

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM

Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação – PROPESP

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM

CARLA DE ALBUQUERQUE DIAS

**ÓXIDO DE ZINCO DE ALTAS PRESSÕES OBTIDO
POR MOAGEM MECÂNICA**

MANAUS – AM

2016

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

D541ó Dias, Carla de Albuquerque
Óxido de Zinco de Altas Pressões obtido por Moagem Mecânica /
Carla de Albuquerque Dias. 2016
72 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Sérgio Michielon de Souza
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. nanomateriais. 2. moagem mecânica. 3. altas pressões. 4.
difração de raios-X. 5. Método Rietveld. I. Souza, Sérgio Michielon
de II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CARLA DE ALBUQUERQUE DIAS

**ÓXIDO DE ZINCO DE ALTAS PRESSÕES OBTIDO
POR MOAGEM MECÂNICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Sérgio Michielon de Souza

MANAUS – AM

2016

CARLA DE ALBUQUERQUE DIAS

**ÓXIDO DE ZINCO DE ALTAS PRESSÕES OBTIDO
POR MOAGEM MECÂNICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza (Orientador-Presidente da Banca)
UFAM / PPGCEM

Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches (Membro Titular)
UFAM / PPGCEM

Prof. Dr. Raimundo Humberto Cavalcante Lima (Membro Titular)
UFAM / PPGGEO

DEDICATÓRIA

Ao meu Pai **Carlos Cavalcante de Albuquerque Ribeiro Dias** (*in memoriam*) por SEMPRE me incentivar a estudar, por seu apoio, amor, estímulo e dedicação de Pai e por tudo o que me ensinou em vida. Dedico com gratidão mais essa conquista.

Às pessoas que não desistem diante das “pedras no caminho”.

AGRADECIMENTOS

Ter a oportunidade de concluir o mestrado é um sonho antigo, que após 10 anos de conclusão da graduação tive a chance de concretizar. Foram muitas as adversidades, mas chegar até aqui só foi possível graças a todos os que comigo acreditaram. Portanto, essa conquista não é apenas minha, mas de cada um que contribuiu para que eu alcançasse mais essa etapa e desta forma registro aqui meus sinceros agradecimentos:

Ao Professor Sérgio Michielon de Souza por ter me aceito como sua Orientanda mesmo diante das dificuldades geradas pelas diferenças de nossas formações. Agradeço por ter acreditado em mim; pela sabedoria, incentivo, experiência, capacidade de ensinar com tanto entusiasmo o que é Ciência; por sua dedicação e sobretudo pela paciência no criterioso trabalho de acompanhamento e orientação desde a realização dos experimentos científicos até a melhor didática para que eu tivesse um maior entendimento quanto aos conceitos aplicados. Por todo seu apoio e ensinamentos, foi uma honra e um privilégio tê-lo como orientador e amigo me incentivando e me ensinando desde o início;

À amiga Querem Hapuque Félix Rebelo pelas muitas horas que passamos juntas refinando DRX's, refazendo experimentos, analisando dados e pelos preciosos ensinamentos e sugestões na elaboração desse trabalho. E pela amizade conquistada, que certamente é um tesouro para mim;

Ao Laboratório de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, pelas medidas de Difração de Raios X (DRX) realizadas pelo amigo Miécio de Oliveira Melquiades;

Ao Laboratório de Técnicas Mineralógicas da Universidade Federal do Amazonas, pelas medidas de Difração de Raios X (DRX) realizadas pelo amigo Alfredo Santarém Alexandrino;

Ao Laboratório de Materiais Amazônicos e Compósitos da Universidade Federal do Amazonas, pelas medidas de Análise de Fluorescência de Raios X (FRX), Termogravimetria (TG), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA) realizadas pelo amigo Rosinaldo Rabelo Aparício;

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos da Amazônia (PPG-ENGRAM), em especial ao então Coordenador do Curso, Professor José Ferreira da Silva Júnior;

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), em especial ao Coordenador do Curso, Professor Rafael Drumond Mancosu;

Ao Secretário do PPG-ENGRAM e PPG-CEM, amigo Maurício Francisco Soares Júnior, pela paciência, competência e orientação em todos os trâmites administrativos;

Aos Professores que contribuíram para minha formação acadêmica e científica durante a realização do Mestrado, agradeço com orgulho e gratidão: Daniela Menegon Trichês e Sérgio Michielon de Souza (Caracterização de Materiais), Edgar Aparecido Sanches e Hidembegue Ordozgoith da Frota (Ciência dos Materiais), Raimundo Ribeiro Passos (Termodinâmica), Elizabeth Ferreira Cartaxo (Estágio Docência) e Rubem Cesar Rodrigues Souza (Energia e Ambiente);

Aos Professores Daniela Menegon Trichês e Lizandro Manzato (IFAM), pelas relevantes contribuições e sugestões de melhoria e pela honra de comporem a Banca Examinadora de Qualificação;

Aos Professores Edgar Aparecido Sanches (PPG-CEM) e Raimundo Humberto Cavalcante Lima (PPG-GEO), pelas relevantes contribuições e sugestões de melhoria e pela honra de comporem a Banca Examinadora de Defesa da Dissertação;

Aos alunos de Mestrado que tive o privilégio de conviver, estudar e criar laços de amizade: Adriana Alencar, Allan Kardec, André Ferreira, Antônio Faria, Arthur Soares, Cláudio Lima, Diogo Padilha, Eliomar Passos, Elival Reis, Francisco Dorian, Francisco Maciel, George Matos, Hilton Oliveira, Jéssica Gualberto, João Martins, Joelma Oliveira, Juliana Carneiro, Meg Caroliny, Mitsuo Takeno, Paulo Nery, Ronny Araújo, Rosângela Lima, Semíramides Barros, Valeska Jezini, Vânia Souza e Zeane Borges, em especial ao amigo Leonardo Soares pelas valiosas opiniões na fase final do trabalho, bem como aos amigos Fernanda Diamantino e Rudyere Nascimento pela amizade e companheirismo durante todo o curso, e principalmente nos momentos mais desafiadores dentro e fora da UFAM, em especial quando do falecimento de meu Pai;

Ao dedicados alunos de Iniciação Científica Aécio Filipe, Etlén Benezar, Gleison Silva e Thiago Puccinelli com os quais pude conviver e aprender no Laboratório de Materiais (LABMAT-UFAM);

Aos dedicados alunos Aurélio Garmendia, Dayane Lacerda, Emerson Souza, Isadora Ribeiro e Sidney Azevedo com os quais também pude conviver e aprender na UFAM;

Às queridas e atenciosas funcionárias Marcianita Pinheiro e Mary Cunha;

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas (IFAM), pela concessão do Horário Especial de Servidor Estudante;

Aos colegas de trabalho do IFAM, pelo apoio constante;

Aos amigos-irmãos Adam Marcel, Carlos Henrique Soares, Cesarino Cavalcante, Heverton Retróz e Inês Aleixo pela amizade verdadeira e por sempre ter podido contar com vocês;

Ao meu Pai Carlos e minha Mãe Clair, pelo amor incondicional, dedicação, carinho e constante estímulo e por serem minhas referências. Sem vocês, alcançar mais esta etapa seria muito mais difícil;

A todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão de todo esse processo. Por minha eventual falha em não citar a todos, expresso meu sincero pedido de desculpas.

EPÍGRAFE 1

A pesquisa básica é como atirar uma seta para o ar e, depois, pintar um alvo onde quer que ela caia.

Homer Burton Adkins (1892 - 1949)

EPÍGRAFE 2

A ciência exercita a capacidade, não o saber. O valor de praticar com rigor, por algum tempo, uma *ciência rigorosa* não está propriamente em seus resultados: pois eles sempre serão uma gota ínfima, ante o mar de coisas dignas de saber. Mas isso produz um aumento de energia, de capacidade dedutiva, de tenacidade; aprende-se a *alcançar um fim de modo pertinente*. Nesse sentido é valioso, em vista de tudo o que se fará depois, ter sido um homem [mulher] de ciência.

Friedrich Wilhelm Nietzsche (1844 - 1900)

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Cella unitária da wurtzita obtida através do software Mercury (átomos de O em vermelho).	7
Figura 2: Estrutura cristalinas de ZnO (a) wurtzita (b) blenda de zinco e (c) sal-rocha, onde os átomos cinza e vermelho representam o zinco e oxigênio, respectivamente.	8
Figura 3: Diagrama de fase P-T (pressão X temperatura) para formação do sal-rocha.	9
Figura 4: Diagrama de fase Zn-O.	10
Figura 5: Ilustração da Lei de Bragg.	15
Figura 6: Representação gráfica das funções Gaussiana, Lorentzina e Pseudo-Voigt.	16
Figura 7: Esquema representativo de síntese mecânica. (a) Formação de compósito por partículas de pó; (b) Adsorção do agente controlador de processo na superfície da partícula; (c) Re-soldagem das partículas.	23
Figura 8: Esquema representativo do processo de síntese mecanoquímica entre reagentes sólidos.	24
Figura 9: Maceração da amostra de Zn antes da mesma ser colocada no cilindro.	28
Figura 10: Material estudado na pesquisa (Zn).	28
Figura 11: Colocação da amostra no cilindro, acrescido da glicerina, ácido esteárico e esferas (todos previamente pesados).	29
Figura 12: Moinho vibratório para realização do processo de moagem mecânica de alta energia.	29
Figura 13: Difratorômetro PANalytical (Modelo Empyrean).	29
Figura 14: Acompanhamento das alterações visuais do material após moagem mecânica.	30
Figura 15: Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X PANalytical (Modelo Epsilon XL).	31
Figura 16: Difratorograma do Zn antes de iniciar o processo de mecanoquímica.	33
Figura 17: Projeções da cela unitária do Zn proveniente da base de dados ICSD obtidos a partir do software Mercury [53]. A primeira e a segunda imagem representam as projeções da cela unitária no eixo a e c respectivamente. A terceira imagem mostra a cela unitária em perspectiva.	34
Figura 18: Difratorograma experimental da amostra zero minutos de moagem e seu respectivo refinamento pelo Método de Rietveld (MR). A curva abaixo corresponde à diferença entre os dois.	34

Figura 19:	Padrão experimental de DRX sobreposto com o padrão refinado pelo Método de Rietveld (MR) da amostra moída 225 min acrescida de ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$).	36
Figura 20:	Evolução da amostra objeto de pesquisa em função do tempo de moagem.	37
Figura 21:	Padrão experimental de DRX sobreposto com o padrão refinado pelo Método de Rietveld (MR) da amostra moída 525 min.	40
Figura 22:	Estrutura ZnO cúbico segundo ICSD (ZnO-B1). As esferas vermelhas correspondem ao oxigênio	41
Figura 23:	Padrão experimental de DRX sobreposto com o padrão refinado pelo método de Rietveld (MR) da amostra moída 975 min.	42
Figura 24:	Evolução da porcentagem de fase de ZnO-B1 em função do tempo de moagem	42
Figura 25:	Evolução do volume (a) e da densidade (b) da fase ZnO-B4 em função do tempo de moagem.	45
Figura 26:	Evolução dos parâmetros de rede da fase ZnO-B4 em função do tempo de moagem.	45
Figura 27:	Ilustração dos planos (1 1 0) em vermelho e (0 0 1) em azul do ZnO-B4.	46
Figura 28:	Ilustração descrevendo o mecanismo de transição gradativa de fases da estrutura wurtzita para a estrutura cúbica.	46
Figura 29:	Tamanho médio de cristalito em função do tempo de moagem para a estrutura ZnO-B1.	47
Figura 30:	Volumes das celas unitárias das estruturas ZnO-B4 e ZnO-B1.	48
Figura 31:	Energia livre de Gibbs em função da pressão demonstrando a coexistência entre as fases ZnO-B4 e ZnO-B1.	49

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1: Parâmetros de rede, volume, densidade, tamanho de cristalitos, e fatores de qualidade obtidos através do método de Rietveld de todos os tempos de moagem realizados na Rota 1. Os valores entre parênteses correspondem aos erros associados ao refinamento.	35
Tabela 2: Parâmetros de rede do cartão ICSD nº 421014 e parâmetros obtidos através do método de Rietveld. Os valores entre parênteses correspondem aos erros associados ao refinamento.	38
Tabela 3: Dados da análise de FRX (Óxidos).	43
Tabela 4: Dados da análise de FRX (Elementos).	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX = Difração de Raios-X

MR = Método de Rietveld

nm = Nanômetro

ZnO = Óxido de Zinco

Zn = Zinco

a, b, c = Parâmetros de rede

V = Volume da cela unitária

ρ = Densidade atômica

D = Tamanho de cristalito

ϵ : Micro deformação

R_{wp} = Fator de qualidade

Chi2 = Fator de convergência

B4 = (estrutura wurtzita) = fase hexagonal

B3 = (estrutura blenda de zinco) = fase cúbica

B1 = (estrutura *rocksalt* ou sal-rocha) = fase cúbica

RESUMO

A motivação deste trabalho foi a síntese e produção de material nanoestruturado ZnO (óxido de zinco) a partir do Zn (zinco puro) utilizando-se a técnica mecanoquímica de alta energia (*mechanochemistry* ou *mechanochemical*), empregando-se como agentes controladores de processo (ACP's) a glicerina (C₃H₈O₃) e o ácido esteárico (C₁₈H₃₆O₂), ambos considerados materiais de interesse na química verde. Através da realização de medidas de Difração de Raios-X (DRX) aliadas ao Método de Rietveld foi possível observar e analisar a evolução estrutural da amostra em função dos tempos de moagem (0 min, 225 min, 525 min, 825 min, 855 min, 885 min, 915 min, 945 min, 975 min e 1005 min). Após 525 min foi sintetizada uma fase única de ZnO, com estrutura hexagonal do tipo *wurtzita* (ou tipo B4) com tamanho médio de cristalitos nanométricos. Foi observado ainda que o processo de mecanoquímica não altera a solubilidade do Zn, conforme diagrama de fases em equilíbrio do material. Conforme houve o aumento do tempo de moagem observou-se uma transição polimórfica da estrutura hexagonal do tipo *wurtzita* para uma estrutura cúbica do tipo *rocksalt* (ou tipo B1 ou tipo NaCl). A cinética da transição foi quantificada pela análise de largura de linha e variação dos parâmetros cristalográficos obtidos no estudo.

Palavras-chave: nanomateriais, nanopartículas, moagem mecânica, altas pressões, difração de raios-X, Método Rietveld, ZnO, *wurtzita*, *rocksalt*.

ABSTRACT

The motivation for this research was the synthesis and production of nanostructured materials ZnO (oxide of zinc) starting from Zn (pure zinc) using the high-energy mechanochemical technique (mechanochemistry or mechanochemical), applying the glycerin ($C_3H_8O_3$) and the stearic acid ($C_{18}H_{36}O_2$) as controlling agents of the process (PCA's), both considered materials of interest in green chemistry. Through the measuring of X-Ray Diffraction (DRX) allied to the Rietveld Method it was possible to observe and to analyze in function of the times of grinding (0 min, 225 min, 525 min, 825 min, 855 min, 885 min, 915 min, 945 min, 975 min and 1005 min) the structural evolution of the sample. After 525 min a single phase of ZnO was synthesized, with a hexagonal structure of *wurtzite* type (or B4 type) with an average size of nanometric crystallites. It was also observed that the mechanochemical process does not modify the solubility of Zn according to the equilibrium diagram phase of the material. With the increase of milling time it was observed a polymorphic transition from the hexagonal structure of *wurtzite* type for a cubic *rocksalt* structure type (type B1 and type NaCl). The kinetics of the transition was measured by linewidth analysis and variation of the crystallographic parameters obtained in this study.

Words key: nanomaterials, nanoparticles, mechanical alloying, high pressure, diffraction X-ray, Rietveld method, ZnO, *wurtzite*, *rocksalt*.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	ii
DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	iv
EPÍGRAFE	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUÇÃO	2
1.1. MOTIVAÇÃO CIENTÍFICA	3
1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1.2.1. Materiais Nanoestruturados	4
1.2.2. Caracterização de riscos ocupacionais na manipulação de materiais nanoestruturados	5
1.2.3. A estrutura de ZnO em condições ambientais	7
1.2.4. A estrutura de ZnO em altas pressões	8
1.2.5. Agentes Controladores de Processo (Process Control Agents - PCA's)	11
1.2.5.1. Glicerina (C ₃ H ₈ O ₃)	11
1.2.5.2. Ácido Esteárico (C ₁₈ H ₃₆ O ₂)	12
1.3. OBJETIVOS	13
1.3.1. Objetivo Geral:	13
1.3.1. Objetivos Específicos:	13
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	14
2.2. MÉTODO DE RIETVELD	18
2.3. SÍNTESE MECÂNICA (MECHANICAL ALLOYING)	22
2.4. MECANOQUÍMICA (MECHANOCHEMISTRY ou MECHANOCHEMICAL)	23
2.5. MOAGEM DE ALTA ENERGIA (HIGH-ENERGY BALL MILLING)	25
2.6. ESTRUTURAS DE ALTAS PRESSÕES (HIGH PRESSURE STRUCTURES)	26
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	28
3.1. PRODUÇÃO DA AMOSTRA	28
3.2. MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	31
3.3. MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1. EVOLUÇÃO ESTRUTURAL	33
4.2. EVIDÊNCIAS DE ALTAS PRESSÕES	48
5. CONCLUSÃO	50
5.1. PERSPECTIVAS FUTURAS	50
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

INTRODUÇÃO

O estudo e desenvolvimento de novos materiais tem sido alvo de muita atenção e com isso, várias pesquisas têm sido realizadas devido as suas interessantes propriedades físicas e por suas possibilidades de aplicações em diversas áreas. Materiais descobertos nas últimas décadas possibilitaram, por exemplo, o processo de desenvolvimento tecnológico, aumentando a busca por materiais que atendam às necessidades tecnológicas atuais, tais como produção de semicondutores orgânicos, inorgânicos, nanomateriais, novos materiais de filmes ópticos, materiais para reforço estrutural de uso odontológico, síntese de partículas com aplicação em nanomedicina, dispositivos para armazenamento de energia, biomateriais, materiais fotovoltaicos, cerâmicas avançadas, ligas poliméricas, novos metais para aplicações estruturais, desenvolvimento de defensivos agrícolas ambientalmente corretos, avanços genéticos, desenvolvimento de novos materiais e dispositivos que combinem funções biológicas com outras propriedades desejáveis dos materiais sintéticos, desenvolvimento de sistemas integrados de sensoriamento, monitoramento e controle de doenças e defesa militar, dentre alguns exemplos [1-5].

Diante de tantos desafios, a nanociência e a nanotecnologia têm possibilitado trabalhar com mais agilidade na busca por materiais alternativos e a urgência de inovações nesta área se deve não somente às aplicações industriais importantes nos mais diversos ramos, mas às implicações econômicas, sociais e, sobretudo, ambientais. Em outras palavras, percebe-se que o foco estratégico em novos materiais, está criando novas oportunidades tanto para pesquisas acadêmicas como para o desenvolvimento de novos produtos pelas indústrias. É claro que muitos dos projetos podem não dar certo, mas certamente contribuem para o avanço do conhecimento em Ciência e Engenharia de Materiais.

Neste cenário de aceleração no desenvolvimento de novos materiais e tecnologias está o conceito de *green chemistry* (química verde), que compreende a descoberta, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente [6]. A essência da química verde consiste na utilização de um conjunto de princípios que reduz ou elimina o uso ou geração de substâncias perigosas na concepção, fabricação e aplicação de produtos químicos, protegendo, assim, quem os manipula [7].

Assim, dentre as oportunidades que estão abrindo-se para a investigação de materiais inovadores na área da engenharia de materiais, especificamente no estudo da nanotecnologia, há uma diversidade de pesquisas direcionadas para o desenvolvimento de Óxido de Zinco

(ZnO) nanoestruturado além de materiais aliados às suas aplicações de uso rotineiro na indústria em todo o mundo. Este foi o material escolhido para ser estudado nesta pesquisa.

1.1. MOTIVAÇÃO CIENTÍFICA

Diversos óxidos metálicos, incluindo o Óxido de Zinco (ZnO), têm sido bastante estudados devido à sua grande utilização na produção de componentes ativos ou que interconectam dispositivos eletrônicos, ópticos, óptico-eletrônicos, eletroquímicos, eletromecânicos fabricados em nanoescala [8,9]. Eles são usados em diodos de emissão de luz (LED's), transistor de efeito de campo (FET's), sensores químicos e biológicos, fotodetectores, emissores de elétrons e *nanolasers* de ultravioleta, entre outros [10].

Entre todos os materiais funcionais, o ZnO desempenha um papel de destaque em termos de suas propriedades intrínsecas. Suas formas complexas e arquiteturas hierárquicas fazem do ZnO um exemplo perfeito para estudar mecanismos físicos, químicos e de cristalização [11]. É um dos materiais mais importantes de uso industrial e, atualmente, de interesse crescente em aplicações, tais como catodoluminescência, fotoluminescência, piezoeletricidade, além de condutividade acústica [12]. Apresenta também propriedades como a absorção de UV, propriedades antimicrobianas, propriedades térmicas e ópticas e desta forma contribui de maneira significativa para a indústria na produção de cerâmicas, lubrificantes, pomadas, adesivos e indústria da borracha, por exemplo [13, 14].

Para as diversas aplicações do ZnO, vale ressaltar que o material requer um controle de suas propriedades, seja quanto à densidade, à forma ou o tamanho das nanopartículas, pois estas influenciam, por exemplo, nas propriedades ópticas do ZnO [15]. Do ponto de vista morfológico, o Óxido de Zinco mostra-se um material muito diversificado e, através de constantes pesquisas, observa-se um maior interesse na obtenção destes materiais nanoestruturados em diferentes formas, como por exemplo *nanorods* [16], *nanoswords*, *nanopills* [17], *penci-like* [18], *nanowires* [19], *nanospheres* [20] e *nanotubes* [21].

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo a realização de síntese mecânica (*mechanical alloying*), mecanoquímica (*mechanochemistry*) e moagem de alta energia partindo-se de amostra de Zn industrial para amostras de ZnO nanoparticulado. As amostras foram caracterizadas estruturalmente por difratometria aliada ao refinamento Rietveld, com o qual foi possível observar seus parâmetros estruturais e a alteração na estrutura cristalina do

material (transição da fase wurtzita-hexagonal para a fase *rocksalt*-cúbica), obtendo-se ainda um material de altas pressões.

1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1. Materiais Nanoestruturados

Materiais que possuem cristalitos de dimensões nanométricas estão sendo amplamente investigados devido ao grande potencial para novas aplicações tecnológicas bem como pelo interesse científico. Estes materiais são chamados nanoestruturados. Do ponto de vista estrutural, os materiais nanoestruturados são descritos por modelos que consideram a existência de, basicamente, duas componentes distintas: uma cristalina que preserva as características estruturais dos cristais na forma volumétrica (*bulk*), com cristalitos de dimensões de alguns nanômetros, e outra composta por centros de defeitos, tais como contornos de grãos, contornos interfaciais, discordâncias, dentre outros defeitos, a qual é chamada de interfacial. [22].

Pode-se entender as nanotecnologias como sendo um conjunto multidisciplinar emergente de técnicas e conhecimentos que envolvem física, química, biologia, engenharia, processos eletrônicos, materiais, aplicações e conceitos e sua característica definidora é o tamanho do que está sendo estudado, a manipulação da matéria em escala nanométrica, ou seja, matéria cujas dimensões são medidas em nanômetros (nm). Especificamente, a nanotecnologia trabalha com partículas menores do que 100 nm [23-25]. Um nanômetro equivale a 1 bilionésimo do metro (10^{-9} m) ou um milionésimo de milímetro. Para dar um sentido de esta escala, um fio de cabelo humano é da ordem de 10.000 a 100.000 nm, uma única célula vermelha do sangue tem um diâmetro de cerca de 5.000 nm, os vírus têm tipicamente uma dimensão máxima de 10 a 100 nm, e uma molécula de DNA (ácido desoxirribonucleico) possui um diâmetro de cerca de 2 nm [25-27]. A grande novidade da nanoescala é que a matéria assume comportamento diferente daquele que possui em escala macro [26,27].

Associados ao termo nanotecnologia vários outros termos estão presentes na literatura tais como: nanopartículas, nanomateriais, nanorisco, nanoescala, nanotoxicologia, nanomedicina, nanoespecífico, nanosegurança, nanoética, entre outros. Estes termos

evidenciam, além da multidisciplinaridade, também a característica básica que une todo o conjunto: tamanho ou escala de manuseio dos materiais.

Quanto à origem, as nanopartículas podem ser naturais: aquelas provindas de processos naturais como vulcanismo, por exemplo; incidentais ou antropogênicas que são aquelas criadas não intencionalmente, mas como subproduto da atividade humana, como por exemplo os fumos de solda e partículas da exaustão de motores; engenheiradas (*engineered*), que são aquelas produzidas intencionalmente pelo homem [28]. Estas últimas são o objeto principal da nanotecnologia, da mesma forma como são também o foco de estudo da presente pesquisa.

Os principais métodos de síntese das nanopartículas são basicamente os métodos químicos (reação em fase de vapor, técnicas de sol-gel, reação por coprecipitação química e hidrólise, etc.); físicos (evaporação/condensação sob pressão parcial de gases inertes ou reativos, pirólise laser, irradiação iônica, termo plasma, etc.) e mecânicos (ativação mecânica, fricção, laminação, etc.) [29].

Assim, a transversalidade da nanotecnologia através de diversas áreas do conhecimento permite um grande número de enfoques sobre a mesma, tendo em vista os impactos da nanotecnologia em relação à evolução da eficiência energética dos materiais e suas contribuições, especialmente no contexto de consumo de energia.

1.2.2. Caracterização de riscos ocupacionais na manipulação de materiais nanoestruturados

As nanotecnologias apresentam um grande desafio no que se refere ao controle de riscos na manipulação de materiais nanoestruturados [30]. Pode-se considerar que a avaliação de riscos está baseada no perigo de causar dano (e este dano envolve a toxicidade e preocupações sobre possíveis desvantagens, incluindo os riscos para a saúde humana), na probabilidade de que isto ocorra, ou seja, conforme o nível de exposição ou frequência de ocorrência da exposição a materiais nanoestruturados [31]. Assim, o risco para a saúde de um produto está associado à sua toxicidade, que depende das características intrínsecas deste material, da magnitude e duração da exposição, da persistência do material no organismo humano e, para um trabalhador específico, de sua suscetibilidade individual [32-33].

Além disso, a rota de contaminação (respiratória, cutânea, ingestão) também se constitui em importante fator para a caracterização dos materiais frente às questões de Saúde e Segurança do Trabalho (SST) [34]. O problema em relação às nanopartículas é que, em

muitos casos (senão em todos), os riscos não podem ser efetivamente quantificados [29,35]. Essa situação de incerteza em relação à toxicidade é voz corrente entre a comunidade de estudiosos envolvida [25,36,37].

Existem, no entanto, outras lacunas e conhecimento que dificultam a avaliação de riscos, entre elas a definição dos limites de exposição, a falta de padronização de testes e metodologias de avaliação e as incertezas quanto às características mecânicas das nanopartículas [30,33].

De maneira geral, os riscos associados às nanotecnologias assemelham-se aos riscos químicos tanto no que diz respeito à sua caracterização quanto em relação à forma de controle e mitigação destes riscos. No entanto, as nanotecnologias apresentam novos desafios em relação às métricas a serem utilizadas em sua caracterização, uma vez que a massa, o número de partículas e a área superficial das partículas como as principais métricas de análises quantitativas existentes em equipamentos e metodologias disponíveis, não atendem sob o aspecto da exposição ocupacional um estudo aprofundado para a exposição às nanopartículas [38]. É preciso avançar sobre quais são os impactos dos nanomateriais ao organismo humano, bem como ao meio ambiente, quais os limites de exposição [39], quais as métricas para estas medidas [40], qual a toxicidade dos nanomateriais [41].

A União Europeia, Reino Unido, EUA, Japão e Austrália lideram as discussões sobre a criação de uma legislação específica para controle das nanotecnologias. No Brasil ainda não há uma regulação mandatória para nanomateriais, tampouco documentação sobre a adoção voluntária de controles nanoespecíficos de risco. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) embora represente o Brasil no grupo da ISO dedicado ao desenvolvimento de normas e padrões para as nanotecnologias, não apresenta documentos versando sobre nanomateriais e nanotecnologias tampouco as Normas Regulamentadoras (NR's) do Ministério do Trabalho e Emprego (MTE) [42].

Diante destas incertezas, é importante que haja um controle de riscos ocupacionais ocasionados pelo contato com nanomateriais, ainda que no contexto atual existam tantas lacunas de conhecimento a respeito dos efeitos destes sobre o organismo humano.

1.2.3. A estrutura de ZnO em condições ambientais

O Óxido de Zinco (ZnO) tem recebido considerável atenção como um material bastante promissor com diversas aplicações. É um semicondutor amplamente utilizado no ramo da tecnologia devido ao interesse nas propriedades eletrônicas e óptico-eletrônicas. Possui um *gap* direto de aproximadamente 3,37 eV com uma excitação de 60 meV em temperatura ambiente [43].

As propriedades eletrônicas e estruturais são também importantes em catálise, sensores químicos, células solares, na síntese de metanol, fotocatálise, diodos de emissão de luz UV, diodos a laser, microssensores e outros dispositivos. Com o advento da nanotecnologia, seu uso se tornou ainda mais amplo podendo ser empregado na composição de nanopartículas, nanobastões, nanofios, nanotubos, nanodiscos, nanoesferas, entre outros [44-49] e tem surgido como um material promissor para a fabricação de TCO's (filmes finos transparentes), devido ao baixo custo e abundância do zinco. Além disso, apresenta alta estabilidade química e pode ser obtido em larga escala sobre uma grande variedade de substratos por meio de diversas técnicas de deposição, tais como evaporação por feixe de elétrons [50], pulverização catódica e ablação a laser [51]. Além das propriedades eletrônicas e estruturais, as propriedades mecânicas do ZnO também possuem grande importância e envolvem vários conceitos como, por exemplo, rigidez, dureza, piezoeletricidade e rendimento de força [52].

Antes da era da nanotecnologia o ZnO era conhecido apenas como uma estrutura policristalina do tipo wurtzita (ZnO - WZ) como representado nas três projeções a seguir (Figura 1).

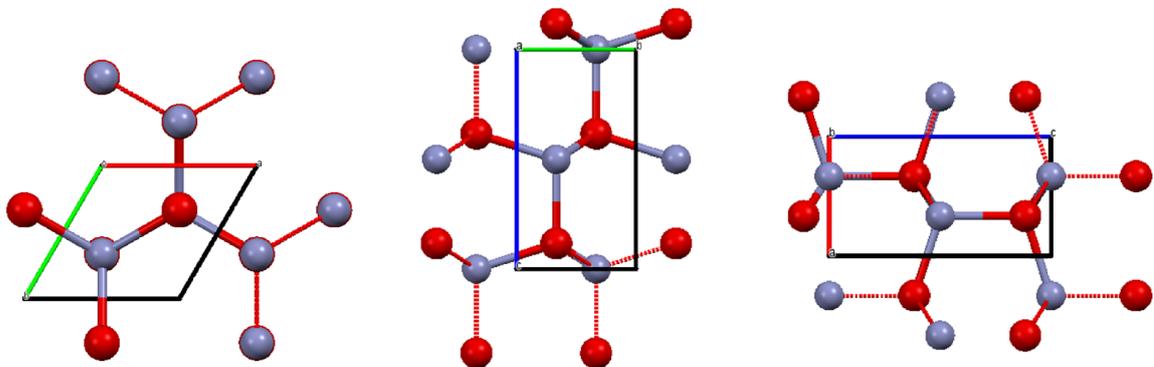


Figura 1: Cella unitária da wurtzita obtida através do software Mercury (átomos de O em vermelho).
Fonte: [53].

1.2.4. A estrutura de ZnO em altas pressões

Em pressão ambiente as estruturas cristalinas existentes para o ZnO são do tipo wurtzita. Em maiores pressões, assumem os tipos hexagonal (B4), blenda de zinco cúbico (B3) e sal-rocha (*rocksalt*) cúbico (B1) (Figura 2). Sendo que a fase que é mais termodinamicamente estável é a wurtzita. A estrutura do tipo de blenda de zinco é obtida por crescimento de substratos cúbicos e a sal-rocha (NaCl) pode ser obtida em pressões relativamente altas, cerca de 10 GPa [12].

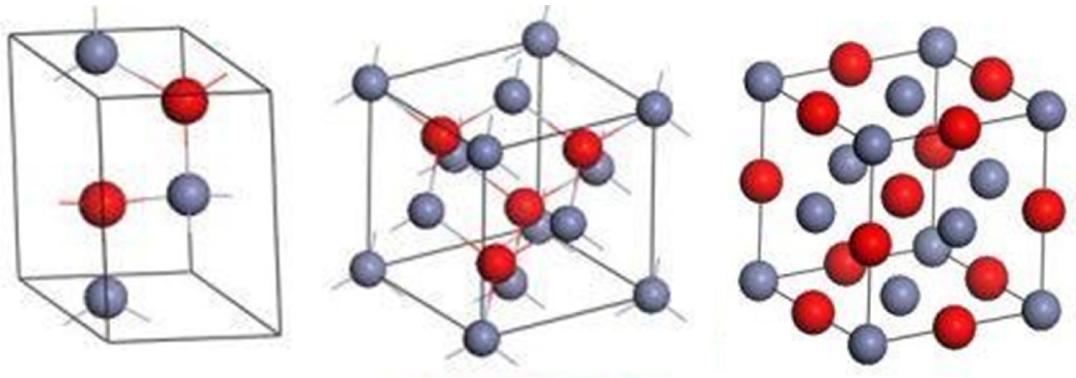


Figura 2: Estrutura cristalinas de ZnO (a) wurtzita (b) blenda de zinco e (c) sal-rocha, onde os átomos cinza e vermelho representam o zinco e oxigênio, respectivamente.

Fonte: [53].

Analisando o diagrama de fases em equilíbrio do Zn-O em condições hidrostáticas de pressão de 0.1 MPa é possível identificar três estruturas (Figura 3). A primeira encontra-se em forma de solução sólida na estrutura do Zn (hexagonal de grupo espacial P 63/mmc) com amplo range de composição de ~0% de oxigênio a ~49.9%. A segunda possui estreito range de composição, em torno de 50%, chamada de Zincite. A Zincite, ou simplesmente Óxido de Zinco (ZnO) também possui estrutura hexagonal, porém com grupo espacial diferente, P 63/mc conhecida como estrutura wurtzita. Por fim, a terceira estrutura possui 66.7% de oxigênio, porém na forma cúbica conhecida como Dióxido de Zinco (ZnO₂), do tipo pirita sem range estequiométrico conhecido [55].

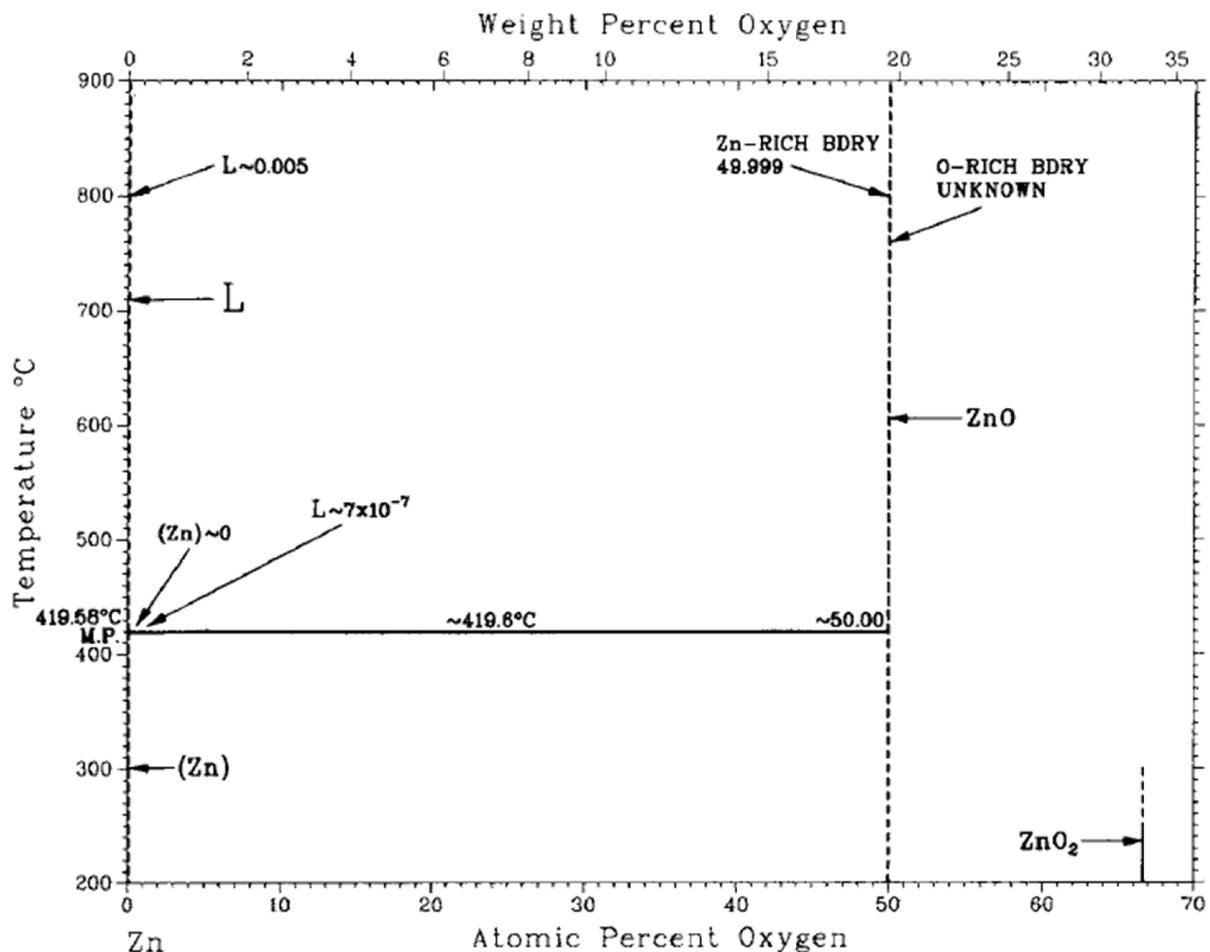


Figura 3: Diagrama de fase Zn-O.
Fonte: [55].

A seguir, no diagrama de fases da pressão em função da temperatura (Figura 4) é possível observar a mudança da forma estrutural da célula unitária de wurtzita para sal-rocha, conforme ocorre o aumento da pressão. Essa transição polimórfica produz uma mudança no número primário de coordenação 4 da estrutura wurtzita para 6 da estrutura sal-rocha [54].

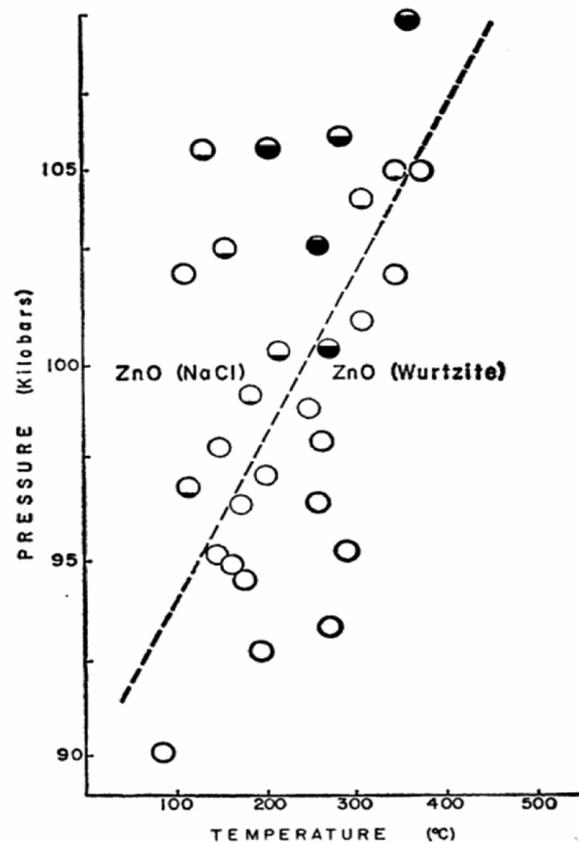


Figura 4: Diagrama de fase P-T (pressão X temperatura) para formação do sal-rocha.
Fonte: [54].

Mesmo sendo estreita a faixa de composição da fase wurtzita, sua variação é tecnicamente importante, pois tem suas propriedades óticas e elétricas dependentes da quantidade de oxigênio na estrutura, ou de forma equivalente, de saturação de Zn [55].

Medir as variações estequiométricas das wurtzitas é, portanto, uma tarefa árdua e merece atenção. Uma técnica eficaz para determinar o excesso de Zn no ZnO é a Difração de raios x (DRX). Faivre (1944) observou através de medidas de DRX uma dilatação dos parâmetros de rede com a saturação de Zn [56]. Mohanty (1961) utilizando-se de cálculos de densidade eletrônica a partir de medidas de DRX identificou concentrações de Zn em sítios intersticiais octaédricos da wurtzita com 49.910 at.% de Zn e 49.645 at.% de O [57].

Na literatura há diversos estudos do comportamento estequiométrico do ZnO em outras condições de pressão e temperatura, todas em condições de equilíbrio termodinâmico. Todavia, neste trabalho foi produzido ZnO nanoestruturado em ambiente químico controlado, em condições fora do equilíbrio termodinâmico com intuito de ocasionar variações estequiométricas e quantificar por medidas de difração de raios X (DRX) aliadas ao refinamento Rietveld.

1.2.5. Agentes Controladores de Processo (*Process Control Agents - PCA's*)

1.2.5.1. *Glicerina (C₃H₈O₃)*

A escolha da glicerina como agente controlador de processo (ACP) neste trabalho foi motivada devido à combinação de propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e odor, e por ser uma substância com grande variedade de aplicações. Na indústria de alimentos a glicerina é utilizada como aditivo alimentar em função de suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, sequestrantes, emulsificantes e umectantes. Como produto farmacêutico sua aplicação deve-se à sua alta viscosidade, o que permite sua utilização em xaropes. A glicerina é empregada na produção de resinas e poliésteres devido à sua reatividade polifuncional e também como lubrificante na indústria têxtil. Apresenta importante papel no processamento do tabaco, pois ajuda a manter a umidade prevenindo o ressecamento do produto, além de poder ser utilizada como solvente de muitos compostos [58].

Recentemente, novas aplicações da glicerina vêm sendo desenvolvidas, tais como: o seu emprego como substrato para fermentações bacterianas para a obtenção de produtos de alto valor agregado [59]; seu uso na geração de hidrogênio a partir de diferentes métodos de conversões químicas [60,61] e na preparação de nanopartículas de carbono [62,63] e de óxidos metálicos [64,65].

A disponibilidade de glicerina no mercado mundial tem crescido nos últimos anos devido ao aumento da produção de biodiesel. A glicerina é o principal subproduto gerado na produção de biodiesel, correspondendo a aproximadamente 10% do volume do biodiesel gerado. O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais através de reações de transesterificação com etanol ou metanol, geralmente catalisadas por NaOH ou KOH [66].

Ademais, os cenários indicam que a viabilidade comercial do biodiesel envolve a busca por aplicações em larga escala desse volume extra de glicerina, uma vez que a indústria de cosméticos, saboaria e fármacos são setores incapazes de absorver sozinhos toda a glicerina gerada na produção do biodiesel, sendo viável sua utilização a fim de se prospectar uma alternativa para seu consumo, visando à obtenção de materiais metálicos nanoestruturados que apresentam alto valor agregado e que sejam de interesse comercial [67].

1.2.5.2. Ácido Esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$)

O ácido esteárico é um ácido graxo de cadeia longa de 18 carbonos, amplamente utilizado em vários campos, incluindo a indústria de borracha, indústria alimentícia, indústria de cosméticos e indústria farmacêutica, dadas suas propriedades físico-químicas [68].

Desde 1920 o ZnO e o ácido esteárico são adicionados no processo de vulcanização de forma que as propriedades do produto final são altamente melhoradas [69]. A ciência contemporânea considera o ácido esteárico um ativador eficaz de vulcanização de enxofre de borrachas não-saturado, quando adicionado ao ZnO, resultando na formação de zinco estearato. Pesquisas mostram que usando o zinco estearato em vez de ZnO no processo de vulcanização de borracha ocorre uma consistente diminuição da poluição causada ao meio ambiente no contato dos pneus com o solo. Além disso, peças de resíduos de pneus são reciclados e um dos produtos obtidos é a farinha de borracha. Um método para a modificação de sua superfície por meio de pulverização com as partículas de estearato de zinco é aperfeiçoado e o uso de farinha de borracha em quantidades de até 20 phr torna-se possível graças a adição deste produto [70-71].

Concomitantemente, descobriu-se que pequenas quantidades de ZnO (em combinação com ácido esteárico) diminui a duração da vulcanização e melhora as propriedades dos produtos vulcanizados, mesmo em caso de vulcanização não acelerada. O ácido esteárico usado como um aditivo para uma melhor dispersão do ZnO dentro do sistema ajuda na formação de um complexo de íons de Zn livres, tendo, portanto, um efeito ativador nesse óxido metálico (ZnO) [72].

Assim, a utilização do ácido esteárico, bem como da glicerina podem resolver problemas ambientais, ambos se enquadrando perfeitamente no conceito de *green chemistry*.

Nesse contexto, este trabalho trata da produção de ZnO nanoestruturado através de síntese mecânica, mecanoquímica e moagem de alta energia. Tais técnicas realizam altos impactos e cisalhamentos através da energia cinética associada às esferas de moagem. Muitas variáveis podem influenciar no resultado final e devem ser levadas em consideração a fim de se obter resultados reprodutíveis. Algumas destas variáveis podem ser citadas aqui como o tipo de moinho, a razão entre as massas das esferas e do pó, o tamanho e o material das esferas e do cilindro de moagem, o tempo de moagem e a atmosfera de moagem. Partículas dúcteis do pó deformam-se plasticamente e exibem forte tendência a se soldarem umas nas outras e aderir na superfície do cilindro de moagem e das esferas. Assim, é imprescindível controlar a soldagem a frio e a aderência das partículas do pó. Este controle é normalmente

feito adicionando substâncias conhecidas como ACP's [73]. Boas revisões sobre o uso de ACPs (tipo e quantidade) podem ser encontradas na literatura técnica [74,75]. Surpreendentemente como regra geral há uma falta de informações sobre os parâmetros de moagem e o uso de qualquer tipo de ACP nos artigos consultados, causando assim grandes dificuldades na reprodutibilidade dos resultados [73].

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo Geral:

- Compreender a evolução estrutural do ZnO em função do tempo de moagem através da difratometria de raios X (DRX) utilizando métodos de química verde.

1.3.1. Objetivos Específicos:

- a) Sintetizar material ZnO nanoestruturado utilizando-se ácido esteárico e glicerina como agentes controladores de processo (ACP's) a partir do Zn puro através de mecanoquímica;
- b) Realizar medidas de DRX para cada tempo de moagem;
- c) Aplicar o Método Rietveld para obtenção de fases, quantificação dos difratogramas e de parâmetros estruturais.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

No início do século XX, a descoberta de que os raios X podem ser espalhados ou difratados pelos cristais de um modo que pode ser atribuído ao arranjo atômico de seus átomos a sua estrutura cristalina foi um importante passo para a determinação de tais estruturas e até hoje, a difração de raios X continua sendo a técnica mais usada na determinação de estruturas cristalinas [76]. Os métodos de difração de elétrons e de nêutrons também têm grande relevância, apesar de seus altos custos em termos de equipamentos.

A radiação incidente em um cristal é espalhada de vários modos. Se o comprimento de onda da radiação for similar ao espaçamento entre os átomos do cristal, o espalhamento, denominado difração, dá origem a um conjunto bem definido de feixes difratados, com arranjo geométrico conhecido como padrão de difração. Os padrões de difração de raios X eram inicialmente registrados em filmes fotográficos. As posições e intensidades dos feixes difratados estão correlacionadas com o arranjo espacial dos átomos e de algumas outras propriedades atômicas. No caso dos raios X, quando as posições e intensidades dos feixes difratados são registradas, é possível deduzir o arranjo dos átomos no cristal e sua natureza química [76].

Assim, um feixe de radiação é difratado ao incidir sobre um conjunto de planos em um cristal, definidos por índices de Miller (hkl), quando o arranjo geométrico satisfizer condições específicas definidas pela Lei de Bragg:

$$\lambda n = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação, n é a ordem de reflexão podendo ser qualquer número inteiro (1, 2, 3, ...), d_{hkl} é a distância interplanar dos planos cristalinos e θ é o ângulo de difração (ou ângulo de Bragg). O ângulo entre os feixes incidente e difratado é igual a 2θ . A Lei de Bragg define as condições nas quais ocorre a difração e indica a posição do feixe difratado sem fazer referência a sua intensidade [76].

Em um cristal há infinitos conjuntos de planos atômicos e a lei de Bragg é válida para todos. Desse modo, se o cristal for rotacionado, cada conjunto de planos irá difratar a radiação quando o valor de $2d_{hkl} \sin\theta$ satisfizer a equação. Desta maneira, os dados de difração são

coletados para o cristal como um todo. O arranjo de feixes difratados, considerados em conjunto, é denominado padrão de difração de cristal. Se o material analisado estiver na forma de um pó de pequenos cristalitos aleatoriamente arranjados, cada cristalito irá produzir seu próprio padrão de difração [76].

Conforme a Lei de Bragg a difração de Raios X pode ser explicada de uma forma simples usando a notação de reflexão de espelhos que relaciona o comprimento de onda, a posição do pico de Bragg e a distância entre os planos cristalográficos. Esta relação pode ser deduzida considerando que o feixe incidente formando um ângulo θ com os planos (hkl) são refletidos de forma especular, ou seja, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão. A diferença de caminho introduzida entre os dois raios incidentes ou entre os dois raios refletidos é determinada através da distância interplanar (Figura 5).

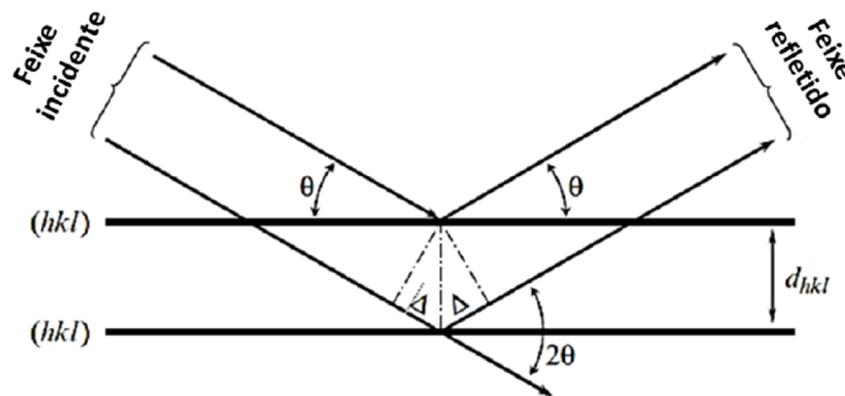


Figura 5: Ilustração da Lei de Bragg.
Fonte: [77].

As medidas de difração de raios X ou o padrão de difração de raios X são gráficos compostos pelos picos de Bragg e pela função *background*. Os picos de difração são descritos pelas seguintes componentes: posição, forma e intensidade. A posição dos picos de Bragg é estabelecida a partir da Lei de Bragg, como uma função do comprimento de onda da radiação e das distâncias interplanares. Já a intensidade dos picos de Bragg é uma função da periodicidade dos centros de espalhamento (células unitárias do composto) enquanto que a forma dos picos é representada por uma função perfil (*peak-shape*) [77].

Existem três funções perfil para descrever a forma do pico de difração: Gaussiana, Lorentziana e Pseudo-Voigt (Figura 6). Estas funções descrevem a intensidade do pico de difração em função do ângulo de Bragg. A função Pseudo-Voigt por sua vez é uma combinação linear das funções de Gauss com a de Lorentz, visto que em sua expressão é

adicionado o peso de cada uma dessas funções representado por η . A função Pseudo-Voigt apresenta 50% da contribuição de Gauss e 50% da função de Lorentz, ou seja, $\eta=0,5$ [78].

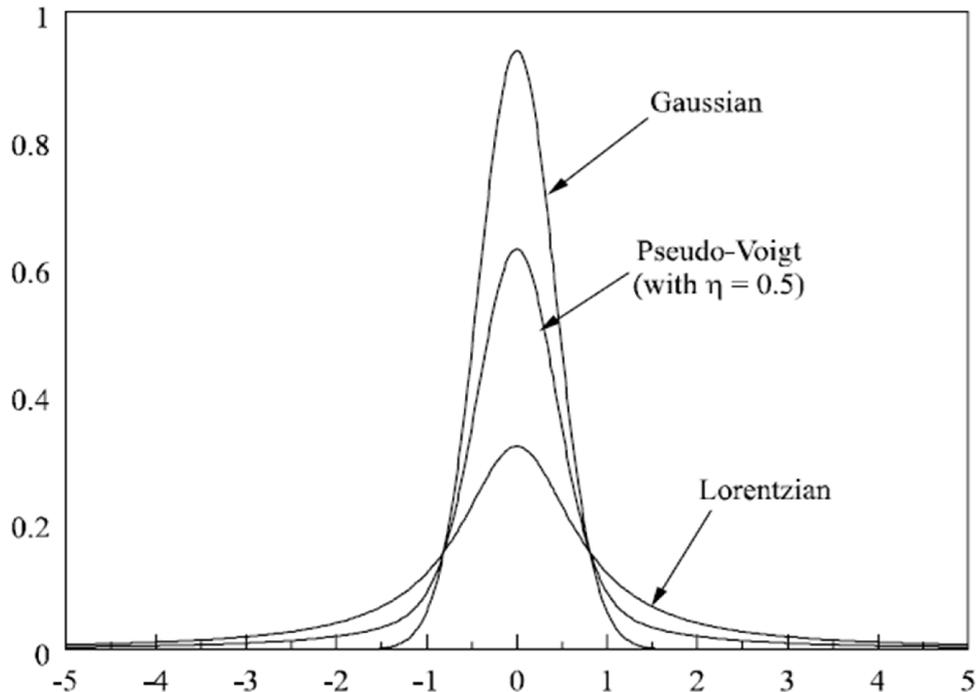


Figura 6: Representação gráfica das funções Gaussiana, Lorentziana e Pseudo-Voigt. **Fonte:** [78].

A intensidade dos feixes difratados varia de um tipo de radiação para outro e depende dos seguintes fatores:

- natureza da radiação
- ângulo de Bragg do feixe difratado;
- poder de difração dos átomos presentes (fator de espalhamento atômico);
- arranjo atômico no cristal (fator de estrutura);
- vibração térmica dos átomos (fator térmico);
- polarização do feixe de radiação;
- espessura, forma e perfeição do cristal (fator de forma);
- na difração de pó, em vez de difração de monocristal, o número de planos (hkl) equivalente presentes (multiplicidade).

Apesar da difração de raios X, também conhecida como difração pelo método do pó, não ser a primeira escolha para a determinação de estruturas, ela é usada rotineiramente para identificação de sólidos, em especial, em misturas. Na realização de experimentos de difração

de raios X podem ser utilizados vários tipos de porta-amostras. Os dois mais comuns são o tubo capilar de vidro e outro é o porta-amostras plano. No tubo capilar de vidro, a amostra é finamente pulverizada e inserida, podendo ser agregada com um ligante plástico e conformada em um pequeno bastão. O segundo tipo, porta-amostras plano, a amostra é compactada ou fixada com material adesivo. Em ambos os casos a amostra é difratada pelo feixe de raios X [76]. Na primeira os dados por transmissão e na segunda por reflexão.

Em um difratograma de pós, considerando-se as intensidades e posições dos picos, pode-se afirmar que cada substancia tem padrão de difração único. O padrão de difração de raios X pode ser comparado a uma impressão digital, uma vez que o conjunto de picos de difração de uma fase é praticamente único, o que permite que misturas de fases sejam analisadas e as fases presentes sejam identificadas com base em bancos de dados de difração [76].

Quando uma amostra em pó é analisada, os feixes difratados se sobrepõem fazendo com que a determinação de estruturas seja mais complexa, especialmente porque a determinação do grupo espacial é direta. Não obstante, dados de difração pelo método do pó são usados rotineiramente para a determinação de estruturas de novos materiais. Um método importante de refinamento na determinação de estruturas pelo método do pó é o método de Rietveld. Nesse método, a forma de cada pico de difração, denominada perfil, é calculada e ajustada aos dados experimentais. Os três principais fatores que influenciam no perfil dos picos são: i) tamanho médio e distribuição de tamanhos de cristalitos; ii) microtensões e iii) efeitos instrumentais. Os perfis dos itens (i) e (ii) admitem aspectos Lorentzianos ou Gaussianos enquanto que os efeitos instrumentais devem ser apenas Gaussianos, conforme descritos na próxima seção.

Nesse contexto, o refinamento pelo método de Rietveld é usado rotineiramente em análises quantitativas de materiais e os resultados podem depender do correto uso do método e interpretação de parâmetros.

2.2. MÉTODO DE RIETVELD

O método de refinamento de estrutura chamado Rietveld (mais conhecido como Método Rietveld) é o método desenvolvido por Hugo M. Rietveld e utilizado mundialmente na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. Os padrões de difração de nêutrons e raios x são constituídos por reflexões (picos de difração). A altura, largura e as posições dessas reflexões podem ser usadas para determinar de forma precisa a estrutura do material. A introdução desta técnica no meio científico foi um importante avanço na análise de padrões de difração de amostras que, ao contrário de outras técnicas, é capaz de lidar de forma mais confiável com a forte sobreposição de reflexões. O método foi relatado pela primeira vez para a difração de nêutrons (radiação monocromática) onde a posição das reflexões se encontram em termos do ângulo de Bragg 2θ [79].

O método de Rietveld faz uso do método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis se apresentem muito próximos dos perfis medidos. A função de minimização é dada pela seguinte expressão [79]:

$$S_y = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2)$$

em que y_i e y_{ci} representam as intensidades medida e calculada ponto a ponto, respectivamente, enquanto que $\omega_i = \frac{1}{y_i}$ é um fator peso. Este método vem sendo largamente utilizado para determinação e refinamento de estruturas cristalinas [80].

Para o refinamento simultâneo de vários parâmetros estruturais, tais como parâmetros de rede da célula unitária (a , b , c , α , β , γ), posições atômicas dos átomos da base (x , y , z), ocupação dos sítios, análise de microestrutura (distorção de rede, tamanho de cristalito, etc.) utiliza-se o Método Rietveld. Para tanto, o refinamento é feito utilizando-se o padrão de difração medido para a amostra, e tem como pré-requisitos básicos para o refinamento Rietveld, além do conhecimento de Cristalografia, a utilização de dados de boa qualidade, isto é, os picos de Bragg devem ser representados por no mínimo dez pontos e o incremento de 2θ deve ser constante. O ajuste é considerado de boa qualidade quando o padrão de difração experimental é bem simulado [80].

Os parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais e parâmetros da intensidade permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão de difração adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratograma

observado. A diferença entre ambos (teórico e experimental) é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada de refinamento estrutural [80].

Desta forma, o método de Rietveld é um método iterativo que envolve o refinamento de um difratograma a partir do ajuste do padrão de difração, registrado na forma digitalizada, de uma amostra experimental simples ou com várias fases. O método pode utilizar um ajuste empírico a partir da forma do pico ou um ajuste a partir de parâmetros fundamentais que são características experimentais. No ajuste empírico, o método utiliza para modelar a forma do pico funções Gaussianas, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt, dentre outras.

Para materiais nanoestruturados a função Pseudo-Voigt de Thompson–Cox–Hasting (Função do Tipo 4 do GSAS) [84] é a mais recomendada. Nesta função, as larguras dos picos consideram a convolução das linhas Gaussianas e Lorentzianas. Nesta função a largura meia altura (FWHM) da Gaussiana (Γ_G) e da Lorentziana (Γ_L) são expressas de acordo com as equações abaixo.

$$\Gamma_G = \left[(U + (1 - \eta)^2 d_{hkl}^4 \Gamma_S^2(hkl)) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \right]^{1/2} \quad (3)$$

$$\Gamma_L = \eta d_{hkl}^2 \Gamma_S(hkl) \tan \theta + \frac{X + X_e \cos \phi}{\cos \theta} \quad (4)$$

onde d_{hkl} é a distância entre os planos da rede e θ é o ângulo de Bragg. Na parte de Gauss, os parâmetros V e W dependem dos instrumentos. Os parâmetros P e o termo $X + X_e \cos \phi$ descrevem as contribuições Gaussianas e Lorentzianas aos tamanhos de cristalitos, respectivamente. Os parâmetros P e X correspondem ao tamanho de cristalito isotrópico enquanto que X_e expressa efeitos do tamanho de cristalitos anisotrópicos; ϕ é o ângulo entre um vetor de reflexão e o seu respectivo eixo de ampliação.

O parâmetro tensão isotrópica, U e o parâmetro tensão anisotrópica $\Gamma_S(hkl)$ expressam o alargamento dos picos provocado por cepas na rede cristalina. $\Gamma_S(hkl)$ é uma função do alargamento (hkl) que depende da simetria do cristal [81]. O modelo de anisotropia pode ser útil quando o FWHM não estão monotonicamente crescente com o ângulo de Bragg, como por exemplo, em uma estrutura muito distorcida [82], como numa solução sólida nanoestruturada, ou numa estrutura de alta pressão [83].

O η é um parâmetro chamado de coeficiente de mistura, que determina as contribuições Gaussiana ($\eta = 0$) e Lorentziana ($\eta = 1$). Tais parâmetros podem ser ajustados. Neste trabalho, os valores alcançados para os refinamentos foram de $\eta = 0,75$.

Os coeficientes de alargamento instrumental, V e W, foram previamente obtidos a partir de um refinamento Rietveld do padrão de DRX de uma amostra padrão bem cristalizada e mantida fixa nos refinamentos dos dados experimentais obtidos. Partindo do princípio que o perfil é ampliado devido ao pequeno tamanho de cristalito e microtensão, o tamanho médio de cristalito, D (nm), foi calculado usando a equação de Scherrer:

$$D = \frac{0.91\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (5)$$

Por outro lado, a microtensão é calculada através da fórmula:

$$\varepsilon = \beta_G / 4 \tan\theta \quad (6)$$

onde β_L e β_G são as larguras das linhas Lorentzianas e Gaussianas do padrão de DRX simulado. Na função Pseudo-Voigt do Manual do GSAS [84], o β_L e β_G pode ser calculado usando a largura à meia altura (Γ) e o parâmetro de mistura coeficiente η , obtido diretamente a partir da análise de Rietveld como:

$$\beta_G = \frac{\Gamma}{2} \sqrt{\frac{\pi(1 - 0.74417\eta - 0.24781\eta^2 - 0.00810\eta^3)}{\ln 2}} \quad (7)$$

e

$$\beta_L = \frac{\pi\Gamma}{2} (0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3) \quad (8)$$

Considerando o refinamento de todos esses parâmetros para ajustar as larguras de linha, assumindo que a contribuição da distribuição de tamanho de cristalitos é anisotrópica, ($P = 0$), pode-se calcular o tamanho de cristalito pela fórmula do Manual do GSAS [84]

$$D = \frac{(18000K\lambda)}{X\pi} \quad (9)$$

Considerando, por sua vez, que as microtensões são isotrópicas, ($\Gamma_S(hkl)=0$) pode-se calcular seu percentual pela fórmula do Manual do GSAS [84]:

$$\varepsilon = \frac{\pi}{18000} \sqrt{(8 \ln 2)(U - U_i)} 100\% \quad (10)$$

onde U_i é o valor previamente obtido do material padrão, utilizado na calibração do equipamento.

A qualidade do ajuste Rietveld deve ser monitorada constantemente verificando-se principalmente o valor de χ^2 de forma que minimize a quantidade S_y , e para isso, é necessário estabelecer que quantidades serão utilizadas para estimar a concordância entre os resultados experimentais e o modelo assumido. O valor de perfil ponderado (R_{wp}) é definido pelo Manual do GSAS [84] como:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (y_{obs} - y_{calc})^2}{\sum_i \omega_i (y_{obs})^2}} \quad (11)$$

O valor de R_{wp} reflete o progresso do refinamento e quanto mais próximo de 1 for o chi-quadrado (χ^2), melhor. Na realidade, um refinamento satisfatório precisa ser avaliado com a combinação dos parâmetros citados acima, bem como a inspeção visual dos difratogramas teóricos e experimentais sobrepostos, além da interpretação física dos parâmetros alcançados pelo método de Rietveld.

2.3. SÍNTESE MECÂNICA (*MECHANICAL ALLOYING*)

Dois termos diferentes são comumente utilizados na literatura para designar o tratamento de partículas em pó no moinho de alta energia. A síntese mecânica ou *Mechanical Alloying* (MA) é o processo em que a mistura de pós são moídos em conjunto. A transferência de material que está envolvida neste processo tem o objetivo de obter uma liga homogênea. Por outro lado, a moagem de pós, tais como metais puros, onde a transferência de material não é necessária para a homogeneização, foi denominada mecânica de trituração ou *Mechanical Milling* (MM) [75].

A MA é um método de processamento de pós envolvendo repetidas soldagens a frio, fraturas e re-soldagens das partículas de pó em um moinho de alta energia. Este método de síntese de materiais foi originalmente desenvolvido para produzir a dispersão de óxidos em superligas à base de níquel (Ni) e ferro (Fe) para aplicações na indústria aeroespacial, uma vez que óxidos não podem ser dispersos no estado líquido, demandando por uma técnica de síntese de estado sólido. Tem se mostrado capaz de sintetizar uma variedade de ligas em equilíbrio e fora do equilíbrio, partindo de uma mistura de elementos puros ou previamente ligados em forma de pó. As fases fora do equilíbrio nucleadas incluem soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis cristalinas, fases quase cristalinas, ligas nanoestruturadas e ligas amorfas [75].

Entre as grandes vantagens da MA, como o baixo custo e a possibilidade de produção de novas ligas, destaca-se o fato de que esta é uma técnica de processamento em que a matéria permanece o tempo todo no estado sólido e, assim, as limitações impostas pelos diagramas de fase não se aplicam. O processo de MA consiste em:

- carregar uma mistura de pós (amostra) e um meio de moagem (esferas maciças, por exemplo) num recipiente (geralmente metálico);
- selar este recipiente em um ambiente inerte (em geral gases nobres);
- colocar para agitar por um período de tempo desejado em moinhos de alta energia. De 1 a 2 wt% de agentes controladores de processo (em geral ácido esteárico) podem ser adicionados à mistura de pós, a fim de evitar o excesso de soldagens a frio entre as partículas de pó, especialmente para materiais dúcteis.

Para o processo de moagem, vários parâmetros de controle têm que ser considerados, ou seja, o ambiente dentro do recipiente, a proporção entre as esferas e o peso do pó utilizado, além do agente controlador de processo [85, 86].

Apesar de aparentemente simples, o processo de MA possui pelo menos dez variáveis ajustáveis, as quais podem ser determinantes na qualidade do produto final. Os problemas com contaminação do pó processado pelas ferramentas de moagem e/ou agentes controladores de processo têm sido largamente reportados e métodos para eliminar e/ou reduzir estes efeitos têm sido propostos com base na escolha correta das variáveis do processo [87].

Conforme Figura 7 é possível identificar as alterações nas partículas durante o processo de síntese mecânica.

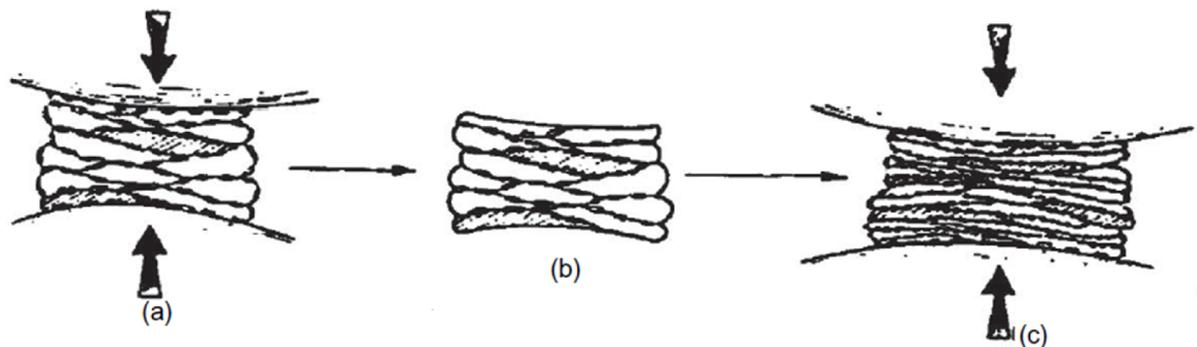


Figura 7: Esquema representativo de síntese mecânica. (a) Formação de compósito por partículas de pó; (b) Adsorção do agente controlador de processo na superfície da partícula; (c) Re-soldagem das partículas.

Fonte: [88] adaptado.

Porém, poucos esforços vêm sendo direcionados para a modelização da cinética de reação e parametrização termodinâmica do processo de MA, talvez pelo fato que são muitas as correlações entre as variáveis do processo e pela dificuldade de aferir certos parâmetros *in situ*, como os tipos de moinhos, o material usado no recipiente de moagem, a velocidade de agitação / rotação, o tempo de moagem, os materiais mais usados como meio (ou ferramenta) de moagem, a razão entre as massas das bolas e da mistura de pós (internacionalmente conhecida pela sigla *BPR*), o preenchimento do recipiente de moagem, o maior efeito da atmosfera de moagem, ou seja, a contaminação do produto final, o agente controlador de processo (lubrificante), a temperatura da moagem [87].

2.4. MECANOQUÍMICA (*MECHANOCHEMISTRY* ou *MECHANOCHEMICAL*)

Mecanoquímica é o termo aplicado ao processo em que as reações químicas e transformações de fase ocorrem, devido à aplicação de energia mecânica. Este é um processo muito antigo e a primeira publicação tem registro em 1894. As aplicações de mecanoquímica

incluem reações de troca, reações de redução / oxidação, decomposição de compostos e fase de transformações [89].

A Mecanoquímica é uma ciência que foi desenvolvida inicialmente na fronteira entre a mecânica e química. Ao mesmo tempo está relacionada a muitos ramos da ciência e tecnologia com física, e, especialmente, a resistência do corpo sólido, mecânica dos materiais, físico-química de polímeros, química e tecnologia de substâncias inorgânicas, teoria da capacidade molecular de reações, ondas de choque, detonação e propagação, atrito e transferência, catálise e adsorção, corrosão do metal, biofísica, bioquímica e biologia molecular [90,91]. Ou seja, trata das alterações físico-químicas das substâncias de todos os estados de agregação devido à influência de ativação mecânica [92].

Através de processos mecanoquímicos é possível, por exemplo, realizar a redução de óxidos formando ligas mecânicas (superligas). E diretamente relacionados à mecanoquímica estão a síntese mecânica (*mechanical alloying*) e a moagem de alta energia (*high-energy ball milling*), pois através de um processo de moagem mecânica as partículas de pó sofrem fraturas repetidas e soldagem a frio durante as colisões que ocorrem no recipiente entre esfera-pó-esfera, bem como entre pó e esfera. Ambos os processos podem ocorrer durante uma colisão simples [92]. A síntese mecanoquímica corresponde à reatividade química conseguida por força mecânica, moendo, por exemplo, os reagentes sólidos em conjunto (Figura 8).

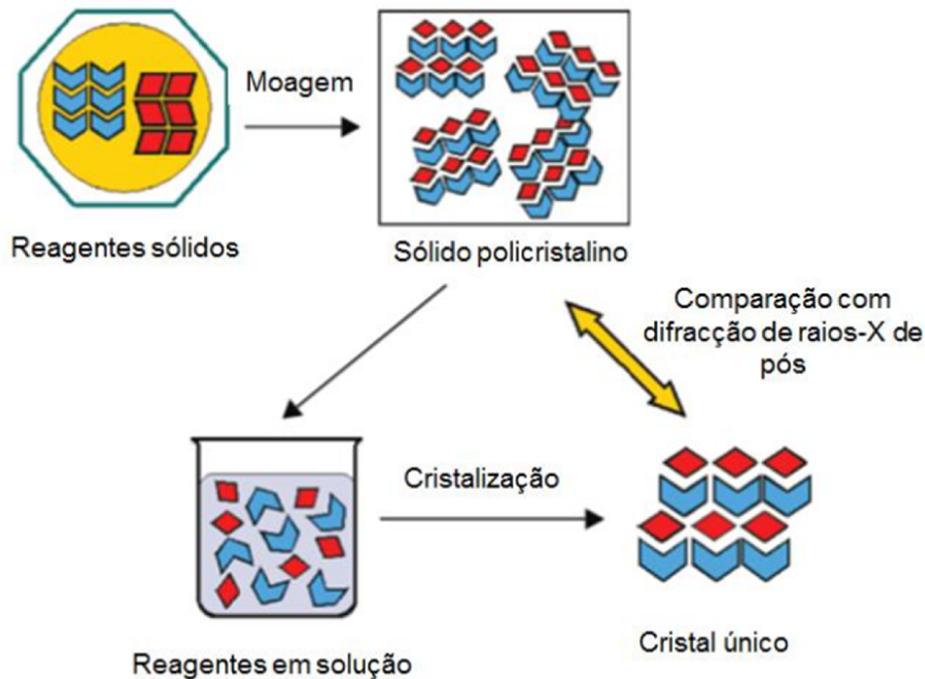


Figura 8: Esquema representativo do processo de síntese mecanoquímica entre reagentes sólidos.
Fonte: [93].

As experiências mecanoquímicas podem ser realizadas manualmente, recorrendo-se ao uso de um almofariz e um pilão ou através de moinhos de bolas o qual é muito mais eficiente, permitindo delimitar, controlar e monitorar as condições da reação (tempo e temperatura) e assegurar a sua reprodutibilidade, permitindo a otimização dos processos de síntese [92].

2.5. MOAGEM DE ALTA ENERGIA (*HIGH-ENERGY BALL MILLING*)

A moagem de alta energia é um dos métodos mais empregados atualmente para a produção de metais e ligas metálicas nanoestruturadas devido a sua capacidade de produzir grandes quantidades de materiais empregando equipamentos relativamente simples e à temperatura ambiente. Diferentes tipos de equipamento de moagem de alta energia são usados para produzir mecanicamente pós. Eles diferem na sua concepção, capacidade, eficiência da moagem, e arranjos adicionais para refrigeração, aquecimento, e assim por diante. Vários moinhos de alta energia estão comercialmente disponíveis e podem ser facilmente adquiridos para pesquisa científica, assim como indústrias também utilizam moinhos para *Mechanical Alloying* (MA) e *Mechanical Milling* (MM) [84,88,94].

Assim, a mecanoquímica recebeu recentemente um grande interesse no processamento de pós cerâmicos, abrindo novas formas de produzir tecnologicamente óxidos importantes com composições complexas. Uma das mais importantes áreas de pesquisa é o estudo dos mecanismos e cinética de reações mecanoquímicas. E há uma forte relação entre as condições de moagem e a formação de fases, incluindo fenômenos de amorfização e nucleação acionados por moagem de alta energia, formação de fases intermédias durante a reação, redução do tamanho de cristalito e das particularidades do nanocristalino. Em geral, os óxidos apresentam uma variedade de propriedades, tornando-os atrativos para uma gama de diferentes aplicações [95].

Os principais resultados obtidos através da mecanoquímica direta (formação de produto final durante a moagem) e da síntese à base de ativação mecanoquímica (moagem de alta energia utilizada para aumentar a reatividade de pós) de óxidos complexos apresentam uma variedade de materiais com propriedades ferroelétricas, antiferroelétricas, piezoelétricas, óxidos com propriedades magnéticas, semicondutoras e catalíticas. A ativação mecanoquímica tem, portanto, grande influência na formação de uma fase posterior durante o recozimento e preparação das cerâmicas, por exemplo. E conforme forem as condições de

moagem, tais como umidade, efeitos de hidratação dos reagentes no decurso da reação mecanoquímica podem ocorrer problemas de contaminação durante a moagem [95].

O termo moagem de alta energia é empregado para diferenciar a família de processos de moagem dos processos convencionais, como a moagem por moinho vibratório, moinho planetário e moinho Szegvari (moinho atritor).

Os moinhos vibratórios, mais conhecidos como moinhos SPEX são largamente empregados em laboratórios de pesquisa na síntese de materiais por moagem de alta energia. Neste tipo de moinho, uma pequena quantidade de material (10 a 20 g) é colocada dentro do jarro do moinho, juntamente com as esferas moedoras. Um ciclo complexo (similar ao formato do número oito), envolvendo o movimento em 3 dimensões, é repetido diversas vezes por segundo. Em cada ciclo, os corpos moedores colidem com o material e as paredes do jarro, moendo e misturando a amostra. Devido à amplitude do movimento (em torno de 5 cm) e a velocidade (1200 rpm), os corpos moedores atingem altas velocidades (da ordem de 5 m/s) e conseqüentemente a energia de impacto entre eles é extraordinariamente elevada [84,96]. Foi o equipamento utilizado para realização deste trabalho.

2.6. ESTRUTURAS DE ALTAS PRESSÕES (*HIGH PRESSURE STRUCTURES*)

Em geral, consideram-se altas pressões aquelas com valores acima de 1 GPa. Esta pressão é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que a pressão em fossas profundas do oceano ou duas ordens de grandeza menor que a pressão no centro da terra. Altas pressões têm sido aplicadas com sucesso para validar a modelagem dos diferentes tipos de estruturas de bandas encontradas em materiais semicondutores [97].

São vários os materiais que sofrem transformações de fase sob alta pressão comprovada, incluindo transições de ordem, linhas de derretimento, estruturas cristalinas de fases estáveis e metaestáveis, estabilidade de modificações polimórficas, mudanças no estado líquido, amorfização, metalização, modificações cristalinas de elementos estáveis além de dados que confirmam a supercondutividade e propriedades magnéticas do material. Materiais de altas pressões têm sido amplamente estudados nas áreas da física do estado sólido, química, cristalografia, mineralogia e ciência dos materiais [98].

Estudos voltados para moagem mecânica sugerem que pressões muito elevadas são geradas durante a moagem de pós, e, de acordo com algumas estimativas, tais pressões podem ser da ordem de 6 GPa [99,100]. Assim, as altas pressões desenvolvidas durante a moagem

devem ser suficientes para estabilizar os polimorfos de alta pressão de fases à pressão atmosférica em temperatura ambiente. Além disso, mudanças de fases em compostos de óxidos podem certamente ser sintetizados por MA, uma vez que a contaminação não é susceptível de desempenhar qualquer papel na formação destes compostos menos reativos [75].

A observação acima remete a um cuidado extremo que deve ser exercido ao identificar fases cristalinas estáveis produzidas por MA. Durante o processo de MA, o pó da amostra estudada tem contato com quantidades apreciáveis de elementos intersticiais como oxigênio, hidrogênio e o carbono (a partir da atmosfera ambiente e / ou dos agentes controladores de processo), bem como o ferro e cromo (dos meios de moagem e / ou paredes do moinho). Estas impurezas metálicas e não metálicas podem ter um efeito muito significativo sobre a estabilidade das fases. Além disso, podem combinar-se com o material que está sendo estudado e formar compostos intersticiais. Assim, é possível interpretar erroneamente estas fases intersticiais (por exemplo, carbonetos, nitretos, hidretos, óxidos, oxinitretos) como novas fases intermetálicas. Uma análise química exata do pó final resultante pode, em muitos casos, esclarecer esta confusão [75].

Importante destacar que no presente trabalho foi utilizado moinho tipo SPEX, fabricado artesanalmente, sem patente ou garantias dadas por fabricante, o que certamente permitiu que a produção das amostras sofresse uma pressão maior do que a relatada na literatura, fato comprovado em pesquisa paralela, onde as esferas inseridas no cilindro de moagem sofreram ruptura e desgaste, contaminando completamente a outra amostra.

Tendo em vista que a pressão produzida por MA ser ~ 6 GPa e a transição de fase B4 \rightarrow B1 ser ~ 8 GPa, decerto o moinho modificado forneceu maior pressão ao sistema, bem como a adição do agente controlador de processo (PCA) glicerina lubrificou o sistema favorecendo tal situação.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. PRODUÇÃO DA AMOSTRA

Inicialmente foi realizada maceração do Zn (100 mesh, 99,9%) (Figuras 9 e 10), antes de o mesmo ser colocado no cilindro para que fosse iniciado o processo de moagem (Figura 11). Foram acrescentados à amostra de Zn, os PCA's glicerina e ácido esteárico nas proporções de 95%, 4% e 1% respectivamente. A razão entre as massas de 7 esferas (diâmetro=11 mm) e reagente foi 7:1. Tendo em vista que a glicerina “surfacta” as partículas do pó, o cilindro foi selado com ar atmosférico.

O cilindro foi montado no moinho vibratório tipo Spex Modelo Mixer 1000 (Figura 12). O processo de moagem da mistura foi interrompido de 30 em 30 min para realização de medidas de DRX e acompanhamento da evolução estrutural em função do tempo de moagem.

Para a realização das medidas de DRX foi utilizado difratômetro PANalytical, modelo Empyrean, com tubo de cobre usando a radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), foi observado a evolução estrutural com o tempo de moagem (Figura 13).



Figura 9: Maceração da amostra de Zn antes da mesma ser colocada no cilindro.

Fonte: A autora.

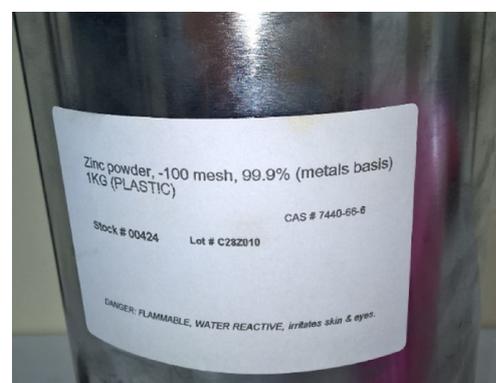


Figura 10: Material estudado na pesquisa (Zn).

Fonte: A autora.



Figura 11: Colocação da amostra no cilindro, acrescido do ácido esteárico e esferas (previamente pesados).

Fonte: A autora.

(a)



(b)



Figura 12: Moinho vibratório para realização do processo de moagem mecânica de alta energia (Tipo SPEX). Equipamento modificado com base fixada no motor (a) e (b).

Fonte: A autora.

(a)



(b)

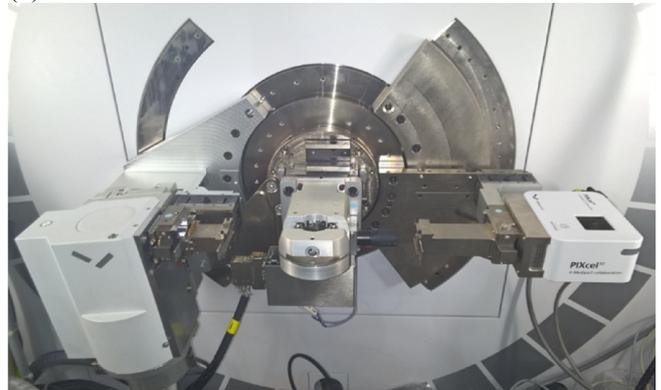


Figura 13: Difratorômetro PANalytical (Modelo Empyrean) utilizado nas medidas de DRX (a) e (b).

Fonte: A autora.

Durante a realização dos processos de moagem, pôde-se observar visualmente a mudança de cor do material comparativamente à fase inicial do processo (Figuras 14).



Figura 14: Acompanhamento das alterações visuais do material após moagem mecânica.
Fonte: A autora.

3.2. MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro PANalytical (modelo Empryeon) usando a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), com tubo de raios X de cobre (Cu), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, velocidade de escaneamento de $1^\circ/\text{min}$, tempo de realização da medida de 1 h 26 min com range (faixa de ângulo) de 10° a 100° .

Os padrões de difração de raios X das amostras produzidas foram refinados utilizando-se o Método de Rietveld através do software GSAS & EXPGUI [84]. As imagens foram melhoradas através do software ORIGIN [101] e serão discutidas a partir da seção 4.

3.3. MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Medida de fluorescência de raios X (FRX) foi realizada em um equipamento da PANalytical modelo Epsilon XL (Figura 15).



Figura 15: Espectrômetro de Fluorescência de Raios X PANalytical (Modelo Epsilon XL).
Fonte: Laboratório de Materiais Amazônicos e Compósitos (LabMAC) da UFAM.

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é um método para determinação precisa, rápida e não-destrutiva para análises elementares, tanto quantitativas quanto qualitativas usando o princípio de medida dos comprimentos de onda e intensidade das radiações emitidas pelos elementos. Os elementos que compõem a amostra são excitados por uma fonte primária de radiação, que passam a emitir uma radiação com comprimentos de onda característicos de cada elemento (raios X fluorescentes). Através de um detector apropriado, pode-se medir este comprimento de onda, e conseqüentemente identificar os elementos (análise qualitativa). Como a intensidade dos raios X fluorescentes é proporcional a concentração a cada desses elementos, pode-se, portanto, quantificar estes elementos [104]. As análises dos dados obtidos através dessa técnica serão apresentadas também na a partir da próxima seção.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. EVOLUÇÃO ESTRUTURAL

O conhecimento do material inicial é imprescindível para uma correta interpretação dos resultados. Conforme descrito na seção de procedimentos experimentais, o Zn (100 mesh, 99,9%) foi submetido às medidas de difração de raios x a fim de verificar a pureza indicada pelo fabricante assim como estimar tamanho médio de cristalito. Esta informação indica a eficiência na nanometrização dos cristais. No difratograma do Zn inicial, aqui denominado “amostra **0 min**”, com zero hora de moagem, todos os picos estão bem descritos pelo Zn através do cartão ICSD número 421014 salvo o primeiro pico de baixíssima intensidade em $2\theta = 12.4^\circ$, que ainda não foi identificado. A sua baixa intensidade indica pequena quantidade e por esse motivo foi desprezado nesse estudo. Os picos são estreitos e intensos indicando uma boa cristalinidade da amostra (Figura 16).

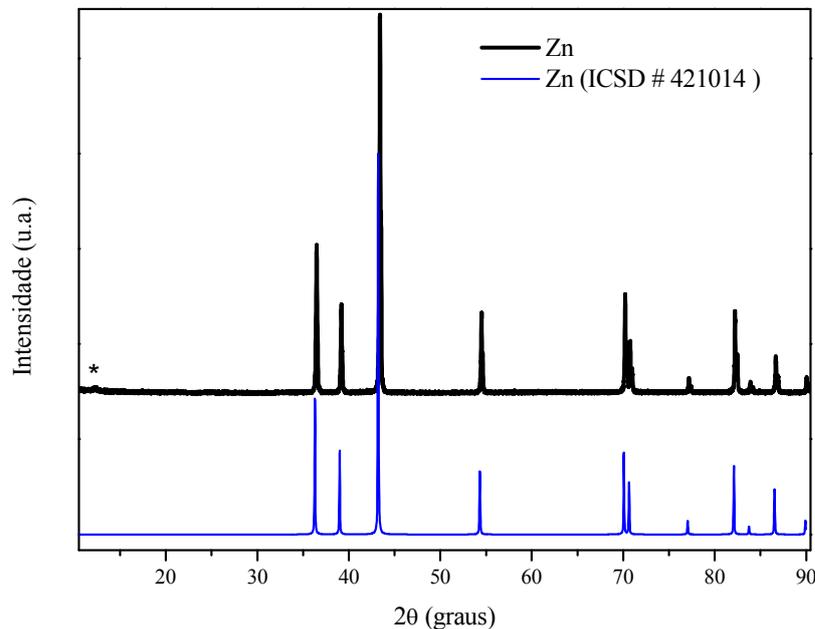


Figura 16: Difratograma do Zn antes de iniciar o processo de mecanoquímica.

Conforme informado no CIF (*Crystallographic Information File*) [103] o Zn possui estrutura hexagonal, tipo wurtzita, grupo espacial P63/mmc (Nº 194) com os sítios de Wyckoff $2c$ ocupado 100%, cujas coordenadas reduzidas são $(1/3, 2/3, 1/4)$. A estrutura pode ser visualizada como uma sucessão de camadas ao longo dos eixos a e c (Figura 17). Esta

estrutura de camadas indica o grande range de solubilidade de oxigênio, de até ~ 49.9 at % [105].

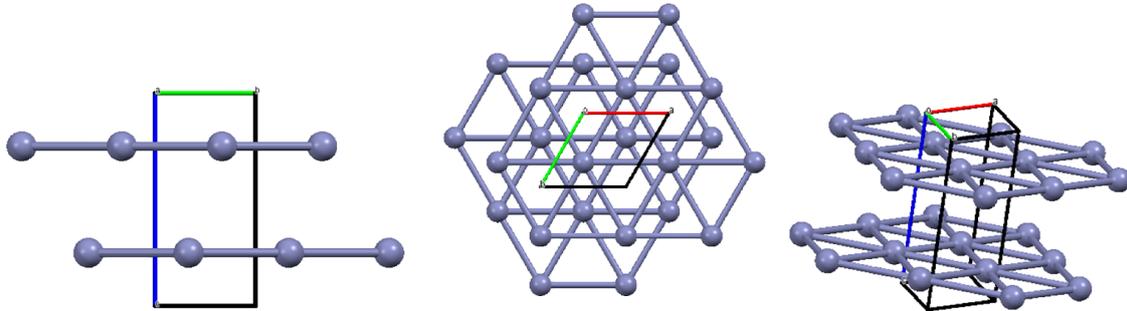


Figura 17: Projeções da cela unitária do Zn proveniente da base de dados ICSD [102] obtidos a partir do software Mercury [53]. A primeira e a segunda imagem representam as projeções da cela unitária no eixo a e c respectivamente. A terceira imagem mostra a cela unitária em perspectiva.

A partir do difratograma experimental e das informações cristalográficas contidas no arquivo CIF coletado junto à base de dados ICSD [102] foi utilizado o método de Rietveld de onde obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 22 e Tabela 1. O valor de R_{wp} refere-se ao acordo entre o padrão experimental e o ajustado indicando um refinamento satisfatório.

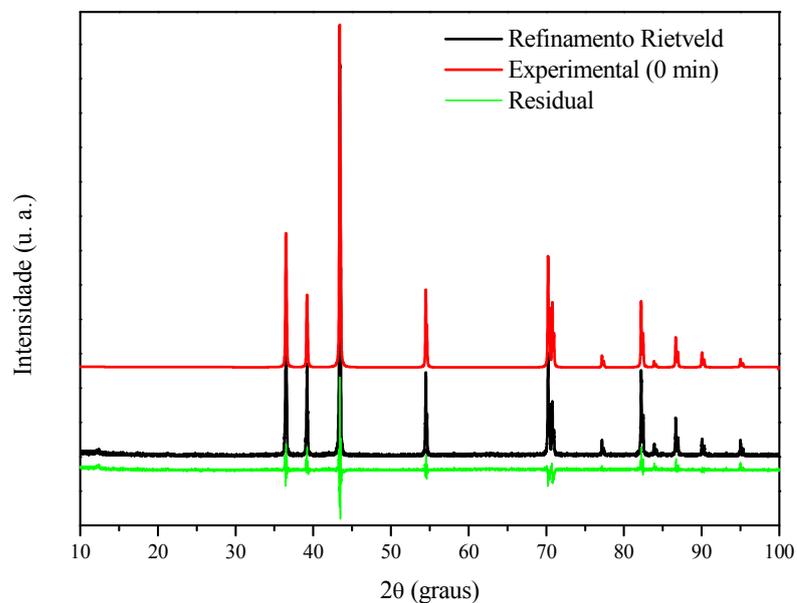


Figura 18: Difratograma experimental da amostra zero minutos de moagem e seu respectivo refinamento pelo Método de Rietveld (MR). A curva abaixo corresponde à diferença entre os dois.

Fonte: Softwares GSAS e ORIGIN.

Tabela 1: Parâmetros de rede do cartão ICSD nº 421014 e parâmetros obtidos através do método de Rietveld. Os valores entre parênteses correspondem aos erros associados ao refinamento.

Zinco	$a=b$ (Å)	c (Å)	$V(\text{Å})^3$	D (Å)	GU	R_{wp} (%)	Chi2
ICSD	2,665	4,947	30,43	--	--	--	--
Refinado	2.66595(4)	4.94932(8)	30,462(1)	1633	41,7	2,7	2,3

Fonte: Software GSAS.

Após realizar moagem mecânica da amostra inicial por um intervalo de tempo de 225 min, foi realizado refinamento Rietveld da amostra utilizando-se o cartão ICSD Nº 41488 para a fase wurtzita (hexagonal) e o cartão ICSD Nº 421014 para a fase do Zn metálico (puro), discutido anteriormente (Figura 19). Observa-se um excelente acordo entre o padrão experimental e o refinado. É interessante notar que os fatores de qualidade estão bem perto dos valores ideais, o que indica alta precisão nos resultados. O fator de qualidade deste ajuste e outros parâmetros estão relacionados na Tabela 2. Esse ajuste foi alcançado correspondendo a 96% de wurtzita (ZnO hexagonal B4) contra 4% de Zn metálico as quais se encontram deconvoluídas. Essa deconvolução nada mais é que o defeito do material causado pela substituição dos átomos do Zn (maiores) pelos átomos do O (menores).

Pode-se observar ainda na Figura 19 que ambas as fases possuem cristalitos de dimensões nanométricas. O percentual de microtensões refletem na energia acumulada na estrutura. Quando parâmetros de rede são comparados com aqueles informados no ICSD, verificam-se valores ligeiramente menores. Isto é um indicativo de solução sólida substitucional, onde um átomo menor ocupa o sítio de um átomo maior, tal como o oxigênio e o zinco respectivamente.

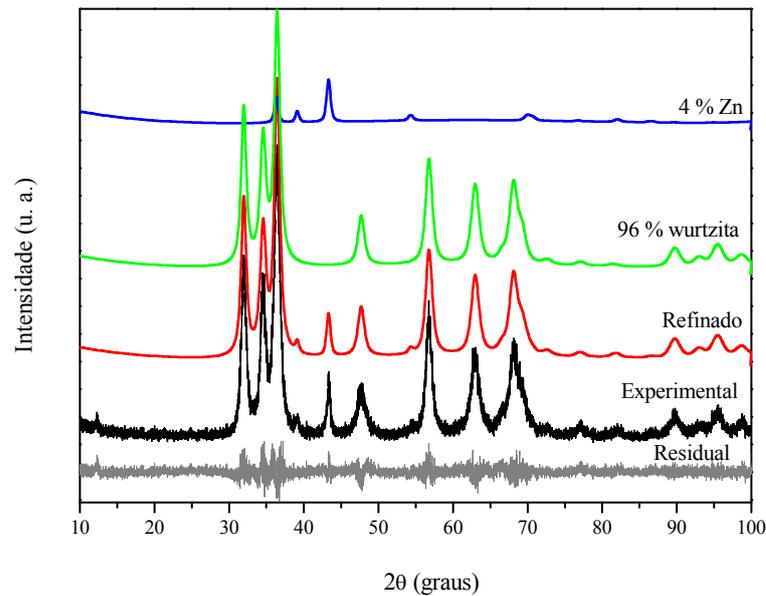


Figura 19: Padrão experimental de DRX sobreposto com o padrão refinado pelo Método de Rietveld (MR) da amostra moída 225 min acrescida de ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$).

Fonte: Softwares GSAS e ORIGIN.

Com intuito de fornecer oxigênio ao sistema e produzir a wurtzita rica em oxigênio, a rota iniciou-se do Zn puro acrescido de ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$). De imediato, nota-se que no primeiro intervalo, de **225 min** surgiram vários picos, intensos e largos, que por sua vez foram indexados como wurtzita (ZnO hexagonal B4). Também é possível verificar que permanecem alguns picos do Zn original, porém mais largos e menos intensos.

Foi dada continuidade ao processo de moagem e pausado em **525 min** para as medidas de DRX, onde foi possível notar o desaparecimento completo do Zn original. Conforme o esperado, o ácido esteárico combinado com a moagem mecânica induziu oxidação do Zn metálico formando ZnO nanoestruturado. A fim de verificar sua estabilidade estrutural em função do tempo de moagem deu-se sequência ao processo de moagem até **825 min**. Observa-se que o ZnO, de estrutura wurtzita, tem seus picos alargados, indicando redução nos cristalitos com aumento de deformações estruturais (Figura 20).

Observa-se também o surgimento de dois novos picos, um em $2\theta=42.4^\circ$ e outro em $2\theta=44.6^\circ$ indicados na Figura 20 por asteriscos (*). A partir desse momento, a fim de inibir a evolução desta nova fase, modificamos o ambiente químico com a adição de glicerina ($C_3H_8O_3$). Como a glicerina é uma fonte de carbono, pode agir como agente oxi-redutor [106,107]. Em 825 min acumulados de moagem com glicerina, observa-se que os novos picos continuam a evoluir.

Ainda discutindo a Figura 20 é possível observar uma pronunciada mudança na linha de base do início dos difratogramas até a base do primeiro pico, o que sugere a formação de uma fase desordenada, e, portanto, metaestável, com grande quantidade de energia acumulada. A partir de então, a linha de base permanece aproximadamente a mesma até **1005 min** de moagem. Entretanto, pode-se verificar que o pico em torno de $2\theta=42.4^\circ$ aumenta relativamente mais que o pico em $2\theta=44.6^\circ$ sugerindo que correspondem a fases distintas.

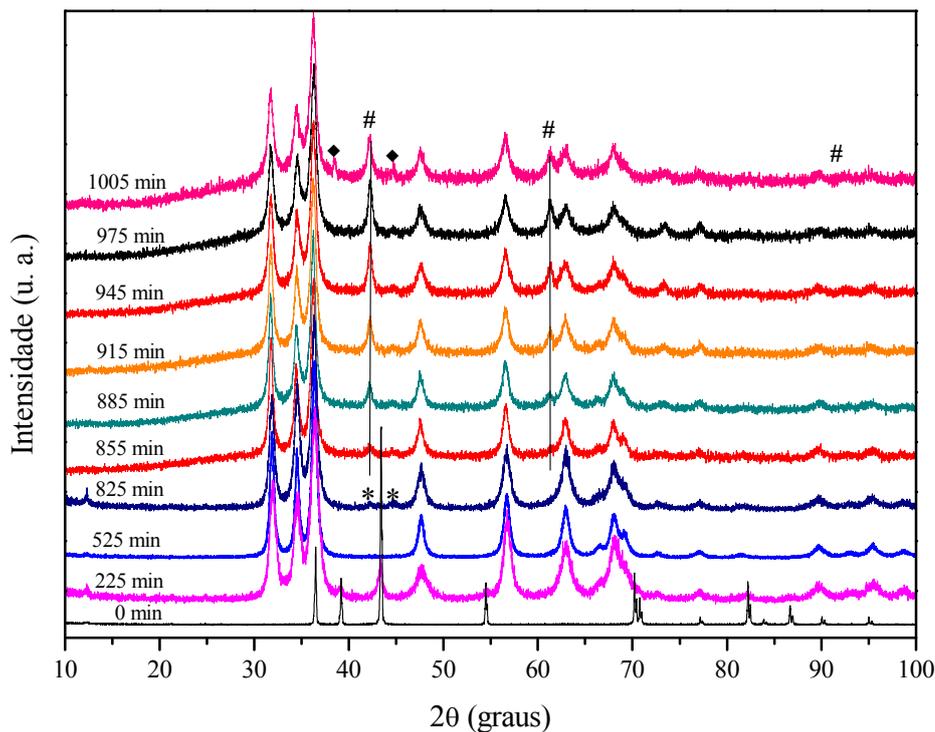


Figura 20: Evolução da amostra objeto de pesquisa em função do tempo de moagem.
Fonte: Softwares GSAS e ORIGIN.

De fato, foram pelo menos três novos picos que aumentaram proporcionalmente desde **855 min** de moagem, os quais também estão indicados na Figura 20 pelo símbolo cerquilha (#), ao contrário do pico em $2\theta=44.6^\circ$ que permanece estagnado. O surgimento dos picos indicados pelos losangos pretos (♦) sugere a contaminação da amostra pelos meios de moagens, recipiente e esferas, uma vez que concordam relativamente bem com Fe_3O_4 , segundo a base de dados JCPDS [104], cartão número 00-028-0491. A partir do momento que começa a haver esse tipo de contaminação tipicamente interrompe-se a moagem. Uma discussão detalhada sobre as principais observações será mostrada na sequência do trabalho, com as análises por método Rietveld.

Tabela 2: Parâmetros de rede, volume, densidade, tamanho de cristalitos, e fatores de qualidade obtidos através do método de Rietveld de todos os tempos de moagem realizados. Os valores entre parênteses correspondem aos erros associados ao refinamento.

Fase	Tempo (min)	$a = b$ (Å)	c (Å)	$V(\text{Å})^3$	ρ (g/cm ³)	D (Å)	ϵ (%)	R_{wp} (%)	Chi2
ZnO-ICSD	--	3.26480(5)	5.21939(8)	48,18(3)	5,67	--	--		-
Zn	225	2.6707(5)	4.973(3)	30.72(1)	7,068	247	1.1	1.7	1.3
ZnO-B4		3.2517 (3)	5.2174(7)	47.78(1)	5,657	128	1.69		
ZnO-B4	525	3.2553(2)	5.2112(3)	47.743(6)	5,660	211	1.71	1.3	1.5
ZnO-B4	825	3.2544(3)	5.2086(5)	47.78(1)	5.659	166	2.01	1.8	1.5
ZnO-B1		4.283(2)	--	78.6(1)	6.878	144	0.1		
ZnO-B4	855	3.2577(3)	5.2129(5)	47.91(1)	5.641	166	0.81	0.5	1.3
ZnO-B1		4.286(2)	--	78.8(1)	6.863	149	0.1		
ZnO-B4	885	3.2591(3)	5.2081(6)	47,91(1)	5.641	149	0.83	0.4	1.4
ZnO-B1		4.2890(9)	--	78.90(5)	6.851	148	0.1		
ZnO-B4	915	3.2602(4)	5.2068(6)	47.92(1)	5.539	149	0.83	0.4	1.4
ZnO-B1		4.2871(6)	--	78.79(3)	6.860	191	0.1		
ZnO-B4	945	3.2604(4)	5.2028(7)	48.90(2)	5.542	140	0.99	0.4	1.4
ZnO-B1		4.2852(5)	--	78.69(3)	6.869	191	0.1		
ZnO-B4	975	3.2602(4)	5.2008(8)	47.87(2)	5.545	135	0.64	0.4	1.3
ZnO-B1		4.2838(4)	--	78.609(3)	6.876	187	0.1		

Fonte: A autora (dados obtidos através do Software GSAS).

Conforme informado no CIF (*Crystallographic Information File*) [103] o ZnO possui na fase B4 estrutura hexagonal, tipo wurtzita, grupo espacial P6₃/mc (Nº 186) com o sítios de Wyckoff $2b$, cujas coordenadas reduzidas são $(1/3, 2/3, 0)$ e $(1/3, 2/3, 0.3841)$ do Zn e O, respectivamente (Figura 2). Como visto anteriormente (Seção 1.2.3.), a wurtzita rica em Zn, em condições de equilíbrio, pode ter seus parâmetros de rede aumentados. Existem pelo menos dois tipos de soluções sólidas que podem ser verificadas por medidas DRX. São elas, solução sólida intersticial e substitucional. Na intersticial espera-se que o átomo dissolvido seja o de menor tamanho, que nos interstícios causem aumento em pelo menos um dos parâmetros de rede (ao longo dos interstícios) e, por conseguinte, aumentem o volume da cela unitária [109]. Desta forma verifica-se que a wurtzita não é uma solução sólida do tipo intersticial, uma vez que seu volume é menor que aquele fornecido pela base de dados ICSD [102]. Soluções sólidas do tipo substitucional, em contrapartida, admitem redução de volume como função da solubilidade.

As soluções sólidas substitucionais podem ser subdivididas em três categorias: a) randômica; b) ordenada; c) de defeitos. Soluções substitucionais randômicas podem ser observadas tanto com aumento quanto com a diminuição nos volumes, dependendo do tamanho do átomo dissolvido (átomo soluto) na estrutura do solvente (wurtzita). Conforme informado na Tabela 2, tanto os parâmetros de rede como o volume são menores que os fornecidos pelo ICSD [102], indicando que o átomo soluto é o oxigênio. A densidade de uma solução sólida substitucional randômica pode ser calculada com a equação abaixo [109]:

$$\rho = \frac{1.66042(n_{solvente} A_{solvente} + n_{soluto} A_{soluto})}{V} \quad (12)$$

Onde n refere-se ao número de átomos por cela unitária e A corresponde ao peso atômico.

A quantidade $(n_{solvente} + n_{soluto})$ é um número inteiro correspondendo ao número total de átomos por cela. No caso da wurtzita, este número corresponde a 4 conforme pode ser visto na Figura 2 da seção 1.2.3. ZnO.

Os valores da densidade e do volume são obtidos através do refinamento Rietveld. Os valores dos pesos atômicos do Zn e do O são 65,3800 e 15,9994 respectivamente [110].

Considerando os valores da Tabela 2, tem-se duas equações e duas incógnitas:

$$(n_{zn} + n_o) = 4 \quad (13)$$

e

$$\frac{\rho V}{1,66042} = (A_{zn} n_{zn} + A_o n_o) \quad (14)$$

Tem-se, então que $n_o = 2,0004$ com $n_{zn} = 1,9996$, ou seja, um acréscimo de 0,04% de oxigênio na estrutura. A baixa variação na quantidade de oxigênio dissolvido substitucionalmente na wurtzita nanoestruturada é condizente com o observado no diagrama de fases em equilíbrio [111]. Observa-se na Tabela 2 que ambas as fases atingiram dimensões nanométricas de tamanho médio de cristalito (D) com certo acúmulo de microtensões.

A seguir, na Figura 21 é possível visualizar o padrão de DRX da amostra moída em **525 min** e seu respectivo refinamento Rietveld considerando apenas a fase wurtzita (B4) e confirmando o desaparecimento completo da fase do Zn metálico, material de partida. Nos resultados anteriormente apresentados na Tabela 2, observam-se excelentes fatores de

qualidade. Os parâmetros cristalográficos da wurtzita variam pouco, em contrapartida os tamanhos médios de cristalitos aumentam quase o dobro quando comparados os tempos de moagem de 255 min para 525 min. O aumento dos cristalitos pode ser explicado pela transformação do ZnO as custas do Zn metálico que por sua vez agregaram-se ao ZnO já formado em 255 min.

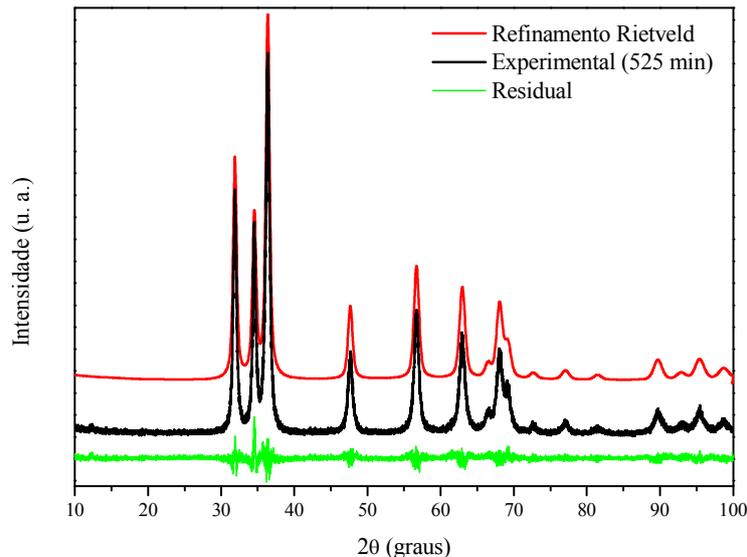


Figura 21: Padrão experimental de DRX sobreposto com o padrão refinado pelo Método de Rietveld (MR) da amostra moída 525 min.

Fonte: Softwares GSAS e ORIGIN.

A partir de 825 min de moagem, inicia-se a formação de uma nova fase que cresce progressivamente com o tempo de moagem, indicados pelo símbolo (#), conforme pode-se verificar na Figura 20. Uma proposta para descrever esta fase é uma estrutura polimórfica de ZnO, de simetria cúbica tipo NaCl. Segundo base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), cartão N° 38222 o ZnO cúbico (B1) possui simetria Fm-3m (N° 225) com parâmetros de rede $a=b=c=4,28\text{\AA}$, com o Zn ocupando o sítio Wyckoff 4a com coordenadas (0, 0, 0) e o Oxigênio em 4b com coordenadas ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). A visualização desta estrutura está mostrada na Figura 22, onde há uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) com o átomo de oxigênio no centro.

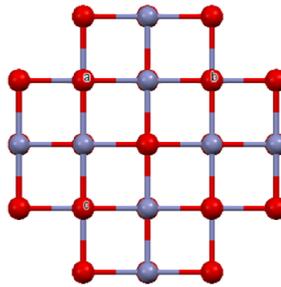


Figura 22: Estrutura ZnO cúbico segundo ICSD (ZnO-B1). As esferas vermelhas correspondem ao oxigênio.
Fonte: [53].

Os demais difratogramas de 825 a 1005 min foram refinados considerando-se duas fases, a wurtzita e o ZnO cúbico, chamados a partir daqui de ZnO-B4 e ZnO-B1 respectivamente, segundo a notação de Strukturbericht. Os resultados quantitativos dos refinamentos encontram-se também na Tabela 2. Em todos os refinamentos foram alcançadas qualidades semelhantes.

A Figura 23, a seguir, mostra o difratograma da amostra em **975 min**, onde os picos da nova fase são mais bem definidos. Mostra também a simulação pelo Método de Rietveld total, bem como as deconvoluções das contribuições das fases ZnO-B4 e ZnO-B1, que correspondem a 79,1 % e 20,9 %, respectivamente. É interessante notar que os picos da fase ZnO-B1 são consideravelmente mais estreitos, indicando maior cristalinidade que a fase ZnO-B4. Na verdade, não é previsto pelo diagrama de fases uma fase cúbica para a composição ZnO em condições ambiente, somente em condições de altas pressões. São vários os trabalhos teóricos e experimentais que observam a transição da fase B4 (wurtzita) para a fase B1 (*rocksalt*) variando entre 8 e 10 GPa [112-114].

Esta fase que é estável em altas pressões também foi observada com estrutura cúbica a pressão ambiente durante vários dias [115]. Entretanto, é sabido que a técnica de mecanoquímica não consiste em uma técnica de equilíbrio, e por isso pode produzir fases metaestáveis. É reportado na literatura que, localmente, as colisões podem atingir altas pressões, na ordem de 6 GPa [116,117]. Desta forma, torna-se possível explicar satisfatoriamente a observação da fase de alta pressão devido a ordem de grandeza das pressões serem compatíveis e de já ter sido observada a fase cúbica em pressão ambiente.

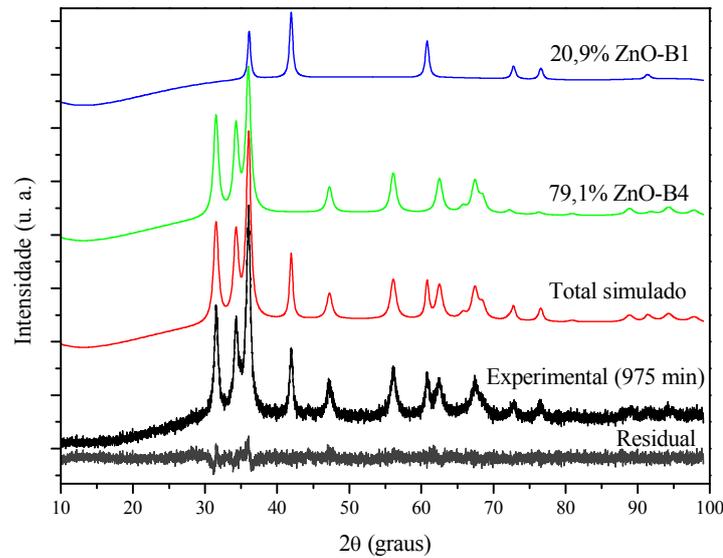


Figura 23: Padrão experimental de DRX sobreposto com o padrão refinado pelo método de Rietveld (MR) da amostra moída 975 min.
Fonte: Softwares GSAS e ORIGIN.

A Figura 24, a seguir, mostra o percentual de ZnO-B1 fase em função do tempo de moagem, de 825 a 975 min obtidos pelo refinamento de Rietveld. Observa-se um aumento praticamente linear cuja inclinação corresponde à taxa de formação, ou seja, a fase ZnO-B1 aumenta 0,1334 at. % por minuto, o que equivale a 8,004 at.% por hora. Os resultados mostram também que o acréscimo de ZnO-B1 acontece às custas da quantidade de fase ZnO-B4, uma vez que esta diminui à mesma proporção que a outra fase aumenta.

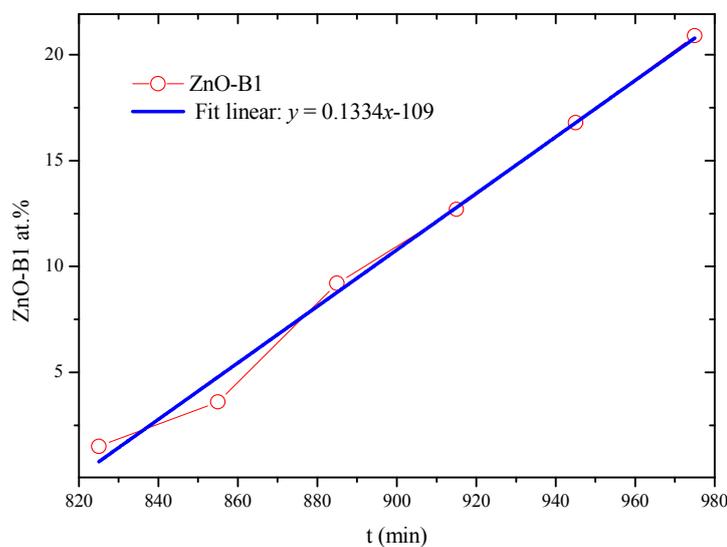


Figura 24: Evolução da porcentagem de fase de ZnO-B1 em função do tempo de moagem.

A evolução estrutural da amostra é melhor visualizada se os resultados da Tabela 2 forem analisados analiticamente através de imagens gráficas. As Figuras 25 e 26 mostram a evolução do volume, densidade e parâmetros de rede (a, b, c) em função do tempo de moagem. Em tais figuras vê-se duas tendências distintas, cujo tempo crítico está entre 825 e 885 min. Antes de 825 min os valores oscilam ligeiramente e após o surgimento da fase ZnO-B1 o volume da ZnO-B4 aumenta cerca de 0.3 % concomitantemente com a queda de 0.3% na densidade, uma vez que são inversamente proporcionais.

Assim, aplicando a equação (14) para determinar a proporção de oxigênio na estrutura em 825 min obtém-se 1,9997 % enquanto que para 855 min obtém-se 1,9995 %, confirmando a pouca variação estequiométrica da wurtzita.

A análise quantitativa de FRX da amostra de ZnO para 1005 min de moagem, mostrada na Tabela 3 associada a óxidos, indica 95,65 % de ZnO e como contaminante principal o Fe, que associado ao O corresponde a ~ 3%. É sabido que o ferro é proveniente do processo de moagem [75]. Por outro lado, essas medidas corroboram a fase polimórfica (B1) quantificada em ~ 20% através das análises de DRX.

Assim, tem-se na Tabela 4 a concentração em termos percentuais dos elementos da mesma amostra, o que também comprova o estudo apresentado.

Tabela 3: Dados da análise de FRX (Óxidos).

FRX ZnO moído 1005 min	
Composto Químico	%
Na ₂ O	0
Al ₂ O ₃	0,121
SiO ₂	0,162
P ₂ O ₅	0,553
CaO	0,104
Cr ₂ O ₃	0,041
Fe₂O₃	2,949
Co ₃ O ₄	0,032
NiO	0,002
ZnO	95,65
Y ₂ O ₃	0,049
ZrO ₂	0
Ag ₂ O	0,16
La ₂ O ₃	0,014
Yb ₂ O ₃	0,163

Fonte: LabMAC.

Tabela 4: Dados da análise de FRX (Elementos).

FRX ZnO moído 1005 min	
Elemento Químico	%
Al	0,077
Si	0,091
P	0,290
Ca	0,091
Cr	0,034
Fe	2,541
Co	0,028
Ni	0,003
Zn	96,410
Y	0,052
Zr	0,000
Ag	0,191
La	0,014
Yb	0,178

Fonte: A autora.

Comportamentos inversos também podem ser verificados nos parâmetros de rede, (Figura 25). Enquanto que o valor de “*a*” tende a aumentar, o parâmetro “*c*” tende a diminuir, mantendo o volume com variação máxima em torno de 0,3%. Nota-se que essa variação ao longo do eixo *z* coincide com a nucleação da estrutura B1, de alta pressão.

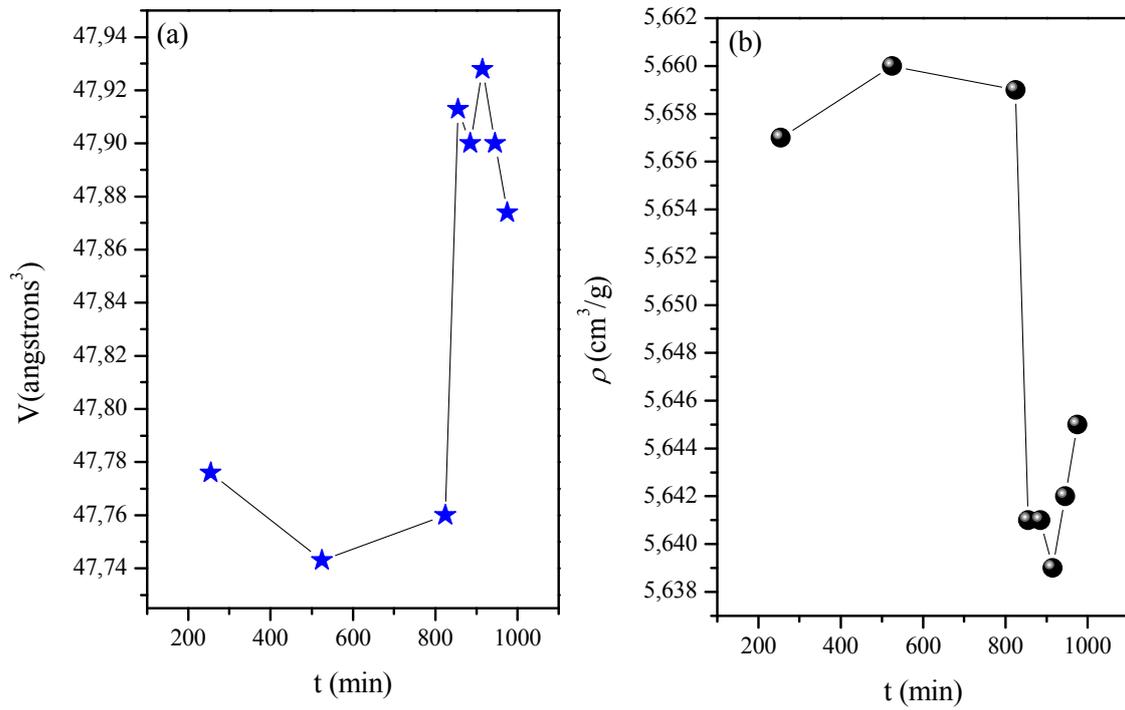


Figura 25: Evolução do volume (a) e da densidade (b) da fase ZnO-B4 em função do tempo de moagem.

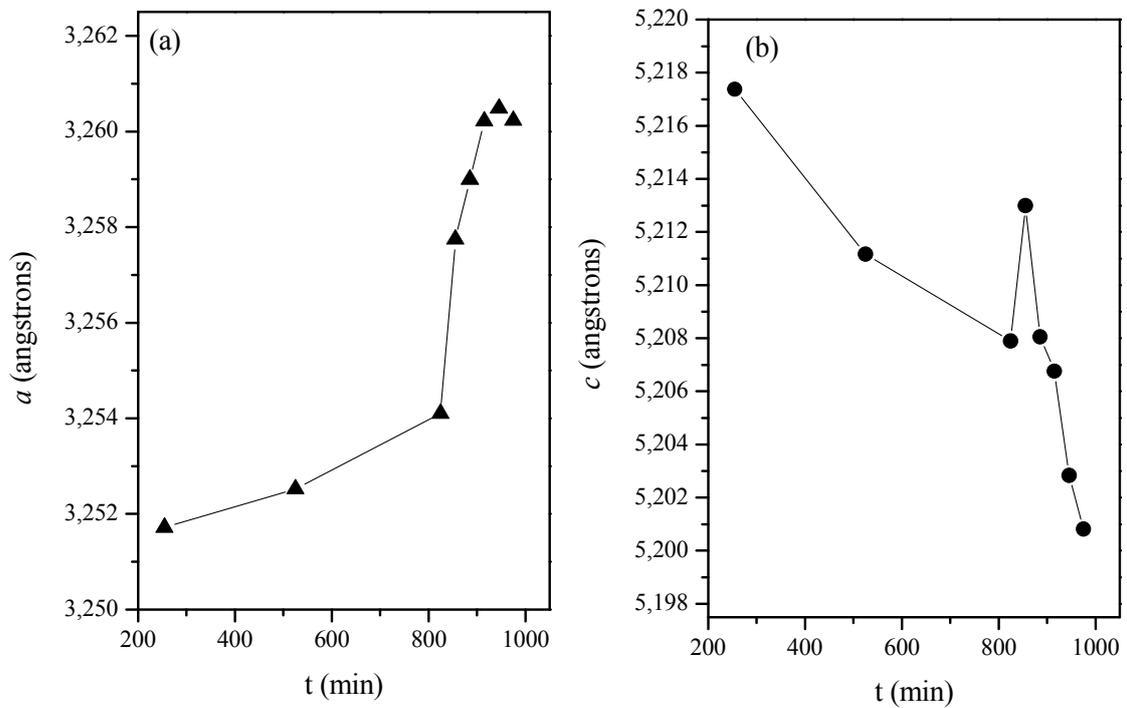


Figura 26: Evolução dos parâmetros de rede da fase ZnO-B4 em função do tempo de moagem.

Com efeito, é vasta a literatura que trata de sistemas de estrutura tipo B4 se transformando em estrutura tipo B1 com pressão aplicada, dentre os quais citamos trabalhos importantes sobre o CdSe [115] e GaN [119], além do próprio ZnO [120]. Os três sistemas, quando submetidos à pressão hidrostática, transitam gradativamente da estrutura hexagonal wurtzita (B4) para a estrutura cúbica *rocksalt* tipo NaCl (B1).

Desta forma, propõem-se que o aparecimento da estrutura de alta pressão se deu a partir da transformação da wurtzita desestabilizada pela moagem de forma gradativa. Quer dizer, após a formação da fase única, ZnO-B4, em 525 min de moagem as sucessivas colisões das esferas contra as partículas do pó causaram empilhamento ao longo da direção $[1\ 1\ 0]$, perpendicular ao eixo z (eixo maior), como ilustra a Figura 27.

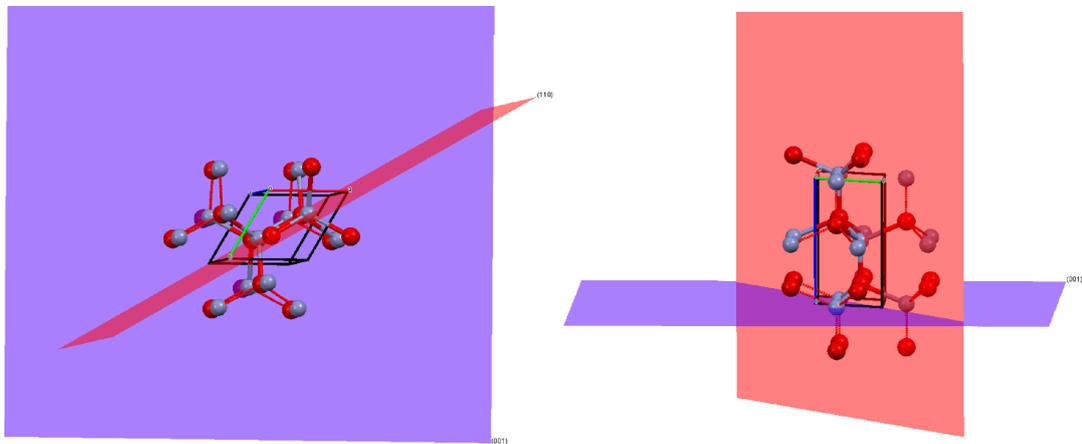


Figura 27: Ilustração dos planos $(1\ 1\ 0)$ em vermelho e $(0\ 0\ 1)$ em azul do ZnO-B4.
Fonte: [53].

Através de simulações de dinâmica molecular (DM) é possível descrever mecanismo desta transição, em específico para o CdSe [120], como consequência das distorções nos anéis hexagonais, na direção diagonal, que cortam os anéis ao meio, conforme Figura 28.

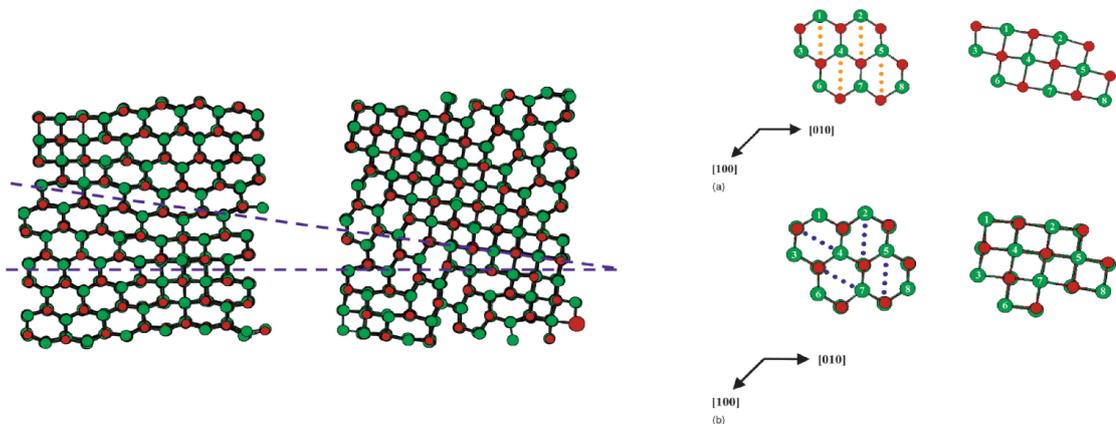


Figura 28: Ilustração descrevendo o mecanismo de transição gradativa de fases da estrutura wurtzita para a estrutura cúbica.
Fonte: [118].

Quanto à evolução da estrutura ZnO-B1, é possível observar ainda na Figura 20 mostrada anteriormente, que o início da transformação de fase se dá em 825 min. Somente a partir de 885 min o seu padrão é distinguido completamente. Uma vez que os picos não estão bem resolvidos até 885 min as informações são meramente qualitativas. Em 915 min, porém, os picos da nova fase estão bem resolvidos e são visivelmente mais estreitos que os picos da fase B4 (wurtzita), conforme observado comparativamente na Figura 20.

Desta forma, a Figura 29, a seguir, mostra o tamanho médio de cristalito D em função do tempo de moagem calculado a partir da equação (9). Nela é possível visualizar o aumento de tamanho de ~ 14 nm para ~ 19 nm. Este aumento é consistente com os difratogramas, pois reflete o aumento da quantidade de fase que atinge 12.7at. %, comprovado através da Figura 23.

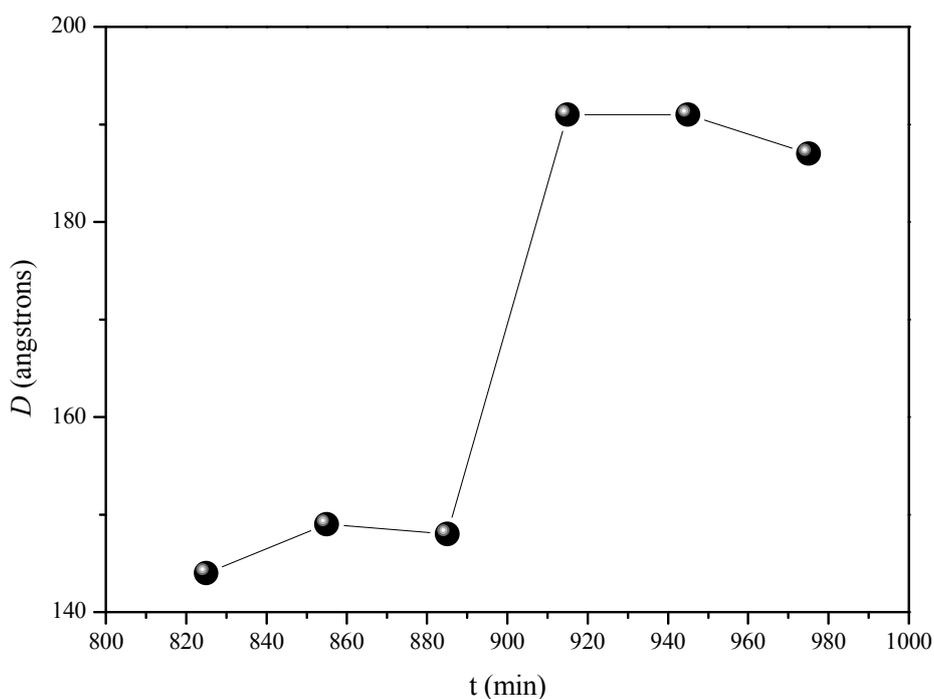


Figura 29: Tamanho médio de cristalito em função do tempo de moagem para a estrutura ZnO-B1.

Quanto aos volumes apresentados na Tabela 2, deve-se ter atenção ao compará-los entre si. Antes de compará-los, faz-se necessário normalizá-los pela quantidade de átomos na molécula (Z). Ou seja, o volume do ZnO-B4 (wurtzita) divide-se por 2 enquanto que o volume do ZnO-B1 (*rocksalt*) divide-se por 4, conforme pode ser verificado nos respectivos arquivos CIFs. No presente trabalho, foram utilizados os seguintes arquivos CIF [103] coletados junto à base de dados ICSD [102]:

- Zn puro (hexagonal): Cartão ICSD nº 421014
- ZnO B4 wurtzita (hexagonal): Cartão ICSD nº 41488
- ZnO B1 *rocksalt* (cúbica): Cartão ICSD nº 38222

Assim, na Figura 30, a seguir, é possível visualizar que com os volumes das duas estruturas normalizadas, a estrutura de alta pressão coexiste com a fase wurtzita de baixa pressão, tendo o volume por átomo 17% menor.

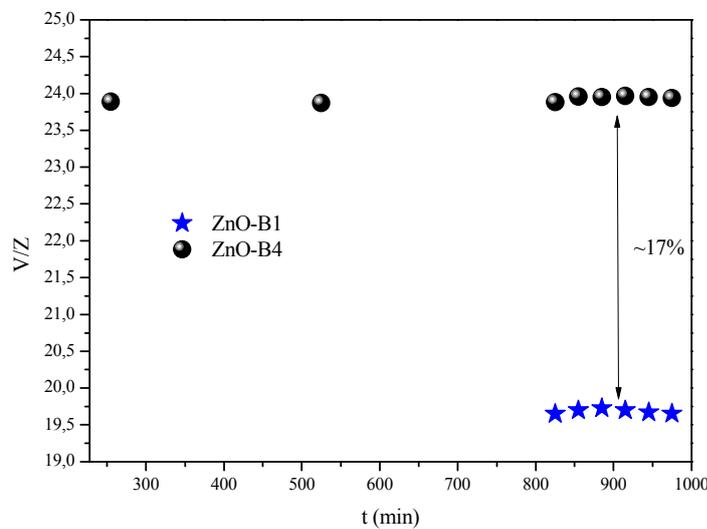


Figura 30: Volumes das celas unitárias das estruturas ZnO-B4 e ZnO-B1.

4.2. EVIDÊNCIAS DE ALTAS PRESSÕES

Conforme já visto no decorrer deste trabalho, as propriedades estruturais e mecânicas de ZnO podem ser identificadas através de diferentes fases: B1 (*rocksalt* ou sal-rocha), B3 (blenda de zinco) e B4 (wurtzita). As equações de estado para estas estruturas são utilizadas para determinar as pressões de transição de fases de B4→B3, B4→B1 e B3→B1.

No presente trabalho ficou evidenciada através dos valores experimentais e teóricos disponíveis a transição de fase entre B4→B1 e os resultados determinados neste trabalho são compatíveis com os cálculos teóricos e experimentais de outros estudos.

Quando compara-se os resultados obtidos neste trabalho com os resultados de trabalhos semelhantes a este, observa-se que, em transformações à temperatura e pressão

constantes a variação da energia livre de Gibbs encontra-se diretamente associadas ao trabalho útil realizado pelo sistema termodinâmico [121-124]. Na Figura 31, a seguir, fica comprovado que através da energia do estado fundamental, as fases ZnO-B4 e ZnO-B1.

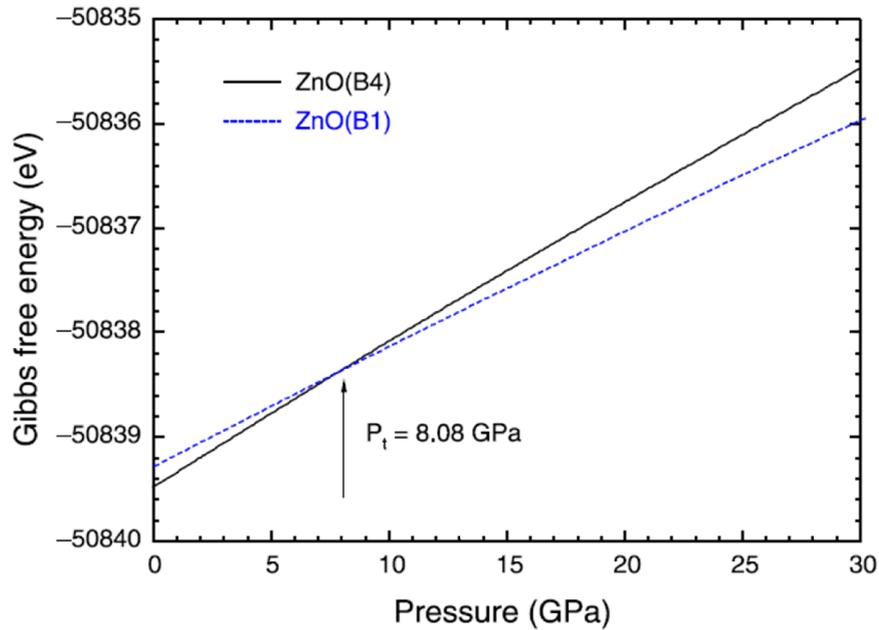


Figura 31: Energia livre de Gibbs em função da pressão demonstrando a coexistência entre as fases ZnO-B4 e ZnO-B1.

Fonte: [121].

Assim, a energia livre de Gibbs é bastante útil neste estudo, pois na análise de transformações de fase ocorrida no material estudado experimentada pelo sistema pó-esferas-cilindro-agentes controladores de processo garante a manutenção da pressão ao longo da transformação observada.

5. CONCLUSÃO

Os resultados do presente estudo atenderam aos objetivos propostos inicialmente.

Foi possível produzir material ZnO nanoestruturado a partir do Zn puro através de mecanoquímica, utilizando-se como agentes controladores de processo o ácido esteárico e a glicerina, ambos considerados materiais *green chemistry*;

Através das medidas de difração de raios X aliadas ao Método Rietveld foi possível qualificar e quantificar os parâmetros cristalográficos parâmetros de rede (a, b, c), volume, densidade atômica, microdeformação, fatores de qualidade e de convergência;

Foi possível identificar que a transição de fase induzida por moagem do ZnO hexagonal (B4) para ZnO cúbico (B1) ocorreu sem apresentar variações estequiométricas em condições normais de temperatura e pressão.

Assim, faz-se necessário destacar que o aprendizado adquirido através de diferentes técnicas experimentais utilizadas no decorrer deste trabalho ampliou o entendimento quanto a interpretação dos dados obtidos, mas principalmente, contribuiu enormemente para a compreensão da diversidade de possíveis pesquisas relacionadas à área de ciência e engenharia de materiais.

5.1. PERSPECTIVAS FUTURAS

Apesar da vasta bibliografia a respeito de síntese mecânica (*mechanical alloying*), mecanoquímica (*mechanochemistry ou mechanochemical*), moagem de alta energia (*high-energy milling*) e estruturas de altas pressões (*structures of high pressure*), além de diversos artigos científicos publicados em relação ao ZnO, a carência de estudos específicos quanto à mudança de fase cristalina em nanomateriais realizada em condições normais de temperatura e pressão dificultou a obtenção de exemplos e estudos para tal situação.

Desta forma, os resultados obtidos neste estudo são bastante promissores, tendo em vista a obtenção da fase metaestável do ZnO nanoestruturado, originalmente de estrutura cristalina tipo wurtzita (hexagonal) para estrutura rocksalt (cúbica) B4 → B1 em condições normais de temperatura e pressão. Tais resultados foram obtidos de uma forma economicamente viável, através da moagem mecânica e ambientalmente correta, através da utilização dos agentes controladores de processo (glicerina e ácido esteárico).

Assim, dar continuidade ao estudo, analisando-se as propriedades do ZnO através de outras técnicas existentes certamente trará novos resultados que podem ampliar as aplicabilidades deste material utilizado largamente em diversas áreas de estudo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SLOWING, I.I. et al. **Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery and Biosensing Applications**. *Advanced Functional Materials*, v. 17, p. 1225-1236, 2007.
- [2] QIN, W. et al. **Biocompatible Nanoparticles with Aggregation-Induced Emission Characteristics as Far-Red/Near-Infrared Fluorescent Bioprobes for In Vitro and In Vivo Imaging Applications**. *Advanced Functional Materials*, v. 22, p. 771-779, 2012.
- [3] CROOKS, R.M.; ZHAO, M. **Dendrimer-encapsulated Pt nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis**. *Advanced Materials*, v. 11, p. 217-220, 1999.
- [4] MAYER, A.B.R.; MARK, J.E. **Immobilization of palladium nanoparticles on latex supports and their potential for catalytic applications**. *Makromolekulare Chemie*, v. 268, p. 52-58, 1999.
- [5] MATTOSO, L.H.C. et al. **A revolução nanotecnológica e o potencial para o agronegócio**. *Política Agrícola*, Brasília, v.14, n. 4, p. 38-46, 2005.
- [6] TOLEDO, Karina. **Professora da UFSCar recebe prêmio internacional em ‘Química Verde’**. Agência FAPESP. São Paulo, 30 set. 2014. Disponível em <http://agencia.fapesp.br/professora_da_ufscar_recebe_premio_internacional_em_quimica_verde/19903/>. Acesso em: 03 mar. 2015.
- [7] ANASTAS, P.T.; WARNER, J.C. **Green chemistry: theory and practice**. New York; Oxford University Press; 132 p. Ilus. 2000.
- [8] CHENG, B.; SAMULSKI, E.T. **Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios**. *Chemical Communications*, v. 8, p. 986-987, 2004.
- [9] YANHONG, L. et al. **A Study of Quantum Confinement Properties of Photogenerated Charges in ZnO Nanoparticles by Surface Photovoltage Spectroscopy**. *The Journal of Physical Chemistry B*. v. 108, p. 3202-3206, 2004.
- [10] HEO, Y.W. et al. **ZnO Nanowire Growth and Devices**. *Materials Science and Engineering Review*, v. 47, p. 1-47, 2004.
- [11] LUDIA, B.; NIEDERBERGER, M. **Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization**. *Dalton Transactions*. v. 35, p. 12554-12568, 2013.
- [12] Oliveira, A.L.M. **Nanoestruturas de Óxidos de Zinco obtidas pelo Método Hidrotermal de Microondas Doméstico**. 2009. 124 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.
- [13] KUMAR, M.; SAHU, S. **Zinc Oxide Nanostructures Synthesized by Oxidization of Zinc**. National Institute of Technology Rourkela. 37p, 2010.
- [14] WANG. Z. L. **Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications**. *Journal of Physics: Condensed Matter*. v. 16, p. 829-858, 2004.

- [15] RAULA, M. et al. **Ascorbate-Assisted Growth of Hierarchical ZnO Nanostructures: Sphere, Spindle, and Flower and Their Catalytic Properties**. Langmuir Article, v. 26, p. 8769-8782, 2010.
- [16] CHEE, C. Y. et al. **Optical and structural characterization of solution processed zinc oxide nanorods via hydrothermal method**. Ceramics International. v. 40, p. 9997-10004, 2014.
- [17] MOULAHI, A.; SEDIRI, F. **ZnO nanoswords and nanopills: Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties**. Ceramics International. v. 40, p. 943-950, 2014.
- [18] MOULAHI, A.; SEDIRI, F. **Pencil-like zinc oxide micro/nano-scale structures: Hydrothermal synthesis, optical and photocatalytic properties**. Materials Research Bulletin. v. 48, p. 3723-3728, 2013.
- [19] SÁAEDI, A. et al. **Optical and electrical properties of p-type Li-doped ZnO nanowires**. Superlattices and Microstructures, v. 61, p. 91-96, 2013.
- [20] ZHANG, Y et al. **Synthesis of ZnO nanospheres with uniform nanopores by a hydrothermal process**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 72, p. 1548-1553, 2011.
- [21] İPEKSAÇ, T. et al. **Hydrothermal synthesis of Zinc oxide (ZnO) nanotubes and its electrophoretic deposition on nickel filter**. Materials Letters, v. 100, p. 11-14, 2013.
- [22] TRICHÊS, D.M. **Caracterização de ligas binárias nanoestruturadas dos sistemas Zn-Sb, Ge-Sb, Al-Sb e Co-Sb produzidas por síntese mecânica**. 2009. 124 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.
- [23] WARHEIT, D.B. et al. **Health effects related to nanoparticle exposures: Environmental, health and safety considerations for assessing hazards and risks**. Pharmacology & Therapeutics. v. 120, p. 35-42, 2008.
- [24] U.S. Department of Energy. **Approach to Nanomaterial Environmental Health & Safety**. Revision 3a-may 2008. Nanoscale Sciener Research Centers.
- [25] TEXAS A&M ENGINEERING. **Interim Guideline for Working Safely with Nanotechnology**. 11 f. Disponível em: <https://www.chem.tamu.edu/rgroup/wooley/pag/Safety/16%20nanotech%20TAMU%20NA_NO_SafeGuideline.pdf>. Acesso em 20 mar. 2016
- [26] SPARROW, R. **The Social Impacts of Nanotechnology: an Ethical and Political Analysis**. Journal of Bioethical Inquiry, v. 6, p. 13-23, 2009.
- [27] ISO - International Organization for Standardization. **ISO/TC 229, Nanotechnologies**. Disponível em: <<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:tr:12885:ed-1:v1:en>>. Acesso em 20 mar. 2016.
- [28] STERN, S.T.; McNEIL, S.E. **Nanotechnology safety concerns revisited**. Toxicological sciences. v. 101, p. 4-21, 2007.

- [29] OSTIGUY, C. et al. **Best Practices Guide to Synthetic Nanoparticle Risk Management**. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), v. 599, 67p., 2009.
- [30] WARDAK, A. et al. **Environmental Regulation of Nanotechnology and the Toxic Substances Control Act (TSCA)**. IEEE Technology and Society Magazine, v. 26, p. 48-56, 2007.
- [31] MAYNARD, A.D. **Nanotechnology: assessing the risks**. Nano Today, v. 1, p. 23-33, 2006.
- [32] OSTIGUY, C. et al. **Nanoparticles: Current Knowledge about Occupational Health and Safety Risks and Prevention Measures**. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), v. 470, 100p., 2006.
- [33] LINKOV, I. et al. **Emerging methods and tools for environmental risk assessment, decision-making, and policy for nanomaterials: summary of NATO Advanced Research Workshop**. Journal of Nanoparticle Research, v. 11, p. 513-527, 2009.
- [34] US / NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health). **Approaches to Safe Nanotechnology: Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials**. 104 f. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2009-125/pdfs/2009-125.pdf>> Acesso em 23 fev. 2016
- [35] OSMAN, T.M. **Environmental, health, and safety considerations for producing nanomaterials**. Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, v. 60, p. 14-17, 2008.
- [36] HALLOCK, M. et al. **Potential risks of nanomaterials and how to safely handle materials of uncertain toxicity**. Journal of Chemical Health and Safety, v. 16, p. 16-23, 2009.
- [37] US / DOE (Department of Energy). **Nanoscale Science Research Centers: Approach to Nanomaterial ES&H**. 33 f. Disponível em: <http://science.energy.gov/~media/bes/pdf/doe_nsrc_approach_to_nanomaterial_esh.pdf> Acesso em 23 fev. 2016.
- [38] MARK, D. **Occupational exposure to nanoparticles and nanotubes**. In: Nanotechnology: Consequences for human health and the environment, v. 24, p. 50-80, 2007.
- [39] LINKOV I., et al. **Nanotoxicology and nanomedicine: making hard decisions**. Nanomedicine: nanotechnology, biology, and medicine, v. 4, p. 167-171, 2008.
- [40] WANG, J. et al. **How can nanobiotechnology oversight advance science and industry: Examples from environmental, health and safety studies of nanoparticles (nan-EHS)**. J Nanopart Res, v. 13, p. 1373-1387, 2011.
- [41] VOOGD, E. **Nano particles: Surface area as the metric in risk assessment**. 2010. 19 f. Dissertação (Mestrado em Medicina), Utrecht University, Faculty of Medicine. 2010.
- [42] ANDRADE, L.R.B. **Sistemática de ações de Segurança e Saúde no Trabalho para Laboratórios de Pesquisa com Atividades de Nanotecnologia**. 2013. 257 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

- [43] CHEN, Y. et al. **Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: growth and characterization.** Journal of Applied Physics, v. 84, p. 3912-3918, 1998.
- [44] GOLDBERGER J., et al. **ZnO nanowire transistors.** J Phys Chem B, v. 109, p. 9-14, 2005.
- [45] SONG, J. H., et al. **Systematic Study on Experimental Conditions for Large-Scale Growth of Aligned ZnO Nanowires on Nitrides.** Physical Chemistry B, v. 109, 9869-9872, 2005.
- [46] BARNARD, A. S. et al. **Modelling the shape and orientation of ZnO nanobelts.** Chemical Physics Letters, v. 419, p. 313–316, 2006.
- [47] MAHMUD, S., et. al. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry.** Nanoscience and Nanotechnology Papers selected from the International Conference on Nanomaterials (NANAO 2005). v. 36, p. 155-159, 2006.
- [48] KONG, X. Y. et al. **Metal-Semiconductor Zn-ZnO Core-Shell Nanobelts and Nanotubes.** The Journal of Physical Chemistry B, v. 108, p. 570-574, 2004.
- [49] MATSUOKA, M. **Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics.** The Japan Society of Applied Physics, v. 10, p. 736-745, 1971.
- [50] AI ASMAR, R. et al. **Fabrication and characterisation of high quality ZnO thin films by reactive electron beam evaporation technique.** Microelectronics Journal, v. 36, p. 694-699, 2005.
- [51] HENLEY, S. J. et al. **Controlling the size and alignment of ZnO microrods using ZnO thin film templates deposited by pulsed laser ablation.** Applied Physics A, v. 79, p. 1169-1173, 2004.
- [52] MARANA, N. L. et al. **Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO.** Química Nova, v. 33, n. 4, 2010.
- [53] **MERCURY** for Windows, Version 3.8. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Disponível em: <<https://www.ccdc.cam.ac.uk/support-and-resources/Downloads/>> Acesso em 15 dez. 2015.
- [54] BATES, C. H. et al. **New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide.** Science, v. 137, p. 993, 1962.
- [55] WRIEDT, H.A. **The O-Zn (Oxygen-Zinc) System.** Journal of Phase Equilibria, v. 8, p. 166-176, 1987.
- [56] FAIVRE, R. **Contribution to the Study of Active Oxides and of the Problem of Metallic Sub-Oxides.** Ann. Chim (Equi Diagram, Crys Structure Experimental), v. 19, p. 58-101, 1944.
- [57] MOHANTY, G.P.; AZAROFF, L.V.. **Electron Density Distribution in ZnO Crystals.** J. Chem. Phys., v. 35, p. 1268-1270, 1961.
- [58] ARRUDA, P.V. et al. **Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólico.** Revista Analytica, v. 26, p. 56-62, 2007.
- [59] Industrial Oil products Program: IOP 3.1 – **New Uses of Glycerol.** Disponível em:

<<http://www.aocs.org/archives/am2005/session.cfm?session=IOP%203.1%3A%20%20New%20Uses%20of%20Glycerol>> Acesso em 28 fev. 2015.

[60] ADHIKARI, S.; et al. **Hydrogen production from glycerol: Na update, Energy Conversion and Management**. v. 50, p. 2600-2604, 2009.

[61] ADHIKARI, S.; et al. **Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-suported metal catalysts**. Catal. Today, v. 129, p. 355-364, 2007.

[62] DU, J. et al. **Carbon onions synthesized via termal reduction of glycerin with magnesium**. Mater. Chem. Phys., v. 93, p. 178-180, 2005.

[63] Du, J. et al. **Carbon nanoflowers synthesized by reduction-pyrolysis-catalysis route**. Mater. Lett., v. 59, p. 456-458, 2005.

[64] TRUNG, T. et al. **Preparation of TiO₂ nanoparticles in glycerolcontaining solutions**. Mater. Lett., v. 57, p. 2746-2750, 2003.

[65] Li, Y. et al. **Glycerol-mediated synthesis of Ni and Ni/NiO core-shell nanoparticles**. Mater. Lett., v. 60, p. 750-753, 2006.

[66] SILVA, G.P. et al. **Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology**. Biotechnol. Adv., v. 27, p. 30-39, 2009.

[67] MACIEL, A.V. **Estudo dos processos de redução carbotérmica de compostos de Zn, Cd e Sn assistidos pela co-pirólise de diferentes biomassas para a obtenção de materiais nanoestruturados**. 2010. 168 f. Tese (Doutorado em Ciências Químicas). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

[68] LIN, Y.; PENG, Q. **Stearic Acid: Synthesis, Properties and Applications**. Chemistry research and applications, 144 p., 2014. Disponível em <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=34814B02535BBEDF77091A51D8730062>> Acesso em 28 fev. 2016.

[69] BOWMANN, R.E.; FORDHAM, W.D. **Experiments on the synthesis of carbonyl compounds. Part VI. A new general synthesis of ketones and β -keto-esters**. Journal of the Chemical Society (Resumed), DOI: 10.1039/JR9520003945, p. 3945-3949, 1952.

[70] KOSMALSKA, A; et al. **Effect of ZnO on the Silica Dispersion** in: Rubber Mixtures. Macromol. Symp., v.194, 269-277, 2003.

[71] MUKHOPADHYAY, R; DE, S.K. **Effect of Vulcanization Temperature and Different Fillers on the Properties of Efficiently Vulcanized Natural**. Rubber Chem. Technol., v. 52, p. 263-277, 1979.

[72] KREJSA, M.R., KOENIG, J.L. **A Review of Sulfur Crosslinking Fundamentals for Accelerated and Unaccelerated Vulcanization**. Rubber Chemistry and Technology, v. 66, p. 376-410, 1993.

[73] FALCÃO, R.B., et al. **Influência do Agente Controlador de Processo na moagem de alta energia de misturas de pós de titânio e ferro**. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2008/cbecimat/13284.pdf>> Acesso em 25 mar. 2016.

[74] LÜ, L.; LAI, M.O. **Mechanical Alloying**. First Edition, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 283 p., 1998.

- [75] SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling**. First Edition, Marcel Dekker, New York, NY, 492 p., 2004.
- [76] TILLEY, R.J.D. **Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas**. Tradução: Fábio R. D. de Andrade. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2014. ISBN 978-85-7975-154-7.
- [77] PECHARSKY, V.K.; ZAVALIJ, P.Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. Second Edition, Springer, 2009.
- [78] GUINEBRETIERE, R. **X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials**. First Edition, ISTE Ltd, 384 p., 2007.
- [79] SASAKI, J.M. **O Método de Rietveld**. Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br/site/?p=797>>. Acesso em 28 ago. 2015.
- [80] Souza, S.M. **Caracterização estrutural, térmica e óptica da liga semicondutora Ga₂Se₃e da liga intermetálica CoxNb_{1-x} amorfa produzidas por mechanical alloying**. 2006. 95 f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, SC. 2006.
- [81] STEPHENS, P.W. **Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction**. Journal of Applied Crystallography. v. 32, p. 281-289, 1999.
- [82] MITTEMEIJER, E.J.; WELZE, U. **The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain**. Z. Kristallogr.v. 223, 552–560, 2008.
- [83] REBELO, Q.H.F., et al. **Structural and Vibrational Investigation on Ge₃₄Sb₆₆ solid solutions produced by mechanical alloying**. J. Alloys Compd. v. 575, p. 80-85, 2013.
- [84] **GSAS for Windows**. General Structure Analysis System (GSAS) Manual. Disponível em: <<https://subversion.xor.aps.anl.gov/trac/EXPGUI>> Acesso em 09 jun. 2015.
- [85] LÜ; LAI, M.O. **Mechanical Alloying**. Springer Science, New York, 283 p., 1998.
- [86] NOURI, A; WEN, C. **Surfactants in Mechanical Alloying/Milling: A Catch-22 Situation**. Solid State and Materials Sciences, v. 39, P. 81-108, 2013.
- [87] CAMPOS, C.E.M. **Estudo de propriedades físicas de nanomateriais produzidos por síntese mecânica**. 2005. 206 f. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, SC. 2005.
- [88] EL-ESKANDARANY, M.S. **Mechanical Alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy**. Second Edition. Kuwait Institute for Scientific Research, 350 p. 2015.
- [89] SURYANARAYANA, C., et al. **The science and technology of mechanical alloying**. Materials Science and Engineering A, v. 304-306, p. 151-158, 2001.
- [90] VASILIU-OPREA, C.; DAN, F. **Macromolecular Mechanochemistry**. Cambridge Int Science Publishing, Vol. 1, Part. 1, 508 p., 2006.
- [91] VASILIU-OPREA, C.; DAN, F. **Macromolecular Mechanochemistry**. Cambridge Int Science Publishing, Vol. 1, Part. 2, 453 p., 2007.
- [92] BALÁŽ, P. **Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering**. Springer, Berlin, 422 p., 2008.

- [93] MARTINS, M.S.P. **Síntese e Caracterização de Redes Metal-Orgânicas de Fármacos**. 2013. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Biológica). Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2013.
- [94] SONI, P.R. **Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications**. Cambridge International Science Publishing. England, 162 p., 2001.
- [95] SOPICKA-LIZER, M. **High-energy ball milling Mechanochemical processing of nanopowders**. First Edition. 440 p., 2010.
- [96] TAKIMI, A.S. **Obtenção de superligas NiCrAlY nanoestruturadas por moagem de alta energia e sua aplicação por aspensão térmica hipersônica (HVOF)**. 2004. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2004.
- [97] YIN, M.T.; COHEN, M.L. **Microscopic Theory of the Phase Transformation and Lattice Dynamics of Si**. Physical Review Letters. v. 45, p. 1004, 1980.
- [98] TONKOV, E.Y.; PONYATOVSKY, E.G. **Phase Transformations of Elements Under High Pressure**. Taylor & Francis, 377 p., 2005.
- [99] KOCH, C. C., PATHAK, D., YAMADA, K.. In: de Barbadillo, J. J., et al., eds. **Mechanical Alloying for Structural Applications**. Materials Park, OH: ASM International, 1993, pp. 205–212.
- [100] KOCH, C.C. **Mater. Trans.** Jpn. Inst. Metals, v. 36, p. 85–95, 1995.
- [101] **ORIGIN LAB** for Windows. Origin Pro8. Disponível em: <<http://www.originlab.com/>> Acesso em 20 out. 2015.
- [102] **ICSD** (Inorganic Crystal Structure Database). ICSD. Disponível em: <<https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/index.xhtml>> acesso em: 01 maio 2015.
- [103] **CIF** Crystallographic Information Framework). International Tables for Crystallography. Volume G: Definition and exchange of crystallographic data Edited by S. R. Hall and B. McMahon - doi: 10.1107/97809553602060000107.
- [104] FILHO, V.F.N. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF). Depto. de Ciências Exatas/ESALQ, Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA, julho/99.
Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2012/10/EDXRF_TXRF.pdf> Acesso em: 05 abr. 2016.
- [105] MOHANTY, G.P.; AZÁROFF, L.V. **Electron Density Distribution in ZnO Crystals**. Journal Chemical Physics. v. 35, p. 1268-1270, 1961.
- [106] KAUPP, G. **Mechanochemistry: the varied applications of mechanical bond-breaking**. CrystEngComm, v. 11, p. 388-403, 2009.
- [107] YANG, W. et al. **Hydroxide Composites Containing Aluminum Phosphinate with Improved Flame-Retardant and Mechanical Properties**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 54, p. 11048-11055, 2015.
- [108] **JCPDS** (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). JCPDS. Disponível em: <<http://www.icdd.com/index.htm>> Acesso em 05 jan 2016.

- [109] CULLITY, B.D. **Elements of X-ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.USA, (1978).
- [110] Atlas Web Server. **Atlas Chemistry**. Disponível em <<http://atlas.chemistry.uoc.gr/ptoe/data.htm>>. Acesso em: 10 jan. 2016.
- [111] WRIEDT, H.A. **The O-Zn (Oxygen-Zinc) System**. Journal of Phase Equilibria, v. 8, p. 166-176, 1987.
- [112] JAMIESON, J.C. **Earth Planet. Journal of Geophysical Research: Solid Earth**. v. 91, p. 4616-4620, 1986.
- [113] YU, S.C., et al. **High pressure phase transitions in tetrahedrally coordinated semiconducting compounds**. Solid State Communications. v. 25, p. 49-52, 1978.
- [114] SUN, X.W. **Ab initio prediction of the first and second pressure derivatives of isothermal bulk modulus for the high-pressure rocksalt phase of ZnO**. Chemical Physics Letters, v. 559, p. 46-49, 2013.
- [115] BATES, C.H., et al. **New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide**. Science, v. 137, p. 993, 1962.
- [116] MAURICE, D.R., COURTNEY, T.H.. **The physics of mechanical alloying: A first report**. Metallurgical Transactions A, v. 21, p. 289-303, 1990.
- [117] DAVIS, R.M. et al. **Mechanical alloying of brittle materials**. Metallurgical Transactions A, v. 19, p. 2867-2874, 1988.
- [118] ZAHN, D. et al. **Mechanism of the pressure-induced wurtzite to rocksalt transition of CdSe**. Physical Review B, v. 72, p. 064110, 2005.
- [119] BOULFELFEL, S.E., et al. **Walking the Path from B4- to B1-Type Structures in GaN**. Physical Review Letters, v. 99, p. 125505, 2007.
- [120] DONG, Z. et al. **Pressure-Induced Structural Transformations of ZnO Nanowires Probed by X-ray Diffraction**. The Journal of Physical Chemistry C, v. 116, p. 2102-2107, 2012.
- [121] AMRANI, B. et al. **Structural and electronic properties of ZnO under high pressures**. Solid State Communications. v. 137, p. 395-399, 2006.
- [122] PU, C.Y. et al. **First principles study on the structural and optical properties of the high-pressure ZnO phases**. Solid State Communications. v. 151, p. 1533-1536, 2011.
- [123] CUI, S. et al. **Structural and electronics properties of ZnO under high pressure**. Journal of Alloys and Compounds. v. 476, p. 306-310, 2009.
- [124] KALAY, M. et al. **Elastic properties and pressure induced transitions of ZnO polymorphs from first-principle calculations**. Journal of Alloys and Compounds. v. 484, p. 431-438, 2009.



Universidade Federal do Amazonas
Faculdade de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais


Pesquisar o site[Portal UFAM](#)[PROPESP](#)[PPGCEM](#)[Sobre o PPGCEM](#)[Área de concentração](#)[Linhas de pesquisa](#)[Notícias](#)[Documentos e formulários](#)[Webmail UFAM](#)[Sitemap](#)

Navegação

[Coordenação](#)[Docentes](#)[Discentes](#)[Disciplinas](#)[Calendário](#)[Seleção e editais](#)[Infraestrutura PPGCEM](#)[Dissertações publicadas](#)[Regimento interno](#)

Serviços

[Secretaria - Contato](#)[Criar ficha Catalográfica](#)[Localização PPGCEM](#)[Acesso restrito](#)[Notícias >](#)

Defesa de Dissertação - Carla de Albuquerque Dias

postado em 14 de abr de 2016 13:29 por PPGCEM UFAM

A Coordenação do PPGCEM convida toda a comunidade acadêmica a prestigiar a Defesa de Dissertação da aluna **CARLA DE ALBUQUERQUE DIAS**, cujo projeto titulado "**ÓXIDO DE ZINCO DE ALTAS PRESSÕES OBTIDO POR MOAGEM MECÂNICA**", será apresentado no dia **15/04/2016**, às **14h**, no Auditório do Bloco de Goetecnia, na Faculdade de Tecnologia, Setor Norte do Campus Universitário.

A dissertação será julgada pela seguinte banca de docentes:

Presidente (Orientador): Sérgio Michielon de Souza - PPGCEM

Membro Titular: Edgar Aparecido Sanches - PPGCEM

Membro Titular (Externo): Raimundo H. Cavalcante Lima - UFAM

Contamos com vossas presenças!

Comentários

Você não tem permissão para adicionar comentários.

Universidade Federal do Amazonas
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
Faculdade de Tecnologia - Bloco Villar Câmara

-
Av. General Rodrigo Octávio Jordão Ramos, 6200. CEP: 69.077-000
Bairro Coroado I - Campus Universitário
Manaus-Amazonas-Brasil
Telefone: (92) 3305-4533