



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM

Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação – PROPESP

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

FERNANDA ROSA DIAMANTINO

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DO ÓXIDO DE
ZINCO PRODUZIDO POR MECANOQUÍMICA**

MANAUS – AM

2016

FERNANDA ROSA DIAMANTINO

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DO ÓXIDO DE
ZINCO PRODUZIDO POR MECANOQUÍMICA**

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.

Orientadora: Dra. Daniela Menegon Trichês

MANAUS – AM

2016

Ficha Catalográfica

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

D537c Diamantino, Fernanda Rosa
Caracterização Estrutural e Térmica do Óxido de Zinco Produzido
por Mecanoquímica / Fernanda Rosa Diamantino. 2016
48 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Daniela Menegon Trichês
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Óxido de zinco. 2. mecanoquímica. 3. difração de raios X. 4.
condutividade térmica. 5. método de Rietveld. I. Trichês, Daniela
Menegon II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

FERNANDA ROSA DIAMANTINO

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DO ÓXIDO DE
ZINCO PRODUZIDO POR MECANOQUÍMICA**

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

Profa. Dra. Daniela Menegon Trichês (Orientadora-Presidente da Banca)
UFAM / PPGCEM

Profa. Dra. Virgínia Mansanares Giacon (Membro Titular)
UFAM / PPGEC

Profa. Dra. Cristina Gomes da Silva (Membro Titular)
UFAM / PPGCEM

DEDICATÓRIA

Aos meus pais que me ensinaram os princípios e os valores da vida. Com muito amor e carinho que dedico este trabalho a eles.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo amparo e proteção durante a realização deste trabalho.

A minha orientadora prof^a. Dra. Daniela Menegon Trichês pela amizade, paciência e serenidade com que me orientou neste trabalho.

A minha família que acreditou e me apoiou. Minha mãe Cida, meu pai João (in memoriam), meus irmãos Mara e João Carlos, aos meus cunhado e cunhada Wagner e Tê e aos meus queridos sobrinhos Ju, Ma e Gabi.

A meu amor Aglison que me ajudou nos momentos mais difíceis.

Aos meus gatinhos Nala, Mili e Tigor pelo carinho.

As minhas amigas de toda hora, principalmente, nos momentos mais difíceis Carlinha e Querem.

Aos amigos que tive o privilégio de conhecer e que me apoiaram: Etlen, Aercio, Joelma, Meg, João, Vânia, Rosangela, Rudiery, Paulo, Dorian, Thiago, Valeska, Zeane, Mitsuo, Chico, Leonardo, Arthur e Aurélio.

Aos professores Sérgio Michielon e Edgar Sanches pela disponibilidade e competência de compartilhar experiências.

Ao Prof. Dr Lizandro Manzato (IFAM) por permitir o acesso ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais – LSCN para realizar medida no DSC.

Aos técnicos Alfredo (Geociências), Maurício (PPGCEM) e Miécio (LabMat) pela ajuda e atenção.

A Fundação de Amparo à Pesquisa e Ensino no Amazonas – FAPEAM pelo apoio financeiro.

Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito.

Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.

Chico Xavier

RESUMO

Neste trabalho foi sintetizado óxido de zinco (ZnO) a partir da mistura de zinco e ácido esteárico utilizando a técnica mecanoquímica. Caracterizou-se o óxido de zinco por medidas de difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e condutividade térmica do ZnO. A evolução das propriedades estruturais da amostra com o tempo foi observada refinando-se os difratogramas pelo método de Rietveld. O método de Williamson-Hall foi utilizado para obter a microdeformação da amostra e seu tamanho de cristalito. A dinâmica de nucleação da fase ZnO foi estudada e descrita com o método de Johnson-Mehl-Avrami. Os resultados revelaram que é possível sintetizar óxido de zinco nanoestruturado com até 180 minutos de moagem.

Palavras-chave:

Óxido de zinco, mecanoquímica, difração de raios X, calorimetria diferencial de varredura, condutividade térmica, método de Rietveld.

ABSTRACT

In this work zinc oxide (ZnO) was synthesized from the mixture of zinc and stearic acid using the mechanochemistry technique. The zinc oxide was characterized by X-ray diffraction - (DRX), differential scanning calorimetry (DSC) and thermal conductivity. The structural evolution of the sample as a function of milling time was observed by refining the diffractograms by Rietveld 's method. The Williamson-hall's method was used to obtain the sample microdeformation and size crystallite. The ZnO phase nucleation dynamic was studied and described using the Johnson-Mehl-Avrami's method. The results revealed that it is possible to synthesize nanostructured zinc oxide with up to 180 minutes of milling.

keyword: Oxide of Zinc, mechanochemistry, X -rays diffraction, calorimetric differential of sweeping, thermal conductivity, Rietveld 's method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 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.	13
Figura 2. Estrutura cristalina do ZnO (wurtzite). A vista de cima mostra a formação hexagonal com parâmetro “a” medindo 3,25 angstroms. A vista lateral mostra o parâmetro “c”, ortogonal ao “a”, e que mede 5,20 angstroms.	14
Figura 3. Moinho vibratório para realização do processo de moagem mecânica de alta energia.	15
Figura 4. Colisão entre esferas e pó durante o processo de moagem.	16
Figura 5. Reflexão de um feixe de raios X pelos planos (h k l) de um cristal.	17
Figura 6. Sensor C-ThermTCi e ao lado direito o seu esquema do aquecimento espiral.	23
Figura 7. Representação gráfica da linearização da equação de Avrami.	26
Figura 8. Célula do DSC do tipo disco.	27
Figura 9. Esquema utilizado para preparação de amostras.	28
Figura 10. (a) sensor do equipamento C-ThermTCi, (b) o equipamento SPX.....	29
Figura 11. (a) visão panorâmica do equipamento utilizado DSC-60 da Shimadzu (a) prensa utilizada na preparação da amostra para realização da medida de varredura.....	30
Figura 12. Difratogramas das amostras nos diferentes tempos de moagem.	31
Figura 13. Refinamento Rietveld do DRX da amostra 30 minutos de moagem.	32
Figura 14. Difratograma da amostra sobreposto com o padrão refinado pelo método de Rietveld da amostra com 120 min de moagem.....	33
Figura 15. Refinamento Rietveld do DRX da amostra 180 minutos de moagem.	33
Figura 16. Tamanho médio de cristalito calculados a partir dos parâmetros de refinamento do GSAS (a) para a fase ZnO e (b) para a fase Zn.....	35
Figura 17. Representação gráfica das microdeformações a partir do refinamento em GSAS para a fase ZnO.	35
Figura 18. Representação gráfica das microdeformações anisotrópica para cada plano em função do tempo de moagem.	36
Figura 19. Evolução dos parâmetros de rede (a) $a = b$ da fase Zn (b) $a = b$ da fase ZnO, (c) c da fase Zn e (d) c da fase ZnO em função do tempo de moagem.....	37
Figura 20. Comportamento Anisotrópico do Zn para 90, 120 e 150 minutos de moagem.	38
Figura 21. (a) Comportamento Isotrópico do ZnO em 150 minutos de moagem (b) análise de W-H.	388
Figura 22. Comparação da fração de massa do Zn e ZnO.	39
Figura 23. Ajuste linear referente ao método de JMAK para todos os dados da fração de massa ZnO.	40
Figura 24. Condutividade térmica de ZnO com 255 minutos de moagem sendo aquecida desde a -50 °C até 120 °C.	41
Figura 25. Condutividade térmica de ZnO totalmente sinterizado aquecida desde a temperatura ambiente até 1000 °C.....	42

Figura 26. Curva DSC da amostra de ZnO no tempo de moagem de 255 minutos.	42
Figura 27. Difratoogramas da amostra ZnO – 255 minutos de moagem antes e após medida de DSC.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de rede, volume, densidade, tamanho de cristalitos, microdeformação, e fatores de qualidades obtidos através do método de Rietveld.	34
Tabela 2. Valores de microdeformações obtidos para o Zn a partir dos parâmetros de refinamentos do GSAS e modelo de Stefens.....	36

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 Óxido de Zinco (ZnO)	13
2.2 Mecanoquímica	14
2.3 Difração de Raios X (DRX).....	16
2.4 Método de Rietveld (MR).....	18
2.5 Williamson Hall	22
2.6 Condutividade Térmica e Temperatura	23
2.7 Modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)	24
2.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	26
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	28
3.1 Síntese das Nanopartículas de ZnO	28
3.2 Medidas de DRX	28
3.3 Medidas de Condutividade Térmica e Temperatura	29
3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1 Medidas de DRX	31
4.2 Medidas de Condutividade Térmica.....	41
5 CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS	45

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é a área da ciência que se destina a desenvolver produtos e ferramentas tecnológicas usando dispositivos de tamanhos nanométricos, pois nessa escala tais materiais tendem a apresentar propriedades químicas e físicas inteiramente novas e interessantes. A perspectiva de se explorar estas propriedades tem levado universidades, governos e empresas no mundo inteiro a investir intensamente em pesquisas nas chamadas áreas de nanociência e nanotecnologia. Estas áreas são umas das mais dinâmicas da atualidade, com a descoberta constante de novos materiais, e a rápida evolução de ideias e aplicações.

O mercado para produtos baseado em nanotecnologia está crescendo rapidamente, incluindo produtos médicos como sistemas de entrega de fármacos controlados e técnicas de imagens, componentes eletrônicos, equipamentos esportivos, protetores solares e outros cosméticos [1].

Dessa forma, a habilidade em se produzir materiais em dimensões cada vez menores torna-se cada vez mais fundamental para a ciência moderna e o desenvolvimento tecnológico [2]. Recentemente, materiais semicondutores de dimensões nanométricas têm atraído atenção devido a possíveis aplicações tais como células de energia solar, como materiais de conversão de energia fotoelétrica, para purificação de água ou ar e como fotocatalisadores ambientalmente corretos [1].

A compreensão dos fenômenos físicos e químicos relacionados com o crescimento de nanoestruturas são de suma importância para o desenvolvimento da nanoeletrônica, da nano-optoeletrônica e de todas as áreas interessadas no uso de elementos nanoestruturados. Para que haja reprodutibilidade morfológica e de propriedades físicas de nanoestruturas é necessário o conhecimento detalhado das condições termodinâmicas relevantes à produção, bem como compreensão da dinâmica envolvida no crescimento. Essas informações são adquiridas através do controle experimental das variáveis como fluxo, temperatura e pressão envolvidos durante a síntese [2].

Com a descoberta dos nanotubos de carbono a síntese e a caracterização de novos materiais de escala nanométrica teve um alto crescimento. Nos últimos anos, foram desenvolvidos novos nanofios ("nanowires") semicondutores (Si e Ge), semicondutores III-V (GaN, GaAs, etc.) e óxidos (ZnO, MgO e SiO₂). Esses materiais

forneem um vasto campo de estudo relacionando as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas com efeitos de confinamento quântico devido ao seu tamanho nanométrico.

O ZnO tem sido estudado a décadas, mas nos últimos anos este semicondutor teve um grande interesse renovado pelas perspectivas de aplicações em fotocatalise, optoeletrônica, luminescência, lasers de diodo, emissor de luz, sensores, catalizadores, geração e/ou detecção de ondas acústicas de superfície, células solares, devido ao seu gap de 3,37 eV. Em sua estrutura do tipo Wurtzita o ZnO apresenta efeito piezolétrico e com constantes dielétricas adequadas para aplicações eletrônicas [3-4]

Na indústria, há um crescente interesse pelo estudo de materiais nanoestruturados nos últimos tempos, tendo como causa o fato de que estes apresentam propriedades diferentes e muitas vezes melhores em certos aspectos do que materiais em escala não nanométrica [1].

Em escala industrial, o ZnO é produzido por síntese pirometalúrgica. Em laboratório, existem diversas técnicas para sua obtenção, tais como precipitação a partir de solução aquosa, síntese gasosa, deposição de filmes finos, solvotermal, pechini, sol-gel, hidrotermal, sonoquímica e mecanoquímica [3]. A síntese mecanoquímica, escolhida para produção do ZnO neste trabalho, é simples e de custo relativamente baixo. O uso do ácido esteárico se deve ao fato de que na produção de óxido de estanho por mecanoquímica, o estanho reage rapidamente com o ácido esteárico na presença de atmosfera oxidante [5]. O mesmo ocorreu com o zinco na produção de óxido de zinco, uma vez que os óxidos de estanho e zinco são classificados como óxidos anfóteros.

Deste modo, considerando a diminuição dos custos e a facilidade de aplicação, este trabalho tem como objetivo a caracterização estrutural e térmica do ZnO nanoestruturado produzido por mecanoquímica, através das técnicas de difração de raios X, método de Rietveld utilizando um programa GSAS (*General Structure Analysis System*), medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e medidas de condutividade térmica em função da temperatura.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Óxido de Zinco (ZnO)

O ZnO é um semicondutor composto, com potencial para ampla aplicações práticas. As estruturas compartilhadas pelo ZnO são: a Wurtzita, a blenda de zinco e a sal-rocha (rock-salt) ilustrados na Figura 1. Em condições ambientais, a fase mais termodinamicamente estável de cristalização para este óxido é a Wurtzita, enquanto que a cristalização da estrutura blenda de zinco só pode ser obtida a partir do crescimento em substratos cúbicos e a estrutura sal-rocha só pode ser obtida em pressões relativamente altas [6].

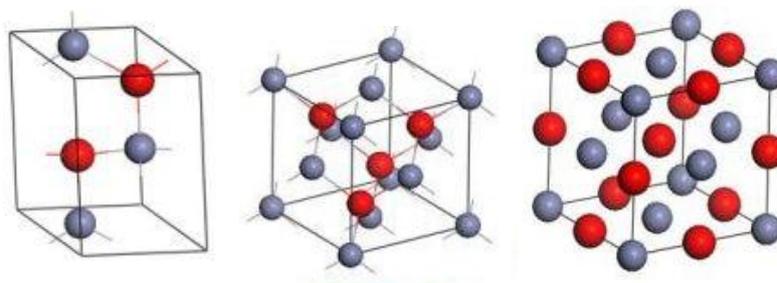


Figura 1. Estrutura cristalinas de ZnO (a) wurtzita (b) blenda de zinco e (c) sal-rocha, onde os átomos cinza e vermelho representam o zinco e oxigênio, respectivamente [7].

Na estrutura Wurtzita, os átomos de zinco e de oxigênio não ocupam mais do que 40% do volume da cela unitária e somente a metade dos sítios tetraédricos é ocupada pelos cátions (Figura 1), deixando espaços livres de 0,95Å de raio [6]. Para uma melhor compreensão, a Figura 2 mostra um cristal covalente de estrutura cristalina Wurtzita com parâmetros de rede $a = 3,2539 \text{ \AA}$ e $c = 5,2098 \text{ \AA}$ [4]. O Zinco e o Oxigênio podem ser considerados como ionizados Zn^{+2} e O^{-2} . No que tange o caráter das ligações, ele está no limite dos semicondutores, cujas ligações são geralmente consideradas como predominantemente covalente, enquanto que as ligações iônicas ocorrem nos isolantes [8].

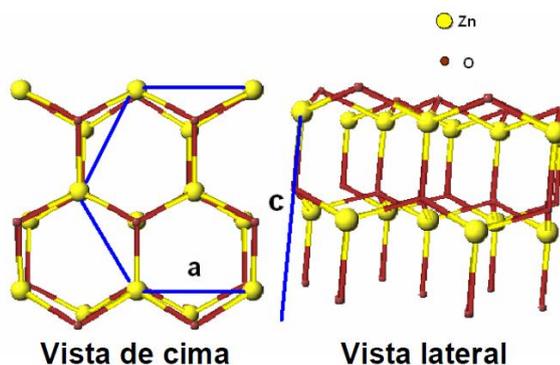


Figura 2. Estrutura cristalina do ZnO (wurtzite). A vista de cima mostra a formação hexagonal com parâmetro “a” medindo 3,25 angstroms. A vista lateral mostra o parâmetro “c”, ortogonal ao “a”, e que mede 5,20 angstroms [6].

O ZnO natural, conhecido como Zincita, não é encontrado em grande quantidade na superfície da Terra. Além disto, este material contém impurezas, como o óxido de manganês, que são responsáveis pela variação da cor de preto para vermelho, enquanto que o óxido puro, preparado artificialmente, é branco. Possui densidade de $5,6\text{g/cm}^3$, se decompõe sob pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070 K. É um importante semicondutor intrínseco de “*gap*” direto de 3.37eV, alta energia de ligação excitônica (60 meV), elevada atividade óptica e luminescente. O defeito mais comum corresponde a metais nos sítios intersticiais o que resulta em um semicondutor do tipo n [9]. Mais suas propriedades elétricas podem ser alteradas através de dopagem onde o semicondutor passar a ser tipo “p”. Trabalhos recentes mostram mudanças do material de semicondutor para metálico devido à interação com o hidrogênio [6]. Além das propriedades eletrônicas e estruturais, as propriedades mecânicas do ZnO também possuem grande importância e envolvem vários conceitos como, por exemplo, rigidez, dureza, piezoelectricidade e rendimento de força [10-11].

2.2 Mecanoquímica

A mecanoquímica, também conhecida como moagem de alta energia (MAE) é uma técnica consiste na moagem de pós em moinhos especiais que são capazes de imprimir alta energia cinética aos corpos de moagem, produzindo efeitos nas partículas que são ausentes nas técnicas convencionais de moagem. A colisão destes corpos de alta energia cinética contra as partículas dos pós sob moagem produz partículas do tipo

compósito, com homogeneidade e densidade elevadas, resultando no aumento da sinterabilidade dos pós [12].

O material resultante do processo MAE se forma através da transferência de energia das sucessivas colisões mecânicas entre esferas de aço e parede do vaso de moagem acoplado a um motor vibratório chamado de moinho como mostra a Figura 4.

O moinho possui um movimento de vibração em que o cilindro realiza movimentos em forma de “8”. A combinação da amplitude de vibração (~5cm) com velocidade de rotação (1200 rpm) atribuem altas velocidades (~5m/s) às esferas no interior do recipiente e, conseqüentemente, a força de impacto das esferas também é grande. Portanto, esse moinho pode ser considerado de alta energia. Há vários tipos de moinhos, são eles o convencional, horizontal, o vertical, o vibratório e o planetário [10]. O moinho utilizado neste trabalho é do tipo vibratório SPEX (modelo 8000) conforme Figura 3 classificado como moinho de alta energia.



Figura 3. Moinho vibratório para realização do processo de moagem mecânica de alta energia [Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Física da UFAM].

Durante a moagem as partículas sofrem altas deformações, provocando vários defeitos cristalinos, tais como discordâncias, lacunas, falha de empilhamento e aumento no número de contornos de grão. As presenças desses defeitos, além do refino da microestrutura que diminui as distâncias de difusão, e do aumento de temperatura durante a moagem, facilitam a difusividade dos elementos solutos na matriz, resultando na produção de pós com alta sinterabilidade em relação à moagem convencional [12].

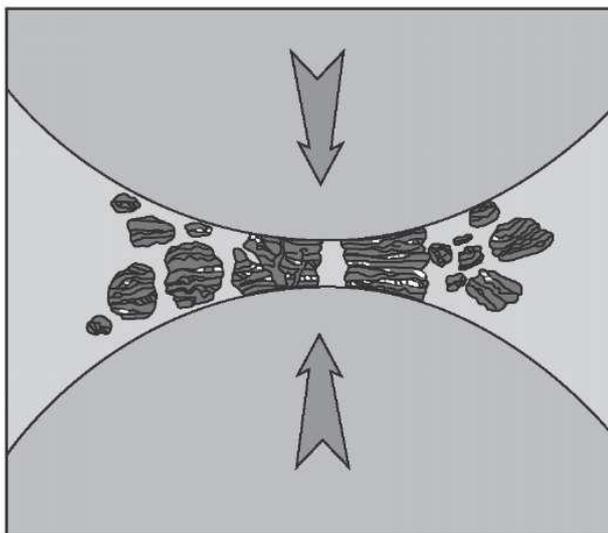


Figura 4. Colisão entre esferas e pó durante o processo de moagem [9].

A energização envolve levar o material até um alto estado de não-equilíbrio (metaestável) através de fusão, evaporação, irradiação, aplicação de pressão, ou armazenamento de energia mecânica. A energização pode também envolver uma mudança do estado sólido para o líquido ou gasoso. No caso da moagem de alta energia a energização ocorre através do armazenamento de energia mecânica por deformação plástica [12].

2.3 Difração de Raios X (DRX)

Materiais de estruturas cristalinas podem ser estudados, dentre outros métodos, através da difração de fótons pelo cristal. Tal técnica, comumente chamada de difração de raio x baseia-se na lei formulada por William Henry Bragg e William Lawrence Bragg em 1914, que descreve sob a premissa que raios x são refletidos em aglomerados de planos atômicos e continuamente espaçados [13]. A Lei de Bragg assim denominada, apesar de simplista, modela com precisão a diferença entre caminhos dos raios refletidos entre dois planos adjacentes, e a necessidade que esta diferença seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda para que ocorra interferência construtiva, assim a lei de Bragg é dada por

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

onde n é o número de inteiro de comprimento de onda incidida, que devido os máximos de ordem maior que o máximo central ter em geral intensidade muito baixa, seu valor é tido sempre como 1, λ é o comprimento de onda do raio x, d_{hkl} é a distância entre os planos cristalográficos com índices de Müller (hkl) e θ é o ângulo de espalhamento, também conhecido como ângulo de Bragg [14-15].

A lei de Bragg implica que apenas os ângulos que satisfazem esta condição apresentarão picos em uma difração, cuja posição está relacionada diretamente a uma propriedade estrutural intrínseca do material, que varia entre a probabilidade de organização, indiciada pela posição relativa dos picos num gráfico de intensidade pelo ângulo 2θ , e as distâncias interplanares, que variam dependendo da família de planos do cristal. Os resultados então são agrupados em um difratograma e podem então ser usados para se descobrir estas informações estruturais de um material através de softwares [16].

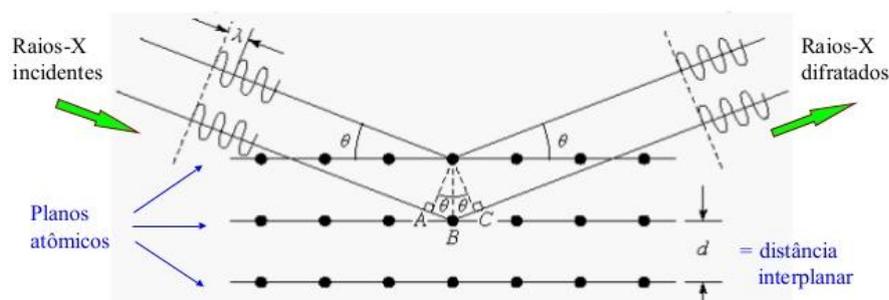


Figura 5. Reflexão de um feixe de raios X pelos planos (h k l) de um cristal.

Dentre as vantagens da técnica de DRX para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade, rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases [16].

2.4 Método de Rietveld (MR)

O MR é um método de refinamento de estruturas cristalinas criado por Hugo Rietveld (1967-1969) que faz uso de dados de difração de raios X ou nêutrons por pó, e com o objetivo de calcular o difratograma com base na estrutura cristalina, que se aproxime o melhor possível do difratograma observado, que deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento $2\Delta\theta$ constante e pelo menos 10 pontos de medida acima a largura de linha total a meia altura do pico (FWHM - *FullWidth at HalfMaximum*) [17].

O MR se baseia em uma função “G” que se ajuste a forma do pico de difração, onde a intensidade do pico é distribuída sob essa função de perfil. Mas alargamentos causados pelo instrumento fazem com que a função que melhor represente essa forma é uma função de Voigt (convolução das funções Gaussiana com Lorentziana). Faz-se necessário considerar alterações causadas pela divergência axial que causam uma assimetria acentuada do pico a baixos ângulos assim como também características físicas do material (tamanho de cristalito, microdeformação e falhas de empilhamento) que produzem um pico com forma de Voigt. Parâmetros fundamentais permitem o cálculo da função perfil com base nas características do equipamento e da amostra. Tais parâmetros descrevem também um perfil instrumental que está relacionado com o alinhamento do equipamento. O MR do software GSAS possui funções que corrigem as distorções de alinhamento do equipamento [18].

O MR consiste em um ajuste do padrão de difração teórico, calculado a partir de informações cristalográficas, com seu padrão de difração medido experimentalmente. Esse ajuste é realizado por meio da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração calculadas e observadas, método de mínimos quadrados conforme equação 2 [19].

$$R_y = \sum_i w_i (y_{obs} - y_{calc})^2 \quad (2)$$

onde $w_i = 1/(y_{obs})^2$ é a função peso, y_{obs} é a intensidade observada no i-ésimo passo, y_{calc} é a intensidade calculada no i-ésimo passo e $w_i = y_{calc}/y_{obs}$.

A função perfil do difratograma é avaliada através do fator de reflexão de Bragg R_{Bragg} conforme equação (3) descrita pelas funções das intensidades integradas dos picos.

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i |I_i - I_{ci}|^2}{\sum_i I_i} \quad (3)$$

onde I_i é a intensidade atribuída a i -ésima reflexão de Bragg, calculada a partir da intensidade total, e está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos).

Os refinamentos são acompanhados por índices de confiabilidade que julgam a qualidade dos mesmos. Esses índices são: $R_{pond.}$, o *goodnessoffit* (X^2), R_{pico} e $R_{esperado}$. O $R_{pond.}$, X^2 , $R_{esperado}$ estão relacionados apenas com o perfil dos difratogramas, enquanto o R_{pico} é descrito como uma função das intensidades dos picos e está relacionada com a estrutura cristalina (tipo de átomos, posições e deslocamentos atômicos) [16]. Com o índice $R_{pond.}$ conforme equação 4 podemos verificar se o refinamento ponderado está convergindo.

$$R_{pond.}(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{oi})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2}} \quad (4)$$

Se o refinamento está sendo bem sucedido o $R_{pond.}$ precisa atingir um valor mínimo onde não existam mais variações. No entanto, se o refinamento não convergir para um valor mínimo, então alguns parâmetros devem estar divergindo do valor real, ou seja, estão afastando-se do valor que fornece o mínimo de R_y . Dessa forma, o refinamento deve ser interrompido para uma análise mais minuciosa dos parâmetros refinados. Esses detalhes devem ser analisados com mais precisão pelo usuário ao avaliar a qualidade refinamento [19].

Para verificar se o refinamento GSAS está convergindo, é importante observar o índice X^2 que representa a razão entre o $R_{pond}/R_{esperado}$ e o valor estatisticamente esperado deverá ser igual a 1. Bons refinamentos apresentam valores menores que 10%.

No refinamento GSAS para descrever o formato dos picos de difração, utilizamos a função perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada (pV-TCHZ), a qual é descrita pela convolução entre uma função pseudo-Voigt e uma função que considera assimetria nos picos de difração devido à divergência axial do

feixe de raios X. A função pseudo-Voigt (pV) é definida pela combinação linear de uma função lorentziana (L) e uma função gaussiana (G) conforme a equação (5) [18].

$$pV = nL - (1-n)G \quad (5)$$

onde $\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.11116q^3$ é chamado de fração Lorentziana e $q = \gamma/\Gamma_L$ onde Γ_L é o FWHM do pico e γ é o coeficiente Lorentziano definidos pelas equações (6) e (7).

$$\Gamma_L = \sqrt[5]{\Gamma_g^5 + 2.6269 \Gamma_g^4 \gamma + 2.42843 \Gamma_g^3 \gamma^2 + 4.47163 \Gamma_g^2 \gamma^3 + 0.07842 \Gamma_g \gamma^4 + \gamma^5} \quad (6)$$

e

$$\gamma = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta \quad (7)$$

onde $\Gamma_g = [(8 \ln 2)\sigma^2]^{1/2}$ é a contribuição gaussiana para FWHM.

O FWHM pode ser calculado em função do coeficiente de mistura η , (valor alcançado para o refinamento foi de 0,75) obtida diretamente a partir da análise de Rietveld, que determina as contribuições da Gaussiana β_G ($\eta = 0$) e β_L contribuição Lorentziana ($\eta = 1$).

$$\beta_G = \frac{\Gamma_S}{2} \sqrt{\frac{\pi(1-0.74417\eta-0.24781\eta^2-0.00810\eta^3)}{\ln 2}} \quad (8)$$

e

$$\beta_L = \frac{\pi\Gamma_S}{2} (0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3) \quad (9)$$

O tamanho médio de cristalito (D) pode ser calculado usando a equação (10) de Scherrer,

$$D = \frac{0.91\lambda}{\beta_L \cos \theta} \quad (10)$$

E por outro lado, a microdeformação (ε) através da equação (11):

$$\varepsilon = \beta_G / 4 \tan \theta \quad (11)$$

onde β_L e β_G são as larguras das linhas Lorentzianas e Gaussianas do padrão de DRX simulado.

A função modificada por Young e Desai (1989) chamada de pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada é escrita em função da variância do pico (σ) descrito pela equação (12).

$$\sigma = (U - \sigma_s^2 d^4) \text{tg}^2 \theta + V \text{tg} \theta + W + (P / \cos^2 \theta) \quad (12)$$

os termos X , Y , U , V , W e P são parâmetros de ajuste no MR e $\sigma_s = (1 - \eta)\Gamma_s$ possui contribuições Lorentziana e Gaussiana e são encontrados a partir da ação de um coeficiente de mistura η e microtensões Γ_s^2 conforme a equação (13).

$$\Gamma_s^2 = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L \quad (13)$$

A expressão da microdeformação depende da simetria da estrutura. No caso do Zn e ZnO temos simetria hexagonal (6/m e 6/mmm) conforme equação (14).

$$\Gamma_s^2 = S_{400}(h^4 + k^4 + 3h^2k^2 + 2h^3k + 2hk^3) + S_{004}(l^4) + 3S_{202}(h^2l^2 + k^2l^2 + hkl^2) \quad (14)$$

Considerando o refinamento de todos esses parâmetros para ajustar as larguras de linha, assumindo que a contribuição da distribuição de tamanho de cristalitos é isotrópico, ($P = 0$), podemos calcular o tamanho de cristalito pela equação (15) descrita pela software GSAS-EXPEGUI.

$$D = \frac{(18000K\lambda)}{X\pi} \quad (15)$$

Considerando, por sua vez, que as microdeformações são isotrópicas, ($\Gamma_s(hkl)=0$) podemos calcular seu percentual pela equação (16) descrita pelo software GSAS-EXPEGUI

$$\varepsilon = \frac{\pi}{18000} \sqrt{(8 \ln 2)(U - U_i)} 100\% \quad (16)$$

onde U_i é o valor previamente obtido da amostra padrão, utilizada para calibração do equipamento.

2.5 Williamson Hall

A largura integral (β_t) para um pico gaussiano é computado de acordo com a equação (17).

$$(\beta_t)^2 = (\beta_D)^2 + (\beta_\varepsilon)^2 + (\beta_i)^2 \quad (17)$$

onde β_D , β_ε e β_i são as contribuições do tamanho de cristalito, microdeformação e instrumental do equipamento respectivamente [20]. O GSAS já considera o erro do equipamento, quando adicionamos um arquivo instrumental (.prm) junto ao refinamento. Desta forma a equação acima tem apenas as contribuições do tamanho de cristalito e microdeformação. Logo podemos escrever:

$$\begin{aligned} (\beta_t)^2 &= (\beta_D)^2 + (\beta_\varepsilon)^2 \\ (\beta_t)^2 &= (\beta_L)^2 + (\beta_G)^2 \\ (\beta_t)^2 &= \left(\frac{k\lambda}{d \cos \theta}\right)^2 + (\varepsilon \tan \theta)^2 \\ \left(\frac{\beta_t \cos \theta}{k\lambda}\right)^2 &= \left(\frac{1}{d^2}\right)^2 + \varepsilon^2 \left(\frac{\sin \theta}{k\lambda}\right)^2 \end{aligned} \quad (18)$$

onde θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda = 0.15456 \text{ nm}$), β_t é o alargamento total do pico medido através do FWHM em radianos, D é o tamanho médio de cristalito e K é a constante que depende da simetria de reflexão e que em geral adota-se $K = 0.91$ (valor que considerar que todos os cristalitos tem simetria esférica e homogeneidade do material).

O coeficiente angular e o coeficiente linear do gráfico $\beta_t \cos \theta / K\lambda$ em função do $4 \sin \theta / K\lambda$ será aproximado por uma reta (regressão linear: $y = b + a.x$), fornecendo o valor aproximado para a microdeformação e para o tamanho de cristalito, respectivamente. O coeficiente linear b é igual a $1/D$ e o coeficiente angular a é igual a ε a microdeformação [21-22].

2.6 Condutividade Térmica e Temperatura

A condutividade térmica quantifica a habilidade dos materiais de conduzir energia térmica. Estruturas feitas com materiais de alta condutividade térmica conduzem energia térmica de forma rápida e eficiente. Alta condutividade térmica são chamados de dissipadores térmicos e baixa condutividade térmica são chamados de isolantes térmicos (cobertores). A condutividade térmica é uma característica específica de cada material, e depende fortemente tanto da pureza como da própria temperatura na qual esse se encontra (especialmente em baixas temperaturas). Em geral, a condução da energia térmica nos materiais, aumenta à medida que a temperatura aumenta.

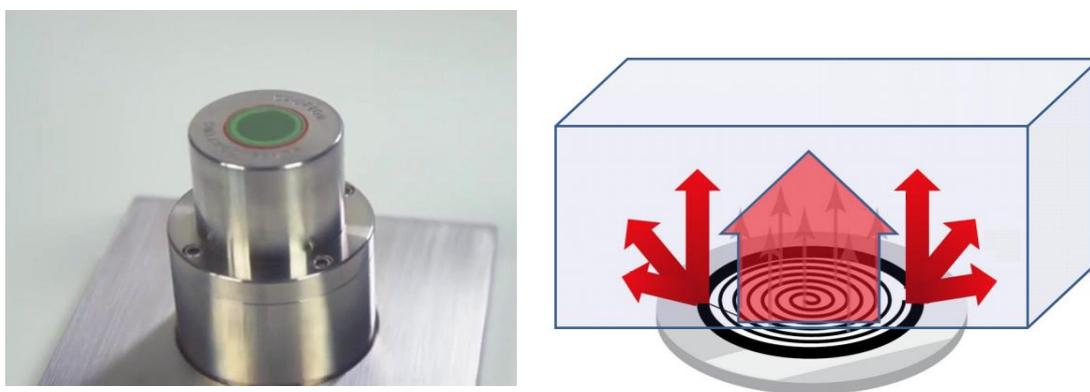


Figura 6. Sensor C-ThermTCi e ao lado direito o seu esquema do aquecimento espiral[23].

O condutímetro C-Therm TCI permite a análise de amostras sólidas de materiais poliméricos cerâmicos e metálicos. Além disso, dispõe do acessório TCI Small-Volume Test Kit que permite a análise de amostras em pó e líquido. O C-ThermTCi é baseado na técnica modificada da fonte em plano transiente. Utiliza um sensor de refletância de calor, unilateral, interfacial que aplica uma fonte de calor constante momentânea na amostra. Tanto a condutividade térmica a efusividade são medidas diretamente e rapidamente, fornecendo uma visão geral detalhada das características térmicas do material da amostra [22].

O sistema é composto por um sensor eletrônico controlado por computador. O sensor tem um elemento aquecedor com sensor central em forma de uma espiral. Uma corrente conhecida é aplicada no aquecedor do sensor espiral proporcionando uma pequena quantidade de calor, resultando em um aumento de temperatura na interface

entre o sensor e a amostra conforme Figura (6). Este aumento de temperatura na interface induz uma mudança na queda de voltagem do elemento do sensor. As taxas de aumento de voltagem no sensor são utilizadas para determinar as propriedades termo físicas do material na amostra. Estas propriedades são inversamente proporcionais à taxa de aumento da voltagem do sensor. Quanto mais isolante térmico o material é – maior e mais íngreme é o aumento da voltagem. Os resultados são mostrados em um computador *laptop* em tempo real [22].

O Sistema mede a efusividade (ϵ) diretamente e determina a condutividade (k) a partir da equação (19).

$$k = \epsilon = \sqrt{k\rho c_p} \quad (19)$$

onde k é a condutividade térmica ($W/m \cdot K$), ρ é a densidade (kg/m^3) e c_p capacidade térmica ($J/kg \cdot K$). A condutividade é calculada a partir dos dados de tensão através de um método iterativo patenteada da C-Therm. Para obter informações adicionais, consulte Patente # 6676287: técnica de medição de condutividade térmica direta, Patentes # 20040165645: Método e aparelhos para substâncias monitoramento e Patente # 5795064: Método para a determinação das propriedades térmicas de uma amostra.

2.7 Modelo de Johson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)

A equação de Avrami descreve transformações sofridas por uma fase a partir de outra fase à temperatura constante. Descreve especificamente a cinética de cristalização podendo também ser aplicada a mudanças de fases, taxas de reações químicas e análises ecológicas.

A equação Avrami vem de uma série de pressupostos e simplificações significativas:

- Nucleação aleatória e homogênea ao longo de toda a porção não transformada do material;
- Taxa de crescimento não depende do nível de transformação;
- Crescimento ocorre na mesma velocidade em todas as direções.

A cinética de transformação isotérmica de fase tem sido escrita fenomenologicamente pelo modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) desde a década de 1940. A essencial do método é expresso através da equação (20) [24]:

$$f = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (20)$$

onde f é a fração de volume do material que já se transformou na nova fase, t é o tempo, k é a velocidade da reação do material, e n é o expoente de Avrami. A constante k apresenta relação com que a energia de ativação e a temperatura, ao passo que o expoente n pode ser relacionado com a maneira que ocorre a nucleação de uma nova fase.

A velocidade da reação do material é descrita pela equação (21).

$$k = k_o \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (21)$$

onde Q é a energia de ativação, R a constante dos gases e T é a temperatura. Com esta equação, podemos medir o valor de k para várias isotermas diferentes, sendo possível estimar a energia de ativação da fase nucleada [25].

Para tratar os dados oriundos de medidas de DRX, é necessário obter a fração transformada da amostra, que pode ser obtido através da razão entre a área do pico mais expressivo da fase que nucleava e seu valor máximo.

Com os valores de obtidos em função do tempo da fração transformada, é feito uma regressão linear dos dados de acordo com a equação (25).

$$\ln(-\ln(1 - f)) = \ln k + n \ln(t) \quad (22)$$

Fazendo $\ln(-\ln(1 - f)) = y$, $\ln k = A$, $n = B$ e $\ln(t) = x$, podemos escrever a equação acima como uma equação da reta, onde a inclinação nos dá o valor do expoente de Avrami, e o coeficiente linear o logaritmo de k conforme Figura 8.

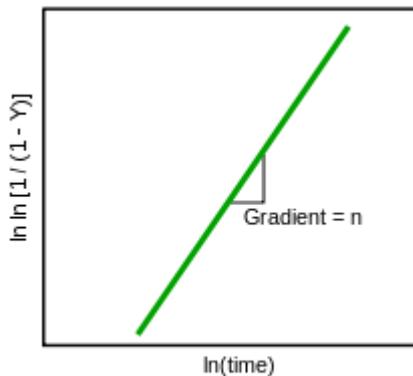


Figura 7. Representação gráfica da linearização da equação de Avrami [26].

Não há uma interpretação física muito clara para a constante de Avrami k e n . Originalmente “ n ” representa um valor inteiro entre 1 e 4, que reflete a natureza da transformação em questão. Esse valor pode-se dizer que a contribuição de três dimensões de crescimento e uma nucleação corresponde a uma taxa constante.

2.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Calorimetria diferencial de varredura (Differential Scanning Calorimetry – DSC) é um método bem estabelecido usado numa ampla escala de diferentes áreas de pesquisa. Medidas de DSC permitem investigar a evolução térmica dos materiais, acompanhar os efeitos de calor associados a alterações físicas ou químicas da amostra, tais como: transições de fases (fusão, ebulição, sublimação, inversões de estruturas cristalinas), reações de desidratação, dissociação, decomposição, oxido redução, grau de pureza, relaxações térmicas, entalpias, graus de cristalinidade dos materiais, bem como a construção de diagramas de fases [27].

No DSC uma quantidade definida de calor é trocada via resistência térmica. O sinal medido é a diferença de temperatura, a qual descreve a intensidade da troca de calor e é proporcional ao fluxo de calor φ . Esse fluxo passa simetricamente através dos discos de boa condutividade térmica. Os recipientes da amostra e da referência são posicionados nos discos simetricamente em relação ao centro da célula para evitar incertezas de medida. Os sensores de temperatura são integrados internamente aos discos ou fixados na superfície destes. Cada sensor de temperatura cobre praticamente toda a área de contato do recipiente, de forma que a calibração do sistema é feita

independentemente do posicionamento da amostra no interior do recipiente conforme Figura 11.



Figura 8. Célula do DSC do tipo disco [Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM)].

Quando o forno é aquecido o calor flui através do disco da amostra. Quando o arranjo é idealmente simétrico, fluxos iguais de calor atravessam a amostra e a referência. O sinal diferencial de temperatura é então nulo. Se o estado estacionário de equilíbrio é perturbado por uma transição da amostra, um sinal diferencial é gerado, o qual é proporcional a diferença de fluxo de calor da amostra e da referência. A medida do sinal é sempre obtida através de sinais elétricos.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Síntese do ZnO

O ZnO foi sintetizado a partir de uma mistura de pó de zinco de alta pureza e ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) para uma melhor dispersão das partículas de Zn. Ambos foram pesados em uma balança analítica de alta precisão, modelo Shimadzu AUW220D, de forma que a quantidade de ácido esteárico fosse de 3% em massa. A mistura foi colocada juntamente com esferas de aço, em um cilindro, também de aço. A razão entre a massa das esferas e dos pós (BPR: Ball – to – Powder ratio) foram 5:1 [12]. O recipiente foi fechado com atmosfera ambiente e fixado em um moinho de alta energia, modelo 8000 SPEX. O processo de moagem foi interrompido nos seguintes tempos: 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 225, 240 e 255 minutos. Para cada interrupção uma alíquota foi retirada para realização de medidas de DRX que posteriormente era devolvida para o cilindro de moagem.

Figura 9. Etapa I: Pesagem da amostra; Etapa II: Amostra depositada dentro do cilindro com as esferas de aço; Etapa III: Cilindro fixado no moinho de alta energia.



3.2 Medidas de DRX

As medidas de DRX foram realizadas num difratômetro modelo ShimadzuLabX XRD-6000 que pertence ao Laboratório de Técnicas Mineralógicas do Departamento de Geociências da UFAM, utilizando radiação $CuK\alpha$ (0.154 nm), 2θ variando entre 20° e 80° com incremento de $1^\circ/\text{min}$. As medidas realizadas para cada tempo de moagem permitiu identificar as fases formadas durante o processo. E com o auxílio do banco de

dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) [29], disponibilizado no Portal Capes foi identificado as fases referentes aos cartões (CIF): Zn 421014 e ZnO 41488. Esses cartões (CIFs) foram utilizados para realização das simulações dos padrões DRX usando o método de Rietveld e determinar valores para parâmetros estruturais relevantes das fases presentes no material, como: parâmetros de rede, tamanho de cristalito, existência de tensões, orientações preferenciais, percentuais relativos de fases e etc. O programa utilizado foi o GSAS-EXPEGUI [25].

3.3 Medidas de Condutividade Térmica e Temperatura

Para medida de condutividade foi utilizado 3 g de pó (amostra de 255 minutos de moagem) que foi colocada dentro do equipamento SPX (ThermalProductSolutions), modelo TJR, na temperatura de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ para realização da leitura do valor da condutividade térmica usando o equipamento C-ThermTCi, baseado no método transiente modificado de fonte de calor plana. A medida foi realizada a cada $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ para verificar a variação da condutividade térmica.

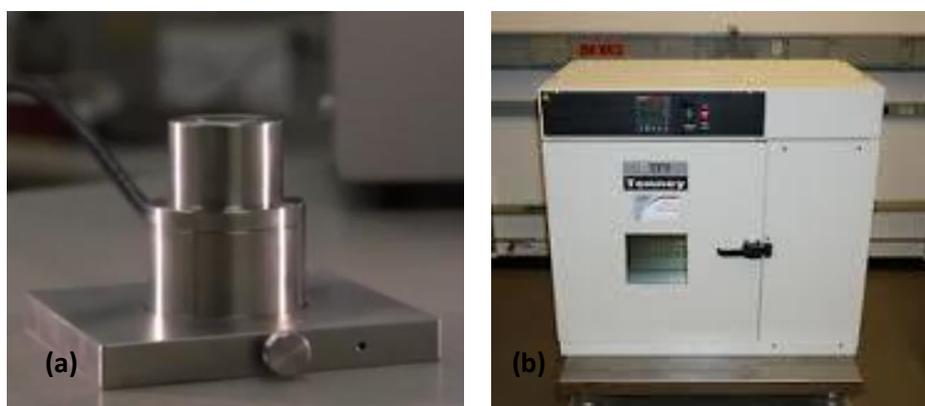


Figura 10. (a) sensor do equipamento C-ThermTCi, (b) o equipamento SPX [Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Física da UFAM].

3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para medidas de DSC foi utilizado 13,4 mg de pó da amostra de ZnO - 255 minutos de moagem, em cadinhos de alumina, com célula sob aquecimento até $580\text{ }^{\circ}\text{C}$, em modo dinâmico, atmosfera de oxigênio, com vazão de $110\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.



Figura 11. Visão panorâmica do equipamento utilizado DSC-60 da Schimadzu [Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCN) do Instituto Federal do Amazonas (IFAM)].

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Medidas de DRX

Durante o processo de moagem foram realizadas onze medidas de DRX para os diferentes tempos de moagem. Foram realizados refinamentos Rietveld dos padrões de DRX das amostras para os tempos de moagem 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 225, 240 e 255 min considerando os cartões: Zn (ICSD #421014) e ZnO (ICSD #41488).

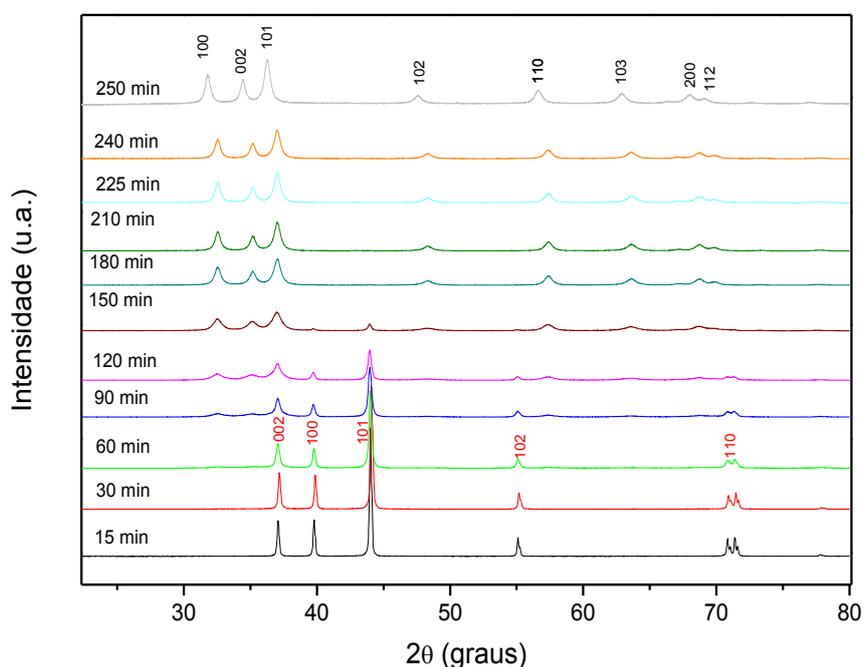


Figura 12. Difratogramas das amostras nos diferentes tempos de moagem.

A Figura 12 mostra através dos difratogramas em função dos tempos de 15, 30 e 60 minutos de moagem, que todos os picos são bem descrito pelo cartão Zn, apesar da diminuição de intensidade respectivamente. Em 90 minutos de moagem temos o surgimento de outros picos pouco intensos e largos e que foram indexados como a estrutura Wurtzita do ZnO. E na medida que o processo de moagem continua, podemos observar que o Zn desaparece por completo, indicando que o sistema está sendo oxidado. Em 180 minutos de moagem, os picos referentes ao Zn já não são mais identificáveis, apresentando uma única fase observável a do ZnO (Wurtzita). O fator responsável pela agilidade na oxidação do Zn foi o ácido esteárico, que apresenta forte

reatividade com o Zn e a atmosfera no interior vaso de moagem [28]. A partir de 180 minutos de moagem apresentam picos alargados indicando a redução nos tamanhos de cristalitos com o aumento das deformações estruturais provocadas pelas bolas no cilindro de moagem. Nas figuras 13, 14 e 15 observa-se a evolução estrutural das amostras nos tempos de moagem 30, 120 e 180 minutos. É possível observar o desaparecimento do Zn, vendo como sua contribuição no perfil total diminui com o tempo.

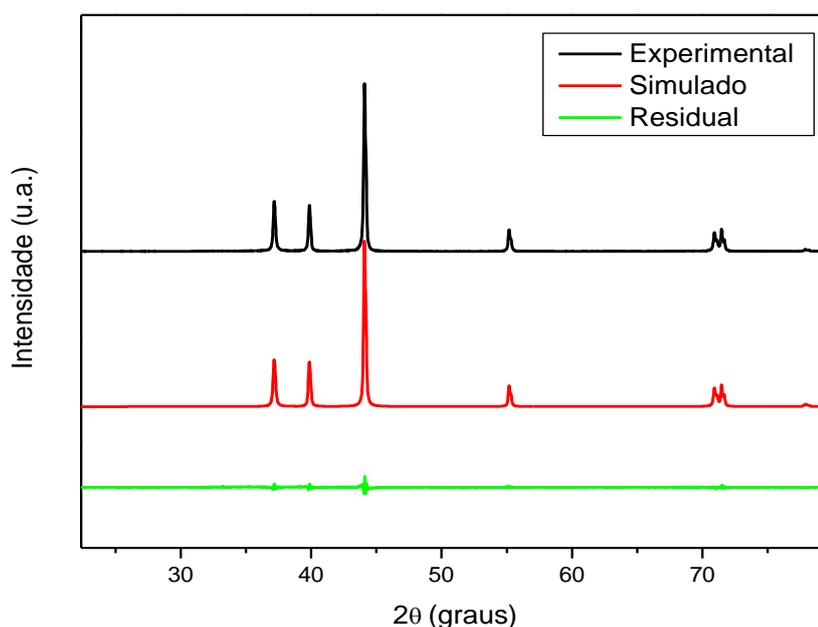


Figura 13. Refinamento Rietveld do DRX da amostra 30 minutos de moagem.

A figura 13 mostra o difratograma do Zn após 30 minutos de moagem, onde todos os picos em 36.4° , 39.1° , 43.8° , 54.1° , 70.9° e 71.4° são bem descritos pelo Zn cartão ICSD (#421014), onde os índices de Miller são (002), (100), (101), (110), (110) e (112) respectivamente. Podemos observar também que os picos difratados estão bem estreitos indicando uma boa cristalinidade.

Na figura 14 temos o refinamento Rietveld da amostra para 120 minutos de moagem. Podemos ver um excelente acordo entre o padrão experimental e o refinado. Através da deconvolução da curva de ajuste foi possível quantificar as fases alcançando 43% de Zn metálico contra 56% de ZnO. Ainda no difratograma da figura 14 temos

todos os picos característicos da fase ZnO (32.6° , 35.1° , 36.9° , 48.2° , 57.5° , 63.3° , 68.6° e 69.7°) e para o Zn (36.4° , 39.1° , 43.8° , 54.1° , 70.9° e 71.4°) [27].

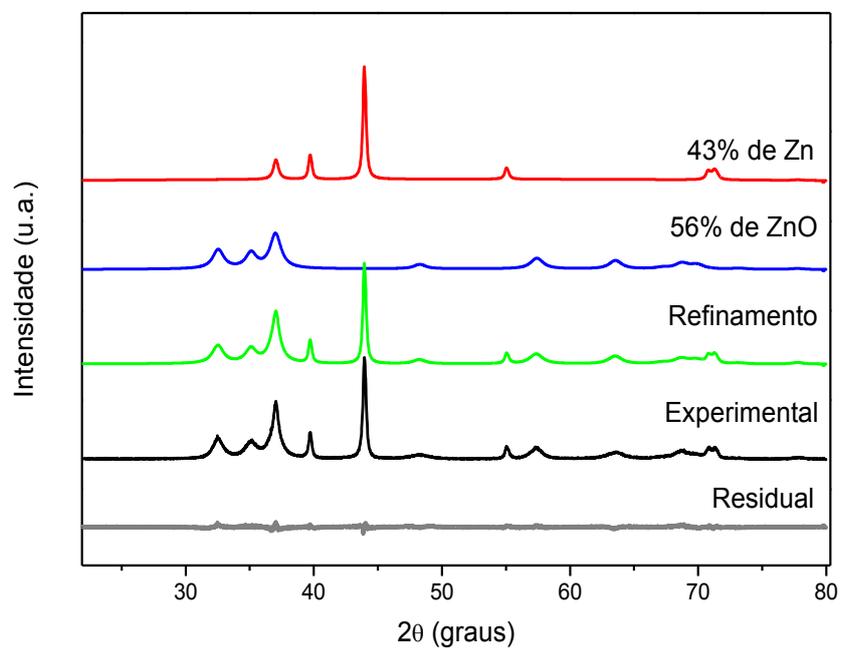


Figura 14. Difratoograma da amostra sobreposto com o padrão refinado pelo método de Rietveld da amostra com 120 min de moagem.

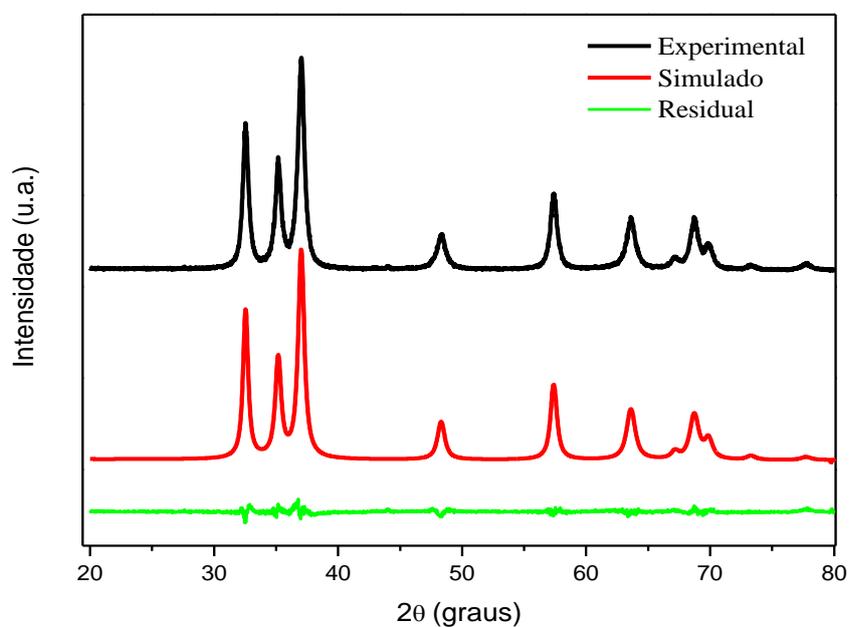


Figura 15. Refinamento Rietveld do DRX da amostra 180 minutos de moagem.

Na figura 15 podemos ver que para a amostra com 180 minutos de moagem todos os picos correspondem apenas a uma única fase de ZnO [28].

Através dos refinamentos Rietveld de todos os difratogramas referente as amostras, foi possível obter os parâmetros de rede, volume, densidade, tamanho de cristalito, microdeformação e fatores de qualidade para as fases de Zn e ZnO. Esses valores estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de rede, volume, densidade, tamanho de cristalitos, microdeformação, e fatores de qualidades obtidos através do método de Rietveld.

Fase	<i>T</i> (min)	<i>a=b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å) ³	ρ (g/cm ³)	<i>D</i> (nm) ¹	ϵ (%) ²	<i>X</i> ²
Zn	15	2.6602	4.9380	30.264	7.175	140.4	--	2.710
Zn	30	2.6605	4.9380	30.270	7.173	88.4	--	3.084
Zn ZnO	60	2.6604 3.2352	4.9386 5.2162	30.272 47.282	7.173 5.714	61.2 4.66	-- 0.27	2.246
Zn ZnO	90	2.6623 3.24210	4.9365 5.2115	30.303 47.440	7.165 5.697	62.9 8.49	-- 0.45	2.045
Zn ZnO	120	2.6634 3.2454	4.9390 5.2104	30.343 47.529	7.156 5.686	99.1 9.03	-- 1.87	1.863
Zn ZnO	150	2.6640 3.2469	4.9412 5.2111	30.371 47.578	7.150 5.681	58.1 11.0	-- 1.46	2.98
ZnO	180	3.24577	5.2036	47.476	5.693	18.3	1.08	2.119
ZnO	210	3.24626	5.2031	47.485	5.692	19.4	0.65	2.321
ZnO	225	3.24712	5.2030	47.511	5.689	21.1	1.24	2.424
ZnO	240	3.24712	5.2030	47.511	5.689	20.3	1.29	2.424
ZnO	255	3.27662	5.2505	48.819	5.536	18.8	0.83	2.502

Os valores de tamanho de cristalito e microdeformação da fase ZnO foram calculados através das equações (15) e (16) respectivamente. Tais equações consideram o modelo de isotropia do material. Podemos observar que tamanho de cristalito do ZnO aumentam com o tempo de moagem, assim como também os valores microdeformação causados pela colisões das esferas com a parede do jarro de moagem.

Os valores de tamanho médio de cristalito estão representados graficamente nas figuras 16 (a) e (b).

¹ O Valor médio de tamanho de cristalito considerando o parâmetro de refinamento LX do GSAS

² Para cálculos de microdeformação isotrópica o valor instrumental utilizado foi $U_i = 40.211700$

A figura 16 (a) mostram que para a fase Zn ocorre uma diminuição com o tempo de moagem devido às colisões do material e com as esferas metálicas e paredes do cilindro de moagem. Já na figura 16 (b) o comportamento do tamanho médio de cristalito da fase ZnO é crescente ao decorrer do tempo de moagem, onde este comportamento pode estar associado ao fato de esta fase nuclear por resultado da oxidação da outra.

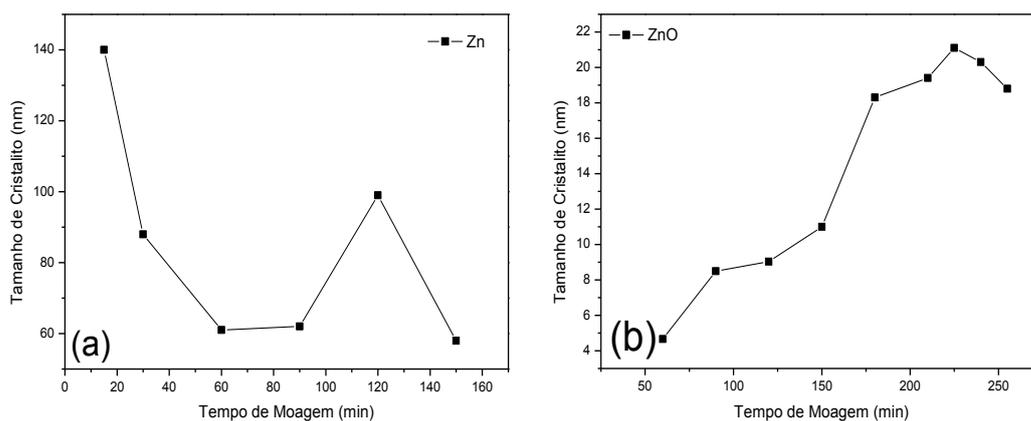


Figura 16. Tamanho médio de cristalito calculados a partir dos parâmetros de refinamento do GSAS (a) para a fase ZnO e (b) para a fase Zn.

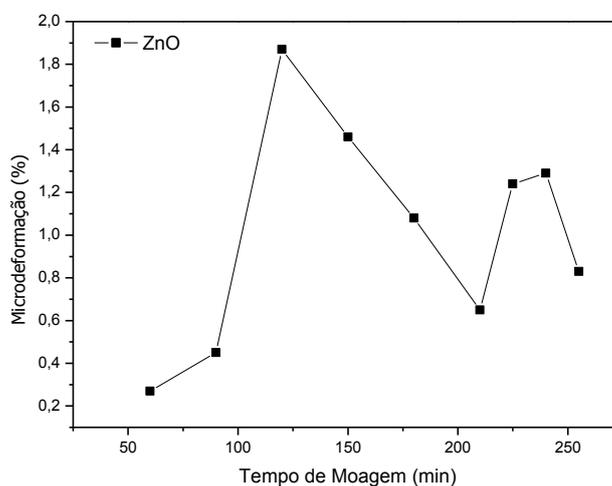


Figura 17. Representação gráfica das microdeformações a partir do refinamento em GSAS para a fase ZnO.

Na figura 17 temos uma representação gráfica dos valores de microdeformações, onde nos primeiros três tempos de moagem temos um aumento da microdeformação resultante de acúmulo de energia na estrutura. A partir de 150 minutos de moagem a

150 minutos sofre um grande aumento. Os planos (102) e (002) tem a microdeformação aumentada gradativamente, enquanto o plano (110) tem sua microdeformação diminuída em 150 minutos de moagem. Os planos (101) e (100) mostram microdeformações baixas e quase que uniformes em relação ao tempo de moagem considerado.

Representando graficamente os valores dos “parâmetros de rede” da Tabela 1 conforme Figura 19 (a), podemos ver que enquanto que o valor de “ $a=b$ ” para o Zn tende a aumentar quase que linearmente, a Figura 19 (c) mostra que o parâmetro “ c ” do Zn sofre variações, mas entre o valor inicial e final de tempo de moagem, o parâmetro permanece em um valor próximo. Para os parâmetros de rede do ZnO, “ $a = b$ ” tende a aumentar assim como também o parâmetro de rede “ c ” como mostra a Figura 19 (b) e (d) respectivamente.

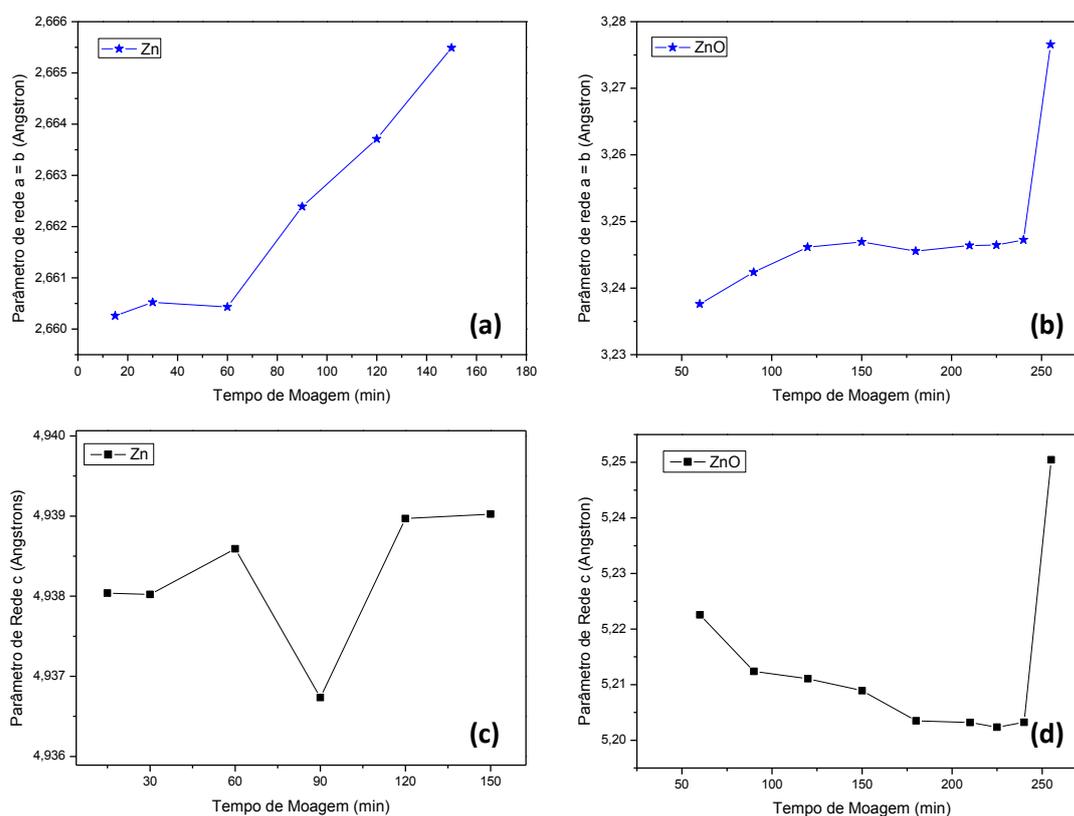


Figura 19. Evolução dos parâmetros de rede (a) $a = b$ da fase Zn (b) $a = b$ da fase ZnO, (c) c da fase Zn e (d) c da fase ZnO em função do tempo de moagem.

Analisando as larguras de linhas do Zn e do ZnO para os difratogramas foi possível observar que para os FWHM do Zn considerando os tempos 90, 120 e 150

minutos de moagem apresentaram anisotropia (conforme figura 20) [32-33], enquanto que para o ZnO considerando o tempo 150 minutos de moagem apresentou isotropia (conforme figura 21 (a)).

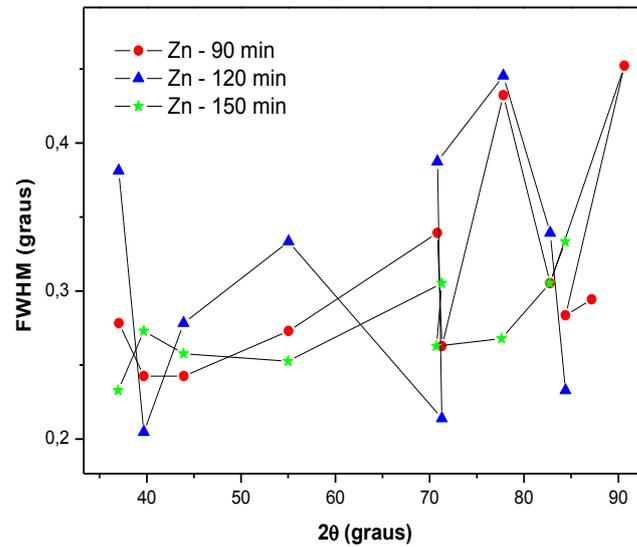


Figura 20. Comportamento Anisotrópico do Zn para 90, 120 e 150 minutos de moagem.

A Figura 21 (b) mostra que o ZnO para 150 minutos que moagem apresenta comportamento isotrópico o que nos permite utilizar o modelo de Williamson-Hall para calcular tamanho médio de cristalito e microdeformação [32].

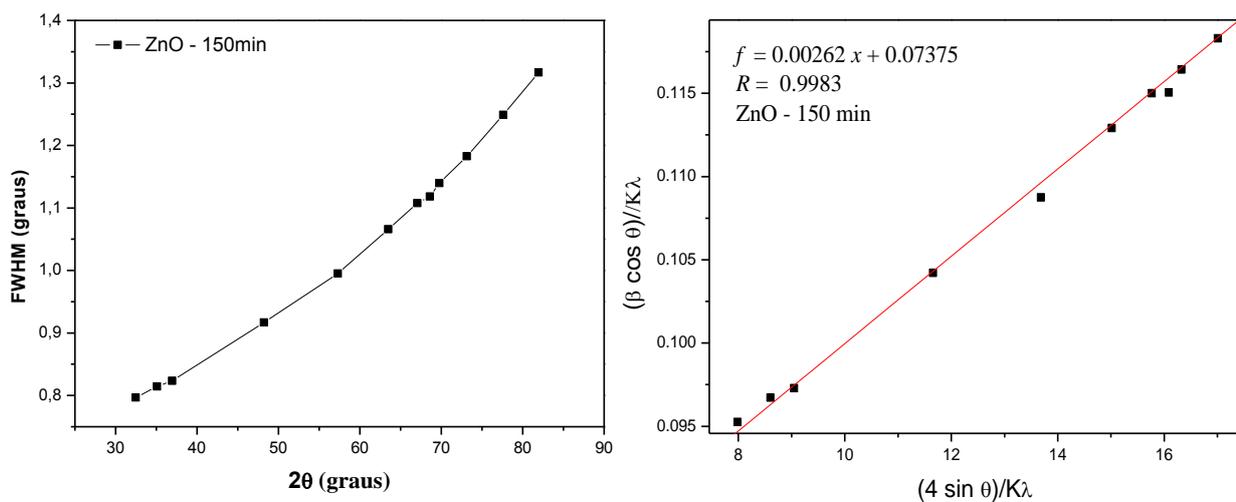


Figura 21. (a) Comportamento Isotrópico do ZnO em 150 minutos de moagem (b) análise de W-H.

Na figura 21 (a) temos que a equação da reta para $\beta_t \cos \theta / K\lambda$ em função do $4 \sin \theta / K\lambda$ tem os valores do coeficiente angular relacionado com o tamanho de cristalito e coeficiente linear relacionado com a microdeformação conforme equação (16). O tamanho médio de cristalito é 13,5 nm e a microdeformação é 2,62%. Se comparados os valores de tamanho médio de cristalito para o ZnO em 150 minutos de moagem obtidos pela equação do GSAS (aproximadamente 11 nm) podemos ver que são muito próximos.

Através do refinamento Rietveld é possível também obter informações sobre a fração relativa a massa em porcentagem, de forma que a soma das frações das duas fases e igual a 100% a qualquer instante. Na Figura 22 podemos observar o comportamento da fração relativa de massa das amostras com o tempo de moagem. Considerando desde a amostra de 60 minutos até 150 minutos, podemos observar que o óxido surge, ao passo que o Zn desaparece, de 90 minutos até 135 minutos o processo de oxidação permanece constante, em 150 minutos o processo de oxidação aumenta. Os valores da fração da massa de ZnO, a partir de 150 minutos de moagem, chegam muito próximo de 100%.

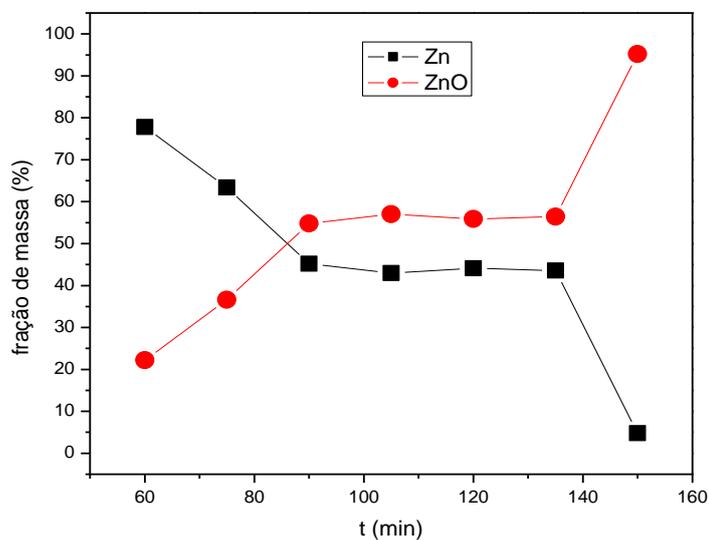


Figura 22. Comparação da fração de massa do Zn e ZnO.

Os valores da fração de fase foram calculados através do método JMAK para se obter as propriedades deste processo. Os valores foram normalizados, de forma que 1 represente o total da amostra. Os valores então foram tratados de acordo com as

equação 22 para se obter o ajuste linear. A Figura 23 mostra o ajuste linear dos dados feito através do método JMAK. A inclinação desta reta é equivalente ao expoente de Avrami η , enquanto que o coeficiente linear está relacionado com a constante de velocidade de reação k . O resultado obtidos $\eta = 1,62$ e $k = 0,86$.

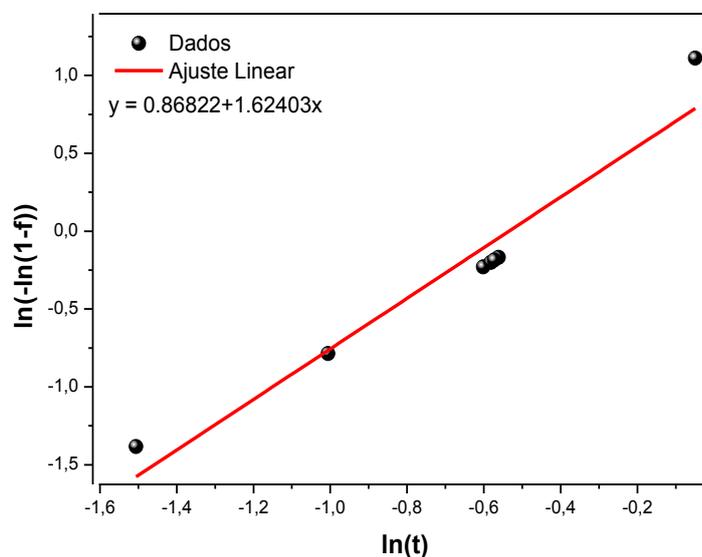


Figura 23. Ajuste linear referente ao método de JMAK para todos os dados da fração de massa ZnO.

O expoente de Avrami relaciona fatores que regem as velocidades das transformações de fases, tais como interface, difusão e geometria das partículas resultantes, além do mecanismo de cristalização e da morfologia dos cristais [35]. De acordo com a equação linear da Figura 23, o expoente de Avrami entre 1,5 – 2,5 indica que a cristalização tem taxa de nucleação decrescente, com mecanismo de cristalização esporádico/homogêneo unidimensional.

O método de JMAK descreve bem o comportamento da amostra nos primeiros momentos, quando quase que linearmente surge a nova fase referente ao ZnO. Esta curva é também chamada de isoterma, pois são obtidas para valores constantes de temperatura.

4.2 Medidas de Condutividade Térmica

Na Figura 24 temos a medida da condutividade térmica em função da temperatura para a amostra de ZnO com 255 minutos de moagem foi realizada de -50 a 110 °C. Podemos observar que de -50 a 50 °C o valor da condutividade térmica cresce quase que linearmente em função da temperatura, mas depois diminui de 0.093 para 0.086 W/mK. Este comportamento para temperatura acima da ambiente está de acordo com o obtido por Olorunyolemi *et al* (2002) [30] (conforme Figura 25) para a condutividade térmica de uma amostra de ZnO na forma bulk totalmente sinterizada, medida desde a temperatura ambiente até 1000 °C. Estes pesquisadores verificaram que a condutividade térmica do ZnO diminui de 37 para 4 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ com o aumento da temperatura

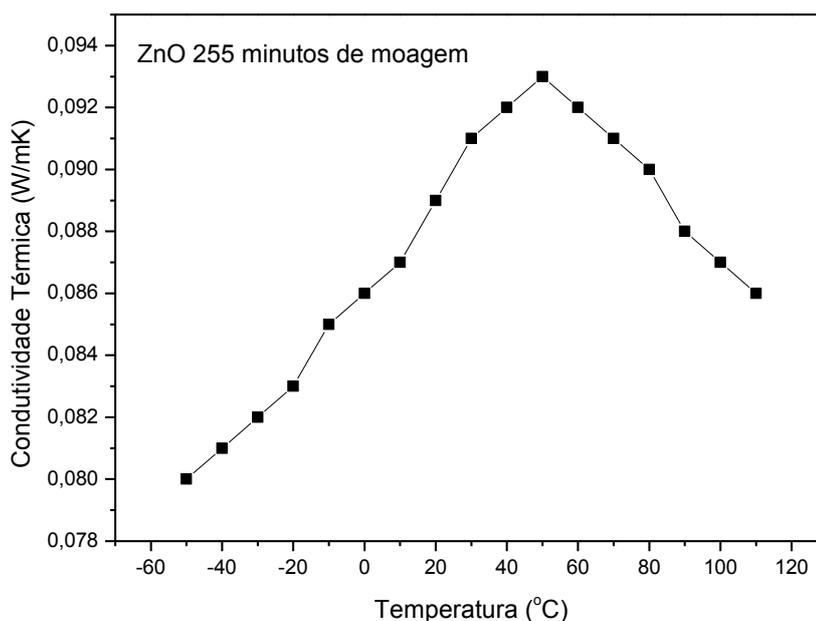


Figura 24. Condutividade térmica de ZnO com 255 minutos de moagem sendo aquecida desde a -50 °C até 120 °C.

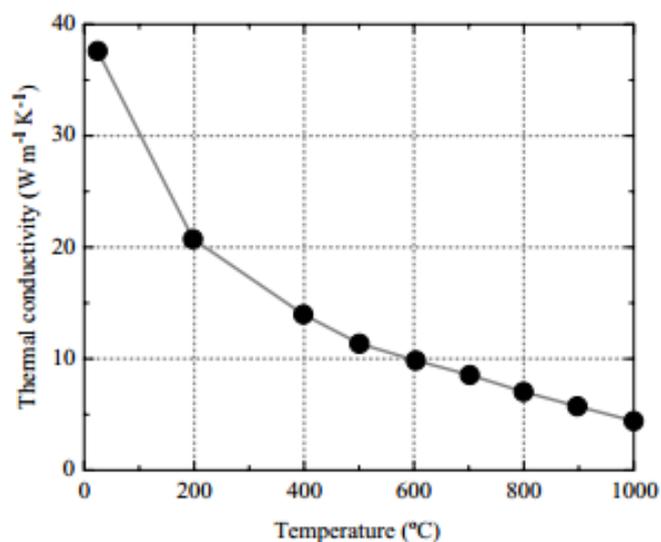


Figura 25. Condutividade térmica de ZnO totalmente sinterizado aquecida desde a temperatura ambiente até 1000 $^{\circ}\text{C}$ [36].

4.3 Medidas de DSC

A Figura 26 mostra o comportamento térmico em função da temperatura para a amostra de ZnO em 255 minutos de moagem.

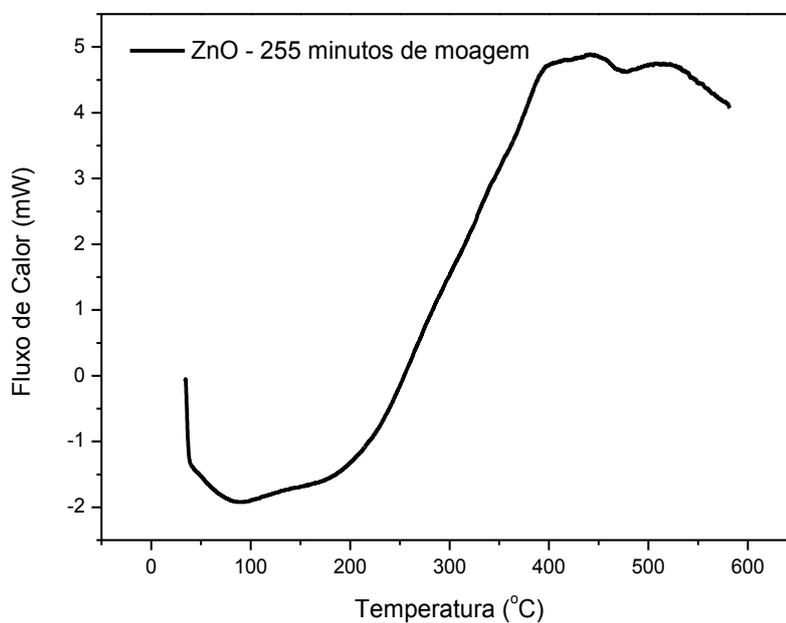


Figura 26. Curva DSC da amostra de ZnO no tempo de moagem de 255 minutos.

Podemos observar que há um relaxamento da estrutura com liberação de energia, energia acumulada nas tensões, que ocasiona a liberação de defeitos. Não houve nucleação de outra fase até 600° C e a estrutura permaneceu estável. Na Figura 27 temos o DRX da amostra ZnO 255 minutos de moagem (linha preta) e o DRX da amostra após sofrer tratamento térmico com variação da temperatura ambiente até 600 °C (linha vermelha). Podemos observar que todos os picos de ambos DRX estão de acordo com a fase ZnO na estrutura Wurtzita.

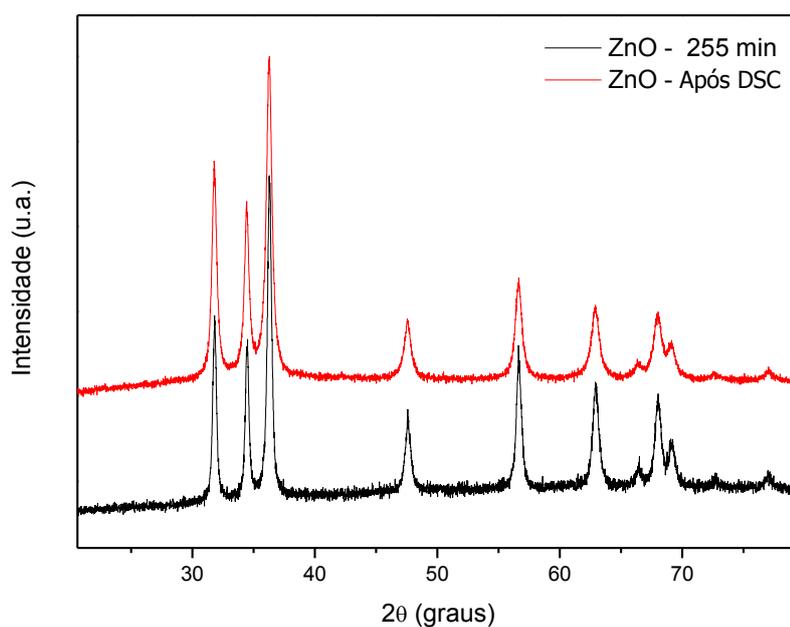


Figura 27. Difractogramas da amostra ZnO – 255 minutos de moagem antes e após medida de DSC.

5 CONCLUSÃO

- A técnica de mecanoquímica sintetizou ZnO nanoestruturado em 150 minutos de moagem com boa estabilidade química.
- Os valores de parâmetros de rede, volume e densidade atômica obtidos pelo refinamento Rietveld dos difratogramas estão de acordo com os parâmetros cristalográficos do banco de dados ICSD.
- Através do refinamento Rietveld usando o programa GSAS-EXPEGUI foi possível obter valores de tamanhos médios de cristalitos e microdeformação em função de tempo de moagem usando o modelo de Stefens –Anisotropia para o Zn e o modelo isotrópico para o ZnO.
- O método de JMAK mostrou que o surgimento da fase ZnO deu-se quase que linearmente.
- Através de medidas de DSC foi possível observar que a estrutura da amostra em 255 minutos de moagem permaneceu estável.
- Medidas de condutividade térmica mostram que para o ZnO com 255 minutos de moagem o valor da condutividade térmica cresce até 0.093 W/mK e depois diminui para 0.086 W/mK.

REFERÊNCIAS

- [1] SCHOENHALZ, A. L. **Efeitos de superfície em nanocristais de ZnO**. 2011. Tese (Doutorado). Universidade Federal do ABC.
- [2] CAMPOS, Leonardo Cristiano. **Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor**. 2006. Tese (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais.
- [3] WANG, Y.; HERRON, N. **Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles**. *The Journal of Physical Chemistry* 1987, 91, 5005. 7
- [4] KUMARA, B.; KIM, S. W. **Energy harvesting based on semiconducting piezoelectric ZnO nanostructures**. *Nano Energy* 2012, 1, 342.
- [5] MANZATO, L., TRICHÊS, D.M., SOUZA, S.M., OLIVEIRA, M.F. **Synthesis of nanostructured SnO and SnO₂ by high-energy milling of Sn powder with stearic acid**, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 84-89
- [6] MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. **Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications**, *Chemical Engineering Journal* 185– 186 (2012) 1– 22.
- [7] **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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] MARANA, N. L. *et al.* **Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO**. *Química Nova*, v. 33, n. 4, 2010.
- [11] LÜ, L.; LAI, M.O. **Mechanical Alloying**. First Edition, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 283 p.1998.

[12] SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling**. First Edition, Marcel Dekker, New York, NY, 492 p., 2004.

[13] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**, Eight Edition, John Wiley, 2005.

[14] CULLITY, B.D. **Elements of X-ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.USA, (1978).

[15] ALBERS, P. F. *et al.* **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X**. 2002. Artigo Científico. Universidade Federal de S. Carlos.

[16] PAIVA-SANTOS C.O. **Aplicações do Método de Rietveld**, Instituto de Química da UNESP, 2001.

[17] PECHARSKY, V.K.; ZAVALIJ, P.Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. Second Edition, Springer, 2009.

[18] LARSON. A.C., VON DREELE, R.B, **GSAS-General Structure Analysis System**, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1994.

[19] LEITE, W. C. **Qualidade do refinamento do método de Rietveld em amostras de solo**. 2012. Tese (Mestrado). Faculdade Estadual de Ponta Grossa.

[20] Prabhu Y. T. *et al.* **X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation**. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2014, 4, 21-28.

[21] ZAK, A. K. *et al.* **X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods**. *Solid State Sciences*, 2011, 14, 251–256.

[22] WILLIAMSON, G. K.; HALL. W. H., **X-ray line broadening from fided aluminum and wolfram**, Act. Metal. 1 (1953) 22-31.

[23] DAIRIX, TCI C-Therm. Disponível em: <<http://www.dairix.com.br/products/view/53>> Acesso em 06 mar. 2015.

- [24] M, F ANFONI; M, TOMELLINI. **The Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov model: A brief review**, IL NUOVO CIMENTO, VOL. 20 D, N. 7-8, 1998
- [25] AVRAMOV, I. **Kinetics of distribution of infections in networks**. *Physica A* 379: 2007 615–620.
- [26] WIKIPEDIA, **Avrami Equation**. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Avrami_equation>. Acesso em 10 dez. 2015.
- [27] IONASHIRO, M. e GIOLITO, I. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Diferencial Exploratória**, Giz editorial, 2004.
- [28] DELORI, A., FRISCIC, T. and JONES, W. *Crystengcomm*, 2012, 14, 2350-2362.
- [29] ICSD - **Inorganic Crystal Structure Database**, Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ Karlsruhe, 1995.
- [30] MOTE *et al.* **Structural, morphological, physical and dielectric properties of Mn doped ZnO nanocrystals synthesized by sol–gel method**. *Materials and Design* 96 (2016) 99–105.
- [31] WRIEDT, H.A. **The O-Zn (Oxygen-Zinc) System**. *Journal of Phase Equilibria*, v. 8, p. 166-176, 1987.
- [32] MOTE *et al.* **Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles**. *Journal of Theoretical and Applied Physics* 2012, 6:6.
- [33] STEPHENS, P.W. **Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction**. *Journal of Applied Crystallography*. v. 32, p. 281-289, 1999.
- [34] 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.
- [35] CHRISTIAN J W. **The theory of transformations in metals and alloys [M]. Part I, Chapter 12**. Oxford: Pergamon Press, 1975.

[36] OLORUNYOLEMI, T., BIRNBOIM, A., CARMEL, Y., WILSON, O.C., Jr, and LLOYD, I.K. **Thermal Conductivity of Zinc Oxide:** *Journal of the American Ceramic Society*, 85, 2002, 1249.