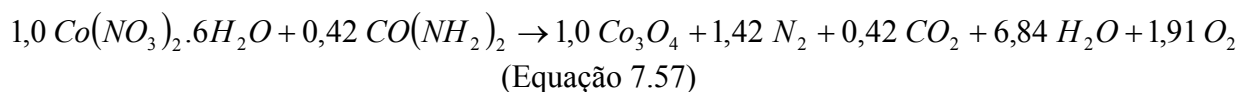
(Equação 7.55)

Rica em combustível (R3, + 200 %) (c/o = 2,51)



(Equação 7.56)

Deficiente em combustível (L3, - 75,0 %) (c/o = 0,21)



(Equação 7.57)

## 8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 8.1. Óxido de Alumínio

#### 8.1.1. Características Termodinâmicas

A Tabela 8.1 apresenta as características termodinâmicas da reação de combustão medidas para diferentes razões glicina-nitrato empregadas na síntese de óxido de alumínio por combustão em solução. Na mesma Tabela 8.1, inclui-se a cor do pó como-sintetizado, que variou de acordo com a razão combustível-oxidante utilizada no processo. A presença de tons marrons é atribuída à permanência de resíduo de carbono oriundo da glicina, resultado de uma quantidade insuficiente de precursor químico oxidante. No Apêndice, são apresentadas fotografias dos pós como-sintetizados.

Tabela 8.1 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões glicina-nitrato na SCS de óxido de alumínio.

Razão molar glicina-nitrato	combustível	Temperatura de início da reação* (°C)	Temperatura máxima** (°C)	Cor do pó como-sintetizado
0,37 (L3)	-	152	412 470	Branco-marrom
0,43 (L2)	↓	148	445 500	↑
0,51 (L1)		146	452 580	
0,56 (S)		150	422 620	
0,69 (R1)		148	450 665	

\*Medições do termopar tipo K. \*\*Medições respectivas do termopar tipo K e pirômetro ótico.

Pode-se observar que as temperaturas de chama medidas foram consideravelmente menores do que os valores calculados no modelamento termodinâmico (Tabela 7.2), possivelmente como resultado das perdas radiativas, combustão incompleta e aquecimento do ar. Os valores obtidos com o termopar e o pirômetro ótico mostraram-se análogos entre si para a temperatura de início da reação, mas são significativamente diferentes para as temperaturas máximas verificadas. Além disso, o termopar tem inércia e sua forma de detecção é pontual. Da mesma forma, como ocorre com o termopar, torna-se difícil medir precisamente a temperatura da frente de onda da combustão usando um pirômetro ótico. O



valor de emissividade assumido 0,9, típico da alumina, é outro dado que pode acarretar em imprecisão na medição com o pirômetro ótico.

A reatividade da reação de combustão é dependente dos grupos ligantes moleculares e da proporção entre o combustível e o nitrato. A reatividade e o produto resultante da mistura nitrato de alumínio-glicina devem ser balizadores da obtenção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . É de se esperar que o íon  $\text{Al}^{+3}$  seja complexado com o grupo amino da glicina, como ocorre no processo via nitrato de alumínio-ureia<sup>24</sup>, onde esse íon é fortemente complexado devido à presença de dois grupos amino na ureia.

Conforme visto anteriormente, a natureza autosustentável da combustão pode ser esclarecida a partir da combinação de reagentes químicos que contêm um forte oxidante, nitrato de alumínio, e glicina, um combustível e agente complexante. Esta mistura precursora, após desidratação térmica, causa decomposição do nitrato, gerando óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), de coloração marrom típica. Os gases  $\text{NO}_x$  reagem com o combustível, gerando calor e mais gases. A fase gasosa exotérmica de oxi-redução aumenta a temperatura da mistura viscosa intacta, imediatamente na proximidade da zona de combustão. A reação ocorre rapidamente e se sustenta até toda a zona intacta ser consumida pela frente de combustão.

Em comparação com o processo via nitrato de alumínio-ureia<sup>24</sup>, o processo via nitrato de alumínio-glicina resultou em temperaturas de chama adiabáticas mais baixas, que puderam ser verificadas pelo fenômeno de queima sem presença de chama (*smoldering combustion*), em comparação com o par nitrato de alumínio-ureia que produz uma pronunciada chama incandescente logo após a auto-ignição.

A análise por DRX das aluminas obtidas pelas reações listadas na Tabela 8.1 não indicou a formação *in situ* de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ . Baseado no aumento da temperatura de chama e maior geração de gases de combustão, a adição de nitrato de amônio como extra-oxidante para as reações deficientes em combustível (razão combustível/oxidante  $<0,56$ ), apresentadas na Tabela 8.2, também não resultaram na formação *in situ* de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , segundo análise por DRX (difratograma *a* da Figura 1).

A permanência de água na solução na temperatura de auto-ignição da reação pode também ter um grande efeito na temperatura de chama, conforme Chick *et al.*<sup>67</sup>. Dessa forma, as temperaturas de chama resultantes são menores, porque nesse líquido residual há água, que é convertida em vapor e aquecida, dissipando calor da combustão. Civera *et al.*<sup>80</sup>

acreditam que os precursores químicos que sofrem ignição a baixas temperaturas estão mais propícios a esse tipo de fenômeno.

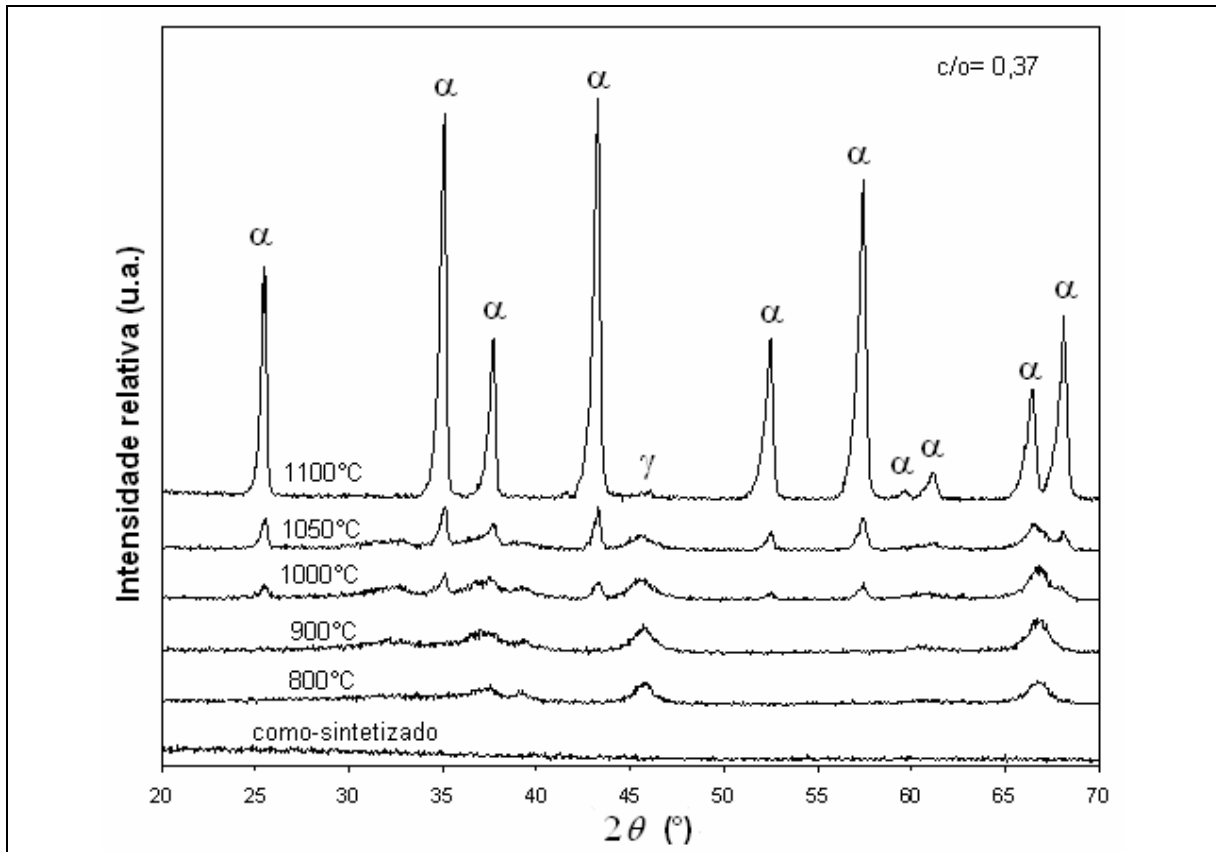


Figura 8.1 - Difrações de raios X de pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obtido por SCS com uma razão combustível-oxidante (glicina-nitrato) de 0,37.

Tabela 8.2 - Síntese por combustão em solução com adição de nitrato de amônio.

Glicina (N° de moles)	Nitrato de amônio (N° de moles)	Cor do pó como-sintetizado	Quantidade de oxidante (%) <sup>*</sup>
1,00	14,00	Branco	95
1,00	7,00	↑	93
1,67	7,00		88
3,34	10,00		82
3,34	7,00		79
11,00	7,00		53
20,00	7,00		38
30,00	7,00		Preto

\*Considerando a adição de 1 mol de nitrato de alumínio.

O processo baseado no par ureia-nitrato de alumínio, assim como em Patil *et al.*<sup>24</sup>, produziu pós como-sintetizados na cor branca.

### 8.1.2. Formação de Fases

Devido à não-formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  *in situ* pelo processo de síntese por combustão em solução nos experimentos realizados, procurou-se obter dados da análise termodiferencial e termogravimétrica com os produtos obtidos. A Figura 8.2 apresenta as curva ATG e ATD típicas obtidas. A análise de ATG constatou uma expressiva perda de massa, cerca de 22% do peso, verificada entre a temperatura ambiente até um pouco acima de  $400^\circ\text{C}$ , possivelmente, devido à queima de material orgânico do resíduo de combustão. Esta hipótese é suportada pelo pico exotérmico na mesma faixa de temperatura, observável na curva ATD da Figura 8.2.

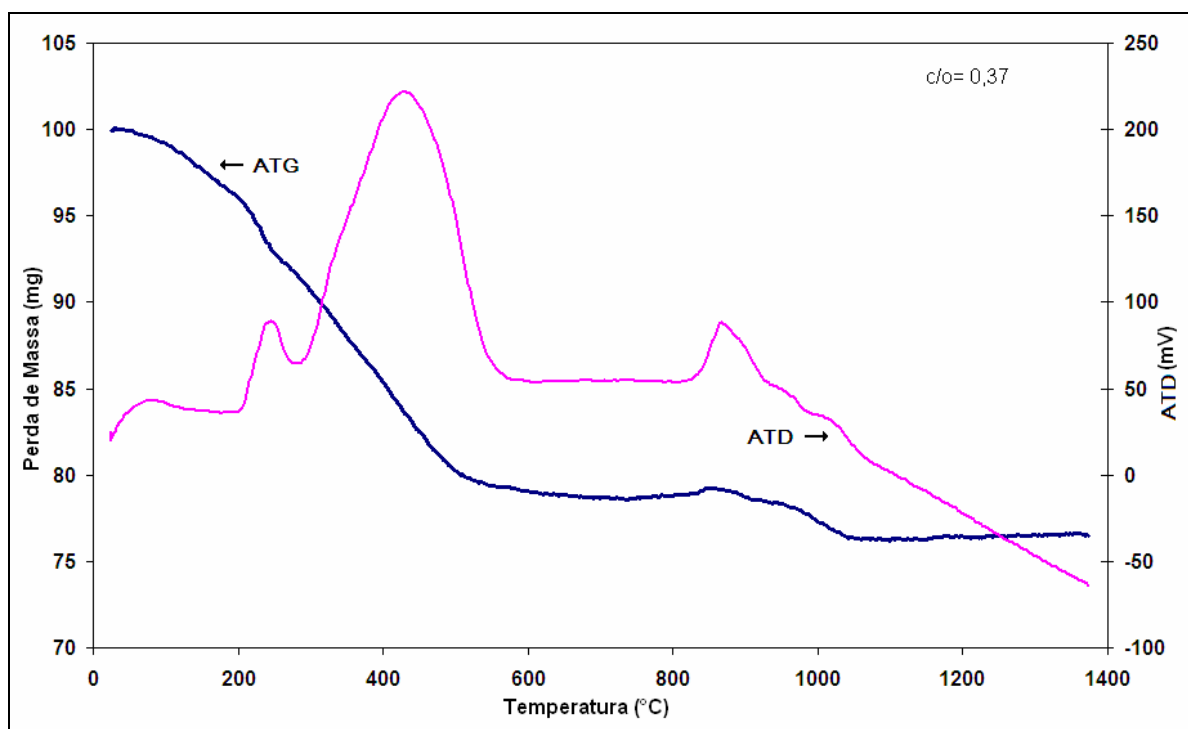


Figura 8.2 - ATD e ATG simultâneas de pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obtido por SCS com uma razão combustível-oxidante (glicina-nitrato) de 0,37.

A curva de ATD apresenta uma inflexão entre  $800^\circ\text{C}$  e (aproximadamente)  $1000^\circ\text{C}$ , possivelmente devido à transformação de fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ . Na mesma faixa de

temperatura, a curva ATG apresenta uma perda de peso de aproximadamente 2,5%, cuja origem pode ser identificada como água estrutural remanescente na  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ , perdida na transformação à  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ .

A difração de raios X do pó como-sintetizado tratado termicamente também confirmou a estrutura amorfa para todas as formulações de partida empregadas (Figura 8.1). Somente após o processo de tratamento térmico, foi possível a identificação das fases por DRX, revelando a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  bem cristalizada para todas as razões glicina-nitrato a  $1100^\circ\text{C}$ , como mostrado na Figura 8.1, para a composição 0,37. A fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  foi detectada a partir da temperatura de  $800^\circ\text{C}$ , praticamente desaparecendo a  $1100^\circ\text{C}$ .

A composição química superficial do mesmo pó como-sintetizado foi investigada através da técnica de XPS, conforme a Figura 8.3, para se identificar os elementos químicos presentes do produto da reação de combustão, sem uso de tratamento térmico adicional.

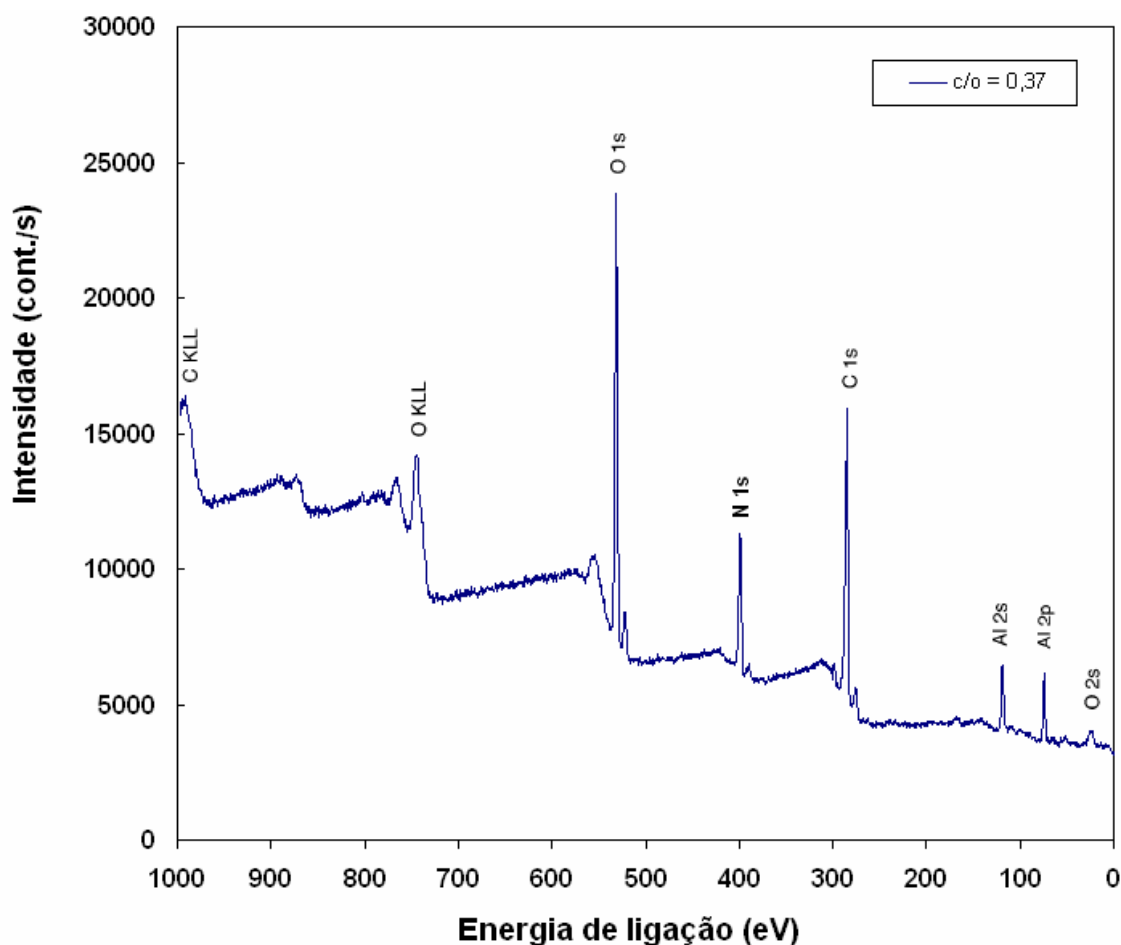


Figura 8.3 - Espectro XPS obtido para a razão combustivel-oxidante (glicina-nitrato) de 0,37 com o pó como-sintetizado.

O espectro de XPS apresentou picos característicos dos elementos químicos Al, O, C e N baseados em suas energias de ligação. Este resultado é muito similar ao encontrado na formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  (Figura 8.4) de acordo com um espectro tipicamente obtido na literatura<sup>166</sup> para esta fase. Como podem ser observados, os dois espectros apresentam uma única diferença que consiste na presença do elemento N no espectro do pó como-sintetizado.

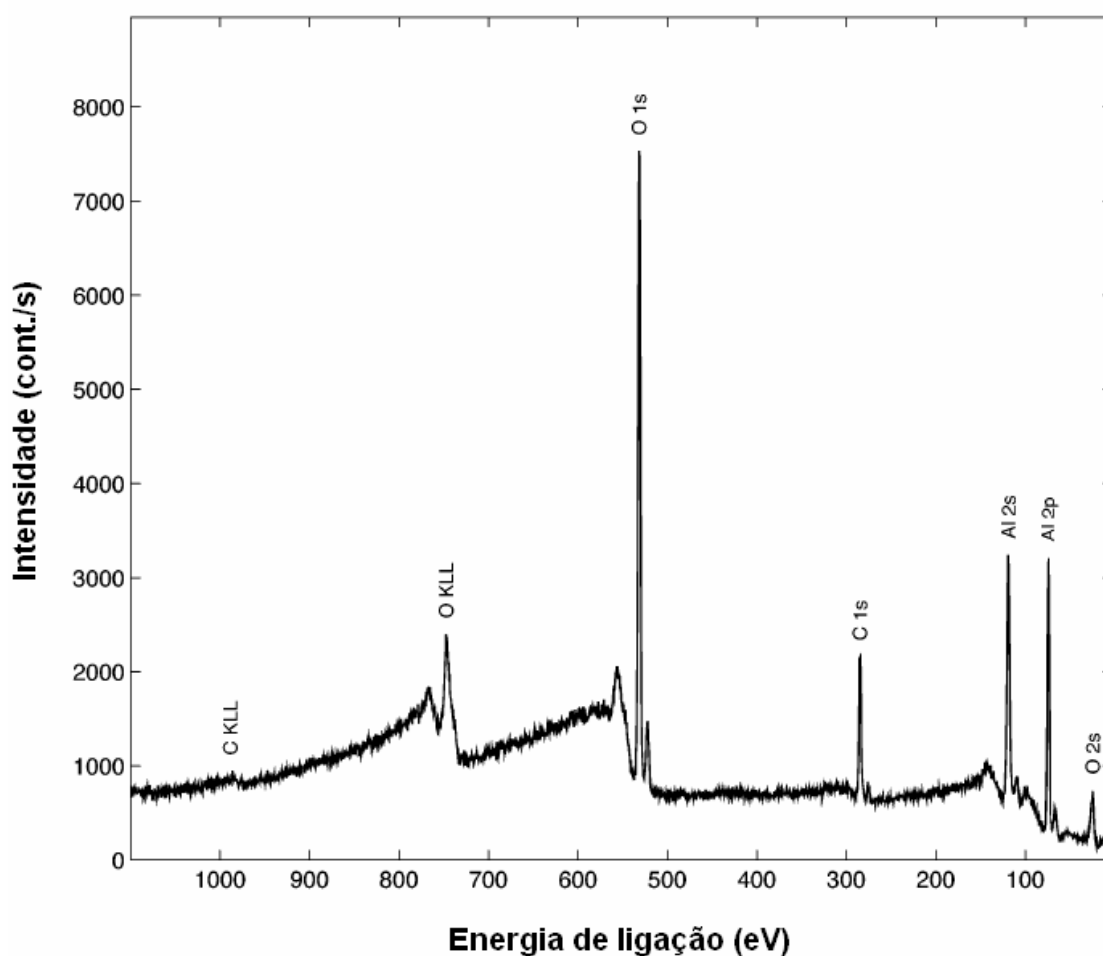


Figura 8.4 - Espectro XPS na literatura<sup>166</sup> para a alumina gama ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ ).

A identificação e caracterização de possíveis presenças de compostos orgânicos e inorgânicos no pó como-sintetizado (razão 0,37) também foram avaliadas através da técnica de espectroscopia FT-IR, mostrada na Figura 8.5.

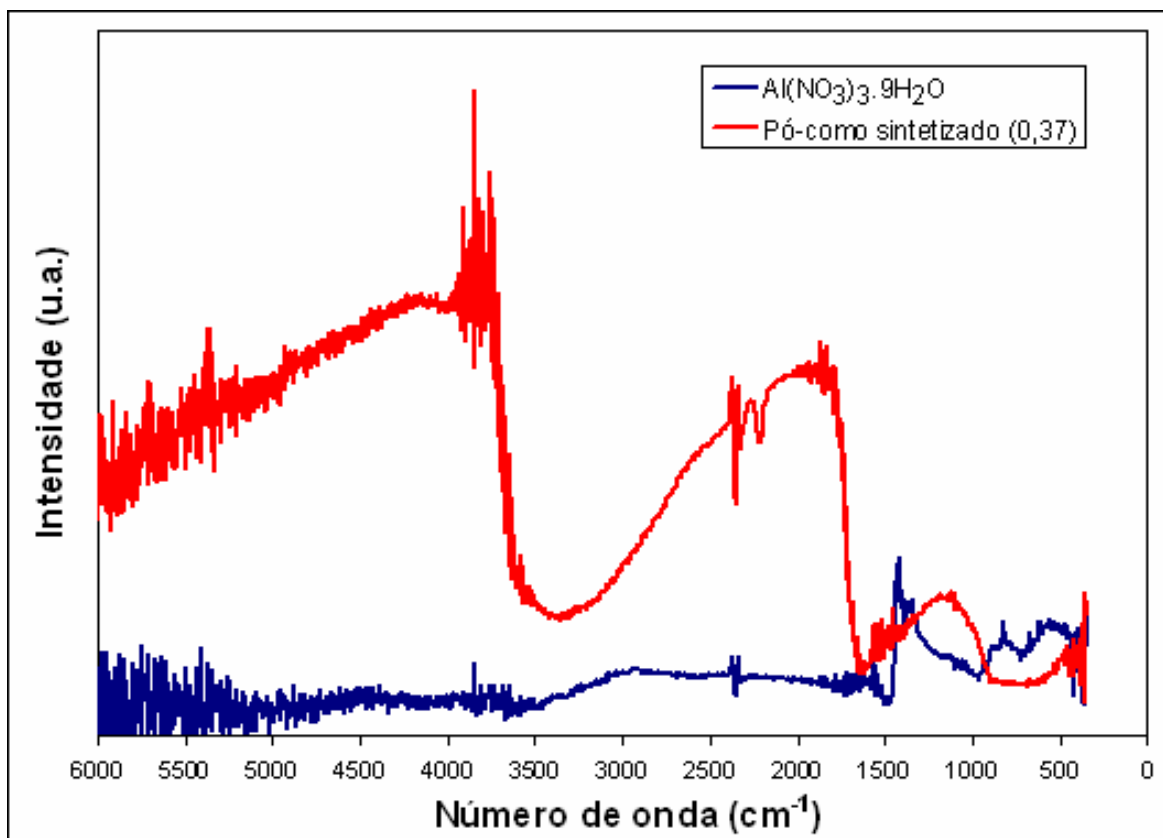


Figura 8.5 - Espectro FT-IR obtido para a razão combustível-oxidante (glicina-nitrato) de 0,37 com o pó como-sintetizado versus nitrato de alumínio nonahidratado.

De acordo com o espectro FT-IR, pode-se inferir que possivelmente exista a formação de alumínio hidratado ou óxido de alumínio hidratado e, até mesmo, formação incipiente de alumina.

As vibrações de -OH se encontram em 3430, 1650 cm<sup>-1</sup>. Já as vibrações das ligações -NH se sobrepõem com a banda de -OH em torno de 3400 cm<sup>-1</sup>, o que dificulta saber se há ou não a presença de -NH residual. Já Al-OH se localiza em 1550 cm<sup>-1</sup>. As ligações O-Al-O e Al-O estão sobrepostas e podem ser associadas às vibrações entre 500 e 1000 cm<sup>-1</sup>, originando a banda larga nesta região, enquanto que na região espectral em baixas energias (grandes número de onda) existe muito ruído e o espectro está pouco definido.

Estudo comparativo entre o pó como-sintetizado e o precursor químico nitrato de alumínio revelou grande diferença de espectros, o que confirma que o pó sintetizado sofre uma reação de síntese por combustão e não mantém as características similares às do nitrato de alumínio, como esperado.

Com base nos dados de XPS e espectroscopia FT-IR tornou-se possível elencar as prováveis fases presentes do pó como-sintetizado, as quais não tinham sido identificadas a partir da técnica de DRX.

A presença de fase amorfa, identificada por DRX (Figura 8.1), pode ser explicada a partir da consideração de que a formação da alumina ocorre à elevada temperatura, seguida de um resfriamento brusco. Para uma transformação de fase, de uma fase estável a alta temperatura para uma estável a baixa temperatura, quanto maior for o superesfriamento, maior será a velocidade de transformação. No entanto, se o superesfriamento for muito rápido, irá prejudicar a difusão atômica, impedindo os átomos de atingirem os sítios de mais baixa energia – pontos da rede cristalina, para a transformação de fase sólido-sólido. Como resultado, a fase formada apresenta-se amorfa.

A transição da fase amorfa para  $Al_2O_3-\gamma$  e  $Al_2O_3-\alpha$  ocorre por nucleação e crescimento. Nem todos os autores são unânimes na sequência de aluminas metaestáveis para a  $Al_2O_3-\alpha$ , como não há unanimidade também nas temperaturas em que estas transformações ocorrem<sup>167,168</sup>.

Da termodinâmica sabe-se que um sistema está em equilíbrio se a sua energia-livre for mínima. Se sua energia-livre não for mínima, o sistema tenderá a se modificar de modo a atingir seu estado de mais baixa energia. Portanto, uma transformação de fase ocorre no sentido da mais baixa energia livre. Para um sistema fazer esta transição do estado metaestável para o estado estável, deverá superar uma barreira energética que pode ser maior que a diferença de energia-livre entre a fase metaestável e a fase estável.

Neste processo, quando uma fase não é a mais estável, aparece dentro da mesma um pequeno conjunto de átomos com a característica de nova fase, criando-se uma interface de separação. Logo a seguir, esta interface se deslocará varrendo o resto do sistema e transformando todo o material. Isto é energeticamente mais favorável, já que o volume de material da interface é relativamente pequeno<sup>169</sup>.

A formação da  $Al_2O_3-\gamma$  estaria assim baseada em uma menor barreira energética de energia de nucleação do que para a formação de  $Al_2O_3-\alpha$ . Isso significa que a fase  $Al_2O_3-\gamma$  nucleia-se preferencialmente à fase  $Al_2O_3-\alpha$ . O aumento da temperatura, como quando do tratamento térmico praticado a 1100°C, propicia a mobilidade para que os átomos atinjam então suas posições de mais baixa energia que correspondem à da estrutura cristalina  $Al_2O_3-\alpha$ .

### 8.1.3. Área Superficial Específica

A Figura 8.6 apresenta a variação da área superficial específica da alumina em função da razão molar de glicina-nitrato após tratamento térmico a 1100 °C/ 1h. A composição deficiente em combustível (razão 0,51) apresenta a maior área superficial, enquanto que as outras razões glicina-nitrato exibiram baixos valores quando comparadas entre si. Na verdade, há uma significativa queda dos valores apresentados em direção aos dois lados: deficiente (razão 0,37) e rico (razão 0,69) em combustível. De fato, a maior área superficial obtida neste trabalho, 15 m<sup>2</sup>/g, é bem maior do que 8 m<sup>2</sup>/g<sup>24</sup> obtida pelo processo baseado no par ureia-nitrato de alumínio e similar à obtida por Patil *et al.*<sup>17</sup> por síntese por combustão em solução, sem calcinação, também usando glicina-nitrato de alumínio como precursores.

Uma mínima quantidade de combustível, usada no caso das reações deficientes em combustível, resulta em uma baixa entalpia da reação e leva as partículas a permanecerem a uma temperatura baixa, o que pode impedir a formação de uma estrutura densa. A evolução de gases associada promove a formação de uma estrutura altamente porosa. Com o aumento da razão molar de glicina-nitrato, aumenta o número total de moles de gases durante a reação. Há possivelmente uma competição da reação entre a temperatura de chama adiabática e a dissipação de gases.

Assim, com base nesses resultados, pode se supor que a temperatura de chama seja o fator mais importante a influenciar a formação de partículas primárias e secundárias (aglomerados) nestas razões combustível-oxidante, como será visto no item a seguir. Já, na reação de razão combustível-oxidante 0,51, existiria uma maior contribuição da geração de gases, o que ajudaria a explicar o maior valor de área superficial específica entre os produtos obtidos na SCS do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Isso sugere a existência de uma faixa estreita de composição próxima à razão combustível-oxidante 0,51 que seja mais suscetível à presença de gases.



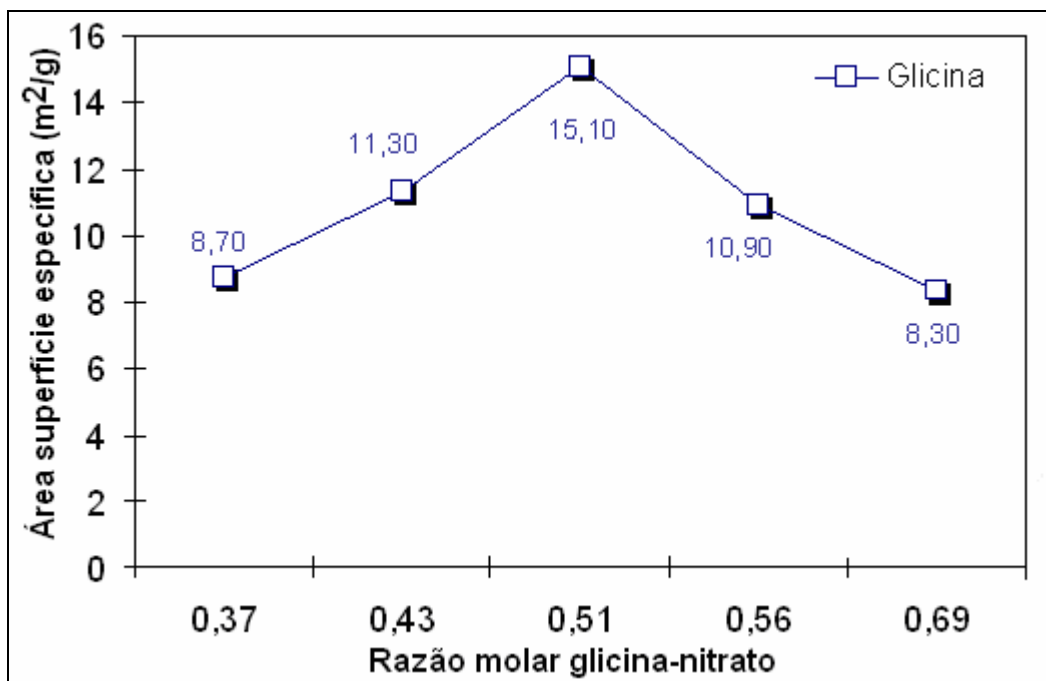


Figura 8.6 - Variação da área superficial para os pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  obtidos a partir de reações SCS com diferentes razões glicina-nitrato, após tratamento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  / 1h. \*Erro instrumental da medida de 0,2%.

#### 8.1.4. Tamanho de Cristalito

As contribuições do tamanho de cristalito e deformação de rede foram calculadas após um devido ajuste, como pode ser observado na Figura 8.7. A partir dos dados obtidos pelo ajuste matemático, foi possível construir um gráfico que fornece os valores de tamanho de cristalito e deformação de rede.

De acordo com a Figura 8.8, verifica-se uma reta obtida como regressão linear dos pontos correspondentes aos seis picos do difratograma da  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  (razão 0,37) que é o gráfico típico de Williamson-Hall<sup>138</sup>.

Os valores de tamanho de cristalito obtidos para  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , previamente tratados termicamente a  $1100^\circ\text{C}$ , apresentaram estrutura nanométrica, de média 97 nm, situados entre 84 a 130 nm, como podem ser observados pelos gráficos da Figura 8.9. Imprecisões relacionadas a esses valores são de difícil quantificação devido à técnica de DRX empregada.

Assim, o tamanho de cristalito aumentaria com o aumento da razão glicina-nitrato (combustível-oxidante). Isto pode ser atribuído então ao aumento na temperatura de chama, que assistiria o crescimento dos cristais. O menor valor de tamanho de cristalito foi obtido

para a razão combustível-oxidante 0,43. Assim sendo, fica evidenciada a dependência do tamanho de cristalito ao tipo de tratamento térmico (calcinação), da razão combustível-oxidante e dos mecanismos de evolução dos gases e temperatura de chama.

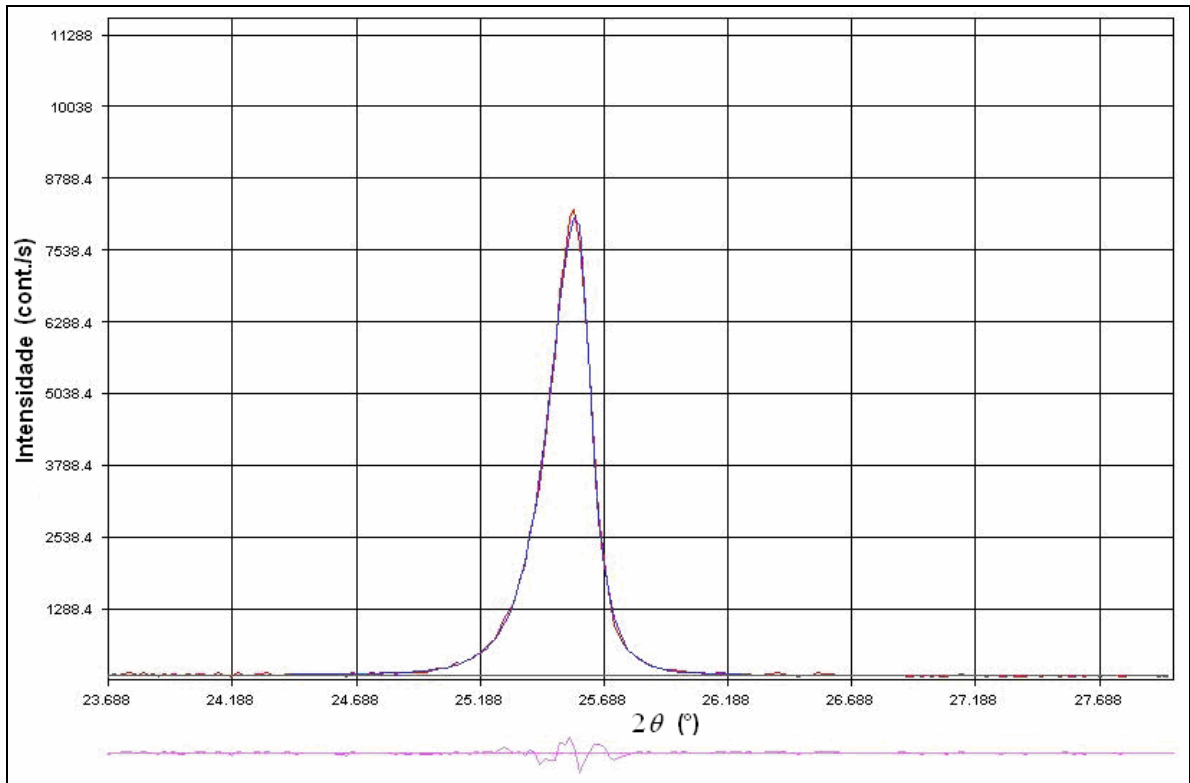


Figura 8.7 - Ajuste do pico de difração de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  através do programa WinFit<sup>®</sup>.

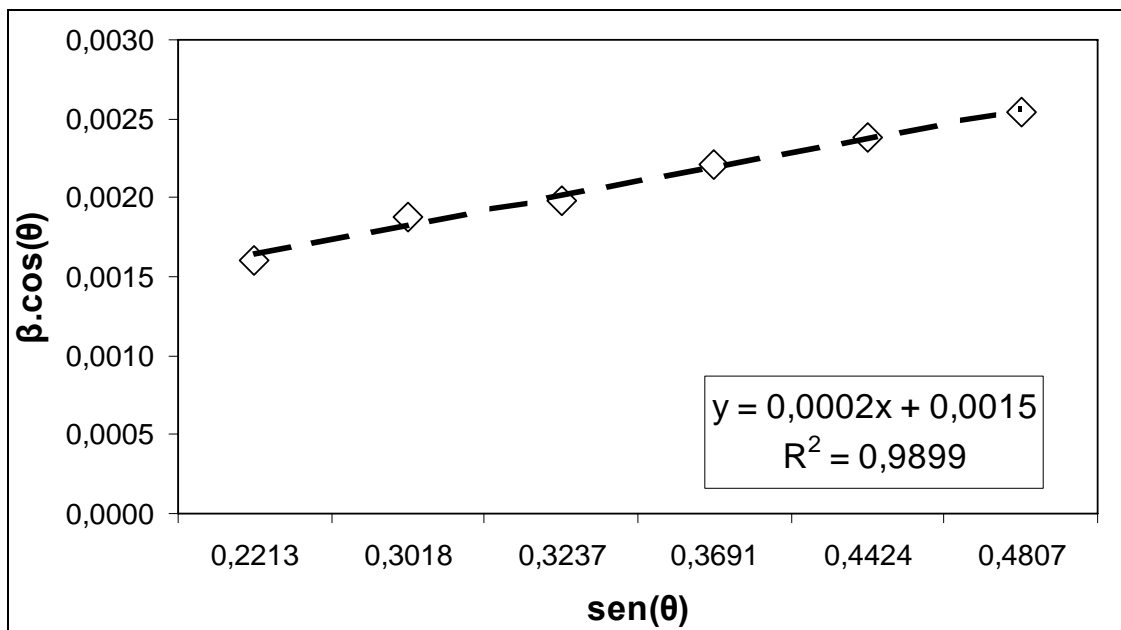


Figura 8.8 -  $\beta \cdot \cos(\theta)$  em função de  $\sin(\theta)$  para cada um dos seis picos obtidos na DRX da  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  (razão combustível-oxidante 0,37).

Há uma correlação entre o aumento do tamanho de cristalito e a redução da área superficial como função do conteúdo de combustível. Alguns autores vêm observando essa relação na combustão baseada na razão glicina-nitrato<sup>22</sup>.

A deformação da rede cristalina encontrada para os pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  investigados revelou um baixo índice percentual de distorção de rede: para os seis picos analisados, uma média, de  $5,01 \times 10^{-3}\%$ , para todas razões combustível-oxidante, ou seja, há um pequeno efeito desta contribuição sobre o alargamento dos picos observados nos difratogramas investigados. Na verdade, a distorção da rede cristalina a esses níveis é, muitas vezes, desconsiderada no cálculo do tamanho de cristalito, como pode ser observado através da equação de Scherrer<sup>170</sup>.

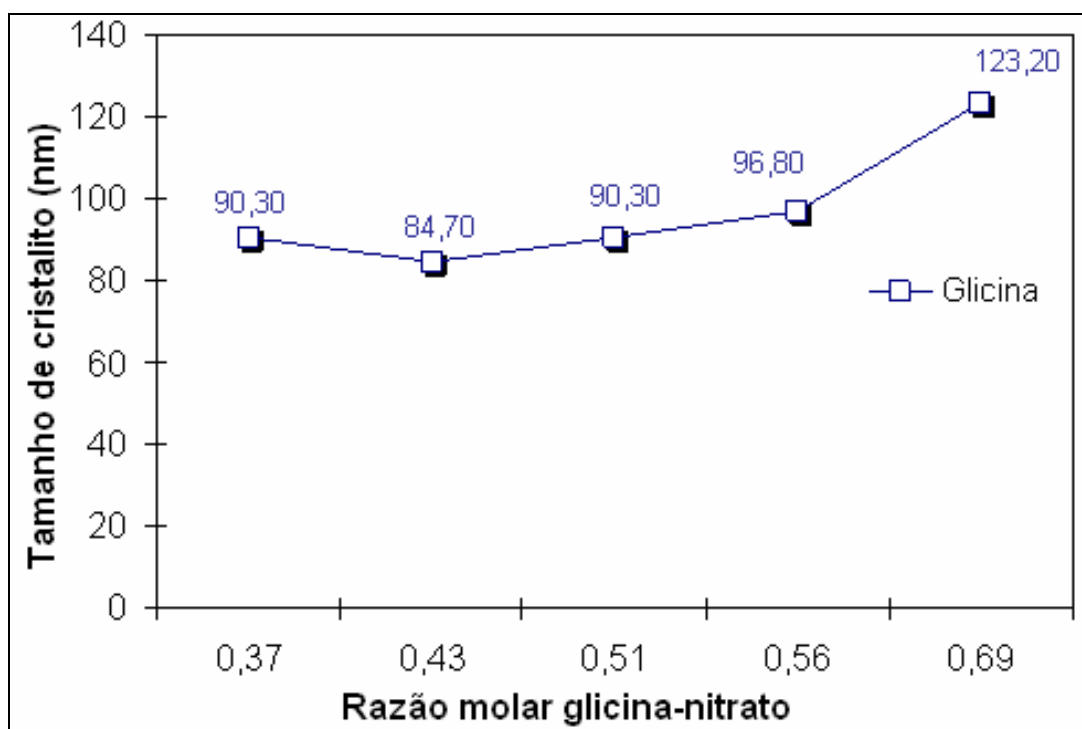


Figura 8.9 - Variação do tamanho de cristalito para os pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  obtidos a partir de reações SCS com diferentes razões glicina-nitrato, após tratamento térmico a  $1100^\circ\text{C}$ . \* Erro instrumental da medida de 5%.

### 8.1.5. Morfologia

A morfologia dos agregados de alumina foi obtida pelo MEV (razão 0,43), como mostrada na Figura 8.10.a e Figura 8.10Tabela 8.8.b. Esses agregados exibem partículas no formato de esponja e irregulares (baixa magnificação, Figura 8.10.a) e presença de grandes vazios em sua estrutura (alta magnificação, Figura 8.10.b). Essas características podem ser atribuídas à evolução de grande quantidade de gás durante a combustão.

A micrografia da Figura 8.10 por MEV de pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  produzidos pela reação deficiente em combustível (razão 0,43) é similar às obtidas para as demais razões combustível-oxidante estudadas (0,37, 0,51, 0,56, 0,69) quanto a sua morfologia, repleta de aglomerados e vazios.

A partir da MET, foi possível confirmar a presença de aglomerados e uma resolução insuficiente para definir os tamanhos de cristais em escala nanométrica. O padrão de difração dos nanocristais, referentes à imagem de alta resolução da Figura 8.11, são de halos correspondentes aos espaçamentos  $d$  das reflexões  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  (razão 0,51).

Regiões cristalinas distintas podem ser visualizadas e aparentam ter uma orientação aleatória. Estes anéis são constituídos de halos discretos e especulares os quais indicam a presença de tamanho de partículas grosseiras, sugerindo que estes são aglomerados, pois quanto mais fino o tamanho de cristalito do pó sintetizado, maior a expectativa de que os anéis do padrão de difração sejam contínuos.

Partículas finas, particularmente na escala nanométrica, possuem grandes áreas superficiais e frequentemente se aglomeram, formando partículas secundárias a fim de minimizar a superfície total ou a energia interfacial do sistema<sup>171</sup>.

A aglomeração refere-se à adesão de partículas que ocorrem devido às forças de atração de van der Waals, as quais são significativamente maiores em nanopartículas<sup>172</sup>. Normalmente, uma massa aglomerada pode ser desaglomerada por meio de uma dispersão em um meio líquido<sup>173</sup>. Já a agregação, por outro lado, refere-se a partículas que sinterizam incipientemente, tornando difícil a quebra da massa agregada em partículas primárias.

A síntese por combustão, por ser um processo rápido, reduz a possibilidade de sinterização prematura entre as partículas primárias, porém não necessariamente a elimina. De acordo com as micrografias obtidas dos pós, foi constatada sua agregação. O fenômeno fundamental de agregação envolvido com os nanocristais pode ser atribuído ao crescimento

por coalescimento dos núcleos, fazendo com que as partículas resultantes se agreguem através de um processo típico de sinterização, isto é, de redução de área superficial, na direção de um estado de menor energia livre, pela redução de interfaces com o meio.

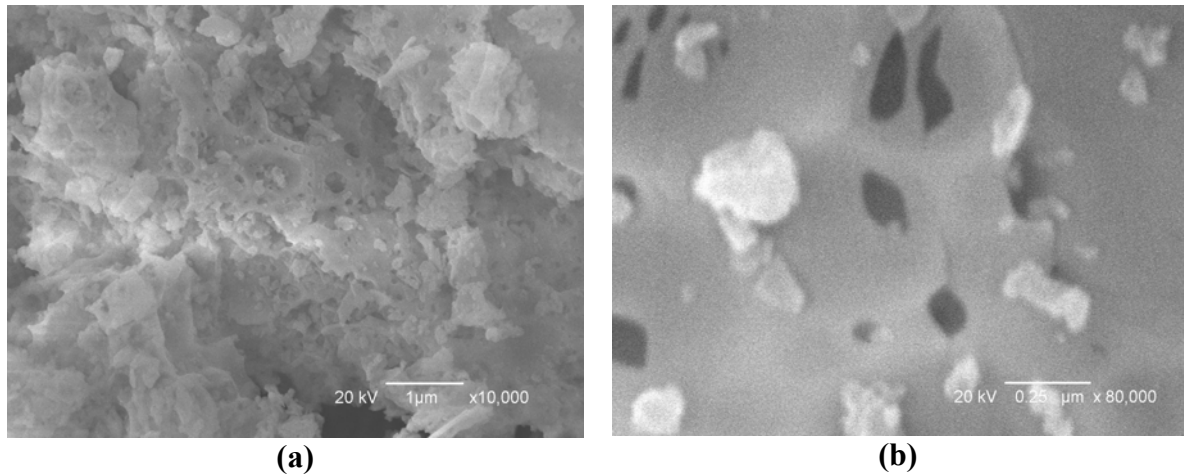


Figura 8.10 - Micrografias de MEV dos pós  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  produzidos para a reação deficiente em combustível (razão 0,43): (a) baixa magnificação (x 10.000) e (b) alta magnificação (x 80.000).

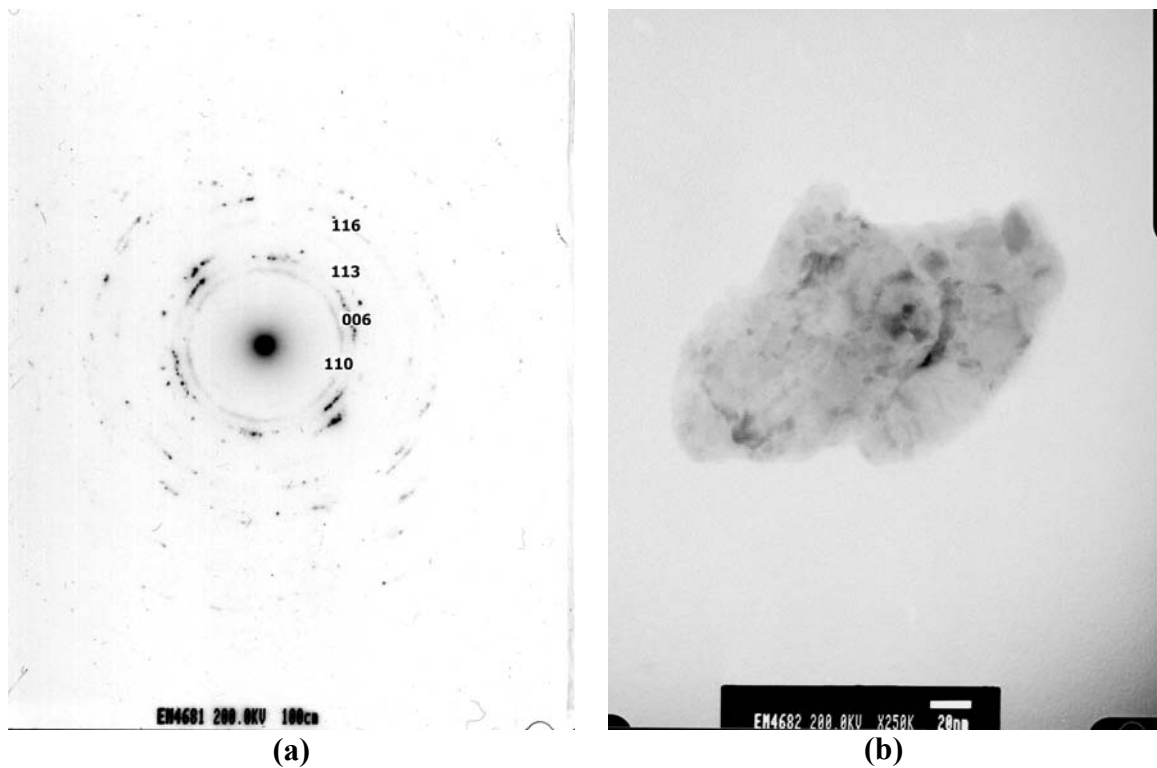


Figura 8.11 - (a) Padrão de difração de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  correspondente à razão combustível-oxidante 0,51, (b) Microscopia eletrônica de transmissão do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  obtido para a razão 0,51.

## 8.2. Óxido de Níquel

### 8.2.1. Características Termodinâmicas

A Tabela 8.3 e a Tabela 8.4 apresentam as características termodinâmicas da reação de combustão medidas para diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato, respectivamente, empregadas na síntese de óxido de níquel. Nas mesmas tabelas, inclui-se a cor do pó como-sintetizado, que variou de acordo com a razão combustível-oxidante utilizada no processo. No Apêndice, são apresentadas fotografias dos pós como-sintetizados.

Tabela 8.3 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões glicina-nitrato na SCS de óxido de níquel/níquel metálico.

Razão molar glicina-nitrato combustível	Temperatura de início da reação* (°C)	Temperatura máxima* (°C)	Cor do pó como-sintetizado
0,14 (L3)	135	330	Preto
0,28 (L2)	164	352	↑
0,56 (S)	141	440	
1,11 (R2)	156	591	
1,67 (R3)	176	660	
3,33 (R4)	208	663	Cinza-azul/vermelho

Tabela 8.4 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões ureia-nitrato na SCS de óxido de níquel/níquel metálico.

Razão molar ureia-nitrato combustível	Temperatura de início da reação* (°C)	Temperatura máxima* (°C)	Cor do pó como-sintetizado
0,21 (L3)	133	280	Preto
0,42 (L2)	162	296	↑
0,83 (S)	195	420	
1,67 (R2)	246	424	
2,51 (R3)	340	480	
5,01 (R4)	348	739	Cinza-azul/vermelho

\*Medições do termopar tipo K.

### 8.2.2. Formação de Fases

A Figura 8.12 apresenta difratogramas dos produtos obtidos na síntese de NiO por combustão em solução. Os resultados indicam que para as reações com quantidades de combustível glicina sub-estequiométricas obteve-se unicamente NiO devido às baixas temperaturas geradas nas razões L2 (0,28) e L3 (0,14).

Nas formulações em que a quantidade de combustível é superior à necessária à reação estequiométrica, ocorre, além da formação do óxido de níquel, o aparecimento do níquel metálico durante a síntese. Isso acontece também para as soluções estequiométricas, porém com picos menos intensos.

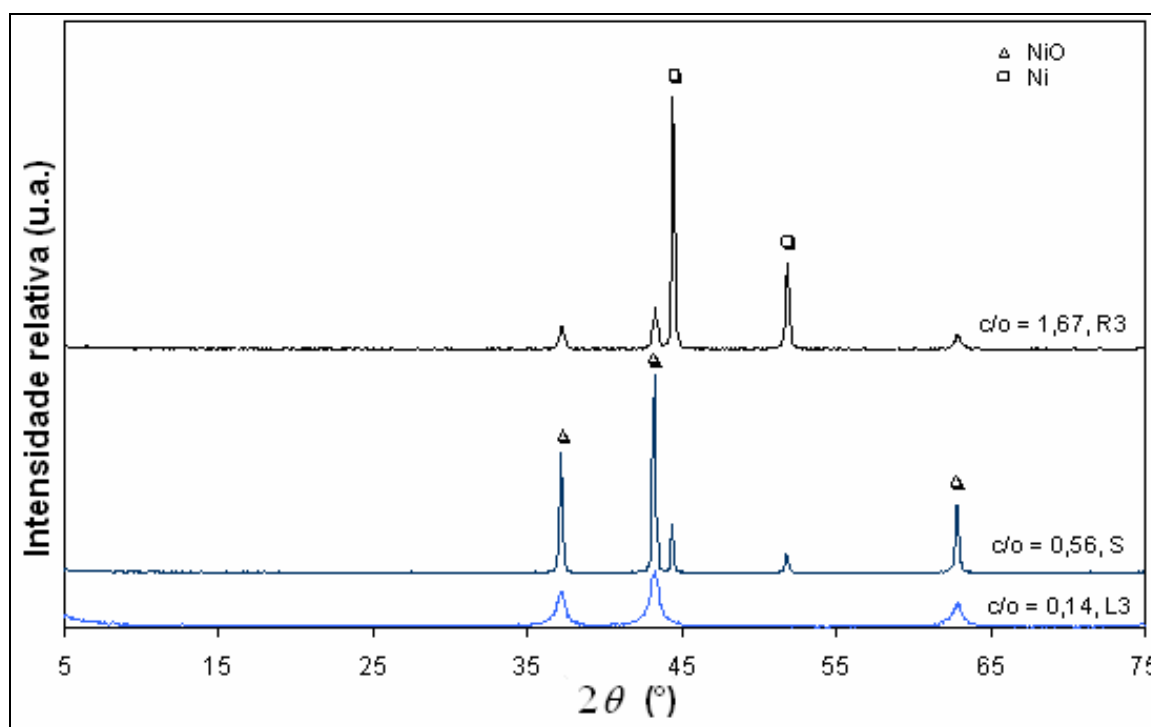


Figura 8.12 - Difrações de raios X dos produtos da reação de SCS a partir do par glicina-nitrato na obtenção de NiO.

No intuito de investigar o papel do tipo de combustível no comportamento da combustão, foi utilizada a ureia nas formulações, resultando na formação de NiO exclusivamente na reação estequiométrica, de acordo com a análise por DRX apresentada na Figura 8.13. Já reações ricas em combustível levaram à formação das duas fases NiO e Ni. Neste último caso, a quantidade de Ni foi elevada, à medida que foi aumentado o conteúdo de ureia entre os precursores.

Com o emprego de ureia na reação de SCS, há a formação de um precipitado esférico de  $\text{Ni(OH)}_2$ , mesmo nas reações deficientes em combustível. De acordo com Sordelet *et al.*<sup>174</sup>, o tratamento térmico de ureia em solução aquosa facilita a decomposição da ureia em  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , gerando fontes de  $\text{OH}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . Assim, a mudança do pH da solução para básico com o emprego de ureia induziria a precipitação de  $\text{Ni(OH)}_2$ .

A análise térmica (ATD/ATG) da solução precursora fornece subsídios para o entendimento da formação de produtos na SCS do NiO. A Figura 8.14 apresenta os gráficos da análise térmica de uma solução de glicina e nitrato em que se observa inicialmente uma grande perda de massa entre 40 e 140°C, decorrente da evaporação de água de solubilização. A seguir, a aproximadamente 200°C, há uma nova perda de massa, acompanhada esta de liberação de calor, o que indicaria a temperatura de ignição. A curva de ATD apresenta um pico exotérmico entre 200°C e aproximadamente 230°C, possivelmente onde ocorre a formação das fases de óxido de níquel e níquel. Na mesma faixa de temperatura, a curva ATG apresenta uma perda de peso de aproximadamente 10%, cuja origem não foi identificada.

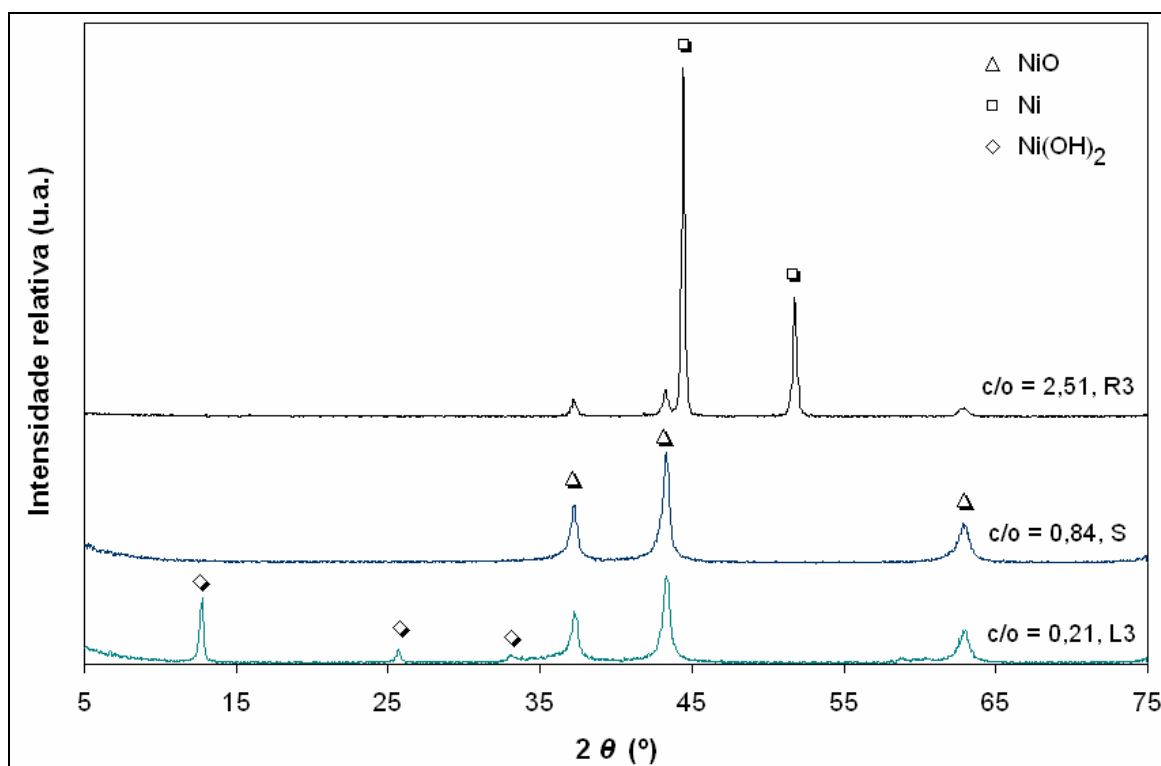


Figura 8.13 - Difrações de raios X dos produtos da reação de SCS a partir do par ureia-nitrato na obtenção de NiO.



Pela análise térmica das soluções que utilizaram glicina como combustível na razão 1,11 e nitrato de amônio (Figura 8.15), a evaporação da água de solubilização ocorre entre 40 e 190°C aproximadamente. A ignição da solução acontece próximo de 250°C. Percebe-se também que a perda de massa no momento de ignição é bem maior do que nas formulações sem nitrato de amônio, o que sugeriria, durante a combustão, a geração de grande quantidade de gases. A curva de ATD apresenta dois picos exotérmicos entre 240°C e aproximadamente 280°C, possivelmente onde ocorre a formação das fases de óxido de níquel e níquel. Na mesma faixa de temperatura a curva ATG apresenta uma perda de peso de aproximadamente 40%, cuja origem não foi identificada.

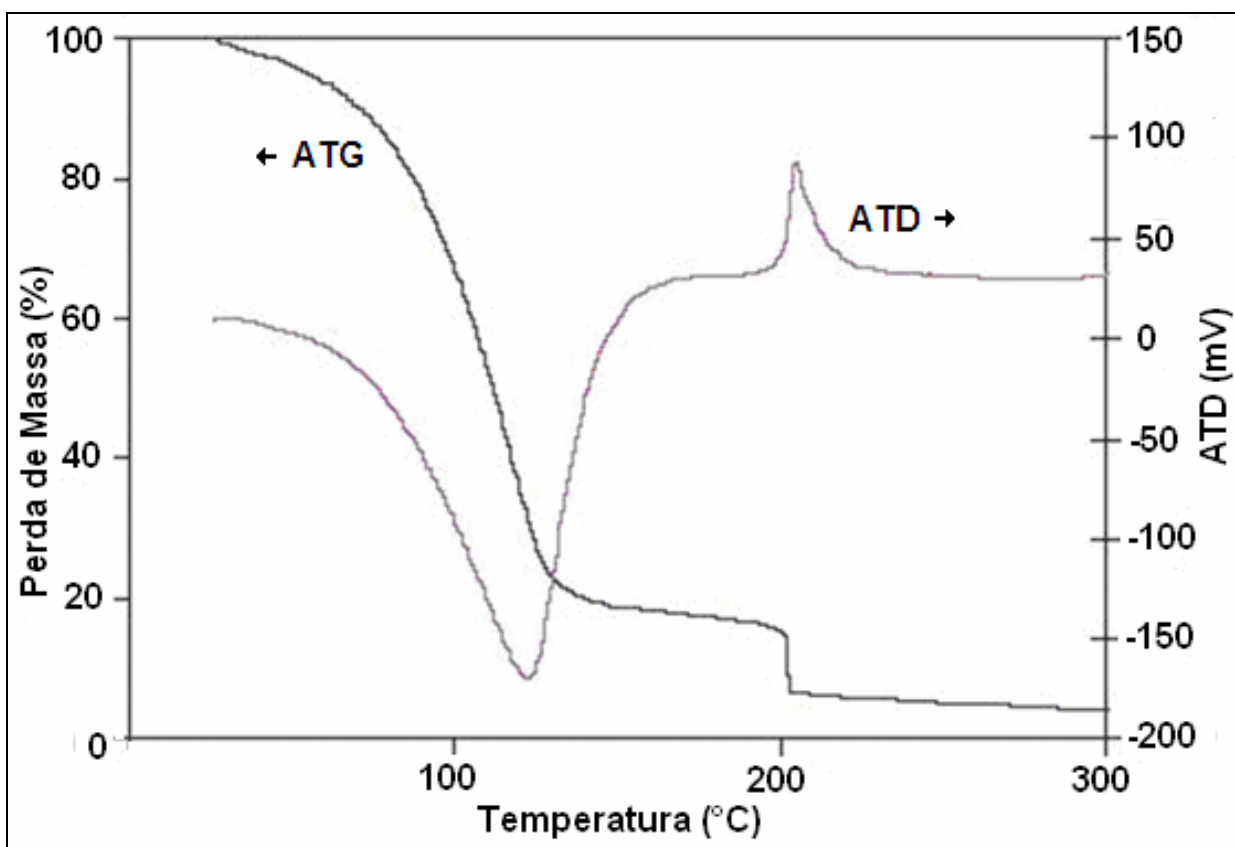


Figura 8.14 - Análise térmica (ATD e ATG) da solução precursora (razão 1,11) para a obtenção de NiO por SCS utilizando o par glicina-nitrato.

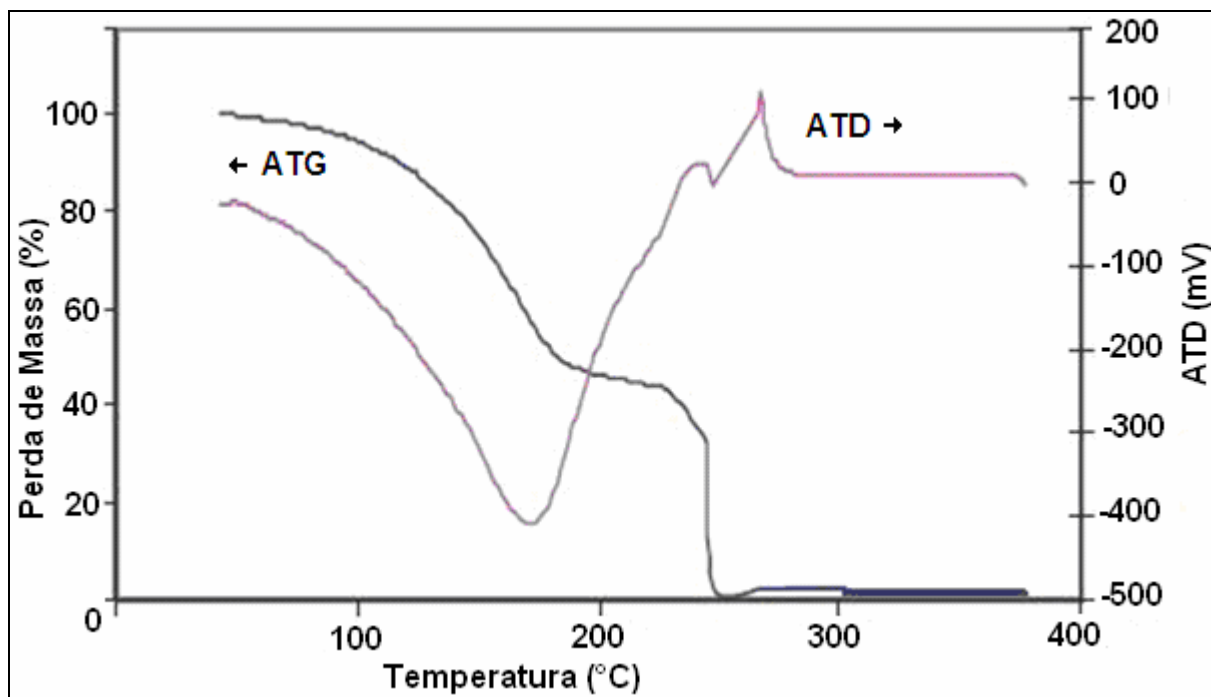


Figura 8.15 - Análise térmica (ATD e ATG) da solução precursora (razão 1,11) para a obtenção de NiO por SCS utilizando nitrato de amônio.

### 8.2.3. Área Superficial Específica

Figura 8.16 apresenta a variação da área superficial específica dos pós de óxido de níquel e níquel metálico em função das razões molares de glicina-nitrato e ureia-nitrato. Para as composições deficientes em combustível são, em geral, encontradas as maiores áreas superficiais, todavia dependendo do combustível utilizado, verifica-se comportamentos distintos. Com o uso da glicina, obtém-se a maior área superficial na proporção 0,14 ou L(-75%), enquanto que a composição similar com ureia 0,21 ou L(-75%), resulta na formação do precipitado esférico de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , o qual provavelmente promove uma menor área superficial, se comparada à composição 0,42 ou L(-50%), onde é formada exclusivamente a fase NiO.

Por outro lado, sob reações ricas em combustível, tanto para glicina como ureia, verificam-se as menores áreas superficiais. Isso pode ser explicado pela presença de níquel metálico fundido nas amostras com quantidades maiores de combustível. Este níquel agiria vedando as micro- e nanoporosidades, diminuindo a área superficial.

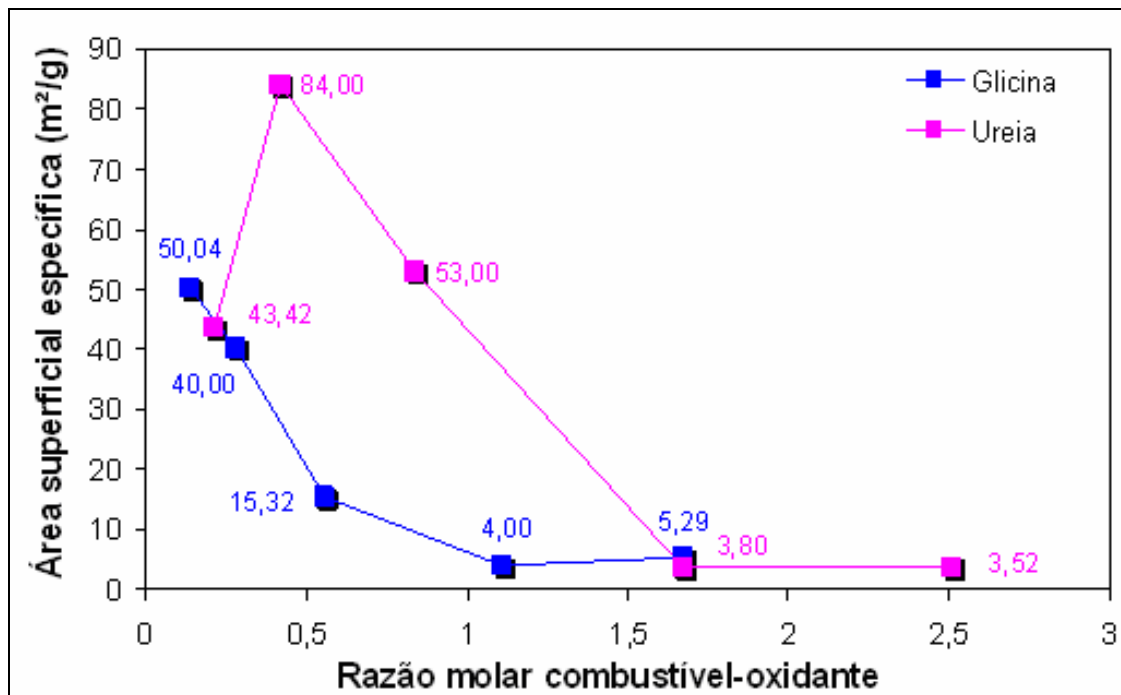


Figura 8.16 - Variação da área superficial para os pós de NiO/Ni obtidos a partir de reações SCS com diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato. \*Erro instrumental da medida de 0,2%.

#### 8.2.4. Tamanho de Cristalito

Os tamanhos de cristalito dos pós como-sintetizados, usando glicina e ureia como combustíveis, foram calculados a partir dos picos de difração de raios X mostrados previamente na Figura 8.12 e Figura 8.13. O efeito do tamanho de cristalito na formação das fases pode ser verificado sob diferentes razões combustível-oxidante, como sugere a Figura 8.17. Os pós com fase NiO apresentaram um tamanho de cristalito menor do que 35 nm, desconsiderando a quantidade de combustível adicionada, enquanto que os pós de Ni metálico atingiram o dobro de tamanho.

Os pós com fase NiO sintetizados nas condições deficientes em combustível tiveram tamanho de cristalito menor do que 15 nm, devido às menores temperaturas geradas nestas reações. Já, a presença da fase de níquel metálico promoveu maiores tamanhos de cristalito.

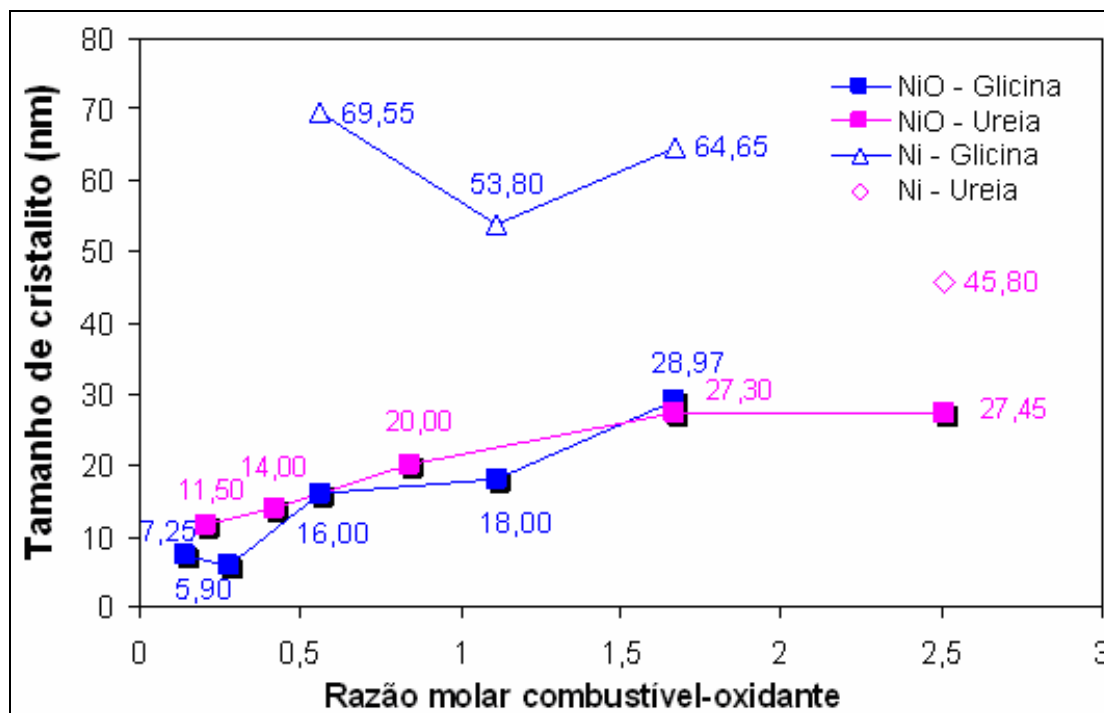


Figura 8.17 - Variação do tamanho de cristalito para os pós de NiO/Ni obtidos a partir de reações SCS com diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato. \*Erro instrumental da medida de 5,0%.

### 8.2.5. Morfologia

A morfologia dos aglomerados formados na SCS glicina (0,14), em que ocorreu apenas a formação de óxido de níquel foi obtida por MEV, como mostrada na Figura 8.18. Esses aglomerados exibiram partículas no formato de esponja, com uma larga distribuição de partículas (baixa magnificação) e presença de vazios em sua estrutura (alta magnificação). Essas características são atribuídas à evolução de grande quantidade de gás durante a combustão.

A Figura 8.19 apresenta micrografias por MEV de amostras em que ocorreu a formação de níquel metálico. O tamanho dos agregados é bastante grande (>100 $\mu$ m). Observa-se ainda, a presença de vazios na escala micrométrica e submicrométrica, decorrente da grande quantidade de gases gerada na SCS.

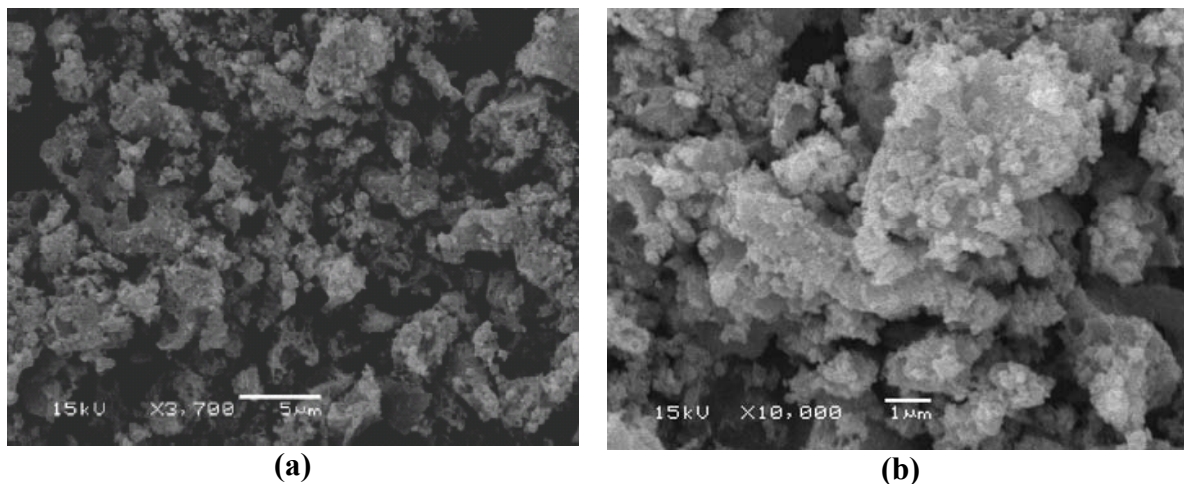


Figura 8.18 - Micrografias de MEV de NiO preparadas nas formulações (razão 0,14): (a) baixa magnificação (x 3.700) e (b) alta magnificação (x 10.000).

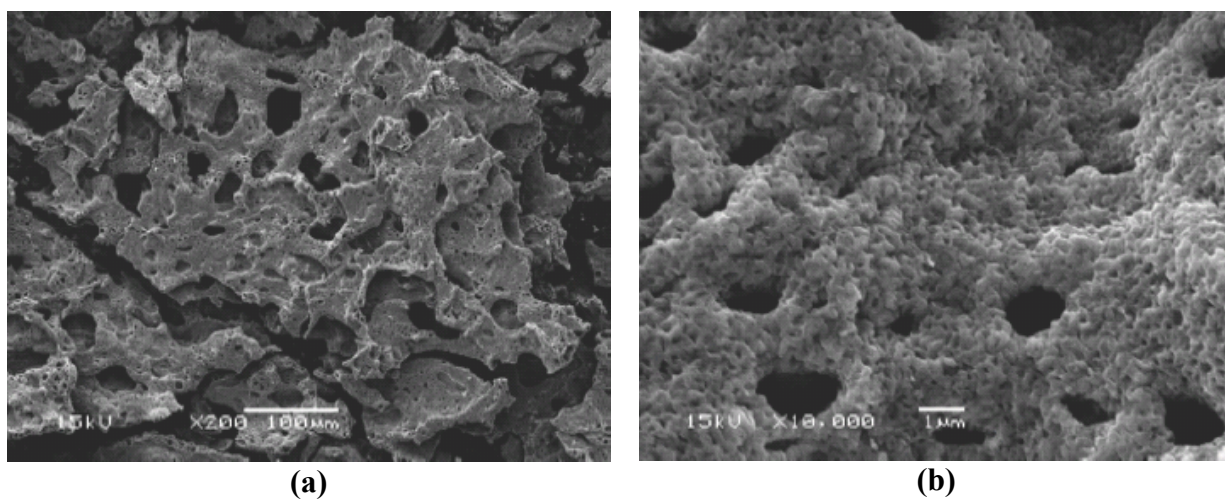


Figura 8.19 - Micrografias de MEV de óxido de níquel/níquel metálico preparadas nas seguintes formulações (razão 1,67): (a) baixa magnificação (x 200) e (b) alta magnificação (x 10.000).

### 8.3. Óxido de Cromo

#### 8.3.1. Características Termodinâmicas

A Tabela 8.5 e a Tabela 8.6 apresentam as características termodinâmicas da reação de combustão medidas para diferentes razões de glicina-dicromato e ureia-dicromato, respectivamente, empregadas na síntese de óxido de cromo. Também são incluídas informações sobre a cor do pó como-sintetizado, que variou de acordo com a razão combustível-oxidante utilizada no processo. No Apêndice, são apresentadas fotografias dos pós como-sintetizados.

Tabela 8.5 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões glicina-dicromato na SCS de óxido de cromo.

Razão molar glicina-dicromato combustível		Temperatura de início da reação* (°C)	Temperatura máxima* (°C)	Cor do pó como-sintetizado
0,08 (G3)	↓ - + ↓	169	641	Verde
0,12 (G2)		170	900	↑
0,15 (G1) (S)		150	600	
0,30 (G0)		140	442	
0,58 (G4)		138	400	Cinza

Tabela 8.6 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões ureia-dicromato na SCS de óxido de cromo.

Razão molar ureia-dicromato combustível		Temperatura de início da reação* (°C)	Temperatura máxima* (°C)	Cor do pó como-sintetizado
0,09 (U3)	↓ - + ↓	151	669	Verde
0,14 (U2)		160	978	↑
0,18 (U1) (S)		156	687	
0,33 (U0)		136	455	
0,66 (U4)		130	415	Cinza

\*Medições do termopar tipo K.

### 8.3.2. Formação de Fases

As temperaturas de ignição de misturas desidratadas, medidas via análise térmica (ATD), indicaram uma baixa e bem definida temperatura de ignição para reações estequiométricas e oxidantes. As curvas de ATD/ATG dessas reações mostraram-se similares aos da mistura G3 da Figura 8.20.

Já as curvas ATD/ATG para misturas redutoras (G0 e U0) são mais complexas. Para misturas G0, três reações exotérmicas podem ser observadas: a primeira a 250°C, a maior em 330°C e uma pequena liberação de calor a cerca de 420°C. Todas foram acompanhadas de perda de massa. A primeira reação pode ter sido iniciada pela fusão e decomposição da glicina (250°C), seguida da reação dos produtos com o dicromato de amônio (forte agente oxidante), o que induz sua decomposição.

A Figura 8.21 apresenta as temperaturas de ignição de misturas medidas via análise de ATD. Como pode ser visualizada, a decomposição de dicromato de amônio puro (mistura 0) ocorreu a 240°C. Geralmente, a decomposição ocorre a 170°C para o dicromato de amônio<sup>82</sup>. No entanto, a taxa de aquecimento e a quantidade de amostra podem modificar a temperatura de decomposição. A adição de agentes combustíveis/complexantes (ureia/glicina) junto ao dicromato de amônio reduziu a temperatura de ignição. Para misturas redutoras (U0 e G0), a temperatura de ignição foi aproximadamente a mesma atingida pelo dicromato de amônio puro.

As misturas U0 exibiram três picos exotérmicos. O primeiro pico situou-se abaixo de 160°C. Esta é a mesma temperatura em que a reação de decomposição da ureia inicia. Tal reação processa-se em etapas<sup>175</sup> e é endotérmica, mas é provável que o dicromato de amônio reaja parcialmente com algum dos diversos subprodutos resultantes da reação de decomposição da ureia. Entre esses produtos, pode-se supor o ácido cianico (HCNO), ácido cianúrico (HCNO<sub>3</sub>), e biureto (NH<sub>2</sub>CONHCONH<sub>2</sub>). Isso levaria à ocorrência de uma reação exotérmica. Por outro lado, grande parte da reação acontece quando a temperatura é suficientemente elevada, originando o maior pico exotérmico a 240°C. Ambas as misturas redutoras (G0 e U0) apresentaram pico exotérmico entre 420-430°C, associadas com perda de massa. Esta temperatura é a mesma da decomposição exotérmica do CrO<sub>3</sub> em Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com liberação de O<sub>2</sub><sup>176</sup>:



Isto sugere que as misturas U0 e G0 produziram  $\text{CrO}_3$  como produto primário. Quando a solução U0 foi submetida à ignição, resultou em um material amorfo, enquanto que com as misturas G0 produziram um material cristalino identificado como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

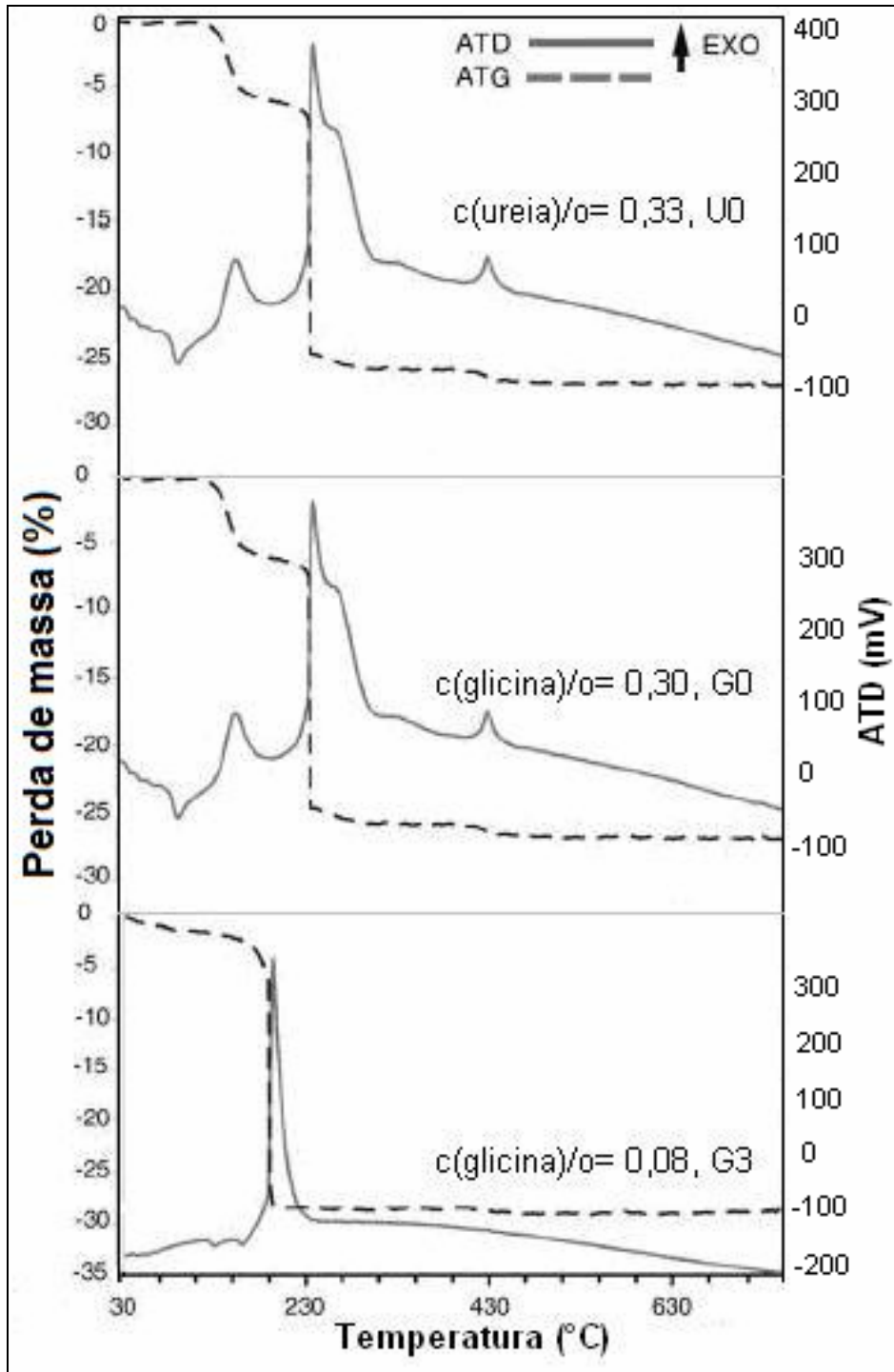


Figura 8.20 - Análises térmicas (ATD e ATG) de formulações G0, G3 e U0, utilizadas para a obtenção por SCS de óxido de cromo.



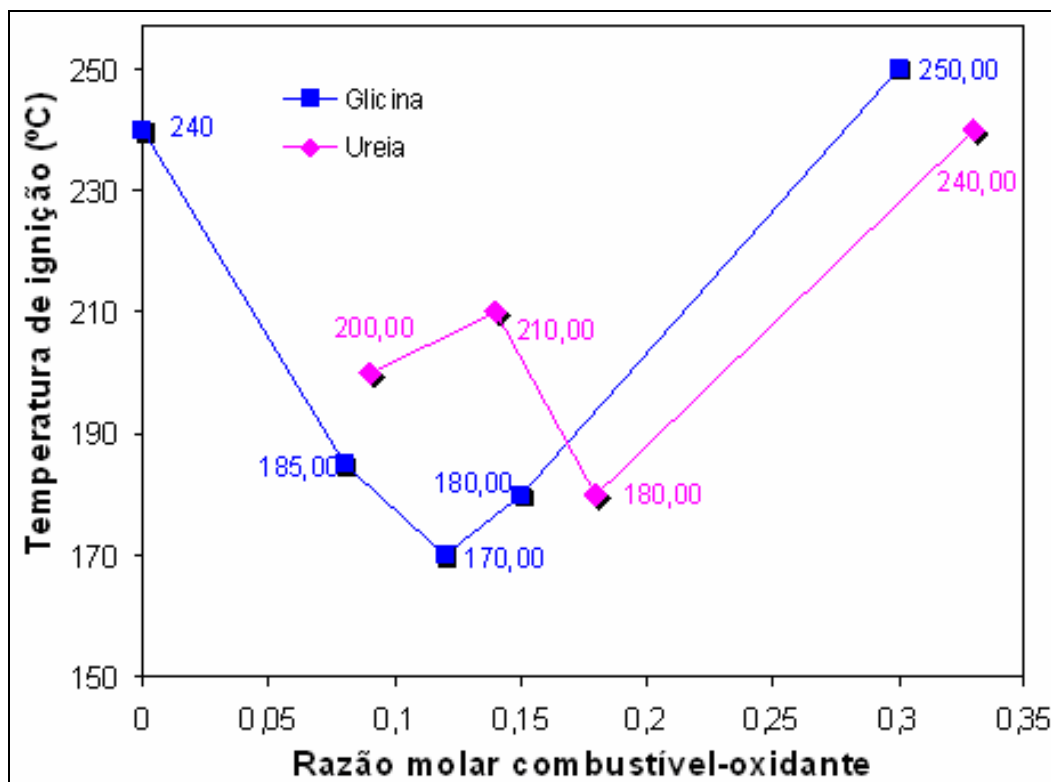


Figura 8.21 - Variação da temperaturas de ignição de formulações G e U, utilizadas para SCS de óxido de cromo, medidas por ATD.

### 8.3.3. Área Superficial Específica

A Figura 8.22 apresenta a variação da área superficial específica do óxido de cromo em função da mistura da composição. A maior área superficial específica, encontrada nas misturas, foi o da formulação G4 ou razão molar  $c/o = 0,58$  devido à presença de carbono residual amorfo resultante da combustão incompleta da glicina.

A mistura estequiométrica contendo quantidade extra de glicina e nitrato de amônio (G2) ou razão molar  $c/o = 0,12$  resultou no particulado de menor área superficial específica, apesar da grande quantidade de gases gerada na combustão dessa mistura. A evolução de gases durante a síntese resulta em estruturas densamente porosas no produto. Por outro lado, o aumento da quantidade de combustível e oxidante em elevadas temperaturas durante a combustão levam a sinterização local do produto. Sendo assim, a área superficial específica parece ser influenciada, em direções opostas, tanto pelo efeito da temperatura da chama e volume de gases gerados durante o processo. Nas misturas estequiométricas contendo ureia, a área superficial específica foi afetada pela adição de combustíveis e oxidantes extras, do mesmo modo que misturas com glicina.

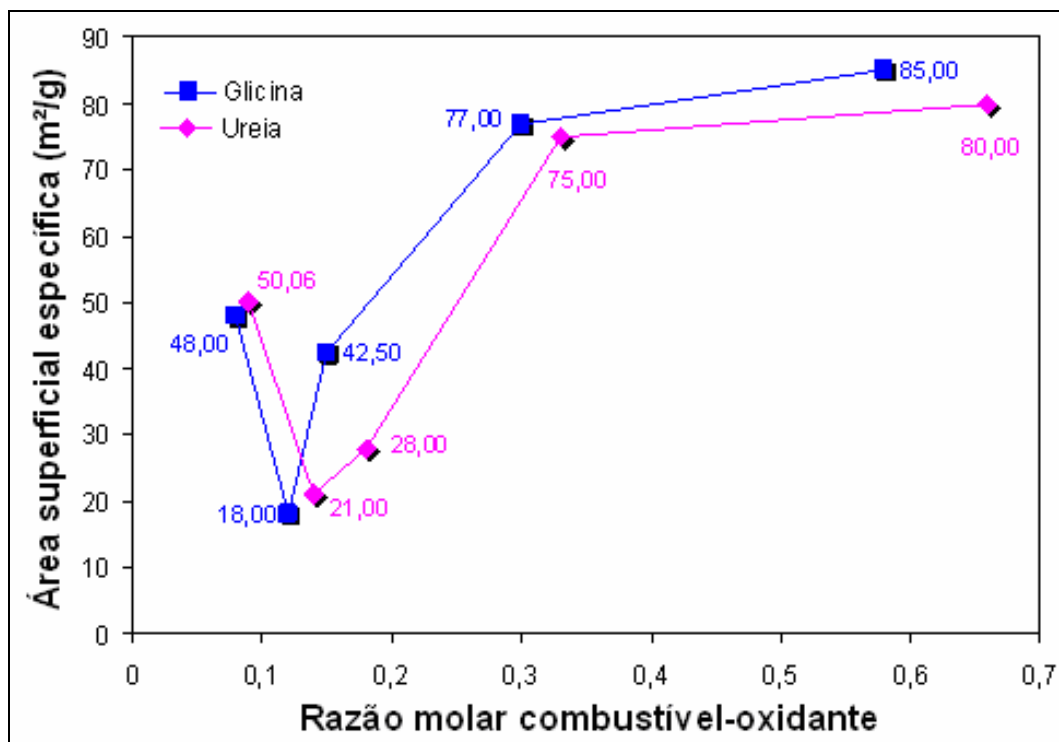


Figura 8.22 - Variação da área superficial específica de formulações G e U, utilizadas para SCS de óxido de cromo. \*Erro instrumental da medida de 0,2%.

### 8.3.4. Tamanho de Cristalito Medido por DRX

Análises de difração de raios X, identificadas na Figura 8.23 e Figura 8.24, mostraram que todas as misturas resultaram em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cristalino após a combustão, com exceção da reação U0 que produziu material amorfo. Os tamanhos dos cristalitos foram também medidos pela DRX, os quais podem ser visualizados na Figura 8.25.

Pode ser verificado que o tamanho de cristalito e as temperaturas adiabáticas calculadas seguem a mesma tendência, exceto para misturas G0. O resultado mais notável foi encontrado para a mistura G3, a qual apresentou o menor tamanho de cristalito: 18 nm. A menor quantidade de combustível/complexante em misturas oxidantes G3 e U3 diminuíram a temperatura de chama, enquanto que com excesso de nitrato de amônio foi produzida uma quantidade suficiente de gases capaz de promover uma melhor dissipação de calor. Cristalitos grandes observados para misturas U2 e G2 são provavelmente relacionados às elevadas temperaturas alcançadas durante a ignição, causando um maior crescimento de partícula.

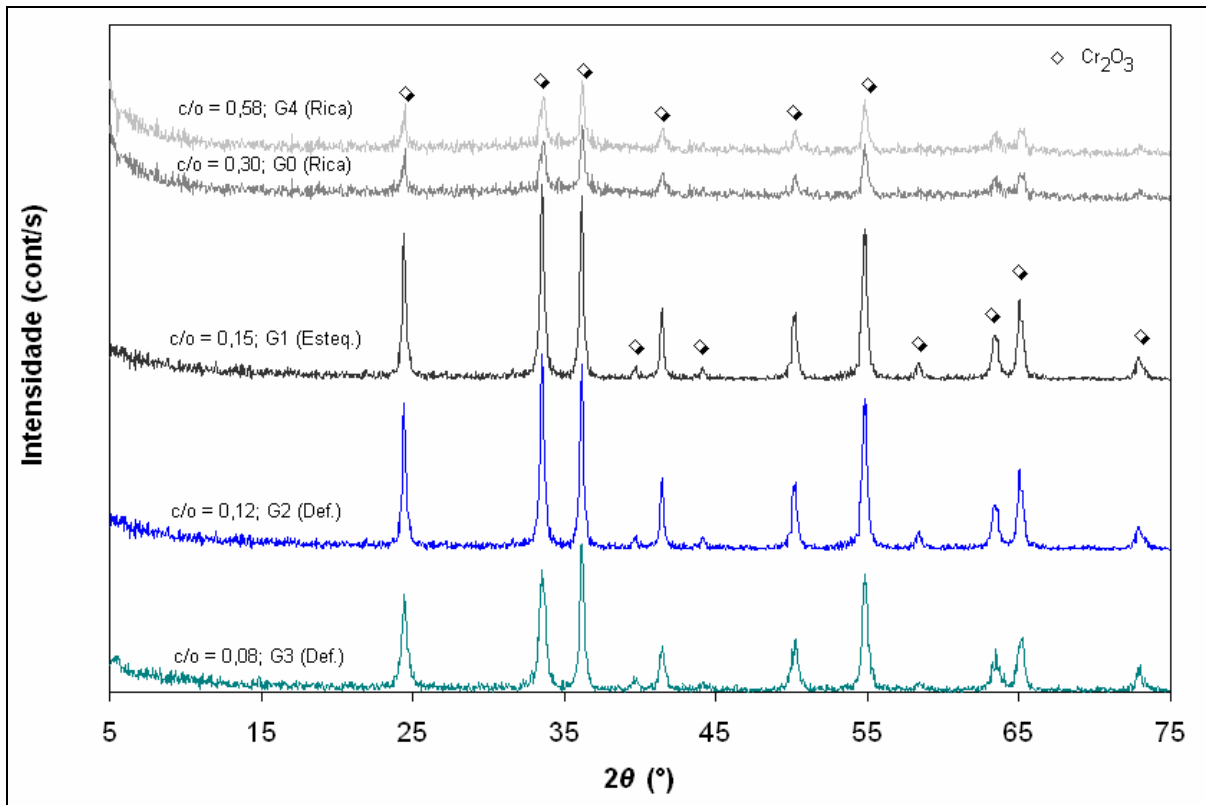


Figura 8.23 - Difrações de raios X de pós de crômia sintetizados com glicina.

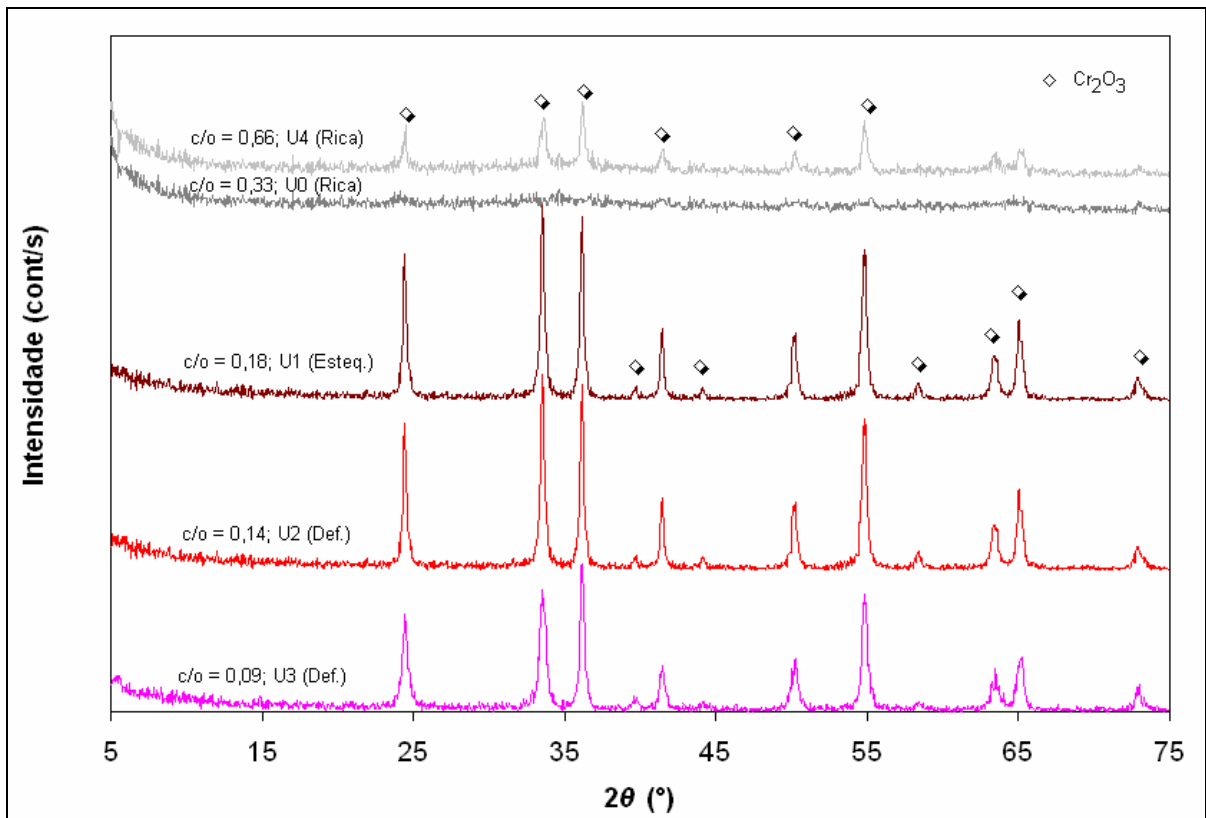


Figura 8.24 - Difrações de raios X de pós de crômia sintetizados com uréia.

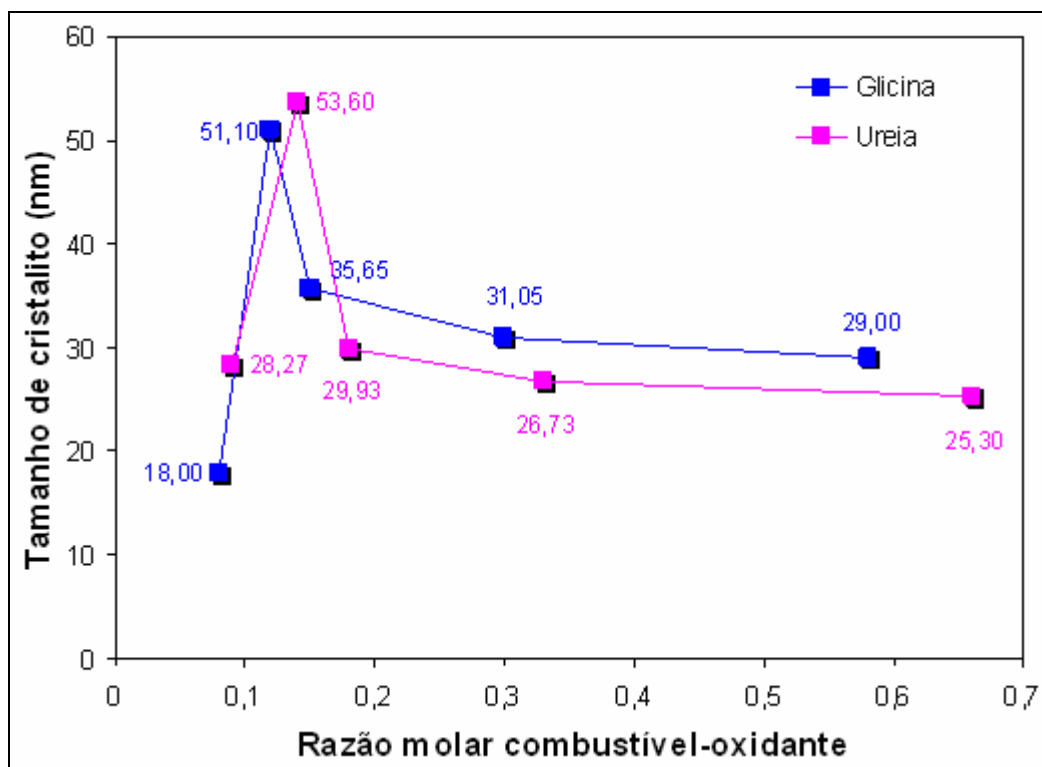


Figura 8.25 - Variação do tamanho de cristalito medido por difração de raios X de formulações G e U, utilizadas para SCS de óxido de cromo. \*Erro instrumental da medida de 5,0%.

Quando comparado o diâmetro do tamanho de partícula determinado pelas medições de área superficial específica com o tamanho de cristalito determinado pela DRX (*Single-line*), é possível observar que os valores são similares, mostrando que as medições praticadas em ambos os métodos estão em concordância (Tabela 8.7). A análise de MET também foi considerada no capítulo a seguir.

Tabela 8.7 - Resultados de tamanho de cristalito por diferentes métodos de caracterização.

Razão molar glicina-nitrato	DRX por <i>Single-Line</i> (nm)	BET (nm)	MET (nm)
0,08 (G3)	18	19	21

### 8.3.5. Morfologia e Tamanho de Cristalito Medido por MET

As imagens por MET (Figura 8.26) revelaram aglomerados de partículas primárias. O diâmetro médio, estimado para 112 partículas, foi de 21nm. O histograma referente ao resultado da análise de imagem é apresentado na Figura 8.27. Esse resultado está em boa concordância com a calculada a partir de dados difração de raios X por *Single Line* (18 nm), especialmente para partículas esféricas e oblongas de monocristalitos.

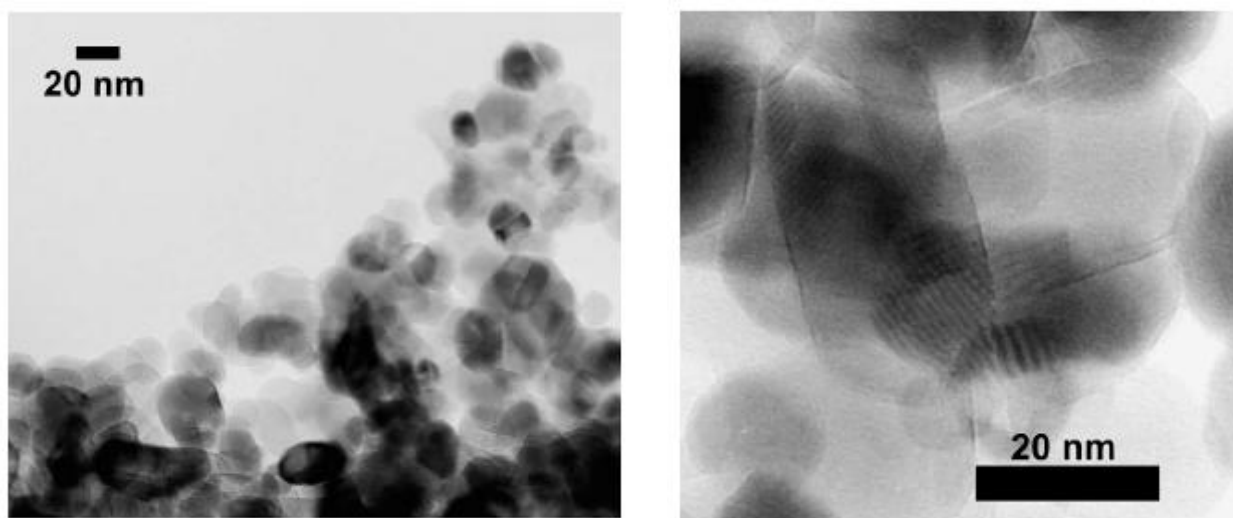


Figura 8.26 - Micrografias por MET de produto da reação por SCS de óxido de cromo, a partir da formulação G3.

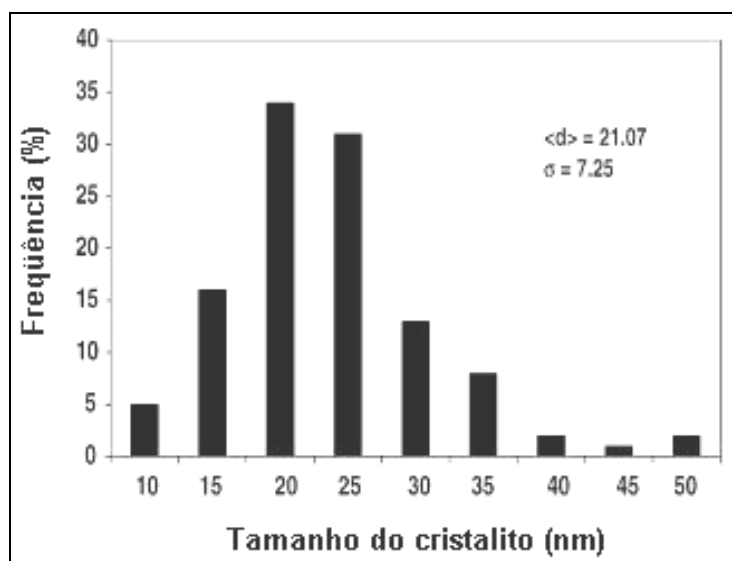


Figura 8.27 - Histograma da distribuição de tamanho de cristalito obtido por MET para a amostra G3, utilizada para SCS de óxido de cromo. O valor médio ( $\langle d \rangle$ ) e o desvio padrão ( $\sigma$ ) são também mostrados.

## 8.4. Óxido de Ferro

### 8.4.1. Características Termodinâmicas

A Tabela 8.8 e a Tabela 8.9 apresentam as características termodinâmicas da reação de combustão medidas para diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato respectivamente empregadas na síntese de óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  hematita e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetita). Também são incluídas informações quanto à cor do pó como-sintetizado que variou de acordo com a razão combustível-oxidante utilizada no processo. No Apêndice, são apresentadas fotografias dos pós como-sintetizados.

Tabela 8.8 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões glicina-nitrato na SCS de hematita/magnetita.

Razão molar glicina-nitrato combustível		Temperatura de início da reação* (°C)	Temperatura máxima* (°C)	Cor do pó como-sintetizado
0,28 (L1)	↓ -	117	334	↑ Vermelho
0,56 (S)		121	489	
1,11 (R1)		145	690	
1,67 (R2)		147	630	
2,23 (R3)		148	578	
3,33 (R4)		↓ +	159	

Tabela 8.9 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões ureia-nitrato na SCS de hematita/magnetita.

Razão molar glicina-nitrato combustível		Temperatura de início da reação* (°C)	Temperatura máxima* (°C)	Cor do pó como-sintetizado
0,42 (L1)	↓ -	151	275	↑ Vermelho vinho
0,83 (S)		159	568	
1,67 (R1)		175	615	
2,25 (R2)		190	733	
3,33 (R3)		194	680	
5,00 (R4)		↓ +	253	

\*Medições do termopar tipo K.

### 8.4.2. Formação de Fases

A Figura 8.28 exibe os padrões de difração de raios X dos pós de óxido de ferro sintetizados sob diferentes razões ureia-nitrato.

O produto da reação SCS deficiente em combustível (L1), embora fosse preponderantemente amorfo, apresentou uma incipiente cristalização da fase hematita. A formação da fase magnetita ocorre somente com reações estequiométricas (S) e ricas em combustível (R1, R2, R3 e R4).

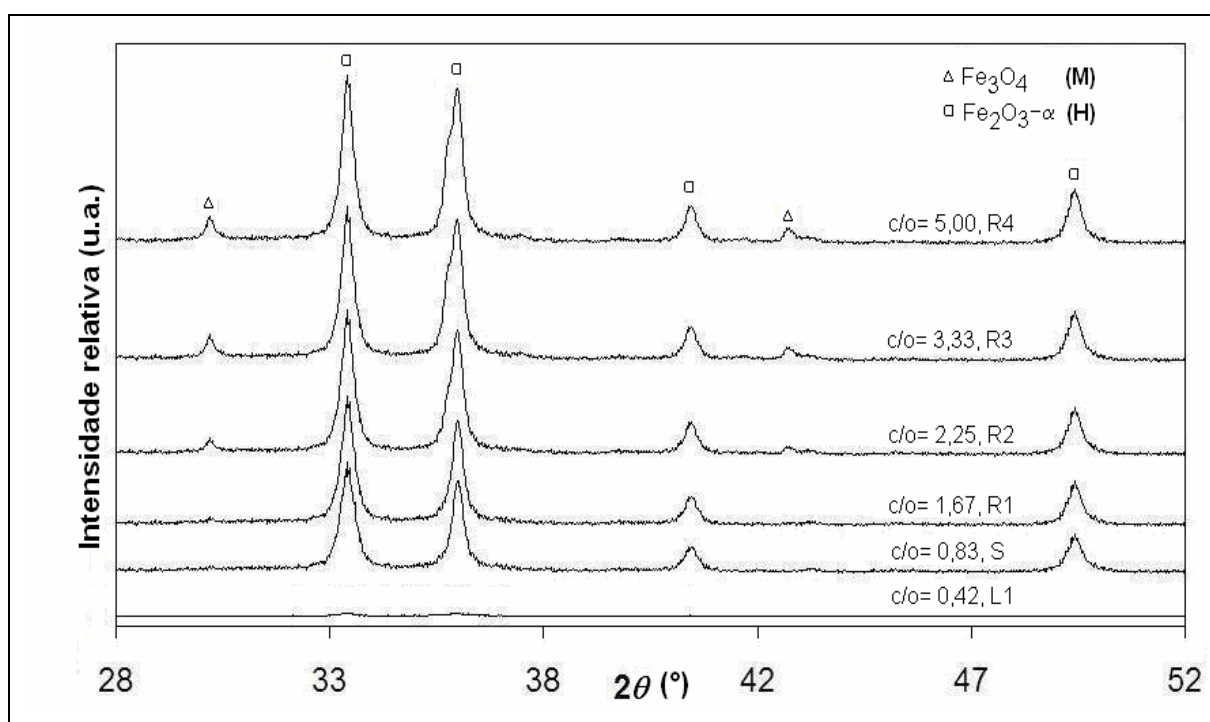


Figura 8.28 - Padrões de difração de raios X do produto como-sintetizado por SCS a partir de diferentes razões ureia-nitrato.

À medida que o combustível é adicionado, a fase magnetita aumenta até atingir um nível máximo. A reação R4 apresentou, no entanto, em algumas repetições, a formação de ácido cianúrico  $(\text{HCNCO})_3$ , de acordo com a Figura 8.29. A ureia sob aquecimento<sup>176,177</sup> decompõe-se em biureta  $(\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2)$  e amônia  $(\text{NH}_4)$  inicialmente, e sob elevadas temperaturas em trímeros como o ácido cianúrico.

Em geral, os resultados obtidos sugerem que as interações razão combustível-oxidante na solução levam inicialmente à formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que reage posteriormente com o  $\text{O}_2$  atmosférico para produzir a fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\alpha$ , conforme suposição de Deshpande *et al.*<sup>78</sup>.

De fato, como pode ser visto no diagrama de fases do Fe e O<sup>178</sup>, ilustrado na Figura 8.30, a mistura de valências dos íons de óxido de ferro (II, III) corresponde à coexistência de tais fases em certos limites de temperatura e pressão de oxigênio.

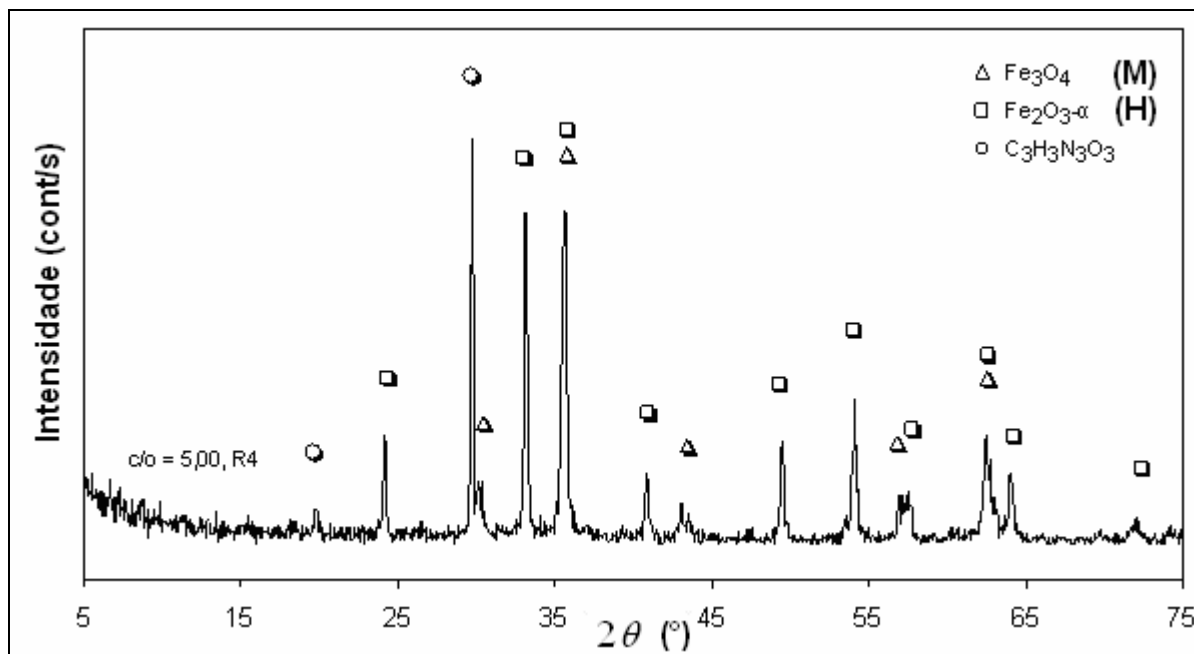


Figura 8.29 - Difração de raios X do produto como-sintetizados por SCS a partir da razão ureia-nitrato 5,0 (R4).

Considerando, agora, a elevada área superficial de partículas nanoestruturadas, torna-se difícil sintetizar uma fase única cristalina de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> via SCS devido ao fato de que as nanopartículas tendem a oxidar-se sob temperatura e pressão durante o processo de combustão.

O obstáculo crítico na conversão total de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - α (hematita) em Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) acontece na formação da última fase por essa ser termodinamicamente estável, apenas sob uma pressão restrita ( $\approx 0,277$  ppm O<sub>2</sub>) e baixas temperaturas (< 400 °C). Neste trabalho, a atmosfera não foi controlada para uma dada temperatura de combustão. O grau de conversão aumenta com a pressão de oxigênio como verificado nos pós de ferrita de zinco por Li et al<sup>179</sup>. A pressão de oxigênio contribui substancialmente para alterações, que tenham sido presentes, na temperatura e propagação de frentes de onda da combustão.



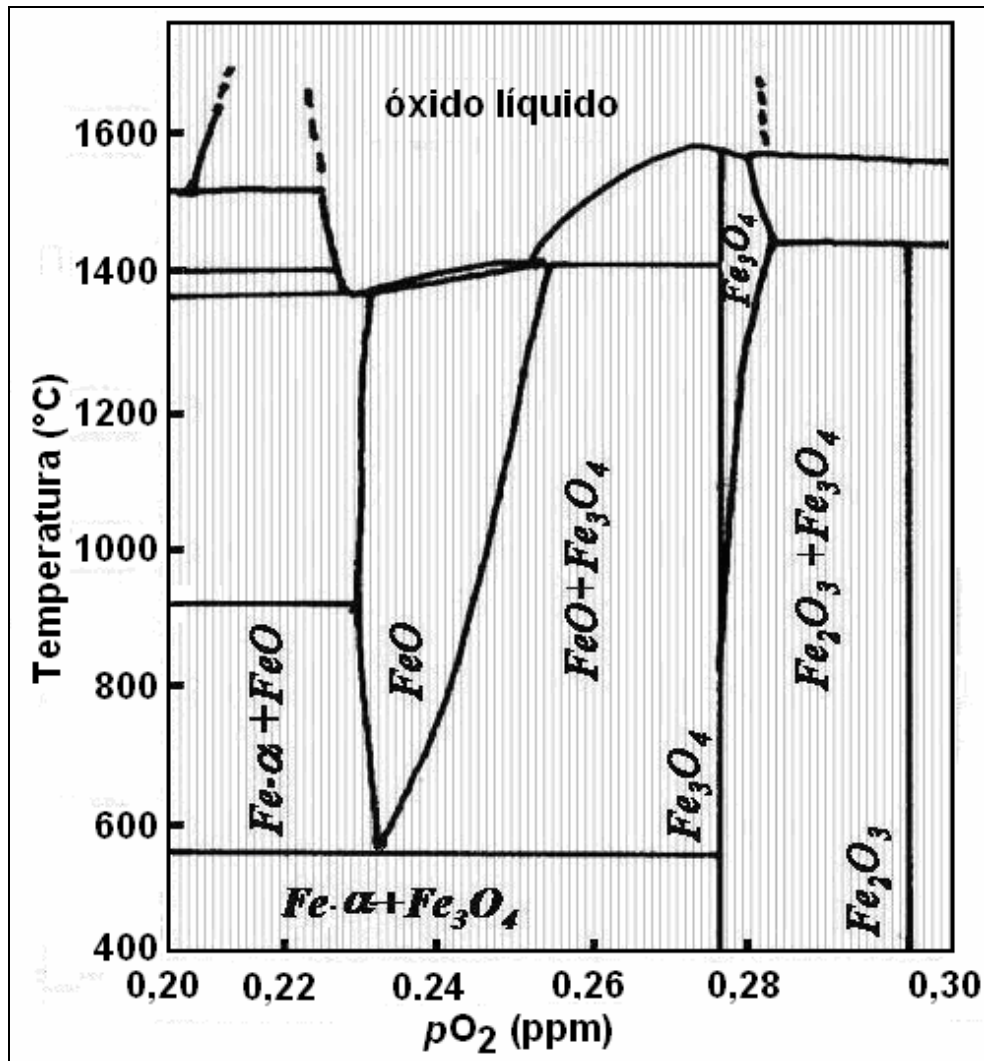


Figura 8.30 - Diagrama de fases do Fe e O<sup>178</sup> em função da pressão parcial de oxigênio e da temperatura.

Nas composições realizadas com glicina como combustível, independente da proporção, formaram-se exclusivamente a fase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α (hematita), como indicam os difratogramas apresentados na Figura 8.31. Isto ocorreu, muito provavelmente, devido às menores temperaturas geradas com glicina, em comparação à ureia, durante a SCS.

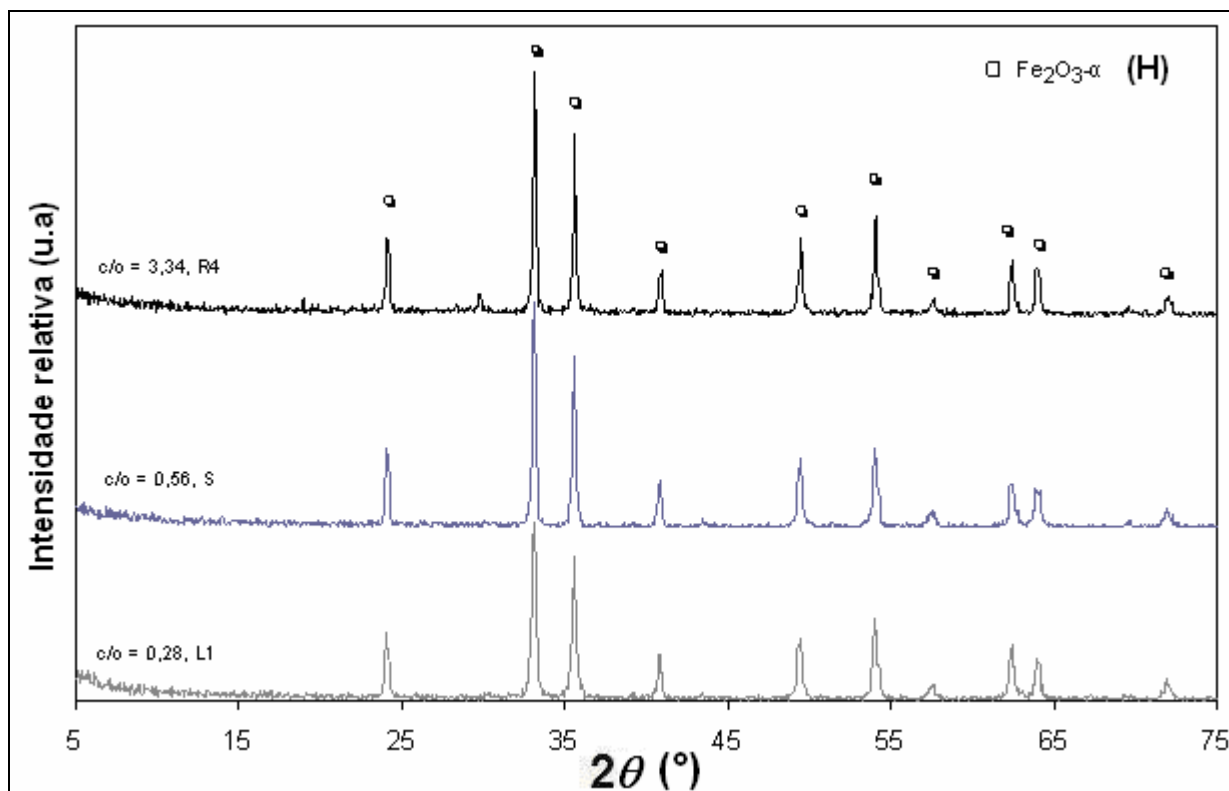


Figura 8.31 - Difrações de raios X dos produtos como-sintetizados da SCS de óxido de ferro para diferentes razões ureia-nitrato: deficiente em combustível (L1), reação estequiométrica,(S) e reação rica em combustível (R4) respectivamente.

### 8.4.3. Área Superficial Específica

A área superficial específica dos óxidos de ferro é mostrada na Figura 8.32 e expôs um comportamento ligado à formação de fases. Para as reações deficientes em combustível (L1) ( $c/o = 0,42$  para ureia e  $0,28$  para glicina) ainda há presença de fase amorfa o que leva à geração das maiores áreas superficiais obtidas para esses pós. Já na faixa intermediária de  $c/o$  há uma queda brusca, sendo que a área superficial não ultrapassa a faixa situada entre  $2$  a  $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Na reação R4 ( $c/o = 5,0$ ) com ureia ocorre um crescimento da área superficial atribuído ao fato de que em algumas repetições há formação de ácido cianúrico  $(\text{HCNCO})_3$ .

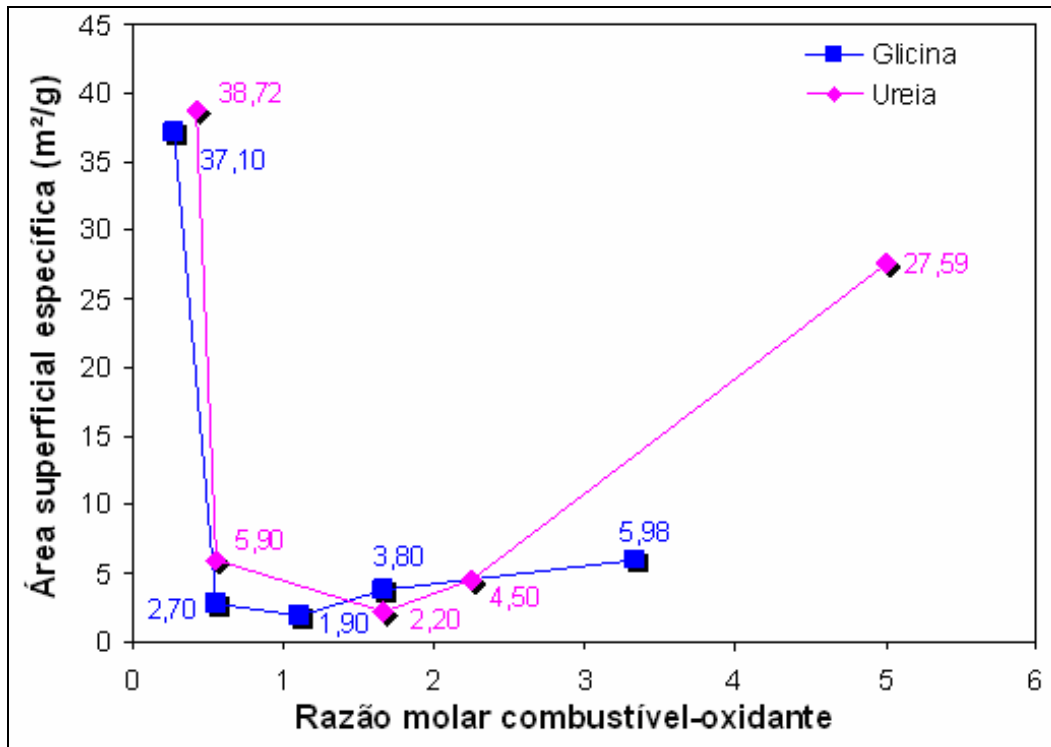


Figura 8.32 - Variação da área superficial específica dos produtos SCS de óxido de ferro para diferentes razões ureia-nitrato. \*Erro instrumental da medida de 0,2%.

#### 8.4.4. Tamanho de Cristalito e Magnetismo

A Figura 8.33 apresenta a variação do tamanho de cristalito dos pós de óxido de ferro como-sintetizados pelas reações de SCS em função das diferentes razões combustível-oxidante. A reação estequiométrica tem o menor tamanho de cristalito do produto bifásico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ). As razões ricas em combustível produziram pós com os maiores tamanhos de cristalito, se comparado às reações precursoras estequiométricas e deficientes em combustível. A alta temperatura de combustão tende a aumentar o tamanho de cristalito. A produção de partículas aglomeradas maiores é atribuída às elevadas temperaturas que ativam o processo de sinterização.

As propriedades magnéticas dos pós de óxido de ferro sintetizados por SCS foram analisados por magnetometria vibracional (VSM). A Figura 8.34 apresenta as curvas de histerese obtidas, exibindo valores de magnetização baixos, pois não atingem o valor de saturação até mesmo em 15.000 Oe. Este é uma caracterização típica de materiais magnéticos macios. Razões combustível-oxidante L1, S e R1 têm quase nenhuma magnetização remanescente sob campo magnético, o que é uma indicação de superparamagnetismo.

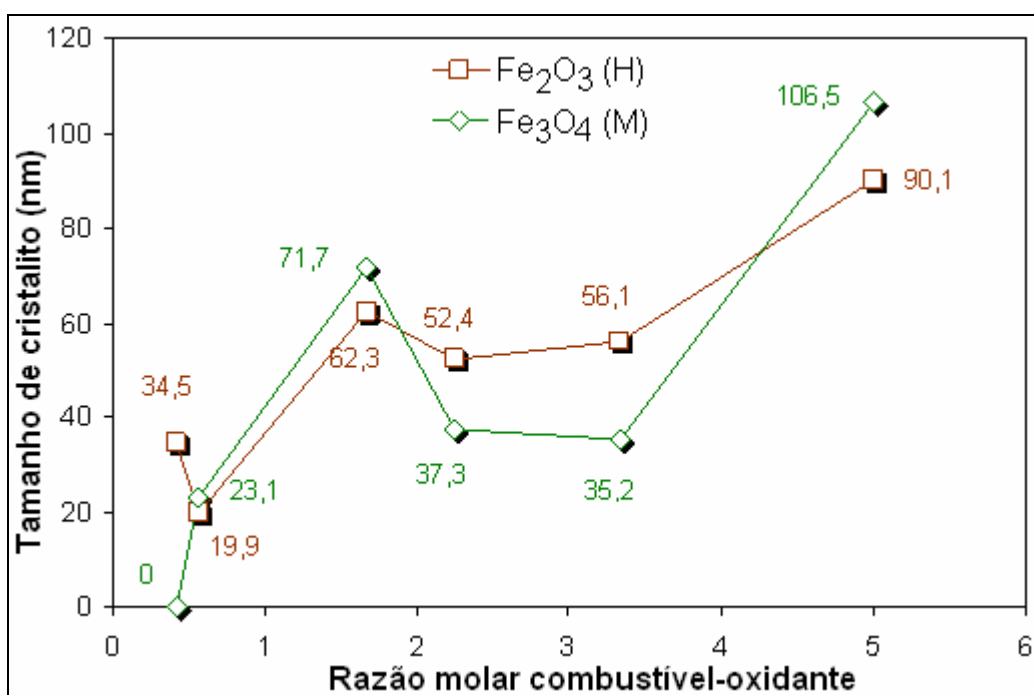


Figura 8.33 - Variação do tamanho de cristalito dos produtos SCS de óxido de ferro para diferentes razões ureia-nitrato. \*Erro instrumental da medida de 5,0%.

A quantidade de fase magnetita é o fator determinante para o comportamento magnético, o que pode ser verificado se forem comparados os resultados apresentados da Figura 8.35 com os da Figura 8.34. (Quantidades de fases determinadas através do método de Rietveld). Os produtos da SCS empregando as razões R2 e R3 (razão c/o = 2,25 e 3,33, respectivamente) apresentam similar comportamento magnético e proporção da fase magnetita, enquanto que os produtos das reações empregando as razões L1, S, R1 e R4 (c/o = 0,42; 0,56, 1,67 e 5,0) têm o mesmo desempenho de magnetização devido à proporção análoga de magnetita.

O tamanho de cristalito pode influenciar a magnetização de saturação, a qual pode ser explicada por meio do comportamento da transição mono para multimagnético<sup>180</sup>. Possivelmente, há uma competição entre o efeito de formação da fase magnetita e o tamanho de cristalito, influenciando no desempenho magnético do pó.

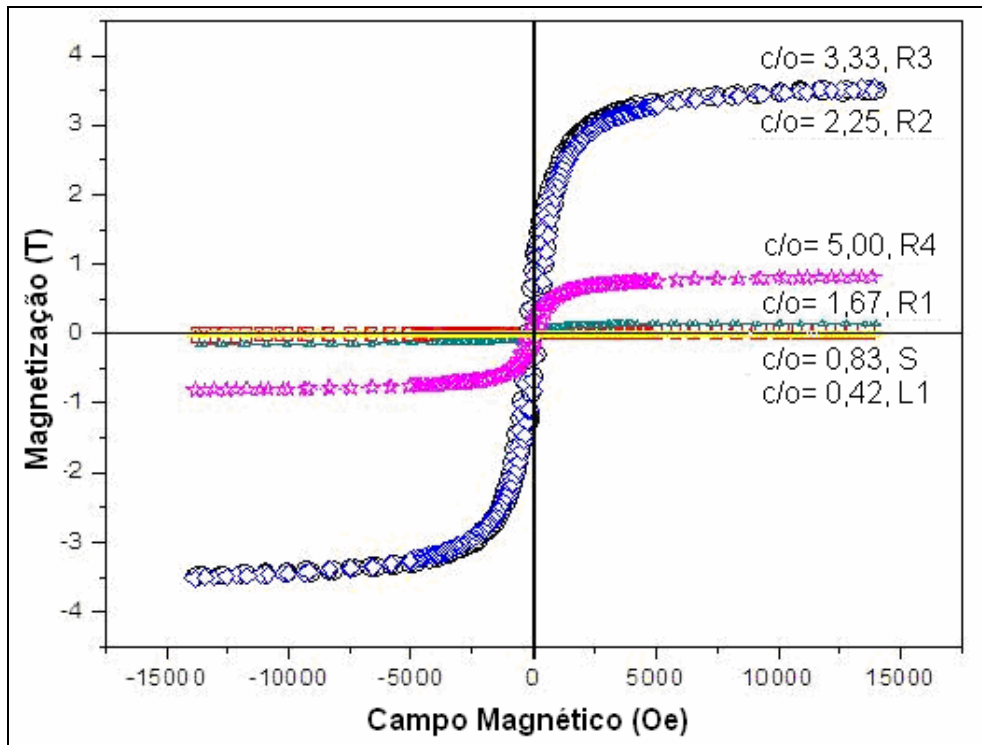


Figura 8.34 - Curvas de magnetização M em função do campo aplicado H de produtos da SCS de óxido de ferro em função da razão ureia-nitrato.

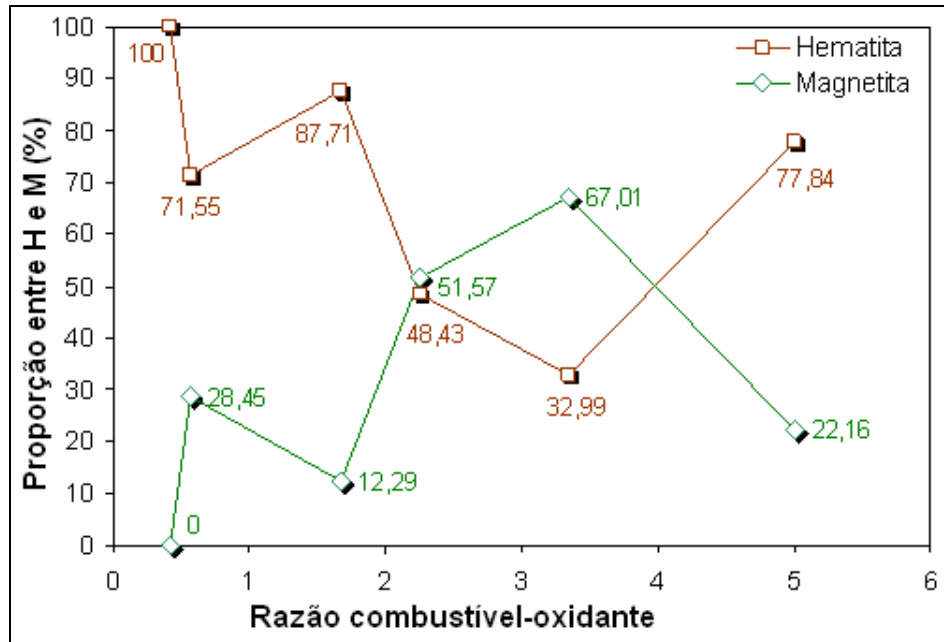


Figura 8.35 - Proporção entre as fases hematita e magnetita dos produtos da SCS de óxido de ferro em função da razão ureia-nitrato.

Entretanto, a magnetização de saturação foi notadamente elevada para pós sintetizados em reações ricas em ureia (R2 e R3 ou c/o = 2,25 e 3,33, respectivamente), em comparação com outras razões combustível-oxidante estudadas. Praticamente, estes pós têm a mesma característica de materiais magnéticos duros. Este resultado parece ser mais decorrente da dependência da quantidade da fase magnetita do que devido à presença de partículas superparamagnéticas.

A curva de histerese da mistura bifásica não representa uma soma simples de contribuições correspondentes aos componentes individuais, mas é afetada pelas interações entre os tamanhos de cristalito de magnetita e hematita<sup>181</sup>. O teor de impureza presente ou uma cristalização pobre podem afetar também o comportamento magnético dos pós com-sintetizados reduzindo a magnetização máxima, aumentando levemente a força coerciva<sup>123</sup>. Neste caso, estas contribuições podem ser aplicadas à magnetita e a hematita.

Em geral, a magnetização máxima dos pós obtidos mostrou uma forte dependência com a razão combustível-oxidante. Os valores de propriedades magnéticas (magnetização de saturação, força coerciva, e razão de remanência da magnetização) são resumidos na Tabela 8.10

Tabela 8.10 - Histerese magnética de produtos da SCS de óxido de ferro em função da razão ureia-nitrato.

Razão ureia-nitrato	Teor de Magnetita (%)	Magnetização de Saturação ( $M_s$ , $T \times 10^{-6}$ )	Magnetização Remanescente ( $M_r$ , $T \times 10^{-6}$ )	Razão de Remanência da Magnetização ( $M_r/M_s$ )
0,42 (L1)	0	42,54	0,88	0,021
0,83 (S)	28,45	5,31	0,62	0,117
1,67 (R1)	12,29	75,27	0,09	0,241
2,25 (R2)	51,57	310,71	66,50	0,214
3,33 (R3)	67,01	326,71	61,80	0,189
5,00 (R4)	22,16	149,36	36,06	0,001

#### 8.4.5. Morfologia

A Figura 8.36 apresenta uma micrografia por MEV típica dos produtos da SCS de óxido de ferro, pela qual se pode verificar a presença de partículas agregadas irregulares com uma larga distribuição e de alguns vazios em sua estrutura. A formação destas características é atribuída ao fato de que as partículas tendem a agregar-se e crescerem devido à temperatura gerada durante o processo de síntese por combustão.

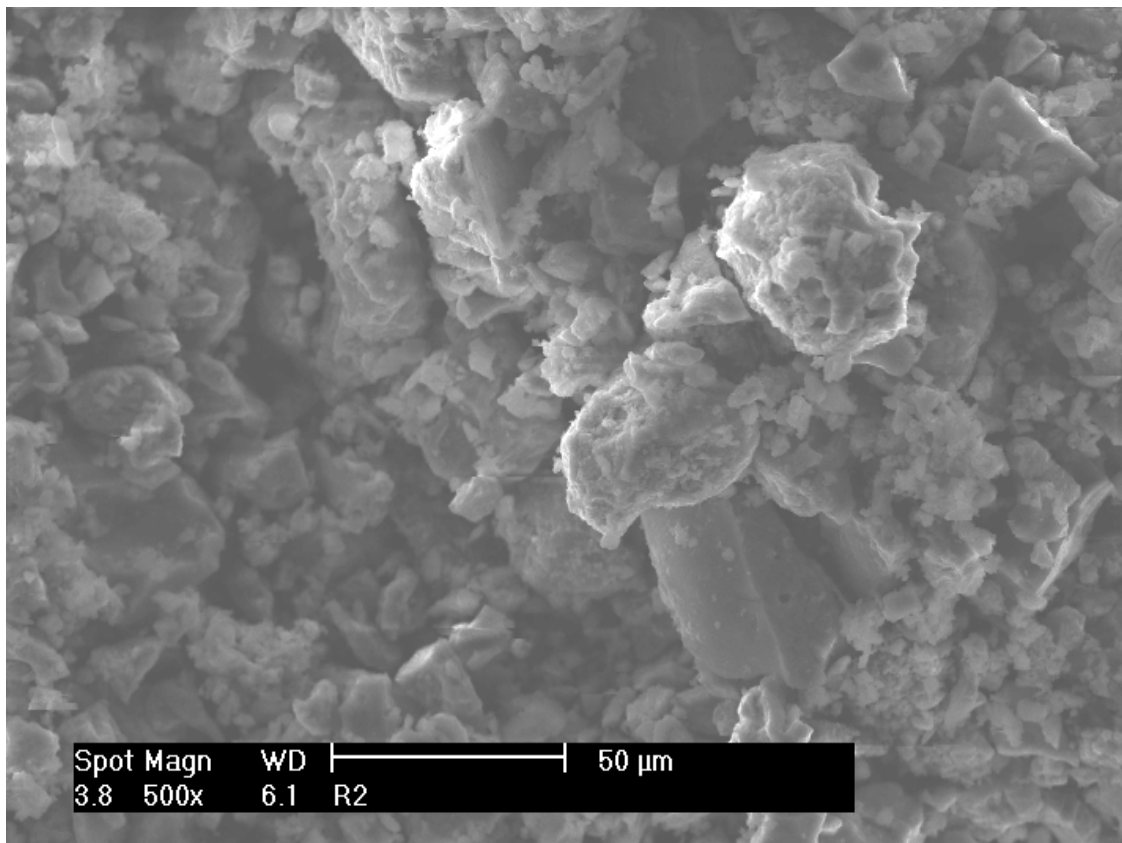


Figura 8.36 - Micrografia do pó de óxido de ferro produzido por SCS na reação estequiométrica com ureia-nitrato ( $c/o = 0,56$ ).

## 8.5. Óxido de Cobalto

### 8.5.1. Características Termodinâmicas

A Tabela 8.11 e a Tabela 8.12 apresentam as características termodinâmicas da reação de combustão medidas para diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato, respectivamente, empregadas na síntese de óxidos de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoO}$ ) e cobalto metálico. Nas mesmas tabelas, são incluídas informações quanto à cor do pó como-sintetizado, que variou pouco sua tonalidade em função da a razão combustível-oxidante utilizada. No Apêndice, são apresentadas fotografias dos pós como-sintetizados.

Tabela 8.11 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões glicina-nitrato na SCS de óxidos de cobalto/cobalto metálico.

Razão molar glicina-nitrato combustível		Temperatura de início da reação* (°C)	Temperatura máxima* (°C)	Cor do pó como-sintetizado
0,14 (L3: -75%)	↓ -	159	319	↑ Preto
0,28 (L2: -50%)		150	325	
0,56 (S)		136	329	
0,70 (R2: +25%)		160	452	
0,77 (R3: +37,5)		162	460	
0,84 (R4: +50%)		169	514	
1,67 (R5: +200%)		+	183	575

Tabela 8.12 - Características termodinâmicas da reação de combustão para diferentes razões ureia-nitrato na SCS de óxidos de cobalto/cobalto metálico.

Razão molar glicina-nitrato combustível		Temperatura de início da reação* (°C)	Temperatura máxima* (°C)	Cor do pó como-sintetizado
0,21 (L3: -75%)	↓ -	150	238	↑ Preto
0,42 (L2: -50%)		146	218	
0,84 (S)		136	397	
1,05 (R2: +25%)		163	323	
1,15 (R3: +37,5%)		166	426	
1,26 (R4: +50%)		175	506	
2,51 (R5: +200%)		+	203	563

\*Medições do termopar tipo K.



### 8.5.2. Formação de Fases

A Figura 8.37 exibe os padrões de difração de raios X dos pós de óxido de cobalto/cobalto metálico sintetizados sob diferentes razões glicina-nitrato.

Para reações deficiente L2(-50%) e estequiométrica S, os produtos constituíam-se somente da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Na reação rica em glicina R2(+25%) obteve-se as bifases  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoO}$ , enquanto que reações ricas em glicina R3(37,5%), R4(+50%) e R5(+200%) geraram simultaneamente as fases  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$  e  $\text{Co}$ .

Variação na concentração relativa de diferentes tipos de espécies químicas de  $\text{Co}^{+2}$  aumentou com o incremento da razão c/o. Isto pode ser atribuído, sobretudo às diferenças nas temperaturas de chama para as diferentes formulações investigadas.

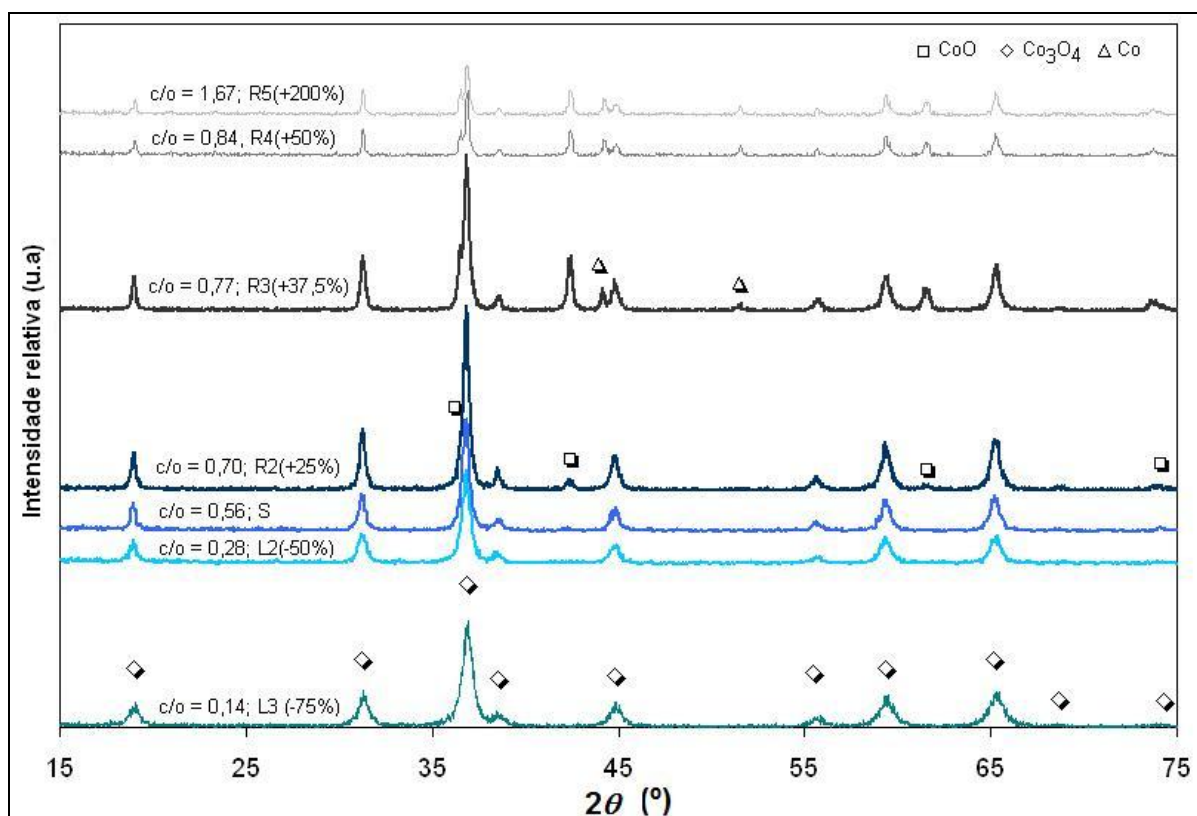


Figura 8.37 - Difrações de raios X dos produtos como-sintetizados da SCS de óxido de cobalto/cobalto para diferentes razões glicina-nitrato.

Com a utilização de ureia como combustível na SCS de óxido de cobalto (ver Figura 8.38), os produtos apresentaram a formação exclusiva de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sob reação deficiente L3(-75%) e L2(-50%), estequiométrica S e até mesmo reações rica R2(+25%), R3(+37,5%). Já

reações ricas R4(+50%) e R5(+200%) em ureia promoveram a coexistência de formação de duas fases  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoO}$ .

Neste caso, destaca-se a ausência de formação de  $\text{Co}$  metálico com o uso da ureia até R5(+200%). Presume-se que haja um efeito da complexação dos dois grupos amino da ureia. Chick *et al.*<sup>67</sup> salientaram que metais de transição são efetivamente complexados pelos grupos aminos. Sendo assim, acredita-se que os fenômenos de aumento da solubilidade e de impedimento de precipitação seletiva de  $\text{Co}$  metálico quando é evaporada água contribuem para a manutenção do estado de oxidação do  $\text{Co}$ .

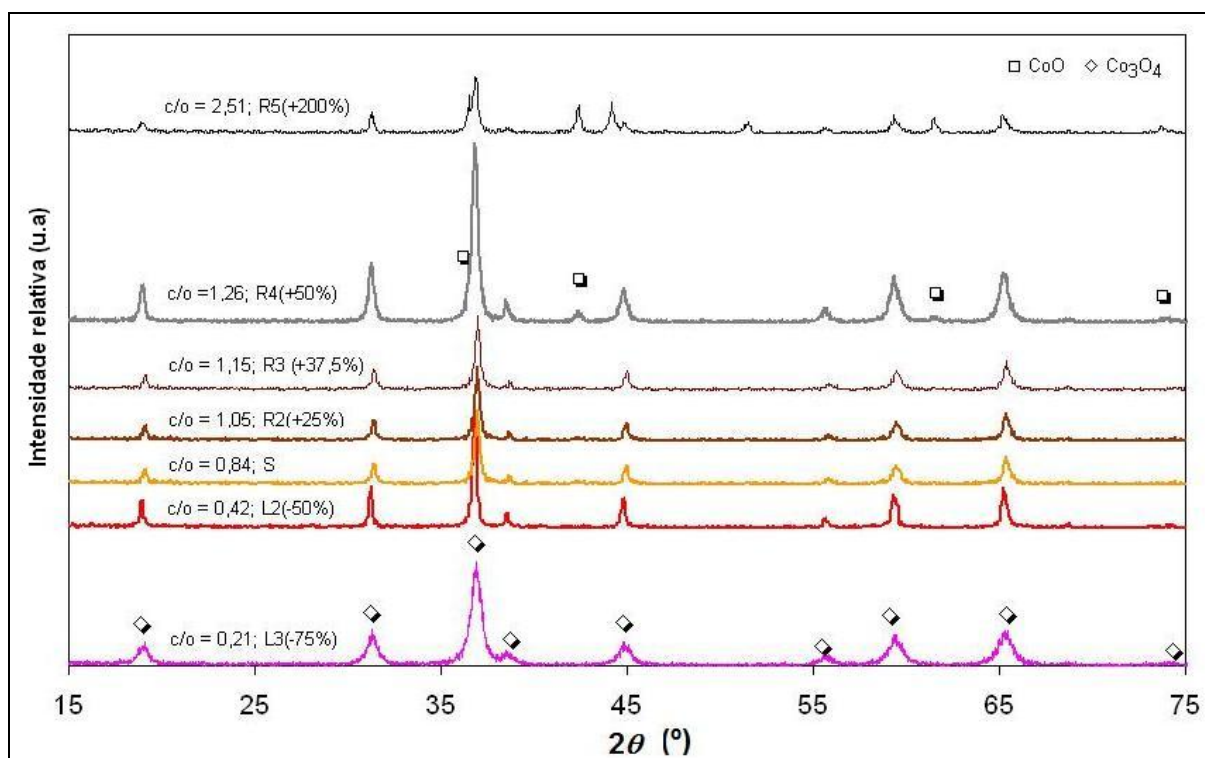


Figura 8.38 - Difrações de raios X dos produtos como-sintetizados da SCS de óxido de cobalto/cobalto para diferentes razões ureia-nitrato.

### 8.5.3. Área Superficial Específica

A Figura 8.39 apresenta a variação da área superficial específica dos óxidos de cobalto/cobalto metálico em função da razão molar de glicina-nitrato e ureia-nitrato. As composições deficientes em combustível L3(-75%) ou razão  $c/o$  0,14 para glicina e 0,21 para ureia apresentam as maiores áreas superficiais específicas, enquanto que as reações ricas exibiram os menores valores quando comparados entre si. Na verdade, há uma

significativa queda dos valores apresentados em direção ao lado rico em glicina razão 1,67 ou R5(+200%), enquanto que para ureia ocorre a queda esperada, mas o comportamento muda para leve crescimento na proporção 2,51 ou R5(+200%).

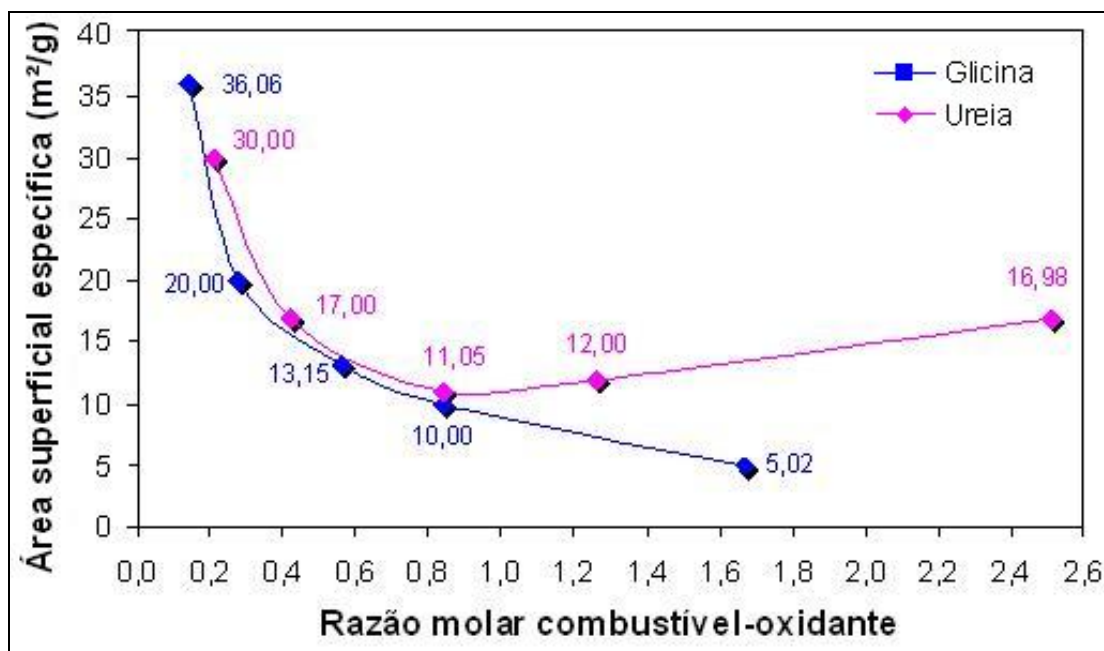


Figura 8.39 - Variação da área superficial específica dos pós de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}$  obtidos a partir de reações SCS com diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato. \*Erro instrumental da medida de 0,2%.

A maior área superficial obtida neste trabalho,  $36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  com glicina, é similar a obtida com ureia  $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  nas composições deficientes 0,21 ou L3(-75%). Uma mínima quantidade de combustível, usada no caso das reações deficientes em combustível, resulta em uma baixa entalpia da reação e leva as partículas a permanecerem a uma temperatura baixa, o que pode impedir a formação de uma estrutura densa de óxido cobáltico ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). A evolução de gases associada promove a formação de uma estrutura altamente porosa.

Apesar disso, a área superficial específica do pó sintetizado diminui com o aumento do excesso de combustível como resultado da sinterização. Nestes casos, a temperatura exerce o papel predominante nas reações ricas em combustível, pois na prática verificou-se um aumento das temperaturas de chama máximas geradas com glicina que ultrapassaram as medidas com ureia. Isto implicou proporcionalmente na queda das áreas superficiais dos produtos da SCS com glicina comparadas às com ureia.

### 8.5.4. Tamanho de Cristalito

O tamanho de cristalito medido para a fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresentou um comportamento aproximadamente linear de crescimento com o aumento das razões glicina-nitrato e ureia-nitrato, segundo a Figura 8.40. Isto pode ser relacionado à evolução da temperatura de combustão, que assistiria o crescimento dos cristais. Independente do combustível, pôde ser visto um crescimento, todavia a ureia apresentou geração de cristalitos maiores quando comparados às reações com glicina.

O menor valor de tamanho de cristalito, 22,6 nm, foi obtido para a razão combustível-oxidante 0,28 ou L2(-50%). Assim sendo, fica evidenciada a dependência do tamanho de cristalito ao tipo de precursores químicos, da razão combustível-oxidante e dos mecanismos de evolução dos gases e temperatura de chama.

Há uma correlação entre o aumento do tamanho de cristalito e a redução da área superficial como função do conteúdo de combustível.

Para reações ricas R5(200%) com razão c/o para glicina 1,67 e ureia 2,51 foi possível a medição do tamanho de cristalito para outras fases formadas de  $\text{CoO}$  e  $\text{Co}$ , através de picos bem ajustados pela técnica de *Single-Line*.

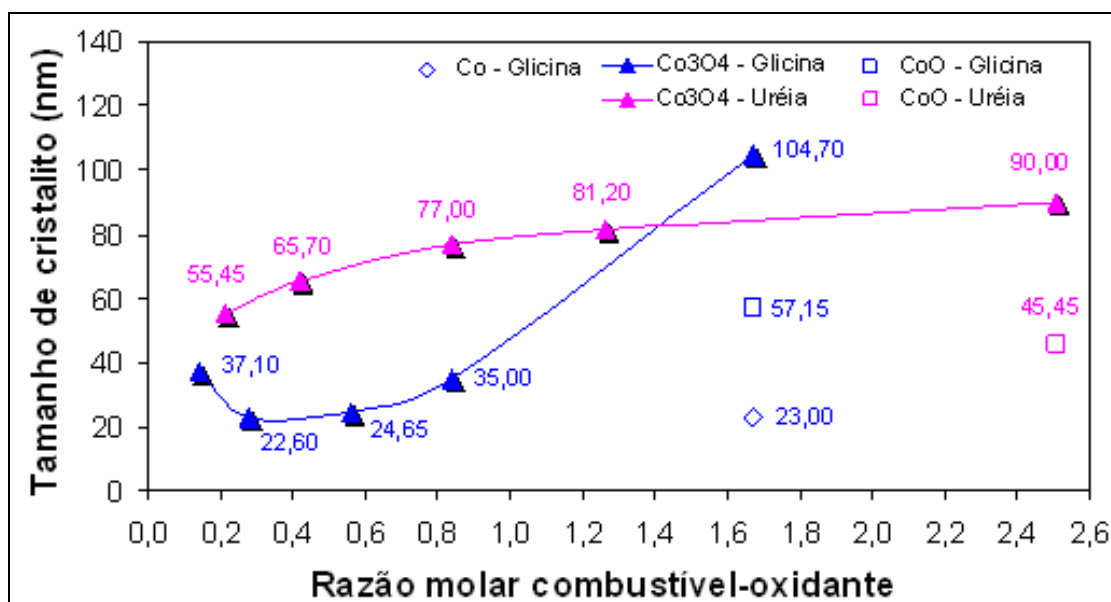


Figura 8.40 - Variação do tamanho de cristalito dos pós de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}$ , obtidos a partir de reações SCS com diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato. \*Erro instrumental da medida de 5,0%.

### 8.5.5. Morfologia

A morfologia dos aglomerados de óxido de cobalto foi obtida por MEV, como mostrada na Figura 8.41. Esses aglomerados exibem partículas no formato de esponja, irregulares, com uma larga distribuição de partículas (baixa magnificação) e presença de grandes vazios em sua estrutura (alta magnificação). A formação dessas características é atribuída à evolução de grande quantidade de gás durante a combustão.

Não houve diferenças significativas nas morfologias examinadas via MEV entre todas as razões combustível-oxidante estudadas.

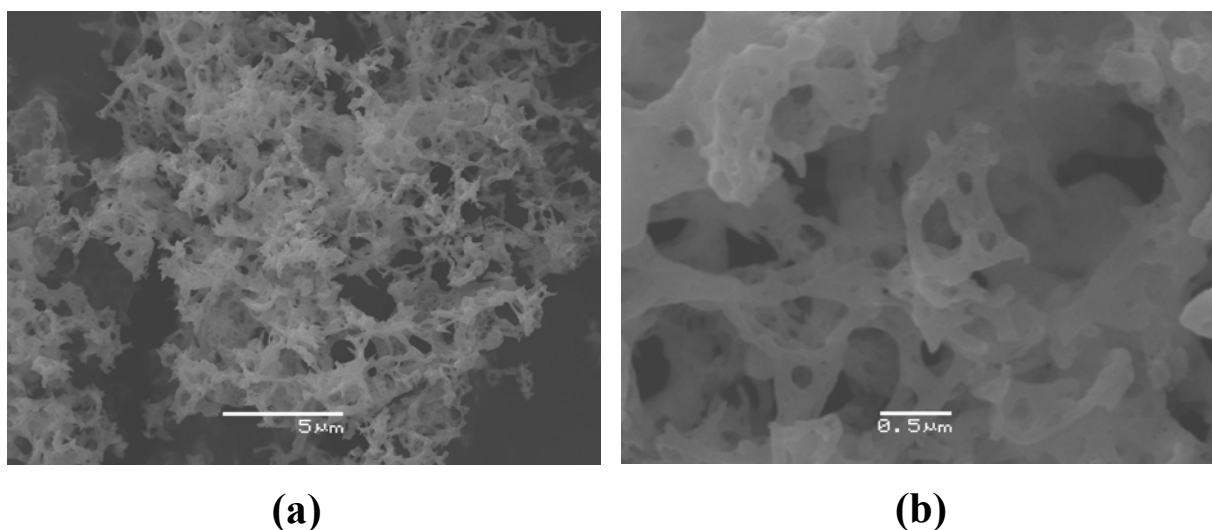


Figura 8.41 - Micrografias de MEV de pós de óxido de cobalto produzidos para a reação estequiométrica em glicina (razão 0,56): (a) baixa magnificação (x 5.000) e (b) alta magnificação (x 30.000).

## 8.6. *Rendimento*

A eficiência de uma reação química é, geralmente, determinada pelo seu rendimento em percentagem<sup>182,183</sup>. Em um laboratório de síntese, por exemplo, o rendimento teórico deve ser calculado com base no reagente limitante e, então, calculado o rendimento experimental da sua reação através da razão entre o rendimento obtido/rendimento teórico multiplicado por 100. Em geral, rendimentos de 90% são considerados excelentes, 60% um rendimento razoável e 20% ou menos, um rendimento baixo. Entretanto, este cálculo de eficiência, ou de rendimento, não considera todo o material obtido (resíduo ou subprodutos) além daquele que se deseja, bem como os reagentes e auxiliares não incorporados no produto final. Em outras palavras, o rendimento informa apenas parte do que realmente aconteceu durante o procedimento experimental<sup>184</sup>.

Algumas reações encontradas, Tabela 8.13 e Tabela 8.14, como crômia (estequiométrico e deficiente de ureia) foram de natureza violenta e uma significativa quantidade de pó transbordou do recipiente juntamente com produtos gasosos. Nestas condições, não foi possível medir o rendimento dos pós. Geralmente, torna-se difícil controlar reações de combustão estequiométricas devido às elevadas temperaturas associadas com a rápida decomposição dos precursores, o que pode dificultar processos em escala<sup>55</sup>. Da mesma forma, combustões de grandes quantidades ou em condições de confinamento devem ser evitadas por causa do vigor da reação.

O rendimento nas reações de combustão variou pouco segundo razões combustível-oxidantes dessemelhantes apesar das características de formação e propriedades distintas dos pós sintetizados por combustão em solução.

Tabela 8.13 - Rendimento experimental da SCS de óxidos utilizando glicina como combustível.

<b>Razão glicina-nitrato</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%) (pós tratados termicamente)</b>	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (%)</b>	<b>NiO (%)</b>
<b>Deficiente</b>	L3: 90,09	G3: - <sup>a</sup>	L1: 92,41	L3: 80,73	L3: - <sup>d</sup>
<b>Estequiométrico</b>	S: 91,40	G1: - <sup>a</sup>	S: 91,33	S: - <sup>a</sup>	S: 84,68 <sup>c</sup> (%Ni)
<b>Rico</b>	R1: 85,44	G0: 84,29	R4: 92,91	R5: 78,06 <sup>c</sup>	R3: 81,64 <sup>c</sup>

Tabela 8.14 - Rendimento experimental da SCS de óxidos utilizando ureia como combustível.

<b>Razão ureia-nitrato</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b> <b>(pós como-sintetizados)</b>	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (%)</b>	<b>NiO (%)</b>
<b>Deficiente</b>	L3: 127,79 <sup>b</sup>	U3: - <sup>a</sup>	L1: 84,24	L3: 73,06	L3: 100,32
<b>Estequiométrico</b>	S: 102,13 <sup>b</sup>	U2: - <sup>a</sup>	S: 87,11 <sup>c</sup> (30% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	S: 61,28	S: 66,48 <sup>c</sup>
<b>Rico</b>	R1: 102,06 <sup>b</sup>	U0: 94,46	R4: 84,28 <sup>c</sup> (21% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	R6: 85,75 <sup>c</sup>	R3: 72,69 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Rendimento não calculado devido à perda de pó nas reações vigorosas.

<sup>b</sup> Valor discrepante por causa da presença de fase amorfa.

<sup>c</sup> Valor não é absoluto para esta fase, pois há formação real de outra(s) fase(s).

<sup>d</sup> Rendimento não calculado devido à reação de combustão incompleta.

<sup>e</sup> Valor discrepante por causa da formação de hidróxido.

## 9. INFLUÊNCIA DA RAZÃO COMBUSTÍVEL-OXIDANTE

A investigação sobre a SCS de diferentes óxidos, utilizando diferentes combustíveis e oxidantes, e razões combustível-oxidante permite uma análise da relação existente entre parâmetros processuais, como temperatura de ignição, e fenômenos como a formação de fases e definição do tamanho de cristalitos, a partir de considerações termodinâmicas e cinéticas.

### 9.1. Formação de fases

O processo de SCS envolve tipicamente a reação em solução de nitratos metálicos (exceção para o dicromato de amônio) e diferentes combustíveis, os quais são classificados baseados em sua estrutura química, isto é, grupos reativos (amino, hidroxila e carboxila) ligados à cadeia de hidrocarbonetos. Estes combustíveis reagem com o oxigênio formado durante a decomposição dos nitratos, promovendo a elevação da temperatura do processo e interação no sistema.

De acordo com a natureza química dos íons dos reagentes precursores, torna-se facilitada a complexação e, conseqüentemente, geração de temperatura menos elevadas e afinidade na formação de fases.

#### 9.1.1. Questão termodinâmica

A análise do ponto de vista termodinâmico pôde ser confrontada com os resultados obtidos na prática via reação de combustão e revelou que a formação de óxidos metálicos e metais segue prontamente o comportamento teórico do diagrama termodinâmico de Ellingham.

Para melhor entendimento desses resultados torna-se interessante quantificar a afinidade dos diferentes metais estudados com oxigênio por meio do diagrama termodinâmico de Ellingham, como ilustrado na Figura 9.1. Este diagrama apresenta a formação de óxidos obtidos da literatura<sup>185</sup> que foi estabelecido sob pressão atmosférica (1 atm de O<sub>2</sub>). A dependência da pressão da energia livre de Gibbs é dada na Equação 9.1.



$$\Delta G(P) = \Delta G(P_0) + \Delta VP \quad (\text{Equação 9.1})$$

com  $\Delta G(P)$ , a energia de Gibbs sob pressão  $P$ ;  $\Delta G(P_0)$ , a energia de Gibbs sob pressão  $P_0$  e  $\Delta V$ , o volume molar.

Nestas condições,  $\Delta V$  é inversamente proporcional ao módulo de elasticidade do óxido em questão e, então, pode ser negligenciado, assumindo  $\Delta G(P) \cong \Delta G(P_0)$ <sup>186</sup>.

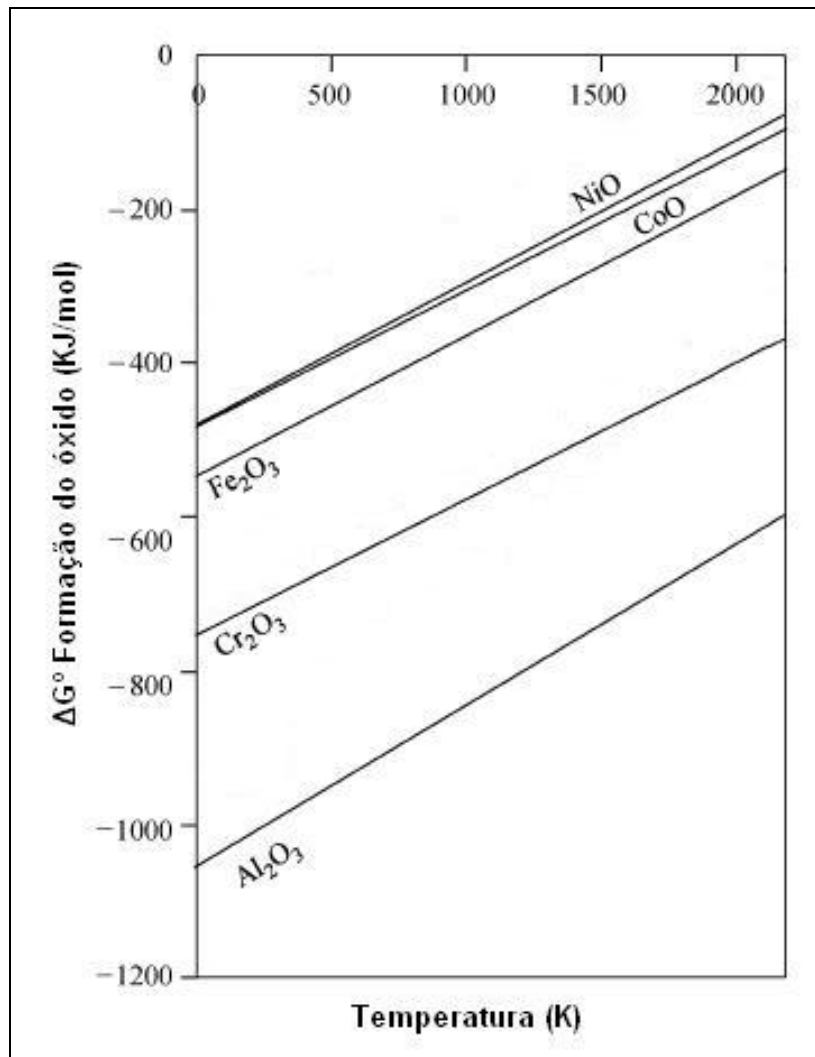


Figura 9.1 - Formação de óxidos via diagrama de Ellingham (1 atm de O<sub>2</sub>)<sup>185</sup>.

De fato, os metais que apresentam a energia livre de Gibbs da formação do óxido fraca (Ni e Co), tendem a formar metais porque não são favorecidos relativamente pela reação de oxidação metálica através dos átomos de oxigênios dissolvidos na solução.

Devido a esta situação, fica evidenciada a dificuldade de estabilidade dos diferentes estados de oxidação e redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}/\text{Co}$  sob condições estequiométrica e rica em glicina ou ureia, valendo o mesmo para  $\text{NiO}/\text{Ni}$ . Na condição deficiente em combustível de glicina, para ambos os sistemas de Co e Ni, é garantida a formação exclusiva de óxidos metálicos.

Por outro lado, metais que contêm energia livre de Gibbs da formação do óxido elevada (Al) resultam favoravelmente em óxidos metálicos puros ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ). Em uma faixa intermediária de afinidade com oxigênio, podem ser destacados o ferro e o cromo, pois há competição entre reações de oxidação e redução o qual envolve a formação das misturas  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### 9.1.2. Questão cinética

A cristalização a partir de uma fase líquida ocorre por nucleação e crescimento, mas se a taxa de nucleação dentro do intervalo de tempo entre o ponto de fusão e a solidificação é tal que nenhum núcleo é formado, a fase líquida se transforma em uma fase sólida amorfa<sup>187</sup>. Neste caso, somado ao aspecto das temperaturas presentes serem insuficientes para nucleação, formaram-se alumina e crômia amorfos obtidos como-sintetizados com glicina. Fases metaestáveis cristalinas também podem se formar a partir do líquido rapidamente resfriado. A razão para que isso ocorra é que a fase que nucleia a partir de líquido super-resfriado vai ser aquela com a mais baixa barreira de energia para a nucleação. Se a fase que nucleia for uma fase metaestável, esta pode ser retida a temperatura ambiente se resfriada rapidamente<sup>188</sup>.

O tamanho do cristal e a sua morfologia dentro da partícula dependem da taxa de nucleação e do crescimento dos cristais a partir da fase líquida. Em geral, altas taxas de resfriamento produzem altas taxas de nucleação, inibindo o crescimento cristalino e o grau de ordem cristalina, fazendo com que as partículas sejam policristalinas. Isto pode ser observado facilmente através do deslocamento ou do alargamento dos picos de difração de raios X, devido a tensões de compressão, tração ou tensões não-uniformes, ou devido ao pequeno tamanho dos cristalitos da amostra<sup>170</sup>.

As transferências intensas de calor através do meio líquido acompanhada da gaseificação proporcionam condições únicas de propagação de onda nas reações de síntese por combustão, levando à formação de partículas nanométricas. Do mesmo modo, as

condições experimentais de evolução das fases gasosas e a formação do produto sólido após o fenômeno de ignição (origem de formação do pó), por meio de reações químicas rápidas, escondem uma observação clara de qual o verdadeiro mecanismo de reação existente.

Após um pré-aquecimento da solução, obtêm-se temperaturas de ignição próximas de 150 a 200°C para todos os sistemas, levando à formação de partículas finas sólidas com tamanho de cristalito de aproximadamente 10 a 200 nm. As elevadas temperaturas de combustão e a zona de pós-combustão gerada abruptamente constituem, assim, importantes fatores cinéticos de formação das partículas<sup>189</sup>.

As soluções precursoras podem ser concentradas na ebulição da água até atingirem uma consistência viscosa e sofrem combustão auto-sustentada sem nenhuma evidência de precipitação seletiva. Certas composições precursoras, quando concentradas, particularmente aquelas que contêm cromo, tornam-se bastante ácidas (pH<1). Nessas condições, a complexação clássica dos íons metálicos pode não ser mantida<sup>68</sup>.

Embora neste trabalho não tenham sido abordados aspectos cinéticos na descrição dos fenômenos existentes no processo, pode-se inferir que o efeito da temperatura (conforme medições realizadas de temperaturas de ignição e máxima) é decisivo conjuntamente com o tempo exercido na nucleação e crescimento dos cristalitos. A taxa de reação acontece de modo muito rápido, mas suficiente para a realização das etapas de nucleação e crescimento dos cristalitos.

A formação das fases não depende somente da escolha do combustível ou da razão combustível-oxidante, mas também da natureza química do metal estudado. De fato, quatro comportamentos foram observados na prática: 1) formação de óxidos metálicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ); 2) formação de metais (Ni e Co) os quais coexistiram com óxidos como *cermet* (compósito cerâmico-metal); 3) formação de fases amorfas; e 4) formação de subprodutos como hidróxidos e nitratos resultantes da decomposição da ureia.

As fases produzidas com nitrato de ferro e glicina ou ureia, as quais sofreram combustão, não foram prontamente correlacionadas com as reações redox produzidas nos sistemas Co e Ni, apesar do Fe ser um metal de transição com natureza química semelhante a esses. Os sistemas Ni e Co apresentaram um comportamento análogo na formação das fases mesmo sob diferentes razões c/o (tendência de formação de metais sob condições de c/o mais redutoras).

Na formação de fases do sistema de Al foi possível observar a influência da natureza química do combustível conjuntamente ao da temperatura: formação da fase amorfa com glicina e  $Al_2O_3-\alpha$  com ureia.

## ***9.2. Morfologia e tamanho de cristalito e aglomerados***

A formação de cristalitos menores sob condição deficiente em combustível, para todos os sistemas baseados em nitratos como oxidantes, seguiu uma tendência de diminuição esperada frente às demais razões combustível-oxidante, uma vez que nestas condições houve queda das temperaturas suscitadas.

Os sistemas Ni e Co apresentaram um comportamento muito semelhante de aumento linear da razão c/o com a temperatura que, por sua vez, resultou na formação crescente de maiores tamanhos de cristalitos de acordo com o incremento da razão c/o, segundo Figura 9.2 e Figura 9.3. Independente do combustível, pôde ser visto um crescimento próximo do linear perante essas propriedades, todavia a ureia apresentou geração de temperaturas menores quando comparada às reações com glicina.

Isto pode indicar um melhor grau de complexação destes metais de transição com a ureia: íons de Ni ou Co formam cargas de transferência com os átomos de nitrogênio da ureia, fazendo com que a reação redox facilite a diminuição de temperaturas de ignição e máximas.

Embora os metais de transição tenham sido satisfatoriamente complexados pelos grupos aminos da ureia, verificou-se possivelmente um impedimento estérico da molécula de glicina, proporcionado pelo seu caráter zwitteriônico (presença de amino e ácido carboxílico) o que pôde servir como barreira ao crescimento dos cristalitos. Outro fator que pode explicar o porquê da geração de cristalitos menores com glicina do que com ureia está ligado a maior atividade gerada dos dois íons aminos da ureia que foram mais reativos do que a dupla amino e ácido carboxílico da glicina, apesar das temperaturas máximas obtidas nas reações de combustão com ureia terem sido mais baixas.

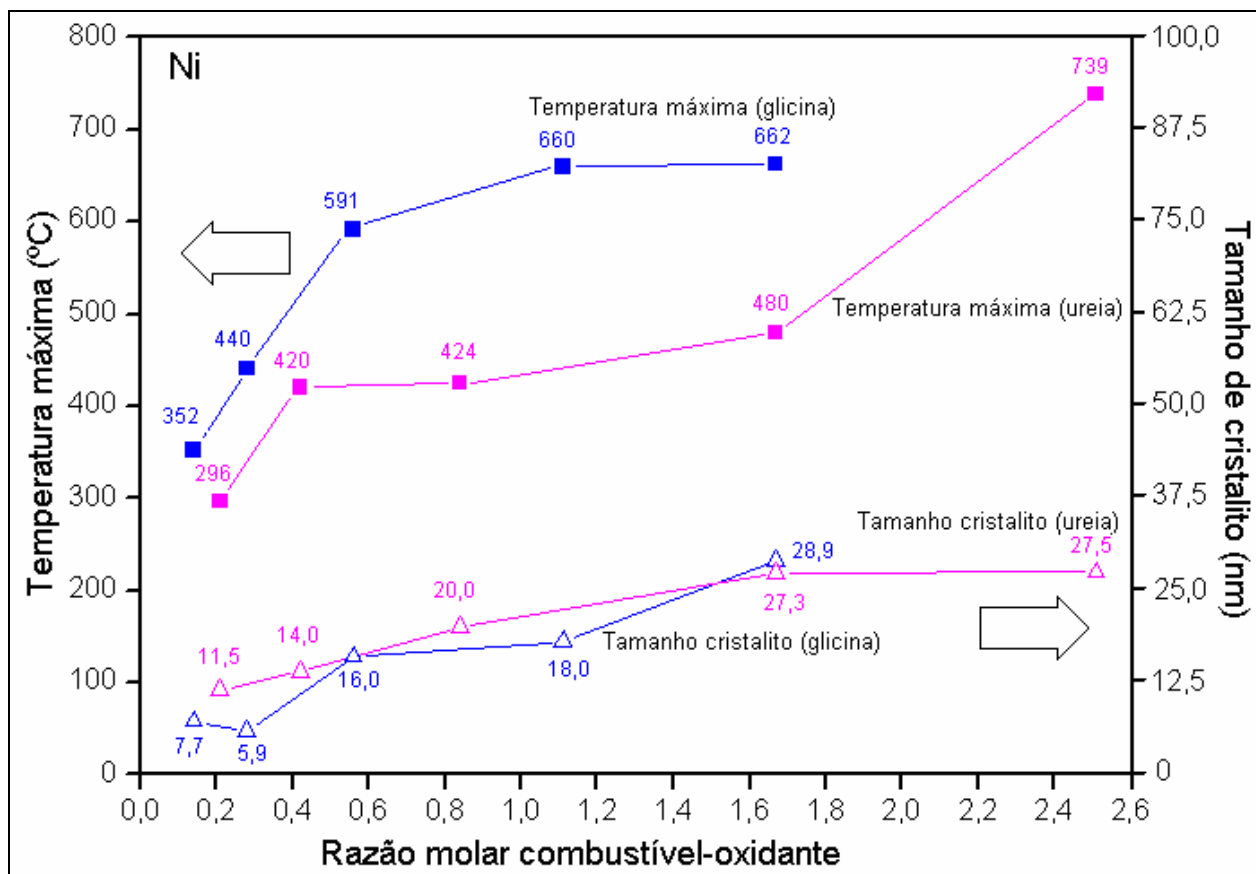


Figura 9.2 - Variação da temperatura máxima e do tamanho de cristalito de produtos obtidos por SCS de óxido de níquel para diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato.

Por outro lado, verifica-se que a síntese por combustão em solução para os sistemas Ni e Co apresentaram um efeito menos acentuado na geração de gases na formação dos tamanhos de cristalitos. Isso, provavelmente, foi devido à elevada taxa de reação (efeito da cinética da reação).

Portanto, pode-se considerar a temperatura e a taxa de reação como os parâmetros de combustão mais importantes para entendimento dos fenômenos envolvidos na SCS desses óxidos. A quantidade de água presente no meio reativo também pôde ter influenciado, devido ao calor latente elevado ( $2260 \text{ kJ/kg}$ )<sup>83</sup>, que, mesmo sob pequenas alterações, levou a variações nas temperaturas de ignição e máximas, as quais influenciaram, por sua vez, a velocidade de propagação da frente de onda.

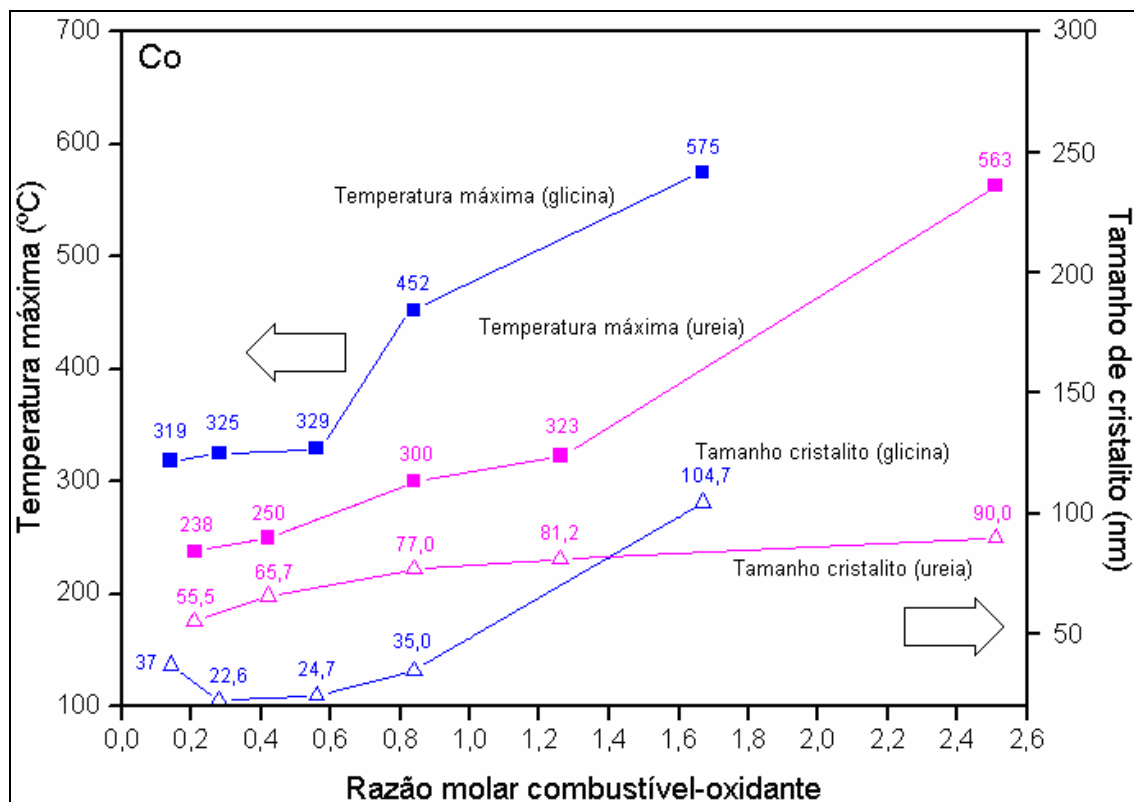


Figura 9.3 - Variação da temperatura máxima e do tamanho de cristalito (fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) de produtos obtidos por SCS de óxido de cobalto para diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato.

A presença de reações vigorosas distingue, por exemplo, os sistemas Co e Ni do que foi visto na prática para as reações com os sistemas Fe. As reações de obtenção dos óxidos de ferro ocorreram moderadas e mais lentas.

Para os sistemas Fe, cujos resultados são apresentados na Figura 9.4, e Al (ureia), pôde ser notado que as temperaturas de chama máximas aumentam à medida que é aumentada a razão combustível-oxidante até certo limite, próxima da estequiometria, diminuindo a partir daí. Isto ocorre provavelmente pela combustão incompleta das reações ricas em combustível. O volume total envolvido de gases aumenta com a razão combustível-oxidante. Neste caso, há uma competição entre o volume de gases e a temperatura na formação dos cristalitos.

Com base nesta investigação, acredita-se que óxidos que apresentem natureza química e processo de combustão em solução semelhantes possam seguir o comportamento de um dos dois mecanismos de reação descritos sob a influência de razões combustível

(ureia ou glicina)-oxidante (nitrato metálico). Um resumo do comportamento verificado a partir desta investigação é apresentado na Tabela 9.1.

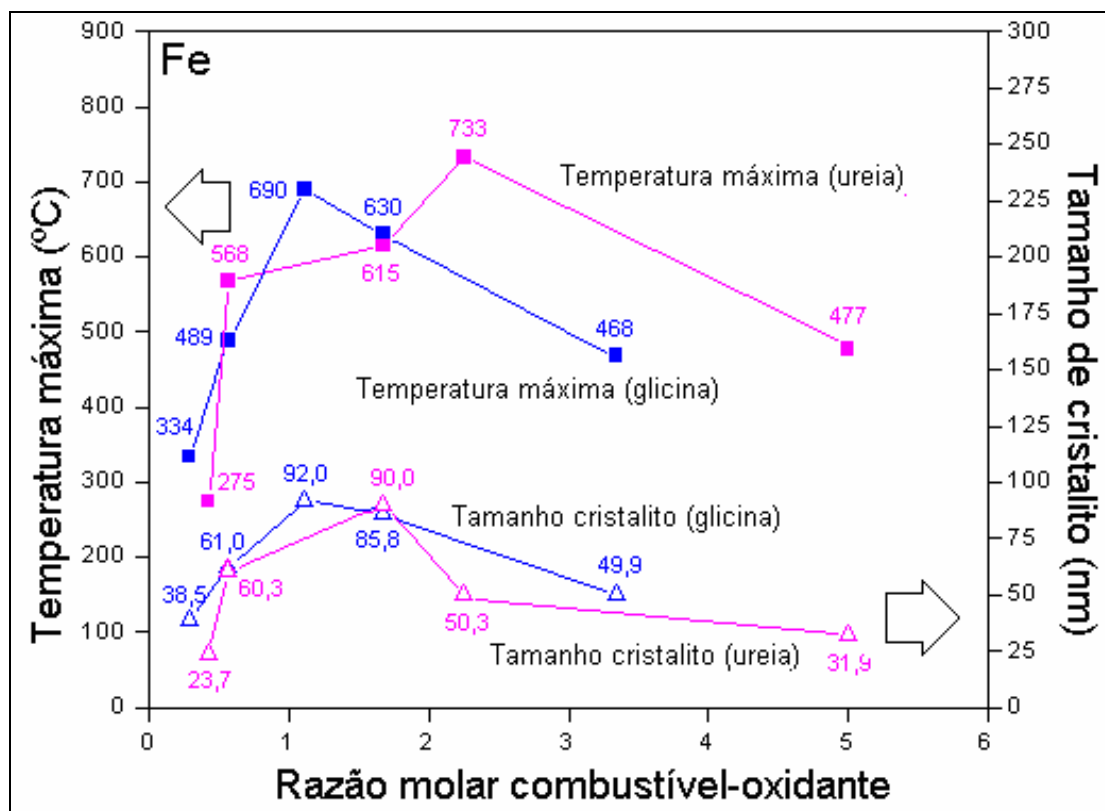


Figura 9.4 - Variação da temperatura máxima e do tamanho de cristalito (fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de produtos obtidos por SCS de óxido de ferro para diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato.

Outros autores obtiveram resultados similares para diferentes óxidos investigados. Chick *et al.*<sup>67</sup> mediram a temperatura de reação de combustão produzindo  $\text{LaCrO}_3$  e  $\text{LaSrO}_3$  e encontraram pico de temperatura sob uma razão intermediária de 0,55, consistente com o que foi registrado por Mukasyan *et al.*<sup>190</sup>. Mokkelbost *et al.*<sup>191</sup>. Esses autores observaram um aumento da temperatura de ignição com o aumento da razão c/o para valores abaixo de 0,55, quando produziram céria, mas não observaram o mesmo crescimento para valores de c/o acima de 0,55. Nestes casos, o tamanho de cristalito aumentou até certo limite no qual descontinuou para leve queda dos valores, isto é, semelhante ao comportamento exponencial obtido neste estudo para Fe e Al (ureia).

Tabela 9.1 - Influência da razão combustível-oxidante (nitrato metálico) no tamanho de cristalito de óxidos cerâmicos sintetizados por combustão em solução.

<b>Curva razão c/o</b>	<b>Sistema</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Geração de gases</b>	<b>Taxa de reação</b>	<b>Tamanho de cristalito</b>
<b>1) Linear</b>	Ni*, Co*	Crescimento linear	Fraca	Rápida	Crescimento linear Influências principais: <b>Temperatura e taxa de reação</b>
<b>2) Exponencial</b>	Fe* e Al (ureia)	Crescimento exponencial	Forte	Moderada	Crescimento exponencial Influências principais: <b>Temperatura e geração de gases</b>

\*Comportamento obtido tanto para glicina como para ureia.

Por outro lado, Jung *et al.*<sup>108</sup> encontraram o mesmo comportamento linear com NiO/Ni obtido neste trabalho através da técnica de SCS assistida por microondas, o que reforça os resultados obtidos para os sistemas Ni e Co.

Alternativamente, a crômia (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) formou-se influenciada pela combustão e decomposição auto-redox a que está suscetível o dicromato de amônio. Neste caso, o comportamento do tamanho de cristalito não seguiu nenhum dos crescimentos salientados, segundo Tabela 9.2 e Figura 9.5.

Tabela 9.2 - Influência da razão combustível-oxidante (dicromato amônio) no tamanho de cristalito de óxidos de cromo sintetizado por combustão em solução.

<b>Curva razão c/o</b>	<b>Sistema</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Geração de gases</b>	<b>Taxa de reação</b>	<b>Tamanho de cristalito</b>
<b>3) Inversa</b>	Cr	Decréscimo Exponencial	Forte	Rápida	Decréscimo exponencial Influências principais: <b>Temperatura e geração de gases</b>



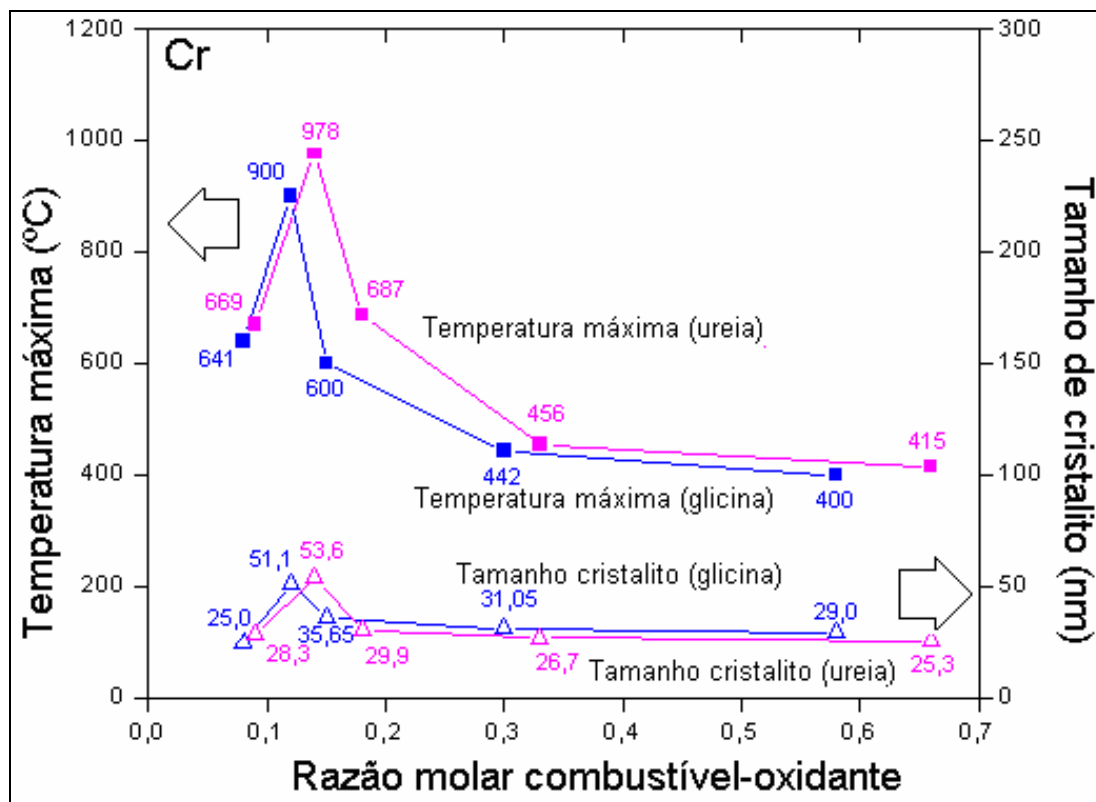


Figura 9.5 - Variação da temperatura máxima e do tamanho de cristalito (fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) de produtos obtidos por SCS de óxido de cromo para diferentes razões glicina-nitrato e ureia-nitrato.

## 10. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na realização dos trabalhos investigativos desenvolvidos no escopo desta tese permitem inferir as seguintes conclusões gerais:

1. A natureza do combustível e sua concentração (razão combustível-oxidante) têm uma forte influência nas características físicas e químicas dos pós nanoestruturados resultantes.

2. As variações nas propriedades físico-químicas são atribuídas às seguintes diferenças na:

i. Temperatura de chama adiabática/real atingida com esses combustíveis sob diferentes razões c/o. O modelamento termodinâmico da reação de combustão mostrou que um aumento da razão c/o acarreta na elevação da temperatura de chama adiabática e da quantidade de gás produzida.

ii. Provisão da temperatura e o seu efeito de sinterização nas partículas especialmente em razões c/o elevadas (reações redutoras).

iii. Combustão ou decomposição de precursores como principal curso da reação.

iv. Geração de produtos gasosos durante a combustão.

3. Dois comportamentos de reação principais evidenciam a existência de crescimento linear e exponencial do tamanho de cristalito com a temperatura, à medida que é elevada a razão combustível (ureia ou glicina)-oxidante (nitrato metálico).

Para cada um dos sistemas estudados neste trabalho destacam-se conclusões particulares:

4. Alumina

i. O método utilizado, síntese por combustão em solução, baseado no par de precursores nitrato-glicina, seguido de tratamento térmico, resultou na obtenção de pós de  $Al_2O_3$ - $\alpha$  nanocristalina, de elevada pureza e agregados na forma de aglomerados.

ii. Observa-se que sob um tratamento térmico a 1100°C as partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  apresentam tamanho médio de cristalitos menores do que 100 nm. A permanência em escala nanométrica nesta temperatura é uma característica muito importante do material, principalmente porque se mantém uma alta área específica associada.

iii. A maior área superficial obtida foi de  $15 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , alcançada para uma razão deficiente em combustível 0,51, enquanto que o menor tamanho de cristalito, 84,7 nm, foi obtido para uma razão deficiente em combustível 0,43.

iv. As análises por MEV e MET confirmaram que a morfologia do pó é composta de aglomerados e vazios, supostamente em consequência do volume de gases gerados.

v. Obtenção de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  como-sintetizada somente a partir de reações ricas em ureia.

## 5. Crômia

i. A síntese de óxidos de cromo pela técnica SCS usando precursores químicos dicromato de amônio, glicina e nitrato de amônio dissolvidos em solução aquosa produziram  $\text{CrO}_3$  amorfos e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nanocristalino.

ii. O menor tamanho de cristalito do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foi obtido com misturas deficientes em glicina. A média do tamanho de partícula calculado por BET foi próximo do tamanho de cristalito medido por DRX, de 18 nm, sugerindo partículas monocristalinas primárias esféricas. Fato confirmado nas análises por MET.

iii. Comparando as temperaturas de ignição das misturas, a menor foi exibida contendo combustível glicina, o que é provavelmente associado com o melhor grau de complexação do cromo por este composto do que com a ureia. Como consequência, tem-se uma melhor homogeneização dos componentes e menores tamanhos de cristalitos gerados, provavelmente devidos às maiores retenções de água para estas misturas.

## 6. Óxido de níquel

i. Ambos os tipos de combustível e suas quantidades afetam a cristalinidade dos pós. Enquanto na reação estequiométrica com combustível glicina produziu-se uma estrutura polifásica de Ni e NiO; na reação estequiométrica com ureia produziu-se unicamente NiO.

ii. Controle do tipo e quantidade de combustível permitiu a formação de partículas nanométricas da fase metálicas com tamanho médio de 30 nm.

## 7. Óxido de ferro

i. Para razões combustível-oxidante particulares (L1, S, R1) foi possível a obtenção de pós superparamagnéticos com características de materiais magnéticos macios. Porém, para reações ricas, obteve-se pós com características que se assemelham aos materiais magnéticos duros, provavelmente por causa da presença da fase magnetita em maior quantidade.

## 8. Óxido de cobalto

i. A síntese de óxidos de cobalto pela técnica SCS usando precursores químicos nitrato de cobalto, glicina e ureia dissolvidos em solução aquosa produziram  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , CoO e Co metálicos nanocristalinos.

ii. A maior área superficial obtida foi de  $36 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , alcançada para uma razão deficiente em glicina L3, enquanto que o menor tamanho de cristalito, de 22,6 nm, foi obtido para uma razão deficiente L2 em glicina .

## 11. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento desta tese, é possível sugerir como trabalhos futuros:

1. Estudar na síntese por combustão em solução de outros óxidos cerâmicos a aplicação de novas razões combustível-oxidante, bem como o estudo aprofundado com o nitrato de amônio.
2. SCS de outros óxidos metálicos puros.
3. SCS de estruturas compósitas de óxidos metálicos.
4. Uso de atmosfera controlada para obtenção de fases únicas (exclusivas), por exemplo, reação sob pressão de O<sub>2</sub> baixa pode favorecer a redução em metal, conforme previsto no diagrama de Ellingham.
5. Síntese de pós desagregados a partir da introdução de sais inertes.
6. Estudo cinético de SCS.
7. Obtenção de óxidos cerâmicos nanocristalinos via síntese por combustão em solução assistida por microondas.
8. Determinação do tamanho de cristalito por outros métodos de DRX, tais como Williamson-Hall, *Single-Line* e Warren-Averbar e por MET.
9. Aplicação da alumina nanocristalina obtida pelo processo de SCS na obtenção de corpos cerâmicos ou na forma de revestimentos nanoestruturados. Algumas dessas aplicações poderiam ser:
  - a. Preparação de nanocompósitos baseados no pó sintetizado de alumina e SiC obtida por moagem de alta energia.
  - b. Uso da alumina nanocristalina como reforço em superligas de NiCrAlY para aplicação em barreiras térmicas.
  - c. Resina compósita de Bis-GMA com alumina nanométrica para restauração dentária. Neste caso, seria necessário o desenvolvimento de um agente de união que possa servir de interface entre as ligações orgânica e inorgânica.
  - d. Uso dos pós como-sintetizados de alumina com a finalidade de obter-se nitreto de alumínio puro ou oxinitreto de alumínio.

- e. Revestimentos cerâmicos, empregando técnicas como a aspersão térmica. Para isto, torna-se necessário um adequado tratamento desses pós, via processo de atomização.
10. Aplicação da crômia nanocristalina como revestimento protetor, preparado, por exemplo, por pulverização catódica ou *sputtering* para uso em cabeçotes de leitura e gravação magnéticos.
  11. Aplicação do óxido de níquel obtido para eletrodos em bateria.
  12. Aplicação de óxido de ferro obtido como suporte de catalisador para propelentes sólidos.
  13. Aplicação do óxido de cobalto sintetizado para absorvedores de energia solar.

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> MACIEL A.P., LONGO E., LEITE E.R. Nanostructured Tin Oxide: Synthesis and Growth of Nanocrystals and Nanoribbons, **Quim. Nova** 6, 2003, p. 855-862.
- <sup>2</sup> GLEITER H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure, **Acta Mater.** 48, 2000, p. 1-29.
- <sup>3</sup> FARADAY M., **Philos. Trans. R. Soc.** 147, 1857, p. 145.
- <sup>4</sup> SCHODEK D.L., ASHBY M., FERREIRA P. **Nanomaterials, Nanotechnologies and Design**, Elsevier Science & Technology, 2009.
- <sup>5</sup> MCKITTRICK J., SHEA L.E., BACALSKI C.F., BOSZE E.J. The Influence of Processing Parameters on Luminescent Oxides Produced by Combustion Synthesis, **Displays** 19, 1999, p.169-172.
- <sup>6</sup> MUKASYAN A.S., EPSTEIN P., DINKA P. Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials, **Proc. Comb. Inst.** 31, 2007, p. 1789-1795.
- <sup>7</sup> VARMA A., MUKASYAN A.S., DESHPANDE K.T., PANDA P., ERRI P.R. Combustion Synthesis of Nanoscale Oxide Powders: Mechanism, Characterization and Properties, **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.** 800, 2004, p. AA4.1.1-AA4.1.12.
- <sup>8</sup> STUPP S. et al. **Small Wonders, Endless Frontiers: A Review of the National Nanotechnology Initiative**, National Academy Press, Washington, D.C., 2002, p. 4.
- <sup>9</sup> GALEMBECK F. et al. **Desenvolvimento da Nanociência e da Nanotecnologia**, MCT, 2003, p.1.
- <sup>10</sup> FEYNMAN R. **There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics**, American Physical Society, 1959. (ver [www.zyvex.com/nanotech/feynman.html](http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html)).
- <sup>11</sup> RAO C.N.R., MÜLLER A., CHEETHAM A.K. **The Chemistry of Nanomaterials**, Wiley, 2004, p. 2-11.

- <sup>12</sup> MILLER J.C., SERRATO R., REPRESAS-CARDENAS J.M., KUNDAHL G. **The Handbook of Nanotechnology – Business, Policy, & Intellectual Property Law**, Wiley, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, 2005, p. 17.
- <sup>13</sup> BHUSHAN B. **Springer Handbook of Nanotechnology**, Springer-Verlag, Berlin, 2004, p. 3-4.
- <sup>14</sup> TONIOLO J.C. Síntese de Alumina Nanocristalina por Combustão em Solução, **Dissertação de Mestrado**, UFRGS, Porto Alegre, p. 5-10.
- <sup>15</sup> BURGOS-MONTES O., MORENO R., COLOMER M.T., FARIÑAS J.C. Influence of Combustion Aids on Suspension Combustion Synthesis of Mullite Powders, **J. Euro. Cer. Soc.** 26, 2006, p. 3365-3372.
- <sup>16</sup> KIMINAMI R.H.G.A., et al. Microwave Synthesis of Alumina Powders, **Am. Ceram. Soc. Bull.** 79, 2000, p. 63-67.
- <sup>17</sup> MIMANI T., PATIL K.C. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Oxides and their Composites, **Mater. Phys. Mech.** 4, 2001, p. 134-137.
- <sup>18</sup> PATIL K.C., ARUNA S.T., MIMANI T. Combustion Synthesis: an Update, **Curr. Op. Solid State Mater. Sci.** 6, 2002, p. 507.
- <sup>19</sup> FUMO D.A., MORELLI M.R., SEGADÃES A.M. Combustion Synthesis of Calcium Aluminates, **Mater. Res. Bull.** 31, 1996, p. 1243-1255.
- <sup>20</sup> BHADURI S., BHADURI S.B., ZHOU E. Auto Ignition Synthesis and Consolidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nano/Nano Composite Powders, **J. Mater. Res.** 13, 1998, p. 156-165.
- <sup>21</sup> KINGSLEY J.J., PEDERSON L.R. Energetic Materials in Ceramics Synthesis, **J. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.** 296, 1993, p. 361-366.
- <sup>22</sup> PUROHIT R.D., SAHA S., TYAGI A.K. Nanocrystalline Thoria Powders via Glycine-nitrate Combustion, **J. Nucl. Mater.** 288, 2001, p. 7-10.
- <sup>23</sup> PUROHIT R.D., SHARMA B.P., PILLAI K.T., TYAGI A.K. Ultra-fine Ceria Powders via Glycine-nitrate Combustion, **Mater. Res. Bull.** 36, 2001, p. 2711-2721.
- <sup>24</sup> KINGSLEY J.J., PATIL K.C. A Novel Combustion Process for the Synthesis of Fine Particle  $\alpha$ -Alumina and Related Oxide Materials, **Mater. Lett.** 6, 1988, p. 427-432.



- <sup>25</sup> LI W., LI J., GUO J. Synthesis of Nanocrystalline  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Spinel Powder by Low Temperature Combustion, **J. Euro. Cer. Soc.** 23, 2003, p. 2289-2295.
- <sup>26</sup> MIMANI T. Fire Synthesis: Preparation of Alumina Related Products, **Resonance** 5, 2000, p. 50-57
- <sup>27</sup> MIMANI T. Instant Synthesis of Nanoscale Spinel Aluminates, **J. Alloys Comp.** 315, 2001, p. 123-128.
- <sup>28</sup> QUENARD O., GRAVE De E, LAURENT C., ROUSSET A. Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of  $\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35}\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_{0,65}\text{Ni}_{0,35}\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Nanocomposite Powders. **J. Mater. Chem.** 7, 1997, p. 2457-2467.
- <sup>29</sup> MIMANI T., GHOSH S. Combustion Synthesis of Cobalt Pigments: blue and pink. **Curr Sci.** 78, 2000, p. 892-896.
- <sup>30</sup> SHIKAO S., WANG J. Combustion Synthesis of Eu Activated  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  Phosphor Nanoparticles. **J. Alloys Comp.** 327, 2001, p. 82-86.
- <sup>31</sup> RAVICHANDRAN D., ROY R, RAVINDRANATHAN P., WHITE WB. Combustion Synthesis of Hexaluminate Phosphors. **J Am Ceram Soc.** 82, 1999, p.1082–1166.
- <sup>32</sup> BERA P., PATIL K.C., JAYARAM V., HEGDE M.S., SUBBANA G.N. Combustion Synthesis of Nano Metal Particles Supported on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : CO Oxidation and NO Reduction Catalysts, **J. Mater. Chem.** 9, 1999, p. 1801-1805.
- <sup>33</sup> BERA P., PATIL K.C., HEGDE M.S. Oxidation of  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_3\text{H}_8$  Over Combustion Synthesized Nanosize Metal Particles Supported on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , **Chem. Phys.** 2, 2000, p. 373-378.
- <sup>34</sup> GRECA M.C., MORAES C., SEGADÃES A.M. Palladium/Alumina Catalysts: Effect of the Processing Route on Catalytic Performance, **Appl. Catal. A** 26, 2001, p. 267-276.
- <sup>35</sup> ARUNA S.T., PATIL K.C. Combustion Synthesis and Properties of Nanostructured Ceria–Zirconia Solid Solutions, **Nanostruct. Mater.** 10, 1998, p. 955-964.
- <sup>36</sup> LAMAS D.G., JUAREZ R.E., LASCALEA G.E., WALSOE N.E. Synthesis of Compositionally Homogeneous, Nanocrystalline  $\text{ZrO}_2 - 35 \text{ mol}\% \text{ CeO}_2$  Powders by Gel Combustion, **J. Mater. Sci. Lett.** 20, 2001, p. 1447– 1449.

- <sup>37</sup> BERA P., et al. Ionic Dispersion of Pt and Pd on CeO<sub>2</sub> by Combustion Method: Effect of Metal–Cerium Interaction on Catalytic Activities for NO Reduction, CO and Hydrocarbon Oxidation, **J. Catal.** 196, 2000, p. 293-301.
- <sup>38</sup> HARIPRAKASH B. et al. Cerium Supported Platinum as Hydrogen-Oxygen Recombination Catalyst for Sealed Lead-Acid Batteries, **Electrochem. Solid-State Lett.** 4, 2001, p. A23-A26.
- <sup>39</sup> ARUNA S.T., GHOSH S., PATIL K.C. Combustion Synthesis and Properties of Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2-γ</sub> Red Ceramic Pigments, **Int. J. Inorg. Mater.** 3, 2001; p. 387-392.
- <sup>40</sup> ARUNA S.T., MUTHURAMAN M., PATIL K.C. Synthesis and Properties of Ni-YSZ Cermet Anode Material for Solid Oxide Fuel Cells. **Solid State Ionics** 111, 1998, p. 45-51.
- <sup>41</sup> SURESH K., PANCHAPAGESAN T.S., PATIL K.C. Synthesis and Properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>. **Solid State Ionics** 126, 1999, p. 299-305.
- <sup>42</sup> PARK H.K., HAN Y.S., KIM D.K., KIM C.H. Synthesis of LaCrO<sub>3</sub> Powders by Microwave Induced Combustion of Metal Nitrate-Urea Mixture Solution, **J. Mater. Sci. Lett.** 17, 1998, p. 785 -787.
- <sup>43</sup> JULIEN C., CAMACHO-LOPEZ M.A., MOHAN T., CHITRA S., KALAYANI P. Combustion Synthesis and Characterization of Substituted Lithium Cobalt Oxides in Lithium Batteries, **Solid State Ionics** 141-142, 2001, p. 549-557.
- <sup>44</sup> PATIL K.C., MIMANI T. Preparation and Properties of Nanocrystalline Magnetic Oxides, **Mag. Soc. India Bull.** 22, 2000, 21-26.
- <sup>45</sup> ANURADHA T.V., RANGANATHAN S., MIMANI T., PATIL K.C. Combustion Synthesis of Nanostructured Barium Titanate, **Scripta Mater.** 44, 2001, p. 2237-2241.
- <sup>46</sup> SCHAFER J., SIGMUND W., ROY S., ALDINGER F. Low Temperature Method to Obtain Alternative Cermet Materials for SOFC Anodes. Synthesis of Ultrafine Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Powder by sol-gel combustion, **J. Mater. Res.** 12, 1997, p. 2518-2521.
- <sup>47</sup> SOUSA V.C., SEGADÃES A.M., MORELI M.R., KIMINAMI R.H.G.A. Combustion Synthesized Powders for Varistor Ceramics. **Int. J. Inorg. Mater.** 1, 1999, p. 235-241.

- <sup>48</sup> KAMESWARI U., SLEIGHT A.W., EVANS J.S. Rapid Synthesis of  $ZrW_2O_8$  and Related Phases, and Structure Refinement of  $ZrWMoO_8$ , **Int. J. Inorg. Mater.** 2, 2000, p. 333-337.
- <sup>49</sup> FAGHERAZZI G., POLIZZI S., BETTINELLI M., SPEGHINI A. Yttria Based Nanosized Powders: a New Class of Fractal Materials Obtained by Combustion Synthesis, **J. Mater. Res.** 15, 2000, p. 586-589.
- <sup>50</sup> HYU-BUM P., KIM J., CHI-WOO L. Synthesis of  $LiMn_2O_4$  Powder by Auto-Ignited Combustion of Poly(acrylic-acid)-Metal Nitrate Precursor, **J. Power Sources** 92, 2001, p. 124-130.
- <sup>51</sup> GARCIA R., HIRATA G.A., MCKITTRICK J. New Combustion Synthesis Technique for the Production of  $(Ln_xGa_{1-x})_2O_3$  Powders: Hydrazine/Metal Nitrate Method, **J. Mater. Res.** 16, 2001, p. 1059-1065.
- <sup>52</sup> JUNG C.H., PARK J.Y., OH S.J., PARK H.K., KIM Y.S., KIM D.K., KIM J.H. Synthesis of  $Li_2TiO_3$  Ceramic Breeder Powders by the Combustion Process, **J. Nucl. Mater.** 253, 1998, p. 203-212.
- <sup>53</sup> MUNIR Z.A., ANSELMITAMBURINI U. Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion, **Mater. Sci. Reports** 3, 1998, p. 277-365.
- <sup>54</sup> BENDER J., GONZALEZ J.A. Microwave Augmented Combustion Synthesis of Group VI Nitride and Carbide Nanolayers on Metal Substrates, **Research Experience for Undergraduates National Science Foundation**, 2002. University of Illinois, Chicago August 1, 2002, p. 12-17.
- <sup>55</sup> KINGSLEY J.J., PEDERSON L.R. Combustion Synthesis of Perovskite  $LnCrO_3$  Powders using Ammonium Dichromate, **Mater. Lett.** 18, 1993, p. 89-96.
- <sup>56</sup> GANESH I., SRINIVAS B., JOHNSON R., SAHA B.P., MAHAJAN Y.R. Effect of Fuel Type on Morphology and Reactivity of Combustion Synthesised  $MgAl_2O_4$  powders, **Br. Cer. Trans.** 101, 2002, p. 247-254.
- <sup>57</sup> CARNEIM R.D., ARMSTRONG T.R. Synthesis and Properties of Materials for Hydrogen Separation Membranes, **Manuscript**, 2002, p. 1-2.

- <sup>58</sup> DESHPANDE K.T. Nanoscale Advanced Materials using Aqueous Combustion Synthesis, **Ph.D. Dissertation**, University of Notre Dame, Indiana, USA, 2005.
- <sup>59</sup> CHICK L.A., BATES J.L., PEDERSON L.R., KISSINGER H.E. **Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells**, ed. S.C. Singal, Electrochemical Society, Pennington, 1989, p. 170-179.
- <sup>60</sup> PEDERSON L.R., CHICK L.A., EXARHOS G.J. **U.S. Patent 07,238,643**, May, 1992.
- <sup>61</sup> BHADURI S., ZHOU E., BHADURI S.B. Auto Ignition Processing of Nanocrystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **Nanostruct. Mater.** 7, 5, 1999, p. 487-496.
- <sup>62</sup> NEIVA L.S., GAMA L., LIRA H.L., FAGURY-NETO E., KIMINAMI R.H.G.A., COSTA A.C.F.M. Influência do Teor de Ureia na Obtenção de Pós de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por Reação de Combustão, **Anais do 47<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica**, João Pessoa, Junho 2003, p. 816-817.
- <sup>63</sup> SEGADÃES A.M., MORELLI M.R., KIMINAMI R.G.A. Combustion Synthesis of Aluminium Titanate, **J. Euro. Cer. Soc.** 18, 1998, p. 771-781.
- <sup>64</sup> LI W., LI J., GUO J., Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Powder by Low Temperature Combustion, **J. Euro. Cer. Soc.** 23, 2003, p. 2289-2295.
- <sup>65</sup> AVGOUROPOULOS G., IOANNIDES T. Selective CO Oxidation Over CuO-CeO<sub>2</sub> Catalysts Prepared via the Urea-Nitrate Combustion Method, **Appl. Catalysis A** 244, 2003, p. 155-167.
- <sup>66</sup> VENKATARAMAN A., HIREMATH V.A., DATE S.K., KULKARNI S.D. New Combustion Route to  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Synthesis, **Bull. Mater. Sci.** 24, 6, 2001, p. 617-621.
- <sup>67</sup> CHICK L.A., PEDERSON L.R., MAUPIN G.D., BATES J.L., THOMAS L.E., EXARHOS G.J. Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders, **Mater. Lett.** 10, 1990, p. 6-12.
- <sup>68</sup> CHICK L.A., MAUPIN G.D., PEDERSON L.R. Glycine-Nitrate Synthesis of Ceramic-Metal Composite, **Nanostruct. Mater.** 5, 1994, p. 603-615.
- <sup>69</sup> RINGUEDÉ A., LABRINCHA J.A., FRADE J.R. A Combustion Synthesis Method to Obtain Alternative Cermet Materials for SOFC Anodes, **Solid State Ionics** 141-142, 2001, p. 549-557.

- <sup>70</sup> DAS R.N., PATHAK A., SAHA S.K., SANNIGRAHI S., PRAMANIK P. Preparation, Characterization and Property of Fine PZT Powders from the Poly Vinyl Alcohol Evaporation Route, **Mater. Res. Bull.** 36, 2001, p. 1539-1549.
- <sup>71</sup> ZANETTI S.M., SANTIAGO E.I., BULHÕES L.O.S., VARELA J.A., LEITE E.R., LONGO E. Preparation and Characterization of Nanosized SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Powder by the Combustion Synthesis, **Mater. Lett.** 57, 2003, p. 2812-2816.
- <sup>72</sup> DASGUPTA N., KRISHNAMOORTHY R., JACOB T. Glycol-Nitrate Combustion Synthesis of Fine Sinter-Active Ytria, **Int. J. Inorg. Mater.** 3, 2001, p.143-149.
- <sup>73</sup> WU L., YU J.C., ZHANG L., WANG X., LI S. Selective Self-Propagating Combustion Synthesis of Hexagonal and Orthorhombic Nanocrystalline Yttrium Iron Oxide, **J. Solid State Chem.** 177, 2004, 3666-3674.
- <sup>74</sup> SOUSA V.C., SEGADÃES A.M., MORELI M.R., KIMINAMI R.H.G.A. Combustion Synthesized Powders for Varistor Ceramics. **Int. J. Inorg. Mater.** 1, 1999, p. 235-241.
- <sup>75</sup> RAY J.C., SAHA C.R., PRAMANIK P. Stabilized Nanoparticles of Metastable ZrO<sub>2</sub> with Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>4+</sup> Cations: Preparation from a Polymer Precursor and the Study of the Thermal and Structural Properties, **J. Euro. Cer. Soc.** 22, 2002, p. 851-862.
- <sup>76</sup> CHEN W., LI F., YU J., LIU L. A Facile and Novel Route to High Surface Area Ceria-Based Nanopowders by Salt-Assisted Solution Combustion Synthesis, **Mater. Sci. Eng. B** 133, 2006, p. 151–156.
- <sup>77</sup> CHEN W., LI F., YU J. Salt-Assisted Combustion Synthesis of Highly Dispersed Perovskite NdCoO<sub>3</sub> Nanoparticles, **Mater. Lett.** 61, 2007, p. 397-400.
- <sup>78</sup> DESHPANDE K., MUKASYAN A., VARMA A. Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties, **Chem. Mater.** 16, 2004, p. 4896-4904.
- <sup>79</sup> WU C.R., NILSSON J.O., SALANECK W.R. Photoelectron Spectroscopy of the Adsorption of Amino Acids on Surfaces: Glycine on Si(O<sub>2</sub>), **Phys. Scripta.** 35, 1987, p. 586-589

- <sup>80</sup> CIVERA A., PAVESE M., SARACCO G., SPECCHIA V. Combustion Synthesis of Perovskite-Type Catalysts for Natural Gas Combustion, **Catalysis Today** 83, 2003, p. 199-211.
- <sup>81</sup> JAIN S.R., ADGO K.C. PAIVERNEKER V.R. **Combust. Flame** 40, 1981, p. 71.
- <sup>82</sup> DEAN J.A. **Lange's Handbook of Chemistry**, 12th ed., McGraw-Hill, New York, 1979.
- <sup>83</sup> MUKASYAN A. S., DINKA P. Novel Approaches to Solution-Combustion Synthesis, **Inter. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.** 1, Vol. 16, 2007, p. 23-35.
- <sup>84</sup> VARMA A., PELEKH A., MUKASYAN A.S. The Effects of Gravity on Combustion and Structure Formation during Synthesis of Advanced Materials, **Manuscript**, 2000, p. 1-2.
- <sup>85</sup> PENG T., LIU X., DAI K., XIAO J., SONG H. Effect of Acidity on the Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Nanocrystalline Alumina Powder, **Mater. Res. Bull.** 41, 2006, p. 1638-1645.
- <sup>86</sup> MOHEBBI H., EBADZADEH T., HESARI F.A. Synthesis of Nano-Crystalline (Ni/NiO)-YSZ by Microwave-Assisted Combustion Synthesis Method: The Influence of pH of Precursor Solution, **J Power Sources** 1, Vol. 178, 2008, p. 64-68.
- <sup>87</sup> HE J., SCHOENUNG J.M. Review Nanostructured Coatings, **Mater. Sci. Eng.** A336, 2002, p. 274-319.
- <sup>88</sup> WEBSTER J., TRICARD M. Innovations in Abrasive Products for Precision Grinding, **CIRP Annals – Manufacturing Tec.** 53, 2, 2004, p.597-617.
- <sup>89</sup> BREEN J.P., BURCH R. COLEMAN H.M. Metal-Catalysed Steam Reforming of Ethanol in the Production of Hydrogen for Fuel Cell Applications, **Applied Catalysis B: Environmental** 39, 2002, p. 65-74.
- <sup>90</sup> EASTMAN J.A. et al. Novel Thermal Properties of Nanostructured Materials, **International Symposium on Metastable Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials**, December 7-12, 1998, Wollongong, Australia.
- <sup>91</sup> KHALEEL A., KAPOOR P.N., KLABUNDE K. J. Nanocrystalline Metal Oxides as New Adsorbents for Air Purification, **Nanostruct. Mater.** 11, 1999, p. 459-468.

- <sup>92</sup> HELLMIG R.J., CASTAGNET J.F., FERKEL H. Stability of Alumina Ceramics Bonded with Nanoscaled Alumina Powder, **Nanostruct. Mater.** 12, 1999, p. 1041-1044.
- <sup>93</sup> SIEGEL R.W., WEBSTER T.J. Design and Evaluation of Nanophase Alumina for Orthopaedic/Dental Applications, **Nanostruct. Mater.** 12, 1999, p. 983-986.
- <sup>94</sup> GUTWEIN L.G., WEBSTER T.J. Increased Viable Osteoblast Density in the Presence of Nanophase Compared to Conventional Alumina and Titania Particles, **Biomaterials** 25, 2004, p. 4175-4183.
- <sup>95</sup> ZHANG M., SINGH R.P. Mechanical Reinforcement of Unsaturated Polyester by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles, **Mater. Lett.** 58, 2004, p. 408-412.
- <sup>96</sup> ARUNA S.T., RAJAM K.S. Mixture of Fuels Approach for the Solution Combustion Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite, **Mater. Res. Bull.** 39, 2004, p. 157-167.
- <sup>97</sup> LEE D.W., HA G.H. KIM B.K. Synthesis of Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano Composite Powder, **Scripta Mater.** 44, 2001, p. 2137-2140.
- <sup>98</sup> ERZ R., McELDOWNEY S., WENDT L.R. Optical Attenuation Filter, **US Patent**, 6,587,288, 2003.
- <sup>99</sup> AVENDAÑO E., AZENS A., NIKLASSON G. A., GRANQVIST C. G. Nickel-Oxide-Based Electrochromic Films with Optimized Optical Properties, **J. Solid State Electrochem.** 8, 1, 2003, p. 37-39.
- <sup>100</sup> NAYAK B.B., VITTA S. NIGAM AK., BAHADUR D. Ni and Ni-Nickel Oxide Nanoparticles with Different Shapes and a Core-Shell Structure, **Thin Solid Films** 505, 1-2, 2006, p. 109-112.
- <sup>101</sup> SRIDHARAN .S.; BLONSKI R.P., EMLEMDI H.B., ROBERTS G.J., JOYCE I.H. Glass Enamel for Automotive Applications, **US Patent** 6,105,394, 2000.
- <sup>102</sup> NAKAMURA T., SUGANO R., TAKANO M. Nickel Oxide Particle and its Production, **JP Patent** 10-226521, 1998.
- <sup>103</sup> AL-MANSI N.M., MONEM N.M.A. Recovery of Nickel Oxide from Spent Catalyst, **Waste Management** 22, 1, 2002, p. 85-90.
- <sup>104</sup> MEUNIER H.G. Nickel Oxide Battery Cathode Prepared by Ozonation, **US Patent** 4,612,213, 1982.

- <sup>105</sup> NOH S., LEE E., SEO J., MEHREGANY M. Electrical Properties of Nickel Oxide Thin Films for Flow Sensor Application, **Sensors and Actuators A: Phys.** 125, 2, 2005, p. 363-366.
- <sup>106</sup> NEUBECKER A., POMPL T., DOLL T., HANSCH W., EISELE I. Ozone-Enhanced Molecular Beam Deposition of Nickel Oxide (NiO) for Sensor Applications, **Thin Solid Films** 310, 1-2, 1997, p. 19-23.
- <sup>107</sup> RINGUEDE A., LABRINCHA J.A., FRADE J.R. A Combustion Synthesis Method to Obtain Alternative Cermet Materials for SOFC Anodes, **ISRS International Symposium on the Reactivity of Solids**, vol. 141-42, Budapest, 2001, p. 549-557
- <sup>108</sup> JUNG C.H., JALOTA S., BHADURI S.B. Quantitative Effects of Fuel on the Synthesis of Ni/NiO Particles Using a Microwave Induced Solution Combustion Synthesis in Air Atmosphere, **Mater Lett.** 59, 19-20, 2005, p. 2426-2432.
- <sup>109</sup> ABU-ZIED B.M. Structural and Catalytic Activity Studies of Silver/Chromia Catalysts **Appl. Catal. A: Gen.** 198, 1-2, 2000, p. 139-153.
- <sup>110</sup> BROCK T., GROTEKLAES M., MISHKE P. **European Coating Handbook**, Vincentz Verlag, Hanover, Germany, 2000, p. 133.
- <sup>111</sup> KAWABATA A., YOSHINAKA M., HIROTA K., YAMAGUCHI O., **J. Am. Ceram. Soc.** 78, 1995, p. 2271.
- <sup>112</sup> KIM D.W., LEE S.I.S., LEE J.D., OH S.G. Preparation of Chromia Nanoparticles by Precipitation-Gelation Reaction, **Mater. Lett.** 58, 12-13, 2004, p. 1894-1898.
- <sup>113</sup> BERDAHL P., **Trans. Am. Soc. Mech. Eng. J. Heat Transfer** 117, 1995, p.355.
- <sup>114</sup> KITSUNAI H., HOKKIRIGAWA K., TSUMAKI N., KATO K. Transitions of Microscopic Wear Mechanism for Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic Coatings during Repeated Sliding Observed in a Scanning Electron Microscope Tribosystem, **Wear** 151, 1991, p. 279-289.
- <sup>115</sup> MANOHARAN S.S., PATIL K.C. Combustion Synthesis of Metal Chromites Powders, **J. Am. Ceram. Soc.** 75, 1992, p. 1012-1015.
- <sup>116</sup> LI P., MISER D.E., RABIEI S., YADAV R.T., HAJALIGOL M.R. The Removal of Carbon Monoxide by Iron Oxide Nanoparticles, **Appl. Catal. B: Environ.** 43, Vol. 2, 2003, p. 151.



- <sup>117</sup> POTTER M.J. Iron Oxide Pigments, **U.S. Geological Survey Minerals Yearbook**, Vol.1, 2001, p. 42.
- <sup>118</sup> HSIANG H., YEN F. Effects of Mechanical Treatment on Phase Transformation and Sintering of Nano-Sized  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder, **Ceram. Inter.** 1, Vol. 29, 2002. p. 1-6.
- <sup>119</sup> GUO Q., TENG X., RAHMAN S., YANG H. Patterned Langmuir-Blodgett Films of Monodisperse Nanoparticles of Iron Oxide Using Soft Lithography, **J. Am. Chem. Soc.** 3, Vol. 125, 2003, p. 630-631.
- <sup>120</sup> SAIYED Z.M., TELANG S.D., RAMCHAND C.N., Application of Magnetic Techniques in the Field of Drug Discovery and Biomedicine, **Biomagn. Res. Technol.** 18, Vol. 1, 2003, p. 1-2.
- <sup>121</sup> CHENG F., SU C., YANG Y., YEH C., TSAI C., WU C., WU M., SHIEH D., Characterization of Aqueous Dispersions of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and their Biomedical Applications, **Biomaterials** 7, Vol. 26, 2005, p. 729-738.
- <sup>122</sup> SURESH K., PATIL K., A Combustion Process for the Instant Synthesis of  $\gamma$ -Iron Oxide, **J. Mater. Sci. Lett.** 12, 1993, p. 572-574.
- <sup>123</sup> VENKATARAMAN A., HIREMATH V.A., DATE S.K., KULKARNI S.D. A New Combustion Route to  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Synthesis, **Bull. Mater. Sci.** 24, 2001, p. 617-621.
- <sup>124</sup> ERRI P., PRANDA P., VARMA A. Oxidizer-Fuel Interactions in Aqueous Combustion Synthesis 1. Iron (III) Nitrate-Model Fuels, **Ind. Eng. Chem. Res.** 43, 2004, p. 3092-3096.
- <sup>125</sup> CHOY J.H. et. al., New CoO-SiO<sub>2</sub>-Sol Pillared Clays as Catalysts for NO<sub>x</sub> Conversion **Chem. Mater.** 14, 2002, p.3823-3828.
- <sup>126</sup> ANDO M., KOBAYASHI T, IJIMA S., HARUTA M. Optical Recognition of CO and H<sub>2</sub> by Use of Gas-Sensitive Au-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Films, **J. Mater. Chem.** 9, Vol. 7, 1997, p. 1779.
- <sup>127</sup> VERELST M. et al., Synthesis and Characterization of CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and Mixed Co/CoO Nanoparticles, **Chem. Mater.** 11, 1999, p. 2702-2708.
- <sup>128</sup> BARRERA E., GONZÁLEZ I., VIVEROS T. A New Cobalt Oxide Electrodeposit Bath for Solar Absorbers, **Sol. Energy Mater.** 51, 1998, p. 69-82.

- <sup>129</sup> WEICHEL S., MOLLER P.J. Annealing-Induced Microfaceting of the CoO (100) Surface Investigated by LEED and STM, **Surf. Sci.** 399, 1998, p. 219.
- <sup>130</sup> GRANQVIST C.G., **Handbook of Inorganic Electrochromic Materials**, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- <sup>131</sup> SVEGL F., OREL B., HUTCHINS M.G., KALCHER K., Structural and Spectroelectrochemical Investigations of Sol-Gel Derived Electrochromic Spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Films, **J. Electrochem. Soc.**, 5, Vol. 143, 1996, p. 1532-1539.
- <sup>132</sup> ZAVYALOVA U., SCHOLZ P., ONDRUSCHKA B. Influence of Cobalt Precursor and Fuel on the Performance of Combustion Synthesized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Total Oxidation of Methane, **Appl. Catal. A.** 323, 2007, p. 226-233.
- <sup>133</sup> GU F., LI C., HU Y., ZHANG L. Synthesis and Optical Characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals, **J. Crystal Growth** 304, 2007, p. 369-373.
- <sup>134</sup> WARREN B.E. **X-ray Diffraction**, Addison-Wesley, 1969, p. 254.
- <sup>135</sup> BALZAR D. **Strain and Defects by Analyzing Dffraction-Line Broadening** <<http://www.boulder.nist.gov/div853/balzar/research.htm>>. Boulder, CO: NIST, 2003. Acesso em: 13 de maio de 2004.
- <sup>136</sup> BALZAR D. Voigt-Function Model in Diffraction Line-Broadening Analysis, Microstructure Analysis from Diffraction, **International Union of Crystallography**, 1999. p. 7.
- <sup>137</sup> VIVES S., GAFFET E. MEUNIER C. X-ray Diffraction Line Profile Analysis of Iron Ball Milled Powders, **Mater. Sci. Eng.** A366, 2004, p. 229-238.
- <sup>138</sup> EKSTRÖM T., CHATFIELD C., WRUSS W., MALY-SCHREIBER M. The Use of X-Ray Diffraction Peak-Broadening Analysis to Characterize Ground Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders, **J. Mater. Res.** 20, 1985, p. 1266-1274.
- <sup>139</sup> KLUG H., ALEXANDER L.E. **X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials**, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1954.
- <sup>140</sup> BALZAR D. Profile Fitting of X-Ray Diffraction Lines and Fourier Analyses of Broadening, **J. Appl. Crystal.** 25, 1992, p. 559-570.

- <sup>141</sup> KEIJSER T.H., LANGFORD J.L., MITTEMEIJER E.J., VOGELS A.B.P. Use of Voigt Function in a Single-Line Method for the Analysis of X-Ray Diffraction Line Broadening, **J. Appl. Crystal.** 15, 1982, p. 308-314.
- <sup>142</sup> LANGFORD J.L. A Rapid Method for Analysing the Breadths of Diffraction and Spectral Lines Using the Voigt Function. **J. Appl. Crystal.** 11, 1978, p. 10-14.
- <sup>143</sup> BALZAR D., POPOVIC S., Reliability of the Simplified Integral-Breadth Methods in Diffraction Line-Broadening Analysis, **J. Appl. Crystal.** 29, 1996, p. 16-23.
- <sup>144</sup> SURYANARAYANA C., Mechanical Alloying and Milling. **Progr. Mater. Sci.** 46, 2001, p. 1-184.
- <sup>145</sup> KRILL C.E., BIRNINGER R., Estimating Grain-Size Distribution in Nanocrystalline Materials from X-Ray Diffraction Profile Analysis. **Phil. Magazine** 77, 3, 1998, p. 621-640.
- <sup>146</sup> VOLVODA V., MUSIL J., X-Ray Analysis of Strain in Titanium Nitride Layers, **Thin Solid Films** 149, p. 49-60.
- <sup>147</sup> SANTRA K., CHATTERJEE P., GUPTA S.P.S. Voigt Modelling of Size and Strain Analysis: Application to  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prepared by Combustion Technique. **Bull. Mater. Sci.** 25, 2002, p. 251-257.
- <sup>148</sup> KRUMM S. WINFIT1.0 - A Public Domain Program for Interactive Profile-Analysis under WINDOWS, XIII<sup>th</sup> Conference on Clay Mineralogy and Petrology, **Acta Universitatis Carolinae Geologica** 38, 1994, p. 253-261.
- <sup>149</sup> PRATAPA S. Diffraction-Based Modelling of Microstructural Size and Strain Effects in Sintered Ceramics. **PhD Thesis**, Curtin University of Technology, Australia, 2003.
- <sup>150</sup> LEVENBERG K. A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares, **Quart. Appl. Math.** 2, 1944, p. 164-168.
- <sup>151</sup> MARQUARDT D. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, **J. Appl. Math.** 11, 1963, p. 431-441.
- <sup>152</sup> GILL P. E., MURRAY W. Algorithms for the Solution of the Nonlinear Least-Squares Problem, **J. Numer. Anal.** 15, 1978, p. 977-992.

- <sup>153</sup> TOTH M.N. X-Ray Variance Method to Determine the Domain Size and Lattice Distortion of Ground Kaolinite Samples, **Acta Miner. Petrogr. Szeged** 24, 1979, p. 115-119.
- <sup>154</sup> ARKAI P., TOTH M.N. Illite Crystallinity: Combined Effects of Domain Size and Lattice Distortion, **Acta Geol. Hung.** 26, 1983, p. 341-358.
- <sup>155</sup> BRANAUER S., EMMETT P.H., TELLER E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, **J. Am. Chem. Soc.** 60, 1938, p. 309-319.
- <sup>156</sup> WEBB P.A., ORR C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**, Micromeritics Instrument Corp., 1997, Norcross.
- <sup>157</sup> BRIGGS D., SEAH M. **Practical Surface Analysis Auger- and X-ray Photoelectron Spectroscopy**, Vol.1, John Wiley & Sons, Nova York, 1995, p. 541-554.
- <sup>158</sup> BARR T.L., SEAL S. Nature of the Use of Adventitious Carbon as a Binding Energy Standard, **J. Vac. Sci. Technol. A**, 13, 3, 1995, p. 1239-1246.
- <sup>159</sup> PERRY R.H., CHILTON C.H. **Chemical Engineers Handbook**, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1975.
- <sup>160</sup> KINGSLEY J.J., PEDERSON L.R. Combustion Synthesis of Perovskite  $\text{LnCrO}_3$  Powders Using Ammonium Dichromate, **Mater. Lett.** 18, 1993, p. 89-96.
- <sup>161</sup> SOUSA V.C., SEGADÃES A.M., MORELLI M.R., KIMINAMI R.H.G.A., **Int. J. Inorg. Mater.** 1, 1999, p. 235.
- <sup>162</sup> SALAMON M.B. Specific Heat of  $\text{CoO}$  near  $T_N$ : Anisotropy Effect, **Phys. Rev. B** 1, Vol. 2, 1970, p. 214-220.
- <sup>163</sup> KHRIPLOVICH L.M., KHOLOPOV E.V. PAUKOV I.E., Heat Capacity and Thermodynamic Properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  from 5 to 307 K Low-Temperature Transition, **J. Chem. Thermodyn.** 14, 1982, p. 207-217.
- <sup>164</sup> KNACKE O., KUBASCHEWSKI O., HESSELMANN K. **Thermochemical Properties of Inorganic Substances**, Springer-Verlag, Berlin, 1991, p. 465.
- <sup>165</sup> JANBEY A., PATI R.K., PRAMANIK P. A New Chemical Route for the Synthesis of Nano-crystalline  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Powder, **J. Euro. Cer. Soc.** 21, 2001, p. 2285.

- <sup>166</sup> STROHMEIER B.R. Gamma-Alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by XPS, **Surf. Sci. Spectra** 2, vol. 3, 1995, p.135-140.
- <sup>167</sup> HALLORAN J.W. Calcination, Ceramic and Glasses, **Engineered Materials Handbook**, vol. 4, ASM Inter., Mater. Info. Soc., 1991, p. 109-114.
- <sup>168</sup> MCPHERSON R. On the formation of Thermally Sprayed Alumina Coatings, **J. Mater. Sci.** 15, 1980, p. 3141-3149.
- <sup>169</sup> NARULA G.K., NARULA K.S., GUPTA V.K. **Materials Science**, Mc Graw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, 1988.
- <sup>170</sup> CULLITY B.D. **Elements of X-ray Diffraction**, Addison-Wesley, Massachusetts, USA, 1967, p. 99.
- <sup>171</sup> EDELSTEIN A.S., CAMMARATA R.C. **Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications**, Physics Publishing, London, 1996.
- <sup>172</sup> FAN M. Ceramic and Glasses, **Engineered Materials Handbook**, vol. 4, ASM Inter., Mater. Info. Soc., 1991, p. 270.
- <sup>173</sup> REED J.S. **Principles of Ceramic Processing**, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- <sup>174</sup> SORDELET D., AKINC M. **J. Colloid Interface Sci.** 122, 1988, p. 47.
- <sup>175</sup> BIAMINO S., BADINI C. Combustion Synthesis of Lanthanum Chromite Starting from Water Solutions: Investigation of Process Mechanism by DTA-TGA-MS, **J. Euro. Cer. Soc.** 24, 2004, p. 3021-3024.
- <sup>176</sup> NACHBAUR E., BAUMGARTNER E., SCHAWLOW A.L., **Phys. Rev. Letters** 3, 1959, p, 544
- <sup>177</sup> WYNEE A.M. The Thermal Decomposition of Urea: an Undergraduated Thermal Analyses Experiment, **J. Chem. Educ.** 64, 1987, p. 180.
- <sup>178</sup> SUNDMAN B. An Assessment of the Fe-O System, **J. Phase Equil.** 12, 1991, p. 127-140.
- <sup>179</sup> LI Y., ZHAO J., JIANG J., HE X. Influence of Oxygen Pressure on Combustion Synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, **Mater. Chem. Phys.** 82, 2003, p. 991-996.

- <sup>180</sup> ALBUQUERQUE A.S., ARDISSON J.D., MACEDO W.A.A. Nanosized Powders of NiZn Ferrite: Synthesis, Structure, and Magnetism, **J. Appl. Phys.** 87, 2000, p. 4352-4357.
- <sup>181</sup> HEJDA P., KAPIČKA A., PETROVSKÝ E., SJÖBERG B.A. Analysis of Hysteresis Curves of Samples with Magnetite and Hematite Grains. **IEEE Trans.** 2, Vol. 30, 1994, p. 881-883.
- <sup>182</sup> BETTELHEIM F.A., LANDESBURG J.A.K. **Experiments for Introduction to Organic Chemistry - A Miniscale Approach**, Saunders College Publishing, New York, 1997.
- <sup>183</sup> ZUBRICK J.W. **The Organic Chem. Lab. Survival Manual**, 4th ed., John Wiley & Sons, New York, 1997.
- <sup>184</sup> LENARDÃO E.J. et al. "Green chemistry" - Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa, **Quím. Nova** 1, Vol. 26, São Paulo, 2003
- <sup>185</sup> PHILIBERT J., VIGNES A., BRÉCHET Y., COMBRADE P. **Métallurgie du Minerai au Materiau**, Masson, Paris, 1998.
- <sup>186</sup> DESMOULINS-KRAWIEC et al. Synthesis of Nanostructured Materials in Supercritical Ammonia: Nitrides, Metals and Oxides, **J. Mater. Chem.** 14, 2003, p. 228-232.
- <sup>187</sup> PHERSON Mc. R. A Review of Microstructure and Properties of Plasma Sprayed Ceramic Coatings, **Surf. Coat. Tech.**, 39/40, 1989, p.173-181.
- <sup>188</sup> LIMA R.S. Microestruturas de Aluminas Processadas por Aspersão Térmica, **Dissertação de Mestrado**, 1995, UFRGS, Porto Alegre, p. 34.
- <sup>189</sup> MUKASYAN A.S., DINKA P. Apparatus and Methods for Combustion Synthesis of Nano-powders, **WO patent** 2007/019332, USA, February, 2007, p.1-18.
- <sup>190</sup> MUKASYAN A.S., COSTELLO C., SHERLOCK P., LAFARGA D., VARMA A. Perovskite Membranes by Aqueous Combustion Synthesis: Synthesis and Properties, **Separ. Purif. Tech.** 1-3, vol. 25, 2001, p. 117-126.
- <sup>191</sup> MOKKELBOST T., KAUS I., GRANDE T., EINARSRUD M.A. Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CeO<sub>2</sub>-Based Powders, **Chem. Mater.** 25, vol. 16, 2004, p. 5489-5494.

## **APÊNDICE**

As Figuras 1 a 5 apresentam fotografias dos pós sintetizados em função do tipo de combustível e da razão combustível-oxidante na SCS de óxidos de alumínio, níquel, cromo, ferro e cobalto, respectivamente.

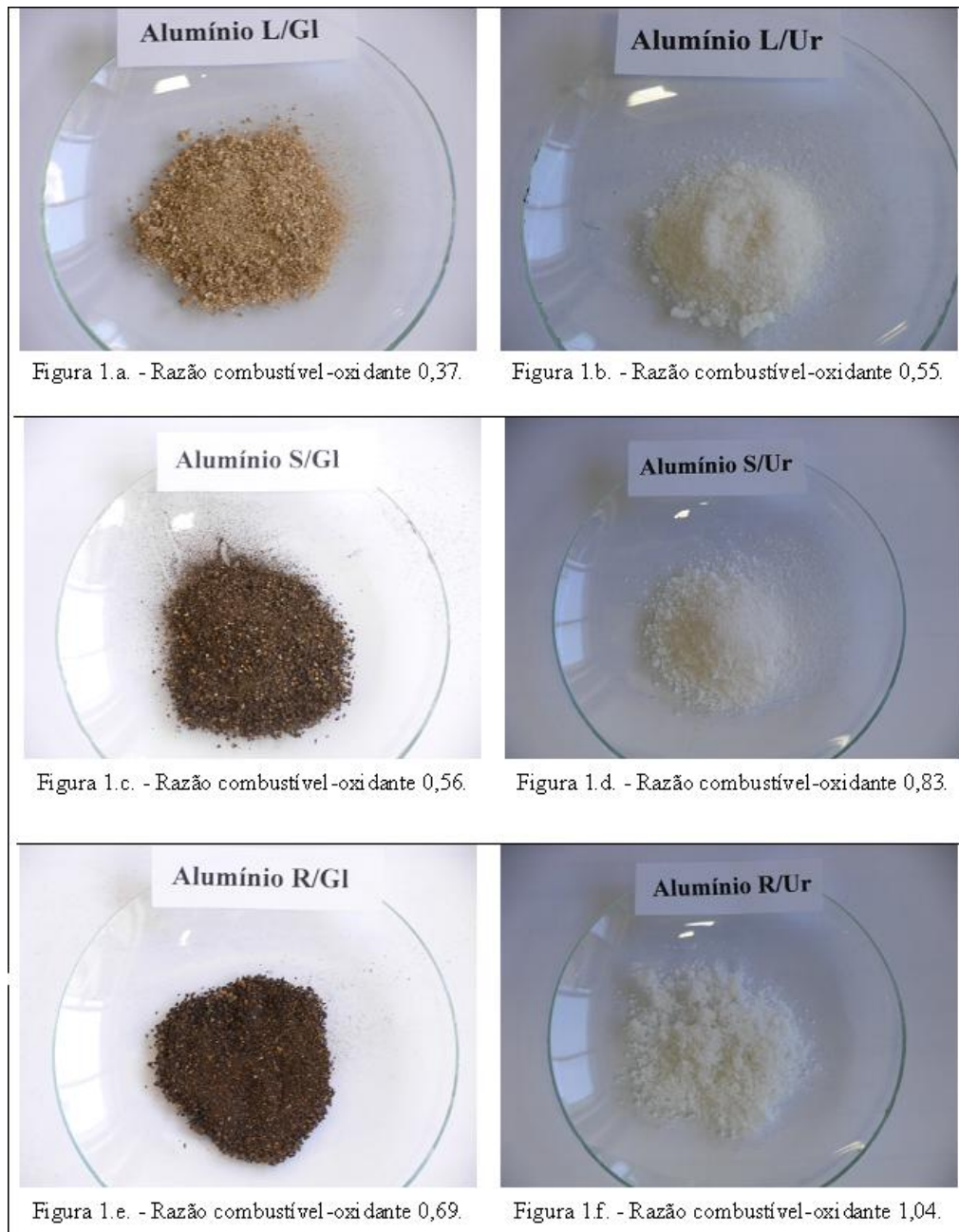


Figura 1. Fotografias dos pós sintetizados em função do tipo de combustível e da razão combustível-oxidante na SCS do óxido de alumínio.



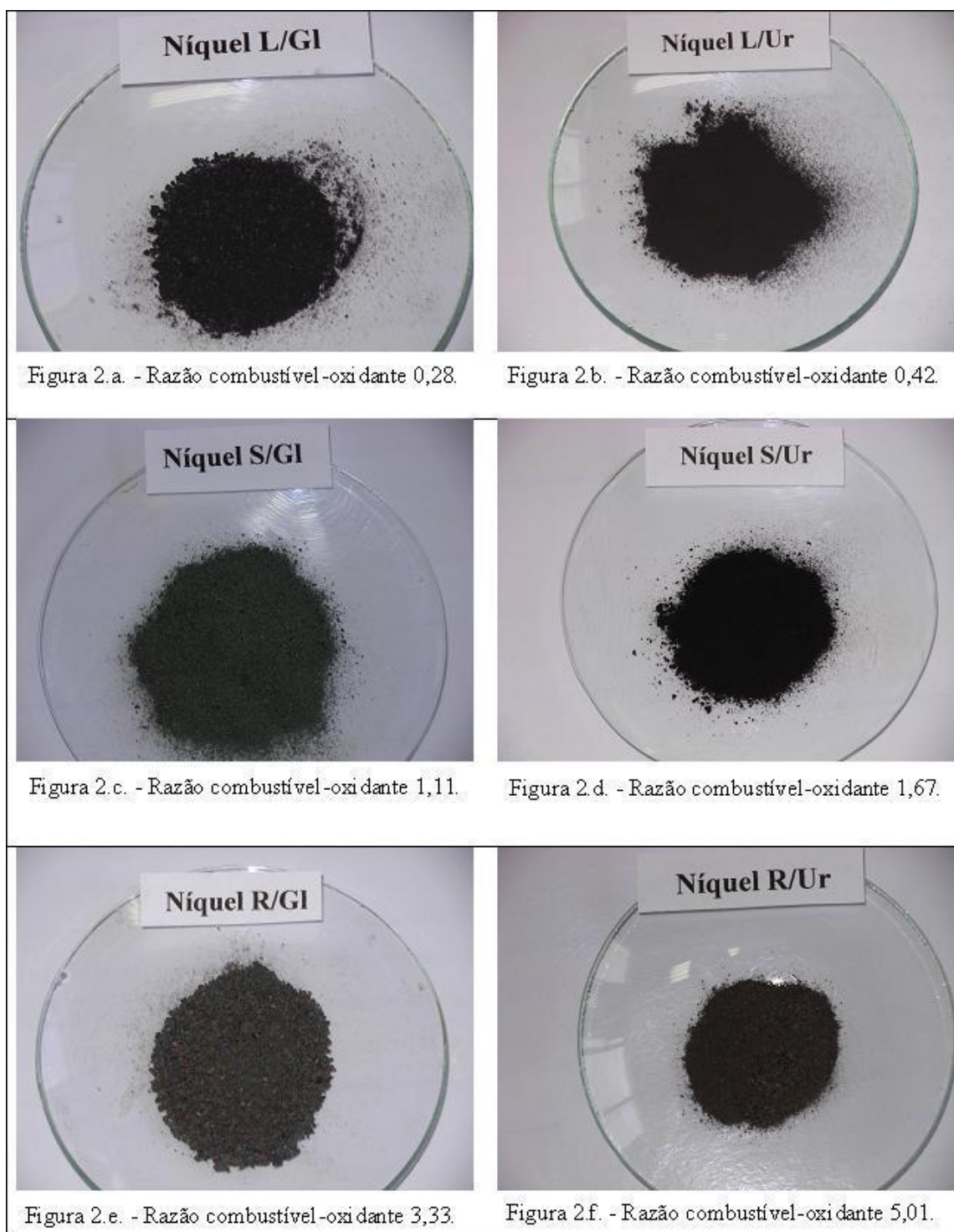


Figura 2. Fotografias dos pós sintetizados em função do tipo de combustível e da razão combustível-oxidante na SCS do óxido de níquel.

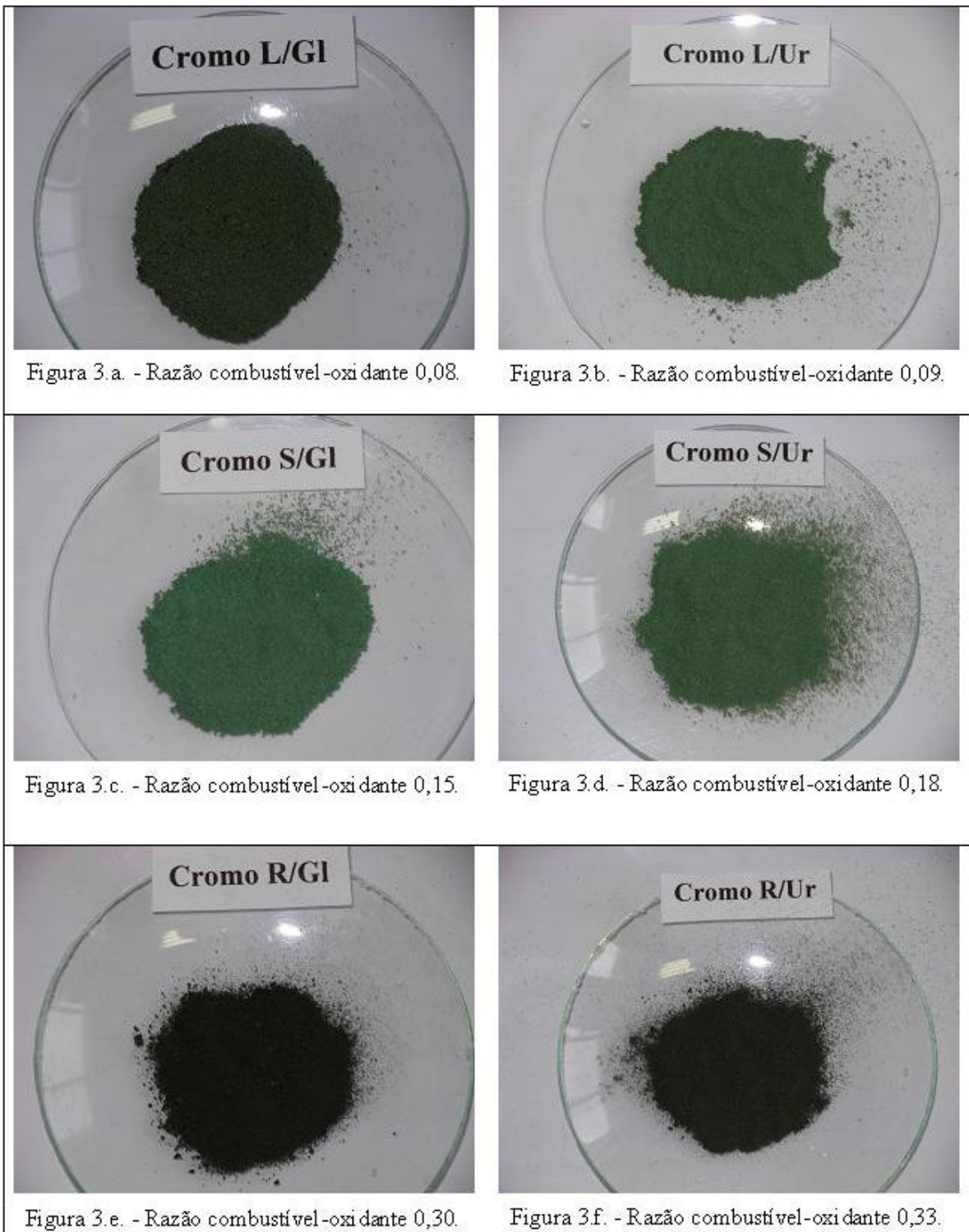


Figura 3. Fotografias dos pós sintetizados em função do tipo de combustível e da razão combustível-oxidante na SCS do óxido de cromo.

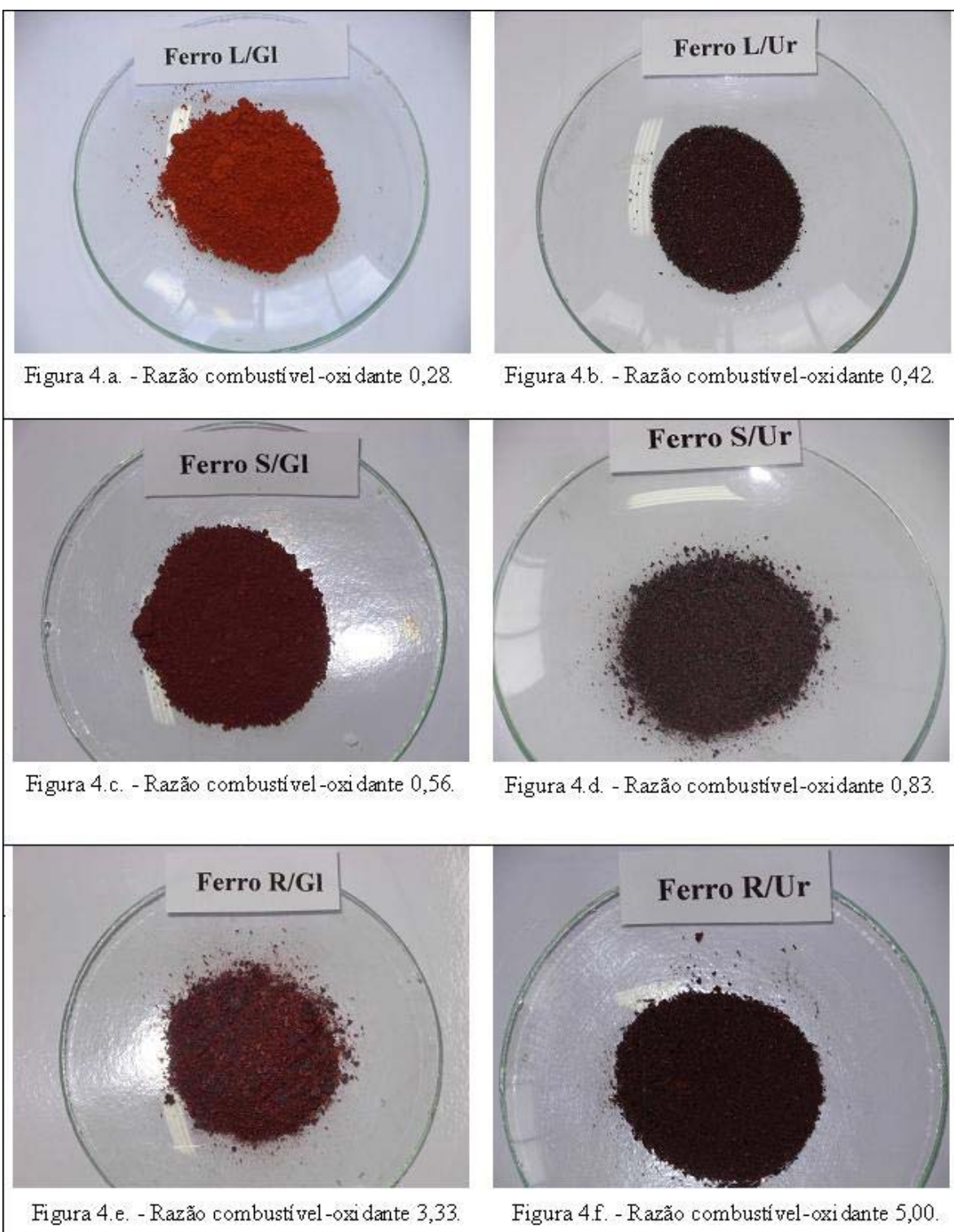


Figura 4. Fotografias dos pós sintetizados em função do tipo de combustível e da razão combustível-oxidante na SCS de óxidos de ferro.



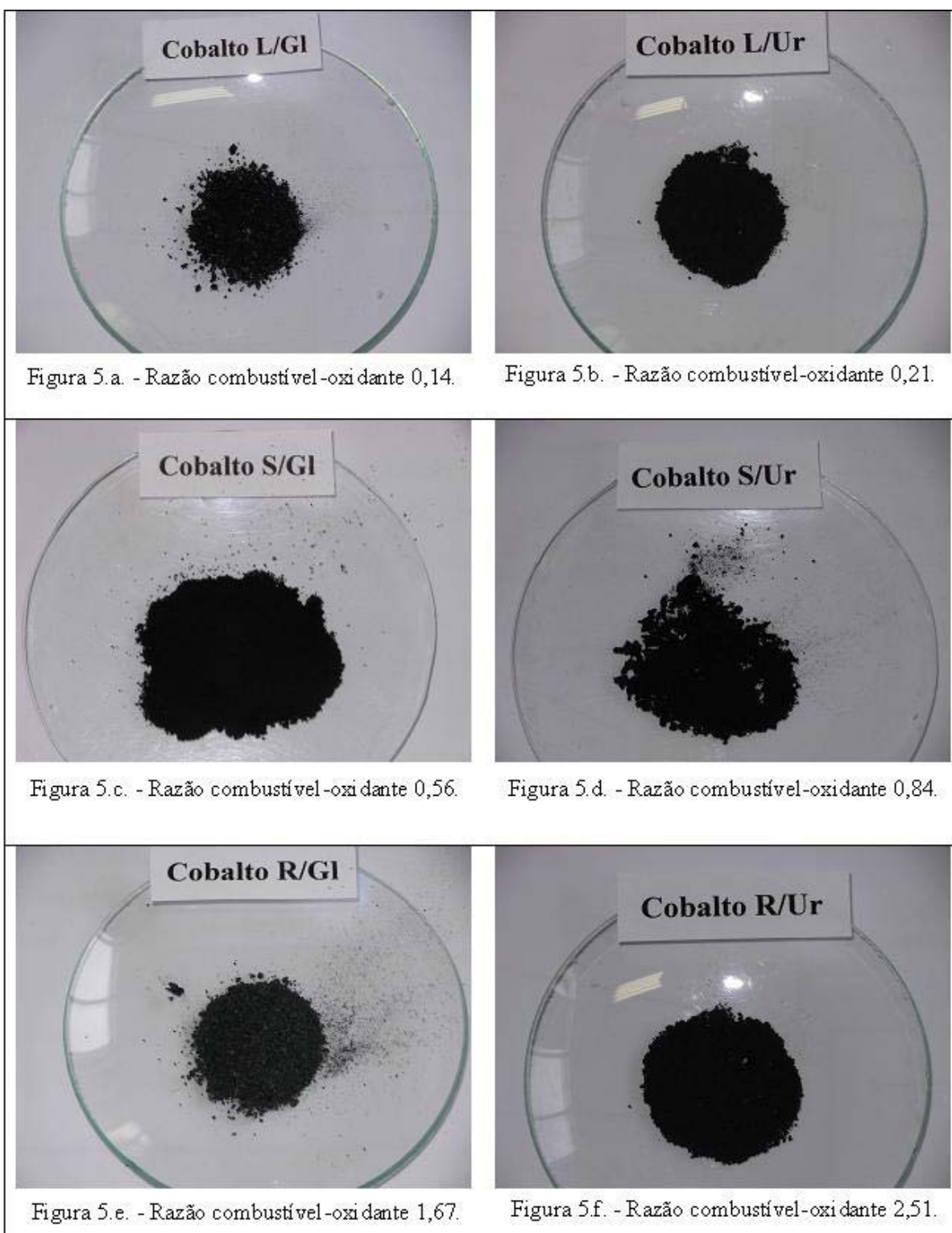


Figura 5. Fotografias dos pós sintetizados em função do tipo de combustível e da razão combustível-oxidante na SCS de óxidos de ferro.