



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**SÍNTESE DE ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADO ATRAVÉS DO MÉTODO DE
COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL**

WALESKA CAMPOS GUAGLIANONI

150197

Professor Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-orientadora: Dr. Tania Maria Basegio

DEZEMBRO DE 2012

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e meu irmão, Roselaine e Josés, por estarem ao meu lado em todos os momentos da minha vida com sua atenção, dedicação, paciência e amor. Aos demais familiares por sempre acreditarem no meu potencial.

Às minhas amigas que me apoiaram nessa etapa tão importante da minha vida, sempre com palavras de estímulo e paciência.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann pela orientação neste trabalho, pelos conselhos e lições de sabedoria durante o período no qual fui bolsista de iniciação científica no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER).

A Dr. Tânia Maria Basegio, minha mãe científica, pela acolhida no Lacer no início da minha graduação, por toda atenção e apoio na realização deste trabalho.

Ao doutorando Antonio Shigueaki Takimi pela disponibilidade em esclarecer minhas dúvidas e principalmente pela amizade.

A Msc. Ana Paula Garcia (chefa) por todas as horas de experimentos e análises, pela grande parceria na publicação de trabalhos em congressos e pela amizade que se construiu ao longo desse tempo.

A Eng. Gabriela Soter Roxo pela amizade de todos esses anos de graduação, pelos conselhos e pelas palavras de incentivo.

Aos bolsistas de iniciação científica e demais integrantes do LACER pelo companheirismo.

A todos que colaboraram para o sucesso desse trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE TABELAS	7
RESUMO	8
ABSTRACT	9
1. INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVOS	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1. NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS	13
3.1.1. DEFINIÇÕES E PROPRIEDADES.....	13
3.1.2. CLASSIFICAÇÃO E APLICAÇÕES	13
3.2. ÓXIDO DE ZINCO	15
3.3. MÉTODOS DE SÍNTESE DE ÓXIDO DE ZINCO	16
3.3.1. SOL-GEL.....	16
3.3.2. PECHINI	16
3.3.3. PRECIPITAÇÃO	17
3.3.4. FREEZE-DRYING	17
3.4. SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO	18
3.4.1. PRECURSORES QUÍMICOS UTILIZADOS NA SÍNTESE POR COMBUSTÃO ...	20
3.4.1.1. COMBUSTÍVEL	21
3.4.1.2. OXIDANTE	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1. CÁLCULO TERMODINÂMICO DA SCS DO ÓXIDO DE ZINCO	22
4.2. MATERIAIS	24
4.3. MÉTODOS.....	24
4.3.1. Síntese de ZnO por combustão em solução.....	24
4.3.2. Caracterização dos pós obtidos	25
4.3.2.1. Área superficial	25
4.3.2.2. Análise termogravimétrica e termodiferencial	26
4.3.2.3. Fases e tamanho de cristalito.....	26
4.3.2.4. Análise Granulométrica	26
4.3.2.5. Morfologia	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1. Fases e tamanho de cristalito	27
5.2. Área superficial.....	28

5.3. Análise termogravimétrica e termodiferencial	29
5.4. Análise Granulométrica	31
5.5. Morfologia.....	32
6. CONCLUSÕES	39
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	40
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Materiais nanoestruturados classificados de acordo com a dimensão: dimensionalidade zero, unidimensional, bidimensional, tridimensional. (Fonte: http://nextbigfuture.com/2010/11/heterogeneous-nanostructured-electrode.html , acessado em novembro de 2012)	14
Figura 3.2: Estrutura cristalina do ZnO (wurtzita).....	15
Figura 4. 1: Fluxograma do procedimento experimental da síntese de ZnO	23
Figura 5.1: Difratomogramas de raios X dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes na reação	28
Figura 5.2: ATG dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes	31
Figura 5.3: ATD dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes	31
Figura 5.4: Diâmetro médio das partículas dos pós sintetizados via SCS em função da quantidade de combustível	33
Figura 5.5: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com 50% de excesso de combustível	34
Figura 5.6: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com 25% de excesso de combustível	34
Figura 5.7: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação estequiométrica.....	35
Figura 5.8: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com deficiência de 25% de combustível	35
Figura 5.9: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com deficiência de 50% de combustível	36
Figura 5.10: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com 50% de excesso de combustível	37

Figura 5.11: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com 25% de excesso de combustível	37
Figura 5.12: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação estequiométrica	38
Figura 5.13: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com deficiência de 25% de combustível	38
Figura 5.14: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com deficiência de 50% de combustível	39

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3. 1: Óxidos preparados por síntese de combustão em solução e suas aplicações (Adaptada de TONIOLO, 2004)	18
Tabela 3.2: Relação entre os elementos químicos, sua valência e função na reação (reduztor ou oxidante)	20
Tabela 4.1: Quantidade de combustível utilizada nas reações e respectiva razão molar combustível/oxidante	25
Tabela 4.2: Características dos reagentes envolvidos na síntese de ZnO por combustão em solução	25
Tabela 5.1: Tamanho de cristalito dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da quantidade de combustível	29
Tabela 5.2: Área superficial das partículas dos pós sintetizados via SCS em função da quantidade de combustível	30
Tabela 5.3: Diâmetro médio das partículas dos pós sintetizados via SCS em função da quantidade de combustível.....	32

RESUMO

O óxido de zinco (ZnO) possui propriedades térmicas, elétricas e óticas que são atraentes para diversas aplicações, tais como: condutor elétrico, aditivo para borracha, semicondutor, células solares, sensores de gases, sonda ótica, indústria farmacêutica e de cosméticos, materiais bloqueadores de radiação UV, no processo de dessulfuração em plantas químicas, entre outros. As propriedades químicas e microestruturais do óxido de zinco dependem da rota processual, das condições de processo, dos precursores utilizados e da concentração dos reagentes.

Este trabalho objetivou investigar a síntese por combustão em solução do ZnO e avaliar a influência da razão combustível/oxidante nas características microestruturais dos produtos obtidos. As soluções precursoras foram preparadas utilizando ureia e nitrato de zinco hexa-hidratado como par combustível/oxidante. As razões foram definidas a partir de cálculo termodinâmico. Os pós obtidos foram caracterizados pelo método Brunauer, Emmet e Teller - BET (área superficial), por análises térmicas (Análise Termodiferencial e Termogravimétrica), difração de raios-X (fases cristalinas presentes e tamanho de cristalito por *single line*), análise granulométrica (diâmetro médio do grão) e microscopia eletrônica de varredura (análise morfológica). Os resultados indicam que é possível obter ZnO nanoestruturado via síntese por combustão em solução utilizando ureia como combustível.

Palavras-chave: óxido de zinco, combustão em solução, materiais nanoestruturados.

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) has thermal, electrical and optical properties that are attractive for various applications, such as: electrical conductor, additive for rubber, semiconductor, solar cells, gas sensors, optical probe, pharmaceutical and cosmetic materials UV blocking, in the desulfurization process in chemical plants, and others. The chemical and microstructural properties of zinc oxide depend on the route procedure, the process conditions, the precursors used and the concentration of the reactants.

This study aimed to investigate the combustion synthesis in solution of ZnO and evaluate the influence of the ratio fuel/oxidant in the microstructural characteristics of the products obtained. The precursor solutions were prepared using urea and zinc nitrate hexahydrate as a pair fuel / oxidant. The ratios were defined from thermodynamic calculation. The powders obtained were characterized by the method Branauer, Emmet and Teller - BET (surface area), thermal analysis (thermodifferential and Thermogravimetric Analysis), X-ray diffraction (crystalline phases present and crystallite size by single line), analysis granulometric (average diameter of the grain) and scanning electron microscopy (morphological analysis). The results indicate that it is possible to obtain ZnO nanostructured via combustion synthesis in solution using urea as fuel.

Keywords: zinc oxide, combustion in solution, nanostructured materials.

1. INTRODUÇÃO

O óxido de zinco tem sido utilizado em diversas aplicações há milhares de anos. Em 2000 A.C foi usado como um componente de pomadas medicinais [FREDERICKSON, 2005], um pouco mais tarde os romanos o exploraram como fonte de zinco para o latão [HABASHI, 2001], e por volta de 1781, na França, foi produzido um pigmento branco com ZnO em sua composição [AUER et al., 2005]. Um grande desenvolvimento no emprego do óxido de zinco ocorreu durante a segunda metade do século XIX, quando foi utilizado em borrachas para reduzir o tempo do processo de vulcanização [NIEUWENHUIZEN, 2001]. Nos anos finais da década de 70, as pesquisas sobre o ZnO atingiram seu pico [MILLER, 1951; BROWN, 1976; HEILAND *et al.*, 1959 *apud* KLINGSHIRN, 2007].

O ZnO pode ser obtido através de diversas rotas processuais, as mais utilizadas são: sol-gel, precursor polimérico (Método Pechini) [PECHINI, 1967], precipitação, pirólise, freeze-drying [SOUZA, 2008], hidrotérmica [WANG *et al.*, 2009; NUNES, 2010], deposição química de vapor a partir de metal-orgânico [PARK *et al.*, 2009], síntese em fase vapor [WANG *et al.*, 2008] e síntese por combustão em solução (SCS) [SOUZA, 2008] – estudada neste trabalho.

As propriedades químicas e microestruturais do ZnO dependem do método de obtenção utilizado. Dentre as rotas processuais empregadas, o método por combustão em solução (SCS) destaca-se por ser uma técnica simples, econômica e rápida; que produz pós finos, homogêneos e geralmente cristalinos [SOUZA, 2008].

A base da síntese por combustão em solução (SCS) procede dos conceitos termodinâmicos utilizados no campo de explosivos e propelentes [JAIN, 1987]. As formulações são definidas a partir da composição estequiométrica da mistura redox, calculada através do balanço de valências das espécies presentes na mistura. A composição estequiométrica corresponde à reação de máxima energia liberada [SOUZA, 1999].

A SCS possui um mecanismo de reação bastante complexo, pois existe um grande número de variáveis que afetam os produtos de síntese obtidos, dentre elas:

temperatura de chama, composição química dos precursores, razão combustível/oxidante e volume de gases gerados na reação [GARCIA, 2011].

Neste sentido, o presente trabalho visa investigar a síntese por combustão em solução do ZnO utilizando ureia e nitrato de zinco como precursores e avaliar a influência da razão combustível/oxidante nas características microestruturais dos produtos obtidos.

2. OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivos:

- Sintetizar óxido de zinco (ZnO) nanoestruturado através do método de combustão em solução;
- Caracterizar os produtos da reação quanto as suas características microestruturais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS

3.1.1. DEFINIÇÕES E PROPRIEDADES

A nanotecnologia envolve o design, a fabricação e a aplicação de nanoestruturas ou nanomateriais, é uma ciência fundamental para o entendimento da relação entre as propriedades físicas ou fenômenos e as dimensões dos materiais. A nanotecnologia lida com materiais ou estruturas em escala nanométrica, numa faixa que varia de subnanômetros a várias centenas de nanômetros. Um nanômetro vale 10^{-9} metros e é aproximadamente equivalente ao comprimento de 10 átomos de hidrogênio ou 5 átomos de silício alinhados numa linha [CAO, 2004].

Durante os últimos anos, pesquisas envolvendo materiais em escala nanométrica tem se tornado constantes, devido ao seu tamanho finito. Como consequência, novas propriedades eletrônicas, ópticas, de transporte, fotoquímica, magnética, eletroquímicas e catalíticas são esperadas [COUTO, 2006].

As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica diferem drasticamente daquelas do mesmo material enquanto sólido estendido (bulk), possibilitando potencial aplicação em vários campos tecnológicos [WANG et al, 1987].

3.1.2. CLASSIFICAÇÃO E APLICAÇÕES

Os nanomateriais podem ser identificados conforme suas dimensões, sendo modulados em escalas de comprimento de zero até três dimensões (Figura 3.1):

- a) Dimensionalidade zero: agrupamentos de átomos ou filamentos;
- b) Unidimensional: multicamadas;
- c) Bidimensional: revestimentos ou camadas ultra-finas;
- d) Tridimensional: fases nanométricas.

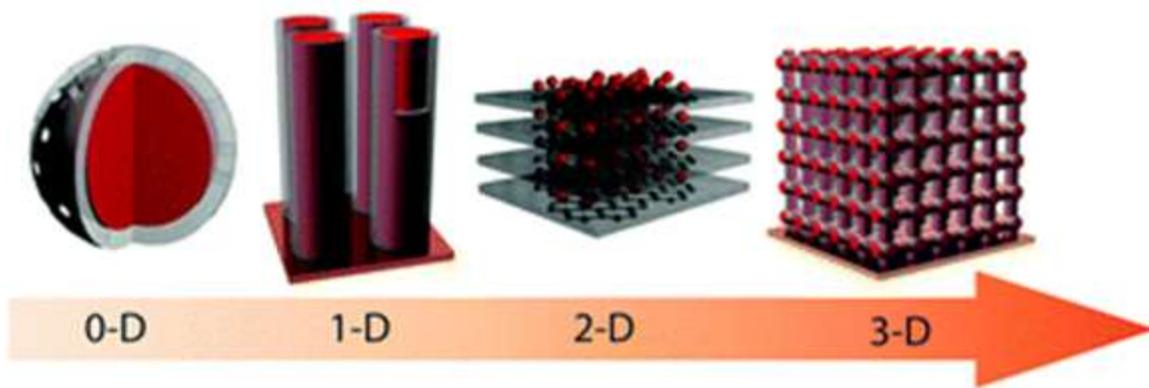


Figura 3.1: Materiais nanoestruturados classificados de acordo com a dimensão: dimensionalidade zero, unidimensional, bidimensional, tridimensional. (Fonte: <http://nextbigfuture.com/2010/11/heterogeneous-nanostructured-electrode.html>, acessado em novembro de 2012).

Todos os materiais nanométricos possuem domínios atômicos (grãos, camadas ou fases) espacialmente confinados e são menores do que 100nm em pelo menos uma dimensão [SIEGEL, 1994].

Os materiais nanoestruturados também podem ser divididos em três categorias:

- a) A primeira compreende materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios ou filmes finos. As nanopartículas podem ser divididas em orgânicas e inorgânicas. Na literatura, encontram-se facilmente muito mais trabalhos envolvendo nanopartículas inorgânicas do que orgânicas. As nanopartículas metálicas e óxidos são os principais representantes do grupo dos inorgânicos nanoestruturados. Os exemplos mais comuns de nanopartículas orgânicas são os componentes celulares e os vírus [HORN et al, 2001].
- b) A segunda categoria compreende materiais em que a estrutura é limitada por uma região superficial fina (nanométrica) do volume do material. Por exemplo, nanoclusters de grafite, recobertos com uma camada de partículas de cobalto [JIAO et al, 2000].
- c) A terceira categoria consiste de sólidos volumétricos com estrutura na escala de nanômetros. Algumas ligas metálicas destacam-se como exemplos deste tipo de material.

Os nanomateriais possuem aplicações nas indústrias automotiva e aeronáutica, eletrônica e comunicações, química, farmacêutica, medicina e ciência da vida, processos de fabricação, energia, aeroespacial, meio ambiente, segurança nacional [ROCO et al., 1999; TONIOLO, 2004; LIMA, 2007; DA DALT, 2008].

3.2. ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco é um semicondutor não estequiométrico do tipo n, devido à presença de defeitos nativos que podem ser gerados pela formação de vacâncias de oxigênios [SILVA, 2002]. Possui alta energia de ligação (60meV), “bandgap” de aproximadamente 3,37 eV, elevada atividade óptica e luminescente, coloração branca e se decompõem a pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070K [CAMPOS, 2006].

O ZnO pode cristalizar tanto na forma cúbica (zinc blende e rocksalt) quanto na forma hexagonal (wurtzita). Em temperatura ambiente apenas a fase termodinamicamente estável é a wurtzita [MORKOÇ, 2009]. A estrutura cristalina possui ligações covalentes e hibridização sp^3 . Cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido coordenado a quatro oxigênios vizinhos [KLINGSHIRN, 2007], como pode-se observar na Figura 3.2 [MARANA, 2010]. Os parâmetros de rede para este óxido são $a = b \approx 0,3249$ nm e $c \approx 0,5206$ nm.

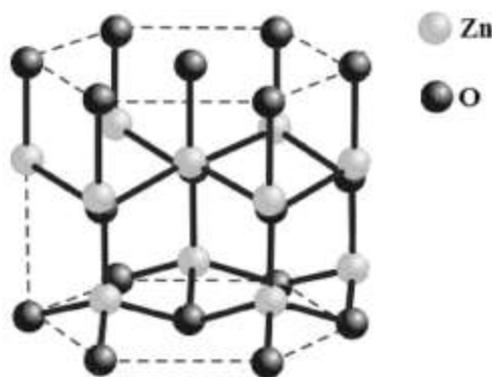


Figura 3.2: Estrutura cristalina do ZnO (wurtzita).

O ZnO apresenta boas propriedades elétricas, mecânicas, físicas e ópticas. Quando produzido na forma de nanopartículas pode apresentar algumas mudanças

em suas propriedades, tais como a área superficial, estrutura e composição [ZANATTA, 2009].

Além de ser considerado um excelente material para a área dos semicondutores, o óxido de zinco tem inúmeras aplicações. É utilizado em fotocatalise, células solares [SEKINE et al, 2009], sensores de gases [DJURISIC, 2006], sensores químicos [BARUWATI et al., 2006], sondas óticas, materiais piezoelétricos [YU e XU, 2008], laser de diodos, absorção de microondas [CAO et al., 2007], dispositivos cerâmicos [SINGHAL et al., 1997], indústria farmacêutica e de cosméticos [NOHYNEK et al, 2007], materiais bloqueadores de radiação UV, entre outros.

3.3. MÉTODOS DE SÍNTESE DE ÓXIDO DE ZINCO

O ZnO pode ser obtido através de diversas rotas processuais, dentre elas: sol-gel [KINGSLEY et al, 1988], método Pechini [PECHINI, 1967], precipitação [SOUSA, 2008], freeze-drying [COSTA, 1993] e síntese por combustão em solução (SCS) [SOUZA, 2008].

3.3.1. SOL-GEL

O método baseia-se na polimerização inorgânica, onde uma suspensão aquosa coloidal de óxidos e hidróxidos com partículas de 0,001 a 1 μ m (sol) é preparada por meio de precipitação controlada de sais e convertida para um estado semi-sólido rico em líquido (gel) [BRINKER, 1990]. Este gel é calcinado resultando em pós finos (5 a 100 μ m) e fluidos (partículas esféricas), com elevado grau de pureza e homogeneidade. Para tanto, é necessário controlar a pureza dos sais, a concentração das dispersões coloidais, a temperatura, pH e velocidade de precipitação. A desvantagem deste método está no custo elevado e na produção em pequena escala [KINGSLEY et al, 1988].

3.3.2. PECHINI

O método de Pechini [PECHINI, 1967] consiste na reação entre um precursor metálico solúvel em água - como alcóxidos, óxidos, óxidos hidratados, nitratos e carbonatos - com o ácido cítrico. O quelato resultante da reação é poliestereificado a

quente (80-110°C) como etileno ou polietileno glicol. O excesso de dissolvente é retirado do produto, restando uma resina sólida e transparente com os cátions metálicos. Essa resina é submetida a uma decomposição térmica, resultando em um pó fino, amorfo, homogêneo e puro [FUMO, 1997].

3.3.3. PRECIPITAÇÃO

O processo envolve a preparação de uma solução homogênea contendo os cátions de interesse e sua mistura com um agente precipitante. O resultado é um precipitado insolúvel, que é separado da solução por filtração. Esse precipitado pode ser o pó cerâmico ou um produto intermediário, que pode receber um tratamento térmico para ser convertido à forma final desejada [SOUSA, 2008].

Os pós obtidos com esta técnica apresentam um alto grau de homogeneidade química e estequiométrica, são finamente particulados, apresentam melhor sinterabilidade e reatividade, e maior grau de pureza. O processo exige controle do pH, da temperatura e da concentração dos reagentes [KINGSLEY et al, 1988].

3.3.4. FREEZE-DRYING

Nesta técnica, as soluções aquosas dos sais que contêm os íons desejados são congeladas através da sua pulverização em hexano ou nitrogênio líquido sob agitação. Após é realizado um resfriamento rápido em um banho de gelo seco e acetona até obter esferas com 0,1-0,5mm de diâmetro cristalizadas a partir de íons. Em seguida, por aquecimento moderado a vácuo, o gelo sublima, enquanto que as esferas contendo os sais cristalizados não fundem. O procedimento envolve a remoção do solvente pela sublimação a baixa pressão. Obtém-se um sal anidro que é calcinado dando origem a um pó cerâmico na forma de grânulos esféricos. O diâmetro das partículas dos pós assim preparados deve estar na ordem de nanômetros.

Esse método possibilita a obtenção de pós finamente particulados com alta pureza e homogeneidade química, para tanto é necessário ter cuidado com a concentração da solução, e durante o processamento, deve-se passar do estado líquido para o sólido o mais rápido possível a fim de minimizar qualquer variação na concentração do sal [COSTA, 1993].

3.4. SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

A síntese por combustão em solução (SCS) destaca-se por ser uma técnica de execução fácil e economicamente viável para a preparação de cerâmicas avançadas, catalisadores e nanomateriais. A Tabela 3.1 apresenta alguns materiais obtidos por SCS e suas aplicações.

Tabela 3. 2: Óxidos preparados por síntese de combustão em solução e suas aplicações (GARCIA, 2011; Adaptada de TONIOLO, 2004).

Material	Aplicação	Referências
Al_2O_3	Abrasivo	MIMANI, 2000
Al_2O_3	Suporte de catalisador	KIMINAMI <i>et al.</i> , 2000
Al_2O_3 - ZrO_2	Ferramenta de corte	BHADURI <i>et al.</i> , 1998
MAl_2O_4 (M=Mn e Zn)	Suporte de catalisador	MINAMI, 2001
MgAl_2O_4	Material estrutural	BHADURI <i>et al.</i> , 1998
M/ MgAl_2O_4 , M=Fe-Co/Ni	Catalisador	QUÉNARD <i>et al.</i> , 1997
$\text{Co}^{+2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Pigmento	MINAMI e GHOSH, 2000
$\text{Eu}^{+3}/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Fósforo vermelho	SHIKAO e WANG, 2001
$\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	Fósforo verde	RAVICHANDRAN, 1999
M/ Al_2O_3 , M=Pt, Pd, Ag e Au	Catalisador	BERA <i>et al.</i> , 1999
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Catalisador	GRECA <i>et al.</i> , 2001
CeO_2 - ZrO_2	Armazenagem de O_2	ARUNA e PATIL, 1998
M/ CeO_2 , M=Pt, Pd, Ag e Au	Catalisador	LAMAS <i>et al.</i> , 2001

$MFe_2O_4/BaFe_{12}O_{19}$	Óxido magnético	PATIL e MINAMI, 2000
$BaTiO_3$	Material dielétrico	ANURADHA, 2001
$Pb(Zr,Ti)O_3$	Material piezoelétrico	SCHAFFER <i>et al.</i> , 1997
ZnO	Varistor	SOUZA <i>et al.</i> , 1999
ZrW_2O_8	Expansão térmica negativa	KAMESWARI <i>et al.</i> , 2000
Eu^{+3}/Y_2O_3	Fósforo vermelho	FAGHERAZZI <i>et al.</i> , 2000
$LiMn_2O_4$	Bateria de lítio	HYU-BUM <i>et al.</i> , 2001
$In_xGa_{1-x}O_3$	Revestimento para sensores	GARCIA <i>et al.</i> , 2001

A reação de combustão permite a obtenção de pós finos e homogêneos, com a composição e estrutura cristalina desejada. É um método de simples implementação, prático e de menor custo – principalmente pela redução de etapas de processamento, utilização de precursores comercialmente difundidos e flexibilidade quanto a pureza dos reagentes.

Energeticamente, é um método autossustentável. Após o início da reação atinge altas temperaturas, que garantem a cristalização e formação de óxidos em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que evita a aglomeração das partículas que se formam [SOUSA, 2008].

Tem-se observado 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 [McKITTRICK *et al.*, 1999].

A base da síntese por combustão em solução (SCS) procede dos conceitos termodinâmicos utilizados no campo de explosivos e propelentes [JAIN, 1987]. As formulações são definidas a partir da composição estequiométrica da mistura redox,

calculada através do balanço de valências das espécies presentes nos reagentes redutores e oxidantes da mistura. A composição estequiométrica corresponde à reação de máxima energia liberada. As valências consideradas são aquelas apresentadas pelos elementos dos produtos usuais da reação de combustão, que são o CO₂, H₂O e N₂. [SOUZA, 2008]. A Tabela 3.2 mostra a relação entre os elementos químicos, sua valência e função na reação (redutor ou oxidante).

Tabela 3.2: Relação entre os elementos químicos, sua valência e função na reação (redutor ou oxidante).

Elemento químico	Valência	Função
Carbono	+4	Redutor
Hidrogênio	+1	Redutor
Oxigênio	-2	Oxidante
Nitrogênio	0	-
Zinco	+2	Redutor

Jain *et al* (1981) observaram que quando estas valências estão balanceadas, pode-se obter a composição estequiométrica prevista pelo cálculo termodinâmico de calor de formação e da energia de ligação dos produtos e reagentes.

3.4.1. PRECURSORES QUÍMICOS UTILIZADOS NA SÍNTESE POR COMBUSTÃO

A síntese por combustão em solução utiliza sais como reagentes oxidantes (nitratos, sulfatos e carbonatos metálicos) e redutores (combustíveis, como ureia, glicina, ácido cítrico, ou outros carboidratos solúveis em água) [TONIOLO, 2009].

3.4.1.1. COMBUSTÍVEL

A escolha do combustível é extremamente importante na síntese por combustão, uma vez que o combustível deve reagir de forma não violenta, produzir a menor quantidade de gases tóxicos possível durante a reação e agir como um agente complexante, tendo uma boa homogeneização com os íons do metal [CONCEIÇÃO, 2008].

Estudos apontam que a reação de combustão utilizando ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) é menos rigorosa que as reações utilizando outros combustíveis (glicina, alanina, carbohidrazina e ácido cítrico), com maior formação de gases, o que favorece a obtenção de materiais de alta cristalinidade em escala nanométrica [HWANG et al., 2004].

Segundo SEGADÃES *et al.* (1998), a influência do propelente na síntese de materiais cerâmicos está relacionada com a temperatura de combustão, que é influenciada pela valência do propelente. A ureia (valência +6), com menores temperaturas de reação, é mais viável para a preparação de materiais cerâmicos, em relação a outros combustíveis, tais como a glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, valência +9), carbohidrazina, ácido oxálico e outros, permitindo a obtenção de pós menos aglomerados e com menor tamanho de partícula.

Outra vantagem da utilização da ureia é que ela pode ser considerada mais viável economicamente e comercialmente, pois os demais combustíveis precisam ser sintetizados [SEKAR *et al.*, 1992].

3.4.1.2. OXIDANTE

Os nitratos metálicos são os sais mais utilizados por que além de disponibilizarem o íon metálico, apresentam grande solubilidade em água e necessitam de baixas temperaturas para serem fundidos, garantindo uma excelente homogeneização da solução [FUMO et al,1996; CIVERA et al,2003].

O precursor químico responsável pela síntese de combustão de óxido de zinco é o nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), o qual contém o íon de zinco e os grupos NO_3 que atuam como agentes oxidantes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho utilizou-se a síntese por combustão em solução para obtenção do ZnO. As soluções precursoras foram preparadas utilizando nitrato de zinco hexahidratado e ureia.

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental adotado para o desenvolvimento do mesmo.

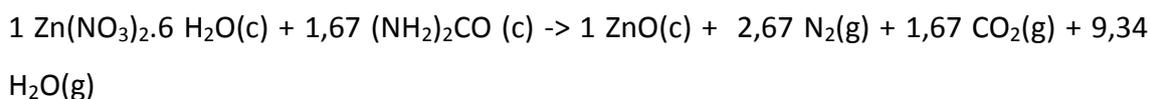


Figura 4. 2: Fluxograma do procedimento experimental da síntese de ZnO.

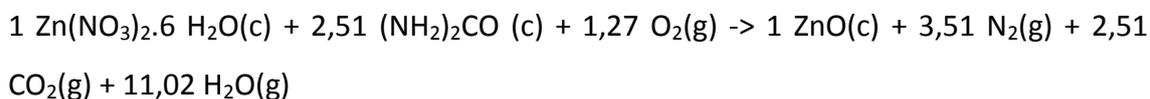
4.1. CÁLCULO TERMODINÂMICO DA SCS DO ÓXIDO DE ZINCO

A síntese de ZnO por combustão em solução utilizou como oxidante nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e ureia ($CO(NH_2)_2$) como combustível. As proporções combustível/oxidante foram definidas a partir do modelamento termodinâmico. A combustão envolvendo quantidades estequiométricas de nitrato de zinco e ureia demanda $1(-10) + n(+6) = 0 \rightarrow n = 1,67$. Logo a reação estequiométrica entre os precursores demanda 1,67 mols de ureia para um mol nitrato de zinco.

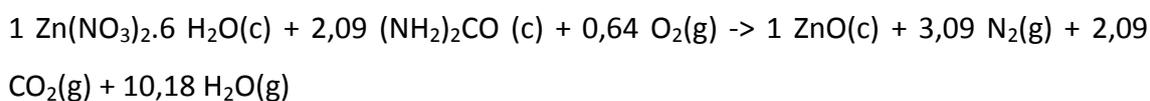
- Composição Estequiométrica (n=1,67; combustível/oxidante=0,84):



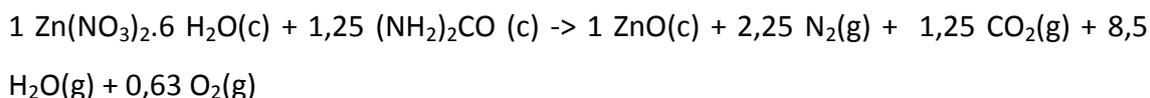
- Composição rica em combustível (n=2,51; combustível/oxidante=1,26; + 50%):



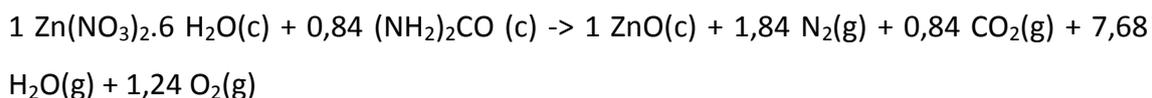
- Composição rica em combustível (n=2,09; combustível/oxidante=1,04; + 25%):



- Composição deficiente em combustível (n=1,25; combustível/oxidante=0,63; - 25%):



- Composição deficiente em combustível (n=0,84; combustível/oxidante=0,42; - 50%):



A partir da equação estequiométrica calculada, soluções precursoras foram preparadas com diferentes quantidades molares de combustível para o combustível ureia. A quantidade de combustível utilizado nas reações estudadas e sua respectiva razão molar combustível/oxidante são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Quantidade de combustível utilizada nas reações e respectiva razão molar combustível/oxidante.

Quantidade combustível (%)	Razão molar combustível/oxidante
+ 50	1,26
+ 25	1,04
Estequiométrica	0,84
- 25	0,63
- 50	0,42

4.2. MATERIAIS

As soluções precursoras foram preparadas utilizando nitrato de zinco hexahidratado e ureia. Características dos reagentes utilizados na reação de síntese de ZnO por combustão em solução estão listadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Características dos reagentes envolvidos na síntese de ZnO por combustão em solução.

Reagente Químico	Fórmula	Função reacional
Nitrato de zinco hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Oxidante
Ureia	$(NH_2)_2CO$	Combustível

4.3. MÉTODOS

4.3.1. Síntese de ZnO por combustão em solução

As soluções de nitrato de zinco hexa-hidratado e ureia foram preparadas obedecendo às proporções definidas a partir do modelamento termodinâmico. Adicionou-se água deionizada para dissolução do nitrato metálico (aproximadamente 10 mL). A solução foi aquecida até 60°C em um recipiente de papel alumínio, sobre uma chapa elétrica sob agitação constante. Após 10 minutos foi adicionado o

combustível. Para garantir a homogeneização da solução, manteve-se a agitação por mais 10 minutos.

Para a realização das reações de combustão, elevou-se a temperatura de operação da chapa elétrica para 500°C. Devido à emissão de gases o procedimento foi executado em uma capela. As temperaturas de chama no momento da combustão foram medidas diretamente através de um termopar tipo K ajustável.

Os produtos da reação de síntese foram calcinados em forno elétrico tipo mufla (marca SANCHIS) na temperatura de 600°C, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min e tempo de patamar de 3 horas. Após a calcinação foram cominuídos durante 5 minutos, com pistilo e almofariz e peneirados através da malha 325 (abertura de 44µm).

4.3.2. Caracterização dos pós obtidos

Os pós obtidos foram caracterizados através das seguintes técnicas: área superficial (BET), análise termogravimétrica e termodiferencial (ATG e ATD), fases e tamanho de cristalito (difração de Raios X), análise granulométrica e morfologia (MEV).

4.3.2.1. Área superficial

A área superficial dos pós obtidos foi determinada pelo modelo proposto por BRANAUER, EMMETT e TELLER a partir de isotermas de adsorção [BRANAUER S., EMMETT P.H., TELLER E., 1938], utilizando o equipamento Autosorb Quantachrome (modelo NOVA 1000). As isotermas de adsorção são calculadas a partir de informações referentes à adsorção do gás nitrogênio (N₂) na superfície do material analisado. O equipamento calcula a área superficial total da amostra através do volume de nitrogênio adsorvido em função da pressão relativa (P/P_0). Para obter a área superficial específica, a área superficial medida é dividida pelo peso total da amostra analisada [WEBB e ORR, 1997].

4.3.2.2. Análise termogravimétrica e termodiferencial

A análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) dos produtos da reação de síntese foram realizadas com um analisador térmico METTLER (modelo TGA SDTA 851E) a uma taxa de aquecimento de 20°C/min e uma vazão de 40L/min de oxigênio.

4.3.2.3. Fases e tamanho de cristalito

As fases cristalográficas e os tamanhos de cristalitos dos pós obtidos na síntese foram determinados por difração de raios X. As análises foram realizadas utilizando o difratômetro de raios X PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite, radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406$) e ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA. Os parâmetros selecionados para as análises de fases foram $\Delta 2\theta = 5^\circ - 75^\circ$, passo = 0,05, tempo por passo = 1s e fendas 1/4. Para a determinação dos tamanhos de cristalitos os parâmetros foram $\Delta 2\theta = 41,5^\circ - 51,5^\circ$, passo = 0,02, tempo por passo = 4s e fendas 1/4. O cálculo do tamanho de cristalito foi realizado com o auxílio do software WinFitt® (versão 1.2).

4.3.2.4. Análise Granulométrica

A distribuição do tamanho de partícula das amostras foi determinada com um granulômetro por difração a laser da marca CILAS (modelo 1180). A faixa de detecção do equipamento situa-se entre 40nm e 1 mm. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico e submetidas à agitação por ultrassom durante 60 segundos para desaglomeração.

4.3.2.5. Morfologia

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado para analisar a morfologia dos produtos da reação por combustão em solução foi um microscópio da marca JEOL, modelo JSM 6060. As amostras foram fixadas em um porta-amostras com cola adesiva e revestidas com ouro (*sputtering*) para assegurar uma boa condutividade elétrica do material e proporcionar melhores imagens da superfície dos pós.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Fases e tamanho de cristalito

A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de raios X dos produtos de reação de ZnO por combustão em solução após tratamento térmico a 600°C. Para todas as amostras, foram observados os picos característicos do óxido de zinco para valores de 2θ 31,78°, 34,43° e 36,26°, reconhecidos por apresentarem índices de Miller (100), (002) e (101), respectivamente [SAWADA *et al.*, 1996].

Todas as amostras mostraram suficiente grau de cristalinidade. No entanto, os pós de ZnO obtidos com deficiência em combustível apresentaram picos nos padrões de difração de raios X mais intensos, o que sugere uma maior cristalinidade.

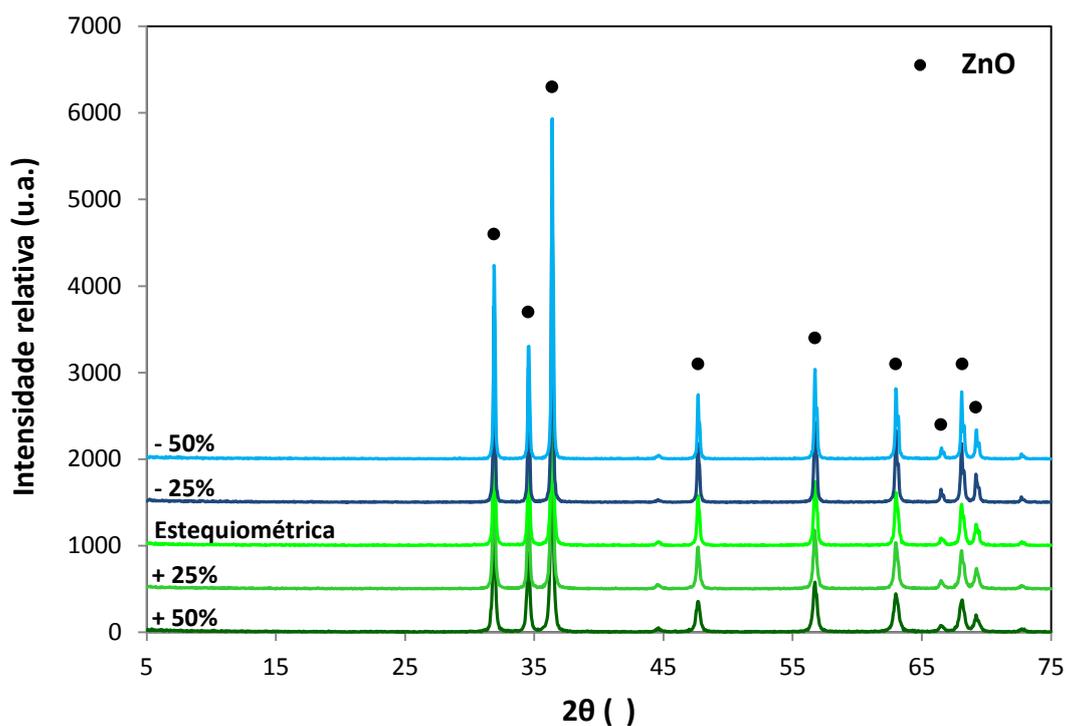


Figura 5.1: Difratogramas de raios X dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes na reação.

A Tabela 5.1 apresenta o tamanho de cristalito dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da quantidade de combustível.

Tabela 5.1: Tamanho de cristalito dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da quantidade de combustível.

Proporção em relação ao estequiométrico (%)	Tamanho de cristalito (nm)	Temperatura de chama (°C)
+ 50%	27,9	382
+ 25%	43,9	379
Estequiométrica	60,5	406
- 25%	87,4	425
- 50%	99,2	396

Observou-se que o tamanho de cristalito dos pós obtidos aumentou à medida que a reação diminuiu a quantidade de combustível.

Os resultados obtidos para o tamanho de cristalito dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da quantidade de combustível discordam em parte dos resultados encontrados na literatura (TONIOLO, 2004; TONIOLO, 2009; DA DALT, 2008). Segundo Toniolo (2004), deve-se observar o crescimento dos cristais em função do aumento da razão combustível/oxidante, atribuído diretamente ao aumento da temperatura de chama no momento da combustão.

5.2. Área superficial

A Tabela 5.2 apresenta a variação da área superficial dos produtos da síntese de ZnO por SCS em função da quantidade de combustível (%) envolvida na reação de combustão.

Tabela 5.2: Área superficial das partículas dos pós sintetizados via SCS em função da quantidade de combustível.

Proporção em relação ao estequiométrico (%)	Área superficial (m ² /g)
+50%	9,542
+25%	8,082
Estequiométrica	4,828
-25%	4,530
-50%	4,054

Observou-se que a área superficial de ZnO aumenta em função do aumento de combustível. Segundo Toniolo (2009) as características dos particulados são governadas diretamente pela produção de gases e temperatura da chama, sendo que um aumento na razão combustível/oxidante geralmente leva ao aumento da temperatura máxima e da quantidade de gás gerada.

5.3. Análise termogravimétrica e termodiferencial

A Figura 5.2 e a Figura 5.3 apresentam as curvas de ATG e ATD dos pós de ZnO obtidos por combustão em solução em função da quantidade de combustível envolvida na reação de combustão.

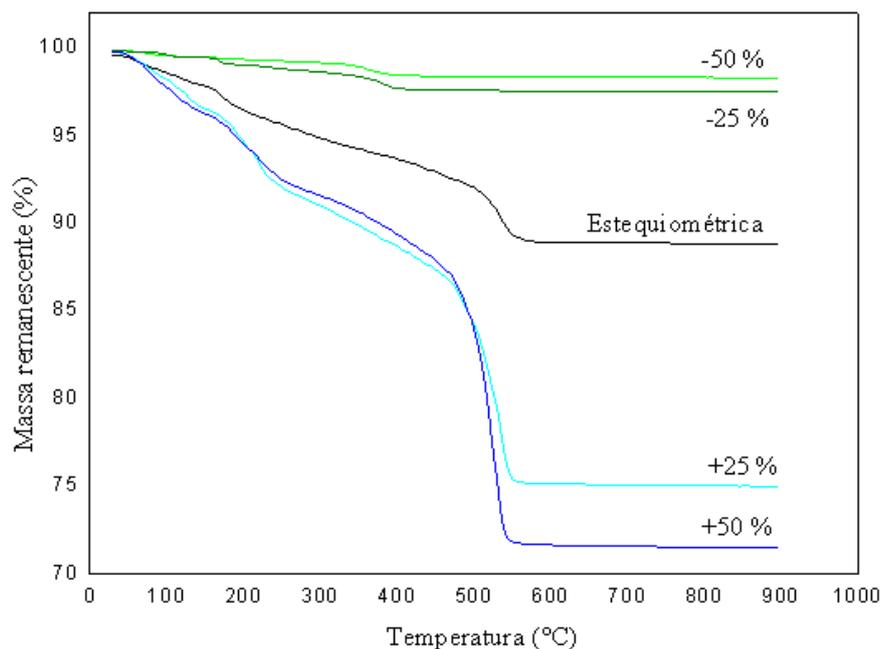


Figura 5.2: ATG dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes.

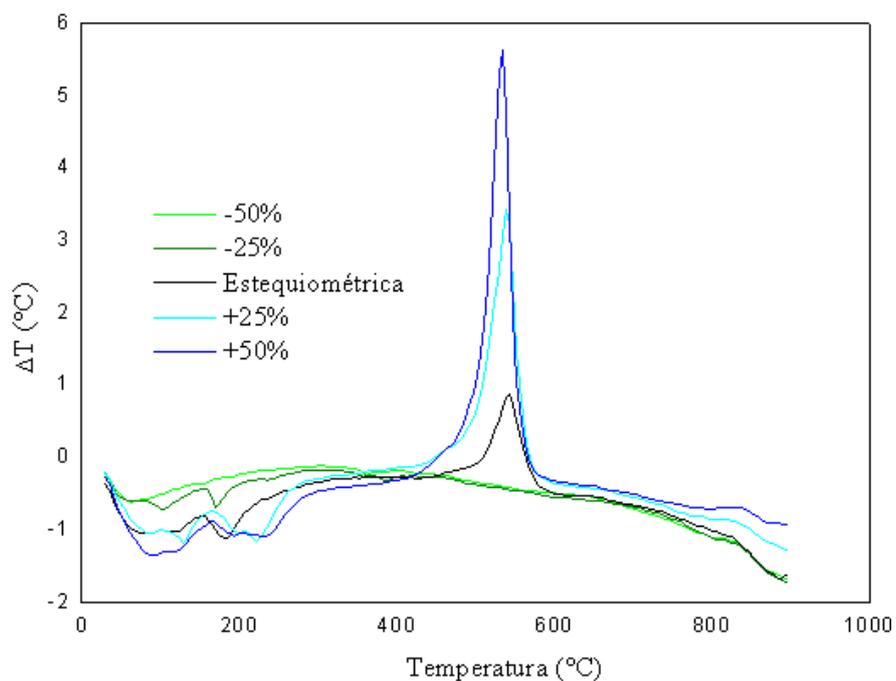


Figura 5.3: ATD dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes.

A perda de massa em função da temperatura (Figura 5.2) foi de aproximadamente 10%, 25% e 28% para as formulações estequiométrica, 25% e 50%

de excesso de combustível respectivamente. As amostras deficientes em combustível apresentaram perda de massa inferior a 2,5%.

A diminuição de massa das formulações estequiométrica e com excesso de combustível, ocorreu na faixa de temperatura entre 50°C e 580°C, possivelmente, referente à queima de material orgânico do resíduo de combustão. Essa suposição baseia-se nos resultados observados para as curvas de ATD (Figura 5.3), em que se verifica a presença de um pico exotérmico na mesma faixa de temperatura das curvas de ATG.

5.4. Análise Granulométrica

A Tabela 5.3 e a Figura 5.4 apresentam a variação do diâmetro médio de partículas ou aglomerados em função da quantidade de combustível.

Tabela 5.3: Diâmetro médio das partículas dos pós sintetizados via SCS em função da quantidade de combustível.

Proporção em relação ao estequiométrico (%)	Diâmetro médio (μm)
+50%	22,79
+25%	16,97
Estequiométrica	21,46
-25%	15,04
-50%	13,59

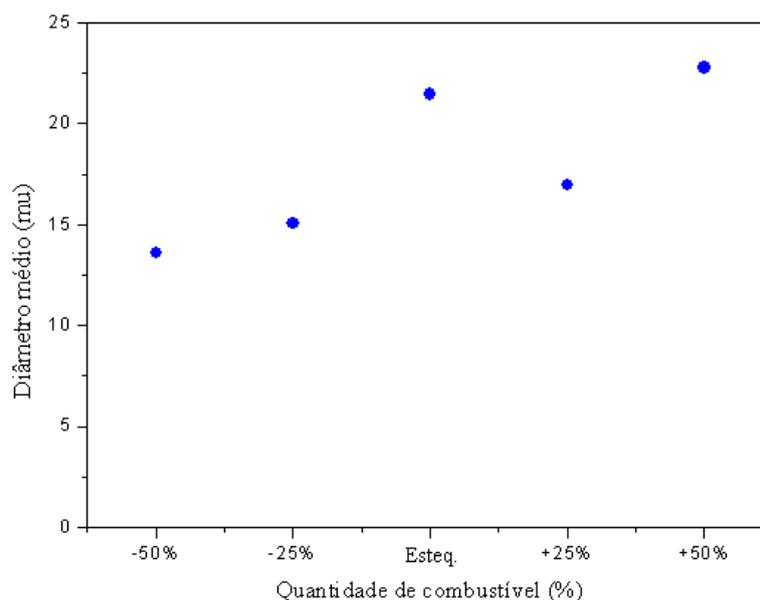


Figura 5.4: Diâmetro médio das partículas dos pós sintetizados via SCS em função da quantidade de combustível.

A partir da Tabela 5.3 e da Figura 5.4, pode se concluir que não houve variação tão significativa no diâmetro médio das partículas para os produtos da síntese via SCS. Embora o tipo e o tempo de moagem dos pós tenha sido padronizado, realizado em almofariz com auxílio de pistilo durante 5 minutos, não é possível afirmar que há total reprodutibilidade no processo.

5.5. Morfologia

As micrografias de MEV para as formulações 50% e 25% de excesso de combustível, estequiométrica, 25% e 50% deficiente em combustível podem ser observadas nas Figuras 5.5 a 5.9, respectivamente.

Os pós obtidos são constituídos por partículas finas, que possuem grande área superficial e geralmente aglomeram em partículas maiores, a fim de minimizar a superfície total ou a energia interfacial do sistema [ELDESTEIN e CAMARATA, 1996]. A formação de partículas secundárias (agregados) pode ser observada em todas as formulações (Figuras 5.5 a 5.9).

Para as formulações com excesso de combustível (Figuras 5.5 e 5.6), notam-se partículas no formato de placas, formando uma espécie de conjunto de “flores”.

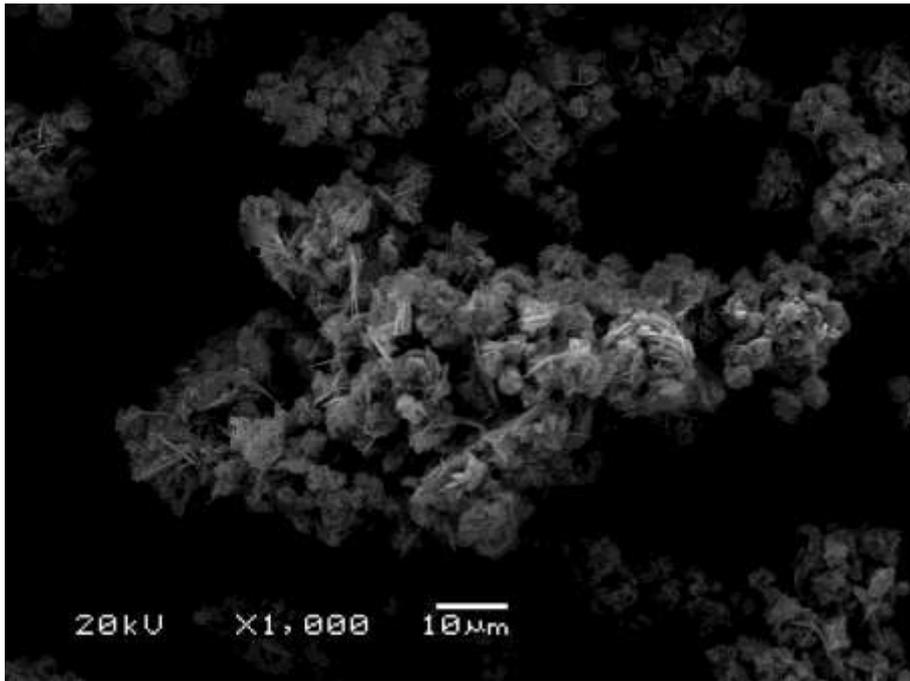


Figura 5.5: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com 50% de excesso de combustível.

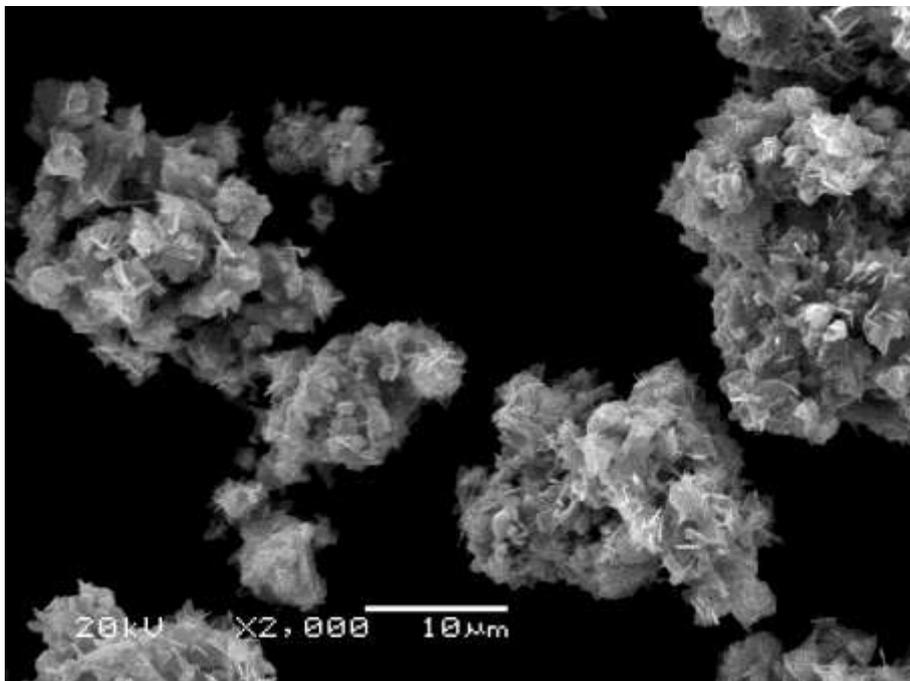


Figura 5.6: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com 25% de excesso de combustível.

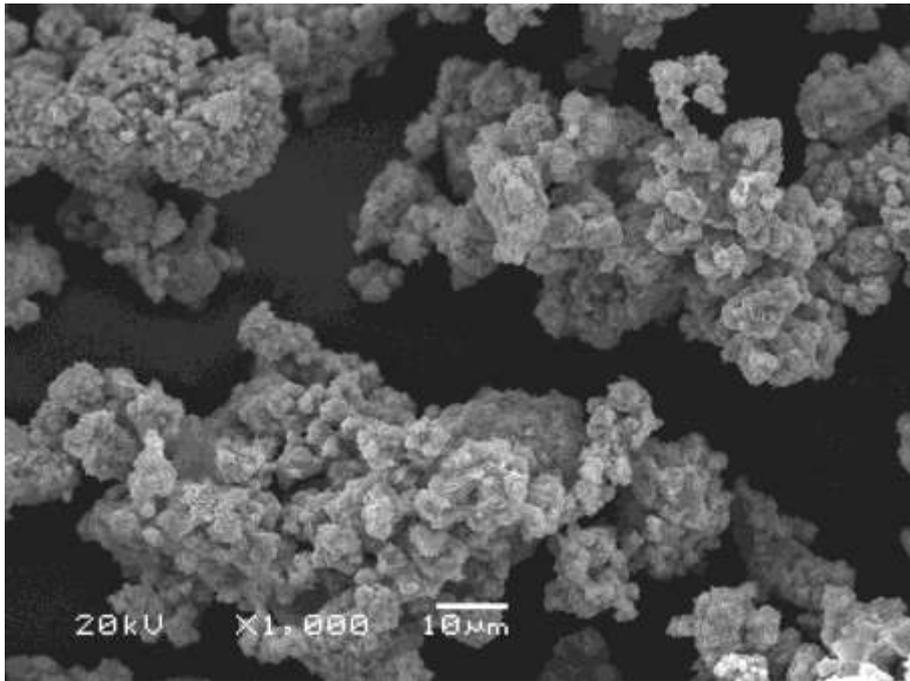


Figura 5.7: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação estequiométrica .

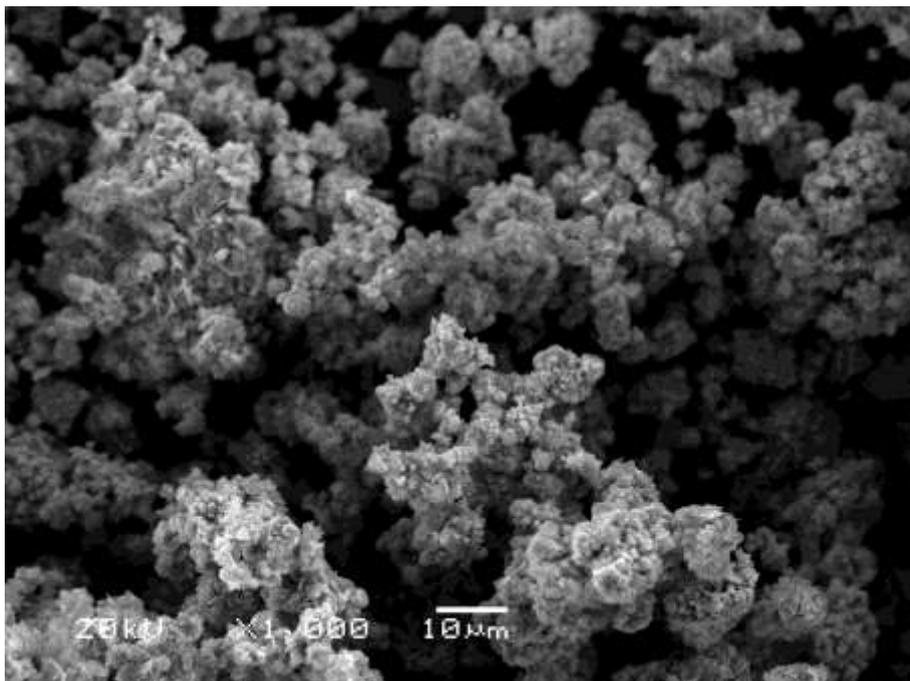


Figura 5.8: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com deficiência de 25% de combustível.

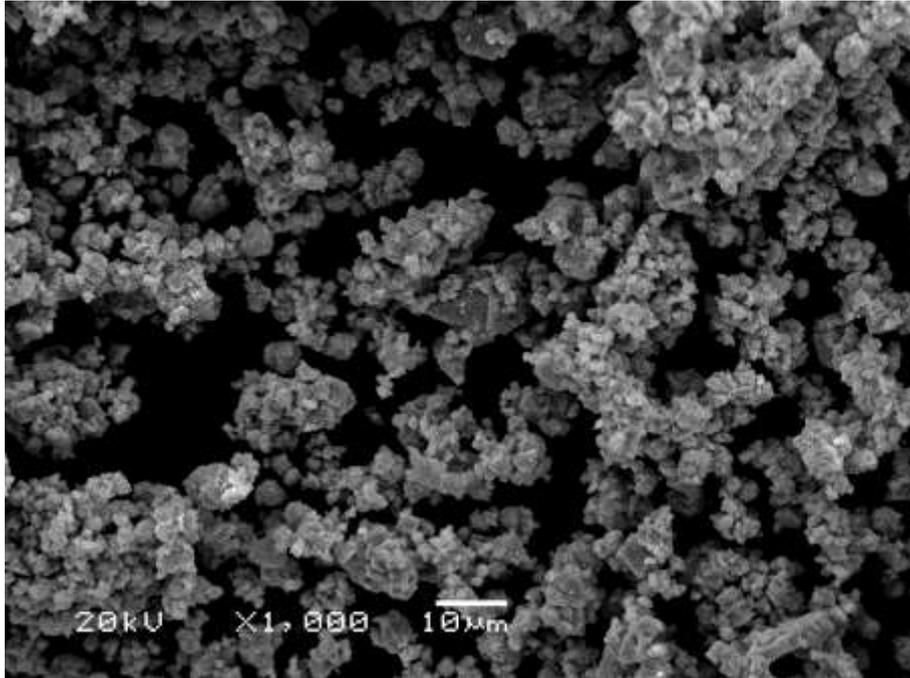


Figura 5.9: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com deficiência de 50% de combustível.

As micrografias com maior magnificação (aumento de 10000X) para as formulações 50% e 25% de excesso de combustível, estequiométrica, 25% e 50% deficiente em combustível podem ser observadas nas Figuras 5.10 a 5.14.

Nas formulações com 50% de excesso de combustível (Figura 5.10) e estequiométrica (Figura 5.12) observam-se partículas no formato de placas finas com larga distribuição de tamanhos.

Para as formulações com 25% de excesso de combustível (Figura 5.11) e com deficiência de 50% de combustível (Figura 5.14), nota-se a presença de aglomerados irregulares.

Observa-se na Figura 5.13, pó obtido na reação com 25% de deficiência em combustível, partículas no formato de placas e aglomerados irregulares.

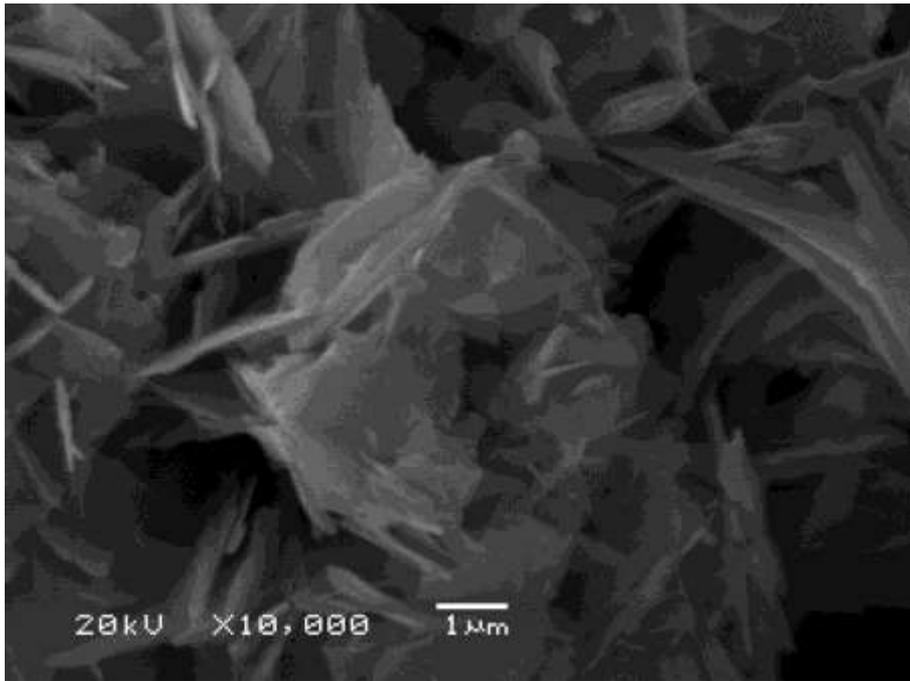


Figura 5.10: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com 50% de excesso de combustível.

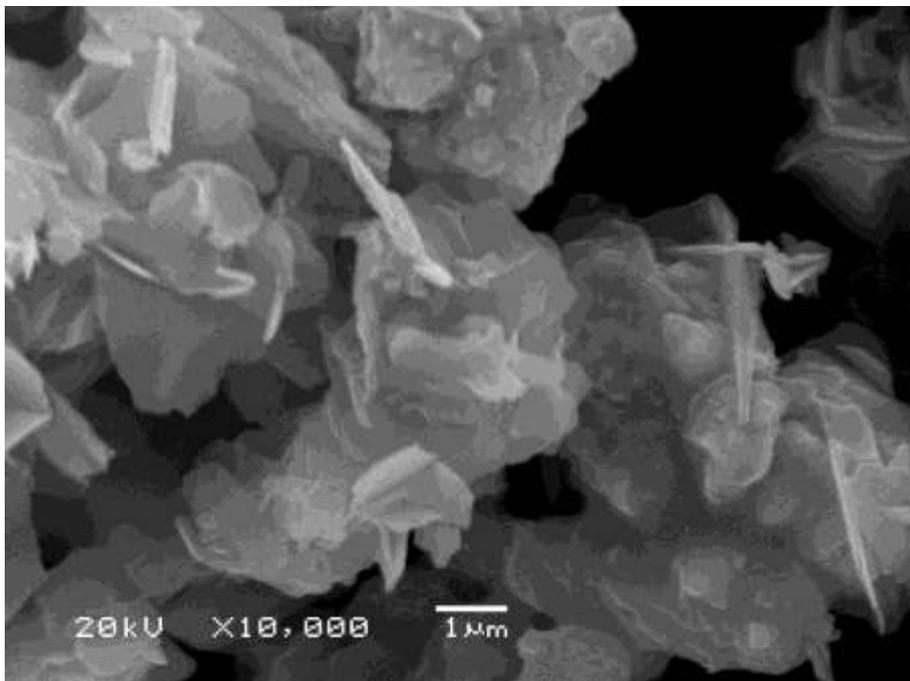


Figura 5.11: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com 25% de excesso de combustível.

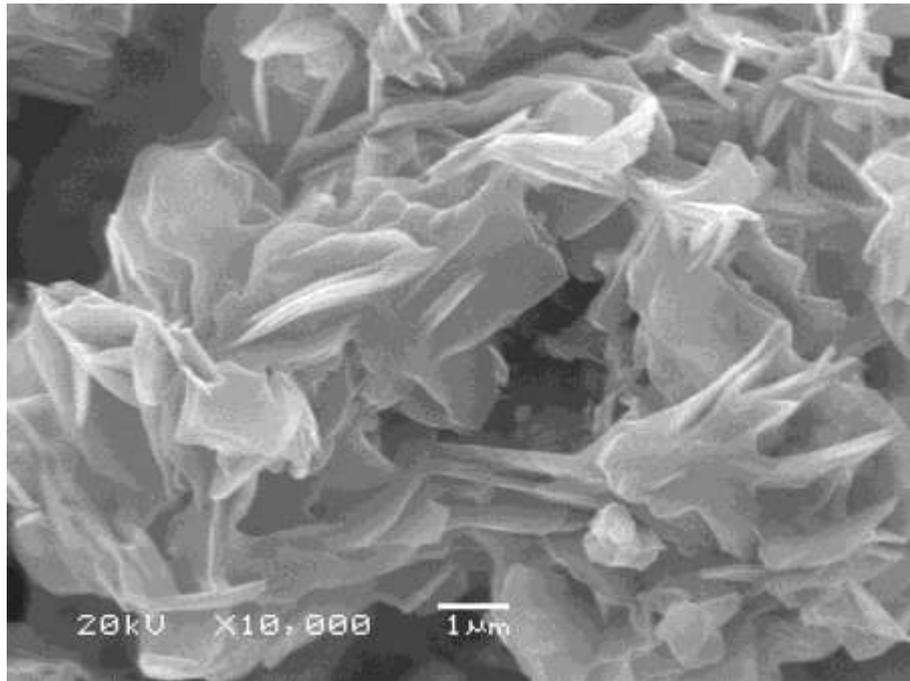


Figura 5.12: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação estequiométrica.

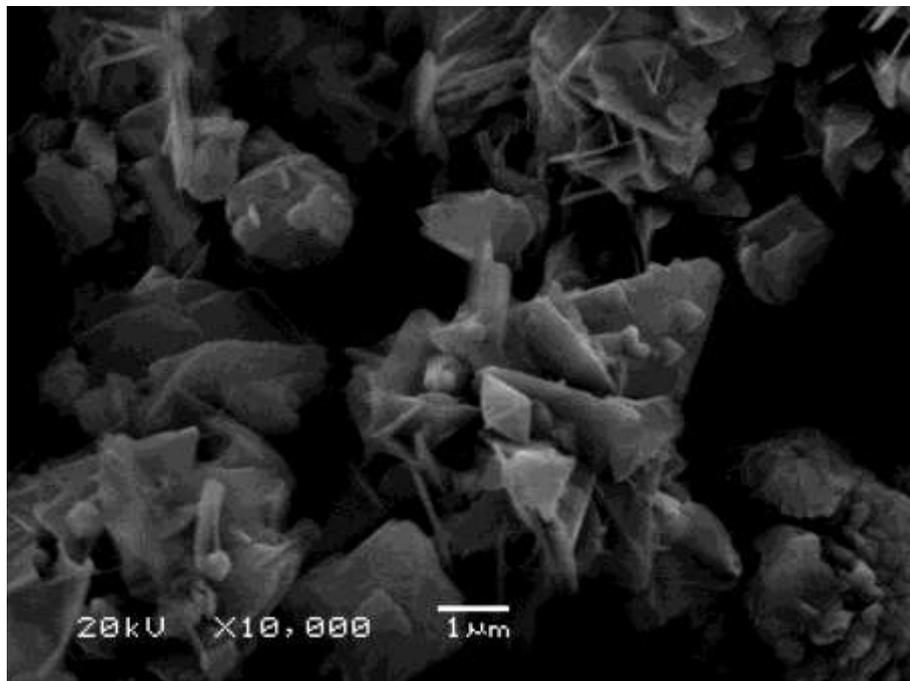


Figura 5.13: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com deficiência de 25% de combustível.

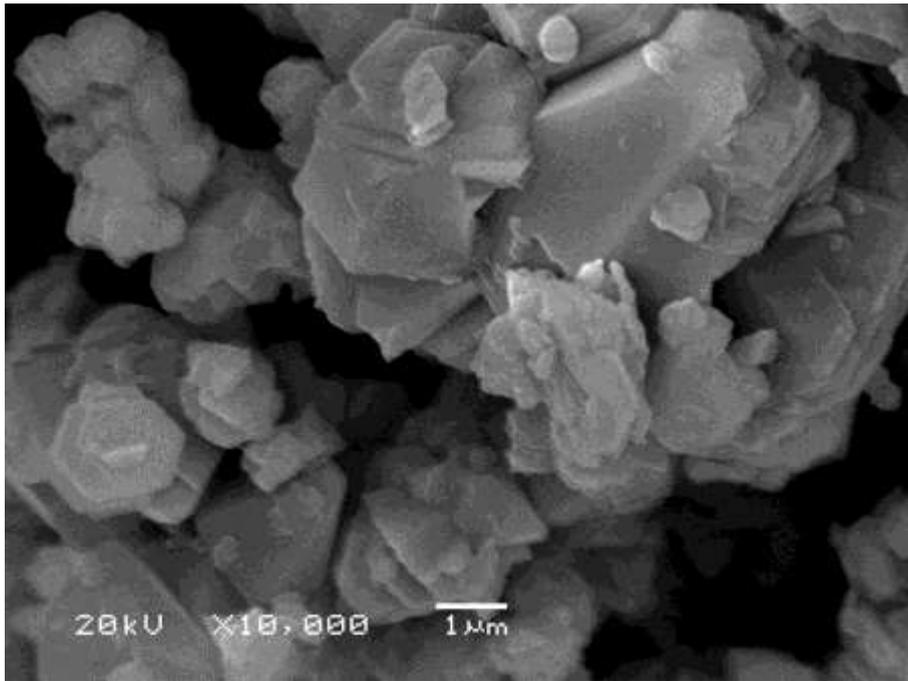


Figura 5.14: Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com deficiência de 50% de combustível.

6. CONCLUSÕES

- Foi possível obter óxido de zinco nanoestruturado pelo método de combustão em solução utilizando como combustível ureia e como oxidante nitrato de zinco para as formulações estudadas.
- A cristalinidade dos pós obtidos variou em função da proporção combustível/oxidante;
- Foram observados picos nos padrões de difração de raios X mais intensos para as formulações deficientes em combustível;
- A análise térmica dos produtos obtidos indicou uma perda de massa em função da estequiometria dos reagentes na reação, sendo significativamente maior para as formulações com excesso de combustível. Observou-se maior perda na temperatura de aproximadamente 580°C, possivelmente associada à queima de material orgânico remanescente;
- A razão combustível/oxidante tem forte influência nas características microestruturais dos produtos de síntese obtidos.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a síntese de óxido de zinco por combustão em solução utilizando outras razões combustível/oxidante;
- Determinar o tamanho de cristalito das amostras obtidas utilizando microscopia eletrônica de transmissão;
- Estudar a influência da razão combustível/oxidante e do tratamento térmico na atividade fotocatalítica dos produtos da reação de síntese.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ALBERTSSON, J.; ABRAHAMS, S. C.; KVICK, A. **Acta Crystallogr. Sec. B: Structural Science**, v. 45, n. 34, 1989.

AUER, G.; GRIEBLER, W.D.; JAHN, B. **Industrial Inorganic Pigments**, 3rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.

BRANAUER, S., EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemical Society**, v.60, p. 309-319, 1938.

BRINKER, C.J.; SCHERES, G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego, Academic Press, Inc, 1990.

CAMPOS, L.C., **Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor**, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

CAO, G. Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications, Imperial College Press, 2004.

CIVERA, A.; PAVESE, M.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. Combustion Synthesis of Perovskite-Type Catalysts for Natural Gas Combustion, *Catalysis Today* 83, p.199-211, 2003.

CONCEIÇÃO, L. Catodos a base de manganita de lantânio dopada com estrôncio para célula a combustível de óxido sólido: avaliação de metodologias de síntese e caracterização, 2008.

COSTA, B.J. Processamento químico de pós cerâmicos para a produção de cerâmicas avançadas. Curitiba: Instituto de Tecnologia do Paraná – Tecpar, 1993.

COUTO, G.G. Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2006.

DA DALT, S. **Síntese por combustão em solução de $MgFe_2O_4$ nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e magnética**. Porto Alegre: UFRGS, 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) –

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2008.

DJURISIC, A.B.; LEUNG, Y.H. Optical properties of ZnO nanostructures, *Small* 2, 944–961, 2006.

FREDERICKSON, C.J.; KOH, J.Y.; BUSH, A.I. **The neurobiology of zinc in health and disease**, *Nat. Rev. Neurosci.* 6, 449–462, 2005.

FUMO, D.A. Cimentos em betões refratários LCC e ULCC: síntese, mecanismo de hidratação e interação com os microenchedores. Dissertação (Doutorado em Ciências e Engenharia Cerâmica) – Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 1997.

FUMO, D.A.; MORELLI, M.R.; SEGADÃES, A.M. Combustion synthesis of calcium aluminates. *Materials Research Bulletin*, v.31, n.10, p.1243-1255, 1996.

GARCIA, A.P. Síntese de óxido de zinco nanoestruturado por combustão em solução e caracterização de propriedades microestruturais e atividade fotocatalítica, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2011.

HABASHI, F. **Zinc-the metal from the East**, *CIM Bull*, 71–76, 2001.

HWANG, C.-C.; TSAI, J.-S.; HUANG, T.-H.; PENG, C.-H.; CHEN, S.-Y. Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder – influence of oxygen balance value. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, pp. 382-389, 2005.

HORN, D.; RIEGER, J. *Angew. Chem.* 40, p.4330, 2001.

JAIN, S. R.; **Energetics of Propellants, Fuels and Explosives**; Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 12, 188-195, 1987.

JIAO, J.; SERAPHIN, S. Single-Walled Tubes and Encapsulated Nanoparticles: Comparison of Structural Properties of Carbon nanoclusters Prepared by Three Different Methods, *J.Phys.Chem. Solids* 61, p.1055-1067, 2000.

KINGSLEY, J.J., PATIL, K.C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials. *Materials Letters*, v.6, n.11/12, p.427,432, 1988.

KLINGSHIRN, C. ZnO: From basics towards applications. **Phys. Stat. Sol. (b)**, v. 244, n. 9, p. 3027-3073, 2007.

LIMA, A. N. C. Obtenção e caracterização de espinélio MgAl₂O₄ nanocristalino através de síntese por combustão em solução. Porto Alegre: UFRGS, 2007. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

MARANA, N.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. de. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Química. Nova**, São Paulo, v. 33, n. 4, 2010.

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.

MORKOÇ, H., ÖZGUR, Ü. Zinc oxide: Fundamentals materials and device technology. Weinheim: WILEY-VHC, 2009.

NIEUWENHUIZEN, P.J. **Zinc accelerator complexes: versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization**, *Appl. Catal., A* 207 55–68, 2001.

NOHYNEK, G.J.; LADEMANN, J.; RIBAUD, C.; ROBERTS, M.S. Nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety, *Crit. Rev. Toxicol.* 37, 251–277, 2007.

NUNES, M. S. **Obtenção de ZnO nanoestruturado e caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica**. Porto Alegre: UFRGS, 2010. 55 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2010.

PARK, J. H.; LEE, C. B.; KIM, I. S.; JANG, S. J.; TEAK LEE, B. T. Effects of growth variables on the properties of single crystalline ZnO thin film grown by inductively coupled plasma metal organic chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 517, p.4432–4435, 2009.

PECHINI, M.P.; Method of preparing lead and alkaline: earth, titanates and niobates and coating. Method using the same for a capacitor. U.S. Patent no.3330697, 11 July 1967.

ROCO, M. C.; WILLIAMS, R. S.; ALIVISATOS, P. Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report, WTEC, 1999.

SAWADA, H., WANG, R., SLEIGHT, A.W., *J. Solid State Chem.*, **122**, 148, (1996).

SEKINE, N; CHOU, C.H.; KWAN, W.L.; YANG, Y. ZnO nano-ridge structure and its application in inverted polymer solar cell, *Organic Electronics*, 2009.

SEGADÃES, A.M.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.G.A. Combustion synthesis of aluminum titanate. *Journal of European Ceramic Society*, v.18, n.7, p.771-781, 1998.

SEKAR, M.M.A.; PATIL, K.C. Combustion synthesis properties of fine particles dielectric oxides materials. *Journal of Materials Chemistry*, v.2, n.7, p.739-743, 1992.

SIEGEL, R. W. Nanostructured materials mind over matter. **Nanostructured Materials**, v. 4, n. 1, p. 121-138, 1994.

SILVA, R.F., Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização. Tese de doutorado em química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, São Paulo, 2002.

SOUZA, V. C. **Varistores de ZnO obtidos por reação de combustão**. São Paulo: Blucher Acadêmico, 2008. 177 p.

SOUSA, V.C.; Segadães, A.M.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. **Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics**, *International Journal of Inorganic Materials* 1, 235 –241, 1999.

TONIOLO, J.C. Síntese de pós de alumina nanocristalina por combustão em solução. Porto Alegre: UFRGS, 2004. 61f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2004.

TONIOLO, J.C. **Influência da razão combustível – oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução**. Porto Alegre: UFRGS, 2009.137f. Tese (Tese em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em

Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2009.

WANG, Y.; HERRON, N. Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles, *Journal of Physics Chemistry*, n. 91, n. 19, 5005-5008, 1987.

WANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, R.Q. Growth of nanowires. **Materials Science and Engineering**, 60, p.1-51, 2008.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Micrometrics instrument Corp, Norcross, 1997.

ZANATTA, C.S., *Preparação e Caracterização de Óxido de Zinco Nanoestruturado*, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA, 2009.