

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais**

PPGE3M

**SÍNTESE DE ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADO POR
COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA**

Ana Paula Garcia
Licenciada em Química

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, setembro de 2011.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Departamento de Materiais
PPGE3M

**SÍNTESE DE ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADO POR
COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA**

Ana Paula Garcia

Dissertação de Mestrado apresentada dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2011

Este trabalho foi adequado para obtenção de título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Annelise Kopp Alves - UFRGS

Dra. Jeaneth Corredor González – PNPd-CAPES

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti - UNIPAMPA

Coordenador do PPGE3M
Prof. Dr. Telmo Strohaecker

Porto Alegre

2011

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ser tão bom Pai, me acolher em seus braços todos os dias da minha vida, me dar saúde, força e me permitir conquistas como esta.

A minha mãe e irmã, Sidnéia e Danielle, pelo apoio incondicional, por fazer de aprendizados como esse momentos menos difíceis e por sempre acreditarem em mim.

Ao meu pai (em memória) por ter sido pra mim um exemplo de vida e perseverança.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann pela grande oportunidade, excelente orientação, apoio total e ensinamentos.

A Dr. Tânia Maria Basegio pela orientação, opiniões importantes acerca do trabalho, ajuda na confecção da parte escrita e principalmente pela amizade.

A Prof. Dr. Annelise Kopp Alves pelas orientações na prática experimental e teórica do trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica e grandes companheiros, Waleska Campos Guaglianoni, Jaqueline Barnasque e Juliano Schorne Pinto (Chefas e Chefe) pela grande participação na parte experimental do trabalho e dedicação.

A doutoranda Ana Caroline Teloken pelo companheirismo e disponibilidade em ajudar sempre.

A doutoranda Priscila Chaves pela grande ajuda nas análises de MEV.

A doutoranda Silvana da Dalt pelo apoio na confecção dos gráficos e paciência em me ensinar.

Ao doutorando Antonio Shigueaki Takimi pela constante disponibilidade em sanar minhas dúvidas tanto teóricas quanto práticas referentes ao meu trabalho e técnicas.

A Dona Carmen Perez e família (Dona Eloy, Dona Maria e Senhor Móises) por estarem sempre presentes, me receberem tão bem em suas vidas e acreditarem no meu potencial me impulsionando cada vez mais a seguir nos estudos.

Ao Edson por ser meu grande companheiro de casa de estudantes, estar sempre disponível a me ouvir e ajudar e por também ter sido fundamental na conquista desta etapa.

Ao meu amigo Carlos Eduardo (Jesus) pela ajuda com as figuras presentes no trabalho e grande parceria.

Aos meus amigos Marcelo e Fernanda por todos esses anos de convivência e amizade.

Ao meu amigo Luciano (Zini) por me impulsionar sempre e me fazer acreditar que era possível a conquista desta etapa.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) que direta ou indiretamente foram importantes na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VII
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. OBJETIVO GERAL.....	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA.....	5
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
4.1. NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA.....	6
4.1.1. Definição e propriedades dos nanomateriais.....	6
4.1.2. Classificação e aplicações.....	8
4.1.3. Determinação do tamanho de cristalito e de partícula.....	10
4.2. ÓXIDO DE ZINCO.....	11
4.4. SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO.....	12
4.5. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	15
4.6. FOTOCATÁLISE.....	16
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	20
5.1. MATERIAIS.....	21
5.2. MÉTODOS.....	21
5.2.1. Síntese de ZnO por combustão em solução.....	21
5.2.2. Cálculo termodinâmico da SCS do óxido de zinco.....	22
5.2.3. Caracterização dos pós obtidos.....	23
5.2.3.1. Área superficial (BET).....	23
5.2.3.2. Análise termogravimétrica e termodiferencial (ATG e ATD).....	23
5.2.3.3. Fases e tamanho de cristalito (DRX).....	23
5.2.3.4. Granulometria.....	24
5.2.3.5. Morfologia (MEV).....	24
5.2.4. Atividade fotocatalítica.....	25
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
6.1. FORMAÇÃO DE FASES E TAMANHO DE CRISTALITO.....	27
6.2. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMODIFERENCIAL.....	29
6.3. ÁREA SUPERFICIAL.....	31
6.5. MORFOLOGIA.....	32
6.6. GRANULOMETRIA.....	37
6.7. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	37
7. CONCLUSÕES.....	40
7.1. QUANTO À OBTENÇÃO DE ZnO.....	40
7.2. QUANTO ÀS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS.....	40
7.3. QUANTO À ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	40
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

LISTA DE TABELAS

TABELA 4. 1- ÓXIDOS PREPARADOS POR SÍNTESE DE COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO E SUAS APLICAÇÕES (ADAPTADA DE TONILOLO, 2004).....	12
TABELA 5. 1- QUANTIDADE DE COMBUSTÍVEL UTILIZADA NAS REAÇÕES E RESPECTIVA RAZÃO MOLAR COMBUSTÍVEL/OXIDANTE.....	21
TABELA 5. 2- CARACTERÍSTICAS DOS REAGENTES ENVOLVIDOS NA SÍNTESE DE ZnO POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO.....	23
TABELA 6. 1- TAMANHO DE CRISTALITO DOS PRODUTOS DA SÍNTESE DE ZnO POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA DOS REAGENTES NA REAÇÃO E RAZÃO COMBUSTÍVEL/OXIDANTE.....	28

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 5. 1- FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ADOPTADO NA SÍNTESE DE ZnO UTILIZANDO ÁCIDO CÍTRICO COMO COMBUSTÍVEL	20
FIGURA 5. 2- ESTRUTURA QUÍMICA NA FORMA ANIÔNICA DO CORANTE ALARANTADO DE METILA	25
FIGURA 5. 3- (A) SISTEMA DE RADIAÇÃO UVA: A- CONJUNTO DE SUPORTE DE LÂMPADAS, B- FRASCO REATOR, C- BORBULHADOR DE AR, D- AGITADOR MAGNÉTICO; (B) DETALHES DO FRASCO REATOR	25
FIGURA 6. 1- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PRODUTOS DA SÍNTESE DE ZNO POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA DOS REAGENTES NA REAÇÃO	27
FIGURA 6. 2- ATG DOS PRODUTOS DA SÍNTESE DE ZNO POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA DOS REAGENTES NA REAÇÃO	30
FIGURA 6. 3- SDTA DOS PRODUTOS DA SÍNTESE DE ZNO POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO EM FUNÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA DOS REAGENTES NA REAÇÃO	30
FIGURA 6. 4- VARIAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL PARA OS PÓS DE ZNO OBTIDOS POR REAÇÕES DE SCS COM DIFERENTES QUANTIDADES DO COMBUSTÍVEL ÁCIDO CÍTRICO	31
FIGURA 6. 5- MICROGRAFIA DE MEV DOS PÓS DE ZNO PRODUZIDOS NA REAÇÃO COM 50% DE EXCESSO DE COMBUSTÍVEL (1000 X)	32
FIGURA 6. 6- MICROGRAFIA DE MEV DOS PÓS DE ZNO PRODUZIDOS NA REAÇÃO COM 50% DE EXCESSO DE COMBUSTÍVEL (15000 X)	33
FIGURA 6. 7- MICROGRAFIA DE MEV DOS PÓS DE ZNO PRODUZIDOS NA REAÇÃO COM DEFICIÊNCIA DE 25% DE COMBUSTÍVEL (1000 X)	34
FIGURA 6. 8- MICROGRAFIA DE MEV DOS PÓS DE ZNO PRODUZIDOS NA REAÇÃO COM DEFICIÊNCIA DE 25% DE COMBUSTÍVEL (15000 X)	34
FIGURA 6. 9- MICROGRAFIA DE MEV DOS PÓS DE ZNO PRODUZIDOS NA REAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA (1000 X)	35
FIGURA 6. 10- MICROGRAFIA DE MEV DOS PÓS DE ZNO PRODUZIDOS NA REAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA (15000 X)	35
FIGURA 6. 11- MICROGRAFIA DE MEV DOS PÓS DE ZNO PRODUZIDOS NA REAÇÃO COM EXCESSO DE 25% DE COMBUSTÍVEL (15000 X)	36

FIGURA 6. 12- MICROGRAFIA DE MEV DOS PÓS DE ZnO PRODUZIDOS NA REAÇÃO COM DEFICIÊNCIA EM 50% DE COMBUSTÍVEL (15000 X).....	36
FIGURA 6. 13- DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DOS PÓS SINTETIZADOS VIA SCS EM FUNÇÃO DA RAZÃO COMBUSTÍVEL/OXIDANTE.	37
FIGURA 6. 14- VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO RELATIVA DO CORANTE (C/C ₀) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO UTILIZANDO OS PÓS DE ZnO OBTIDOS VIA SCS E O ZnO COMERCIAL.....	38
FIGURA 6. 15- VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO RELATIVA DO CORANTE (C/C ₀) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO UTILIZANDO OS PÓS DE ZnO OBTIDOS VIA SCS CALCINADOS A 600°C E O ZnO COMERCIAL.....	39
FIGURA 6. 16- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PRODUTOS DA SÍNTESE DE ZnO POR COMBUSTÃO DEFICIENTE EM 50% DE COMBUSTÍVEL TRATADA TERMICAMENTE A 600°C E PARA O ZnO COMERCIAL.....	39

RESUMO

Materiais nanoestruturados são caracterizados por terem tamanho de cristalito inferior a 100 nm e apresentarem propriedades diferenciadas em relação aos materiais convencionais. A intensificação da nanotecnologia como uma área de pesquisa vem gerando grandes expectativas na ciência de materiais, tendo em vista a vasta gama de novas propriedades físicas e químicas e as potencialidades tecnológicas decorrentes dos materiais nanoestruturados. O óxido de zinco (ZnO) encontra importantes aplicações tecnológicas em borrachas e tintas industriais. As propriedades químicas e microestruturais desse óxido, por sua vez, dependem do método de síntese empregado. Este trabalho teve como objetivo principal a síntese de óxido de zinco nanoestruturado através do método de combustão em solução e sua caracterização quanto às suas características microestruturais e atividade fotocatalítica. Como combustível utilizou-se o ácido cítrico. Para tanto, foram definidas as razões combustível/oxidante a partir de cálculo termodinâmico. Os produtos da reação de síntese foram caracterizados por difração de raios X (fases cristalinas presentes e tamanho de cristalito por *single line*), por microscopia eletrônica de varredura (análise morfológica), pelo método Branauer, Emmet e Teller - BET (área superficial), por análises térmicas (perda de massa e endo- ou exotermia sob aquecimento), por análise granulométrica (diâmetro médio do grão); Os resultados obtidos indicam que é possível obter ZnO nanoestruturado via síntese por combustão em solução utilizando ácido cítrico como combustível nas razões combustível/oxidante investigadas. Os produtos da síntese apresentaram características microestruturais e atividade fotocatalítica diferentes em função da quantidade de combustível utilizado no processo de combustão. Verificou-se a discordância do efeito da razão combustível/oxidante observado com o que é relatado na literatura para determinadas características dos produtos de reação. O tratamento térmico dos produtos da síntese influenciou diretamente na atividade catalítica de algumas amostras, conferindo-lhe aumento da cristalinidade.

Palavras-chave: óxido de zinco, síntese por combustão, partículas nanoestruturadas.

ABSTRACT

Nanostructured materials are characterized by a crystallite size below 100 nm and display different properties compared to conventional materials. The intensification of nanotechnology as a research area has generated great expectations in materials science, taking into account the wide range of new physical and chemical properties and technological potential of the resulting nanostructured materials. Zinc oxide has important technological applications in rubber and industrial paints. The chemical properties and microstructure of ZnO powder depends on the synthesis method employed. This work aimed to the synthesis of nanostructured zinc oxide by combustion method and their microstructural characterization and photocatalytic activity. As fuel was used the citric acid. To do so, the reasons were defined fuel / oxidizer from thermodynamic calculation. The products of the reaction of synthesis were characterized by diffraction of rays-X (present crystalline phases and size of crystallite by single line), by electronic microscopy of scan (morphological analysis), by the approach Brunauer, Emmet and Teller - BET (superficial area), by thermal analyses (weight loss and endo- or exothermia under heating), by granulometric analysis (medium diameter of the grain). The results obtained indicate that is possible obtain ZnO nanostructured by synthesis Combustion in solution utilizing citric acid as fuel in the reasons fuel/oxidized investigated. The products of the synthesis presented characteristics microstructured and activity photocatalytic different in function of the quantity of fuel utilized in the procedure of combustion. There was the disagreement of the effect of the reason fuel/oxidant observed with what is related in the literature for determined characteristics of the products of reaction. The thermal treatment of the synthesis directly influenced in the catalytic activity of some samples, giving it increased crystallinity.

Key-words: zinc oxide; combustion synthesis, nanostructured particles.

1. INTRODUÇÃO

O advento da Nanociência/Nanotecnologia e a ampla potencialidade tecnológica das nanoestruturas têm subsidiado muitas pesquisas com a intenção de produzir materiais com pelo menos uma de suas dimensões na nanoescala (10^{-9} m). Sabe-se que as nanopartículas possuem diferentes propriedades quando comparadas com materiais de tamanhos convencionais.

Entre a grande variedade de materiais nanoestruturados desenvolvidos nos últimos anos, o óxido de zinco (ZnO) apresenta características físico-químicas que o tornam promissor em diversas áreas, como para emprego em fotocatalise, como semicondutor, em células solares, sensores de gases, sonda ótica, indústria farmacêutica e de cosméticos, materiais bloqueadores de radiação UV, entre outros.

As pesquisas sobre ZnO começaram gradualmente em 1930 atingindo seu pico nos anos finais da década de 70 (MILLER, 1951; BROWN, 1976; HEILAND *et al.*, 1959 *apud* KLINGSHIRN, 2007). Atualmente, sistemas envolvendo óxido de zinco continuam recebendo atenção e muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas graças às suas propriedades multifuncionais e bastante atrativas, tais como seu comportamento fotocatalítico em diversas reações químicas importantes (DEORSOLA e VALLAURI, 2010)

Atualmente, encontra-se na literatura inúmeros métodos de síntese de ZnO nanoestruturado. Para cada um deles, observa-se vantagens e/ou desvantagens sobre parâmetros fundamentais para a viabilização do procedimento como, por exemplo, o custo do processo, o tempo de reação e a toxicidade dos precursores químicos ou catalisadores.

O óxido de zinco pode ser obtido a partir de inúmeras rotas processuais. As características do material produzido são fundamentais na escolha do procedimento de obtenção. Alguns métodos possuem baixo custo e grande produtividade, porém não garantem pureza e homogeneidade do produto. Em outros casos, com técnicas onerosas consegue-se produzir pós puros com tamanho de partícula controlado e composição química reprodutível. (SOUZA, 2008).

Os métodos usuais de obtenção de ZnO são sol-gel, Pechini, precipitação, pirólise, freeze-drying (SOUZA, 2008), hidrotérmica (WANG *et al.*, 2009 *apud* NUNES, 2010, p.7), deposição química de vapor a partir de metal-orgânico (PARK *et al.*, 2009) síntese em fase vapor (WANG *et al.*, 2008) e síntese por combustão em solução (SCS) (SOUZA, 2008).

A partir da reação entre reagentes oxidantes e redutores, através do aquecimento até a ebulição e auto-ignição da solução contendo os precursores, a reação de combustão figura

como um método de síntese de pós simples, rápido e econômico. Os pós obtidos por essa rota processual são finos, homogêneos e geralmente cristalinos (SOUZA, 2008). A discussão desse método será retomada em caráter mais aprofundado posteriormente.

A base técnica do método de combustão em solução deriva dos conceitos termodinâmicos usados no campo dos propelentes e explosivos. As quantidades dos precursores químicos nas reações de combustão podem ser determinadas a partir da estequiometria da reação de interesse, na qual se estabelece um simples balanço das valências dos elementos presentes nos reagentes redutores e oxidantes da mistura (JAIN *et al.*, 1981 *apud* SOUZA, 2008, p.65-67).

As valências consideradas são aquelas apresentadas pelos elementos dos produtos usuais da reação de combustão: CO₂, H₂O e N₂. Os elementos C e H são considerados espécies redutoras, apresentando valência +4 e +1 respectivamente. O elemento oxigênio é considerado oxidante com valência -2 e o nitrogênio possui valência zero.

A composição estequiométrica ($\Phi = 1$), por sua vez, pode ser obtida quando as valências estão balanceadas. Para determinar os valores para composições deficientes e com excesso de combustível, utiliza-se a relação $\Phi = \Phi_s / \Phi_m$, onde Φ_s representa a razão estequiométrica e Φ_m representa a razão da mistura. Valor de $\Phi > 1$ implica que a reação se processa com deficiência em combustível e a reação envolve excesso de combustível quando $\Phi < 1$.

O mecanismo da reação de combustão é bastante complexo porque grande número de variáveis (temperatura da chama, composição química dos precursores, razão combustível/oxidante, volume de gases gerados na reação, atmosfera, entre outros) afetam diretamente o processo. O aprofundamento da investigação da influência destas variáveis nos produtos de reação obtidos por combustão em solução é fundamental. Atualmente, observa-se a dedicação de muitos grupos de pesquisa no estudo sob essa ótica das reações de combustão.

É nesse contexto que se insere o presente trabalho que visa investigar a síntese por combustão em solução do ZnO, utilizando o par ácido cítrico/nitrato de zinco como precursores do óxido de zinco e avaliar a influência da razão combustível/oxidante e tratamento térmico nas características microestruturais e atividade fotocatalítica dos produtos obtidos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi a síntese de óxido de zinco (ZnO) nanoestruturado através do método de combustão em solução e sua caracterização quanto às suas características microestruturais e atividade fotocatalítica.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir os objetivos deste trabalho, foi necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- Definir a reação de síntese e as razões combustível/oxidante a partir de cálculo termodinâmico;

- Obter ZnO nanoestruturado via síntese por combustão em solução utilizando as razões combustível/oxidante definidas anteriormente;

- Caracterizar os produtos da reação de síntese por difração de raios X (fases cristalinas presentes e tamanho de cristalito por *single line*), por microscopia eletrônica de varredura (análise morfológica), pelo método BET (área superficial), por análises térmicas (perda de massa e endo- ou exotermia sob aquecimento), por análise granulométrica (diâmetro médio do grão);

- Estudar a influência da razão combustível/oxidante e do tratamento térmico na atividade fotocatalítica dos produtos da reação de síntese.

3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA

A interpretação dos resultados obtidos neste trabalho apresenta algumas limitações, dentre as quais, pode-se destacar:

i) Os parâmetros do processo de síntese por combustão em solução para a obtenção de ZnO a partir de uma fase líquida são particulares ao sistema utilizado neste estudo. Resultados diferentes dos obtidos nesta pesquisa podem ser obtidos em decorrência de variações quanto à característica e quantidade de reagentes, atmosfera reacional, tipo de queimador, entre outros.

ii) A determinação da temperatura efetiva da chama por termopar carece de precisão quanto ao tempo de resposta do sistema de medição.

iii) A determinação do tamanho de cristalitos por alargamento dos picos de difração de raios X corresponde a um método simplificado e indireto para a determinação destas grandezas físicas, sendo assim os valores obtidos por essa técnica não correspondem valores absolutos ou de referência.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

4.1.1. Definição e propriedades dos nanomateriais

A Nanociência e Nanotecnologia, reconhecidas hoje como uma consolidada área do conhecimento, envolvem processos, materiais e produtos na escala que varia entre 1 e 100 nanômetros. Com o advento de novos instrumentos científicos no final da década de oitenta, o estudo de nanomateriais tornou-se foco de muitas atividades de pesquisas e muitos trabalhos foram desenvolvidos objetivando o controle da estrutura e propriedade de materiais com dimensões extremamente reduzidas (MOORE, 2006; SMITH *et al.*, 2007; FREDERICI *et al.*, 2007; CHEN e SCHLUESENER, 2008).

Dentro desse contexto se destaca, como um dos pioneiros, o experimento, realizado pela companhia IBM, no qual, a partir da manipulação das posições de átomos de xenônio, escreveu-se sobre um substrato de níquel o logotipo da companhia (BOGUE, 2006).

Sabendo-se que toda matéria é um material em potencial, desde que suas propriedades físico-químicas confirmem-lhe função específica capaz de torná-la útil em produtos, dispositivos, estruturas ou máquinas, é importante compreender a relação entre a preparação, estrutura, propriedades e aplicação dos materiais (Figura 4.1) (INTERRANTE E HAMPDEN-SMITH, 1998).

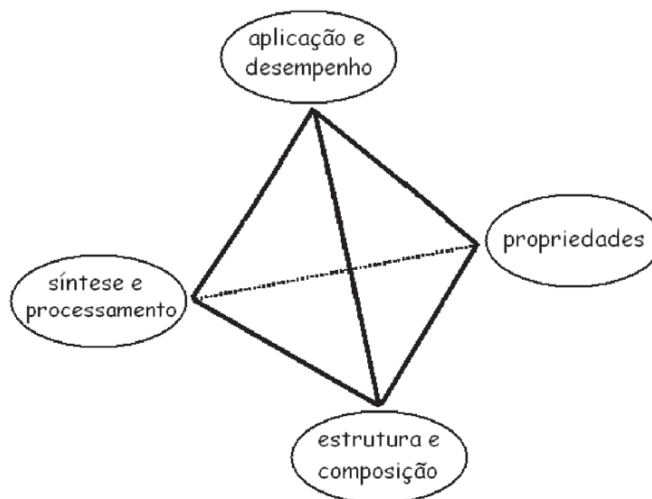


Figura 4. 1- Relação entre aplicação, estrutura, propriedade e preparação de materiais (ZARBIN, 2007).

Entre as relações supracitadas, verifica-se para o par estrutura/propriedade que a resposta do material a um determinado esforço ou o comportamento característico deste em um meio é fortemente dependente do tamanho das partículas do material. No tocante aos materiais nanoestruturados, materiais modulados em escalas de comprimento de onda de zero até três dimensões (LIMA, 2007), a relação entre as propriedades do material e o tamanho das partículas é substancialmente diferente da relação observada para um material convencional, uma vez que a morfologia das nanoestruturas afeta diretamente as propriedades físico-químicas do material (ZARBIN, 2007; DA DALT, 2008). Sendo assim, os nanomateriais são materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrica, onde alguma de suas propriedades enquanto material convencional é modificada (ZARBIN, 2007)

Em materiais nanoestruturados típicos, a maioria dos átomos está localizada na superfície das partículas, enquanto que nos materiais convencionais esses se localizam no interior dos grãos (ALFANTIS *et al.*, 1995; LIMA, 2007).

As nanopartículas são, por sua vez, termodinamicamente instáveis e tendem naturalmente a se agregarem formando grãos maiores. Atualmente, um dos grandes desafios da nanociência é obter materiais nanoestruturados que não sofram decomposição ou agregação; crescimento mediante novas rotas de síntese ou pelo aprimoramento das rotas existentes e conhecidas (ZARBIN, 2007).

Os produtos baseados tecnologicamente na escala nanométrica podem apresentar vantagens frente aos materiais de tamanho na faixa de micrômetros até centímetros. De acordo com os inúmeros trabalhos publicados na literatura, muitos materiais excepcionalmente funcionais, resistentes, duros, dúcteis a altas temperaturas, leves e com custos por ciclo de vida reduzido foram desenvolvidos recentemente embasados na química de nanomateriais. (WILSON *et al.*, 2002 *apud* LIMA, 2007, p.7; TONIOLO, 2004).

4.1.2. Classificação e aplicações

A Ciência dos Materiais aplicada aos materiais nanométricos está intimamente relacionada aos termos nanopartículas, nanocristais, nanotubos, nanoestruturas, nanocompósitos, entre outros. A relação entre todos esses termos fundamenta-se nas características estruturais bem definidas dos materiais nanoestruturados.

Os materiais nanoestruturados podem ser classificados de acordo com sua dimensionalidade. Estes podem apresentar-se na forma de agrupamentos de átomos ou filamentos (dimensionalidade zero), em multicamadas (unidimensionais), em revestimentos

ou camadas ultrafinas (bidimensionais) ou formando fases nanométricas (tridimensionais). A Figura 4.2 apresenta o esquema representativo dos quatro tipos de dimensionalidades para os materiais nanoestruturados (SIEGEL, 1994; TONIOLO, 2004; LIMA, 2007; DA DALT, 2008).

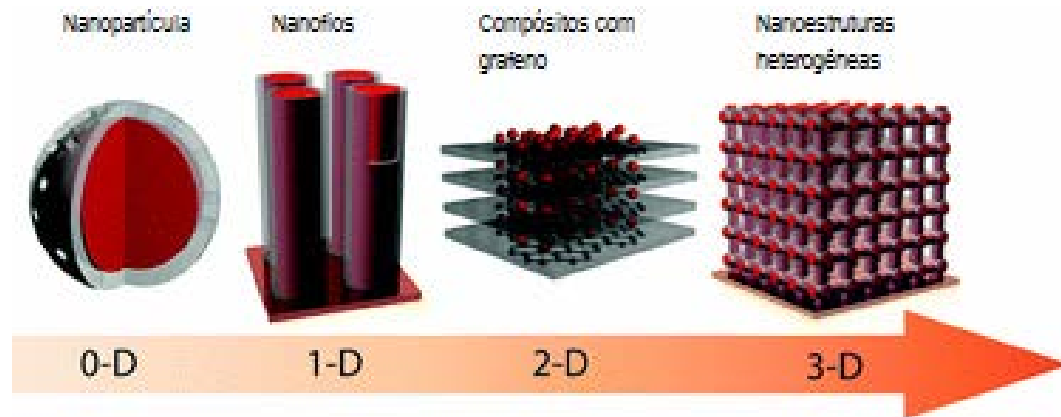


Figura 4. 2- Quatro tipos básicos de materiais nanoestruturados, classificados de acordo com a dimensão: dimensionalidade zero, unidimensional, bidimensional, tridimensional. (traduzido de <http://nextbigfuture.com/2010/11/heterogeneous-nanostructured-electrode.html>, acessado em setembro 2011).

Conforme é apresentado na Figura 4.3, os materiais nanoestruturados podem ser classificados associando a dimensionalidade do material com a composição química.

Os materiais se dividem em quatro classes ou famílias de acordo com a composição química dos cristalitos e contornos interfaciais. Na primeira classificação todos os cristalitos e contornos interfaciais possuem a mesma composição química. Polímeros semicristalinos que têm empilhamento de cristalitos lamelares separados por regiões não cristalinas são exemplos de materiais que se enquadram na primeira classificação. A segunda família é composta por materiais que apresentam cristalitos com diferentes composições químicas. A terceira família é obtida quando ocorre uma variação de composição química entres os cristalitos e a região interfacial. A quarta classe corresponde os cristalitos de camadas, seção circular e equiaxiais de diferentes composições químicas, dispersos na matriz, por exemplo ligas endurecidas por precipitação.

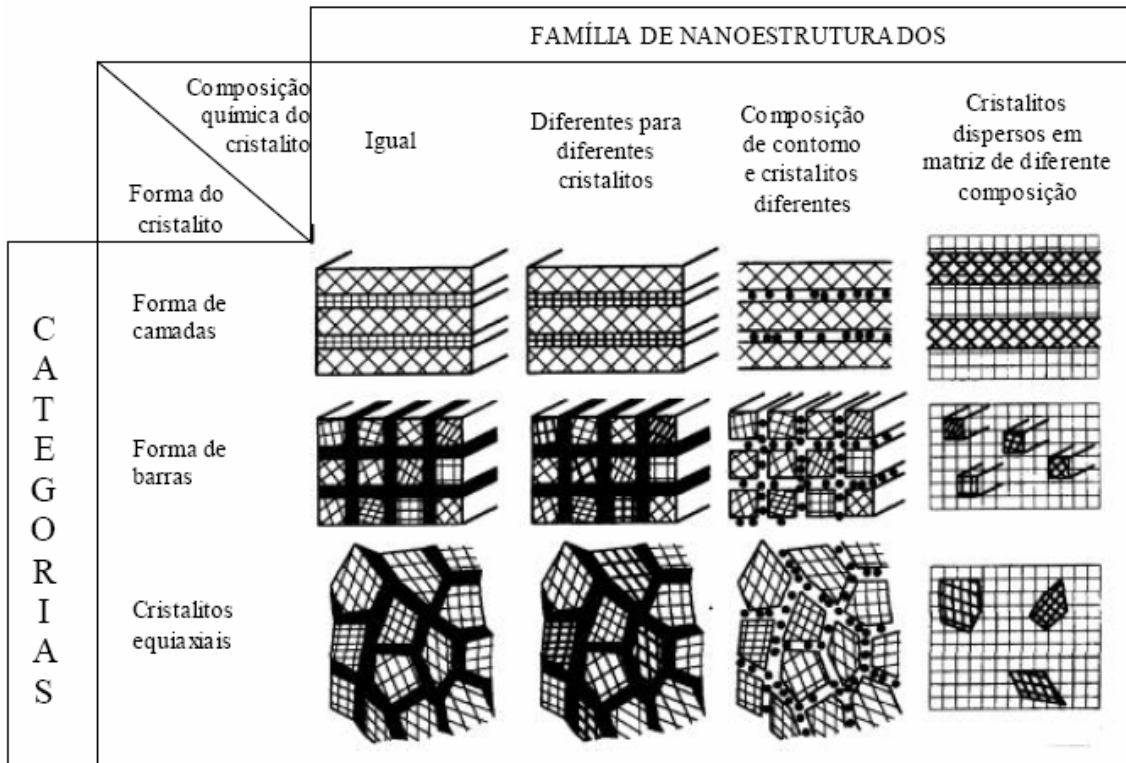


Figura 4. 3- Classificação de materiais nanoestruturados de acordo com a composição química e forma dimensional (GLEITER, 1995).

Com o avanço tecnológico, muito tem se pesquisado a respeito das técnicas de síntese de materiais com tamanho de grãos ultrafinos e elevados números de interfaces. A possibilidade do rearranjo dos materiais seja átomo a átomo ou molécula a molécula tem atraído considerável atenção de diversos grupos de pesquisas e recursos das agências de fomento.

A nanotecnologia abrange diversificadas áreas e os seus conceitos permeiam vastos segmentos da sociedade, sendo difícil prever ou estimar o impacto dos insumos dessa tecnologia nos anos vindouros.

No entanto, nos dias atuais, já se observa grande aplicabilidade de muitos materiais nanoestruturados em diversos setores da Nanoeletrônica, Nanobiotecnologia e Nanomateriais. Os materiais nanométricos podem ser úteis para o meio ambiente, para a indústria automotiva, aeronáutica, aeroespacial, de cosméticos, farmacêutica, para as áreas da química, eletrônica, etc. (ROCO *et al.*, 1999; TONIOLO, 2004; LIMA, 2007; DA DALT, 2008).

4.1.3. Determinação do tamanho de cristalito e de partícula

Na literatura científica são encontradas diversas técnicas que podem ser empregadas para determinação da dimensão de uma partícula nanoestruturada. A análise granulométrica a laser, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) são bons exemplos de técnicas disponíveis para medição de tamanho de cristalito e partícula (LIMA, 2007).

Em linhas gerais, a técnica de MEV possui considerável limitação no que tange à determinação do tamanho de nanopartículas, isso porque sua magnificação visual possui resolução suficiente para definição apenas das partículas secundárias. Sugere-se a utilização do alargamento do pico de difração de raios X ou MET como vias de medição do tamanho de partículas para os materiais cristalinos. A microscopia eletrônica de transmissão é a menos afetada pelos erros experimentais e/ou propriedades das partículas quando comparada com o método derivado da técnica de difração de raios X (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996).

A partícula pode ser uma simples unidade, por exemplo; um único cristal ou pode consistir de subunidades, que são definidas como as partículas primárias, já que seus aglomerados são frequentemente chamados de partículas secundárias.

Devido à grande facilidade de preparação e representatividade da amostra, a determinação do tamanho de cristalito, através do alargamento do pico de difração de raios X, tem sido bastante aplicada em substituição à microscopia eletrônica de transmissão. O tamanho de cristalito e a deformação de rede (e) são determinados pelo método *single line*. O método utiliza a aproximação de uma função matemática (função de *Gauss* e função de *Lorentz*) ao perfil de um pico representativo do difratograma para o cálculo dos parâmetros. Os efeitos da deformação de rede são melhores retratados pela função de *Gauss*, enquanto que a função de *Lorentz* representa mais adequadamente a influência do tamanho de cristalito. Para se obter um resultado que abranja as contribuições das parcelas correspondentes à deformação de rede e tamanho de cristalito, é importante que se utilize uma mistura das duas funções como, por exemplo, as funções *Voigt e Pearson* (LIMA, 2007).

4.2. ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco é um composto pertencente ao grupo dos semicondutores do tipo n com *band gap* de 3,4 eV e energia de ligação igual a 60 meV (ÖZGÜR *et al.*, 2005; KLINGSHIRN, 2007; FELTRIN, 2010). Quando puro, apresenta-se incolor. Na natureza,

ocorre como o mineral chamado zincita e cristaliza preferencialmente na forma hexagonal da estrutura do tipo wurtizita (Figura 4.4). Os parâmetros de rede para este óxido são $a = b \approx 0,3249$ nm e $c \approx 0,5206$ nm.

Cada átomo de zinco está ligado em posições tetraédricas a quatro átomos de oxigênio e vice-versa. Esse tipo de coordenação confere ao óxido de zinco uma estrutura assimétrica que, por sua vez, é responsável pelas propriedades piezoelétrica e piroelétrica do material. Baseado na contribuição da ligação iônica na interação existente entre os átomos de zinco e oxigênio na estrutura wurtizita, atribui-se à banda de condução aos elétrons do nível 4s dos íons de zinco (Zn^{2+}) e a banda de valência aos elétrons do nível 2p dos íons de oxigênio (O^{2-}). O plano basal na estrutura de ZnO é a superfície polar mais comum (KLINGSHIRN, 2007).

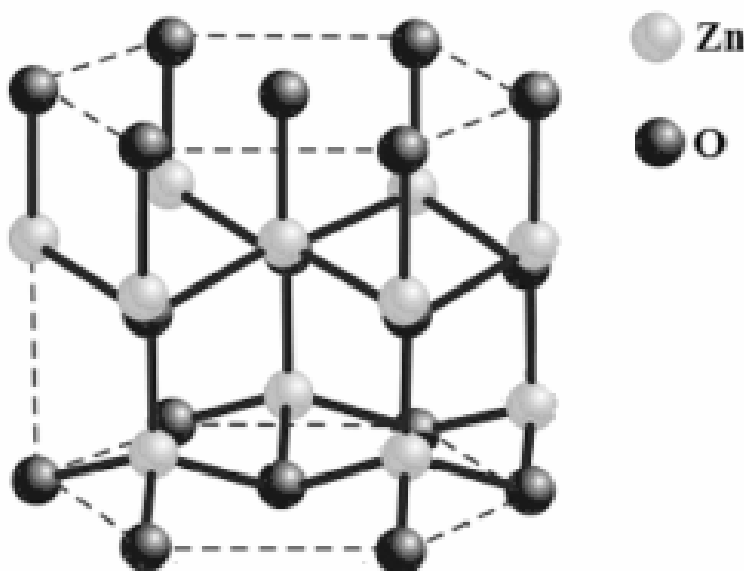


Figura 4.4 - Estrutura cristalina do ZnO (wurtizita) (MARANA, 2010).

Além de ser considerado um excelente catalisador, o ZnO exibe propriedades especiais e peculiares úteis em diversas áreas do conhecimento e pesquisa. Suas propriedades físico-químicas o tornam promissor para aplicação em dispositivos cerâmicos (SINGHAL *et al.*, 1997 *apud* DEORSOLA e VALLAURI, 2010, p.781), sensores químicos (de LACY COSTELLO *et al.*, 2002; YAMAZOE e SHIMANOE, 2003; BARUWATI *et al.*, 2006; *apud* DEORSOLA e VALLAURI, 2010, p.781), absorção de microondas (CAO *et al.*, 2007; SHI *et al.*, 2007 *apud* DEORSOLA e VALLAURI, 2010, p.781), sondas óticas, materiais bloqueadores de luz ultravioleta, indústrias farmacêuticas e de cosméticos (DENG *et al.*, 2008 *apud* BHATTE *et al.*, 2011, p.54), luminescência (YU e XU, 2008 *apud* FELTRIN, 2010, p.21), materiais piezoelétricos (YU e XU, 2008 *apud* FELTRIN, 2010, p.21), laser de diodos,

entre outros. Muitas investigações têm sido realizadas associando processos de síntese e essas propriedades no ZnO obtido (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1999 *apud* KLINGSHIRN, 2007; FELTRIN, 2010; MURUGANANDHAM *et al.*, 2009; WANG, 2004b; IP, 2006 *apud* NUNES, 2010).

4.3. SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

Síntese por combustão, também conhecida como síntese de auto-propagação à elevada temperatura (*Self-propagating High-temperature Synthesis - SHS*), é uma técnica efetiva de produção de materiais para diversas áreas da indústria com custo relativamente baixo (ARUNA e MUKASYAN, 2008). Os processos envolvendo síntese de materiais por combustão são caracterizados pelas temperaturas e taxas de aquecimento elevadas, bem como curtos tempos reacionais (PATIL *et al.*, 2002).

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas sobre o assunto nos últimos anos e observam-se avanços notáveis tanto na compreensão dos parâmetros que atuam diretamente no resultado do processo quanto na produção de materiais com propriedades melhores do que os obtidos pelos métodos usuais (ARUNA e MUKASYAN, 2008). No entanto, o mecanismo inerente à reação de combustão é bastante complexo (ANDRADE *et al.*, 2006).

De acordo com a natureza física do meio reacional inicial, a síntese por combustão pode ser dividida em três tipos de processos:

- i) **Síntese de auto-propagação à elevada temperatura convencional:** os reagentes estão em estado sólido (combustão em fase condensada).
- ii) **Síntese por combustão em solução:** o meio reacional é uma solução aquosa.
- iii) **Síntese de partículas em chama:** a combustão ocorre em fase gasosa.

Neste trabalho, o enfoque será dado para a síntese por combustão em solução (SCS). Esse método de obtenção de pós puros e homogêneos como, por exemplo, óxidos cerâmicos consiste num processo rápido, versátil e de fácil execução (ARUNA e MUKASYAN, 2008; TONIOLO, 2009).

Em linhas gerais, a produção de pós pela síntese por combustão em solução fundamenta-se nos conceitos termodinâmicos aplicados ao campo dos propelentes e explosivos (JAIN *et al.*, 1981 *apud* SOUZA, 2008, p.65; LIMA, 2007). Neste caso, a exotermicidade decorrente da reação de combustão tem função importante no sucesso da reação (WU *et al.*, 2006).

Os produtos da combustão em solução são obtidos a partir do aquecimento de solução aquosa saturada de sal do metal de interesse e combustível orgânico até a ignição e auto-sustentação da reação, que acontece rapidamente. O material resultante é seco, fino e usualmente cristalino (SOUZA *et al.*, 1999). A composição estequiométrica da mistura redox para reações de combustão é calculada a partir do total de valências das espécies presentes na estrutura do combustível e do sal metálico, o que está relacionado com a energia máxima liberada pela reação (SOUZA, 2008). A Tabela 4.1 apresenta alguns materiais obtidos por SCS e aplicação dos pós obtidos.

Tabela 4. 1- Óxidos preparados por síntese de combustão em solução e suas aplicações (Adaptada de TONIOLO, 2004).

Material	Aplicação	Referências
Al ₂ O ₃	Abrasivo	MIMANI, 2000
Al ₂ O ₃	Suporte de catalisador	KIMINAMI <i>et al.</i> , 2000
Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	Ferramenta de corte	BHADURI <i>et al.</i> , 1998
MAl ₂ O ₄ (M=Mn e Zn)	Suporte de catalisador	MINAMI, 2001
MgAl ₂ O ₄	Material estrutural	BHADURI <i>et al.</i> , 1998
M/MgAl ₂ O ₄ , M=Fe-Co/Ni	Catalisador	QUÉNARD <i>et al.</i> , 1997
Co ⁺² /Al ₂ O ₃	Pigmento	MINAMI e GHOSH, 2000
Eu ⁺³ /Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Fósforo vermelho	SHIKAO e WANG, 2001
Ce _{1-x} Tb _x MgAl ₁₁ O ₁₉	Fósforo verde	RAVICHANDRAN, 1999
M/Al ₂ O ₃ , M=Pt, Pd, Ag e Au	Catalisador	BERA <i>et al.</i> , 1999
Pd/Al ₂ O ₃	Catalisador	GRECA <i>et al.</i> , 2001
CeO ₂ -ZrO ₂	Armazenagem de O ₂	ARUNA e PATIL, 1998
M/CeO ₂ , M=Pt, Pd, Ag e Au	Catalisador	LAMAS <i>et al.</i> , 2001
MFe ₂ O ₄ /BaFe ₁₂ O ₁₉	Óxido magnético	PATIL e MINAMI, 2000
BaTiO ₃	Material dielétrico	ANURADHA, 2001
Pb(Zr,Ti)O ₃	Material piezoelétrico	SCHAFER <i>et al.</i> , 1997
ZnO	Varistor	SOUZA <i>et al.</i> , 1999
ZrW ₂ O ₈	Expansão térmica negativa	KAMESWARI <i>et al.</i> , 2000
Eu ⁺³ /Y ₂ O ₃	Fósforo vermelho	FAGHERAZZI <i>et al.</i> , 2000
LiMn ₂ O ₄	Bateria de lítio	HYU-BUM <i>et al.</i> , 2001
InxGa _{1-x} O ₃	Revestimento para sensores	GARCIA <i>et al.</i> , 2001

O processamento da reação de combustão em meio reacional aquoso permite homogeneização da solução e mistura dos reagentes a nível molecular. Os pós obtidos geralmente puros e cristalinos são resultado das elevadas temperaturas de reação. Materiais com grandes áreas superficiais são produzidos em reações de combustão em solução quando estas liberam grande volume de gases que, por sua vez, atuam inibindo o crescimento dos grãos e dificultando a sinterização dos pós (MUKASYAN e DINKA, 2007; DA DALT; 2008).

As características dos pós como tamanho de cristalito, área superficial, quantidade e natureza dos aglomerados dentre outras, são dependentes do combustível utilizado e da razão combustível/oxidante escolhida. O conteúdo energético envolvido na reação e a temperatura da chama também estão intimamente relacionados com o tipo de produto formado (HUANG *et al.*, 2003).

O principal papel do combustível é prevenir a precipitação dos precursores antes da reação acontecer. Além da ação complexante, o comportamento em solução não violento e a produção de gases não-tóxicos são consideradas características fundamentais para um bom combustível (ANDRADE *et al.*, 2006). Compostos orgânicos como ureia [CO(NH₂)], glicina (NH₂CH₂COOH), ácido cítrico (C₆H₈O₇) e oxálico de hidrazida (C₂H₆N₄O₂), tetraformol de trisanina (C₄H₁₂N₆), entre outros, podem ser usados como combustíveis, ou seja, fonte de íons para reação redox entre estes e o sal metálico escolhido.

No tocante ao reagente químico oxidante, os nitratos metálicos são escolhidos como precursores nas reações de combustão por disponibilizarem o íon de interesse e serem solúveis em água, conferindo uma melhor homogeneização da solução (CIVERA *et al.*, 2003 *apud* TONIOLO, 2009, p. 19).

Em decorrência da necessidade de se indicar com clareza a constituição da mistura combustível/oxidante, Jain e colaboradores (1981) propuseram uma nova aproximação para os cálculos termodinâmicos baseada no balanço das valências dos elementos presentes nos reagentes redutores e oxidantes da mistura (JAIN *et al.*, 1981 *apud* SOUZA, 2008, p. 65). As valências consideradas são aquelas apresentadas pelos elementos dos produtos usuais da reação de combustão, que são: CO₂, H₂O e N₂. Os elementos C e H são considerados como elementos redutores, apresentando valências +4 e +1 respectivamente, o oxigênio é considerado um elemento oxidante com a valência -2, e o nitrogênio é considerado com valência zero. Dentro desse contexto, os metais presentes em óxido cerâmicos tais como Zn e Bi são considerados como elementos redutores, com valência +2 e +3, respectivamente (JAIN *et al.*, 1981 *apud* SOUZA, 2008, p. 65-66).

Alguns métodos de cálculos para investigações relacionadas ao campo dos propelentes e explosivos foram desenvolvidos e detalhados em alguns trabalhos da literatura. Em geral, para os processos de combustão, a mistura contendo um combustível (reductor) é caracterizada pela relação combustível/oxidante na mistura Φ_m (razão da mistura), razão equivalente Φ , coeficiente estequiométrico dos elementos Φ_e , entre outros (JAIN *et al.*, 1981 *apud* SOUZA, 2008, p. 65-66).

Segundo Barrere e colaboradores citado por Jain e colaboradores (JAIN *et al.*, 1981 *apud* SOUZA, 2008, p. 65-66) quando a relação $\Phi = \Phi_s / \Phi_m$ for menor do que 1 a mistura é considerada rica em combustível. O parâmetro Φ_s representa a relação estequiométrica combustível/oxidante. Por outro lado, a mistura é considerada pobre em combustível quando esta relação for maior do que uma unidade. Sistemas estequiometricamente misturados apresentam valores de $\Phi = 1$ (JAIN *et al.*, 1981 *apud* SOUZA, 2008, p. 66).

Em um trabalho posterior Bakhaman citado por Jain e colaboradores (JAIN *et al.*, 1981 *apud* SOUZA, 2008, p. 65-66) propôs um outro parâmetro, denominado de coeficiente estequiométrico Φ_e , que reflete a relação entre o combustível e o oxidante sem considerar a energia elementar contida nos elementos oxidantes e redutores presentes nos precursores químicos (JAIN *et al.*, 1981 *apud* SOUZA, 2008, p. 66).

$$\phi_e = \frac{\sum \text{coef. do elemento oxidante na fórmula específica x valência}}{(-1) \sum \text{coef. do elemento redutor na fórmula específica x valência}} \quad \text{Equação 4.1}$$

Nesse caso, a mistura com excesso de combustível apresenta $\Phi_e < 1$, a com deficiência em combustível $\Phi_e > 1$ e a com composição estequiométrica $\Phi_e = 1 = \Phi$.

Jain e colaboradores propuseram um método que se baseia no cálculo da valência total do combustível e do oxidante. Uma mistura será estequiométrica quando o valor das respectivas valências for igual. A Equação 4.2 mostra essa relação.

$$\phi_e = \frac{\sum \text{coeficiente dos elementos oxidantes na fórmula específica de valência}}{n(-1) \sum \text{coef. do elemento redutor x valência}} = \frac{p}{r} \quad \text{Equação 4.2}$$

Quando $\Phi_e < 1$, a mistura apresenta excesso de combustível, por outro $\Phi_e > 1$ representa uma mistura com deficiência em combustível. A mistura com composição estequiométrica $\Phi_e = 1$

A partir da construção desses modelos termodinâmicos para os cálculos referentes à composição da mistura, pôde-se perceber a existência da relação entre a força oxidante e redutora total e o calor da reação, determinado a partir dos calores de formação dos reagentes e produtos da reação quando se tem uma mistura estequiométrica (JAIN *et al.*, 1981 *apud* SOUZA, 2008, p. 68).

4.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os avanços na área de tratamentos de resíduos, estimulados pela crescente conscientização populacional acerca da preservação do meio ambiente, indicam ser este um caminho bastante interessante na busca pela minimização do impacto ambiental ocasionado pelo exacerbado crescimento industrial e desenvolvimento tecnológico.

Os processos oxidativos avançados (POAs) figuram atualmente como uma das alternativas mais atraentes e promissoras para o tratamento de diferentes tipos de efluentes, especialmente na descontaminação de meios aquosos, contendo compostos orgânicos recalcitrantes (ALVEREZ-GALLEGOS e PLETCHER, 1999; SILVA, 2007; CARVALHO, 2009).

Em linhas gerais, o mecanismo de degradação de compostos orgânicos utilizando quaisquer dos processos oxidativos avançados como técnica de oxidação compreende principalmente a formação de radicais do tipo hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Esse radical altamente reativo, devido ao seu elevado poder oxidante ($E^\circ = 2,8\text{V}$), atua formando, a partir de estruturas orgânicas complexas, moléculas simples e mais facilmente degradáveis ou, em alguns casos, moléculas de dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). A transformação dos compostos orgânicos complexos em CO_2 e H_2O corresponde à ocorrência de total mineralização da matéria orgânica (TEDDER e POLLAN, 1993; NOGUEIRA e JARDIM, 1998; MAGALHÃES, 2008).

Devido a sua alta reatividade, o radical hidroxila deve ser gerado no meio reacional (*in situ*). O tempo de meia vida de $\cdot\text{OH}$ é da ordem de nano a micro segundos e sua cinética de reação é rápida. Essa espécie reativa geralmente é pouco seletiva, ou seja, é capaz de oxidar extensa gama de compostos orgânicos (PICHAT, 1994; HERMMANN, 1999; LINDSEY e TARR, 2000; SILVA, 2007).

Os POAs podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos onde a produção dos radicais hidroxila pode ocorrer com ou sem presença de radiação ultravioleta. As reações fotocatalíticas envolvem oxidantes fortes e/ou semicondutores (MAGALHÃES, 2008; CARVALHO, 2009).

Segundo Kunz e colaboradores (2002), o radical hidroxila pode reagir através de três mecanismos distintos:

- i) Abstração de íons hidrogênio:
- ii) Transferência de elétrons:
- iii) Adição radicalar:

O sistema de interesse no presente trabalho pertence ao grupo das reações que ocorrem em meio heterogêneo com utilização de um semicondutor e radiação ultravioleta. Dessa maneira, a estrutura do semicondutor (focalizador) e o processo oxidativo, denominado fotocatalise, serão abordados em seguida de forma detalhada.

4.5. FOTOCATÁLISE

A fotocatalise, um dos processos oxidativos avançados utilizado em muitos tratamentos de água e ar, tem sido estudada e reportada em diversos trabalhos como tecnologia alternativa de grande potencial e substancialmente vantajosa, quando comparada com outras técnicas de oxidação (LEGRINI *et al.*, 1993; RODRIGUES e GUIMARÃES, 1998; GRZECHULSKA E MORAWSKI, 2003 *apud* BRITTO e RANGEL, 2008, p.80).

O processo pode ser realizado em meios reacionais gasosos, fases orgânicas líquidas puras ou soluções aquosas. Na fotocatalise, óxido de um metal semicondutor, empregado como catalisador, está sob irradiação de ultravioleta e o oxigênio atua como agente oxidante do sistema (BRITTO e RANGEL, 2008).

A radiação ultravioleta é utilizada em processos oxidativos avançados como fonte de energia para excitação eletrônica, por estar situada em uma parte do espectro de ondas eletromagnéticas que corresponde a uma região de alta energia com comportamento corpuscular (fótons) (Figura 4.5) (ALVES, 2008).

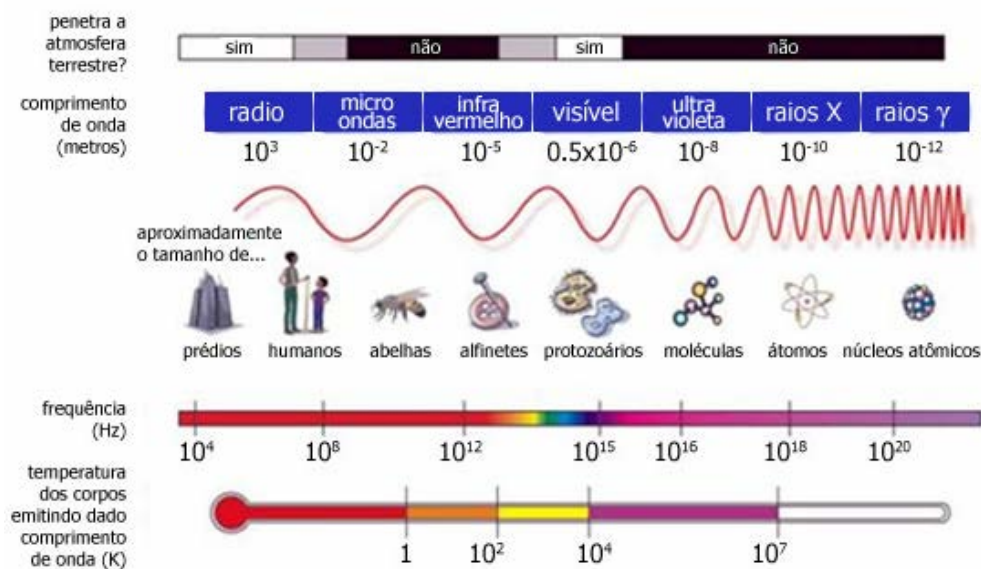


Figura 4.5 – Espectro eletromagnético (ALVES *et al.*, 2004 *apud* ALVES, 2008, p. 21)

Segundo a mecânica quântica, a radiação eletromagnética comporta-se como onda e partícula. Este comportamento não é previsto pela mecânica clássica e foi constatado a partir de evidências experimentais. A quantidade de energia relacionada ao pacote de fótons, denominação dada quando a radiação eletromagnética se comporta como partícula pode ser observada na equação a seguir:

$$E_{\lambda} = \left(\frac{h \cdot c}{\lambda} \right)$$

Equação 4.3

onde:

E_{λ} = energia associada a um determinado comprimento de onda

h = constante de Planck

λ = comprimento de onda da luz

c = velocidade da luz no vácuo

De acordo com a Equação 4.3, a energia relacionada a um fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação emitida. Por isso, a radiação ultravioleta que apresenta pequeno comprimento de onda possui alta energia associada e pode ser utilizada como fonte de energia para excitação eletrônica nos processos de oxidação utilizando semicondutores como catalisadores (Alves, 2008).

A Figura 4.6 apresenta um esquema representativo dos tipos de reações em que o radical hidroxila pode ser gerado, bem como exemplos comuns de espécies oxidantes fortes utilizados em POAs (DOMENECH *et al.*, 2001; SARRIA *et al.*, 2003). O termo Sc na Figura 4.5 significa semicondutor que, como será visto adiante, pode ser TiO₂, ZnO, entre outros.

O mecanismo básico da fotocatalise consiste na produção de sítios oxidantes e redutores na superfície de um semicondutor a partir da excitação eletrônica deste material pela incidência de luz ou alguma radiação eletromagnética (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; SILVA, 2007).

Os fotocalisadores são semicondutores que, ao serem sensibilizados por luz solar ou artificial, aceleram processos de transformações moleculares mediante reações que processam na sua superfície em tempo relativamente curto (SILVA FILHO, 2006). Os semicondutores são caracterizados por apresentarem uma região de energia (*bandgap*) entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) intermediária entre os materiais condutores e isolantes. São bons exemplos de semicondutores o óxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco

(ZnO), óxido ferro (Fe_2O_3), sulfeto de cádmio (CdS) e sulfeto de zinco (ZnS) (SILVA, 2007; ALVES, 2008).

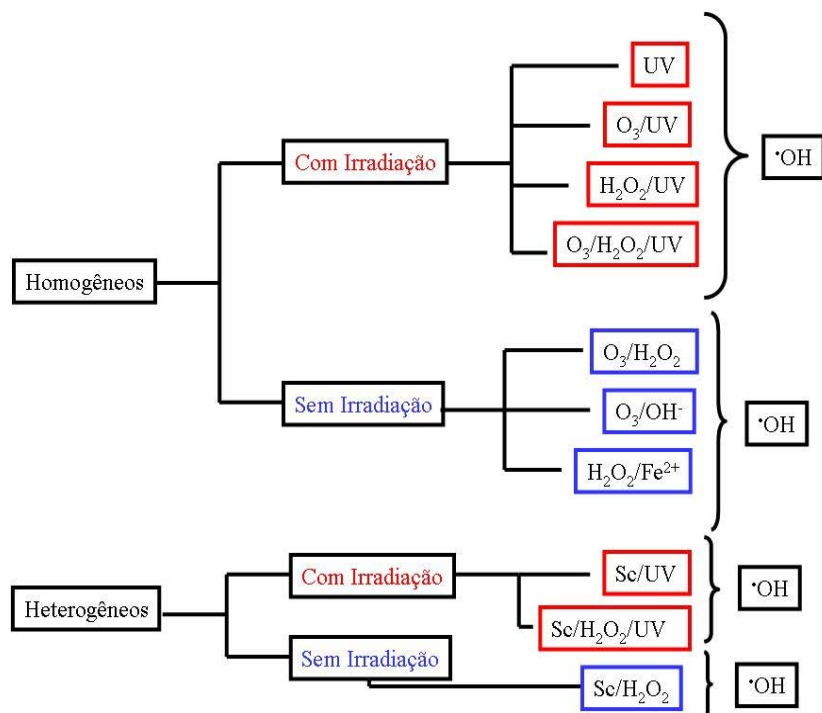
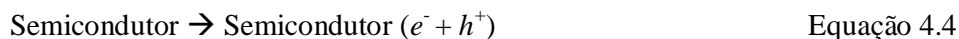


Figura 4. 6- Sistemas de tratamentos por processos oxidativos avançados.

Conforme representado na Figura 4.7, quando um semicondutor é exposto a radiação eletromagnética de energia suficiente para promovê-lo a um estado eletronicamente excitado, verifica-se a formação de um par elétron/lacuna (e^- , h^+) nas bandas de condução e valência, respectivamente (NOGUEIRA e JARDIM 1998; KUNZ *et al.*, 2002; MAGALHÃES, 2008; CARVALHO, 2009). A formação do par elétron/lacuna pode promover a oxidação e/ou redução diretamente de compostos orgânicos ou indiretamente através mecanismos secundários, diferentes vias reacionais (SILVA, 2007).

A combinação entre as moléculas de água do meio reacional e as lacunas (h^+) presentes na banda de valência podem, através de reação de oxidação, gerar os radicais OH^\bullet (Equação 4.4 e Equação 4.5) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).



De acordo com a literatura, outras espécies radicais derivadas do oxigênio (O_2^\bullet , OH_2^\bullet , etc.) formadas pela captura de elétrons foto gerados participam de mecanismos alternativos responsáveis também pela degradação dos compostos orgânicos (MAGALHÃES, 2008;

CARVALHO, 2009; LU *et al.*, 1995; WONG *et al.*, 1995). O radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) é, por sua vez, gerado quando o elétron da banda de condução é transferido para uma agente oxidante, geralmente o oxigênio molecular. O $O_2^{\bullet-}$ também pode promover a oxidação dos contaminantes presentes no meio reacional (CORNELL e SCHUWERTMANN, 1996).

Segundo Nogueira e Jardim (1996), a eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna.

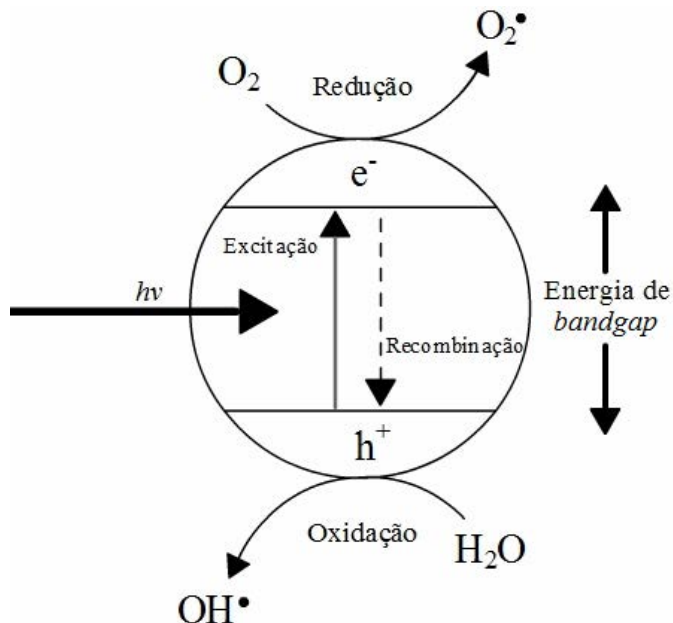


Figura 4. 7- Representação esquemática da estrutura do semiconductor (Figura adaptada de CARVALHO, 2009).

Nesse contexto, um amplo espectro de espécies pode ser tratado por estes processos, desde que seja feita cuidadosa seleção do fotocalisador e a radiação incidente tenha energia suficiente para ativar o semiconductor através da excitação eletrônica, com consequente passagem dos elétrons da banda de condução para banda de valência (HIRANO *et al.*, 2003).

O ZnO apresenta baixo custo e fornece lacunas geradas por luz com alto poder de oxidação, devido a sua energia de *band gap*. Apesar de evidências experimentais provarem que o óxido de zinco tem sua eficiência de degradação diminuída em função da sua tendência de fotocorrosão quando é iluminado com luz UV, esse inconveniente pode ser contornado mantendo o catalisador em soluções aquosas na escuridão (YASSITEPE, 2008 *apud* NUNES, 2010 p. 11). Em relação à aplicação deste como fotocalisador, o ZnO tem sido extensivamente utilizado na degradação de fármacos residuais (MELO *et al.*, 2009), de corantes (PETERNEL *et al.*, 2007, PRADO *et al.*, 1994) entre outros processos de destruição de moléculas orgânicas complexas e muitas vezes nocivas ao meio ambiente.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A reação de síntese empregou como reagentes nitrato de zinco hexahidratado e ácido cítrico monohidratado como combustível. A Figura 5.1 apresenta o fluxograma da parte experimental executada neste trabalho.

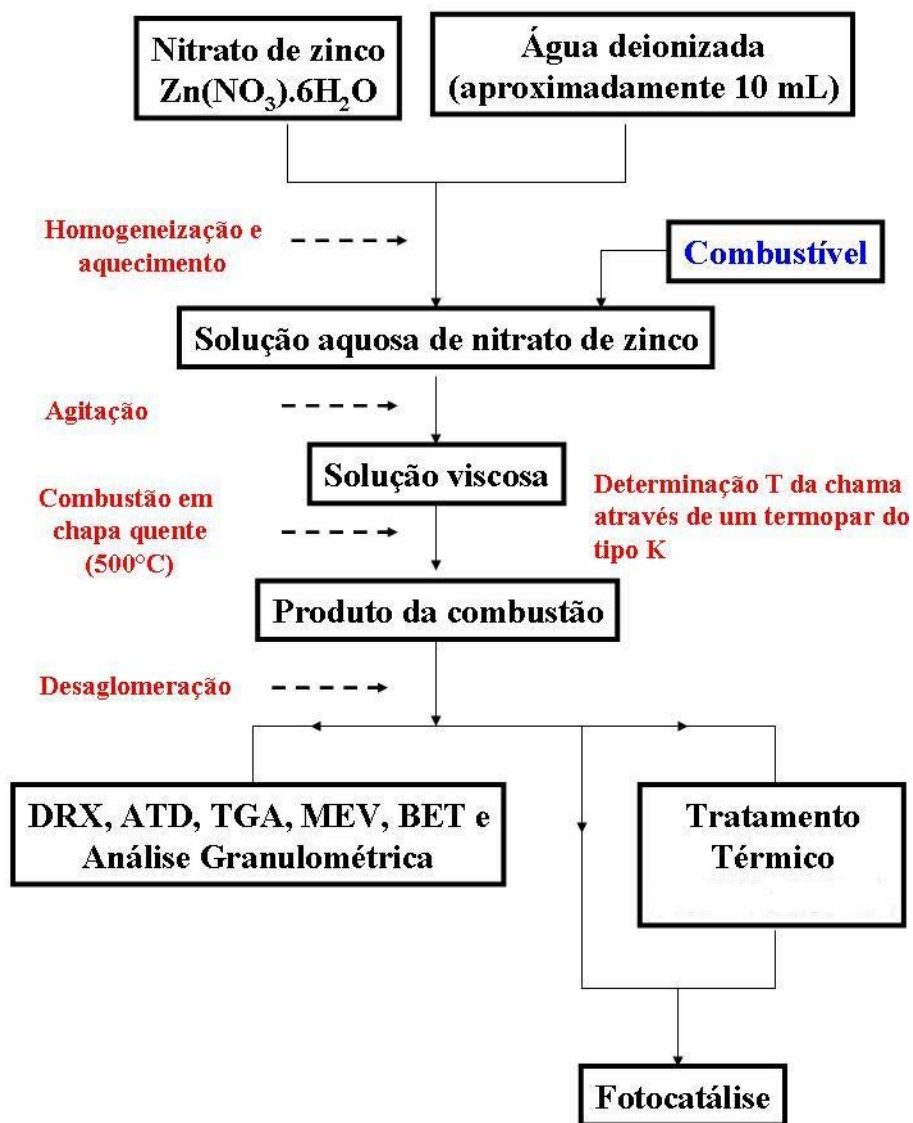


Figura 5. 1- Fluxograma do procedimento experimental adotado na síntese de ZnO utilizando ácido cítrico como combustível.

5.1. MATERIAIS

As soluções precursoras foram preparadas utilizando nitrato de zinco hexahidratado e ácido cítrico monohidratado produzidos pela Vetec Química Ltda. Informações adicionais sobre os reagentes utilizados na reação de síntese de ZnO por combustão em solução estão listadas na Tabela 5.1.

Tabela 5. 1- Características dos reagentes envolvidos na síntese de ZnO por combustão em solução.

Reagente químico	Fórmula	Pureza (%)	Função reacional
Nitrato de zinco hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98	Oxidante
Ácido cítrico monohidratado	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5	Combustível

5.2. MÉTODOS

5.2.1. Síntese de ZnO por combustão em solução

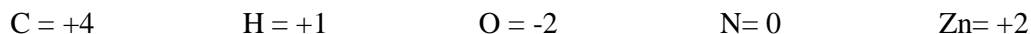
A solução de nitrato de zinco hexahidratado e combustível, preparada utilizando-se as quantidades de precursores químicos fixadas e água deionizada suficiente para dissolução (aproximadamente 10 mL), foi aquecida em um recipiente de papel alumínio no formato de um fundo de bécher de 2L, sobre uma chapa elétrica até 60°C sob agitação magnética constante. Primeiro, dissolveu-se o nitrato metálico em água deionizada sob agitação constante até a solução atingir temperatura de 60°C. Após tempo de 10 minutos, adicionou-se o combustível, mantendo a solução sob agitação por mais 10 minutos a fim de garantir perfeita homogeneização da mistura.

As reações de combustão foram executadas em uma capela, devido à saída de gases durante o procedimento reacional. As temperaturas de chama no momento da combustão foram medidas diretamente através de um termopar tipo K ajustável. Os produtos da reação de síntese foram cominuídos durante 5 minutos, com pistilo e almofariz e peneirados através da malha 325 (abertura de 44µm).

O tratamento térmico dos produtos das reações de SCS consistiu no aquecimento dos pós como sintetizados em forno elétrico tipo mufla (marca SANCHIS) na temperatura 600°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e uma hora de patamar.

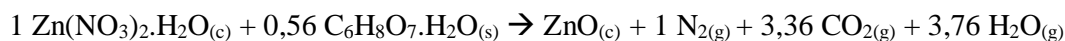
5.2.2. Cálculo termodinâmico da SCS do óxido de zinco

Para a reação de síntese de ZnO por combustão em solução, utilizando como reagentes nitrato de zinco hexahidratado e ácido cítrico monohidratado (combustível), foram investigadas diferentes proporções combustível/oxidante a partir do modelamento termodinâmico baseado na química dos propelentes e explosivos. O total de valências calculadas para o nitrato de zinco é -10 e para o ácido cítrico é -18. Para o cálculo as valências consideradas para os elementos envolvidos foram:



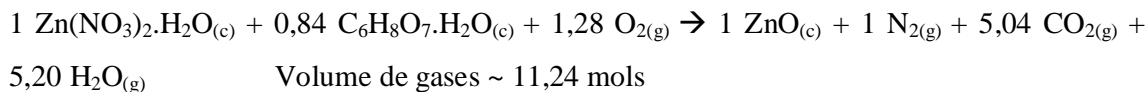
A combustão envolvendo quantidades estequiométricas de nitrato de zinco e ácido cítrico demanda $1(-10) + n(-18) = 0 \rightarrow n = 0,56$. Logo a reação estequiométrica entre os precursores demanda 0,56 mol de ácido cítrico para um mol nitrato de zinco.

Composição Estequiométrica (n = 0,56; combustível/oxidante = 0,28)



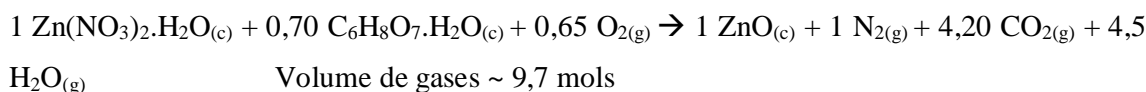
Volume de gases ~ 8,12 mols

Composição rica em combustível (n = 0,84; combustível/oxidante = 0,42; + 50%)



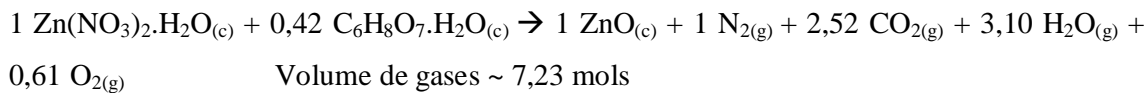
Volume de gases ~ 11,24 mols

Composição rica em combustível (n = 0,70; combustível/oxidante = 0,35; + 25%)



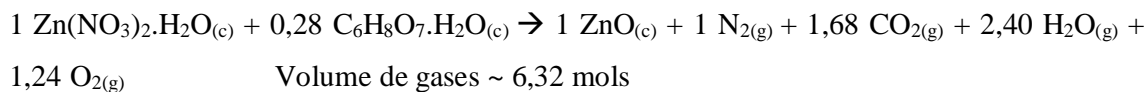
Volume de gases ~ 9,7 mols

Composição deficiente em combustível (n = 0,42; combustível/oxidante = 0,21; - 25%)



Volume de gases ~ 7,23 mols

Composição deficiente em combustível (n = 0,28; combustível/oxidante = 0,14; - 50%)



Volume de gases ~ 6,32 mols

A partir da equação estequiométrica calculada, soluções precursoras foram preparadas com diferentes quantidades molares de combustível para o combustível ácido cítrico. A quantidade de combustível utilizado nas reações estudadas e sua respectiva razão molar combustível/oxidante são apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5. 2- Quantidade de combustível utilizada nas reações e respectiva razão molar combustível/oxidante.

Quantidade combustível (%)	Razão molar combustível/oxidante
+ 50	0,42
+ 25	0,35
Estequiométrica	0,28
- 25	0,21
- 50	0,14

5.2.3. Caracterização dos pós obtidos

5.2.3.1. Área superficial (BET)

A área superficial dos produtos de síntese foi determinada utilizando o equipamento Autosorb Quantachrome (modelo NOVA 1000). O fundamento teórico das medidas é o modelo proposto por BRANAUER, EMMETT e TELLER (1938), no qual a isoterma de adsorção para cada produto é calculada a partir de informações referentes à adsorção do gás nitrogênio (N₂) na superfície do material analisado. O equipamento calcula a área superficial total da amostra através do volume do gás adsorvido (V) em função da pressão relativa (P/P_0). A área superficial específica é determinada dividindo-se a área superficial pelo peso total da amostra testada (WEBB e ORR, 1997).

5.2.3.2. Análise termogravimétrica e termodiferencial (ATG e ATD)

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

5.2.3.3. Fases e tamanho de cristalito (DRX)

As fases cristalográficas e os tamanhos de cristalitos dos pós obtidos na síntese foram determinados por difração de raios X. Para isso, utilizou-se o difratômetro de raios X PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite, radiação Cu-K α ($\lambda= 1,5406$) e ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA. Os parâmetros selecionados para as

análises de fases foram $\Delta 2\theta = 5^\circ - 75^\circ$, passo = 0,05, tempo por passo = 1s e fendas 1/4. Para a determinação dos tamanhos de cristalitos os parâmetros foram $\Delta 2\theta = 41,5^\circ - 51,5^\circ$, passo = 0,02, tempo por passo = 4s e fendas 1/4.

Os tamanhos de cristalitos foram determinados através da largura integral dos picos, denominada β , feita pelo programa WinFitt® (versão 1.2). O programa elimina a contribuição devido ao α_2 no momento do *fitting*, utilizando a posição e o formato da componente α_1 para realizar os cálculos da posição e intensidade de α_2 . Para cada amostra o pico analisado foi plotado como $\beta \cos \theta$ versus $\sin \theta$. Dessa maneira, todos os pontos localizam-se ao longo da reta e informações sobre a distorção de rede podem ser obtidas a partir da inclinação da reta (EKSTRÖM *et al.*, 1985).

Como padrão de linha pura (material que não apresenta contribuição para alargamento dos picos de difração devido ao pequeno tamanho de cristalito e microdeformação de rede) foi empregado uma amostra de silício de alta pureza, calibrado de forma a obter o mesmo alargamento de pico do padrão LaB6 do NIST - *National Institute of Standards and Technology* (TONIOLO, 2004; LIMA, 2007; DA DALT, 2008).

5.2.3.4. Granulometria

A distribuição do tamanho de partícula das amostras foi determinada com um granulômetro por difração a laser da marca CILAS modelo 1180. A faixa de detecção do equipamento situa-se entre 40nm e 1 mm. Para realização da análise granulométrica, as amostras foram dispersas em álcool isopropílico com ultrassom durante 60 segundos para desaglomeração.

5.2.3.5. Morfologia (MEV)

A morfologia dos produtos da reação por combustão em solução foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM 6060. As amostras previamente desaglomeradas foram fixadas com cola adesiva em um porta-amostras e revestidas com ouro (*sputtering*) para aumentar a condutividade do material e proporcionar melhores imagens da superfície dos pós.

5.2.4. Atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica na degradação do corante alaranjado de metila dos produtos de reação obtidos pelo método de combustão em solução assim como sintetizados e calcinados a 600°C e foi investigada de acordo com o procedimento descrito a seguir.

Para realização dos ensaios de fotocatalise, foi utilizado o corante alaranjado de metila (SIGMA-ALDRICH) como composto modelo. O alaranjado de metila é um corante aniônico pertencente ao grupo dos azocorantes. A estrutura química do corante alaranjado de metila é mostrada na Figura 5.2.

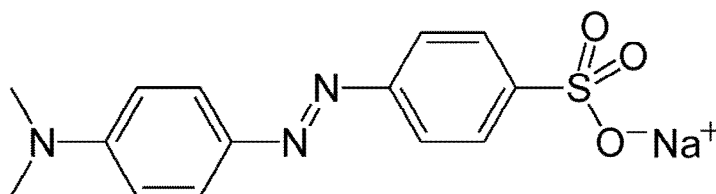


Figura 5. 2- Estrutura química na forma aniônica do corante alaranjado de metila.

Os processos de fotocatalise foram conduzidos empregando um aparelho de irradiação de luz UV-A, apresentado na Figura 5.3 a, consistindo de 12 lâmpadas UV-A (Xelux F8T5/BLB - *black light*) de 8W, dois meio-cilindros com superfície interna refletora, uma placa de agitação, um sistema de alimentação de ar comprimido e um banho termostático.

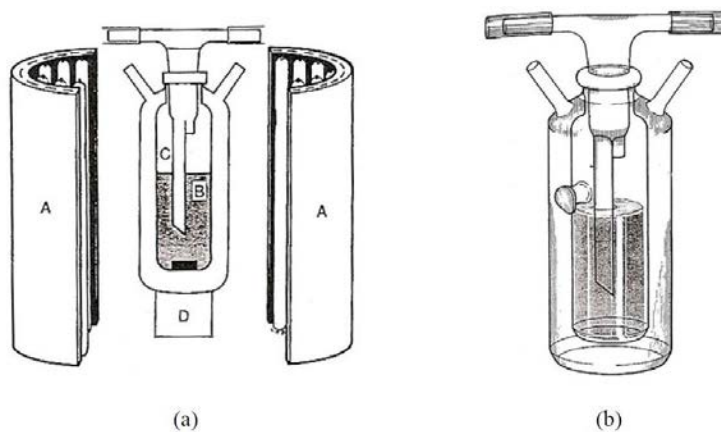


Figura 5. 3- (a) Sistema de radiação UVA: A-conjunto de suporte de lâmpadas, B-frasco reator, C-borbulhador de ar, D-agitador magnético; (b) detalhes do frasco reator (ALVES, 2008).

O reator (Figura 5.3b) de vidro *pyrex* tem um orifício, vedado por um septo de silicone, para retirada das amostras, uma camisa externa para circulação de água e uma tampa com um prolongamento com ponta porosa para borbulhar ar comprimido.

Em um experimento típico, 50 mg de catalisador foram adicionados em 125 mL de uma solução 20 ppm do corante. Essa mistura foi homogeneizada com auxílio de ultrassom, em câmara escura, por 15 minutos para melhor dispersão do material e adsorção inicial do corante sobre a superfície do catalisador. Uma amostra, de aproximadamente 4 mL, foi retirada logo após a etapa de homogeneização. O conteúdo foi então transferido para o reator de *pyrex* e o desaparecimento da cor foi monitorado através de medidas espectrofotométricas no comprimento de onda de 465 nm (comprimento de onda do pico de maior absorbância para o corante) (ALVES, 2008). Para a realização das medidas, as amostras foram coletadas em intervalos de 5 minutos para as amostras sem calcinar e calcinadas a 600°C e colocadas em cubetas de polimetilmetacrilato (PMMA). Para fins de comparação, investigou-se também a degradação do alaranjado de metila pelo óxido de zinco comercial (SYNTH).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. FORMAÇÃO DE FASES E TAMANHO DE CRISTALITO

A Figura 6.1 apresenta os difratogramas de raios X dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes na reação, dada pela concentração do combustível ácido cítrico. Para todas as amostras, foram observados os picos característicos do óxido de zinco (zincita) para valores de 2θ $31,85^\circ$, $34,55^\circ$ e $36,36^\circ$, reconhecidos por apresentarem índices de Miller (100), (002) e (101) respectivamente (ALBERTSSON *et al.*, 1989).

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

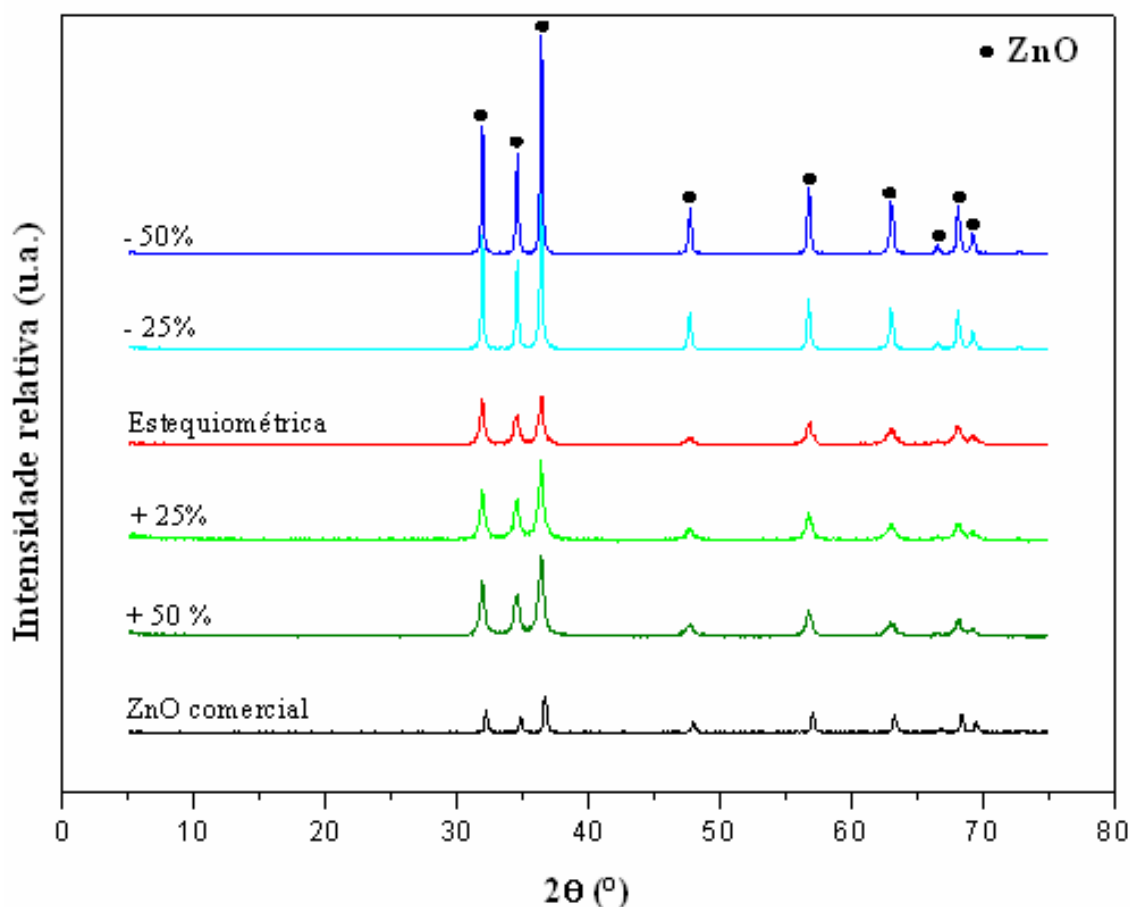


Figura 6. 1- Difratogramas de raios X dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes na reação.

De fato, se os valores da Tabela 6.1, que apresenta os valores calculados via *single line* para os tamanhos de cristalitos dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes na reação, forem comparados com os difratogramas da Figura 6.1, pode-se constatar que os tamanhos maiores de cristalito coincidem com os produtos de reações com deficiência de combustível na reação de síntese por combustão em solução. Ainda, pela Tabela 6.1, observa-se que os valores de tamanho de cristalito para as amostras estudadas apresentaram-se na escala nanométrica, situados entre 9,2 a 41,6 nm. Esses valores de tamanho de cristalito estão aumentando à medida que a reação diminui a quantidade de combustível, de superestequiométrico (+25%, 50%) a subestequiométrico (-50%, -25%) e a temperatura de chama medida para cada reação, também apresentada na Tabela 6.1, cresce na mesma sequência. É importante ressaltar que a variação observada para a temperatura máxima da chama nas reações de síntese de ZnO pode ser considerada pequena e como comentado anteriormente, carece de precisão pelo tempo de resposta do sistema de medição.

Tabela 6. 1- Tamanho de cristalito dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes na reação e razão combustível/oxidante.

Razão combustível/oxidante	Proporção em relação ao estequiométrico (%)	Tamanho de cristalito (nm)	Temperatura máxima da chama (°C)
0,42	+ 50	9,2	499
0,35	+ 25	28,1	454
0,28	Estequiométrica	10,7	414
0,21	- 25	30,7	551
0,14	- 50	41,6	546

Os dados obtidos para o tamanho de cristalito dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes na reação discordam em parte dos resultados encontrados na literatura (TONIOLO, 2004; TONIOLO, 2009; DA DALT, 2008; LIMA, 2007). Segundo Toniolo (2004), deve-se observar o crescimento dos cristais em função do aumento da razão combustível/oxidante, atribuído diretamente ao aumento da temperatura de chama no momento da combustão.

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem a dependência do tamanho de cristalito com a temperatura de chama, porém não está em consonância com o relatado para a influência da razão combustível/oxidante no tamanho dos cristais. Os cristalitos de ZnO investigados, com exceção da formulação com 50% de excesso de ácido cítrico, apresentaram

tamanho e temperatura de chama maiores do que para o material obtido pela reação estequiométrica dos precursores.

Diferente das demais reações de combustão estudadas, observou-se durante a reação referente à formulação com 50% de excesso de ácido cítrico, a formação do pó de ZnO em associação a um gel dos precursores com cor marrom, que persistiu por certo tempo até a total conversão em pó.

O valor médio para o tamanho de cristalito obtido para todas as amostras de ZnO (20 nm) concorda com obtido por Riahi-Noori e colaboradores (2008). No entanto, o valor do tamanho de cristalito para ZnO obtido pela reação estequiométrica é menor do que obtido por Deorsola e Vallauri (2010) em um experimento em que o óxido também é obtido por síntese de combustão utilizando nesse caso os precursores impregnados em uma camada de celulose e um reator para a síntese.

6.2. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMODIFERENCIAL

As Figura 6.2 e Figura 6.3 apresentam as curvas de ATG e SDTA dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes na reação. A perda de massa em função da temperatura (Figura 6.2) variou significativamente, cerca de 6%, 10% e 16% para as formulações estequiométrica, 25% e 50% de excesso de combustível, respectivamente. Para as amostras deficientes em combustível verificou-se perda de massa < 2%, sugerindo que a reação de combustão se processou utilizando a parte oxidante do sal metálico (NO_3^-) como fonte de oxigênio.

Foi possível constatar, para as formulações estequiométrica e com excesso de combustível, diminuição de massa das amostras na faixa de temperatura que compreende 30°C até um pouco acima de 400°C, possivelmente, referente à queima de material orgânico do resíduo de combustão. Essa suposição tem respaldo nos resultados observados para a curva de SDTA (Figura 6.3), em que se verifica a presença de um pico exotérmico na mesma faixa de temperatura da curva de ATG.

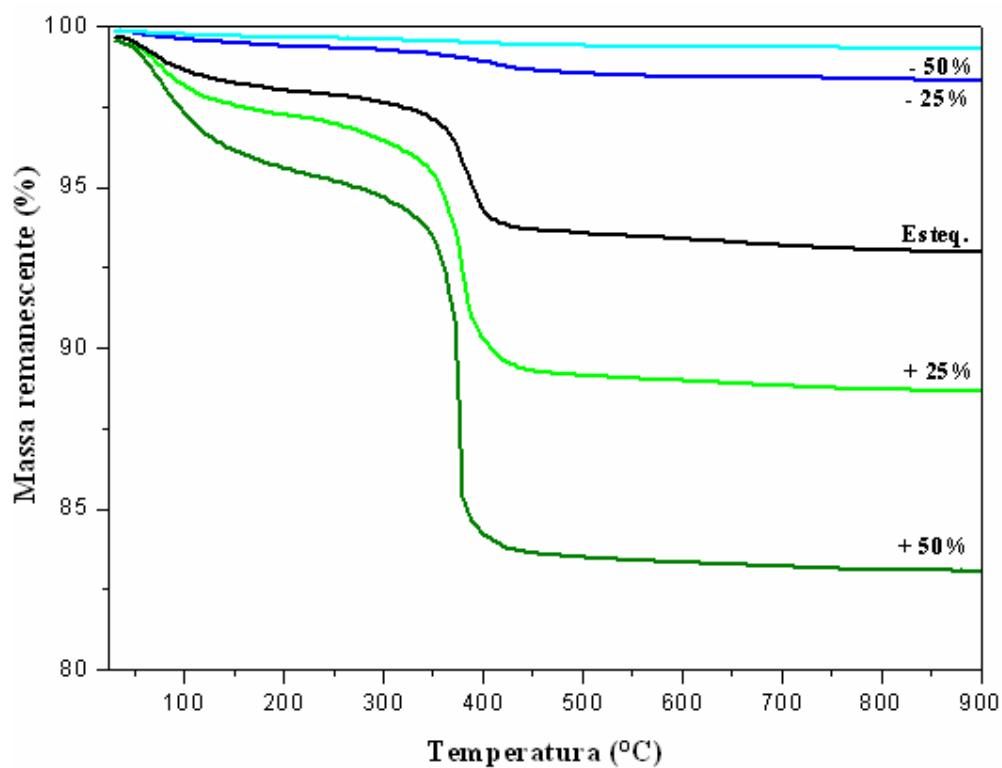


Figura 6. 2- ATG dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes na reação.

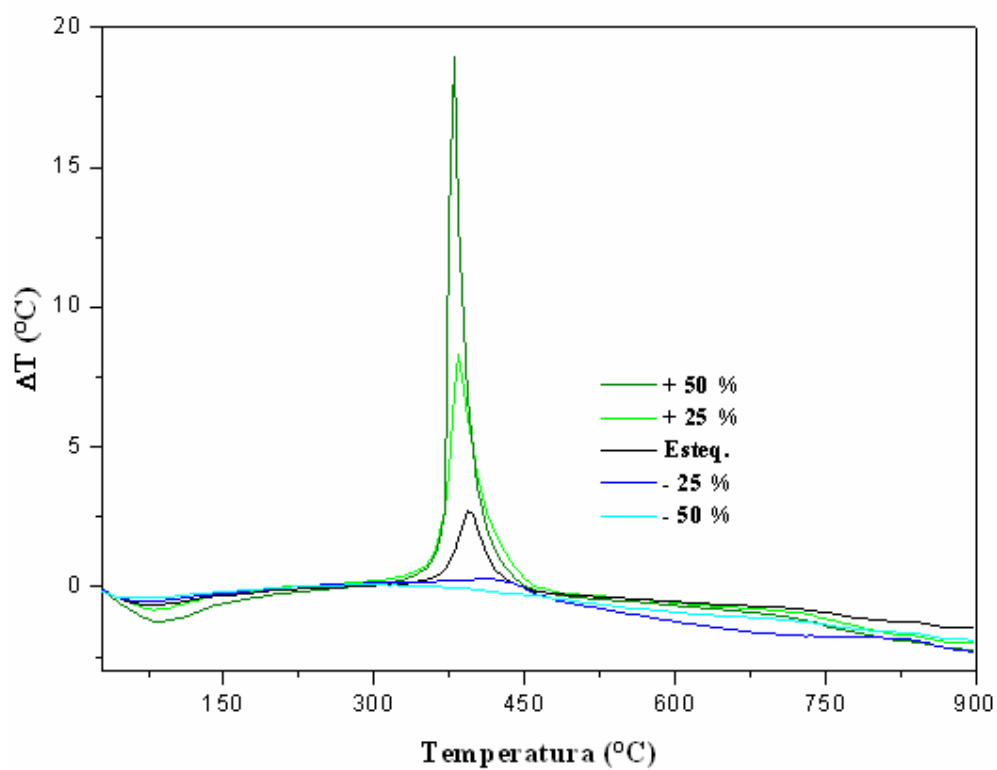


Figura 6. 3- SDTA dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes na reação.

6.3. ÁREA SUPERFICIAL

A Figura 6.4 apresenta a variação da área superficial dos produtos da síntese de ZnO por SCS em função da quantidade de combustível (%) envolvida na reação de combustão. Verificou-se, que a área superficial de ZnO aumenta em função do aumento de combustível até a razão combustível 0,35 (25% em excesso). Na mesma Figura 6.4 é indicada a área superficial (7,35 m²/g) do ZnO comercial, utilizado para comparação na determinação da atividade fotocatalítica dos ZnO obtidos por SCS.

Segundo Toniolo (2009), a temperatura máxima e o volume dos gases produzidos durante a reação de combustão influenciam diretamente na área superficial do pó obtido por SCS. O aumento da razão combustível/oxidante atua geralmente aumentando a temperatura da chama e o volume dos gases gerados. Temperaturas reacionais altas podem levar à sinterização local do produto enquanto que a evolução dos gases durante a combustão pode produzir pós extremamente porosos. A área superficial, por sua vez, pode ser influenciada, em direções contrárias, por esses dois parâmetros.

Sendo assim, de acordo com os resultados obtidos para área superficial de ZnO, pode-se inferir que o volume de gases produzidos é o fator mais importante a influenciar a formação de partículas primárias e secundárias.

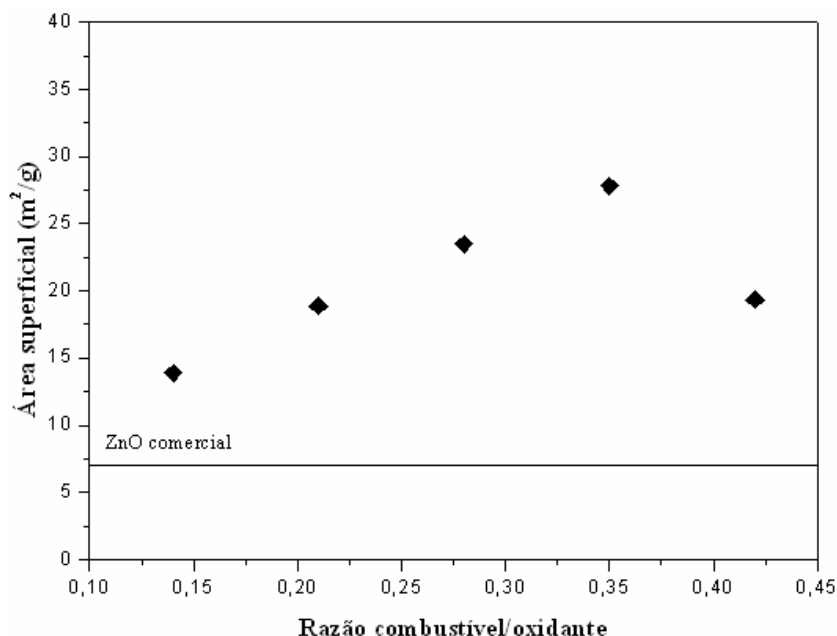


Figura 6. 4- Variação da área superficial para os pós de ZnO obtidos por reações de SCS com diferentes quantidades do combustível ácido cítrico. No gráfico é indicado o valor da área superficial do ZnO comercial (7,35m²/g), utilizado para comparação na determinação da atividade fotocatalítica dos ZnO sintetizados por SCS.

6.5. MORFOLOGIA

A morfologia dos agregados de óxido de zinco, investigadas por MEV, para as amostras obtidas pelas reações com 50% em excesso e 25% deficiente em combustível bem como para reação estequiométrica pode ser observada nas Figuras 6.5 a 6.10.

Em linhas gerais, observou-se para todas as amostras a formação de partículas secundárias (agregados), o que é totalmente justificado e explicado pelo fato de que partículas finas, particularmente as nanoestruturadas, por apresentarem grandes áreas superficiais frequentemente aglomeram formando partículas maiores (aglomerados). Essa nova conformação é requerida para que haja diminuição da energia superficial total o que confere ao sistema de partículas maior estabilidade (ELDESTSTEIN e CAMARATA, 1996).

As partículas de ZnO apresentaram características morfológicas bastante distintas entre si. Observou para os pós de ZnO obtidos por reações com excesso de combustível (Figura 6.5 e 6.6) que suas superfícies exibem formatos irregulares, onde os aglomerados de partículas são encontrados em associação com partículas na forma de filetes (Figura 6.6).

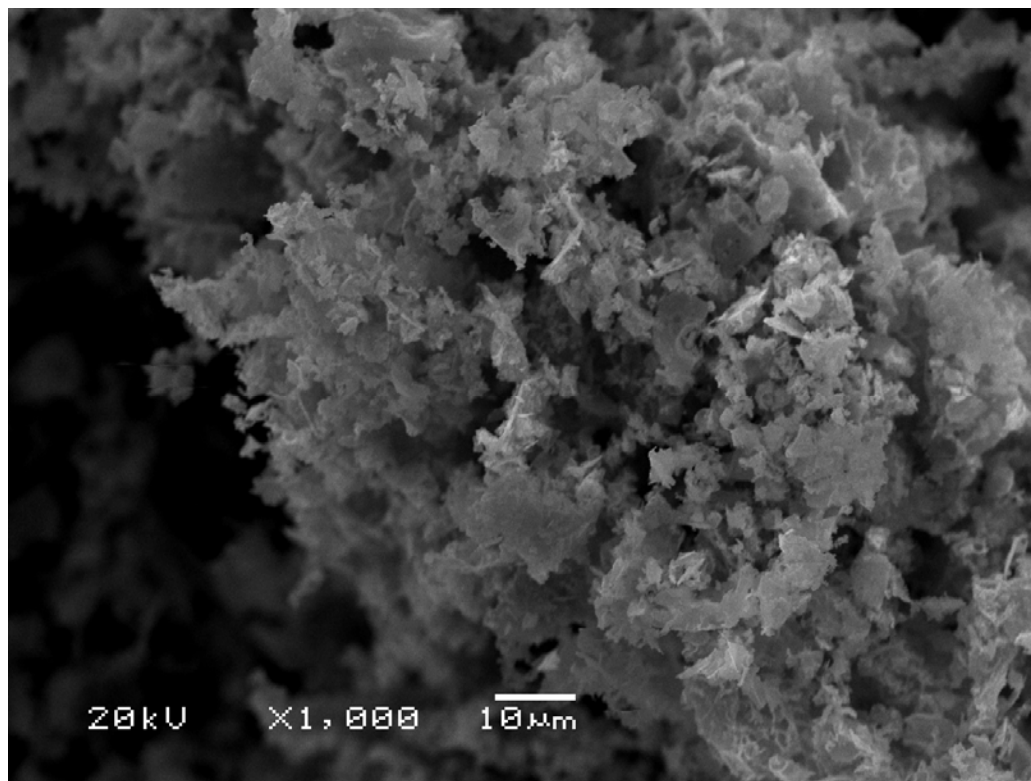


Figura 6. 5- Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com 50% de excesso de combustível (1000 X).

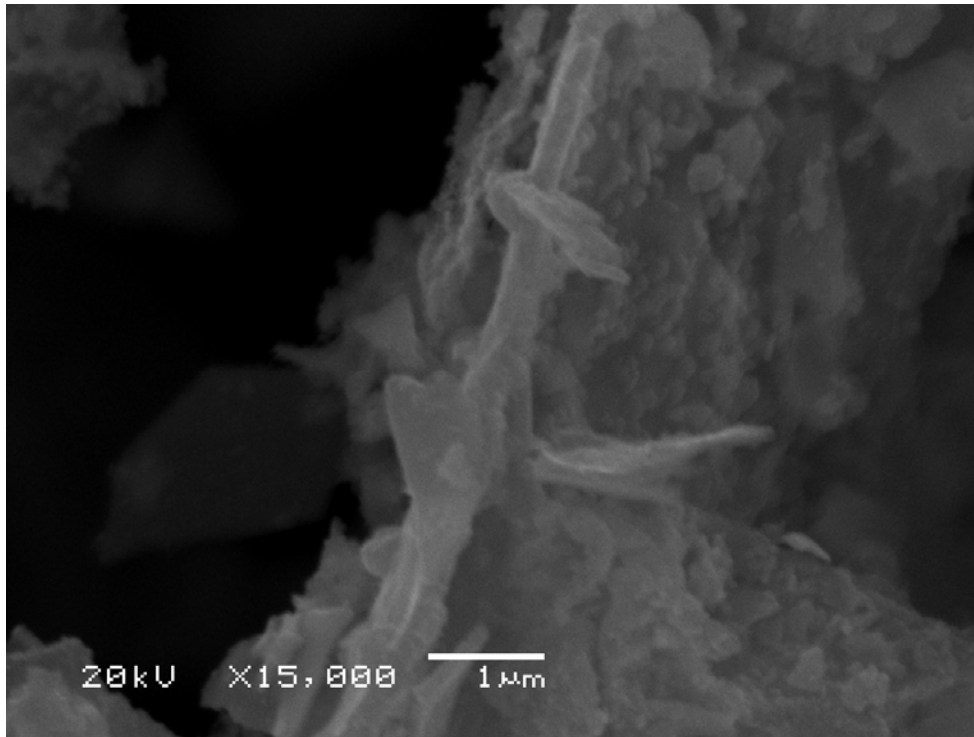


Figura 6. 6- Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com 50% de excesso de combustível (15000 X).

A estrutura esponjosa observada para a amostra de ZnO com excesso de 50% pode ser explicada pela grande evolução dos gases associada às reações ricas em combustível.

Para as amostras de ZnO deficientes em combustível, observou-se que os aglomerados das partículas apresentam formatos mais homogêneos quando comparados com os do óxido proveniente de reações com excesso de combustível, larga distribuição de partículas (baixa magnificação – Figura 6.7) e vazios em sua estrutura. Essa morfologia pode estar associada às temperaturas das reações, uma vez que para os sistemas deficientes em combustível, observou-se temperaturas relativamente maiores do que para as demais. Como é sabido, o processo de sinterização (redução da área superficial pelo coalescimento dos núcleos) é favorecido pelas altas temperaturas.

Verificou-se que os agregados formados nos produtos da síntese de ZnO obtido na reação estequiométrica possuem partículas no formato de plaquetas irregulares e aglomerados entre si com uma larga distribuição de tamanho de partículas. Para os produtos da síntese de ZnO em reações com excesso de 25% e deficiência em 50% de combustível as micrografias de MEV podem ser observadas nas Figuras 6.11 e 6.12, respectivamente. A morfologia das partículas para a amostra rica em 25% de combustível (Figura 6.11) é menos homogênea do que a observada para a amostra deficiente em 50% de combustível (Figura 6.12).

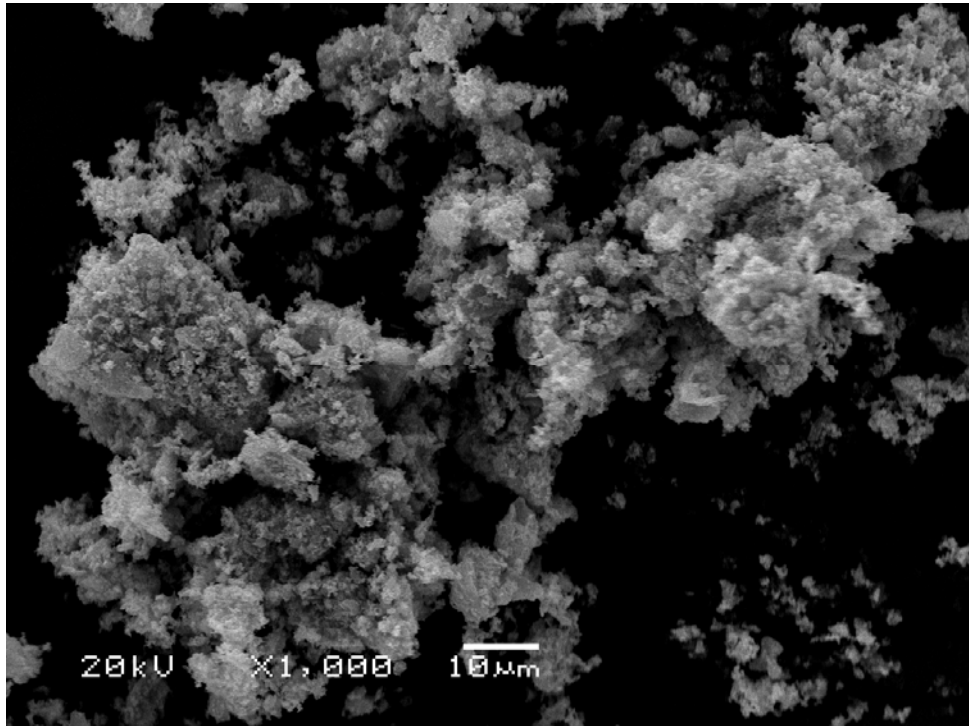


Figura 6. 7- Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com deficiência de 25% de combustível (1000 X).

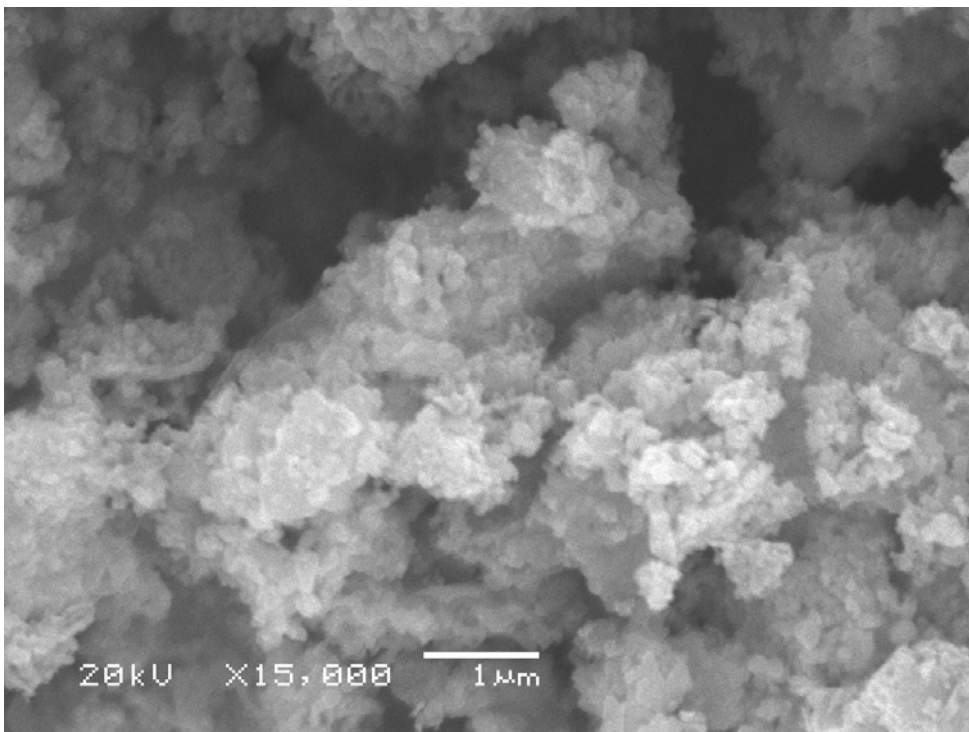


Figura 6. 8- Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com deficiência de 25% de combustível (15000 X).

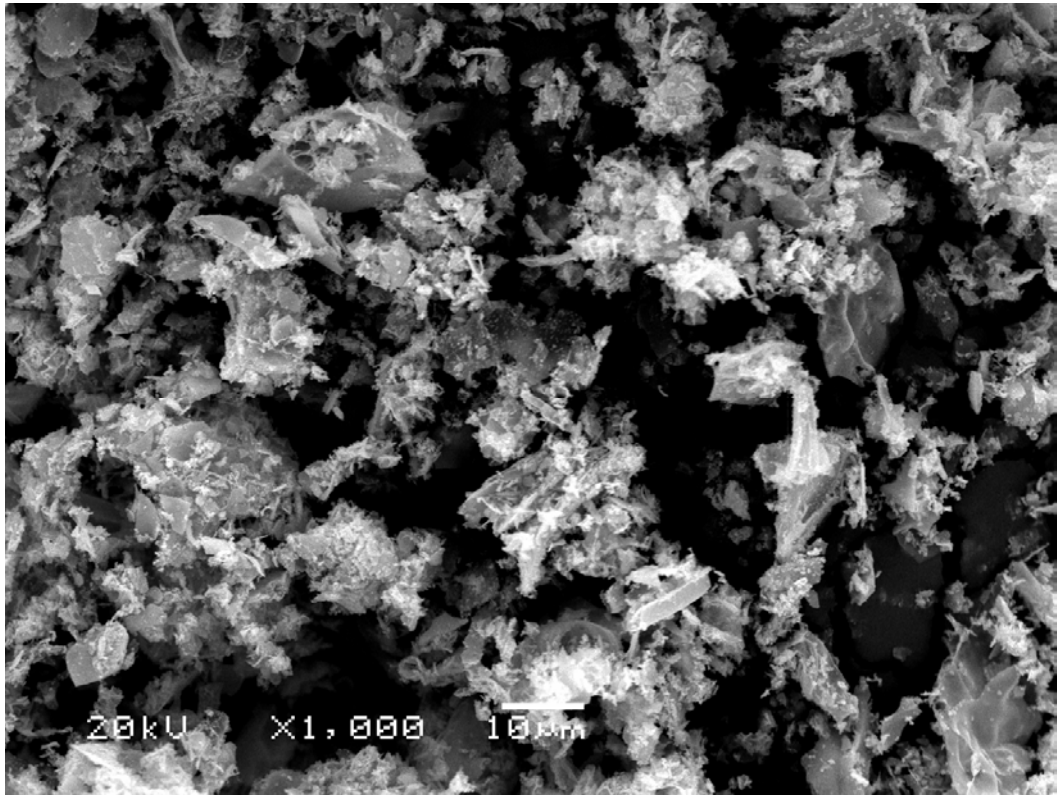


Figura 6. 9- Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação estequiométrica (1000 X).

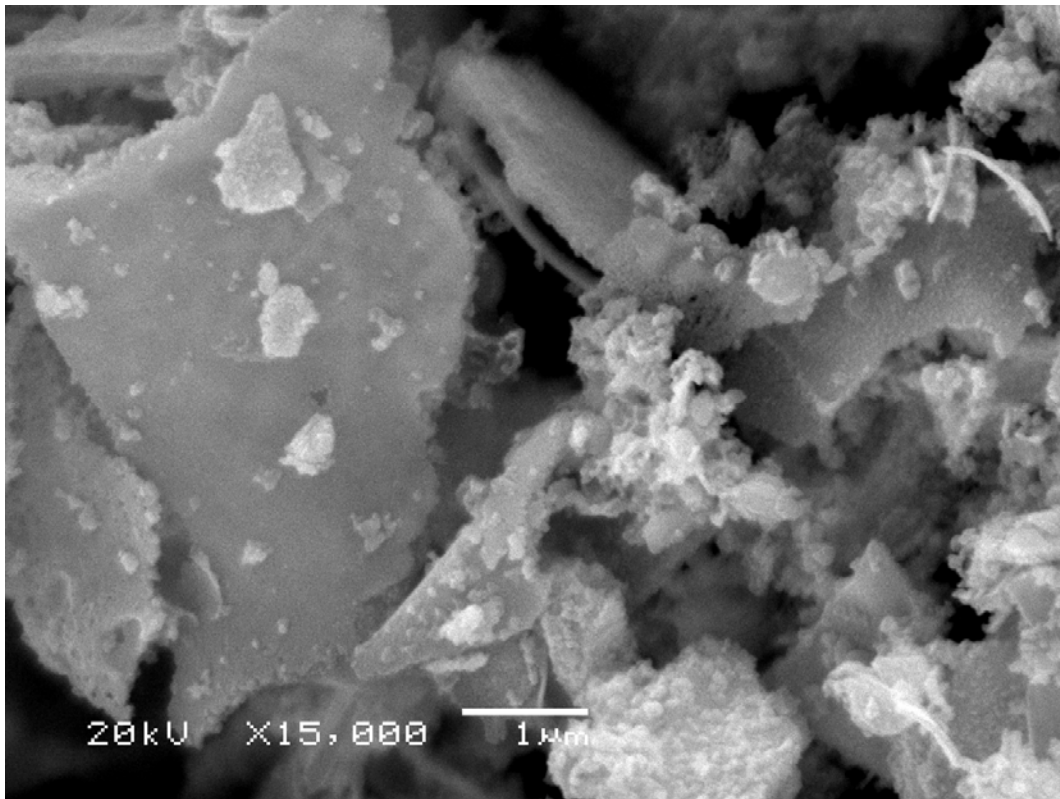


Figura 6. 10- Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação estequiométrica (15000 X).

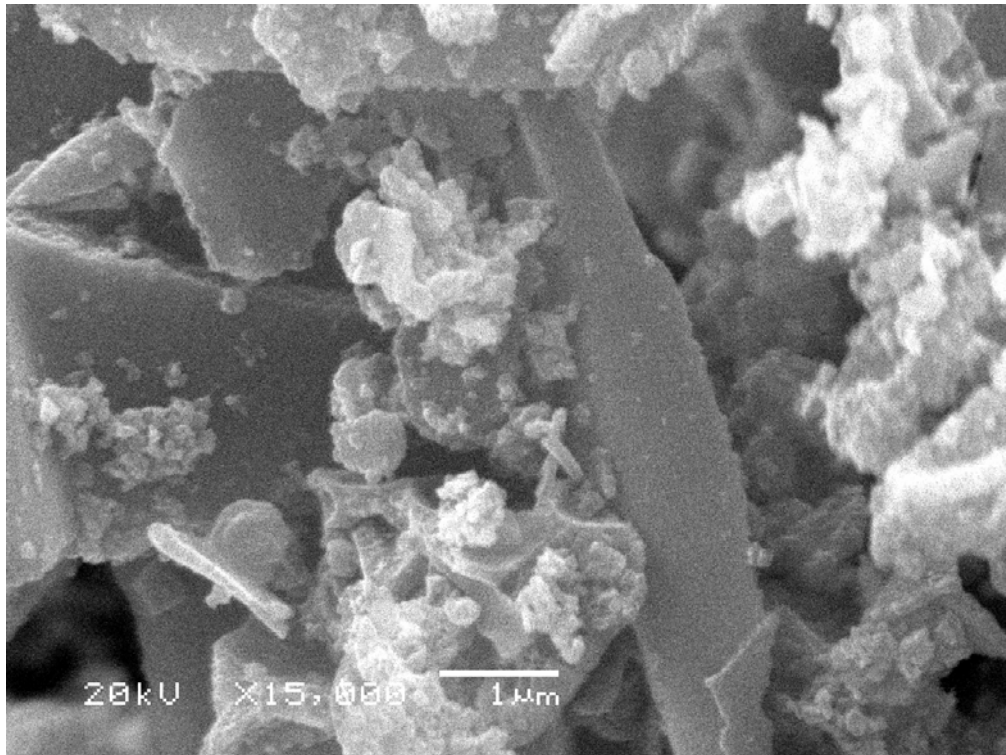


Figura 6. 11- Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com excesso de 25% de combustível (15000 X).

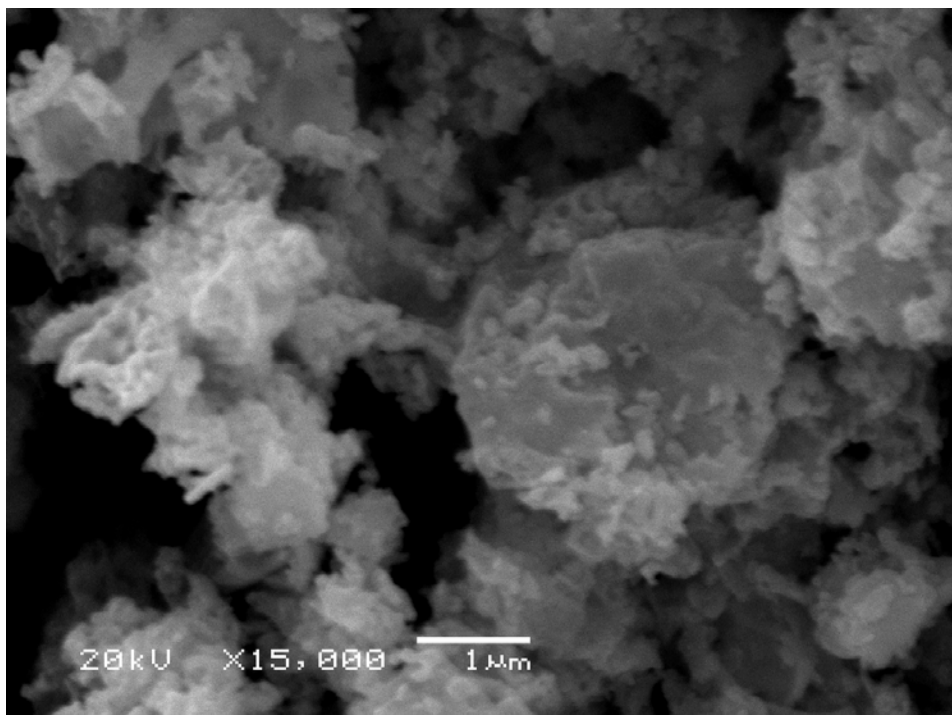


Figura 6. 12- Micrografia de MEV dos pós de ZnO produzidos na reação com deficiência em 50% de combustível (15000 X).

6.6. GRANULOMETRIA

A Figura 6.13 apresenta a variação do diâmetro médio de partículas ou aglomerados em função da quantidade de combustível envolvida na reação de combustão.

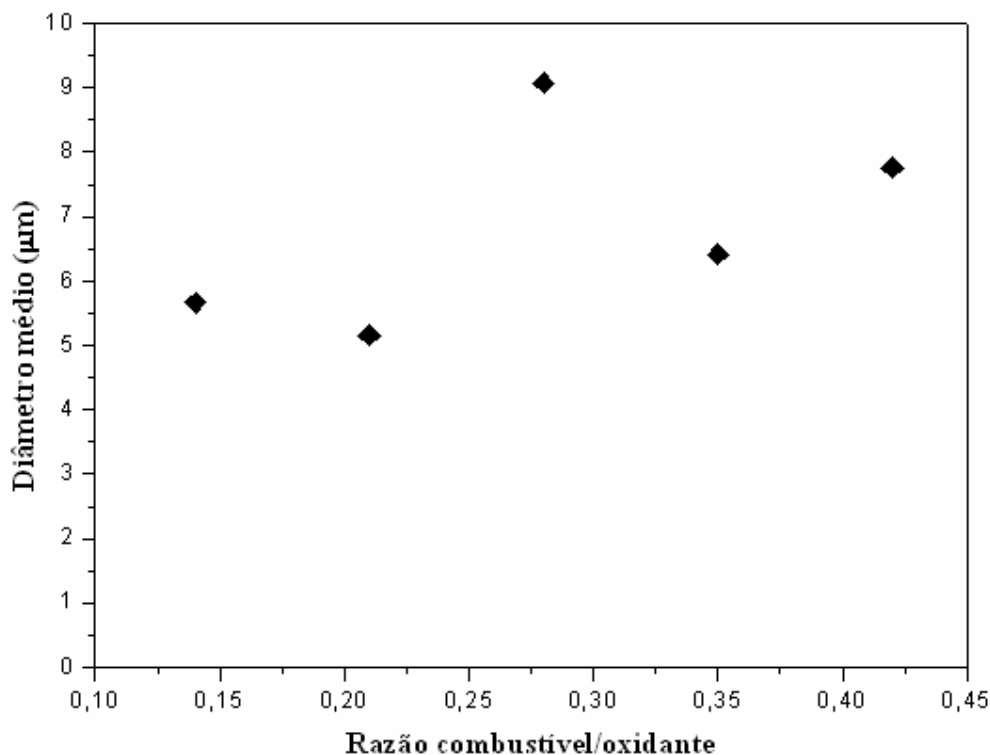


Figura 6. 13- Diâmetro médio das partículas dos pós sintetizados via SCS em função da razão combustível/oxidante.

A partir da Figura 6.13, pode se concluir que a variação no diâmetro médio das partículas para os produtos da síntese via SCS não foi tão significativa. É importante considerar que mesmo padronizando o tipo e tempo de moagem, realizando-a em almofariz com auxílio de pistilo durante 5 minutos, não é possível afirmar que há total reprodutibilidade no processo.

6.7. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A Figura 6.14 apresenta a degradação do corante alaranjado de metila utilizando como fotocalisadores os pós de ZnO assim como preparados via síntese por combustão em solução e o ZnO comercial. Verificou-se que as curvas de degradação do corante pelas amostras de ZnO com excesso de combustível não apresentaram linearidade. Sugere-se para estas amostras que a presença de matéria orgânica nos pós provenientes do excesso de combustível

interfira nas medidas espectrofotométricas. Em relação à eficiência do processo de degradação do composto modelo, observou-se que as amostras deficientes em combustível, relativamente mais cristalinas que as demais amostras obtidas pela combustão da solução química precursora, apresentaram melhor desempenho fotocatalítico.

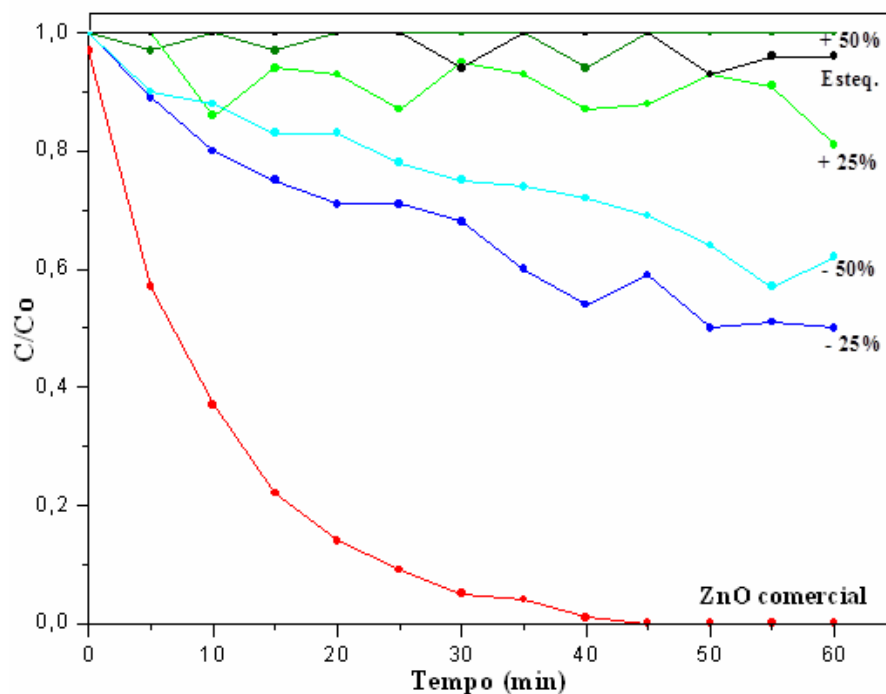


Figura 6. 14- Variação da concentração relativa do corante (C/C_0) em função do tempo de reação utilizando os pós de ZnO obtidos via SCS e o ZnO comercial.

O efeito do tratamento térmico realizado a 600°C nas amostras de ZnO sobre eficiência destas na degradação do corante alaranjado de metila pode ser observado na Figura 6.15.

Em relação a cristalinidade do produtos de reação após o tratamento térmico, pode se observar na Figura 6.16 os padrões de difração de raios X para a amostra de ZnO obtida com deficiência em 50% tratada termicamente a 600°C e para o ZnO comercial.

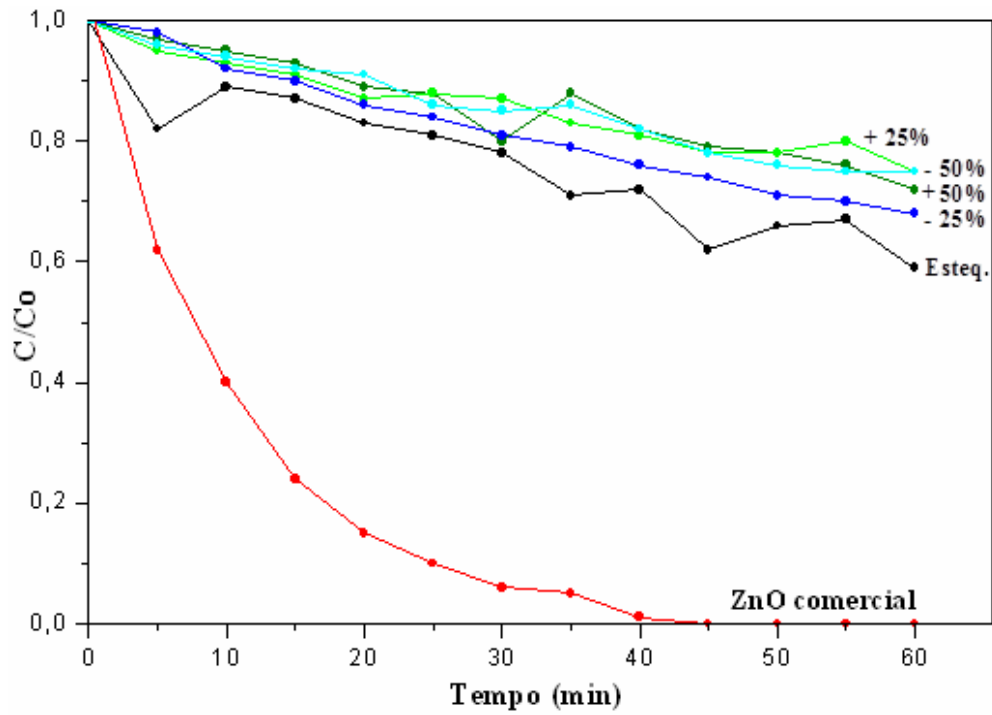


Figura 6. 15- Variação da concentração relativa do corante (C/Co) em função do tempo de reação utilizando os pós de ZnO obtidos via SCS calcinados a 600°C e o ZnO comercial.

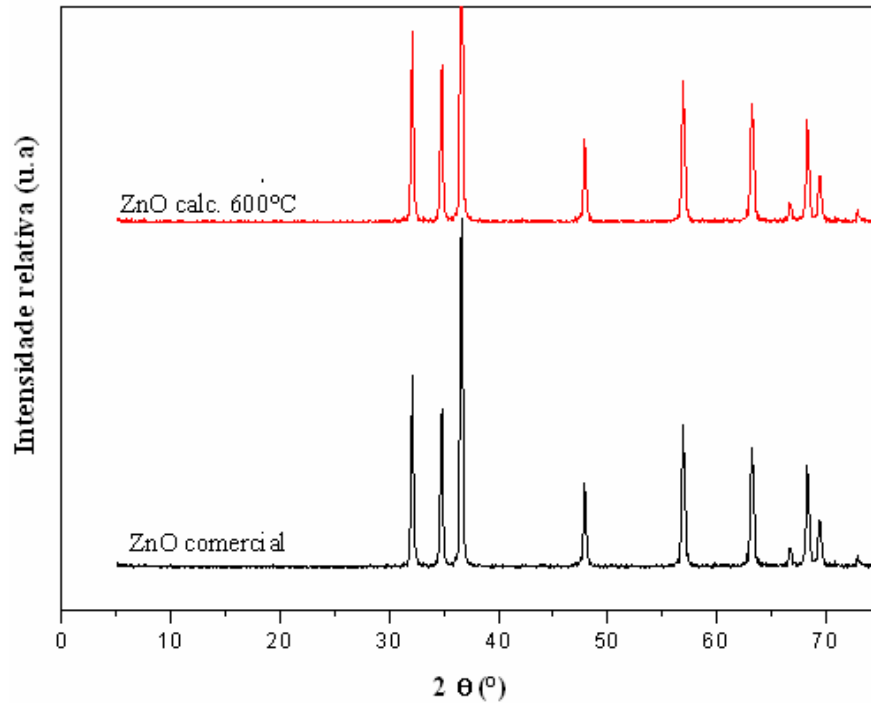


Figura 6. 16- Difratogramas de raios X dos produtos da síntese de ZnO por combustão deficiente em 50% de combustível tratada termicamente a 600°C e para o ZnO comercial.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na realização do trabalho experimental é possível inferir as seguintes conclusões:

7.1 QUANTO À OBTENÇÃO DE ZnO

i) Foi possível obter óxido de zinco nanoestruturado pelo método de combustão em solução utilizando como combustível o ácido cítrico e nitrato de zinco como oxidante, para todas as proporções de combustível/oxidante investigadas (-50%, -25%; estequiométrica, +25% e +50%);

ii) A análise térmica dos produtos obtidos indicou uma perda de massa em função da estequiometria dos reagentes na reação, sendo significativamente maior para as reações com excesso de combustível, com uma temperatura de maior perda a um pouco acima de 400°C, possivelmente, referente à queima de material orgânico remanescente.

7.2. QUANTO ÀS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS

i) A razão combustível/oxidante tem forte influência nas características microestruturais dos produtos de síntese obtidos;

ii) A morfologia do pó sintetizado é formada por aglomerados de partículas, que em função da quantidade de combustível apresentou extensa distribuição de formatos e tamanhos;

iii) Os produtos obtidos apresentaram a formação de ZnO com a cristalinidade variando em função da proporção combustível/oxidante;

iv) A síntese de ZnO por reação com deficiência em combustível apresentaram picos nos padrões de difração de raios X mais intensos, o que sugere uma maior cristalinidade;

7.3. QUANTO À ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

i) Os produtos da SCS apresentaram atividade fotocatalítica que variou de acordo com a razão combustível/oxidante e em função do tratamento térmico (600°C) dos produtos como sintetizados.

ii) Os resultados mostraram uma maior atividade fotocatalítica para os produtos

obtidos com deficiência de combustível na reação e tratados termicamente a 600°C, o que sugere uma relação da atividade fotocatalítica com uma maior cristalinidade dos ZnO investigados, indicada pela intensidade do picos nos respectivos difratogramas e pelo maior tamanho de cristalito. Observou-se melhora no desempenho do óxido de zinco obtido utilizando razão estequiométrica de combustível e oxidante com o tratamento térmico.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos na realização do trabalho experimental é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

i) Investigar a síntese de óxido de zinco por combustão em solução utilizando outras razões combustível/oxidante;

ii) Determinar o tamanho de cristalito das amostras obtidas utilizando microscopia eletrônica de transmissão;

iii) Estudar a influência de outras temperaturas de tratamento térmico nas características microestruturais e na atividade fotocatalítica de ZnO.

iv) Monitorar a oxidação do composto orgânico modelo alaranjado de metila (AM) em água pelos sistemas ZnO/AM/luz ultravioleta e ZnO/AM/H₂O₂

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALFANTIS, E. C.; HACKNEY, S. A.; MILLIGAN, W. W. Experimental and theoretical investigations of nanostructured materials and composites, **Final Contract Report**, Michigan Technological University, 1995.

ALVES, A. K. **Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por electrospinning: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica**. Porto Alegre: UFRGS, 2008. 118 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2008.

ALVEREZ-GALLEGOS, A.; PLETCHER, D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions. **Electrochim. Acta**, v.44, n.5, p. 853-861, 1999.

ANDRADE, M. J.; LIMA, M. D.; BONADIMAN, R.; BERGMANN, C. P. Nanocrystalline pirochromite spinel through solution combustion synthesis. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 11, p. 2070–2079, 2006.

ANURADHA, T. V.; RANGANATHAN, S.; MIMANI, T.; PATIL, K. C. Combustion Synthesis of Nanostructured Barium Titanate. **Scripta Mater.**, v. 44, n. 8-9, p. 2237-2241, 2001.

ARUNA, S. T.; MUKASYAN, A. S. Combustion synthesis and nanomaterials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 12, n. 3-4, p. 44–50, 2008.

ARUNA, S. T.; PATIL, K. C. Combustion Synthesis and Properties of Nanostructured Ceria–Zirconia Solid Solutions. **Nanostruct. Mater.** v. 10, n. 6, p. 955-964, 1998.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 968 p.

BERA, P.; PATIL, K. C.; JAYARAM, V.; HEGDE, M. S.; SUBBANA, G. N. Combustion Synthesis of Nano Metal Particles Supported on α -Al₂O₃: CO Oxidation and NO Reduction Catalysts, **J. Mater. Chem.** v. 9, n.8, p. 1801-1805, 1999.

BHADURI, S.; BHADURI, S. B.; ZHOU, E. Auto Ignition Synthesis and Consolidation of Al₂O₃-ZrO₂ Nano/Nano Composite Powders, **J. Mater. Res.** v.13, p. 156-165, 1998.

- BHATTE, K. D.; FUJITA, S.; ARAI, M.; PANDIT, A. B.; BHANAGE, B. M. Ultrasound assisted additive free synthesis of nanocrystalline zinc oxide. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.18, 54–58, 2011.
- BOGUE, R. W. Nanotechnology: what are the prospects for sensors? **Sensor Review**, v. 24, n. 3, p.253-260, 2006.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v.31, n.1, p.114-122, 2008.
- CARVALHO, K. T. G. **Síntese e modificação de óxidos de nióbio para o uso como catalisadores em reações de oxidação: Estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais**. Lavras: UFLA, 2009. 87f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Programa de pós-graduação em Agroquímica e Agrobioquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 2009.
- CHEN, X.; SCHLUESENER, H. J. Nanosilver: A nanoproduct in medical application. **Toxicol. Lett.**, v. 176, n.1, p. 1-12, 2008.
- BRANAUER, S., EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemical Society**, v.60, p. 309-319, 1938.
- CORNELL, R. W.; SCHUWERTMANN, U. **The iron oxides**. Weinheim: VCH, 573, 1996.
- DA DALT, S. **Síntese por combustão em solução de MgFe₂O₄ nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e magnética**. Porto Alegre: UFRGS, 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2008.
- DEORSOLA, F. A.; VALLAURI, D. Synthesis of ZnO nanoparticles through the impregnated layer combustion synthesis process. **J Mater Sci**, v.46, n.3, p. 781-786, 2010.
- DOMENECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para eliminación de contaminantes. In: CIENCIA Y TECNOLOGIA PARA EL DESARROLLO. **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea**. La Plata, 2001, cap. 1, p. 3-25.
- EDELSTEIN, A. S.; CAMMARATA, R. C. Nanomaterials: synthesis, properties and applications. **Physics Publishing**, London, 1996.
- EKSTRÖM, T.; CHATFIELD, C.; WRUSS, W.; MALY-SCHREIBER, M. The use of X-ray diffraction peak-broadening analysis to characterize ground Al₂O₃ powders. **Journal Materials Research**, v. 20, p. 1266-1274, 1985.

FAGHERAZZI, G.; POLIZZI, S.; BETTINELLI, M.; SPEGHINI, A. Yttria Based Nanosized Powders: A New Class of Fractal Materials Obtained by Combustion Synthesis. **J. Mater. Res.**, v. 15, p. 586-589, 2000.

FELTRIN, C. W. **Síntese e propriedades do ZnO: correlação entre propriedades estruturais e atividade fotocatalítica**. Porto Alegre: UFRGS, 2010. 66f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

FEDERICI, G.; SHAWN, B.; HANDY, R. Toxicity of titanium dioxide nanoparticles to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): Gill injury, oxidative stress, and other physiological effects. **Aquat. Toxicol.**, v. 84, n. 4, p.415-430, 2007.

GARCIA, R.; HIRATA, G. A.; McKITTRICK, J. New Combustion Synthesis Technique for the Production of $(\text{Ln}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ Powders: Hydrazine/Metal Nitrate Method. **J. Mater. Res.**, v. 16, p. 1059-1065, 2001.

GLEITER, H. Nanostructured materials: State of the art and perspectives. **Nanostructured Materials**, v. 6, p.03-14, 1995.

GRECA, M. C.; MORAES, C.; SEGADÃES, A. M. Palladium/Alumina Catalysts: Effect of the Processing Route on Catalytic Performance, **Appl. Catal. A**. v. 216, n. 1-2, p. 267-276, 2001.

HERMMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catal. Today**, v.53, n.1, p.115-129, 1999.

HIRANO, M.; NAKAHARA, C.; OTA, K.; TANAIKE, O.; INAGAKI, M. Photoactivity and phase stability of ZrO₂-doped anatase-type TiO₂ directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 170, n. 1, p. 39-47, 2003.

HORN, D.; RIEGER, J. Organic nanoparticles in the aqueous phase – Theory, experiment and uses. **Angew. Chem.**, v.40, n. 23, p. 4330-4361, 2001.

HUANG, J.; ZHUANG, H.; LI, W. L. Synthesis and characterization of nano crystalline BaFe₁₂O₁₉ powders by low temperature combustion. **Mater. Res. Bull.** v. 38, n. 1, p. 149-159, 2003.

HYU-BUM, P.; KIM, J.; CHI-WOO, L. Synthesis of LiMn₂O₄ Powder by Auto-Ignited Combustion of Poly(acrylic-acid)-Metal Nitrate Precursor. **J. Power Sources**, v. 92, n. 1-2, p. 124-130, 2001.

INTERRANTE, L. V.; HAMPDEN-SMITH, M. J. **Chemistry of Advanced Materials: An Overview**, Wiley-VCH: New York, 1998.

JIAO, J.; SERAPHIN, S. Single-walled tubes and encapsulated nanoparticles: comparison of structural properties of carbon nanoclusters prepared by three different methods. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 61, n. 7, p. 1055-1067, 2000.

KAMESWARI, U.; SLEIGHT, A. W.; EVANS, J. S. Rapid Synthesis of ZrW_2O_8 and Related Phases, and Structure Refinement of $ZrWMoO_8$. **Int. J. Inorg. Mater.**, v. 2, n. 4, p. 333-337, 2000.

KIMINAMI R. H. G. A.; MORELLI, M. R.; FOLZ, D. C.; CLARK, D. E Microwave Synthesis of Alumina Powders, **Am. Ceram. Soc. Bull.** v.79, n. 3, p. 63-67, 2000.

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

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DÚRAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

LAMAS, D.G.; JUAREZ, R. E.; LASCALEA, G. E.; WALSOE, N. E. Synthesis of Compositionally Homogeneous, Nanocrystalline $ZrO_2 - 35 \text{ mol\% } CeO_2$ Powders by Gel Combustion, **J. Mater. Sci. Lett.** v. 20, n. 15, p. 1447– 1449, 2001.

LEGRINI, A.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment **Chem. Rev.**, v.93, n. 2, p.671-698, 1993.

LIMA, A. N. C. **Obtenção e caracterização de espinélio $MgAl_2O_4$ nanocristalino através de síntese por combustão em solução.** Porto Alegre: UFRGS, 2007. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

LINDSEY, M. E.; TARR, M. A. Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. **Chemosphere**, v. 41 n.3, p. 409-417, 2000.

LU, G.; LINSEBIGLER, A.; YATES, J. T. JR. **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 7626, 1995.

MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicação no tratamento redox de efluentes aquosos.** Belo Horizonte: UFMG, 2008. 190f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

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

MELO, S. A. S.; TROVO, A. G.; BAUTITZ, I. R., NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quím. Nova** , v. 32, n.1, p. 188-197 2009.

- MIMANI, T. Fire Synthesis: Preparation of Alumina Related Products. **Resonance**, v.5, n.2, p. 50-57, 2000.
- MIMANI, T. Instant Synthesis of Nanoscale Spinel Aluminates. **J. Alloys Comp.** v. 315, n. 1-2, p. 123-128, 2001.
- MIMANI, T.; GHOSH, S. Combustion Synthesis of Cobalt Pigments: blue and pink. **Curr Sci.** v. 78, n.7, p. 892-896, 2000.
- MOORE, M. N. Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment? **Environ. Int.**, v. 32, n. 8, p. 967-976, 2006.
- MUKASYAN, A. S.; DINKA, P. Novel Approaches to Solution–Combustion Synthesis of Nanomaterials. **International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis**, v.16, n.1, p.23–35, 2007.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quím. Nova**, v. 21, n. 1, p. 69 -72, 1998.
- NUNES, M. S. **Obtenção de ZnO nanoestruturado e caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica.** Porto Alegre: UFRGS, 2010. 55 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2010.
- ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, YA. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.-J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **J. Appl. Phys.**, v. 98, n. 4, 103 p., 2005.
- PARK, J. H.; LEE, C. B.; KIM, I. S.; JANG, S. J.; TEAK LEE, B. T. Effects of growth variables on the properties of single crystalline ZnO thin film grown by inductively coupled plasma metal organic chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 517, p.4432–4435, 2009.
- PATIL, K. C.; MIMANI, T. Preparation and Properties of Nanocrystalline Magnetic Oxides., **Mag. Soc. India Bull.** v. 22, p. 21-26, 2000.
- PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; MIMANI, T. Combustion synthesis: an update. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, n. 6, p.507–512, 2002.
- PETERNEL, I. T.; KOPRIVANAC, N.; KUSIC, A. M. L. B. H. M. Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials** v. 148, p. 477–484, 2007.
- PICHAT, P. Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of organic compounds in liquid organic or aqueous phases. **Catalysis Today**, v.19, n.2, p.313-333, 1994.
- PRADO, J.; ARANTEGUI, J.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Degradation of 2,4-D by

ozone and light, Ozone. **Sci. Eng.** v.16, p. 235–254, 1994.

QUENARD, O.; GRAVE De, E.; LAURENT, C.; ROUSSET, A. Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of $\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35}\text{MgAl}_2\text{O}_4$ and $\text{Fe}_{0,65}\text{Ni}_{0,35}\text{MgAl}_2\text{O}_4$ Nanocomposite Powders. **J. Mater. Chem.** v. 7, n. 12, p. 2457-2467, 1997.

RAVICHANDRAN, D.; ROY, R.; RAVINDRANATHAN, P.; WHITE, WB. Combustion Synthesis of Hexaluminate Phosphors. **J Am Ceram Soc.** v. 82, p.1082–1166, 1999.

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

RODRIGUES, E. M.; GUIMARÃES, C. S. **Manual de recursos fitoterápicos**. Rio de Janeiro: Revinter, 1998.

SARRIA, V.; DERONT, M.; PÉRINGER, P.; PULGARIN, C. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron (III) photoassisted-biological treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, n. 3, p.231-246, 2003.

SCHAFFER, J.; SIGMUND, W.; ROY, S.; ALDINGER, F. Low Temperature Method to Obtain Alternative Cermet Materials for SOFC Anodes. Synthesis of Ultrafine $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Powder by sol-gel combustion. **J. Mater. Res.**, v. 12, p. 2518-2521, 1997.

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

SILVA, P. L. **Modificação e imobilização de TiO_2 visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea**. São Paulo: USP, 2007, 115f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2007.

SANTOS, L. P. S. **Caracterização óptica e estrutural de PbTiO_3 nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia**. São Carlos: USP, 2002, 57f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós – graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia, Instituto de Física e Instituto de Química, Universidade São Paulo, 2002.

SILVA FILHO, R. B. **Estudo de caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio**. São Paulo: USP, 2006, 100p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006.

SHIKAO, S.; WANG, J. Combustion Synthesis of Eu Activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Phosphor Nanoparticles. **J. Alloys Comp.** v. 327, n. 1-2, p. 82-86, 2001.

- SMITH, C. J.; SHAWN, B. J.; HANDY, R. D. Toxicity of single walled carbon nanotubes to rainbow trout, (*Oncorhynchus mykiss*): Respiratory toxicity, organ pathologies, and other physiological effects. **Aquat. Toxicol.**, v. 82, n. 2, p. 94-109, 2007.
- SOUSA, V. C. **Varistores de ZnO obtidos por reação de combustão**. São Paulo: Blucher Acadêmico, 2008. 177 p.
- SOUZA, V. C.; SEGADÃES, A. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 1, n. 3-4, p. 235-241, 1999.
- TEDDER, D.W., POLLAN, F.G. **Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III**, American Chemical Society, Washington DC, 1993.
- TONIOLO, J.C. **Influência da razão combustível – oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução**. Porto Alegre: UFRGS, 2009.137f. Tese (Tese em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2009.
- TONIOLO, J.C. **Síntese de pós de alumina nanocristalina por combustão em solução**. Porto Alegre: UFRGS, 2004. 61f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2004.
- WANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, R.Q. Growth of nanowires. **Materials Science and Engineering**, 60, p.1-51, 2008.
- WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Micrometrics instrument Corp, Norcross, 1997.
- WONG, J. C. S.; LINSEBIGLER, A.; LU, G.; FAN, J.; YATES, J.T. Jr. **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 335, 1995.
- WU, K. H.; TINGA, T. H.; LI, M. C.; HO, W. D. Sol-gel auto-combustion synthesis of SiO₂-doped NiZn ferrite by using various fuels. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.298, n. 1, p. 25-32, 2006.
- XIANQUAN, AO.; WANG. H. Novel method for metallic zinc and synthesis gas production in alkali molten carbonates. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 8, p.2063-2068, 2008.
- ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.