

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Adriana Veloso Maciel

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE
COMPOSTOS DE Zn, Cd e Sn ASSISTIDOS PELA CO-PIRÓLISE DE
DIFERENTES BIOMASSAS PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS
NANOESTRUTURADOS**

Belo Horizonte

2010

UFMG/ICEX/DQ. 836^a

T. 355^a

Adriana Veloso Maciel

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE
COMPOSTOS DE Zn, Cd e Sn ASSISTIDOS PELA CO-PIRÓLISE DE
DIFERENTES BIOMASSAS PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS
NANOESTRUTURADOS**

**Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências - Química**

Belo Horizonte

2010

Maciel, Adriana Veloso

Processos de redução carbotérmica de compostos de Zn, Cd e Sn assistidos pela pirólise de diferentes biomassas para a obtenção de materiais nanoestruturados./ Adriana Veloso Maciel. 2010.

168 f. : il.

Orientador: Vânia Márcia Duarte Pasa.

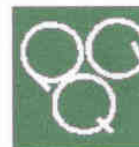
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Bibliografia: p.145-160

1.Físico-Química - Teses 2.Redução carbotérmica - Teses 3. Oxidação térmica – Teses 4.Zinco nanoestruturado 5.Oxido de zinco nanoestruturado -



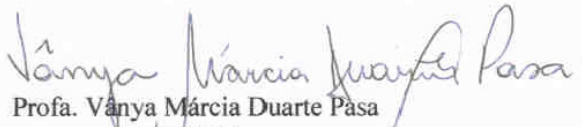
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br

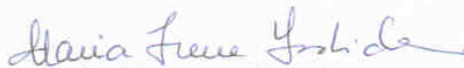


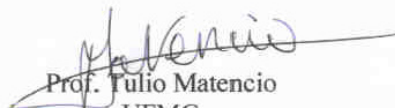
**"Estudo dos Processos de Redução Carbotérmica de Compostos de Zn, Cd e Sn
Assistidos pela Co-pirólise de Diferentes Biomassas para Obtenção de
Materiais Nanoestruturados"**

Adriana Veloso Maciel


Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Vânia Márcia Duarte Pasa
UFMG


Prof. Maria Irene Yoshida
UFMG


Prof. Fúlio Matencio
UFMG


Dra. Adelina Pinheiro Santos
CNEN-CDTN


Prof. Marcos Juliano Prauchner
UNB

Belo Horizonte, 17 de novembro de 2010.

O trabalho descrito nesta tese foi realizado sob orientação da Profa. Dra. Vânia Márcia Duarte Pasa (Departamento de Química – Universidade Federal de Minas Gerais).

AGRADECIMENTOS

Ao grande homem e marido, Onassis Tavares de Souza, pelos ensinamentos de paciência, determinação e otimismo, os quais me permitiram prosseguir neste trabalho e, sobretudo, pelo imenso amor, companheirismo e por acreditar sempre em dias melhores, os quais foram muito importantes nas etapas finais deste trabalho.

À minha mãe Lucy e *in memoriam* ao meu pai Nelson, pelos exemplos de amor incondicionais e pela sabedoria do coração, além das palavras de apoio e otimismo do meu pai: “*Calma, sempre tem uma amanhã*”, que ficaram gravadas dentro de mim.

À minha orientadora, Profa. Dra. Vânia Márcia Duarte Pasa, que me orientou com brilhantismo e competência, sempre confiante em superar todos os obstáculos e, também, pela amizade, confiança, ensinamentos e presença constante em momentos difíceis de minha vida.

À minha sogra, Gislaine Tavares, pelo exemplo de superação e determinação, e pela motivação e estímulo.

À todos os irmãos, cunhados (as) e sobrinhos (as) por acreditarem em minha capacidade e pelos momentos de descontração e lazer.

Aos grandes amigos e companheiros: Cica, Marcelo, Rejane e Renata, pela presença constante, amizade e carinho, me proporcionando momentos de alegria e extremamente positivos.

Ao Prof. Dr. Wagner da Nova Mussel, do Departamento de Química da UFMG, pela inestimável contribuição ao trabalho com seus conhecimentos na área de DRX, os quais me foram repassados com tanta competência e desprendimento, além das valiosas discussões que contribuíram para minha formação acadêmica.

Ao Prof. Dr. Aldo Aluizio Job, da Universidade Estadual de Presidente Prudente, pelo interesse em realizar as análises de TG-FTIR, as quais foram decisivas em determinados momentos do trabalho e pela constante atenção.

À Profa. Dra. Maria Irene Yoshida, do Departamento de Química da UFMG, pelo interesse e disponibilidade em contribuir com esta tese e pela realização das análises térmicas.

Ao Walter Britow, do CDTN, pela realização de análises de DRX e pelo interesse em contribuir sempre que solicitado.

Ao Prof. Dr. Marcelo Cardoso, do Departamento de Engenharia Química da UFMG, pelos esclarecimentos prestados e interesse em contribuir para a realização das análises de caracterização do licor negro, através da disponibilidade de seus alunos de iniciação científica, em especial a Marina.

Aos amigos Ana e Garcia, do Laboratório de Microscopia do Departamento de Física da UFMG, pelas análises no MEV e de EDS, pelo carinho e interesse em contribuir sempre.

À amiga Juliana Alves dos Santos Oliveira, do Departamento de Química da UFMG, pela realização das análises de DRX, pela amizade e carinho.

À Helena Racy, da Universidade Federal de São Carlos, pela execução de análises no MEV e, sobretudo, pelas repetições feitas com tanto critério e interesse.

Ao aluno de iniciação científica, Renato Prates, que muito contribuiu para a conclusão deste trabalho, através da execução de inúmeros experimentos e ensaios de caracterização, mostrando muita responsabilidade, comprometimento e competência durante a realização de suas atividades.

À Milene pela disponibilidade em passar seus conhecimentos técnicos em relação ao uso do equipamento de FTIR, o qual possibilitou um trabalho mais rico em dados experimentais e mais conclusivos.

À Jussara Monteiro por me auxiliar nos momentos de incerteza e insegurança, sendo além de uma grande profissional uma grande amiga e parceira, a qual contribuiu diretamente para que eu atingisse vitórias e realizações pessoais.

Às amigas, Elvira e Mirra, por terem contribuído muito com a organização e manutenção do laboratório, além de me auxiliarem diretamente em diversas atividades, sempre com muita boa vontade e interesse.

Ao Marcelo Machado Viana pelos esclarecimentos prestados dos resultados de TEM nesta tese.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado.

À Professora Dra. Clésia Nascentes pelo interesse em buscar soluções junto à pós-graduação para a finalização deste trabalho com sucesso e sem prejuízos.

RESUMO

Diferentes nanoestruturas de Zn metálico foram preparadas em um forno tubular horizontal a partir de uma nova rota carbotérmica, a qual envolveu a redução de ZnO por diferentes fontes de carbono não convencionais, tais como: piche de alcatrão de *Eucalyptus* sp (piche vegetal), piche de petróleo, celulose, licor negro, carvão vegetal, glicerina e polietileno. Foram usadas condições operacionais menos severas que em processos convencionais: temperatura inferior a 900 °C, na ausência de catalisadores e “templates” e à pressão atmosférica.

Durante a pirólise da celulose em presença de ZnO foram obtidas nanoflores de Zn e bio-hidrogênio, este último como consequência da reforma catalítica dos produtos orgânicos voláteis, o qual foi confirmado por TPR (Temperature Programmed Reduction).

Reações paralelas foram procedidas em uma termobalança (TG/DTG/DTA) com o objetivo de identificar as faixas de temperaturas de degradação térmica das fontes de carbono e de redução do ZnO a Zn.

Os gases evoluídos durante o tratamento térmico da celulose, licor negro, piche vegetal e das misturas celulose/ZnO, licor negro/ZnO e piche vegetal/CdO foram monitorados por TG/FTIR. Mecanismos de reação foram propostos para sistemas contendo celulose, licor negro e CdO.

Nanofios de ZnO foram sintetizados a partir da oxidação térmica de nanofios de zinco metálico.

Compostos metálicos microestruturados à base de Sn e Cd foram obtidos por redução carbotérmica utilizando o piche vegetal como fonte de carbono.

A morfologia dos produtos sintetizados foi investigada usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). A composição dos produtos foi determinada por análises de EDS e a estrutura determinada por difração de raios X.

ABSTRACT

Different nanostructures of zinc metal were prepared in horizontal tube furnace from a new carbothermal route, which involved the reduction of ZnO by different non-conventional carbon sources such as tar pitch of Eucalyptus sp (biopitch), tar oil, cellulose, black liquor, charcoal, glycerine and polyethylene. Operating conditions used were less severe than in conventional processes: temperature below 900 °C, in the absence of catalytic and “templates” and atmospheric pressure.

During pyrolysis of cellulose in the presence of ZnO were obtained nanoflower Zn and bio-hydrogen, the latter as a result of the catalytic reforming of volatile organic products, which was confirmed by TPR (Temperature Programmed Reduction).

Parallel reactions were performed in a thermobalance (TG/DTG/DTA) in order to identify the temperature ranges of thermal degradation of carbon sources and the reduction of ZnO to Zn.

The gases evolved during the thermal treatment of cellulose, black liquor, tar pitch of Eucalyptus sp and mixtures cellulose/ZnO, black liquor/ZnO and biopitch/CdO were monitored by TG/FTIR. Reaction mechanisms were proposed for systems containing cellulose, black liquor and CdO.

ZnO nanowires were synthesized through the thermal oxidation of metallic zinc nanowires.

Metallic compounds and micro-based nanostructured Sn and Cd were obtained by carbothermal reduction using biopitch as carbon source.

The morphology of the synthesized products was investigated using scanning electron microscopy (SEM). The composition of the products was determined by EDS analysis and structure determined by X-ray diffraction.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações gerais.....	1
1.2 Objetivos do trabalho	3
1.3 Relevância do trabalho	4
1.4 Estruturação da tese	5
1.5 Revisão da literatura	6
1.5.1 Nanociência e nanotecnologia.....	6
1.5.2 Materiais nanoestruturados	7
1.5.3 Tecnologias “botton-up” e “top-down”	8
1.5.4 Métodos de síntese para produção de materiais nanoestruturados	9
1.5.5 Materiais nanostruturados em forma de fios: nanofios	12
1.5.6 Óxidos metálicos semicondutores nanoestruturados: ZnO, CdO e SnO ₂	13
1.5.6.1 Óxido de zinco nanoestruturado	14
1.5.6.1.1 Morfologias do óxido de zinco nanoestruturado	15
1.5.6.2 CdO nanoestruturado.....	20
1.5.6.3 SnO ₂ nanoestruturado	21
1.5.7 Redução carbotérmica de ZnO	22
1.5.7.1 Zinco metálico nanostruturado	24
1.5.7.2 Fontes de carbono redutoras de ZnO.....	25
1.5.7.2.1 Carvão vegetal e piche vegetal	26
1.5.7.2.2 Celulose	29
1.5.7.2.3 Licor negro.....	32
1.5.7.2.4 Piche de petróleo.....	34
1.5.7.2.5 Glicerina	35
1.5.8 Processos de conversões termoquímicas	39
1.5.8.1 Combustão.....	40
1.5.8.2 Pirólise.....	40
1.5.8.3 Gaseificação	42
CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL	45
2.1 Materiais	45
2.2 Metodologias	46
2.2.1 Preparação dos materiais de partida	46

2.2.2	Síntese de materiais nanoestruturados	48
2.2.2.1	Reações de redução de pós de ZnO por diferentes fontes redutoras	48
2.2.2.2	Métodos de síntese de ZnO nanoestruturado	50
2.2.2.2.1	Oxidação de zinco metálico nanoestruturado.....	50
2.2.2.2.2	Reação de redução de pós ZnO pelo piche vegetal em atmosferas oxidantes.....	51
2.2.3	Prospecção da nova rota carbotérmica para compostos metálicos	52
2.3	Técnicas de caracterização.....	53
2.3.1	Análise térmica	53
2.3.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).....	54
2.3.3	Técnica TPR	54
2.3.4	Técnica de Difração de Raios X - DRX	54
2.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva (<i>Energy Dispersive Spectromete - EDS</i>) de raios X.....	55
2.3.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	56

CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES 57

3.1	Reações de redução de pós de ZnO por diferentes fontes redutoras.....	57
3.1.1	Sistema grafite/ZnO	57
3.1.1.1	Resultados de TG/DTG/DTA do grafite e sua mistura com ZnO.....	57
3.1.1.2	Tratamento térmico da mistura grafite/ZnO em forno elétrico	59
3.1.2	Sistema Piche Vegetal/ZnO.....	60
3.1.2.1	Resultados de TG/DTG/DTA do piche vegetal e sua mistura com ZnO ...	60
3.1.2.2	Caracterização do produto sintetizado em forno elétrico via redução de ZnO assistida pela co-pirólise do piche vegetal	62
3.1.3	Sistema celulose/ZnO	64
3.1.3.1	Resultados de TG/DTG/DTA da celulose e da mistura celulose/ZnO.....	64
3.1.3.2	Resultados de TG-FTIR da celulose e da mistura celulose/ZnO	65
3.1.3.3	Detecção de hidrogênio durante tratamento térmico da celulose e da mistura celulose/ZnO	68
3.1.3.4	Caracterização do produto sintetizado em forno elétrico via redução de ZnO assistida pela co-pirólise da celulose	70
3.1.3.5	Mecanismo de redução de ZnO assistido pela co-pirólise da celulose	74
3.1.4	Sistema licor negro/ZnO.....	77
3.1.4.1	Resultados de TG/DTG do licor negro e sua mistura com ZnO	77

3.1.4.2	Resultados de TG/FTIR para o licor negro e a mistura licor negro/ZnO...	78
3.1.4.3	Caracterização do produto obtido em forno elétrico via redução de ZnO assistida pela co-pirólise do licor negro	80
3.1.4.4	Mecanismo da reação de redução de ZnO a ZnO/Zn nanoestruturado assistida pela degradação térmica do licor negro	85
3.1.5	Sistema piche de petróleo/ZnO	88
3.1.5.1	Resultados de TG/DTG/DTA do piche de petróleo e sua mistura com ZnO	88
3.1.6	Sistema carvão vegetal/ZnO.....	91
3.1.6.1	Resultados de TG/DTG/DTA do carvão vegetal e sua mistura com ZnO	91
3.1.6.2	Caracterização do produto sintetizado em forno elétrico via redução de ZnO assistida pela co-pirólise do carvão vegetal	92
3.1.7	Sistema carvão/ piche vegetal/ZnO	95
3.1.7.1	Resultados de TG/DTG/DTA da mistura carvão/ piche vegetal e da mistura destes com ZnO	95
3.1.7.2	Caracterização do produto sintetizado em forno elétrico via redução de ZnO assistida pela co-pirólise da mistura carvão/ piche vegetal.....	96
3.1.8	Sistema glicerina/ZnO	99
3.1.8.1	Resultados de TG/DTG/DTA da glicerina e sua mistura com ZnO.....	99
3.1.8.2	Caracterização do produto sintetizado em forno elétrico via redução de ZnO assistida pela co-pirólise da glicerina.....	100
3.1.9	Sistema polietileno/ZnO	103
3.1.9.1	Resultados de TG/DTG/DTA do polietileno e sua mistura com ZnO	103
3.1.9.2	Caracterização do produto sintetizado em forno elétrico via redução de ZnO.....	104
	assistida pela co-pirólise do polietileno.....	104
3.2	Comparação entre os diferentes sistemas de redução do ZnO estudados	106
3.2.1	Rendimentos das reações de redução do ZnO utilizando diferentes fontes redutoras	106
3.2.2	Caracterização dos resíduos obtidos após as reações de redução do ZnO utilizando diferentes fontes redutoras.....	108
3.3	Síntese de ZnO nanoestruturado.....	111
3.3.1	Oxidação de nanofios de zinco metálico	112
3.3.2	Reação de redução de pós de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal em atmosferas oxidantes	118

3.3.2.1	Tratamento térmico da mistura piche vegetal/ ZnO com entrada de ar durante todo o processo	118
3.3.2.2	Tratamento térmico da mistura piche vegetal/ZnO em presença de nitrogênio e posterior entrada de ar a 700 °C e a 900 °C.....	121
3.3.3	Rendimentos das reações entre piche vegetal/ZnO submetidos a diferentes tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes	127
3.4	Prospecção da nova rota de redução para compostos contendo Cd e Sn, assistida pela co-pirólise do piche vegetal.....	129
3.4.1	Reação de redução do CdO pelo piche vegetal	129
3.4.1.1	Resultados de TG/DTG e TG/FTIR do CdO e sua mistura com Piche Vegetal.....	129
3.4.1.2	Caracterização do produto obtido em forno elétrico via reação de redução do CdO assistida pela co-pirólise do piche vegetal.....	134
3.4.2	Degradação térmica da mistura SnCl ₂ .2H ₂ O/piche Vegetal.....	138
3.4.2.1	Resultados de TG/DTG/DTA do SnCl ₂ .2H ₂ O e sua mistura com piche vegetal	138
3.4.2.2	Caracterização do resíduo remanescente da reação entre SnCl ₂ .2H ₂ O e piche vegetal.....	140
 CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E ETAPAS FUTURAS		142
 CAPÍTULO 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		145
 CAPÍTULO 6 - ANEXOS		161
6.1	Anexo I.....	161
6.1.1	Padrões de Difração de Raios X usando radiação K _α Co.....	161
6.1.2	Dados Cristalográficos	162
6.2	Anexo II.....	163
6.2.1	Padrões de Difração de Raios X usando radiação K _α Cu.....	163
6.3	Anexo III.....	165
6.4	Anexo IV	167

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema simplificado proposto para a nova rota da redução carbotérmica de pós de ZnO.....	3
Figura 2. Tecnologias “top-down” e “botton-up” [18].....	8
Figura 3. Coordenação tetraédrica do Zn-O na estrutura wurtzita [44].	15
Figura 4. Micrografia obtida por MEV de nanofios de ZnO ordenados de forma bem alinhada [49].	16
Figura 5. Micrografias obtidas por MEV de (A) nanofitas de ZnO crescidos ordenadamente e (B) esferas de nanofitas de ZnO crescidos a partir de micropartículas de zinco [50].	16
Figura 6. Micrografias obtidas por MEV para (A) nanocírculos e (B) nanoarcos de ZnO feitos a partir de uma superfície polar dominante de cristais únicos de nanofitas de ZnO. A geometria e a distribuição de cargas ao longo das superfícies polares são mostrada na Fig. 6B [51].	17
Figura 7. Nanoestruturas de ZnO formadas a partir de superfícies polares induzidas: (a) nanoespirais e (b) nanomolas [52].....	18
Figura 8. Micrografias obtidas por MEV para (a) densa região de nanohélices de ZnO e (b) duas nanohélices aderidas possivelmente por atração eletrostática [53].....	18
Figura 9. Micrografias obtidas por MEV de (a) nanofios desordenados, (c) nanoagulhas e (c) nanoflores de ZnO, obtidos em diferentes pontos no interior do tubo de reação [54].	19
Figura 10. Micrografias obtidas por MEV para (a, b) nanobastões de ZnO alinhados [55]. ..	19
Figura 11. Coletânea de diferentes morfologias de nanoestruturas de ZnO: (a) nano-pepinos-do-mar [56], (b) nanopontes [57], (c) nanoprismas [58], (d) nanopentes [58], (e) nanopregos [59] e (f) nanodiscos [60].	20
Figura 12. Esquema simplificado da obtenção de carvão vegetal e piche de alcatrão.....	27
Figura 13. Estrutura macromolecular simplificada do piche de alcatrão de Eucalyptus sp [113].	28
Figura 14. Evolução estrutural do piche de alcatrão de Eucalyptus sp durante a carbonização: (a) estrutura altamente desordenada, (b) formação de porosidades e (c) estrutura turbostrática [115].	29
Figura 15. Estrutura molecular da celulose.....	30
Figura 16. Modelo esquemático da pirólise e gaseificação da celulose [135].	31
Figura 17. Reação global de transesterificação de um triglicerídeo para a produção de biodiesel e glicerina. R1, R2 e R3 representam grupos alquilas [169].....	36

Figura 18. Mecanismo de degradação térmica do polietileno via processos de radicais livres [186].	38
Figura 19. Fontes redutoras de ZnO.	46
Figura 20. Representação esquemática para obtenção e caracterização de materiais nanoestruturados.	48
Figura 21. Forno tubular horizontal multiprocessado utilizado para reações de redução carbotérmica.	49
Figura 22. Representação esquemática para obtenção de ZnO nanoestruturado a partir da oxidação de Zn nanoestruturado.	50
Figura 23. Representação esquemática para obtenção de ZnO nanoestruturado a partir da redução carbotérmica de ZnO pelo piche vegetal.	52
Figura 24. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA obtidas para ZnO, grafite e mistura grafite/ZnO (atmosfera de N ₂ , 950 °C a 10 °C/min).	58
Figura 25. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA de piche vegetal puro e mistura piche vegetal/ZnO (atmosfera de N ₂ , 950 °C a 10 °C/min).	61
Figura 26. Difrátogramas dos produtos sintetizados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do piche vegetal a uma taxa de aquecimento de (a) 3 °C/min e (b) 10 °C/min, respectivamente, usando radiação K _α Co.	62
Figura 27. Micrografias obtidas por MEV de nanofios de zinco metálico fabricados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do piche vegetal a uma taxa de aquecimento de (a-b) 3 °C/min e (c-d) 10 °C/min.	63
Figura 28. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA da celulose e da mistura celulose/ZnO (atmosfera de N ₂ , 950°C a 10 °C/min).	64
Figura 29. Espectros em 3D (TG/FTIR) dos produtos gasosos gerados durante a pirólise da (a) celulose e (b) da mistura celulose/ZnO (atmosfera de N ₂ , 950 °C a 10 °C/min).	66
Figura 30. Espectros na região do infravermelho dos gases gerados durante a pirólise da celulose a (a) 403 °C e da mistura celulose/ZnO a (b) 403 °C e (c) 880 °C.	67
Figura 31. (a) Curvas TPR para hidrogênio e (b) evolução de hidrogênio durante tratamento térmico da celulose e da mistura celulose/ZnO (10 °C/min, N ₂).	69
Figura 32. Difrátogramas dos produtos sintetizados a partir da reação de redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise da celulose a uma taxa de aquecimento de (a) 3 °C/min e (b) 10 °C/min, usando radiação K _α Cu.	70
Figura 33. Micrografias obtidas por MEV de (a) nanofios de Zn com algumas nanofolhas e (b) nanofios de Zn sintetizados a 3°C/min e (c) espectro de EDS obtido a partir dos nanofios	

mostrados em (a). Micrografias obtidas por MEV de (d-e) nanoflores de Zn sintetizadas a 10°C/min e (f) espectro de EDS obtidos a partir do item (d).	72
Figura 34. Imagens obtidas por TEM de (a) nanofios e (b) nanoflores de Zn. Imagens geradas por HR-TEM (c-d) a partir das regiões selecionadas em (a) e (b), respectivamente.	73
Figura 35. Curvas (a) TG e (b) DTG do licor negro e da mistura licor negro/ZnO (atmosfera de N ₂ , 950°C a 10 °C/min).	77
Figura 36. Espectros em 3D (TG/FTIR) dos produtos gasosos gerados durante a pirólise do (a) licor negro e (b) da mistura licor negro/ZnO (atmosfera de N ₂ , 950 °C a 10 °C/min).	79
Figura 37. Espectros de FTIR dos gases gerados durante a pirólise licor negro e sua mistura com ZnO, a 835 °C.	80
Figura 38. Difrátograma do produto sintetizado a partir da reação de redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do licor negro a 3 °C/min, usando radiação K _α Cu.	81
Figura 39. Difrátograma do produto sintetizado a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do licor negro a 10 °C/min, usando radiação K _α Cu.	82
Figura 40. Espectros de FTIR obtidos para os produtos sintetizados via reação de redução de pós de ZnO pelo licor negro a (a) 3 °C/min e (b) 10 °C/min.	83
Figura 41. Micrografias obtidas por MEV de (a-b) nanolascas de Zn/ZnO sintetizados a 3°C/min e (c) espectro de EDS obtido a partir das nanolascas mostrados em (b). Micrografias obtidas por MEV (d-e) de nanolascas de Zn/ZnO sintetizadas a 10°C/min e (f) espectro de EDS obtidos a partir do item (d)	84
Figura 42. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA do piche de petróleo e da mistura piche de petróleo/ZnO (atmosfera de N ₂ , 950 °C a 10 °C/min).	88
Figura 43. Difrátogramas dos produtos sintetizados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do piche de petróleo a uma taxa de aquecimento de (a) 3 °C/min e (b) 10 °C/min, usando radiação K _α Co.	89
Figura 44. Micrografias obtidas por MEV de microfios de Zn metálico fabricados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do piche de petróleo a uma taxa de aquecimento de (a) 3 °C/min e (b) 10 °C/min.	90
Figura 45. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA do carvão vegetal puro e da mistura carvão vegetal/ZnO (atmosfera de N ₂ , 950 °C a 10 °C/min).	91
Figura 46. Difrátogramas dos produtos sintetizados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do carvão vegetal a uma taxa de aquecimento de (a) 3 °C/min e (b) 10 °C/min, usando radiação K _α Co.	92

Figura 47. Micrografias obtidas por MEV de hexágonos empilhados de Zn metálico fabricados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do carvão vegetal a uma taxa de aquecimento de (a-c) 3 °C/min e (d-f) 10 °C/min.....	93
Figura 48. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA da mistura carvão/piche vegetal e desta com ZnO (atmosfera de N ₂ , 950 °C, a 10 °C/min).....	95
Figura 49. Difratoogramas dos produtos sintetizados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise da mistura carvão/piche vegetal a uma taxa de aquecimento de (a) 3 °C/min e (b) 10 °C/min, usando radiação K _α Co.	97
Figura 50. Micrografias obtidas por MEV de (a) hexágonos empilhados e (b) nanofios de Zn metálico fabricados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise da mistura carvão/piche vegetal a uma taxa de aquecimento de (a-b) 3 °C/min e (c-d) 10°C/min.	98
Figura 51. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA da glicerina e da mistura glicerina/ZnO (atmosfera de N ₂ , 950 °C a 10 °C/min).....	99
Figura 52. Difratoogramas dos produtos sintetizados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise da glicerina a uma taxa de aquecimento de (a) 3 °C/min e (b) 10 °C/min, usando radiação K _α Co.	101
Figura 53. Micrografias obtidas por MEV de nanoplacas de Zn metálico fabricados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise da glicerina a uma taxa de aquecimento de (a-b) 3 °C/min e (c-d) 10 °C/min.....	102
Figura 54. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA do polietileno e da mistura polietileno/ZnO (atmosfera de N ₂ , 950 °C a 10 °C/min).....	103
Figura 55. Micrografias obtidas por MEV (a-b) e o respectivo espectro de EDS (c) de Zn metálico obtido a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do polietileno a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min.	105
Figura 56. Difratoogramas dos resíduos remanescentes obtidos após reação de redução de ZnO pelas fontes redutoras: (1) piche vegetal, (2) celulose, (3) licor negro, (4) piche de petróleo, (5) carvão, (6) mistura (carvão/piche vegetal) e (7) glicerina, a taxas de aquecimento de (A) 3 °C/min e (B) 10 °C/min, usando radiação K _α Co.....	109
Figura 57. Esquema de obtenção de ZnO nanoestruturado a partir da oxidação de nanofios de zinco metálico.....	111
Figura 58. Esquema de obtenção de ZnO nanoestruturado a partir da redução de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal em atmosfera oxidante.	112
Figura 59. Difratoogramas dos produtos sintetizados a partir do tratamento térmico de nanofios de Zn metálico em presença de ar a 300 °C por (a) 3 horas (Amostra A) e (b) 6 horas	

(Amostra B), respectivamente, e a (c) 400 °C por 3 horas (Amostra C), usando radiação $K_{\alpha}Co$	113
Figura 60. Espectros de FTIR dos produtos sintetizados a partir do tratamento térmico, em presença de ar, de nanofios de Zn metálico a 300 °C por (a) 3 horas (Amostra A) e (b) 6 horas (Amostra B), respectivamente, e a (c) 400 °C por 3 horas (Amostra C).....	114
Figura 61. Micrografias obtidas por MEV e os respectivos espectros de EDS dos produtos sintetizados a partir do tratamento térmico, em presença de ar, de nanofios de Zn metálico a 300 °C por (a-b) 3 horas (Amostra A) e (c-d) 6 horas (Amostra B), respectivamente, e a (e-f) 400 °C por 3 horas (Amostra C).....	115
Figura 62. Micrografias obtidas por MEV de ZnO comercial.	116
Figura 63. Difratoograma do produto sintetizado via redução de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal a 900 °C por 01 hora, com entrada de ar durante todo o processo (Amostra D), usando radiação $K_{\alpha}Cu$	118
Figura 64. Espectro FTIR obtido do produto sintetizado via reação de redução de ZnO pela degradação térmica do piche vegetal a 900 °C por 1 hora, com entrada de ar durante todo processo (Amostra D).....	119
Figura 65. Micrografias obtidas por MEV (a-b) e o respectivo espectro de EDS (c) do produto sintetizado via reação de redução de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal a 900 °C por 1 hora, com entrada de ar durante todo processo (Amostra D).	120
Figura 66. Difratoogramas dos produtos sintetizados via redução de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal a 900 °C (a) por 1 hora e com entrada de ar no patamar (Amostra E); por 3 horas (b) com entrada de ar no patamar (Amostra F) e (c) antes do patamar ser atingido, ou seja, a 700 °C (Amostra G), usando radiação $K_{\alpha}Cu$	121
Figura 67. Espectros FTIR dos produtos sintetizados via redução de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal a 900 °C (a) por 1 hora e com entrada de ar no patamar (Amostra E); por 3 horas (b) com entrada de ar no patamar (Amostra F) e (c) antes do patamar ser atingido (Amostra G).	123
Figura 68. Micrografias obtidas por MEV dos produtos sintetizados via redução de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal a 900 °C (a,b) por 1 hora e com entrada de ar no patamar (Amostra E); por 3 horas (c,d) com entrada de ar no patamar (Amostra F) e (e,f) antes do patamar ser atingido (Amostra G).	125
Figura 69. Espectros de EDS dos produtos sintetizados via redução de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal a 900 °C (a) por 1 hora e com entrada de ar no patamar	

(Amostra E); por 3 horas (b) com entrada de ar no patamar (Amostra F) e (c) antes do patamar ser atingido (Amostra G).	126
Figura 70. Curvas TG/DTG (a) da mistura piche vegetal/CdO e do (b) piche vegetal (atmosfera de N ₂ , 950 °C a 10 °C/min).	130
Figura 71. Espectros em 3D (TG/FTIR) dos produtos gasosos gerados durante a pirólise do (a) piche vegetal e (b) da mistura piche vegetal/CdO (atmosfera de N ₂ , 950 °C a 10 °C/min).	132
Figura 72. Espectros de FTIR dos gases gerados durante a pirólise do piche vegetal e mistura piche vegetal/CdO a (a) 490 °C e (b) 890 °C.	133
Figura 73. Difratoograma do produto sintetizado a partir da reação de redução do CdO pelo piche vegetal, usando radiação K _α Cu.	135
Figura 74. Micrografias obtidas por MEV de nanofios de Cd/CdO/Cd(OH) ₂ , fabricados a partir da reação de redução do CdO pelo piche vegetal.	136
Figura 75. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA do SnCl ₂ .2H ₂ O e da mistura piche vegetal/SnCl ₂ x2H ₂ O (atmosfera de N ₂ , 950°C a 10 °C/min).	138
Figura 76. Difratoograma do resíduo remanescente gerado após tratamento térmico da mistura piche vegetal/SnCl ₂ .2H ₂ O, usando radiação K _α Cu.	140
Figura 77. Micrografias obtidas por MEV de microesferas de estanho metálico, fabricadas a partir da reação de redução do SnCl ₂ .2H ₂ O pelo piche vegetal.	141
Figura 78. Padrão de difração de raios X, usando radiação K _α Co, do zinco metálico (Pdf No. 1-1238).	161
Figura 79. Padrão de difração de raios X, usando radiação K _α Co, de óxido de zinco (Pdf No. 3-888).	161
Figura 80. Padrão de difração de raios X, usando radiação K _α Cu, do zinco metálico (Pdf No. 4-831).	163
Figura 81. Padrão de difração de raios X, usando radiação K _α Cu, do óxido de zinco (Pdf No. 5-664).	163
Figura 82. Padrão de difração de raios X, usando radiação K _α Cu, do NaZn ₁₃ (Pdf No. 3-1008).	165
Figura 83. Padrão de difração de raios X, usando radiação K _α Cu, do hidróxido de zinco (Pdf No. 41-1359).	166
Figura 84. Padrão de difração de raios X, usando radiação K _α Cu, do estanho metálico (Pdf No. 4-673).	167

Figura 85. Padrão de difração de raios X, usando radiação $K_{\alpha}Cu$, do cádmio (Pdf No. 5-674)	167
Figura 86. Padrão de difração de raios X, usando radiação $K_{\alpha}Cu$, do hidróxido de cádmio (Pdf No. 31-228).	168
Figura 87. Padrão de difração de raios X, usando radiação $K_{\alpha}Cu$, do hidróxido de cádmio (Pdf No. 5-640).	168

Lista de Tabelas

Tabela 1. Rendimento das reações de redução de ZnO por diferentes fontes redutoras.	106
Tabela 2. Frações ponderadas relativas das fases presentes nos produtos da oxidação de nanofios de zinco metálico, calculadas a partir da análise de dados de DRX	114
Tabela 3. Frações ponderadas relativas das fases a partir da análise de DRX dos produtos sintetizados com entrada de ar a 900 °C (amostras E e F) e antes do patamar ser atingido, ou seja, a 700 °C (amostra G).	122
Tabela 4. Rendimentos das reações de redução de pós de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal em atmosfera oxidante.....	127
Tabela 5. Dados cristalográficos para ZnO e Zn metálico, considerando radiação K_{α} Co. ...	162
Tabela 6. Dados cristalográficos para ZnO e Zn metálico, considerando radiação K_{α} Cu. ...	164

Abreviações

μm	-	micrômetro (1×10^{-6} m)
1D	-	unidimensional
2D	-	bidimensional
3D	-	tridimensional
Å	-	angstrom
BHT	-	butylated hydroxytoluene
CDTN	-	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CENIBRA-	-	Celulose Nipo Brasileira
C_nH_{2n}	-	alcenos
C_nH_m	-	alcatrão
DRX	-	difração de raios X
DTA	-	differential thermal analysis (análise térmica diferencial)
DTG	-	derived thermogravimetry (termogravimetria derivada)
DTGS	-	deuterated triglycine sulfate
ECR	-	electron cyclotron resonance
EDS	-	energy dispersive spectrometry (espectrometria de energia dispersiva)
GLT	-	gas to liquid technology (tecnologia gás-líquido)
H/C	-	razão atômica hidrogênio/carbono
ICDD	-	International Centre for Diffraction Data
IV	-	infravermelho
LEC	-	Laboratório de Ensaio de Combustíveis
MET	-	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	-	microscopia eletrônica de varredura
nm	-	nanômetro (1×10^{-9} m)
O/C	-	razão atômica oxigênio/carbono
PE	-	polietileno
TCD	-	thermal conductivity detector (detector de condutividade térmica)
TCO	-	transparent conductive oxides (óxidos condutores transparentes)
TG	-	termogravimetria
TG/FTIR-	-	termogravimetria acoplada a FTIR (Fourier-transform infrared)
$T_{\text{máx}}$	-	temperatura máxima de degradação
TPR	-	temperature programmed reduction
UFMG	-	Universidade Federal de Minas Gerais

UFSCAR- Universidade Federal de São Carlos

UNESP- Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

Este trabalho é parte de um conjunto de estudos que vem sendo realizado pelo nosso grupo de pesquisas visando a desenvolver materiais avançados a partir do piche, que é o resíduo da destilação do alcatrão, o qual é recuperado na pirólise lenta de *Eucalyptus sp.* O alcatrão é uma mistura de compostos predominante fenólicos, capaz de ser gerado em quantidades expressivas pelas empresas brasileiras que trabalham com a produção do carvão vegetal e seu uso ao invés do coque mineral, na redução do óxido de ferro para produção de ferro gusa e aço. Trata-se de um esforço em desenvolver tecnologias limpas, baseada no aproveitamento integral de fontes de carbono renováveis e/ou resíduos industriais.

Este trabalho está em consonância com as tendências mundiais de produção de biocombustíveis de segunda geração, quando mostra a geração de bio-hidrogênio a partir de resíduos ligno-celulósicos. Está também de acordo com o conceito de biorefinaria, em que produtos diversos (combustíveis, fármacos, polímeros, materiais avançados) podem ser obtidos pelo processamento de biomassa. Nesta tese, procura-se mostrar e investigar a integração das complexas reações de pirólise com o processo de redução carbotérmica para geração de materiais micro e nanoestruturados, ou seja, mostra um processo integrado de conversão termoquímica de diversas biomassas com a nanotecnologia, duas áreas bastante estudadas no momento.

Deve-se lembrar que a nanociência e a nanotecnologia têm atraído considerável atenção nos últimos anos pela expectativa do impacto que os materiais nanoestruturados podem causar no desenvolvimento de dispositivos cada vez menores e com superior eficiência, potencializando as suas aplicações com economia de espaço e energia.

Os materiais em escala nanométrica apresentam exclusivas e/ou intensificadas propriedades físicas, eletrônicas, ópticas, catalíticas e magnéticas quando comparadas aos mesmos materiais em escala micro e macroscópica, e isto é devido à manifestação dos efeitos quânticos e ao aumento da contribuição relativa dos átomos presentes na superfície destes materiais [1].

O desenvolvimento da tecnologia em escala nanométrica está intimamente ligado ao domínio de métodos de síntese de materiais nanoestruturados com propriedades específicas em larga escala e de interesse comercial; ao refinamento das técnicas de nanocaracterização; à

incorporação dos nanomateriais em compósitos e à construção de materiais nanoeletrônicos e nanodispositivos.

Estudos têm mostrado que materiais à base de nanotubos de carbono podem apresentar uma resistência mecânica de 10 a 100 vezes maior que a do aço, além de apresentarem baixa densidade, sendo ideais para aplicações em indústrias aeroespaciais e automobilísticas [2]. Novos catalisadores, baseados em materiais nanoestruturados, têm sido desenvolvidos para serem utilizados em células de combustível e na geração de hidrogênio [3-6]. O desenvolvimento de transistores e memórias lógicas baseadas em nanotubos de carbono, nanofios de ouro, nanofios e nanofitas de materiais semicondutores têm sido uma alternativa futura para superar a estagnação dos chips de memória atuais [7-10]. Entretanto, alguns produtos em nanoescala já estão sendo comercializados, tais como dióxido de titânio, ouro, prata e cobre que adicionados aos plásticos, tintas e outros materiais, melhoram seu desempenho [1].

Diante do crescente número de publicações na área da nanotecnologia, torna-se evidente que o “*nano*” tende a dominar o mundo nas próximas décadas. Assim, países que não se tornarem competitivos em escala nanométrica estarão sujeitos a ficar submissos a quem a dominar.

Recentemente, o nosso grupo propôs uma nova rota de redução carbotérmica de pós de ZnO a Zn nanoestruturado, estudo que foi desenvolvido através da tese de doutorado da aluna Jacyra D. S. Araújo [11]. Nesta rota utilizou-se como fonte de carbono o piche vegetal ao invés das convencionais fontes de carbono, grafite e nanotubos de carbono, amplamente usados por pesquisadores do mundo inteiro. Nesta tese foram avaliados diferentes parâmetros de síntese buscando a otimização do processo e alguns resultados já são de domínio público. Além do ZnO, foram obtidos materiais contendo sódio, estanho, potássio e silício.

De um modo geral, esta nova rota carbotérmica consiste em promover a evaporação térmica de uma mistura de pó de ZnO e uma fonte de carbono, no interior de um tubo de quartzo inserido em um forno elétrico, em temperatura de aproximadamente 900 °C e em atmosfera inerte. Vapores e um resíduo carbonáceo são gerados, sendo este último formado a partir do processo de carbonização do precursor de carbono, o piche de alcatrão de *Eucalyptus sp.* A temperatura de 900 °C é mantida por uma hora, a qual irá promover a gaseificação do resíduo carbonáceo, originando mais gases redutores. Depois o tubo é resfriado até a temperatura ambiente. Durante o resfriamento do sistema, ocorre condensação de material ao longo do tubo de reação, permitindo assim, a formação do nanomaterial. A Fig. 1 mostra um esquema simplificado para esta nova rota carbotérmica.

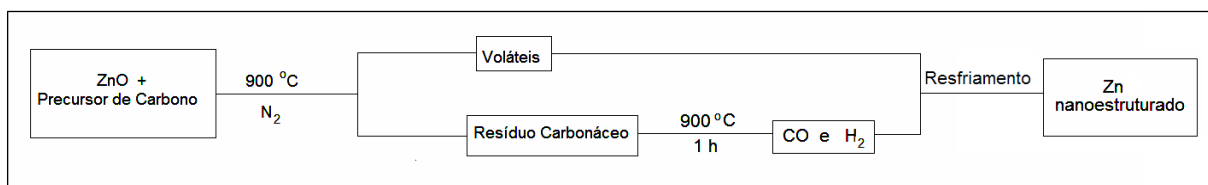
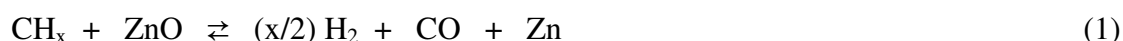


Figura 1. Esquema simplificado proposto para a nova rota da redução carbotérmica de pós de ZnO.

Acredita-se que a elevada reatividade do carbono (CH_x) gerado *in situ* tenha muita importância neste processo, o que permite sugerir a seguinte reação [12]:



Uma vez confirmada pelo trabalho de doutorado da aluna Jacyra Araújo a formação de nanomateriais em condições consideravelmente mais brandas que as descritas na literatura e utilizando o piche vegetal como fonte de carbono não convencional [11], a tese aqui desenvolvida propõe dar continuidade à investigação do uso de materiais não convencionais como fontes de carbono e como fontes redutoras de ZnO para a fabricação de Zn metálico nanoestruturado. Este trabalho visa proporcionar uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de redução direta do ZnO a Zn metálico nanoestruturado, além de apresentar resultados para a síntese de ZnO nanoestruturado, o qual é um produto de grande interesse industrial. Outro ponto importante nesta tese é a prospecção desta nova rota carbotérmica para metais como Cd e Sn. Deve ser esclarecido que a reação de redução de estanho apresentada neste trabalho é diferente do estudo realizado por Jacyra Araújo em sua tese, a qual utilizou estanho no estado de oxidação +4 (SnO_2), enquanto neste trabalho foi utilizado estanho com nox +2 (SnCl_2).

1.2 Objetivos do trabalho

Este trabalho tem como objetivo geral estudar os efeitos de diferentes fontes de carbono não convencionais para obtenção de nanoestruturas de Zn e/ou ZnO a partir do processo de redução carbotérmica direta de pós de ZnO pelos voláteis gerados durante a degradação térmica dos precursores de carbono, objetivando um estudo comparativo com o piche vegetal, o qual mostrou ser uma fonte redutora bastante eficaz em estudo anterior

desenvolvido por nosso grupo [11]. Além disso, objetiva-se prospectar a eficácia do piche vegetal para a obtenção de nanoestruturas contendo outros metais, tais como: Cd e Sn.

Os objetivos específicos deste trabalho podem ser enumerados pela seguinte ordem de prioridade:

1. Avaliar, comparativamente, o uso de diferentes fontes de carbono e sua eficácia como agentes redutores, seja pelos voláteis gerados em sua degradação térmica e/ou pelo carbono residual, ambos produzidos *in situ*. Para tal foram testados os seguintes resíduos industriais: piche vegetal, piche de petróleo, licor negro e glicerina; as biomassas: celulose e carvão vegetal; e o polietileno;
2. Propor mecanismos de reação para processos de redução carbotérmica de ZnO a Zn metálico nanoestruturado através das análises dos voláteis gerados e fundamentando-se na literatura pré-existente;
3. Obter ZnO ao invés de Zn nanoestruturado, modificando os parâmetros de síntese;
4. Prospectar a nova rota carbotérmica para a obtenção de outros materiais nanoestruturados a partir de CdO e SnCl₂.

1.3 Relevância do trabalho

Este trabalho apresenta um significativo conjunto de resultados inéditos que propõem uma nova rota carbotérmica de redução de compostos metálicos a partir de fontes de carbono não convencionais (celulose, licor negro, piche de petróleo, carvão vegetal, glicerina e polietileno) ao invés das usuais fontes de carbono: grafite, carbono ativado e nanotubos de carbono, que são consideravelmente mais estáveis e de alto custo. As reações de redução ocorrem sem a adição de catalisadores, sob condições normais de pressão e em temperatura relativamente baixa (900 °C), se comparada aos processos carbotérmicos convencionais (acima de 1000 °C). Trata-se de um processo de redução direta, que envolve o aproveitamento de insumos pouco nobres para obtenção de materiais nano e micro estruturados de elevado valor agregado, além de explicitar a possibilidade de geração de bio-hidrogênio.

Portanto, envolve tecnologia verde, com apelo ambiental importante, cujo desenvolvimento englobou o conhecimento de técnicas modernas e/ou acopladas de análise (TG/DTG/DTA, TG/FTIR, TPR, MEV/EDS, DRX, MET, FTIR, etc.). Em consequência desta diversidade de saberes envolvidos como química da madeira, pirólise de biomassa, reforma catalítica, redução carbotérmica e nanotecnologia, faz-se necessário apresentar alguns conceitos básicos que permitirão ao leitor um acompanhamento adequado dos resultados gerados nesta tese. Estes conceitos serão apresentados a partir da seção 1.5, no Capítulo 1 desta tese.

1.4 Estruturação da tese

Esta tese é constituída por 6 capítulos e 4 anexos, assim divididos:

- Capítulo 1: apresenta uma visão geral do trabalho, buscando fundamentar os motivos pelos quais esta tese foi desenvolvida. Depois são apresentados os objetivos e relevâncias do trabalho, além de conceitos básicos e fundamentos importantes para a compreensão de temas abordados e discussões dos resultados.

- Capítulo 2: apresenta a parte experimental desenvolvida, indicando materiais, métodos, técnicas e equipamentos de análises (marca, modelo e parâmetros usados).

- Capítulo 3: apresenta os resultados obtidos durante o doutorado e a discussão destes. Este capítulo foi subdividido em 3 partes:

Parte 3.1: apresenta a redução do ZnO utilizando diferentes precursores de carbono como piche vegetal, piche de petróleo, celulose, licor negro, carvão vegetal, carvão + piche vegetais e polietileno; com caracterização dos produtos obtidos.

Parte 3.2: apresenta os rendimentos das reações de redução carbotérmica do ZnO pelos precursores citados na Parte 3.1 e a caracterização dos resíduos gerados após estas reações carbotérmicas.

Parte 3.3: apresenta diferentes rotas de oxidação do zinco metálico para obtenção de ZnO nanoestruturados, de grande interesse tecnológico.

Parte 3.4: mostra uma prospecção do processo desenvolvido utilizando o piche vegetal e outros precursores metálicos (CdO e SnCl₂).

- Capítulo 4: apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

- Capítulo 5: apresenta a bibliografia utilizada nesta tese.

- Capítulo 6: apresenta um material complementar com dados cristalográficos para os padrões das estruturas sintetizadas neste trabalho e é constituído por 4 anexos.

1.5 Revisão da literatura

A seguir serão apresentados alguns importantes conceitos utilizados na área de nanotecnologia e em processos de conversões termoquímicas e, também, exemplos de materiais nanoestruturados semicondutores. Estes conceitos serão de valia para a compreensão desta tese.

1.5.1 Nanociência e nanotecnologia

A “Nanociência” se refere ao estudo do fenômeno e da manipulação de sistemas físicos, que produzam informações perceptíveis em uma escala nanométrica (10^{-9} m = 1 nm) [1], cujas propriedades diferem das observadas em maior escala. Assim, o termo “nanociência” está associado à aquisição e produção de conhecimentos que auxiliem na compreensão, obtenção e manipulação de materiais em escala nanométrica, colaborando para a investigação das propriedades, interações e processamento de um número mensurável de átomos.

O termo “Nanotecnologia” foi usado pela primeira vez pelo engenheiro japonês Norio Taniguchi, em 1974, para designar uma nova tecnologia que ultrapassava o controle de materiais e da engenharia em microescala. Entretanto, Eric Drexler foi quem popularizou o significado deste termo, definindo-o como metodologia de processamento, ou seja,

organização molecular, que envolve a manipulação átomo a átomo [13]. De forma mais ampla, “Nanotecnologia” é a ciência e a tecnologia utilizadas para controlar os materiais em nível atômico, molecular e macromolecular com o propósito de criar materiais, dispositivos e sistemas que possam apresentar novas propriedades e aplicações [14,15].

1.5.2 Materiais nanoestruturados

Os materiais nanoestruturados, ou nanomateriais, por definição são materiais que apresentam pelo menos, uma de suas dimensões em tamanho nanométrico, ou seja, em escala $1/1.000.000.000$, ou um bilionésimo do metro. Nesta escala de tamanho, os materiais apresentam novas propriedades físicas, químicas e biológicas, antes não observadas quando em tamanho micro ou macroscópico [1]. A alteração das propriedades em materiais nanoestruturados deve-se conjuntamente à manifestação dos efeitos quânticos e à diminuição do tamanho. Quando os materiais atingem dimensões nano ocorre um confinamento de elétrons em seu interior, tornando suas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas mais acentuadas [16]. Por outro lado, é devido ao aumento da razão entre a área e o volume do nanomaterial que os efeitos de superfície se tornam mais evidentes, conferindo-lhes características específicas para determinadas aplicações. Como exemplos deste efeito podem ser citados as nanopartículas esféricas de sílica presentes em um material, que apesar de serem incolores, ao assumirem arranjos cristalinos bem empacotados podem difratar a luz visível, tornando-se um material colorido [1].

Os materiais nanoestruturados podem ser feitos de metais, cerâmicas, polímeros, materiais orgânicos e compósitos destes. Eles incluem, principalmente, nanopartículas, nanoclusters, nanofios, nanofibras, nanotubos e nanocompósitos. As nanopartículas são definidas como partículas únicas com diâmetro menor que 100 nm. Os nanofios apresentam seção transversal menor que 100 nm e o comprimento é da ordem de dezenas de nanômetro e centenas de micrômetros. Os nanoclusters são aglomerados de partículas e podem apresentar diâmetro maior que 100 nm. As nanofibras (cilindros sólidos) e nanotubos (ocos) apresentam duas dimensões, onde o diâmetro é menor que 100 nm e a dimensão axial relativamente maior [17].

Os nanomateriais apresentam propriedades muito interessantes, tais como: aumento na condutividade elétrica em cerâmicas e magnética em nanocompósitos; aumento na resistividade dos metais; aumento na dureza e resistência mecânica de metais e ligas e

também uma melhora na ductilidade e tenacidade destes; alta atividade catalítica e um aumento na eficiência luminescente de semicondutores. Diante disto, os nanomateriais têm mostrado-se muito atrativos para diversas áreas de aplicação incluindo: catálise, semicondutores, cosméticos, microeletrônicos e dispositivos de liberação de drogas [17].

1.5.3 Tecnologias “bottom-up” e “top-down”

Os materiais em escala nanométrica podem ser preparados a partir de duas técnicas conhecidas por “bottom-up” ou “top-down”.

A tecnologia “bottom-up” (de baixo para cima) permite que os materiais sejam construídos a partir da deposição lenta e controlada de átomos ou moléculas sobre uma superfície polida e regular. Na tecnologia “top-down” (de cima para baixo) os materiais são produzidos por meio da ruptura de uma porção maior do material em nanopartículas, fazendo o uso de técnicas de litografia, as quais correspondem a uma série de etapas de corrosão química seletiva e extremamente precisa [18]. A Fig. 2 mostra um esquema ilustrativo destas tecnologias.

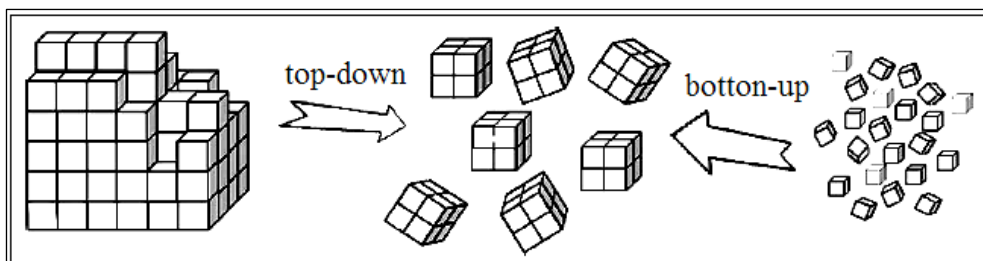


Figura 2. Tecnologias “top-down” e “bottom-up” [18].

O processo “bottom-up” se apresenta como uma técnica bastante versátil, onde os átomos podem auto-agruparem-se e auto-organizarem-se formando estruturas nanométricas com tamanhos e características bem definidas. Porém, a utilização da técnica “bottom-up” requer o desenvolvimento de métodos de síntese que permitam a construção de materiais com composição química, estrutura, tamanho e morfologia precisamente controladas e ajustadas, de modo que as propriedades físicas dos nanomateriais sejam pré-estabelecidas. Já a aplicação da tecnologia “top-down” se mostra consideravelmente limitada, uma vez que a produção das nanoestruturas não se aproxima da perfeição atômica e, geralmente, é observada a

incorporação de materiais com diferentes propriedades químicas e funcionalidades, além de ser uma técnica de elevado custo [19].

1.5.4 Métodos de síntese para produção de materiais nanoestruturados

Numerosos métodos de síntese têm sido usados para a produção de nanomateriais através das tecnologias “bottom-up” e “top-down”, entretanto, podem ser destacados cinco métodos:

1. Evaporação térmica [20,21]: abrange os métodos de deposição física e química de vapor. De um modo geral, o processo de *deposição física de vapor* (physical vapour deposition) consiste em colocar o material de partida no centro de um tubo inserido em um forno elétrico, e aquecê-lo sob uma taxa de aquecimento específica. Um gás inerte (argônio ou nitrogênio) é utilizado como gás de arraste durante o processo. Durante a reação, a temperatura e a pressão são mantidas por um período de tempo consideravelmente suficiente para vaporizar o material de partida e conseguir uma quantidade razoável de deposição. O vapor gerado é carregado pelo gás de arraste e conduzido a regiões de temperaturas mais baixas, onde o vapor, gradualmente, se torna supersaturado e condensa. Ao atingir um substrato, ocorrerá nucleação e crescimento das nanoestruturas. Por outro lado, o processo de *deposição química de vapor* (chemical vapour deposition) diferencia-se do processo de deposição física pela substituição do gás de arraste inerte por gases reativos (por exemplo, oxigênio). Catalisadores metálicos (ouro, cobre, estanho, silício, etc.) também podem ser usados para orientar e alinhar o crescimento das nanopartículas em ambos os métodos.

2. Síntese sol-gel [22]: corresponde a uma rota de síntese de materiais onde, num determinado momento, ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. O sol é constituído de uma suspensão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 1000 nm) em um líquido e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas colodais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios. Assim, este método usa meios químicos para produzir compostos intimamente misturados que são hidrolisados dentro de géis. Os géis podem ser depositados sobre qualquer superfície formando uma espessura controlada e, após aquecimento, estes se decompõem levando a formação de uma

fina camada do revestimento desejado. Esta técnica é bem apropriada para revestir grandes áreas de superfícies que apresentam compostos em escala nanométrica muito bem definida.

3. Eletroquímico [23]: A produção de nanomateriais pelo processo eletroquímico é muito vantajosa, pois etapas como a formação e o crescimento do núcleo, e a formação do nanocristal, podem ser controladas por parâmetros físicos (como por exemplo: densidade da corrente e corrente característica) e químicos (refinadores de grãos e formas complexas). Assim, a adequação de tais parâmetros permite controlar o tamanho dos cristalitos. No caso de uma carga constante por ciclo o tamanho do cristalito pode ser diminuído pelo aumento da densidade da corrente. O uso de aditivos orgânicos, como refinadores de grãos, permite controlar o processo de cristalização durante o t_{on} -time porque as moléculas são adsorvidas na superfície do eletrodo em um caminho reversível e que impede a difusão superficial dos átomos. Caso sejam desejados pequenos tamanhos de cristalitos, a deposição deverá ocorrer em temperatura ambiente ou abaixo desta. Entretanto, a composição do banho, o valor do pH, as condições hidrodinâmicas e o uso de formas especiais de correntes também devem ser consideradas.

Os procedimentos eletroquímicos mais usados para a produção de nanomateriais são:

1. Preparação de metais e ligas nanoestruturados por eletrodeposição pulsada (PED - pulsed electrodeposition) [24];
2. Deposição de pós de óxidos “nano” por deposição eletroquímica sob condições oxidantes (EDOC - electrochemical deposition under oxidizing conditions) [25];
3. Preparação *in situ* de catalisadores de Pt e PtRu em membrana de célula a combustível [26, 27].

De um modo geral, a eletrodeposição corresponde à deposição eletrolítica de um filme fino de metal sobre um objeto (por exemplo, eletrodos a base de carbono) e o eletrólito é uma solução aquosa de um sal do metal a ser depositado [28].

Os métodos eletroquímicos produzem depósitos com alta pureza, além de serem processos versáteis e baratos, fazendo com que sejam promissores para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas melhoradas.

4. Descarga de arco [29]: Este método baseia-se em uma descarga por arco elétrico, gerado entre dois eletrodos cilíndricos de grafite de 6-12 mm de diâmetro, os quais são colocados, horizontalmente ou verticalmente, em uma câmara resfriada com água. Esta câmara

geralmente contém um gás inerte e está submetida a uma pressão menor que a pressão atmosférica. Os dois eletrodos de grafite (catodo e anodo) são mantidos a uma distância suficientemente pequena um do outro (menor que 1 mm), para que a corrente passe quando o arco for aberto e desta maneira, seja gerado um plasma entre eles. A temperatura na região do plasma é em torno de 3000-4000 °C. Então, a altas temperaturas o grafite é sublimado do eletrodo positivo (anodo) e depositado no catodo ou nas paredes da câmara na forma de fuligem [30].

Diferentes nanoestruturas de carbono, tais como: fulerenos, microtubos de carbono e nanotubos de carbono de parede simples e parede múltipla, podem ser produzidas por meio de plasma gerado por arco elétrico, não somente a partir de eletrodos de grafite, mas como também de carvão mineral, conforme descrito na literatura [31, 32].

O método de descarga por arco apresenta várias limitações para sua aplicação comercial. Uma delas refere-se à limitação do aumento da escala do sistema devido à energia requerida, ao tamanho do anodo e a dissipação do calor gerado. Além disso, este processo opera em domínios altamente energéticos onde o controle preciso é difícil de ser obtido e mantido. Para finalizar, o produto obtido apresenta várias impurezas, sendo necessário, portanto, processos adicionais de purificação. Entretanto, este método permite a produção de nanotubos de carbono com excelente qualidade estrutural [30].

5. Síntese mecânica [33]: internacionalmente conhecido como “*Mechanical Alloying*”, é um método de processamento de pós envolvendo repetidas soldas a frio, fraturas e re-soldas das partículas de pó em um moinho de alta energia. Este método visa a obtenção de uma grande quantidade de nanomateriais, em um curto espaço de tempo; mas o produto obtido pode ser contaminado com impurezas desprendidas do equipamento de moagem. As grandes vantagens da síntese mecânica implicam em seu baixo custo e na possibilidade de obtenção de novas ligas. Vale ressaltar que esta é uma técnica de processamento na qual a matéria permanece no estado sólido durante todo o processo.

Os quatro primeiros métodos se baseiam na síntese de nanomateriais no estado fora-do-equilíbrio via “energização e resfriamento”. A energização envolve a promoção do material a um estado fora-do-equilíbrio (metaestável) através da ação de forças externas, como por exemplo, calor (fusão e evaporação), irradiação, aplicação de pressão, armazenamento de energia mecânica por deformações plásticas, etc. A energização também pode envolver uma possível mudança de estados: do sólido para o líquido ou gasoso. O

material energizado é então resfriado (retido) em um estado configuracional especial, o qual pode ser utilizado como precursor na produção de uma constituição química e microestrutural desejada, através de subseqüentes processos de energização e resfriamento [34]. Durante o resfriamento, ocorrem processos de nucleação e crescimento, respectivamente, das fases cristalinas que estão envolvidas na formação do nanomaterial. Para que a cristalização do nanomaterial seja efetiva a taxa de nucleação deve ser alta e, em contrapartida, o processo de crescimento deve ser lento. Embora a teoria de nucleação e crescimento possa ser usada para a interpretação de alguns resultados experimentais nos processos de nanocristalização, existem ainda algumas evidências de que esta teoria não é suficientemente satisfatória [35]. Tem sido comprovado que materiais processados desta maneira apresentam suas características físicas melhoradas em comparação com os materiais obtidos por processos convencionais.

Algumas estratégias podem ser usadas para orientar o crescimento dos nanomateriais, como por exemplo: o uso de estruturas cristalográficas anisotrópicas de um sólido; a introdução de uma interface sólido-líquido; o uso de templates para direcionar a formação dos nanomateriais; o controle da supersaturação com o intuito de modificar o crescimento habitual de um grão e a utilização de agentes tamponantes para controlar, cineticamente, a taxa de crescimento de várias facetas do grão e a auto-organização de nanoestruturas de dimensão-zero (0D) [36].

1.5.5 Materiais nanoestruturados em forma de fios: nanofios

Nanoestruturas metálicas uni-dimensionais incluindo fios, hastes, fitas e tubos têm atraído rapidamente muito interesse devido às suas fascinantes propriedades e aplicações exclusivas. No presente momento serão abordados alguns aspectos dos materiais nanoestruturados em forma de fios, reconhecidos por nanofios.

Os nanofios têm emergido como importantes blocos de construção para a fabricação de interconectores e componentes ativos em dispositivos eletrônicos, magnéticos e fotônicos em escala nanométrica. Porém, existem numerosos desafios associados à síntese de nanoestruturas 1D com tamanho bem controlado, pureza de fase, cristalinidade e composição química. A chave para a fabricação precisa de nanoestruturas específicas está no entendimento e controle dos processos de nucleação e crescimento em nanoescala [37].

A característica exclusiva apresentada pelos nanofios, comparado aos outros sistemas de baixa dimensionalidade, é o aparecimento significativo de diferentes propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, isto devido ao pronunciado efeito quântico presente no limite de pequenos diâmetros [37].

Os nanofios são nanoestruturas uni-dimensionais (1D) e podem ser formados a partir do rápido crescimento de unidades de blocos de construção ao longo de uma direção. A seção transversal dos nanofios é uniforme e muito menor que o comprimento, considerando que são da ordem de dezenas de nanômetros e centenas de micrômetros, respectivamente. Os nanofios podem apresentar seção transversal tipicamente cilíndrica, hexagonal, quadrática ou triangular. A estrutura dos nanofios pode ser construída axial ou radialmente, interagindo com materiais de diferentes composições químicas e estruturas cristalinas, exibindo, assim, multifuncionalidades e propriedades integradas em escala nanométrica [19].

O mecanismo de crescimento de nanofios controlado e integrado parte do princípio que nanoestruturas podem ser obtidas sob medida a partir do controle do tamanho, da dimensionalidade, das interfaces e de superestruturas 2D e 3D [19]. Muitas propriedades físicas e termodinâmicas são dependentes do diâmetro e da orientação de crescimento dos nanofios.

Os nanofios metálicos apresentam potencial aplicação na construção de componentes de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, devido às suas superiores propriedades ópticas e elétricas. O óxido de zinco tem sido um dos materiais mais estudados, pois se apresenta como um dos óxidos metálicos mais promissores nas áreas de pesquisa envolvendo nanotecnologia. Dependendo do método de fabricação adotado e do substrato selecionado, os nanofios podem auto-organizar-se durante seu crescimento dentro de nanoestruturas na forma de nanopentes, nanohastes, nanovaretas e nanofolhas [38]. Esta grande diversidade de nanoestruturas de ZnO implica em materiais com diferentes funcionalidades e com aplicações em diversas áreas tecnológicas.

1.5.6 Óxidos metálicos semicondutores nanoestruturados: ZnO, CdO e SnO₂

Óxidos condutores transparentes (Transparent Conducting Oxides -TCOs), tais como óxido de índio, óxido de zinco, óxido de cádmio e óxido de estanho têm sido amplamente estudados devido à utilização destes em dispositivos optoeletrônicos. Entre os óxidos citados, abordaremos o ZnO, CdO e o SnO₂, pois estes serão explorados nesta tese.

1.5.6.1 Óxido de zinco nanoestruturado

O óxido de zinco nanoestruturado, um dos principais objetivos desta tese, tem destacado-se dos demais óxidos metálicos por apresentar alguns aspectos bastante peculiares, tais como [39-41]:

1. trata-se de um semicondutor que apresenta uma ampla *band-gap* de 3,37 eV à temperatura ambiente e uma elevada energia de excitação de 60 meV, suficientemente alta e apropriada para aplicações eletrônicas, optoeletrônicas e ópticas, uma vez que exhibe emissão próxima da região ultra-violeta e apresenta condutividade transparente;
2. é o único material que tem propriedades de semicondutividade, piezoeletricidade e piroeletricidade e é um semicondutor ideal para a fabricação de dispositivos de acoplamento eletromecânico;
3. trata-se de um material bioseguro e possivelmente biocompatível, logo tem aplicações biomédicas;
4. as nanoestruturas de ZnO, tais como pontos (dots), fios e fitas podem ser facilmente formadas usando um caminho químico à baixa temperatura (70 °C) ou métodos físicos a alta temperatura (500-1000 °C) sobre uma ampla variedade de substratos.

O óxido de zinco é um semicondutor intrínseco do tipo-n, é encontrado naturalmente no mineral chamado zincita e está na classe dos óxidos condutores transparentes (TCO), sendo altamente transparente à luz visível e eletricamente condutor. É um pó fino, amorfo, de coloração branca e com densidade igual a 5,6 g/cm³. O ZnO tem uma estrutura *wurtzita* com uma célula unitária hexagonal, possui grupo espacial $P6_3mc$ e seus parâmetros de rede são $a = 0,3296\text{nm}$ e $c = 0,5206\text{ nm}$ [42, 43].

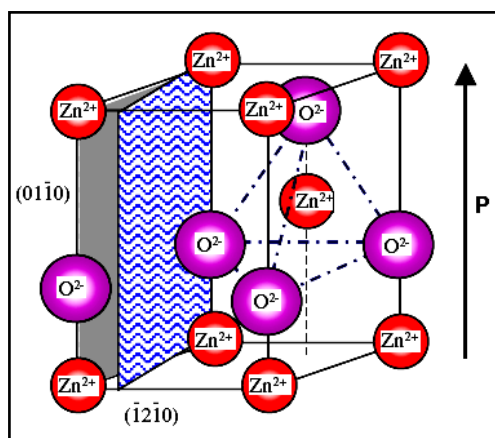


Figura 3. Coordenação tetraédrica do Zn-O na estrutura wurtzita [44].

O ZnO com estrutura *wurtzita* apresenta duas importantes características estruturais: a inexistência de um centro de simetria e a presença de superfícies polares. A Fig. 3 mostra que a estrutura do ZnO é dominada por ligações iônicas e pode ser descrita como um número de planos compostos por íons de Zn^{+2} e O^{-2} , coordenados tetraedricamente, dispostos alternadamente camada por camada ao longo do eixo c , com superfícies terminais iguais a $+(0001)$ para Zn^{+2} e $-(000\bar{1})$ para O^{-2} [45, 46].

Os íons Zn^{+2} e O^{-2} geram superfícies polares de Zn-(0001) carregadas positivamente e de O-(000 $\bar{1}$) carregadas negativamente, resultando em um momento polar normal e polarização espontânea ao longo do eixo c , bem como uma divergência na energia superficial [46].

As superfícies polares do ZnO são muito estáveis, não exibem reconstrução e tem sido usadas para induzir a formação de novas nanoestruturas, tais como: as nanohélices [47] e os nanoanéis [48].

1.5.6.1.1 Morfologias do óxido de zinco nanoestruturado

Diferentes tipos de nanoestruturas de óxido de zinco têm sido obtidas nos últimos anos, destacando-se os fios, fitas, varetas, anéis, pentes, folhas, entre outros. Esta gama de possibilidades morfológicas deve-se ao controle e ajuste de parâmetros de síntese, tais como: temperatura de deposição, pressão atmosférica, taxa do fluxo de gás de arraste, uso de catalisadores/substratos, adição de agentes dopantes e a natureza dos materiais de partida.

Adicionalmente, a presença de três tipos de direções de crescimentos rápidos no ZnO e suas superfícies polares $\pm(0001)$ contribuem diretamente para a fabricação desta variedade de nanoestruturas.

Nanofios de ZnO ordenados de forma bem alinhada (Fig. 4) foram obtidos por Jr. He e colaboradores [49] a partir de uma mistura de pós de ZnO e grafite aquecida a 1100°C. A deposição dos nanofios de ZnO ocorreu em um substrato de alumina recoberto por um filme de ouro, o qual serviu como catalisador para o crescimento dos nanofios.

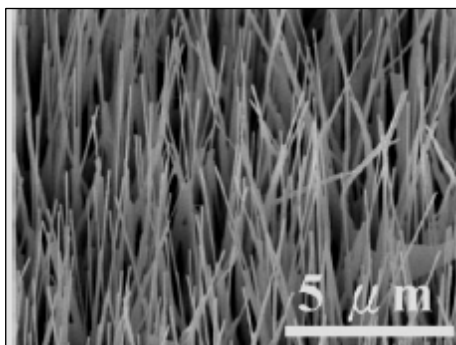


Figura 4. Micrografia obtida por MEV de nanofios de ZnO ordenados de forma bem alinhada [49].

Wen e colaboradores [50] investigaram o crescimento ordenado de nanofitas de ZnO utilizando diferentes substratos de zinco. Lâminas de zinco favoreceram o crescimento ordenando de nanofitas de ZnO (Fig.5A), enquanto micropartículas de zinco dispostas como um filme sobre bolinhas de silício produziram nanofitas de ZnO crescidas radialmente a partir de um eixo central (Fig. 5B). Neste processo, as micropartículas de zinco foram efetivamente convertidas em microesferas de nanofitas de ZnO.

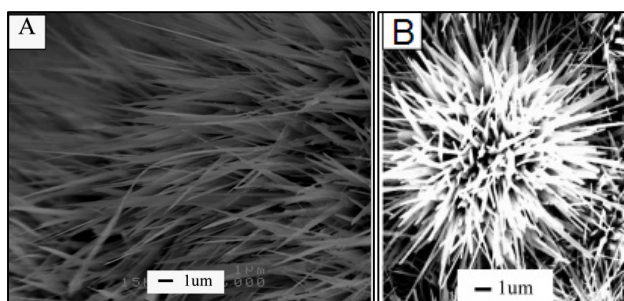


Figura 5. Micrografias obtidas por MEV de (A) nanofitas de ZnO crescidas ordenadamente e (B) esferas de nanofitas de ZnO crescidas a partir de micropartículas de zinco [50].

Nanocírculos e nanoarcos de ZnO foram sintetizados por Wang e Hughes [51] via evaporação térmica de pós de ZnO. Eles observaram que a formação de nanocírculos (Fig. 6A) era devido à capacidade das nanofitas individuais de curvarem-se em torno de si mesmas para formar um anel, apresentando um raio muito maior que sua respectiva espessura e a largura. Já os nanoarcos (Fig. 6B) formaram-se a partir de contínuos e uniformes dobramentos de nanofitas individuais dentro de um semicírculo.

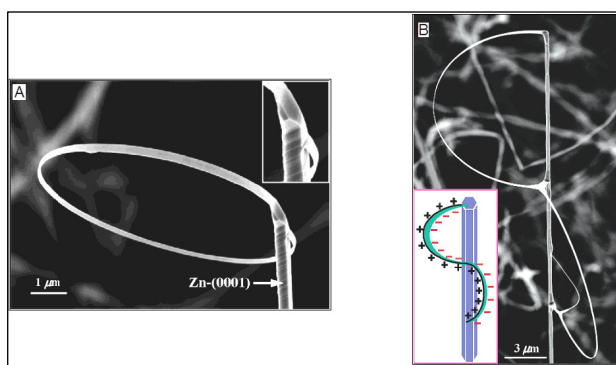


Figura 6. Micrografias obtidas por MEV para (A) nanocírculos e (B) nanoarcos de ZnO feitos a partir de uma superfície polar dominante de cristais únicos de nanofitas de ZnO. A geometria e a distribuição de cargas ao longo das superfícies polares são mostrada na Fig. 6B [51].

A alta flexibilidade e a dureza das nanofitas está relacionada à sua pequena espessura (5 a 20 nm) e a alta razão-aspecto de 4:1, a qual corresponde à razão entre o comprimento e o diâmetro das fitas. Considerando a existência de superfícies polares induzidas nas nanofitas, estas podem formar, por exemplo, nanoespirais, nanomolas e nanohélices de ZnO (Fig. 7). Este efeito ocorre quando superfícies carregadas não são compensadas durante o crescimento, levando à polarização espontânea e induzindo energia eletrostática, devido ao momento dipolo. Por sua vez, o movimento de rotação a partir de um anel irá minimizar ou neutralizar totalmente o momento de dipolo, reduzindo, assim, a energia eletrostática. Por outro lado, a curvatura das nanofitas produz energia elástica. Assim, a estabilidade das formas das nanofitas é determinada por uma minimização da energia total a partir de polarização e elasticidade espontâneas [52].

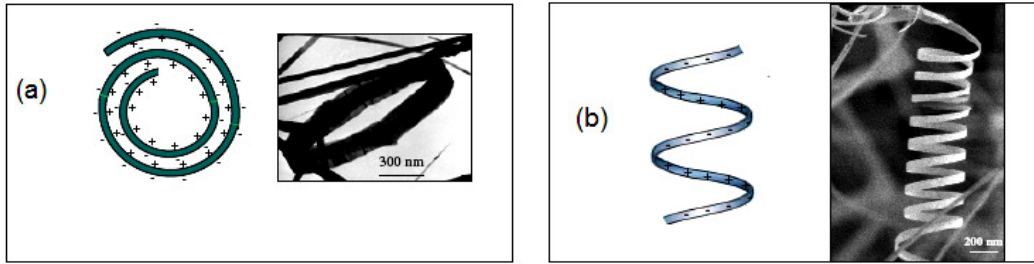


Figura 7. Nanoestruturas de ZnO formadas a partir de superfícies polares induzidas: (a) nanoespirais e (b) nanomolas [52].

Portanto, Wang e colaboradores [53] propuseram uma nanoestrutura em forma de hélice para o ZnO com origem em nanofios (e não nanofitas), conforme a Fig. 8. Estas nanohélices de ZnO apresentaram único cristal sem deformação; energia eletrostática dominando completamente o processo de formação das nanofitas, sendo possível a fabricação de nanohélices com diâmetros muito menores que dos nanocírculos e nanomolas, até então produzidos e, estas apresentaram forma geométrica e tamanhos consideravelmente mais uniformes.

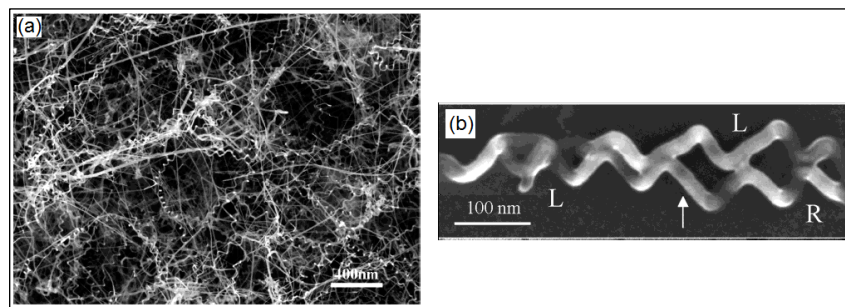


Figura 8. Micrografias obtidas por MEV para (a) densa região de nanohélices de ZnO e (b) duas nanohélices aderidas possivelmente por atração eletrostática [53].

Sun e colaboradores [54] obtiveram nanoestruturadas de ZnO em forma de fios, agulhas e flores, separadamente, conforme mostrado na Fig. 9. Cada tipo de nanoestrutura foi depositado em diferentes substratos de silício, os quais foram colocados em três pontos distintos no interior do tubo de reação. Eles concluíram que o favorecimento de uma morfologia em detrimento a outra está diretamente relacionada à temperatura de deposição do material.

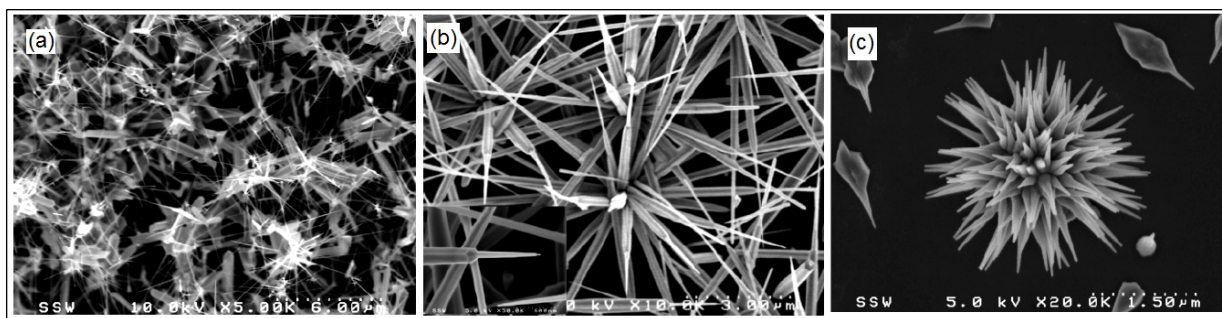


Figura 9. Micrografias obtidas por MEV de (a) nanofios desordenados, (b) nanoagulhas e (c) nanoflores de ZnO, obtidos em diferentes pontos no interior do tubo de reação [54].

Wang e colaboradores [55] fabricaram nanobastões de ZnO utilizando substrato de alumina com o uso de catalisador (ouro), sobre o qual cresceram de forma ordenada e alinhada. A Fig. 10a mostra que a maioria dos nanobastões cresceu perpendicularmente ao substrato, porém uma quantidade relativamente pequena cresceu em sentido paralelo ao substrato (Fig. 10b).

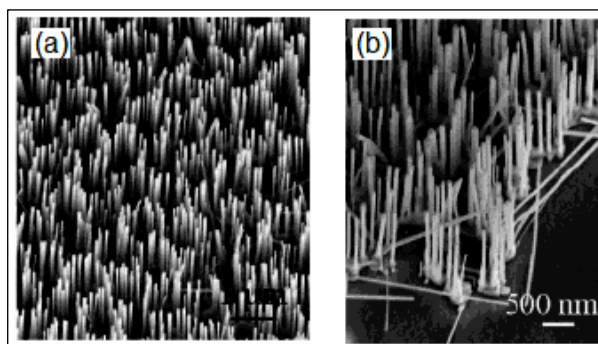


Figura 10. Micrografias obtidas por MEV para (a, b) nanobastões de ZnO alinhados [55].

Considerando a grande diversidade, é inadequado mostrar aqui todas as morfologias de nanoestruturas de ZnO obtidas até os dias de hoje, uma vez que tais nanoarquiteturas dependem diretamente da variação de inúmeros parâmetros de síntese, conforme dito anteriormente. Assim, a Figura 11 mostra uma coleção de novas nanoestruturas de ZnO, incluindo: nano-pepinos-do-mar constituídos por nanocones de ZnO [56], nanopontes [57], nanoprismas [58], nanopregos [59], nanopentes [58] e nanodiscos [60], as quais foram crescidas através de diferentes mecanismos e processos.

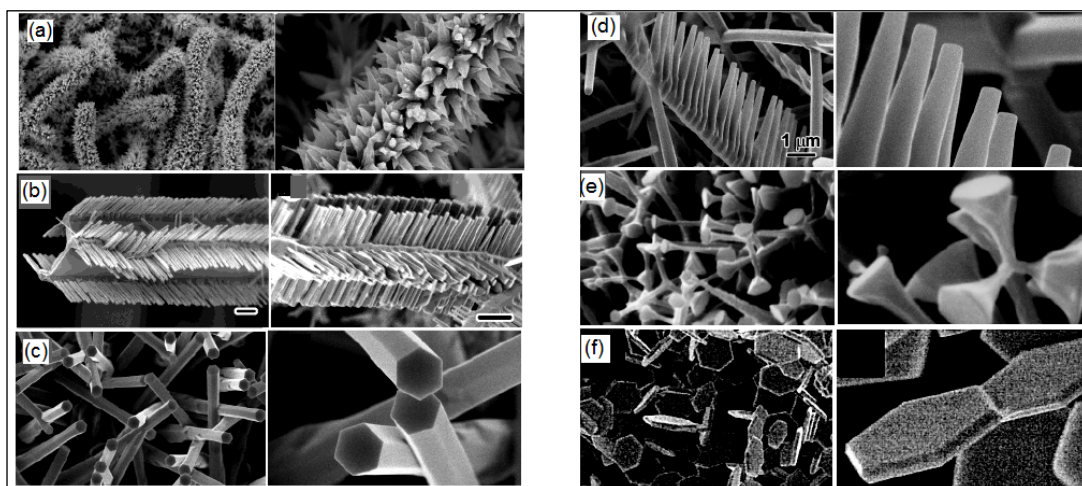


Figura 11. Coletânea de diferentes morfologias de nanoestruturas de ZnO: (a) nano-epinodo-mar [56], (b) nanopontes [57], (c) nanoprismas [58], (d) nanopentes [58], (e) nanopregos [59] e (f) nanodiscos [60].

Nos últimos anos, inúmeros métodos têm sido desenvolvidos para sintetizar ZnO nanoestruturado. Porém, processos que envolvem reação de redução carbotérmica de pós de ZnO por carbono tem destacado-se como um promissor método de síntese.

1.5.6.2 CdO nanoestruturado

O óxido de cádmio (CdO) é um importante semiconductor do tipo-n com uma band gap direta de 2,5 eV e uma band gap indireta de 1,98 eV e, conseqüentemente, apresenta alta condutividade, alta transmissão e baixa band gap, o que o torna um promissor material para aplicações no campo dos dispositivos optoeletrônicos, tais como: células solares, fototransistores, eletrodos transparentes, display de cristal líquido e sensores de gás, além de catalisadores [61]. Entretanto, estas aplicações são baseadas no controle do tamanho da partícula, na porosidade e na área superficial específica do CdO sintetizado. Assim, a produção de nanofios de óxidos metálicos de diâmetro uniforme, além de aumentar a área superficial, promove também uma superior condutividade elétrica quando comparado às outras morfologias [62].

Um grande número de nanoestruturas de CdO tem sido sintetizadas em diferentes morfologias, incluindo nanofios [63], nanofitas [64] e nanopartículas [65]. Os métodos utilizados para sintetizar as várias nanoestruturas incluem processos hidrotérmicos [66],

evaporação térmica [61], deposição de banho químico [67], métodos solvotérmicos [68] e processos envolvendo plasma [69]. O método de deposição de banho químico (Chemical Bath Deposition – CBD) é baseado na liberação gradual de íons metálicos a partir de uma solução supersaturada [67], porém é muito pouco utilizada em síntese de CdO. Entre estes métodos citados o processo de evaporação térmica é o mais eficaz para a produção de CdO nanoestruturado. Fan [70] sintetizou nanofios e nanotubos de CdO pelo método de evaporação de grãos de Cd puro, na ausência de catalisadores usando argônio e oxigênio como gás de arraste e sob temperatura controlada em duas etapas. Nanotubos de CdO foram fabricados por Lu e colaboradores [61] pelo método de evaporação térmica de pós de Cd a 500 °C, em presença de ar e sem o uso de catalisadores e templates, os quais foram formados após a sublimação do centro dos nanocabos de Cd/CdO. Um levantamento na literatura confirmou que não existem trabalhos relacionados à síntese de CdO usando o método de redução carbotérmica de pós de CdO.

1.5.6.3 SnO₂ nanoestruturado

Uma ampla variedade de óxidos exhibe sensibilidade a gases oxidantes e redutores, mas o SnO₂ foi um dos primeiros a ser considerado e ainda é o mais usado em sensores de gás.

O dióxido de estanho (SnO₂) é um semicondutor do tipo-n com uma band gap de 3,5 eV e uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo, que apresenta uma combinação de propriedades químicas, eletrônicas e ópticas que o torna vantajoso em várias aplicações [71]. Devido às suas propriedades físicas, tais como: transparência e semicondutividade, ele é um óxido de grande interesse para tecnologias de sensores de gás [72], revestimento condutivos transparentes para fornos e eletrodos [73], revestimentos opto-condutivo para células solares [74], catalisadores [75] e varistores [76] e recentemente tem ocorrido um aumento do uso de anodos de SnO₂ em baterias de lítio [77].

Nanopartículas de SnO₂ têm sido sintetizadas por meio de diferentes rotas, destacando-se: precipitação [78], hidrotérmica [79], sol-gel [80], hidrolítica [81], redução carbotérmica [82] e métodos usando precursores poliméricos [83].

Os precursores de estanho mais usados em sínteses são os cloretos de estanho (SnCl₂ ou SnCl₄), devido ao seu baixo custo e sua fácil manipulação. Entretanto, caso o íon cloro não seja totalmente removido do produto final, este poderá alterar as propriedades superficiais e elétricas do material, afetando a sensibilidade do sensor de gás e favorecendo a aglomeração de partículas. O problema com o cloro pode ser evitado usando-se compostos orgânicos de

estanho, tais como alcoóxidos. Entretanto, estes reagentes são muito caros, tornando sua implementação industrial impraticável [71].

O processo de redução carbotérmica tem sido muito usado para a fabricação de SnO₂ nanoestruturado, onde diferentes tipos de fontes de carbono são testados. Assim, Budak e colaboradores [84] sintetizaram nanofios de SnO₂ por redução carbotérmica de pós de SnO₂ por carbono ativado considerando uma variedade de fatores, tais como: temperatura de crescimento, a natureza do substrato e a distância entre o precursor e o substrato de TiO₂. Nanofios e nanofitas de SnO₂ foram fabricadas por Park e colaboradores [85] a partir da redução de SnO₂ por grafite, entre 800-950 °C, usando como gás de arraste argônio misturado a diferentes proporções de oxigênio. Por outro lado, Orlandi e colaboradores [86] sintetizaram nanofitas de óxido de estanho com diferentes estados de oxidação via redução carbotérmica de SnO₂ pelo negro de fumo, a 1260 °C.

1.5.7 Redução carbotérmica de ZnO

A redução carbotérmica é o processo no qual o óxido metálico reage com carbono, a altas temperaturas, gerando o metal correspondente ao óxido e trata-se de um processo secular muito usado nas indústrias metalúrgicas e siderúrgicas. Este método também tem sido muito utilizado na fabricação de óxido de zinco nanoestruturado, através da geração de zinco na fase vapor e sua posterior oxidação a ZnO, com crescimento de estruturas com dimensões nanométricas durante o resfriamento.

Apesar de inúmeras reações estarem envolvidas na redução carbotérmica do ZnO a Zn pelo carbono, este processo pode ser descrito pela redução do ZnO pelo carbono a temperaturas de 1000-1300 °C, como apresentado a seguir [87]:



Entretanto, esta reação é o resultado da soma de outras duas reações [87]:



A equação (3) representa uma reação de redução do ZnO pelo CO e a equação (4) corresponde a um processo de gaseificação do carbono pelo CO₂ e é conhecida como *Reação de Boudouard* [88]. A reação de redução do ZnO ocorre irreversivelmente através da quimiossorção do CO na rede do ZnO, seguida da liberação de Zn e CO₂ [89]. Já a reação entre o carbono e o CO₂ procede por meio de duas etapas cíclicas de oxi-redução, onde átomos de carbono com sítios ativos são oxidados pelo CO₂ originando complexos carbono-oxigênio e estes, por sua vez, se decompõem formando o CO [90, 91].

De acordo com Chen [92] o processo de redução carbotérmica do ZnO pelo carbono pode ser otimizado através do aumento da temperatura da reação, razão molar ZnO/carbono e densidade inicial do bulk ou ainda pela redução do tamanho das partículas reagentes ou da taxa do fluxo de nitrogênio.

No processo de redução carbotérmica de ZnO para a obtenção de materiais nanoestruturados inicialmente ocorre a redução do ZnO pela fonte de carbono a uma dada temperatura, seguida pela evaporação da forma reduzida e posterior condensação do produto gasoso em regiões do tubo de reação com temperatura relativamente mais baixa que o seu centro.

A fonte de carbono é um dos parâmetros de síntese que tem sido bastante explorado em reações de redução carbotérmica de ZnO nos últimos anos, uma vez que diferentes precursores de carbono ao serem submetidos ao aquecimento em altas temperaturas podem gerar atmosferas mais ou menos redutoras, sendo necessário, na maioria das vezes, a adição de agentes externos, como por exemplo, gás oxigênio, para favorecer uma oxidação mais efetiva do Zn na fase vapor para gerar o ZnO nanoestruturado [93, 94].

Um grande número de morfologias de ZnO nanoestruturados tem sido obtidas ao se modificar a fonte de carbono. Biswas e colaboradores [95] sintetizaram diferentes nanoestruturas de ZnO ao usarem o grafite e carvão ativado como fontes de carbono e concluíram que a estrutura interna do carvão ativado produz diferenças na reação carbotérmica do ZnO, sendo capaz de promover o crescimento de nanoestruturas a baixas temperaturas, enquanto o mesmo não foi observado para altas temperaturas; porém, nanobastões bem alinhados foram obtidos a altas temperaturas usando grafite. Tetrapóides não muito longos e bastões retos foram as formas de nanoestruturas de ZnO obtidas por Leung e colaboradores [96] ao usarem nanopartículas de ZnO misturadas com grafite e nanotubos de carbono. Já Lim e colaboradores [97] fabricaram nanopentes de ZnO pelo processo de redução carbotérmica do ZnO usando negro de fumo como fonte de carbono ao invés de grafite.

É interessante ressaltar que a atmosfera envolvida na reação de redução carbotérmica de pós de ZnO é determinante para a composição química das nanoestruturas a serem crescidas. Assim, uma atmosfera mais redutora favorece a formação de zinco metálico, enquanto em uma atmosfera oxidante a formação do ZnO é predominante devido a reoxidação de zinco. Diante disto, o zinco metálico nanoestruturado também é um importante material que pode ser especialmente produzido por processo de redução carbotérmica de pós de ZnO.

1.5.7.1 Zinco metálico nanoestruturado

O zinco metálico apresenta uma estrutura cristalina hexagonal com constantes de rede $a = 0,2665$ nm e $c = 0,4947$ nm e as facetas de baixa energia que constituem este metal são: {0110}, {2110} e {0001}. Os pontos de fusão e vaporização do zinco metálico são 419 °C e 907 °C, respectivamente [98].

Devido a sua propriedade anticorrosiva, o zinco tem grande aplicação na construção civil, na indústria automobilística e de eletrodomésticos, destacando-se o seu uso na galvanização como revestimento protetor de aços estruturais, chapas, tubos e fios por meio da imersão ou eletrodeposição.

A grande facilidade de combinação do zinco com outros metais permite o seu uso na fabricação de várias ligas metálicas, como por exemplo: latões, bronze e Zamac (zinco-alumínio-magnésio). O latão é uma liga cobre-zinco, enquanto o bronze é uma liga a base de cobre e estanho e proporções variáveis de zinco, alumínio, antimônio, níquel, fósforo, chumbo entre outros com o objetivo de obter características superiores a do cobre [99].

O baixo ponto de ebulição do zinco facilita a sua extração e refino e, por ser bastante maleável entre 100 e 150 °C, pode ser laminado em chapas e estirado em fios. Os laminados têm como principal campo de aplicação a produção de pilhas e baterias.

Atualmente, a síntese de zinco metálico nanoestruturado tem sido objeto de interesse na área de pesquisas de nanotecnologia devido às suas interessantes propriedades elétrica, óptica e catalítica. O zinco metálico nanoestruturado apresenta-se como um importante material com propriedades intensificadas se comparado ao seu bulk. Entretanto, ainda não existe um número muito expressivo de publicações relacionadas à sua síntese, avaliação de suas propriedades físicas e aplicações tecnológicas.

Diferentes métodos de fabricação e morfologias de zinco metálico nanoestruturado têm sido descritos na literatura. Por exemplo, Tong e colaboradores prepararam nanofios de Zn

metálico de alta pureza e bastantes uniformes, através da evaporação térmica de lâminas de zinco [100]. Porém, Ng e colaboradores [101] ao tentarem sintetizar zinco metálico pelo método de evaporação térmica de esferas de zinco obtiveram nanocristais de Zn metálico recobertos por uma fina camada de ZnO. Nanolâminas de zinco puro foram fabricadas por Zhu e Bando a partir da redução termoquímica de ZnS pelos gases CO e H₂ gerados *in situ* durante a reação de grafite com água, em atmosfera de N₂ [102]. A síntese de nanotubos e nanofios de zinco metálico, em larga escala e na ausência de catalisadores, foi obtida por Li e colaboradores a partir da redução de ZnO pela amônia a 1060 °C [103]. Yan e colaboradores sintetizaram nanofios de zinco metálico misturando ZnO com grafite e usando NH₃ como gás de arraste no processo, porém a maioria dos nanofios de Zn apresentaram-se recobertos por uma fina camada de ZnO [104]. Recentemente, Purohit e colaboradores [105] depositaram nanofios de zinco metálico com diâmetros de 90-120 nm em um substrato de vidro, a partir de uma lâmina cilíndrica de zinco metálico colocado dentro de um plasma de hidrogênio, o qual foi gerado por um reator ECR (Electron Cyclotron Resonance). Estruturas do tipo “*core-shell*” foram fabricadas por Lupan e colaboradores [106] via síntese hidrotérmica, sendo observado o crescimento de uma camada (shell) de nanobastões de ZnO a partir do núcleo (core) de microesferas de zinco metálico.

Trabalhos descritos na literatura mostram que o zinco metálico nanoestruturado têm sido bastante utilizado como precursor na preparação de semicondutores, tais como: ZnO, ZnS, ZnSe e ZnTe, os quais tem ampla aplicação nas áreas de eletrônica, fotoeletrônicos e fotônicos [102]. Recentemente, Deiss e colaboradores [107] construíram uma bateria alcalina Zn-ar recarregável usando um eletrodo poroso de Zn-ZnO e propuseram um modelo numérico uni-dimensional para analisar os dados experimentais.

1.5.7.2 Fontes de carbono redutoras de ZnO

A utilização de fontes de carbono bastante inertes, como o grafite, e de alto custo, como os nanotubos de carbono, têm sido explorados com sucesso pela comunidade científica em processos de redução carbotérmica de pós de ZnO a Zn metálico nanoestruturado. Entretanto, neste trabalho foram utilizadas fontes de carbono não convencionais, tais como: piche vegetal, celulose, licor negro, piche de petróleo, carvão vegetal, glicerina e polietileno, sendo mais adequadamente aqui denominadas por Fontes Redutoras de ZnO, uma vez que

cada um destes materiais apresenta particularidades quando submetidos a tratamentos térmicos.

A seguir são apresentadas informações relativas a cada uma destas fontes redutoras de ZnO, com o intuito de revelar suas diferenças e similaridades.

1.5.7.2.1 Carvão vegetal e piche vegetal

O Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal, sendo mais de dois terços dessa produção destinados às indústrias siderúrgica e metalúrgica para a produção de ferro-gusa, aço e ferro-liga, principalmente, no estado de Minas Gerais [108]. O carvão vegetal também participa como substituto do óleo combustível nas caldeiras e nos fornos de combustão da indústria de cimento e pode ser usado na cocção de alimentos, em churrasqueiras, etc. [109].

Em nosso País, a produção de carvão vegetal ainda é realizada, em sua maioria, em fornos de alvenaria, enquanto na maior parte do mundo utiliza modernos fornos contínuos. Durante a pirólise da madeira ocorre a liberação de componentes voláteis, visto que durante o processo de carbonização somente 30 a 40% da madeira é aproveitada na forma de carvão vegetal [108], daí a necessidade de recuperar estes voláteis e reutilizá-los.

Durante a decomposição térmica da madeira, em fornos de alvenaria com temperaturas variando entre 400-500°C e atmosfera não oxidante, ocorre uma série de fenômenos físicos e químicos que promovem a formação de um resíduo sólido concentrado em carbono (carvão) e de uma fração gasosa. Esta última é condensada, dando origem a uma fase orgânica e outra aquosa, as quais são constituídas por alcatrão insolúvel e ácido pirolenhoso, respectivamente. O ácido pirolenhoso é composto por carboidratos degradados. Após a destilação do alcatrão ocorre a formação de um resíduo sólido denominado por *piche de alcatrão*, o qual corresponde a 35-50% do alcatrão inicialmente produzido [110-112], além de óleos ricos em constituintes fenólicos do tipo guaiacila e siringila. A Fig. 12 resume o processo de obtenção do piche de alcatrão.

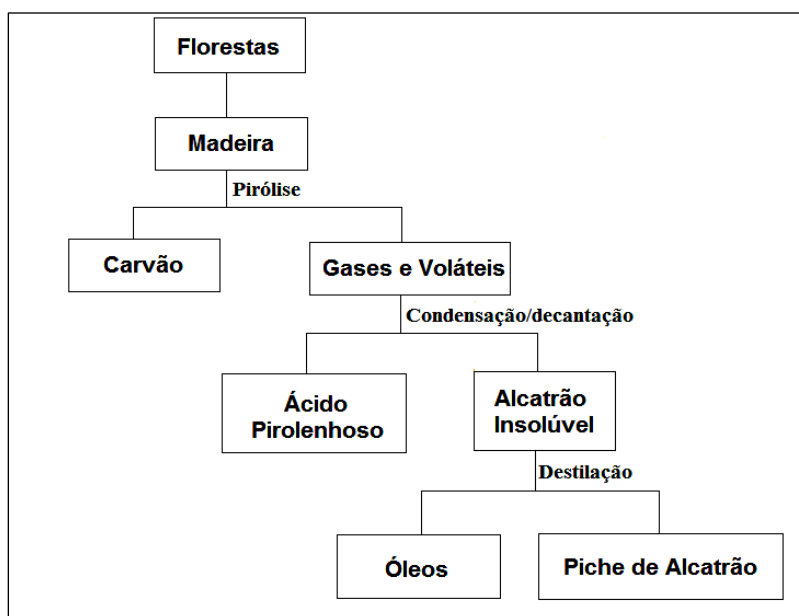


Figura 12. Esquema simplificado da obtenção de carvão vegetal e piche de alcatrão.

O piche de alcatrão, denominado nesta tese por **Piche Vegetal**, apresenta uma estrutura macromolecular constituída, principalmente, por unidades de fenóis, guaiacóis e siringóis, que são resultantes da degradação da madeira, principalmente da lignina, durante a pirólise da madeira. Adicionalmente, também estão presentes hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, éteres alifáticos, ésteres e cetonas, porém em menores proporções. Apesar da semelhança estrutural, o piche de alcatrão apresenta comportamento termoplástico, enquanto as ligninas, geralmente, são termofixas [112, 113].

Nesta tese foi utilizado piche de alcatrão proveniente de florestas renováveis de *Eucalyptus sp* produzido pela Acesita, hoje Arcellor Mital.

Um modelo para a estrutura molecular do piche de alcatrão de *Eucalyptus sp* contendo seus principais grupos funcionais é apresentado na Fig. 13 e foi proposta por nosso grupo de pesquisa [113]. Por se tratar de um modelo e por seu caráter oligomérico, subentende-se que o piche é uma mistura de moléculas de diferentes massas molares, onde há predominância destas estruturas, não estando restritas a estas exclusivamente.

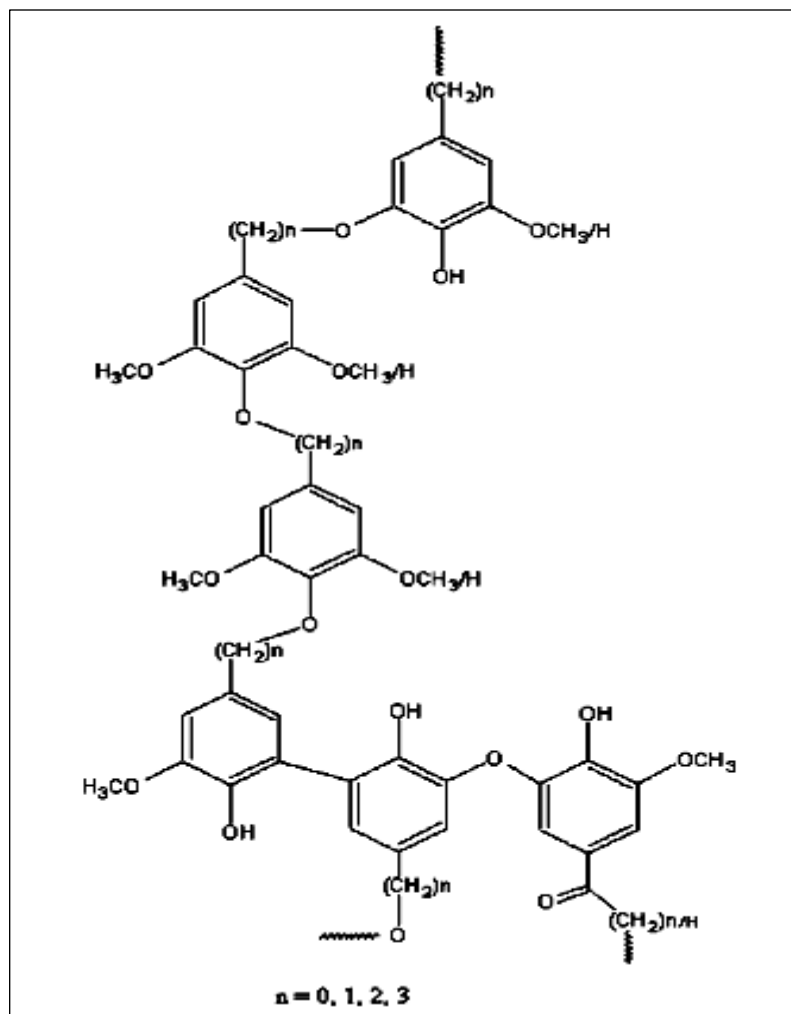


Figura 13. Estrutura macromolecular simplificada do piche de alcatrão de *Eucalyptus sp* [113].

O piche de alcatrão de *Eucalyptus sp* apresenta baixa aromaticidade (60 a 70%) [102] e por suas moléculas aromáticas serem bastante substituídas e oxigenadas, ele apresenta razões atômicas O/C e H/C iguais a 0,27 e 1,1, respectivamente, sendo, consideravelmente, mais elevadas que as razões atômicas do piche de petróleo (O/C entre $0,2 \times 10^{-2}$ e 2×10^{-2} e, H/C entre 0,5 e 0,9) o que o torna mais reativo [113, 114].

O piche de alcatrão de *Eucalyptus sp* pode ser aquecido gradativamente, sob atmosfera não oxidante, até ser convertido em um material rico em carbono, por meio de inúmeras reações químicas que competem entre si. Prauchner e colaboradores [115] investigaram a evolução estrutural do piche durante a carbonização e constataram que o processo ocorre em

três etapas sucessivas: 1) até aproximadamente 600 °C, o piche apresenta uma estrutura altamente desordenada, sendo observada liberação de cadeias laterais alifáticas e de voláteis; 2) entre 600 °C e 800 °C, as cadeias alifáticas laterais remanescentes são completamente liberadas, ocorrendo a condensação de anéis aromáticos, os quais originam reticulações bi-hexagonais; 3) acima de 800 °C, as fases desordenada e cristalina tornam-se gradualmente ordenadas [116].

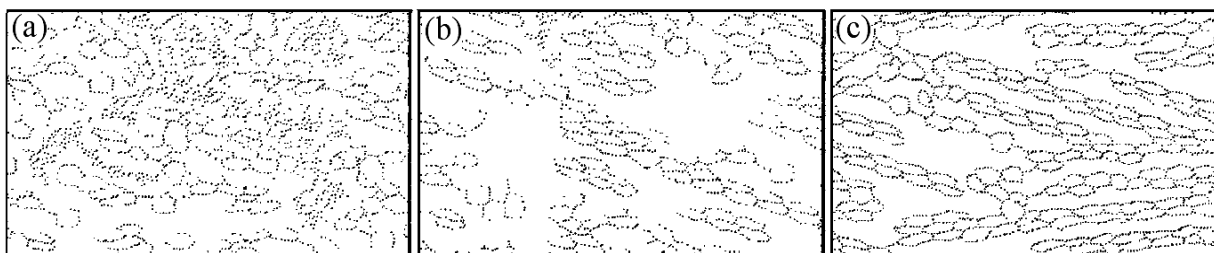


Figura 14. Evolução estrutural do piche de alcatrão de *Eucalyptus* sp durante a carbonização: (a) estrutura altamente desordenada, (b) formação de porosidades e (c) estrutura turbostrática [115].

Aumentando a temperatura progressivamente, a fase amorfa é convertida gradualmente em estrutura turbostrática. Este tipo de estrutura não apresenta um ordenamento cristalográfico em uma das dimensões pelo menos, devido aos átomos de carbonos correlacionados pertencerem a diferentes planos (Fig. 14). Acima de 2100 °C ocorre o processo de grafitação da fase mais ordenada [115].

1.5.7.2.2 Celulose

A celulose é o polímero orgânico mais abundante na natureza e está presente em muitos materiais naturais, como por exemplo: no algodão em cerca de 91%; no sisal em aproximadamente 75% e na madeira em torno de 40-50% [117]. Este material é de extrema importância na manufatura de papéis, papelão, produtos têxteis, farmacêuticos e explosivos, além de ser utilizado como precursor de carbono na obtenção de carbono ativado [118] e na produção de filmes modificados para aplicações catalíticas [119].

A celulose é um polímero homopolissacarídeo composto por unidades de β -D-glucopironoses as quais se formam pela união de moléculas de β -glicose através de ligações

β -1,4-glicosídicas, conforme mostrado na Figura 15. As moléculas da celulose são completamente lineares e apresentam uma forte tendência a formar ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas de suas distintas cadeias justapostas [120].

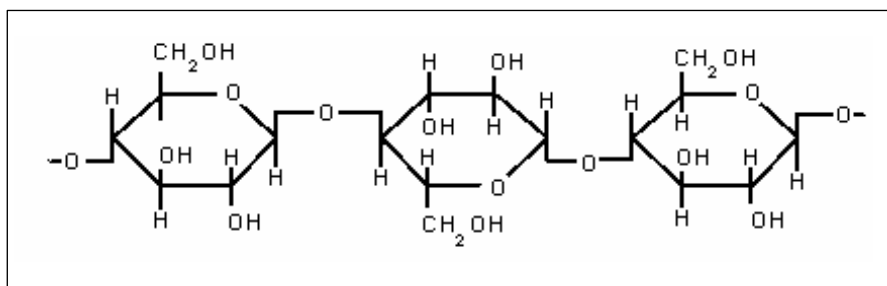


Figura 15. Estrutura molecular da celulose.

A celulose apresenta-se como um polímero de cadeia longa de massa molar variável, com fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde o grau de polimerização (n) varia de 6000 a 8000 para madeiras [121]. Ela é o elemento mais importante das biomassas devido a sua elevada proporção ($\sim 40\%$) nestas, sendo parte constituinte da parede celular das plantas associada a lignina e a outros polissacarídeos, como as hemiceluloses [120].

Os feixes de moléculas de celulose estão compactamente agregados na forma de microfibrilas, apresentando não somente regiões altamente ordenadas (cristalinas) como também regiões menos ordenadas (amorfas) [121]. As microfibrilas, por sua vez, estão agrupadas formando as fibrilas, as quais, finalmente, dão origem às fibras de celulose. Quando a celulose é submetida a altas temperaturas, esta sofre degradação térmica. A estrutura fibrosa e as fortes ligações de hidrogênio intra e inter-cadeias presentes nas regiões cristalinas da celulose dificultam a sua decomposição, tornam a fibra insolúvel em vários solventes e lhe confere alta resistência à tração [120, 122].

Inúmeras publicações têm abordado, de maneira específica, a pirólise da celulose, destacando-se os mecanismos químicos envolvidos durante o processo [123], a cinética [124-126], a termodinâmica [127] e os produtos gasosos gerados durante a degradação térmica [128]. Atualmente, o entendimento do processo de decomposição térmica da celulose, presente em diferentes tipos de biomassa, tem sido visto como um dos mais importantes parâmetros para se avaliar as características da pirólise de biomassas como um todo [129-131].

A pirólise da celulose envolve um extenso e complicado conjunto de reações químicas sequenciais e/ou simultâneas, as quais são influenciadas por diferentes parâmetros de síntese.

Abaixo de 300 °C, a *anidrocelulose* é produzida por eliminação intermolecular de água (desidratação) resultando na formação de ligações cruzadas e sendo o início do processo de formação do carvão; enquanto acima de 300 °C ocorre uma rápida despolimerização que resulta na formação de *levoglucosana*, que é o precursor do alcatrão [132-134].

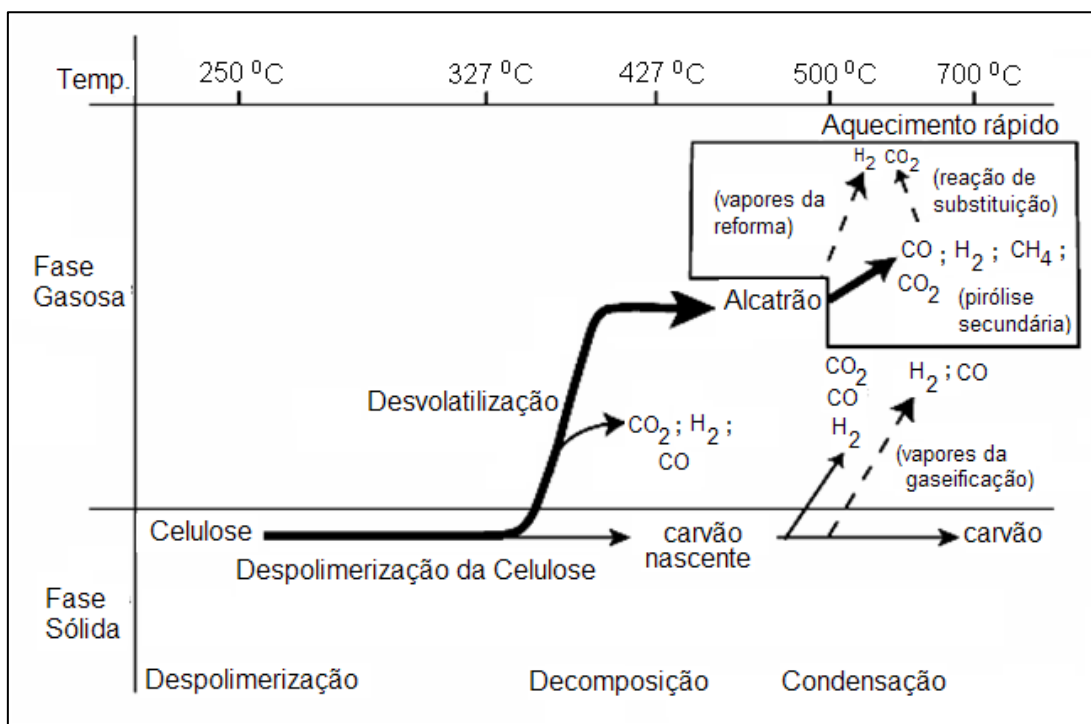


Figura 16. Modelo esquemático da pirólise e gaseificação da celulose [135].

Reações oxidativas são responsáveis pelo aumento da perda de massa e pela despolimerização da celulose durante a pirólise em atmosfera de ar a temperaturas abaixo de 300 °C. Porém, acima de 300 °C a taxa da pirólise é essencialmente a mesma para atmosfera de ar ou nitrogênio, indicando que a degradação térmica é independente das reações oxidativas [134]. O alcatrão gerado durante a pirólise da celulose pode ser decomposto em gases como H₂, CH₄ e CO, isso devido à pirólise secundária do alcatrão volatilizado. A Fig.16 mostra a evolução de produtos gasosos de baixa massa molecular gerados durante a pirólise e gaseificação da celulose.

Durante a pirólise da celulose, a liberação de CO₂ está relacionada, principalmente, ao craqueamento de grupos funcionais carboxila; enquanto a liberação de CO deve-se, principalmente, ao craqueamento de carbonilas e carboxilas. A formação de CH₄ é devido ao craqueamento de grupos funcionais -O-CH₃. A liberação de todos estes gases ocorre em torno

de 380 °C, porém acima de 400°C ocorre a liberação de H₂, o qual é gerado a partir do rompimento e deformação de grupos C=C e C-H. A liberação de hidrocarbonetos leves, tais como: C₂H₄ e C₂H₆, é pouco significativa se comparada aos demais produtos voláteis liberados durante a degradação térmica da celulose [128, 136].

Tang e Bacon [137] investigaram o processo de carbonização da celulose e comprovaram que ele ocorre em quatro etapas sucessivas: 1) dessorção física de água (<150 °C); 2) desidratação (150-240 °C); 3) cisão de cadeias, ou despolimerização, e rompimento de ligações C-C e C-O dentro das unidades de anéis glicosídicos, juntamente com a evolução de água, CO e CO₂ (> 240 °C), e 4) aromatização, ou formação de camadas grafíticas. Entretanto, Azambre e colaboradores [119] determinaram que a aromatização progressiva do sólido ocorreu numa faixa de temperatura de 355-450 °C.

1.5.7.2.3 Licor negro

O licor negro é um resíduo de biomassa obtido da polpa química da madeira na indústria de papel e celulose, o qual é queimado após desidratação para gerar energia a ser aplicada no processo.

O licor negro é uma solução aquosa bastante complexa constituída, principalmente, por produtos de degradação da lignina juntamente com hemicelulose e produtos de degradação de açúcares como hexoses e pentoses celulósicas, os quais foram originados da reação entre toras de madeira e uma solução contendo hidróxido de sódio e sulfito de sódio. Também estão presentes no licor negro produtos de degradação de açúcares como ácidos sacarínicos, os quais são anidridos de vários açúcares. Adicionalmente, pequenas quantidades de extrativos da madeira e sais inorgânicos residuais da polpa também integram a composição química do licor negro [138].

A composição química do licor negro depende do tipo de matéria-prima processada e ela irá determinar as condições operacionais durante a formação de polpas e o comportamento do licor na caldeira de recuperação.

Aproximadamente 35% da energia total consumida na indústria de papel em países da América do Norte, Norte da Europa, Ásia e América do Sul é proveniente da combustão do licor negro em caldeiras de recuperação [139, 140].

A produção de polpas químicas e, conseqüentemente, a formação de licor negro, pode ocorrer, principalmente, através de dois processos alcalinos denominados: kraft e soda. A

produção de polpas pelo processo Kraft ocorre a partir de madeiras, enquanto o processo de soda se dá a partir de bagaços, palhas, capins e bambus. Em ambos os processos as fibras da celulose são dissociadas da lignina por meio de reações químicas. Estas reações ocorrem no interior de um digestor pressurizado, onde cavacos de madeira ou fibras são aquecidos e cozidos juntamente com uma solução de hidróxido de sódio. Especificamente no processo kraft, o sulfito de sódio (Na_2S) é adicionado no digestor para melhorar a dissociação da lignina das fibras da celulose, acelerando a operação de cozimento da madeira e aumentando a resistência mecânica da polpa. Assim, o produto resultante das reações no digestor são a celulose e o licor negro. Na unidade de recuperação kraft, o licor negro é concentrado em 15% a 70-75% em sólidos, através de uma etapa de múltiplos evaporadores, para se tornar um combustível energeticamente adequado. Antes de ser introduzido no interior da caldeira, o licor geralmente é misturado com sulfito de sódio para o ajuste do conteúdo de íons inorgânicos. A caldeira de recuperação kraft trabalha como reator químico (produzindo $\text{Na}_2\text{S}_{(l)}$ e Na_2CO_3); gerador de vapor (usando o calor de combustão de materiais orgânicos para produzir vapor) e, também, como incinerador de resíduos [141]. Após a queima da matéria carbonácea e a geração de calor, o produto fundido remanescente segue para o interior de um reservatório onde é lavado para gerar licor verde, que é uma solução de sais inorgânicos de $\text{Na}_2\text{S}_{(l)}$ e Na_2CO_3 . O licor verde é bombeado para dentro de um sistema de cauterização contendo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e reage com Na_2CO_3 para produzir uma solução de hidróxido de sódio. O carbonato de sódio é reduzido a óxido de cálcio e hidrolisado a hidróxido de cálcio para ser reutilizado no processo de cauterização. Assim, é gerado o licor branco e este retorna ao processo [138, 141].

O licor negro quando entra na caldeira de recuperação é submetido a três estágios: secagem, pirólise e gaseificação. A secagem simples envolve remoção da água do material por evaporação. Durante a pirólise a matéria orgânica degrada termicamente, liberando como voláteis o CO_2 , CO , H_2O , H_2 , CH_4 , outros hidrocarbonetos leves, alcatrão e gases leves contendo enxofre e sódio [142]. Esta desvolatilização inicia-se quando o licor negro é aquecido acima de 200 °C e é praticamente completada quando a temperatura do resíduo sólido formado atinge 650-750 °C [143]. O resíduo sólido (carvão) é constituído por matéria orgânica não volátil e alto teor de minerais, tais como sódio e compostos contendo enxofre como Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e Na_2SO_4 [143, 144]. A gaseificação do resíduo sólido envolve reações heterogêneas de oxigênio com carbono e outras espécies presente no carvão [142].

O carbono e outras espécies presentes no carvão gerado durante o tratamento térmico do licor negro pode ser gaseificado na presença de vapor d'água ou CO₂ e podem ocorrer as seguintes reações químicas [145]:



A gaseificação do carvão de licor negro é fortemente catalisada por espécies alcalinas presentes no carvão. O resíduo que sobra ao final da gaseificação consiste de sais inorgânicos, principalmente, carbonato de sódio [146].

A gaseificação do licor negro é um método muito eficiente para converter energia de biomassa em energia elétrica, apresentando eficiência térmica 10% superior à gerada em caldeiras modernas de Tomlinson-type [138]. O processo de gaseificação do licor beneficia o meio ambiente uma vez que apresenta emissão de CO₂ bastante reduzida, além da água utilizada no processo ser reaproveitada para a auto-geração de força e melhoria das operações de obtenção de polpas.

1.5.7.2.4 Piche de petróleo

O piche de petróleo é produzido a partir da destilação do óleo decantado (resíduo aromático) gerado durante o craqueamento catalítico do petróleo pesado [147].

O piche de petróleo é uma mistura muito complexa constituída por hidrocarbonetos aromáticos polinucleares e por compostos heterocíclicos. A composição química do piche de petróleo depende da origem do petróleo e das condições de processamento a que foi submetido [148].

Este piche tem sido amplamente utilizado como precursor de materiais carbonosos avançados para a obtenção de fibras de carbono [149, 150], compósitos carbono-carbono [151], anodos de carbono [152], carvão ativo [153] e espumas de carbono [154], estendendo, desta forma, sua área de aplicação tecnológica, além da produção de coque de uso siderúrgico.

A pirólise do piche de petróleo ocorre numa faixa de temperatura que varia de 155 a 500 °C, onde ocorre a vaporização das moléculas de baixa massa molecular e a fragmentação

das partículas sólidas. Este processo também é denominado desvolatilização. Entretanto, vários outros fenômenos físico-químicos ocorrem durante a pirólise (ou desvolatilização) do piche de petróleo, tais como: polimerização e policondensação, craqueamento, isomerização, transferência de hidrogênio, rearranjo molecular, associação molecular, etc., podendo alguns destes ocorrer simultaneamente. Porém, os fenômenos que ocorrem em maior extensão são desvolatilização, polimerização e associação molecular [155, 156].

Acima de 400 °C ocorre uma significativa evolução de gases não condensáveis, tais como: H₂ e CH₄. Já a remoção de hidrogênios residuais e de alguns heteroátomos acontece em torno de 1000 °C [148].

Ao ser tratado termicamente, o piche de petróleo é convertido a coque. Durante a formação do coque o piche passa por um estágio intermediário fundido, de líquido cristalino, denominado mesofase. A formação da mesofase no piche ocorre pela polimerização e condensação de moléculas de piche de menor peso molecular, para dar origem a moléculas aromáticas planares maiores, que separam em uma fase anisotrópica de maior massa molar. A existência de um percentual elevado de mesofases é de extrema importância na etapa de fiação das fibras de carbono, pois proporcionará a existência de grandes domínios altamente orientados, que irão fornecer elevadas propriedades mecânicas e alto rendimento em carbono às fibras de carbono [157].

1.5.7.2.5 Glicerina

Esta tese também testou a glicerina como fonte de carbono, esta conhecida pelos nomes: glicerol, 1,2,3-propanotriol e trihidroxipropano [158].

Devido à combinação de propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e odor, a glicerina é uma substância com grande variedade de aplicações. Na indústria de alimentos a glicerina é utilizada como aditivo alimentar em função de suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, sequestrantes, emulsificantes e umectantes [159]. Como produto farmacêutico sua aplicação deve-se à sua alta viscosidade, o que permite sua utilização em xaropes [159]. A glicerina é empregada na produção de resinas e poliésteres devido à sua reatividade polifuncional e também como lubrificante na indústria têxtil [159]. Apresenta importante papel no processamento do tabaco, pois ajuda a manter a umidade prevenindo o ressecamento do produto, além de poder ser utilizada como solvente de muitos compostos

[159]. Recentemente novas aplicações da glicerina vêm sendo desenvolvidas, tais como: o seu emprego como substrato para fermentações bacterianas para a obtenção de produtos de alto valor agregado [160]; seu uso na geração de hidrogênio a partir de diferentes métodos de conversões químicas [161-163] e na preparação de nanopartículas de carbono [164, 165] e de óxidos metálicos [166, 167].

A disponibilidade de glicerina no mercado mundial tem crescido nos últimos anos devido ao aumento da produção de biodiesel. A glicerina é o principal subproduto gerado na produção de biodiesel, correspondendo a aproximadamente 10% do volume do biodiesel gerado. O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais através de reações de transesterificação com etanol ou metanol, geralmente catalisadas por NaOH ou KOH [168], e sua reação global é apresentada na Fig. 17.

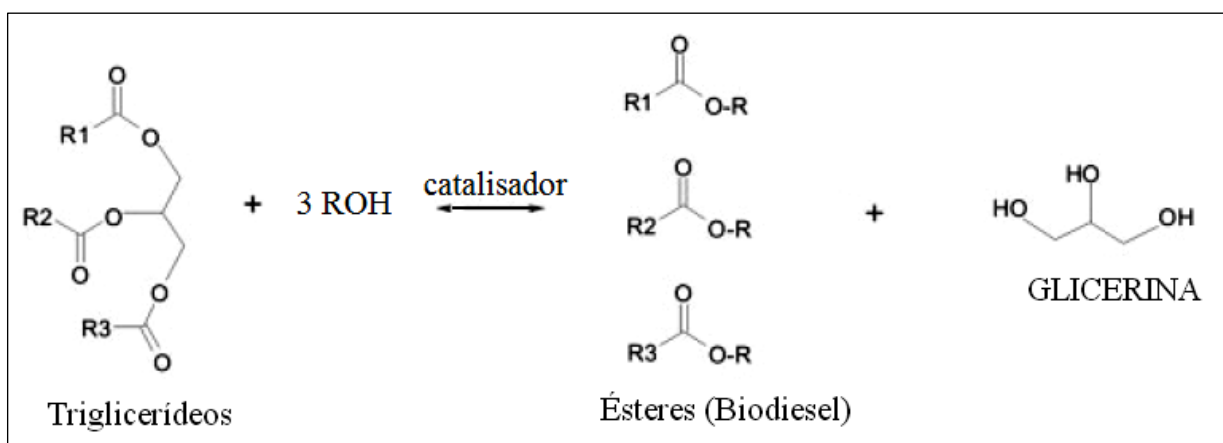


Figura 17. Reação global de transesterificação de um triglicerídeo para a produção de biodiesel e glicerina. R1, R2 e R3 representam grupos alquila [169].

É interessante ressaltar que mais de três milhões de toneladas de biodiesel foram produzidas no mundo em 2005, representando um crescimento de 64,7 % em relação a 2004, de acordo com os dados do Instituto Europeu Biodiesel Board. Em 2006, o aumento foi de 54% em relação ao ano anterior, com produção de cinco milhões de toneladas. Acompanhando essa tendência, é projetada para 2010 uma produção de dez milhões de toneladas de biodiesel e, conseqüentemente, cerca de um milhão de toneladas de glicerina. Em termos de mercado brasileiro, deveria ser produzido em 2010, com a introdução do B5 (combustível misturado com 5% de biodiesel e 95% de diesel destilado de petróleo) em torno de 220 mil ton/ano de glicerina. Esses cenários indicam que a viabilidade comercial do biodiesel envolve a busca por aplicações em larga escala desse volume extra de glicerina, uma

vez que a indústria de cosméticos, saboaria e fármacos são setores incapazes de absorver sozinhos toda a glicerina gerada na produção do biodiesel. Assim, nesta tese a glicerina foi utilizada com o intuito de se prospectar uma alternativa para seu consumo, visando à obtenção de materiais metálicos nanoestruturados que apresentam alto valor agregado e que sejam de interesse comercial.

1.5.7.2.6 Polietileno

O polietileno (PE) é um termoplástico que apresenta excelentes propriedades mecânicas, alta resistência a reagentes químicos e boa processabilidade.

A degradação térmica do polietileno tem sido amplamente estudada, onde são avaliados: a eficiência do processo a partir da utilização de catalisadores [170-172] ou de solventes orgânicos doadores de hidrogênio [173]; os produtos gerados durante a pirólise de diferentes tipos de cadeias poliméricas de polietileno [174-176]; a proposição de modelos cinéticos visando uma detalhada caracterização dos produtos gerados a partir da degradação térmica do PE [177-179], bem como, a determinação das energias de ativação das reações de decomposição [180]. Entretanto, outros trabalhos têm investigado a utilização do PE como: material para estocagem de energia térmica [181]; nanocompósitos (PE reforçado com nanofibras de carbono) [182] e geomembras resistentes quimicamente a solventes orgânicos [183,184].

De um modo geral, durante a degradação térmica do polietileno são gerados produtos voláteis constituídos, principalmente, por alcenos (C_nH_{2n}) e, em menores quantidades, por alcanos e dienos [185]. A proporção relativa destes produtos depende da natureza da poliolefina, da temperatura de pirólise e da taxa de aquecimento considerada [173].

A Fig. 18 mostra os mecanismos de reação que possivelmente ocorrem durante a degradação térmica do PE.

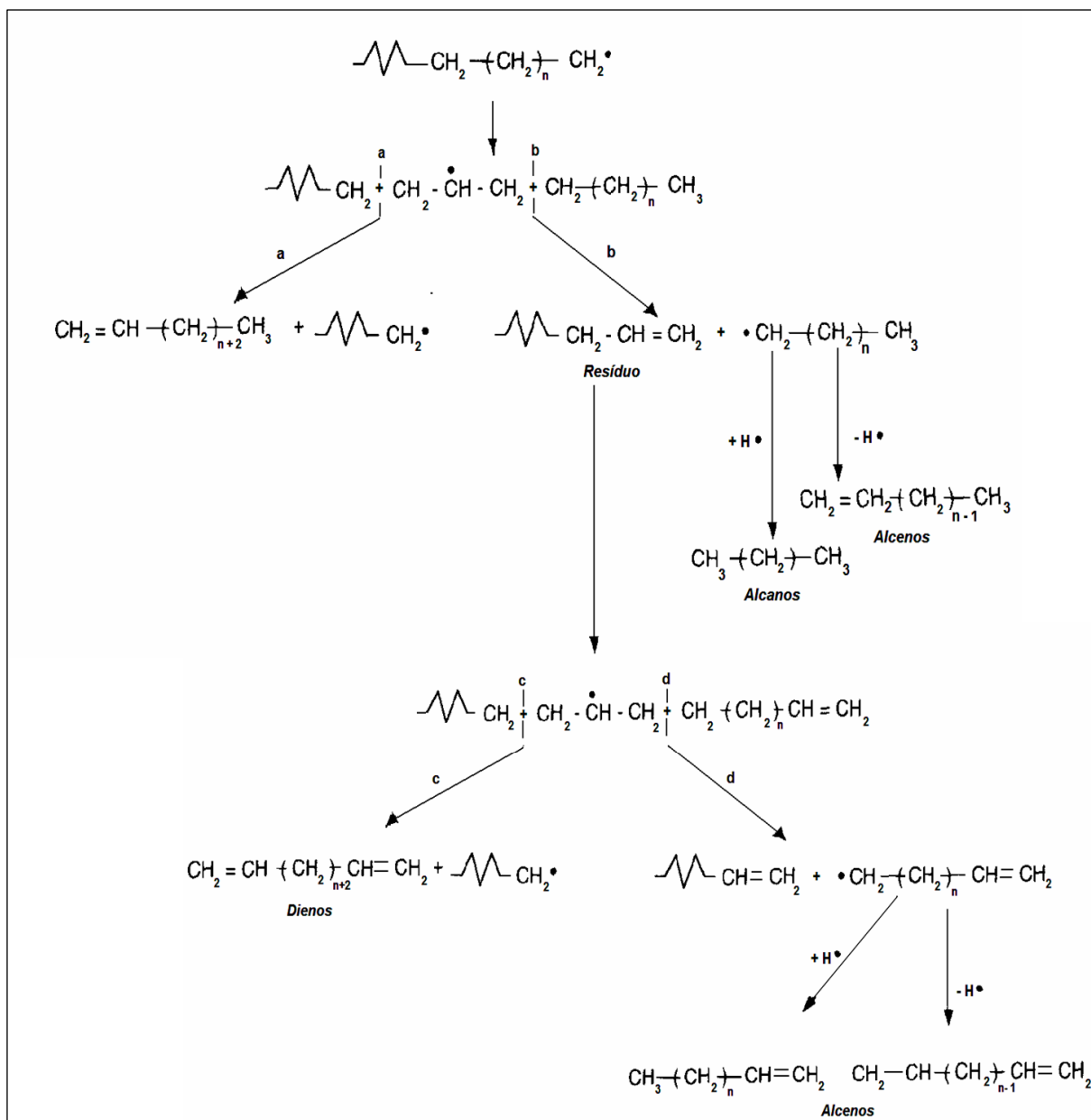


Figura 18. Mecanismo de degradação térmica do polietileno via processos de radicais livres [186].

De acordo com a Fig. 18, inicialmente, a macromolécula sofre clivagem homolítica formando dois radicais primários. O radical terminal obtido sofre transferência interna de hidrogênio, ocorrendo um rearranjo e sendo formado um radical interno secundário mais estável. O radical interno secundário decompõe-se através de β -cisões, por diferentes caminhos (A-D), originando produtos voláteis 1-alcenos, n-alcanos e α,ω -diênicos. O

caminho A leva a formação de produtos voláteis 1-alcenos, enquanto, o caminho B gera um resíduo sólido polimérico não volátil, constituído principalmente por grupos vinil terminais e trans-vinílicos [186] e um radical de cadeia relativamente curta. Este radical sofre abstração de hidrogênio levando a formação de produtos voláteis de alcanos e alcenos. O resíduo polimérico insaturado converte-se em um radical interno secundário através de abstração de hidrogênio. O radical interno secundário sofre β -cisões, sendo gerado a partir do caminho C produtos voláteis diênicos, enquanto, o caminho D leva a formação de alcenos e dienos via um radical vinílico terminal [186].

Blazsó [187] investigando a decomposição térmica do polietileno em altas temperaturas (800-1000 °C) constatou que os principais produtos da pirólise do PE foram os seguintes: benzeno, naftaleno, acenafteno e fenantreno. Posteriormente, Blazsó e colaboradores [188] determinaram que a 400 °C são obtidas quantidades aproximadamente iguais de produtos voláteis de alcanos e alcenos, sendo relativamente menores que as quantidades produzidas em altas temperaturas. Entre 600 e 800 °C os produtos voláteis mais importantes gerados são os 1-alcenos, não sendo observada a formação de α,ω -dienos nesta faixa de temperatura. A razão de grupos vinílicos para metílicos aumenta quando a temperatura de pirólise é aumentada. Acima de 800 °C ocorre uma drástica mudança na composição do PE pirolisado, uma vez que em torno de 800 a 1000 °C a quantidade de produtos alifáticos é negligenciável e os principais produtos voláteis gerados são compostos aromáticos e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares.

1.5.8 Processos de conversões termoquímicas

No processo de redução carbotérmica, o material de partida é submetido a um tratamento térmico, sob temperatura controlada e em atmosfera inerte ou oxidante. Numerosas reações químicas ocorrem através de diferentes processos de conversões termoquímicas da fonte de carbono utilizada.

Praticamente todas as fontes redutoras descritas anteriormente tiveram origem em biomassas, ou melhor, foram produzidas a partir do beneficiamento de biomassas, exceto o piche de petróleo. Biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica de origem não fóssil que dispõe de energia química, a qual foi acumulada mediante a processos fotossintéticos, e pode ser processada para fornecer formas de energia mais elaborada e adequada ao uso.

A matéria orgânica ao ser submetida a tratamento térmico sofre decomposição gerando produtos voláteis e gasosos, carvão e cinzas. Entretanto, diferentes processos de conversão termoquímica são possíveis, tais como: combustão, pirólise e gaseificação, e acontecem em maior ou menor extensão, quando o material é aquecido a altas temperaturas, sob determinadas atmosferas. A seguir estes processos termoquímicos serão apresentados.

1.5.8.1 Combustão

Combustão é um complexo fenômeno envolvendo simultaneamente transferências de massa e calor com reações químicas, onde, principalmente, o carbono é oxidado a dióxido de carbono (combustão completa) e a monóxido de carbono (combustão incompleta), e o hidrogênio oxidado a água [189]:



As principais etapas envolvidas no processo de combustão são: carbono não reativo; calor e secagem; pirólise (voláteis, vapor d'água); reações de pré-combustão; combustão primária da fase gasosa; combustão secundária e efluentes (gás de combustão) [190].

Para compreender a combustão da matéria orgânica é importante primeiro entender as propriedades intrínsecas do combustível a ser queimado, de modo a determinar seu comportamento durante a combustão da biomassa [190]. A composição da biomassa entre os diferentes tipos de combustíveis disponíveis é muito variável e, esta influencia diretamente nas taxas de combustão e na emissão de poluentes durante o tratamento térmico da biomassa.

1.5.8.2 Pirólise

Pirólise refere-se à decomposição térmica de materiais orgânicos na ausência de oxigênio. Ela é sempre a primeira etapa nos processos de gaseificação e combustão. Durante a pirólise ocorrem reações primárias e secundárias e são gerados produtos sólidos, líquidos e

gasosos, sendo que a proporção entre estes dependerá das condições operacionais pré-selecionadas [191].

Pirólise lenta e pirólise rápida são dois tipos de processos usados para promover a degradação térmica de biomassas. Na pirólise lenta a biomassa é pirolisada sob uma taxa de aquecimento consideravelmente baixa, em torno de 3-7 K/min, levando a um baixo rendimento de produtos gasosos e líquidos e uma maior produção de carvão [192]. Já a pirólise rápida é um processo de degradação rápida que pode ser cuidadosamente controlado de forma a permitir um alto rendimento de produto líquido [193].

As principais características do processo de pirólise rápida são: aquecimento e taxas de transferência de calor muito alta, que requer uma biomassa finamente triturada/moída antes de ser processada; temperatura cuidadosamente controlada em torno de 500 °C; e resfriamento rápido dos vapores pirolíticos para a obtenção de um produto conhecido por bio-óleo [194].

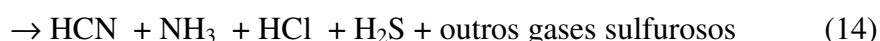
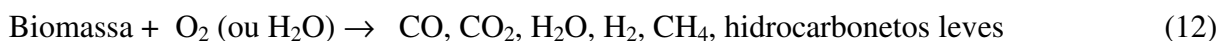
Na pirólise rápida, o principal produto, bio-óleo, é obtido com rendimentos que chegam a 80% da massa de biomassa úmida inicial, juntamente com os subprodutos carvão e gás. O bio-óleo é constituído por várias espécies orgânicas (ácidos, ésteres, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, compostos nitrogenados, guaiacóis, siringóis, açúcares, furanos) e espécies inorgânicas associadas com outros íons, ligadas a ácidos orgânicos e relacionadas a vários compostos enzimáticos. Os inorgânicos presentes no bio-óleo incluem Ca, Si, Fe, Al, Na, S, P, Mg, Ni, Cr, Zn, Li, Mn, Cl, etc. Já o gás pirolítico inclui CO, CO₂ e CH₄, além de H₂ e hidrocarbonetos leves como propano, propileno, butano, etano, etc. O carvão contém carbono ligado a hidrogênio e várias espécies inorgânicas estão presentes [192].

De um modo geral, a pirólise é o aquecimento de materiais orgânicos e macromoleculares em uma atmosfera inerte para produzir produtos gasosos, líquidos e sólidos. Os produtos gasosos gerados incluem principalmente CO₂, H₂, CO, CH₄ e hidrocarbonetos leves; enquanto os produtos líquidos são constituídos pela água, hidrocarbonetos de baixa massa molecular e alcatrão, sendo este último uma mistura complexa de hidrocarbonetos condensáveis, o qual inclui compostos aromáticos com 1 até 5 anéis associados a outros hidrocarbonetos oxigenados e complexos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos [195], o produto sólido é o carvão.

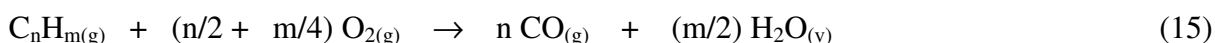
1.5.8.3 Gaseificação

Nos processos de gaseificação a matéria orgânica é total ou parcialmente convertida a produtos gasosos a altas temperaturas ($> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Este produto gasoso é uma mistura de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e, dependendo das condições operacionais, metano, hidrocarbonetos leves, nitrogênio e vapor d'água em diferentes proporções [196].

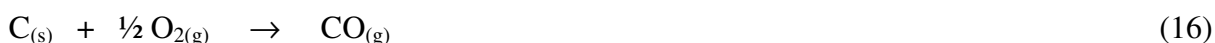
O processo de gaseificação inicia-se com a oxidação da biomassa por um agente gaseificante, geralmente, ar, oxigênio ou vapor d'água. A matéria volátil gerada durante o aquecimento da biomassa é parcialmente oxidada para render produtos de combustão como H_2O e CO_2 , e mais calor para continuar o processo endotérmico da gaseificação. A vaporização da água e a pirólise da biomassa continuam uma vez que o combustível encontra-se aquecido. A decomposição térmica e a oxidação parcial dos vapores pirolíticos ocorrem a altas temperaturas, e rende um produto gasoso composto por CO , CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 , outros hidrocarbonetos leves (incluindo hidrocarbonetos oxigenados), alcatrão, carvão, constituintes inorgânicos e cinzas. A reação generalizada descrevendo o processo de gaseificação de biomassa é a apresentada como [197]:



Porém, a quantidade real de gases CO , CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 , alcatrão e hidrocarbonetos leves dependem da oxidação parcial dos produtos voláteis (C_nH_m), os quais foram gerados a partir da pirólise da biomassa [197]:



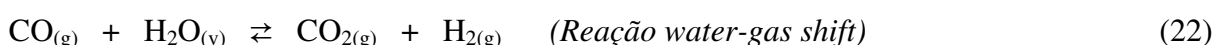
O carvão (C) gerado no processo é parcialmente oxidado ou gaseificado de acordo com as seguintes reações [192]:





A gaseificação do carvão é uma combinação interativa entre várias reações homogêneas e heterogêneas.

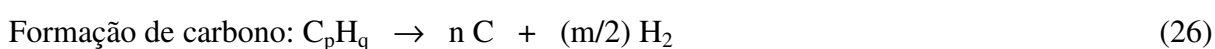
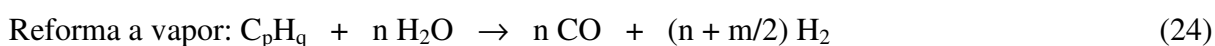
Metano e hidrogênio também podem ser formados simultaneamente a partir da reação entre os produtos das reações (16-20) gerados durante a gaseificação do carvão [198]:



A reação de *water-gas shift* (22) tem sido frequentemente usada para aumentar o conteúdo de H₂ no gás de síntese, através de razões H₂/CO específicas e apropriadas para a produção de hidrocarbonetos ou álcoois [199, 200].

Entretanto, nem todo produto volátil, incluindo hidrocarbonetos e, especialmente, o alcatrão, é completamente convertido em produtos gasosos de interesse (CO e H₂O) durante a gaseificação, devido às limitações físicas e geométricas do reator e às limitações químicas das reações envolvidas, levando à contaminação do produto gasoso. O alcatrão pode causar problemas operacionais, então a sua conversão (craqueamento catalítico e térmico) ou sua destruição (métodos mecânicos) são os maiores desafios para o sucesso da aplicação de tecnologias de gaseificação de biomassa.

A decomposição do alcatrão formado durante o processo de gaseificação ocorre, principalmente, devido às reações de craqueamento, reforma a vapor e reforma a seco (com CO₂) produzindo hidrogênio e monóxido de carbono, e são geralmente favorecidas pelo uso de catalisadores. As reações relacionadas à degradação do alcatrão são as seguintes [195]:



onde C_pH_q representa o alcatrão e C_xH_y o hidrocarboneto com número de átomos hidrogênio menor que a quantidade existente no alcatrão C_pH_q na reação (23).

A composição do produto gasoso rico em CO e H_2 , conhecido por gás de síntese ou singás, dependem diretamente do ajuste correto de parâmetros como: tipo de gaseificador, agente gaseificante e condições de temperatura e pressão. Isto é muito importante, pois torna a tecnologia de gaseificação de biomassa favorável para produção de combustíveis líquidos (tecnologia gás-líquido, GLT) em substituição aos combustíveis fósseis [201, 202].

CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os insumos utilizados na preparação dos materiais, as metodologias adotadas para a fabricação dos materiais nanoestruturados e serão especificadas as técnicas de caracterização usadas na identificação dos produtos sintetizados.

2.1 Materiais

Os reagentes usados no presente trabalho foram: ZnO da SYNTH com pureza de aproximadamente 99%; CdO da marca Dinâmica (lot.2607) com 99,5% de pureza e o SnCl₂.2H₂O da SYNTH com ~98% de pureza.

As fontes redutoras não convencionais testadas foram: celulose (microcristalina, MERCK), glicerina (MERCK, 87% de pureza), polietileno de alta densidade fornecido pela Consult Soft, piche vegetal, piche de petróleo, licor negro e carvão vegetal. Enquanto, o grafite em pó (Nacional de Grafite, 99%) foi usado como fonte de carbono convencional.

O piche de alcatrão de *Eucalyptus sp* (piche vegetal) foi produzido a partir da pirólise lenta de toras de madeira obtidas de florestas plantadas de *Eucalyptus sp* (Minas Gerais, Brasil) em fornos de alvenaria da Arcellor Mital. O piche de petróleo foi gentilmente cedido pela Universidade Federal do Espírito Santo, proveniente da Petrobrás. O licor negro foi gerado pelo processo kraft na indústria de papel e celulose CENIBRA-Celulose Nipo Brasileira. O carvão vegetal utilizado é da marca Carvão Brasileiro e originado de floresta plantada de Eucalipto, o qual foi produzido pela Pitangui Agro Florestal.

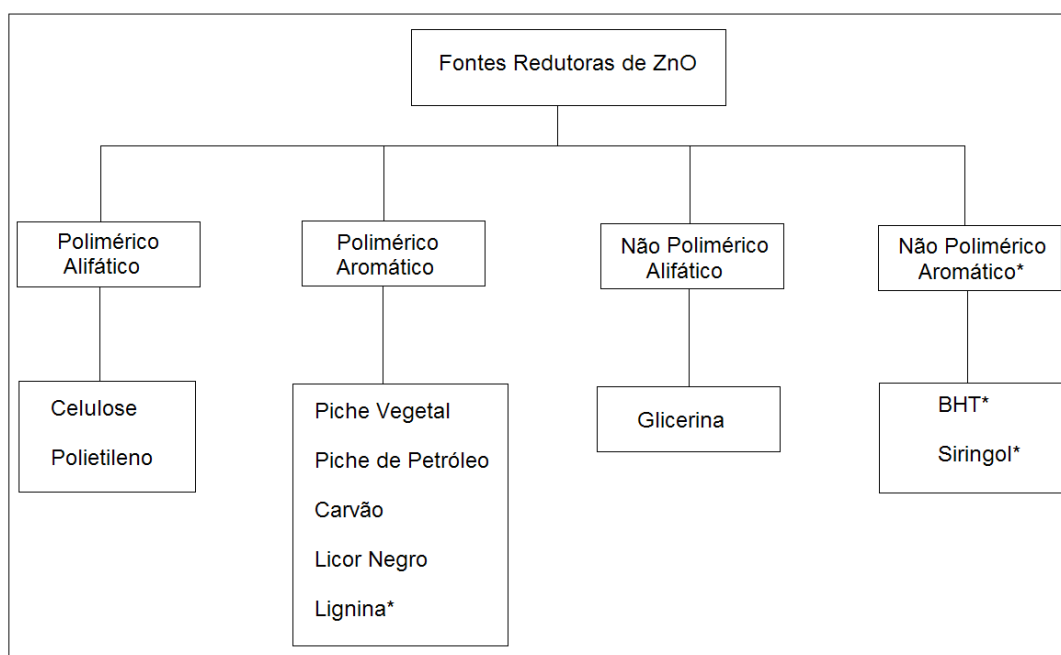
O tratamento térmico das amostras ocorreu em um forno elétrico tubular, modelo AN1080, com câmara de seção cilíndrica com três zonas de aquecimento e um módulo de controle de temperatura. Ele foi construído pela Analógica Instrumentação e Controle, sob encomenda para este projeto. Como componente adicional ao forno, uma retorta com tubo de quartzo, com dimensões de ~120 cm de comprimento, diâmetro externo de ~5 cm e 2,30 mm de espessura, com flanges para vedação e acoplamento de entrada e saída de gases.

O gás de arraste utilizado nos processos foi o gás nitrogênio 5.0 Analítico da White Martins.

2.2 Metodologias

2.2.1 Preparação dos materiais de partida

O primeiro resultado obtido pelo nosso grupo foi com o piche vegetal [11], entretanto, nesta tese, foram usadas diferentes fontes redutoras, visando uma melhor compreensão do processo. Para tal foram testados precursores poliméricos e não poliméricos, aromáticos e não aromáticos, conforme mostrado na Fig. 19.



* Estudo realizado na tese de doutorado de Jacyra Araújo.

Figura 19. Fontes redutoras de ZnO.

A forma de preparo dos materiais de partida foi diferente para cada uma das fontes redutoras avaliadas, assim para:

- a) **Mistura de piche vegetal e ZnO:** o piche vegetal e ZnO foram pesados na proporção de 1:1 e macerados individualmente. Depois os materiais foram misturados e, novamente, macerados para formar uma mistura homogênea, totalizando cerca de 2,0 gramas da mistura.
- b) **Mistura de celulose e ZnO:** o preparo do material de partida consistiu em pesar, individualmente, quantidades iguais de celulose e ZnO, depois misturá-los e macerá-los de

modo a promover uma mistura efetiva entre eles, obtendo-se aproximadamente 2,0 gramas da mistura.

c) Mistura de licor negro e ZnO: 4 mL de licor negro foram adicionados a 1,0 grama de ZnO e, em seguida, foram misturados vigorosamente até ser obtida uma mistura homogênea. Ao final foram preparados cerca de 5,0 gramas desta mistura.

d) Mistura de piche de petróleo e ZnO: o piche de petróleo foi previamente pulverizado usando nitrogênio líquido. Em seguida, o piche pulverizado e o ZnO foram pesados (1:1 m/m) em um mesmo recipiente. Os pós foram misturados rapidamente a fim de garantir a homogeneidade da mistura uma vez que, em poucos minutos, o piche retorna ao seu estado pastoso. Foram preparados cerca de 2,0 gramas desta mistura.

e) Mistura de carvão vegetal e ZnO: lascas de carvão vegetal foram previamente trituradas e maceradas para a produção de pó de carvão. Em seguida, o pó de carvão vegetal obtido foi misturado ao ZnO, na proporção de 1:1, e macerados até ser obtida uma mistura bastante homogênea destes pós. Foram preparados em torno de 2,0 gramas desta mistura.

f) Mistura de carvão vegetal, piche vegetal e ZnO: o carvão vegetal foi preparado como descrito no item (e) e depois misturado ao piche vegetal previamente macerado, na proporção de 1:1. Em seguida adicionou-se a esta mistura o ZnO, mantendo a proporção de 1:1, sendo obtido cerca de 2,0 gramas.

g) Mistura de glicerina e ZnO: 10 mL de glicerina foram adicionados a 1,5 gramas de ZnO e depois misturados vigorosamente até ser obtida uma mistura bastante homogênea e líquida, obtendo-se em torno de 9,0 gramas da mistura.

h) Mistura de polietileno e ZnO: o polietileno foi previamente triturado em um micro moinho (Marconi-345) e depois misturado ao ZnO, em uma proporção de 1:1, totalizando aproximadamente 1,2 gramas da mistura.

i) Mistura de piche vegetal e CdO: 1,0 grama de CdO foi adicionado à 1,0 grama de piche vegetal previamente macerado, e misturados vigorosamente até ser obtida uma mistura homogênea de aproximadamente 2,0 gramas.

j) Mistura de piche vegetal e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: procedeu-se da mesma maneira que a descrita no item anterior, porém utilizando-se o reagente $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ao invés de CdO . Ao final do processo foram obtidos em torno de 2,0 gramas da mistura.

2.2.2 Síntese de materiais nanoestruturados

2.2.2.1 Reações de redução de pós de ZnO por diferentes fontes redutoras

A metodologia apresentada a seguir aplica-se, separadamente, a cada material de partida preparado conforme descrito nos itens 2.2.1 (a-j). A Fig. 20 mostra um esquema simplificado da metodologia adotada nesta tese para a obtenção de nanomateriais, destacando-se a produção de Zn metálico nanoestruturado a partir da redução do ZnO por diferentes fontes redutoras.

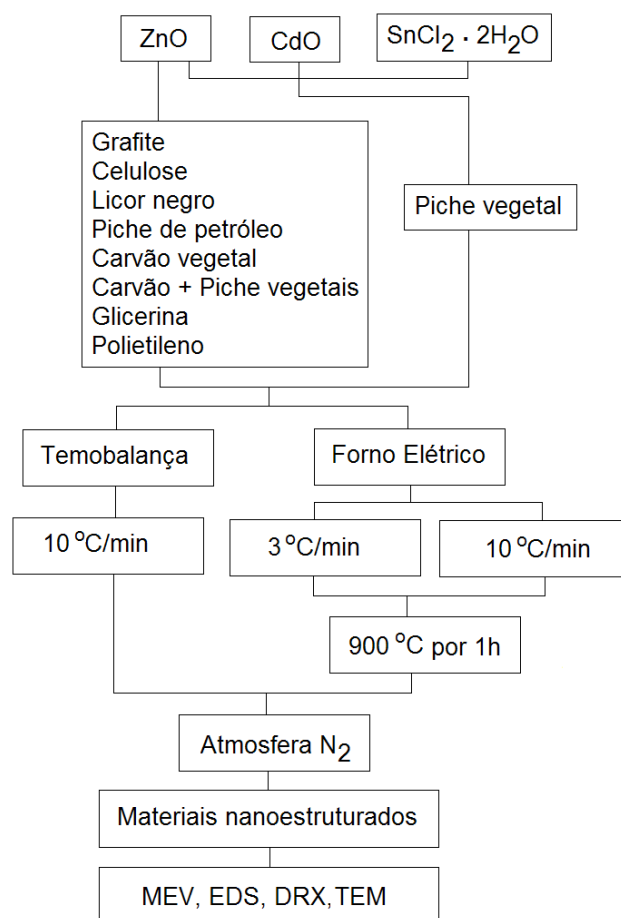


Figura 20. Representação esquemática para obtenção e caracterização de materiais nanoestruturados.

Inicialmente, o material de partida, previamente preparado e pesado, foi transferido para um porta-amostra de quartzo e este foi colocado no interior de um tubo de quartzo, o qual estava inserido em um forno tubular horizontal, de modo que o porta-amostra se localizasse no centro do forno, conforme mostrado na Fig. 21.

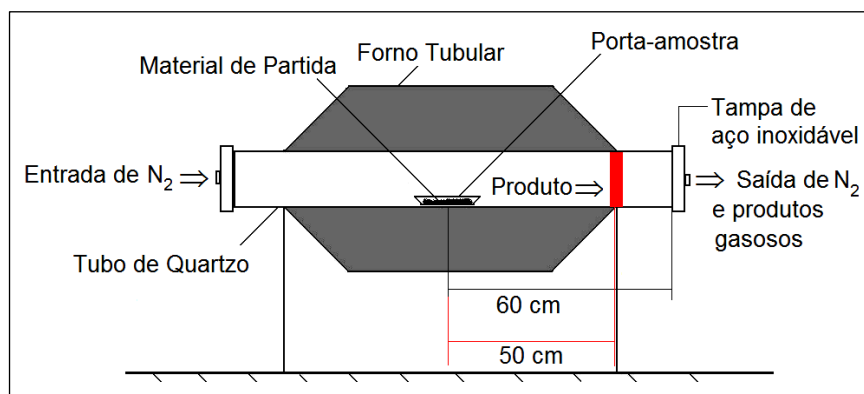


Figura 21. Forno tubular horizontal multiprocessado utilizado para reações de redução carbotérmica.

Em seguida, o tubo de quartzo foi fechado nas duas laterais com tampas de aço inoxidável e assim mantido até o final do processo. As tampas apresentam orifícios que possibilitam a entrada e a saída de gases. Um fluxo constante de nitrogênio foi deixado passar no interior do tubo de reação por 30 minutos que antecederam o acionamento do programa de aquecimento, com o intuito de eliminar todos os gases ali presentes.

O material de partida foi aquecido até 900 °C, a taxas de aquecimento de 3 °C/min e 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura por período pré-determinado. Depois o forno foi resfriado naturalmente até temperatura ambiente. O fluxo de nitrogênio foi constante durante todo o processo. O nitrogênio por ser inerte atua como gás de arraste conduzindo os produtos gasosos gerados *in situ* a regiões de temperaturas mais baixas, para que estes possam ser coletados na forma condensada e/ou apenas eliminados do interior do tubo de reação.

Após o resfriamento do forno, observou-se a formação de um produto sólido (condensado) na parede interna do tubo de reação (quartzo) a uma distância de ~50 cm do seu centro (Fig. 21). No interior do porta-amostra havia resíduo remanescente, indicando que a proporção entre os reagentes poderia ainda ser otimizada. Então, o produto sintetizado foi cuidadosamente coletado e pesado, bem como o resíduo remanescente. O produto sintetizado foi conduzido para análises de difração de raios X - DRX, microscopia eletrônica

de varredura – MEV e espectroscopia de energia dispersiva – EDS. Já o resíduo foi analisado por DRX.

2.2.2.2 Métodos de síntese de ZnO nanoestruturado

2.2.2.2.1 Oxidação de zinco metálico nanoestruturado

O zinco metálico nanoestruturado anteriormente sintetizado via reação de redução carbotérmica de ZnO pelo piche vegetal a uma taxa de aquecimento de 3° C/min (material de partida do item 2.2.1a e procedimento descrito no item 2.2.2.1), foi usado nesta etapa como material de partida, sendo submetido a três diferentes tratamentos térmicos como descrito abaixo. A Fig. 22 resume bem as etapas para a obtenção de ZnO nanoestruturado a partir da oxidação de zinco metálico nanoestruturado.

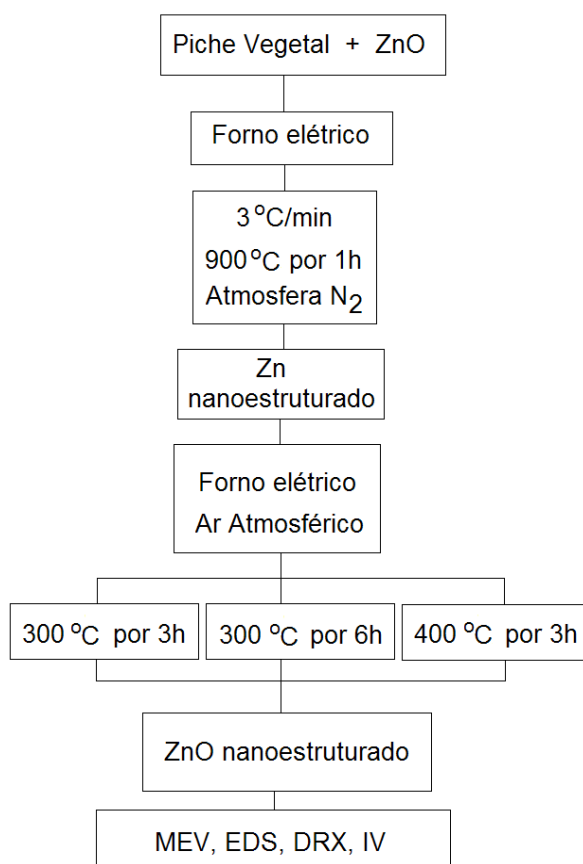


Figura 22. Representação esquemática para obtenção de ZnO nanoestruturado a partir da oxidação de Zn nanoestruturado.

Uma pequena quantidade de amostra do material de partida, em torno de 0,1 grama, foi transferida, para um porta-amostra e este, por sua vez, conduzido ao interior do tubo de quartzo, o qual já se encontrava inserido no forno tubular horizontal (Fig. 21). O tubo de quartzo não foi fechado nas laterais de modo que a entrada de ar atmosférico fosse permitida durante o processo para favorecer a oxidação da amostra. A amostra foi aquecida até 300 °C, a taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 3 horas. Depois o tubo de quartzo foi resfriado naturalmente até temperatura ambiente e o produto obtido pesado e submetido a análises de DRX, MEV, EDS e infravermelho – IV. Este procedimento foi repetido outras duas vezes, porém considerando aquecimento até 300 °C e mantendo-se nesta temperatura por 6 horas e, também, aquecimento até 400 °C e permanecendo nesta temperatura por 3 horas.

É importante esclarecer que as temperaturas de oxidação de 300 °C e 400 °C, bem como os tempos de oxidação selecionadas nesta etapa do trabalho, foram pré-determinadas com base em trabalhos descritos na literatura [203, 204] para a preparação ZnO nanoestruturado em atmosferas termo-oxidantes entre 250-400 °C; e a temperatura de oxidação limite de 400 °C é devido a temperatura de fusão do zinco metálico ser 419 °C.

2.2.2.2.2 Reação de redução de pós ZnO pelo piche vegetal em atmosferas oxidantes

Quatro experimentos foram montados separadamente com o intuito de determinar as melhores condições operacionais que favoreceriam a formação de uma atmosfera mais oxidante, de modo que o ZnO nanoestruturado fosse produzido ainda durante a reação de redução de ZnO pelo piche vegetal. A Fig. 23 resume todas as etapas para a obtenção de ZnO nanoestruturado via redução carbotérmica.

Quatro amostras do material de partida foram previamente preparadas conforme item 2.2.1a e transferidas para porta-amostras de quartzo. A partir desta etapa cada porta-amostra com amostra foi colocado no interior de um tubo de quartzo, o qual estava inserido no forno tubular horizontal, em quatro experimentos separados, e submetido a aquecimento de 900 °C, permanecendo nesta temperatura por:

- a) 1 hora. O tubo de quartzo não foi fechado com as tampas de aço inoxidável, permanecendo aberto para entrada natural de ar durante todo o processo;

- b) 1 hora. No patamar (ao atingir 900 °C) o fluxo de nitrogênio foi interrompido e as tampas de aço inoxidável foram retiradas para a entrada de ar;
- c) 3 horas. No patamar o fluxo de nitrogênio foi interrompido e as tampas retiradas para entrada de ar;
- d) 3 horas. Porém, ao atingir 700 °C o fluxo de nitrogênio foi interrompido e as tampas retiradas para entrada de ar.

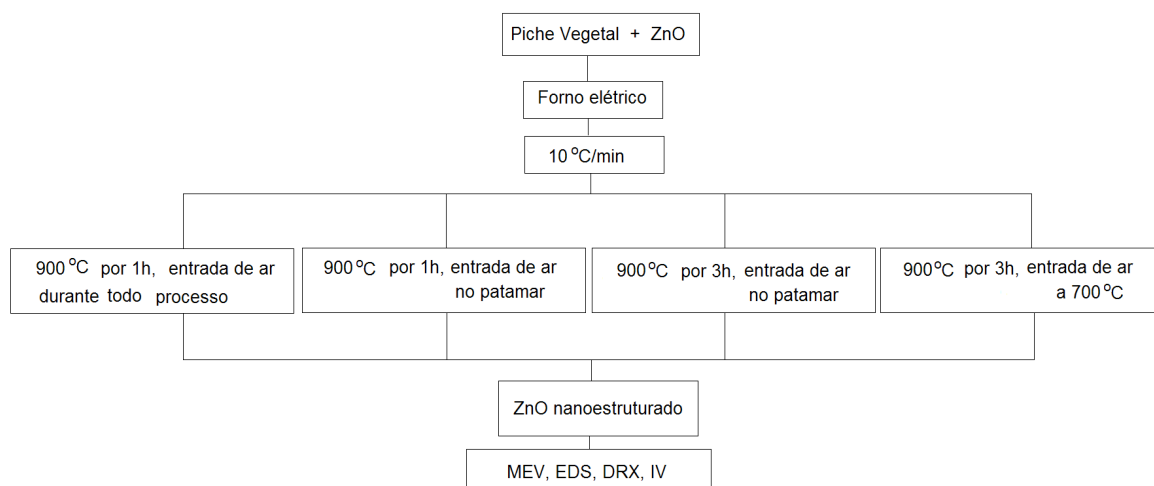


Figura 23. Representação esquemática para obtenção de ZnO nanoestruturado a partir da redução carbotérmica de ZnO pelo piche vegetal.

A taxa de aquecimento usada em todos os experimentos foi de 10 °C/min. O tubo de reação esfriou naturalmente até temperatura ambiente e houve condensação de produto na parede do tubo de quartzo à mesma distância observada no item 2.2.2.1. Os produtos sintetizados foram analisados por DRX, MEV, EDS e IV.

2.2.3 Prospecção da nova rota carbotérmica para compostos metálicos

A preparação de nanomateriais à base de Cd e Sn foram prospectadas utilizando como material de partida piche vegetal misturado a CdO e SnCl₂.2H₂O, respectivamente. A maneira como estes materiais de partida foram preparados está descrita nos itens 2.2.1 (i, j). Cada um destes materiais de partida foi submetido a tratamento térmico, conforme descrito no item 2.2.2.1, e a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. Após o resfriamento do tubo de reação houve formação de produto condensado na parede do tubo para o material de partida contendo

CdO, enquanto para o material de partida contendo $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não foi observada a deposição de produto na parede do tubo, mas apenas a presença de um resíduo remanescente no porta-amostra. Tanto o produto condensado quanto o resíduo remanescente foram analisados por DRX e MEV. Uma representação esquemática deste processo é mostrada na Fig. 20.

2.3 Técnicas de caracterização

2.3.1 Análise térmica

Amostras de ZnO puro e de sua mistura com piche vegetal, celulose, licor negro, piche de petróleo, carvão vegetal, (carvão + piche vegetal), glicerina e polietileno, bem como do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puro e das misturas de CdO e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com piche vegetal, foram submetidas a tratamento térmico em uma termobalança. As misturas foram preparadas na proporção 1:1. Assim, cerca de 3,0 mg de cada amostra foi pesada e transferida para um cadinho de alumina, o qual foi inserido em uma termobalança (NETZSCH STA 409EP) instalada no Departamento de Química – UFMG. A amostra foi submetida a tratamento térmico, com temperatura variando entre 25 a 950 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C/min e sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL/min), sendo obtidas medidas simultâneas de TG/DTG e DTA.

Medidas simultâneas de TG/DTG e a detecção de gases evoluídos durante a pirólise das amostras: piche vegetal, celulose, licor negro, celulose/ZnO, licor negro/ZnO e piche vegetal/CdO, foram obtidas em um equipamento TG-FTIR instalado no Departamento de Física, Química e Biologia na Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Presidente Prudente-SP. As condições operacionais adotadas foram as mesmas utilizadas no DQ e cadinho de alumina. Os gases gerados durante a pirólise destas amostras seguiram simultaneamente da termobalança (NETZSCH STA 204), por diferença de temperatura, para o espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR (BRUCKER, model Vector 22) com um detector DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate). Cada espectro de infravermelho foi obtido numa faixa de comprimento de onda de 400-4000 cm^{-1} a partir de 32 varreduras e com resolução de 4 cm^{-1} .

2.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

As amostras foram preparadas em forma de pastilhas, misturadas ao KBr em concentrações apropriadas. As análises de IV foram realizadas em um espectrômetro ABB BOMEM MB Series de propriedade do Laboratório de Ensaio de Combustíveis (LEC) do Departamento de Química da UFMG. Os espectros foram adquiridos com uma resolução de 4 cm^{-1} e numa faixa de comprimento de onda de $250\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

2.3.3 Técnica TPR

A detecção e o monitoramento da evolução do gás hidrogênio em experimentos de reação à temperatura programada da celulose e da mistura celulose/ZnO foram efetuados em um equipamento TPR (Temperature Programmed Reduction) com detector de condutividade térmica (TCD), modelo ChemBET 3000, da Quantachrome Instruments. Foram colocados 60 mg de celulose em ambas as análises, e 60 mg de ZnO na mistura em um tubo de quartzo de cerca de meia polegada, alocado em um forno com taxa de aquecimento controlada de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Durante o experimento, o nitrogênio foi utilizado como gás de arraste, passando pelo reator com fluxo constante de $80\text{ mL}/\text{min}$, e em seguida por um trap de segurança com nitrogênio líquido antes de chegar ao detector. O equipamento TPR encontra-se instalado no Departamento de Química da UFMG.

2.3.4 Técnica de Difração de Raios X - DRX

A difratometria de raios X, utilizando o método do pó, foi usada para identificar as fases cristalinas dos produtos sintetizados e dos resíduos remanescentes. Para este estudo foi utilizado um difratômetro de fabricação Siemens D5000, usando tubos de raios X de cobalto e de cobre ($\lambda_{\text{Co}} = 1,790260\text{ \AA}$ e $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54178\text{ \AA}$) nas seguintes condições operacionais: fator de escala de 1×10^3 ; constante de tempo igual a 5s; velocidades do registrador e do goniômetro de $1^{\circ} 2\theta/\text{min}$; intensidade de corrente de 25 mA; tensão de 32,5 KV e intervalo de 4° a 80° com $4^{\circ} 2\theta/\text{min}$. Este equipamento encontra-se instalado no Departamento de Química da UFMG.

Os difratogramas dos produtos sintetizados a partir das misturas: celulose/ZnO, licor negro/ZnO, piche vegetal/CdO e piche vegetal/ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foram obtidos em um

difratômetro Rigaku (D/MAX ÚLTIMA automático) instalado no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), no Campus da UFMG, Belo Horizonte-MG, usando tubo de raios X de cobre nas seguintes condições de operação: fator de escala de 8×10^3 ; constante de tempo igual a 0,5 s; velocidade do registrador de 40 mm/mim; velocidade do goniômetro de $4^\circ 2\theta/\text{min}$; intensidade de corrente igual a 30 mA e tensão de 40 KV.

A análise das fases cristalinas levou em consideração as intensidades das principais reflexões e a identificação das fases foi realizada por comparação dos difratogramas de raios X das amostras com o banco de dados PDF2-ICDD (International Centre for Diffraction Data), utilizando o software Crystallographica Search-Match.

O cálculo dos parâmetros de rede “a” e “c” e a porcentagem relativa dos constituintes da amostra foram feitos por ajuste das fases do difratograma via ajuste, segundo o algoritmo de Rietveld baseado no Método de Contribuição por Área, utilizando os seguintes programas: Fullprof Suite Set 2008 [205], Cellref [206], Dicvol 91 [206] e Xfit [206]. Vale ressaltar que os cálculos foram obtidos para algumas determinadas amostras, as quais foram previamente selecionadas de acordo com o interesse.

2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva (*Energy Dispersive Spectrometry - EDS*) de raios X

Os produtos sintetizados a partir dos procedimentos descritos nos itens 2.2.2.1 e 2.2.3 tiveram suas superfícies externas investigadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-840A, com voltagem de aceleração de 25 KV. Uma pequena quantidade da amostra foi depositada sobre uma fita de carbono de dupla face, a qual se encontrava aderida a um suporte metálico. Em seguida, a amostra teve sua superfície metalizada com ouro atomizado, em um metalizador da marca Edwards - modelo Scancoat Six, por 10 segundos. O suporte contendo a amostra metalizada foi posicionado dentro de uma câmara de vácuo e as imagens geradas pela reflexão do feixe de elétrons foram adquiridas numa tela de um monitor, as quais puderam ser tratadas a partir de aumentos apropriados de regiões selecionadas. O programa Quantikov Image Analyzer [207] foi utilizado para medir regiões selecionadas de imagens adquiridas por MEV.

Análises de EDS foram feitas em algumas dessas amostras com o objetivo de analisar sua composição atômica. Estas medidas foram conduzidas em microscópio JEOL - JXA 8900 RL e os espectros foram adquiridos durante 50 segundos, utilizando uma tensão de

aceleração de 15 kV e corrente de feixe de 13×10^{-9} A. O procedimento do preparo das amostras foi o mesmo adotado para análises de MEV, porém não houve metalização com ouro. Estas análises foram feitas em equipamentos instalados no Departamento de Física, Laboratório de Microscopia na UFMG.

Entretanto, os produtos sintetizados conforme descrito nos itens 2.2.2.2.1 e 2.2.2.2.2, foram analisados utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips XL 30FEG com resolução de 2 nm a 30 KV, o qual estava acoplado a um sistema de microanálise por EDS, Oxford LINK ISIS 300, com um detector com janela ultrafina de diamante, com capacidade de detecção a partir do boro, com resolução nominal de 133 eV e após calibração de 70 eV. O preparo das amostras foi o mesmo adotado anteriormente, ou seja, usou um suporte de carbono e as amostras foram metalizadas com ouro. Ambos os equipamentos estão instalados no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais na Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), São Carlos-SP.

2.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Uma análise morfológica mais detalhada foi obtida para os produtos sintetizados a partir do material de partida celulose/ZnO através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão-MET (transmission electron microscopy –TEM). As amostras foram inicialmente diluídas em álcool isopropílico e uma gota da solução transferida para uma grade do tipo Holey Carbon de 400 mesh. A amostra foi deixada algumas horas em repouso para que o álcool evaporasse e depois a grade contendo a amostra seca foi transferida para o interior de um microscópio eletrônico de transmissão (G2-20) de 200KV. Imagens de alta resolução também foram obtidas neste mesmo microscópio com o intuito de determinar a orientação preferencial das fases cristalinas. O microscópio está instalado no Centro de Microscopia da UFMG.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Reações de redução de pós de ZnO por diferentes fontes redutoras

Conforme já relatado, as reações de redução de pós de óxido de zinco utilizando diferentes fontes redutoras foram conduzidas em forno tubular elétrico, considerando duas taxas de aquecimento (3 e 10 °C/min). Os produtos condensados na parede interna do tubo de quartzo foram caracterizados e os rendimentos das reações determinados.

Paralelamente às reações executadas em forno tubular elétrico, foram procedidas, também, reações em termobalança, considerando todos os sistemas submetidos a tratamentos térmicos no forno a 10 °C/min e as fontes redutoras puras, exceto o CdO. Este estudo foi feito para avaliar o “potencial” do redutor e de sua mistura com ZnO, visando simular na termobalança o processo que ocorre em maior escala no forno tubular. Assim, podem ser quantificadas as variações de massas e identificadas as transformações endo e exotérmicas, bem como, as temperaturas envolvidas em cada evento. Entretanto, os resultados serão discutidos individualmente, considerando-se cada material de partida estudado.

3.1.1 Sistema grafite/ZnO

3.1.1.1 Resultados de TG/DTG/DTA do grafite e sua mistura com ZnO

Para fins comparativos, o grafite foi inicialmente testado como fonte de carbono convencional na redução carbotérmica de ZnO, considerando as condições operacionais pré-estabelecidas em nosso laboratório, ou seja, sem redução de pressão, na ausência de catalisadores e de templates, em temperatura máxima de 900 °C. Os resultados obtidos na termobalança são apresentados na Fig. 24.

As curvas TG/DTG/DTA (Fig. 24(a-c)) obtidas para amostras do grafite e sua mistura com ZnO apresentaram comportamentos muito semelhantes, não sendo observado nenhum evento extra para a mistura grafite/ZnO.

De acordo com as curvas TG/DTG mostradas nas Figs. 24(a-b), o ZnO puro, o grafite puro e a mistura grafite/ZnO são termicamente estáveis, pois estes materiais não apresentaram perda de massa significativa e geraram um alto teor de resíduos (Fig. 24a) ao final do processo (950 °C).

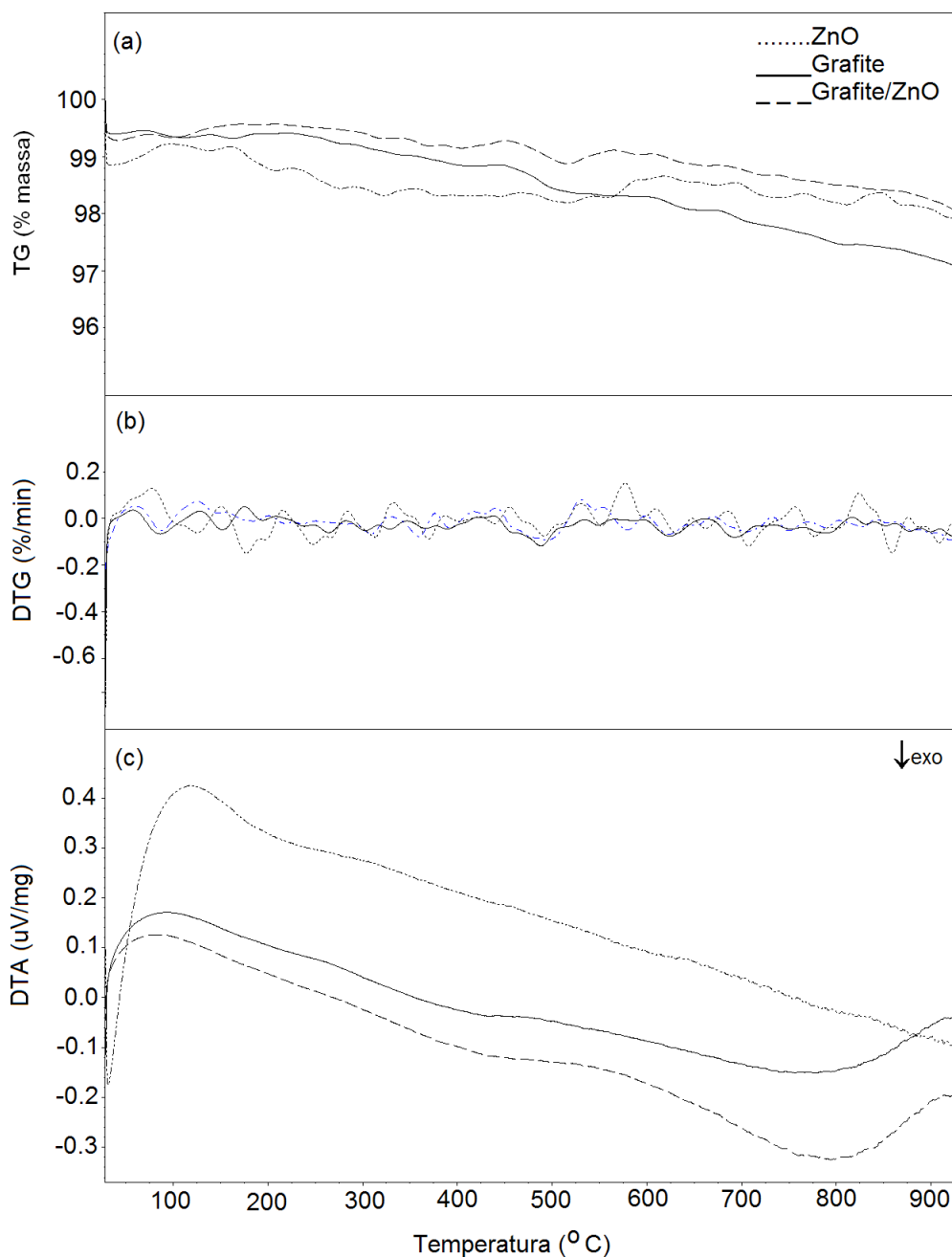


Figura 24. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA obtidas para ZnO, grafite e mistura grafite/ZnO (atmosfera de N_2 , 950 °C a 10 °C/min).

O evento endotérmico mostrado na curva DTA, centrado em 100 °C (Fig. 24c), refere-se à liberação de água adsorvida na superfície dos pós de ZnO e grafite.

As curvas DTA obtidas para o grafite e sua mistura com ZnO revelaram um pico exotérmico entre 700 a 900 °C, podendo este evento ser atribuído tanto à cristalização de carbono amorfo presente no grafite quanto à reorganização estrutural de ZnO [12].

3.1.1.2 Tratamento térmico da mistura grafite/ZnO em forno elétrico

Os mesmos estudos conduzidos em termobalança foram feitos em forno tubular com retorta de quartzo, conforme descrito no Capítulo 2-Parte Experimental.

Após tratamento térmico da mistura grafite/ZnO a 900 °C, não foi observada a formação de material sólido depositado na parede do tubo de quartzo, ficando todo o material no cadinho de quartzo. Este resultado confirma os obtidos por TG/DTG/DTA apresentados na Fig. 24.

3.1.2 Sistema Piche Vegetal/ZnO

Estudos utilizando o piche vegetal como fonte redutora de ZnO foram amplamente explorados durante a tese de doutorado da aluna Jacyra Araújo [11]. Entretanto, é de extrema importância a repetição desta reação nesta tese, pois os resultados servirão como referência para o entendimento de outros sistemas aqui propostos e a confirmação da eficiência do forno tubular horizontal adquirido para o desenvolvimento exclusivo desta tese, sendo que este forno é diferente do utilizado pela aluna de doutorado Jacyra Araújo no que diz respeito ao comprimento e ao diâmetro do tubo de quartzo. Então, deve-se levar em conta que parâmetros de síntese, tais como: a taxa de dispersão do fluxo de nitrogênio no interior do tubo e a pressão parcial dos gases, são diferentes dos adotados no trabalho anterior. Estas alterações podem levar à fabricação de nanoestruturas com composição química e morfologias distintas e, conseqüentemente, os nanomateriais poderão apresentar funcionalidades diferentes. Assim, o controle dos parâmetros de síntese é muito importante para se avaliar a eficiência de processos que têm como objetivo a obtenção de materiais nanoestruturados.

3.1.2.1 Resultados de TG/DTG/DTA do piche vegetal e sua mistura com ZnO

As curvas TG/DTG/DTA para piche vegetal puro e sua mistura com ZnO são mostradas na Fig. 25. De acordo com as curvas TG/DTG (Figs. 25a e 25b) a degradação térmica do piche vegetal puro foi pronunciada entre 200 a 440 °C, correspondendo a uma perda de massa de ~60% em relação à massa inicial e a uma $T_{m\acute{a}x}$ de ~325 °C. Acima de 440 °C o piche puro se degradou de forma gradual até 950 °C, com uma perda de massa de cerca de 22%. A curva DTA do piche puro (Fig. 25c) mostra um evento endotérmico centrado em 100 °C, o qual corresponde à evaporação de moléculas de água fisicamente adsorvidas no piche vegetal.

A decomposição térmica da mistura piche vegetal/ZnO ocorreu em duas etapas bastante distintas com $T_{m\acute{a}x}$ de ~290 °C e ~820 °C, conforme mostrado na Fig. 25b. Abaixo de 500 °C, as curvas TG/DTG/DTA do piche puro e sua mistura foram muito semelhantes. Acima de 700 °C ocorre o aparecimento de um grande evento endotérmico na curva DTA da mistura piche vegetal/ZnO, que pode ser atribuído a reação entre o carbono formado *in situ* durante a pirólise do piche vegetal e o ZnO, resultando na redução dos pós de ZnO a Zn(v), o

que justifica a perda de massa observada para a mistura acima de 700 °C. Ressalta-se que este evento endotérmico também pode ser atribuído à evaporação do Zn e que este conjunto de resultados é similar aos obtidos anteriormente pelo nosso grupo [11].

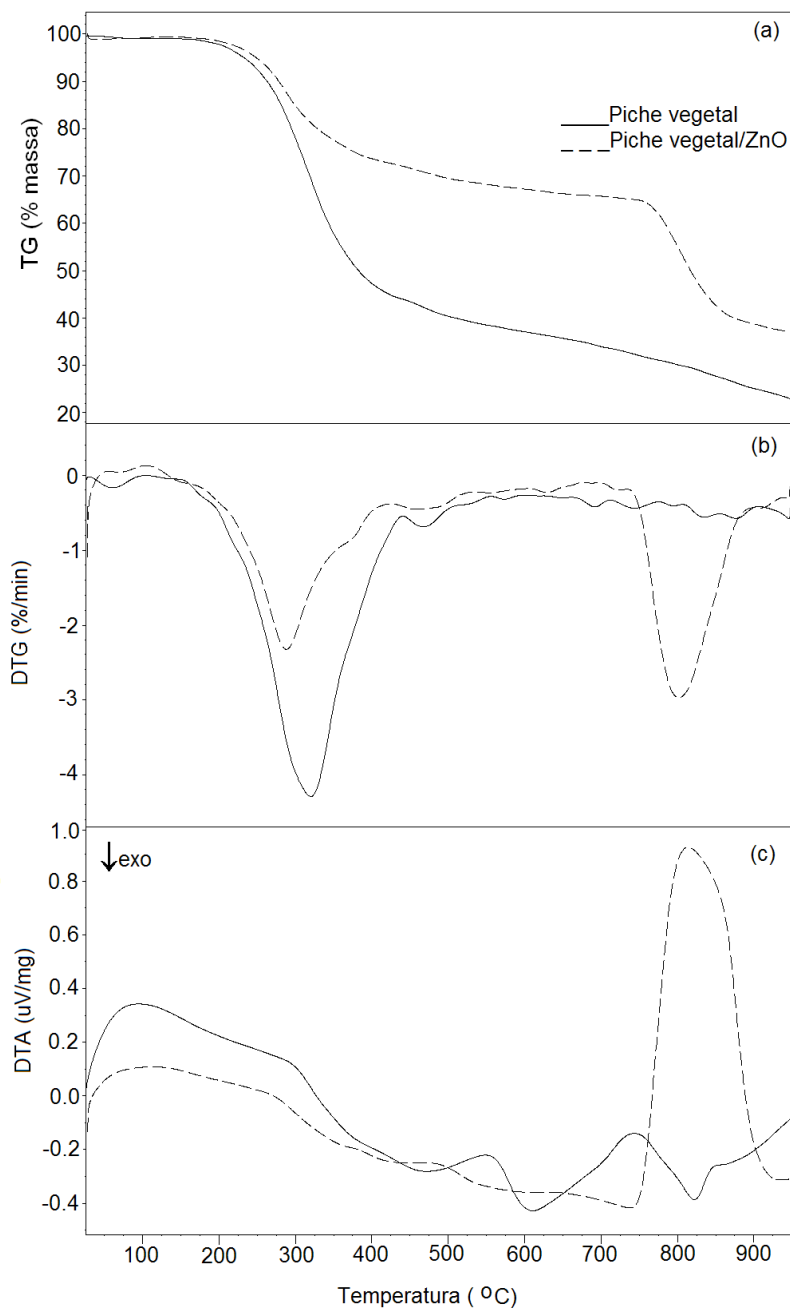


Figura 25. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA de piche vegetal puro e mistura piche vegetal/ZnO (atmosfera de N_2 , 950 °C a 10 °C/min).

A formação de um alto teor de resíduos para a mistura piche vegetal/ZnO ao final do processo, cerca de 40% (Fig. 25a), se comparado aos ~25% para o piche puro, deve-se ao ZnO ser bastante inerte e a quantidade de piche não ter sido suficiente para converter todo

ZnO a Zn(v), ou devido a não existência de um maior tempo de reação para permitir maior conversão.

3.1.2.2 Caracterização do produto sintetizado em forno elétrico via redução de ZnO assistida pela co-pirólise do piche vegetal

Resultado bastante diferente do obtido para o sistema grafite/ZnO foi alcançado quando o tratamento térmico se deu com piche vegetal/ZnO. Este sistema gerou uma grande quantidade de material condensado na parede do tubo de quartzo, de cor cinza e aspecto fofo ao ser pressionado com espátula.

Este material foi caracterizado, sendo que os difratogramas mostrados nas Figs. 26 (a-b) referem-se aos produtos sintetizados a taxas de aquecimento de 3 e 10 °C/min, respectivamente. Foram observados picos de difração 2θ iguais a 42,40°; 45,57°; 50,61° e 63,96° que correspondem aos planos cristalográficos (002), (100), (101) e (102), respectivamente, os quais foram prontamente indexados a Zn hexagonal (conforme padrão de DRX do Zn metálico no Anexo I). De um modo geral, os produtos sintetizados apresentaram boa cristalinidade e são isentos de impurezas.

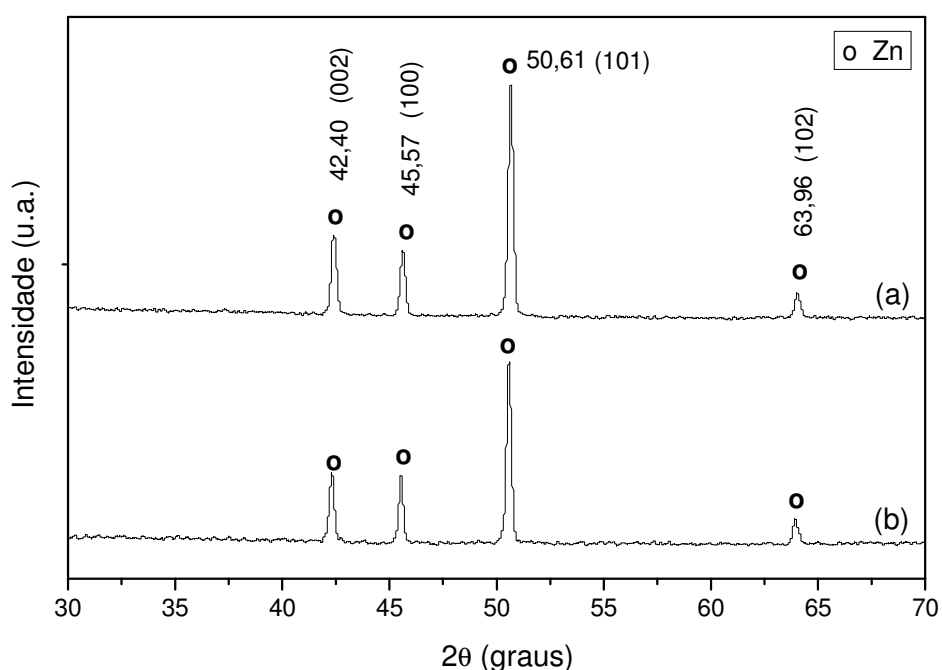


Figura 26. Difratogramas dos produtos sintetizados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do piche vegetal a uma taxa de aquecimento de (a) 3 °C/min e (b) 10 °C/min, respectivamente, usando radiação $K_{\alpha}Co$.

As Figs. 27 (a-b) e Figs. 27 (c-d) mostram que os produtos sintetizados a 3 °C/min e 10 °C/min, respectivamente, cresceram na forma de fios de maneira aleatória, originando um emaranhado de fios bastante denso e o diâmetro destes fios não é uniforme ao longo de sua extensão.

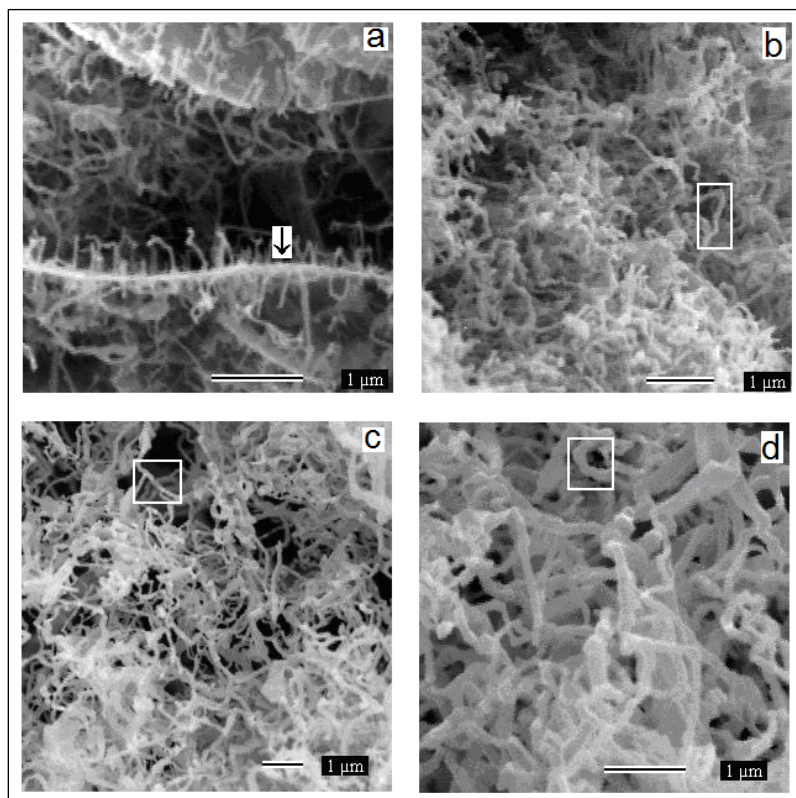


Figura 27. Micrografias obtidas por MEV de nanofios de zinco metálico fabricados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do piche vegetal a uma taxa de aquecimento de (a-b) 3 °C/min e (c-d) 10 °C/min.

Um centro de crescimento de nanofios é mostrado na Fig. 27a (indicado pela seta), revelando que vários fios podem crescer a partir de um único fio. A Fig. 27b revelou que os nanofios de Zn sintetizados a 3 °C/min apresentaram diâmetro em torno de 70 nm, enquanto a 10 °C/min os diâmetro dos nanofios de Zn foram maiores, variando entre 91nm (região selecionada na Fig. 27c) e 160 nm (região selecionada na Fig. 27d).

A partir dos resultados apresentados, pode-se confirmar a eficiência deste forno tubular construído especialmente para esta tese. Confirma-se, também, a maior eficiência do piche vegetal para promover a redução do ZnO se comparado ao grafite, independente do tipo de retorta usada.

3.1.3 Sistema celulose/ZnO

3.1.3.1 Resultados de TG/DTG/DTA da celulose e da mistura celulose/ZnO

Resultados obtidos por TG/DTG/DTA para a celulose e sua mistura com ZnO são mostrados na Fig. 28. Comparando as curvas obtidas para estas duas amostras nota-se que elas apresentaram comportamento similar em temperaturas inferiores a 400 °C.

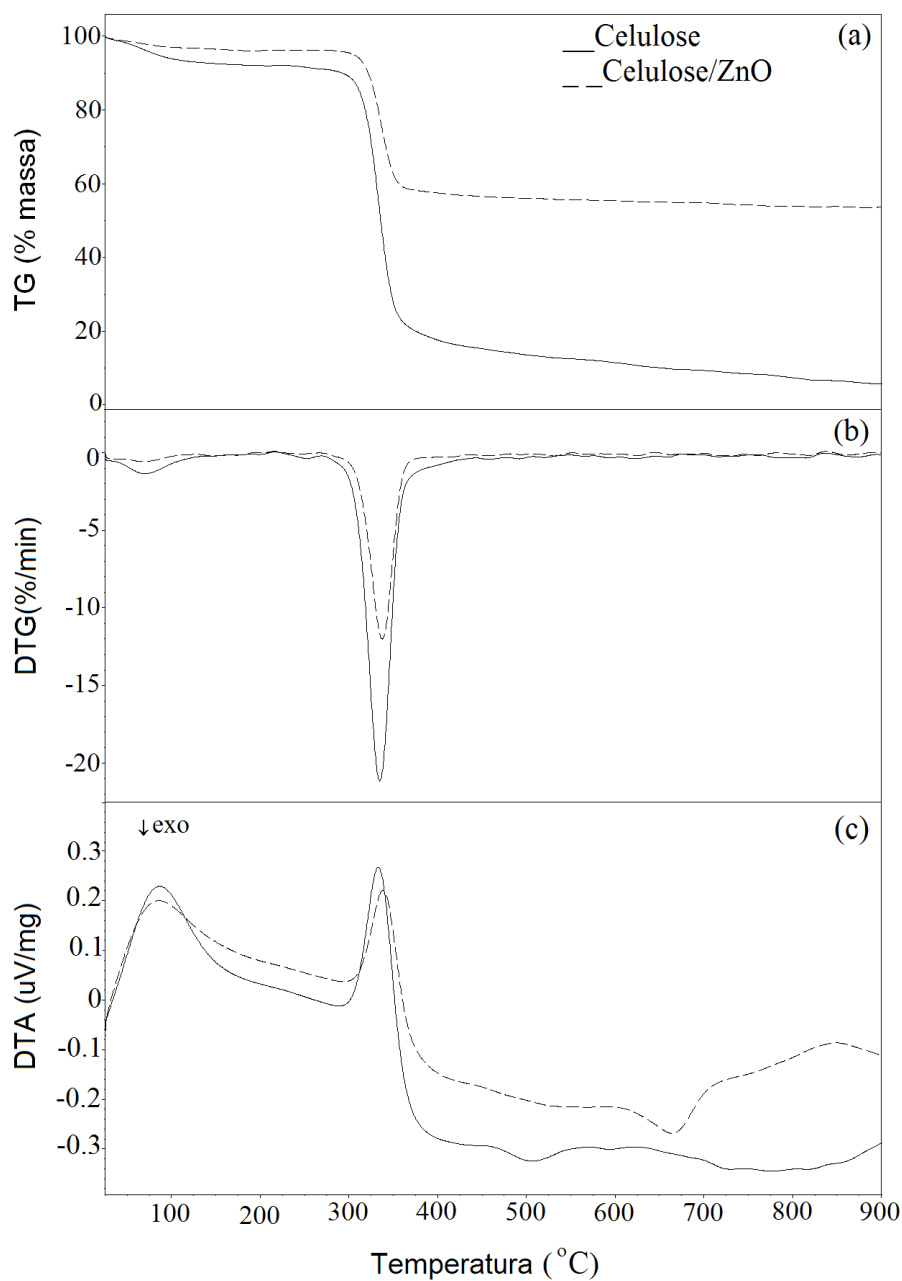


Figura 28. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA da celulose e da mistura celulose/ZnO (atmosfera de N₂, 950°C a 10 °C/min).

As curvas TG/DTG (Figs. 28(a-b)) mostraram que a primeira perda de massa das amostras ocorreu entre 30 e 130°C, apresenta baixa intensidade e está relacionada à perda de moléculas de água adsorvidas fisicamente na celulose [132]. Analisando a Fig. 28c observa-se que este evento correspondeu a um pico endotérmico na curva DTA. Entretanto, a maior perda de massa das amostras ocorreu numa faixa de temperatura de 270 a 420 °C, como mostrado na Fig. 28a, com $T_{m\acute{a}x}$ em 335 °C na curva DTG. A curva DTA obtida para a celulose pura (Fig. 28c) mostrou que este evento é endotérmico e pode estar relacionado ao processo de pirólise da celulose. Segundo a literatura, inicialmente, a celulose sofre despolimerização, produzindo CO₂ e celulose despolimerizada, acompanhada da liberação de gases CO e H₂, posteriormente, a decomposição térmica da celulose despolimerizada produz CO₂, CO, H₂, H₂O, hidrocarbonetos leves, alcatrão e carvão. Acima de 420 °C, o carvão gerado é gradualmente convertido em CO₂, CO e H₂, enquanto o alcatrão é decomposto em produtos gasosos, tais como: H₂, CH₄ e CO [134-136].

A curva DTA obtida para a mistura celulose/ZnO (Fig. 28c) revelou um pico exotérmico centrado em 670 °C e um largo pico endotérmico entre 700 a 900 °C. Acredita-se que este último evento esteja relacionado a redução de ZnO a Zn e a evaporação deste zinco produzido.

A decomposição térmica da celulose pura ocorreu mais lentamente entre 500 e 900 °C sendo gerado um resíduo de cerca de 6% (Fig. 28a). Por outro lado, a pirólise da mistura celulose/ZnO rendeu um elevado teor de resíduo (~54%) que foi atribuído à presença do ZnO (muito inerte) e à formação de carbono residual.

3.1.3.2 Resultados de TG-FTIR da celulose e da mistura celulose/ZnO

As Figs. 29 (a-b) mostram espectros em 3D obtidos para a celulose pura e sua mistura com ZnO usando TG-FTIR, espectros estes que foram plotados em função do número de onda e da temperatura de pirólise dos materiais.

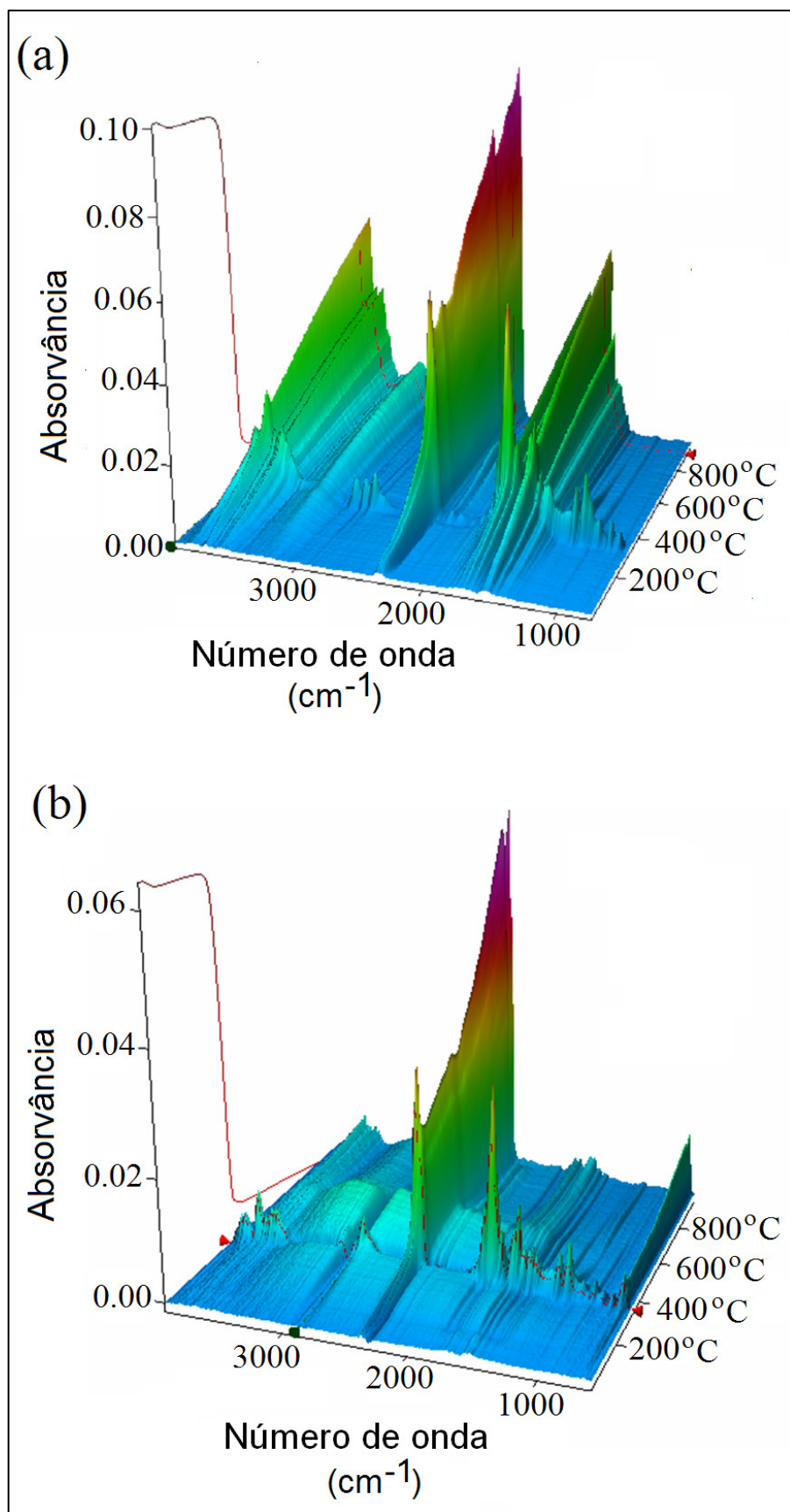


Figura 29. Espectros em 3D (TG/FTIR) dos produtos gasosos gerados durante a pirólise da (a) celulose e (b) da mistura celulose/ZnO (atmosfera de N₂, 950 °C a 10 °C/min).

Comparando as Figs. 29a e 29b, observa-se que o espectro 3D correspondente à mistura celulose/ZnO (Fig. 29b) apresentou-se mais “limpo” quando comparado ao espectro da celulose pura (Fig. 29a), especialmente em temperaturas superiores a 400 °C. De acordo com a Fig. 29a pode-se identificar várias bandas de absorção: nos intervalos de número de onda de 3400-4000 cm^{-1} e 1200-2000 cm^{-1} as bandas de absorção correspondem ao estiramento -OH relativo a H_2O na fase gasosa, entretanto, vale ressaltar que bandas características de outros grupos funcionais podem estar sobrepostos aos da água entre 1200-2000 cm^{-1} , destacando-se o C=O de aldeídos e ácidos (1600-1400 cm^{-1}) e C-H de metano (1400-1200 cm^{-1}); já entre 3400-3200 cm^{-1} uma banda larga corresponde ao grupo -OH de água condensada; a seqüência de bandas de absorção entre 3200 e 2800 cm^{-1} correspondem a vibrações do grupo C-H de metano; a banda de absorção centrada em torno de 2360 cm^{-1} e 2100 cm^{-1} correspondem a CO_2 e CO, respectivamente; e abaixo de 1200 cm^{-1} ocorre um grupo de bandas de absorção relativos à C-C de alcanos e C-O-C de éteres. A Fig. 29b mostra que as bandas de absorção correspondentes à água e aos grupos funcionais de compostos orgânicos (aldeídos, ácidos, éteres e alcanos) apresentaram um redução bastante significativa em temperaturas superiores a 400 °C após a adição de ZnO à celulose, e isto sugere que o ZnO catalisa a degradação dos compostos orgânicos voláteis em presença de água gerada *in situ* durante a pirólise da celulose. Esta hipótese fica mais evidente comparando-se os espectros de FTIR da celulose pura a 403 °C e de sua mistura com ZnO a 403 °C e 880 °C mostrados na Fig. 30.

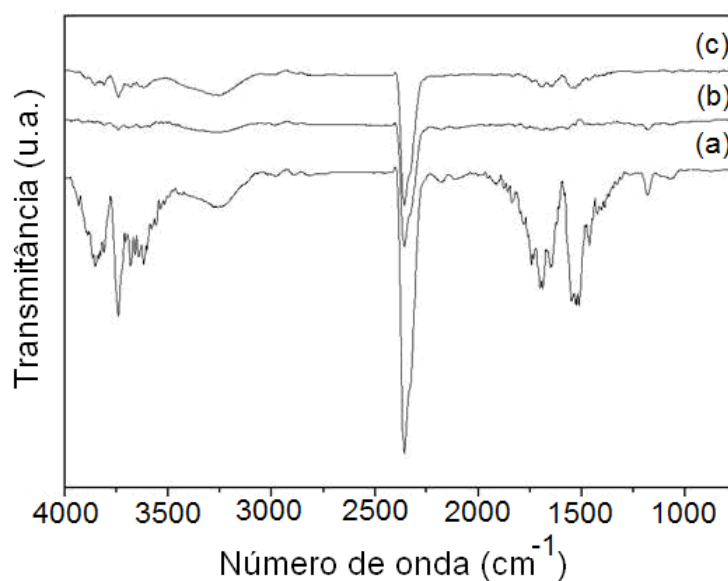


Figura 30. Espectros na região do infravermelho dos gases gerados durante a pirólise da celulose a (a) 403 °C e da mistura celulose/ZnO a (b) 403 °C e (c) 880 °C.

Assim, a Fig. 30b mostra uma significativa diminuição na intensidade das bandas de absorção durante a pirólise da mistura celulose/ZnO a 403 °C quando comparada às da celulose pura (Fig. 30a) na mesma condição, entretanto a banda de absorção relativa a CO₂ (2350 cm⁻¹) manteve-se presente mesmo após a adição de ZnO à celulose seja a 403 °C ou a 880 °C. Então, no início do processo, o ZnO promove a conversão de compostos orgânicos intermediários em CO₂, traços de CO e H₂; entretanto, o CO₂ está presente como o principal componente no espectro de FTIR na Fig. 30b.

Como o hidrogênio não é detectado no infravermelho, faz-se necessário buscar outra técnica analítica para confirmar a presença do bio-hidrogênio produzido em ambos os tratamentos térmicos (celulose e celulose/ZnO), embora seja bastante conhecido e amplamente discutido na literatura a formação de hidrogênio durante pirólise da celulose.

3.1.3.3 Detecção de hidrogênio durante tratamento térmico da celulose e da mistura celulose/ZnO

A evolução de gás hidrogênio durante o tratamento térmico das amostras celulose e mistura celulose/ZnO foi monitorada em equipamento TPR (reação com temperatura programada, em que os voláteis passíveis de condensação gerados durante o processo são condensados em um “trape” contendo nitrogênio líquido e o hidrogênio é detectado em um cromatógrafo contendo detector de condutividade térmica - TCD). Os resultados obtidos estão mostrados nas Figs. 31(a-b).

A Fig. 31a mostra que a evolução de hidrogênio na amostra de celulose ocorreu em múltiplos eventos num intervalo de temperatura de 500-1000°C, e o sinal tornou-se mais intenso entre 700 °C e 900 °C. Por outro lado, em presença de ZnO a celulose apresentou três estágios bem definidos relativos à evolução de H₂, correspondendo aos máximos em aproximadamente 370 °C, 480 °C e 860 °C. Assim, conclui-se que o ZnO atuou no sistema como catalisador, favorecendo a produção de hidrogênio em temperaturas mais baixas e em maior quantidade do que a observada para a celulose pura.

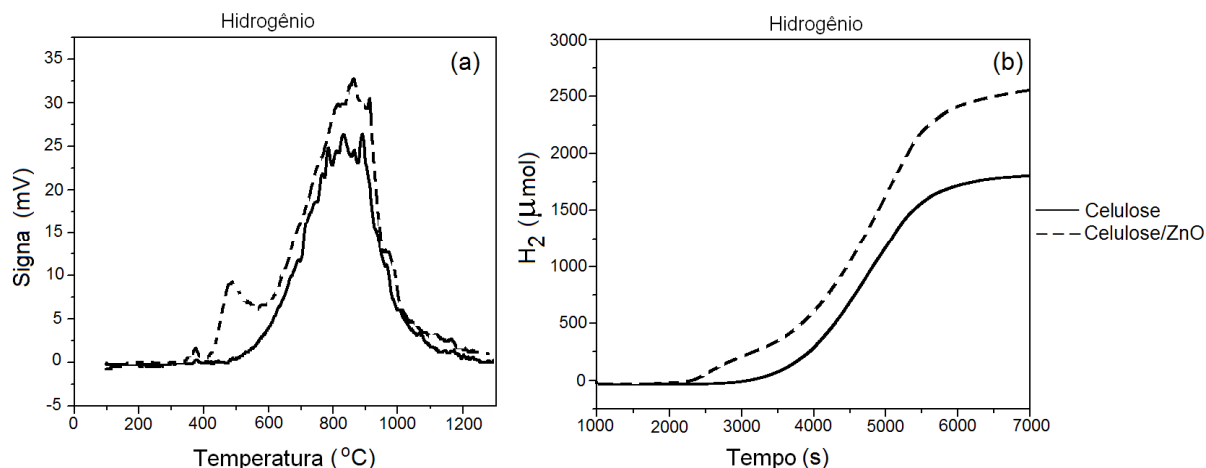


Figura 31. (a) Curvas TPR para hidrogênio e (b) evolução de hidrogênio durante tratamento térmico da celulose e da mistura celulose/ZnO (10 °C/min, N₂).

A Fig. 31b mostra os resultados obtidos após a análise quantitativa dos experimentos e revela que a quantidade de hidrogênio liberado quando a celulose é submetida a tratamento térmico na presença de ZnO foi aproximadamente 45% maior se comparado à celulose pura (por integração da áreas sob as curvas). Portanto, reações adicionais catalisadas pelo ZnO ocorrem durante o processo gerando mais hidrogênio, inclusive em temperaturas mais baixas.

Deve-se salientar que as massas de celulose foram as mesmas nos dois testes, sendo que quando em presença de ZnO, como a mistura é 1:1, a massa total foi o dobro da massa usada para a celulose pura, de modo a permitir a mesma massa de celulose em ambos ensaios.

Assim, a redução de ZnO a Zn(v) pelo bio-hidrogênio gerado *in situ* é a hipótese que explica a redução do ZnO neste processo, conforme a equação que se segue:



Deve-se ressaltar que a Fig. 28c mostra um evento endotérmico largo entre 700 e 900 °C, que foi atribuído à redução do ZnO, faixa de temperatura que corresponde à máxima liberação de hidrogênio na Fig. 31a.

Entretanto, a curva obtida para a mistura celulose/ZnO na Fig. 31a mostra que mesmo que o H₂ esteja sendo consumido na redução do ZnO a Zn, seu sinal ainda é muito intenso. De acordo com a Fig. 30c, referente ao espectro FTIR da mistura celulose/ZnO a 880 °C, o aumento das bandas de absorção entre 4000-3400 cm⁻¹ e 3400-3000 cm⁻¹ são relativas à -OH

de água gasosa e líquida, respectivamente, as quais confirmam a reação apresentada na equação 26.

Como a atmosfera gerada *in situ* é redutora, pois só assim pode ocorrer a redução do ZnO, pode-se também afirmar que a quantidade de bio-hidrogênio gerada é bem superior à quantidade de dióxido de carbono, embora o conteúdo de CO₂ não tenha sido quantificada.

Vale lembrar que durante a pirólise da celulose ocorre a formação de um carbono residual e este contribui para a redução do ZnO a Zn com a produção de H₂ (Equação 1, pág. 3). Assim, o H₂ gerado irá participar diretamente da reação de redução do ZnO de acordo com a Equação 27. O mecanismo de reação da redução de ZnO a Zn assistida pela pirólise da celulose é proposto na seção 3.1.3.5 na pág. 73.

3.1.3.4 Caracterização do produto sintetizado em forno elétrico via redução de ZnO assistida pela co-pirólise da celulose

As Figs. 32(a-b) mostram medidas de difração de raios X feitas para produtos sintetizados a taxas de aquecimento de 3 °C/min e 10 °C/min, respectivamente.

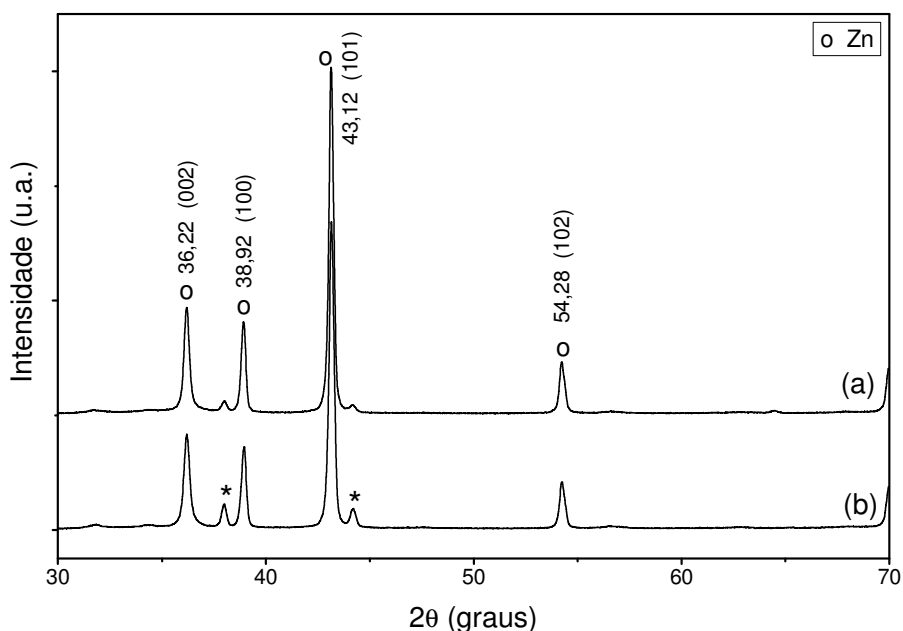


Figura 32. Difratogramas dos produtos sintetizados a partir da reação de redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise da celulose a uma taxa de aquecimento de (a) 3 °C/min e (b) 10 °C/min, usando radiação K_αCu.

Independente da taxa de aquecimento selecionada, as amostras apresentaram picos de difração centralizados em 2θ iguais a $36,22^\circ$; $38,92^\circ$; $43,12^\circ$ e $54,28^\circ$ correspondendo aos planos cristalográficos (002), (100), (101) e (102), respectivamente, os quais podem ser prontamente indexados ao Zn hexagonal (Anexo II). Os picos de difração centrados em 2θ : 38° e 44° (marcados com *) foram observados para ambas as amostras e correspondem a impurezas presentes nas amostras, cujas fases estão relacionadas a carbono e espécies carbonatadas, respectivamente.

Analisando o pico centrado em $38,92^\circ$, notamos que a amostra obtida a $3^\circ\text{C}/\text{min}$ apresentou uma orientação preferencial em relação ao plano (100) quando comparada ao padrão do Zn metálico (Anexo II). As nanoestruturas de Zn metálico sintetizadas apresentaram boa cristalinidade.

Os parâmetros de rede calculados a partir do espectro de DRX (Figs. 32(a-b)) para o produto sintetizado a $3^\circ\text{C}/\text{min}$ foram $a = 0,2673$ nm e $c = 0,4954$ nm, enquanto para os produtos obtidos a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ foram $a = 0,2663$ nm e $c = 0,4947$. Estes parâmetros estão em concordância com os dados padrões do Zn metálico (Anexo I).

As imagens obtidas por MEV apresentadas nas Figs. 33(a-b) revelaram a morfologia dos produtos sintetizados a uma taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. A Fig. 33a mostra uma grande quantidade de estruturas em formas de fios, porém algumas poucas estruturas em forma de folhas coexistem com os nanofios. A Fig. 33b mostra que os nanofios crescem aleatoriamente e se curvando, formando um emaranhado de fios cujo diâmetro varia ao longo de toda sua extensão. De um modo geral, o comprimento dos nanofios está na ordem de vários micrômetros, enquanto seu diâmetro está em torno de 75 a 135 nm. O espectro de EDS na Fig. 33c indicou que os nanofios contêm o elemento Zn, mas existe uma pequena quantidade de átomos de oxigênio.

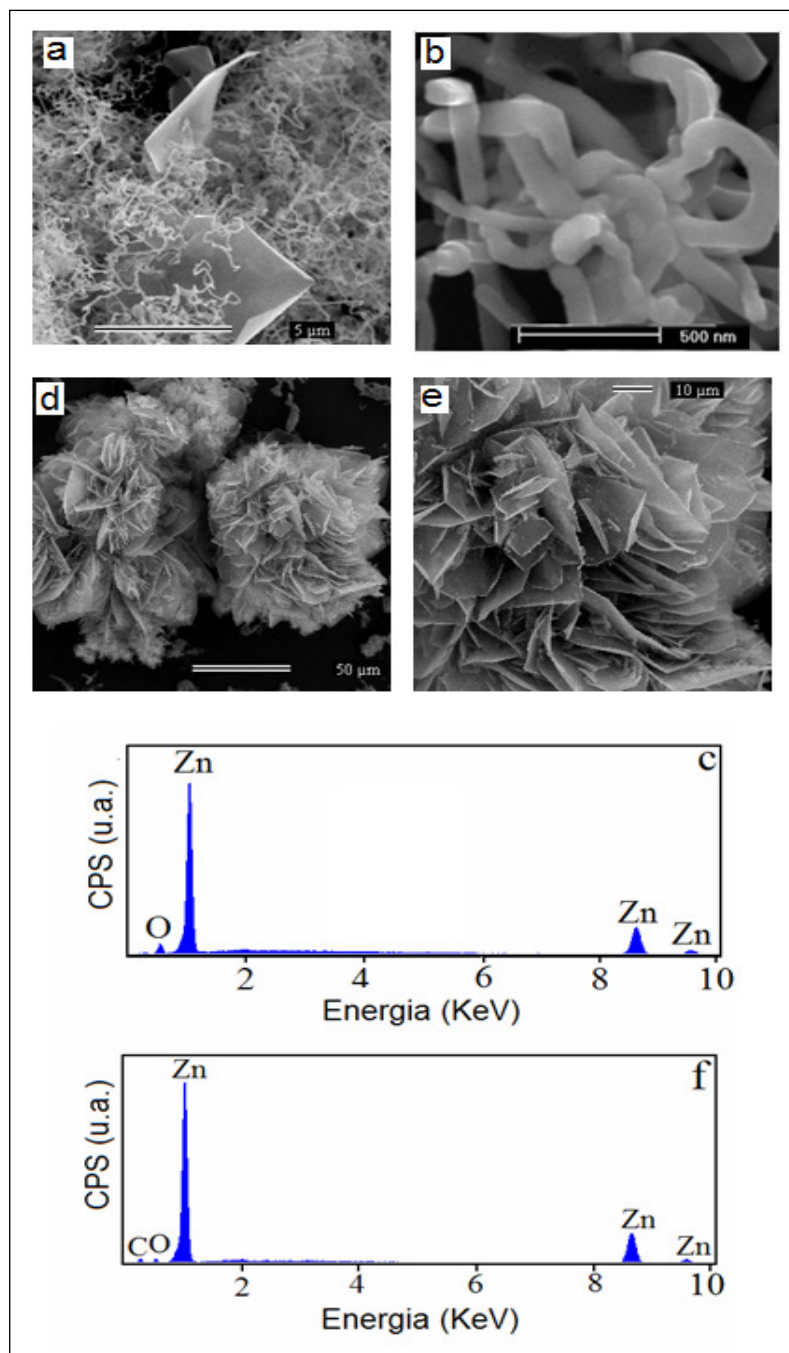


Figura 33. Micrografias obtidas por MEV de (a) nanofios de Zn com algumas nanofolhas e (b) nanofios de Zn sintetizados a 3°C/min e (c) espectro de EDS obtido a partir dos nanofios mostrados em (a). Micrografias obtidas por MEV de (d-e) nanoflores de Zn sintetizadas a 10°C/min e (f) espectro de EDS obtidos a partir do item (d).

A morfologia do produto sintetizado a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min é mostrada na Fig. 33d. Este produto é constituído por flores que apresentam múltiplas

camadas, porém cada flor é composta por muitas nanofolhas bastante finas (Fig. 33e). Um exame mais criterioso da Fig. 33e revelou que as nanofolhas apresentam diferentes comprimentos e sua largura está em torno de 35 nm. O espectro de EDS mostrado na Fig. 33f revelou que as nanoflores são basicamente constituídas pelo elemento Zn. Entretanto, fracos picos característicos dos elementos carbono e oxigênio foram observados, indicando a presença de impurezas nas nanoflores, corroborando com os resultados obtidos por DRX.

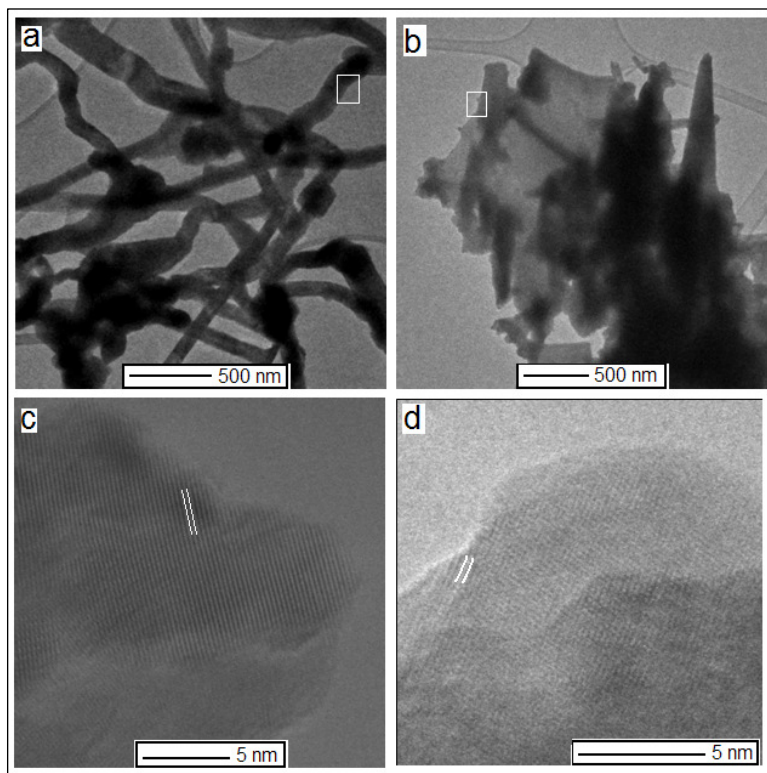


Figura 34. Imagens obtidas por MET de (a) nanofios e (b) nanoflores de Zn. Imagens geradas por alta resolução de MET (c-d) a partir das regiões selecionadas em (a) e (b), respectivamente.

Os nanofios e as nanoflores foram investigados por MET. A Fig. 34a mostrou uma típica imagem de MET dos nanofios de Zn, os quais apresentaram uma forma curvada e diâmetro irregular ao longo de sua extensão. A imagem das nanoflores é mostrada na Fig. 34b e apresenta detalhes da forma das nanofolhas. Imagens de alta resolução de TEM foram obtidas a partir de regiões selecionadas dos nanofios e nanoflores, como mostrado nas Figs. 34b e 34c, respectivamente. Os resultados de alta resolução revelaram que os espaçamentos d entre as franjas foram de 0,244 nm para os nanofios (Fig. 34c) e de 0,214 nm para as

nanofolhas (Fig. 34d), os quais concordam bem com os planos cristalográficos (002) e (100), respectivamente, presentes no Zn metálico (Anexo II).

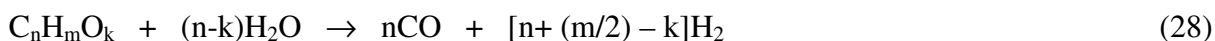
3.1.3.5 Mecanismo de redução de ZnO assistido pela co-pirólise da celulose

Um mecanismo de formação de Zn metálico nanoestruturado é proposto a seguir. A altas temperaturas (700-900 °C), o ZnO é convertido a Zn(v) por gases redutores, os quais são gerados durante a degradação térmica da celulose. O zinco vaporizado é carregado para uma região de temperatura relativamente mais baixa, no interior do tubo de quartzo, e se solidifica na parede do tubo como nanoestruturas de zinco. As estruturas em forma de flores são constituídas por folhas muito finas e dobradas, as quais são obtidas devido ao alto teor de Zn(v) produzido como consequência da rápida taxa de aquecimento (10 °C/min). Entretanto, quando a taxa de aquecimento diminui (3 °C/min) a pressão de Zn(v) também diminui e são desenvolvidos nanofios de Zn, que são estruturas mais finas. Este resultado indica que a taxa de redução do ZnO(s) em Zn(v) é dependente da taxa de aquecimento.

Estudos na literatura apontam a reforma catalítica a vapor de biomassas oxigenadas como uma fonte alternativa para a produção de hidrogênio [208], porém poucos trabalhos apresentam o ZnO como um dos componentes binários nestes catalisadores específicos. A exemplo disso temos a reforma do metanol com os catalisadores CuO/ZnO [209] e Pd/ZnO [210] que levam à produção de CO₂ e H₂, mas sem a formação de CO. Embora o ZnO tenha sido usado isoladamente no presente processo, os resultados foram similares aos relatados na literatura [209, 210]. Entende-se, portanto, que este óxido tenha catalisado as reações de reforma a vapor no presente processo com geração de H₂, e este hidrogênio gerado *in situ* tenha promovido a redução de ZnO a Zn(v) como mostrado na Equação 27 (pág. 68). A redução carbotérmica clássica do ZnO pelo carbono (Equação 2, pág. 22) durante a pirólise da celulose não foi considerável, uma vez que a banda de absorção de CO nos resultados de FTIR não foi detectada (Figs. 30c). Este resultado foi diferente dos obtidos, anteriormente, pelo nosso grupo [172], o qual considerou a produção de um carbono especialmente reativo durante a pirólise do piche vegetal e este gerou CO que, por sua vez, foi usado para promover a redução do ZnO .

No presente caso, a pirólise da celulose produziu compostos oxigenados (C_nH_mO_k) e água, os quais reagiram na presença do catalisador ZnO, como mostrados nas equações 28-30:

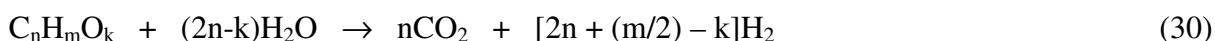
Reforma a vapor completa (endotérmica):



Reação *water-gas shift* (exotérmica):



Reação Total (Equação 28 + Equação 29)



As reações de reforma catalítica a vapor dos compostos oxigenados representadas pelas Equações 28-30 são bem discutidas por Wang e col. [211] e a partir delas podem ser explicados alguns pontos importantes do presente processo, tais como:

- a) a partir da Equação 30 pode-se confirmar: (1) a ausência de CO(g) durante a pirólise da celulose, devido este ser consumido no processo, como pode ser visto através da Equação 29, e (2) a geração de H₂ através das Equações 28 e 29;
- b) a Equação 27 (pág. 68) mostrou que a redução do ZnO a Zn foi devido ao gás H₂, o qual foi gerado durante a reforma a vapor da celulose (Equação 30);
- c) as nanoestruturas de Zn não sofreram re-oxidação, isto porque a quantidade de hidrogênio produzido *in situ* foi maior em relação ao CO₂, apesar de existir uma considerável quantidade de CO₂ no forno como mostrado nos resultados de FTIR (Fig. 30).

O mecanismo acima proposto para a redução de ZnO a Zn metálico nanoestruturado corrobora com os resultados obtidos por TG/FTIR, pois é evidente a redução dos picos característicos de água (4000-3000 cm⁻¹) e dos compostos oxigenados (2000-1000 cm⁻¹) na presença de ZnO, conforme mostrado nas Figs. 30(a,b). O H₂ produzido *in situ* (Equação 30) foi usado para reduzir o ZnO (Equação 27, pág. 68). O consumo de H₂ durante a redução de ZnO (Equação 27) promoveu um deslocamento do equilíbrio na Equação 30, levando o sistema a atingir um novo equilíbrio com produção de mais hidrogênio.

Até o presente momento, este é o primeiro caso descrito na literatura de síntese de Zn nanoestruturado via reação de redução de pós ZnO por gases redutores gerados a partir da

reforma a vapor de compostos oxigenados produzidos durante a degradação térmica da celulose e catalisada por ZnO.

Os resultados aqui apresentados são importantes porque, além de produzir o metal nanoestruturado de interesse nanotecnológico, também parece ser uma rota adequada para a produção de bio-hidrogênio.

3.1.4 Sistema licor negro/ZnO

3.1.4.1 Resultados de TG/DTG do licor negro e sua mistura com ZnO

As curvas TG/DTG obtidas para o licor negro e mistura licor negro/ZnO são mostradas na Fig. 35. Durante a degradação térmica de ambas as amostras, estas apresentaram comportamento similar, conforme mostrado nas curvas TG (Fig. 35a), mas os resultados revelaram que a mistura licor negro/ZnO foi termicamente mais estável que o licor negro puro, devido a maior estabilidade do ZnO.

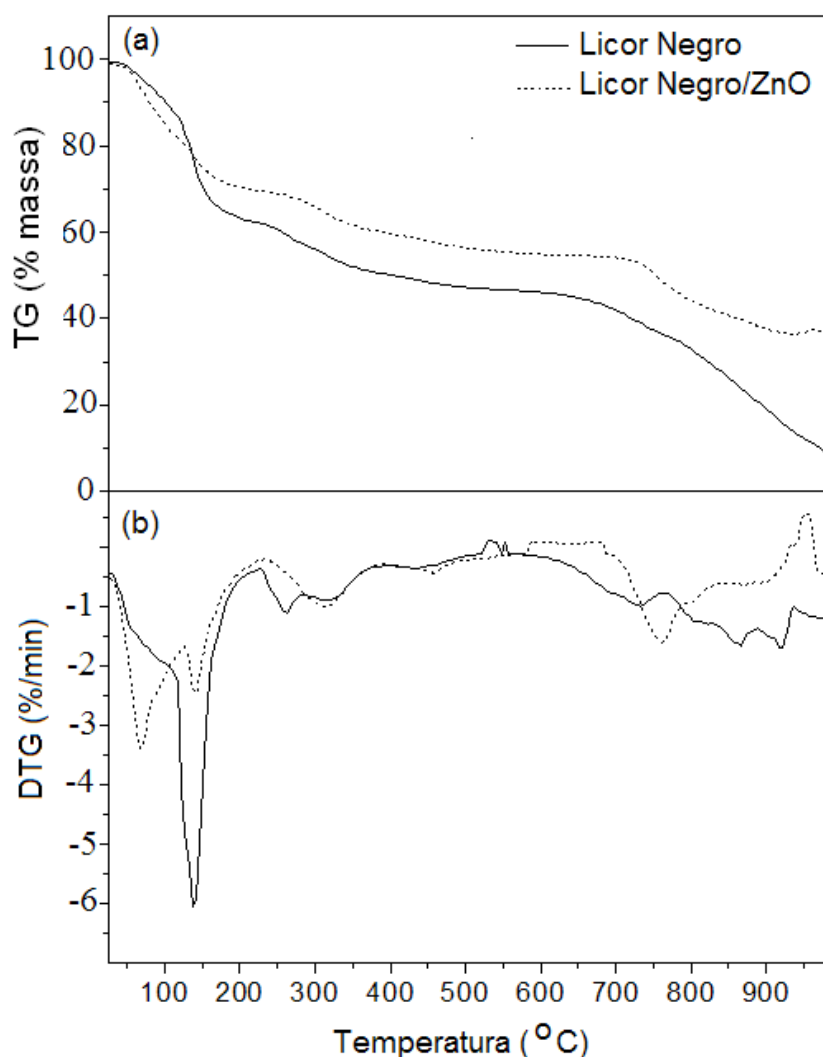


Figura 35. Curvas (a) TG e (b) DTG do licor negro e da mistura licor negro/ZnO (atmosfera de N₂, 950°C a 10 °C/min).

Numa faixa de temperatura de 100 a 150 °C as amostras perderam cerca de 35% de sua massa original. Entretanto, um estudo comparativo das curvas DTG, mostradas na Fig.

35b nesta faixa de temperatura, revelou que durante a degradação térmica do licor negro puro ocorreu a evaporação intensa de moléculas de água num intervalo curto de tempo, o qual correspondeu a um estágio de abrupto na curva DTG, com $T_{\text{máx}}$ em ~ 140 °C. Por outro lado, a curva DTG obtida para a mistura licor negro/ZnO mostrou que a liberação de moléculas de água para esta amostra ocorreu em dois estágios de degradação bem distintos, com $T_{\text{máx}}$ de 70 °C e 140 °C, havendo uma maior perda de massa em torno de 70°C.

Analisando a Fig. 35a nota-se que o licor negro puro e sua mistura com ZnO apresentaram uma gradual perda de massa entre 170 a 650 °C, correspondendo a aproximadamente 22% e 16%, respectivamente. Mas a principal perda de massa do licor negro puro ocorreu na faixa de temperatura de 650 a 950°C, correspondendo a uma perda de massa de $\sim 38\%$ nesta faixa de temperatura.

As curvas DTG obtidas para as amostras, acima de 700 °C, apresentaram comportamento térmico diferente. Na presença de ZnO, a perda de massa do licor negro ocorreu com um pico em 760 °C seguida por um repentino aumento de massa acima de 930 °C se comparado aos eventos exclusivos do licor negro. Os resultados sugerem que o ZnO foi reduzido a Zn em altas temperaturas a partir dos gases liberados durante o tratamento térmico do licor negro e os vapores de Zn foram re-oxidados ou, possivelmente, outros compostos foram sintetizados, os quais justificaria o ganho de massa no final do processo.

A quantidade de resíduo formado após a degradação térmica do licor negro foi muito menor se comparado ao resíduo obtido da degradação da mistura licor negro/ZnO em relação a massa original, 9% e 36%, respectivamente. Assim, o alto teor de resíduo (27%) obtido para a mistura pode ser atribuído ao ZnO, termicamente mais estável, enquanto 9% foram devido ao carbono e aos constituintes inorgânicos, presentes no licor negro puro.

3.1.4.2 Resultados de TG/FTIR para o licor negro e a mistura licor negro/ZnO

As Figs. 36a e 36b mostram espectros em 3D obtidos a partir de TG/FTIR de amostras de licor negro puro e de sua mistura com ZnO, respectivamente.

Abaixo de 500 °C, o espectro FTIR do licor negro puro (Fig. 36a) revela bandas de absorção características de H₂O na fase gasosa e de C-H de metano, em comprimentos de onda que variam entre [(4000-3400)cm⁻¹ e (2000-1200)cm⁻¹] e [(3200-2800)cm⁻¹ e (1400-1200)cm⁻¹], respectivamente. Porém, acima de 500 °C, estas bandas praticamente

desaparecem e novas bandas de absorção aparecem em $(2400-2200)\text{cm}^{-1}$ e $(2200-2100)\text{cm}^{-1}$, as quais podem ser atribuídas ao CO_2 e CO , respectivamente. As bandas de absorção em $700-650\text{ cm}^{-1}$ também são relativas ao CO_2 . Entretanto, após a adição de ZnO ao licor negro nota-se que houve uma diminuição na intensidade das bandas de absorção abaixo de $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 36b) e acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ a banda relativa ao CO desapareceu, além da intensidade das bandas de CO_2 sofrerem considerável aumento quando comparado ao do licor puro.

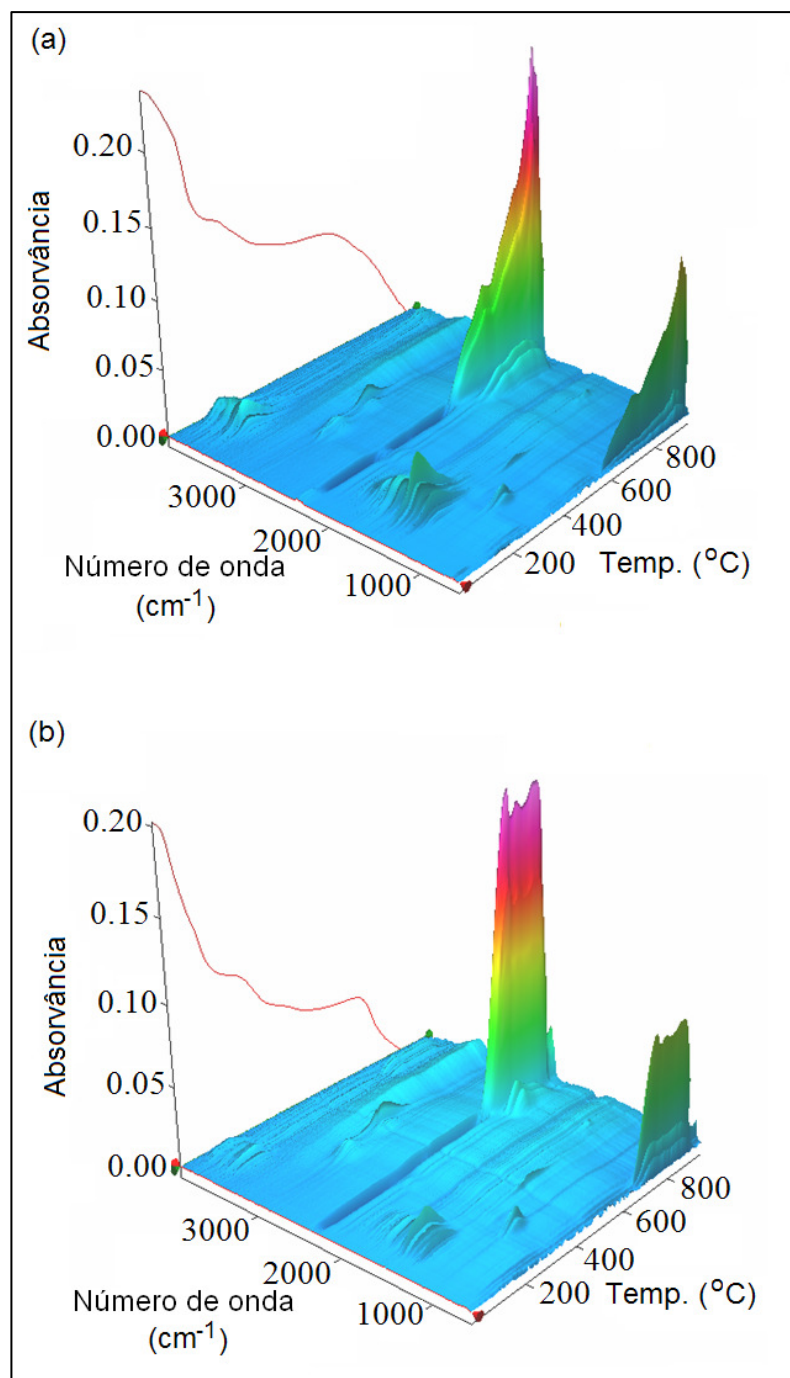


Figura 36. Espectros em 3D (TG/FTIR) dos produtos gasosos gerados durante a pirólise do (a) licor negro e (b) da mistura licor negro/ ZnO (atmosfera de N_2 , $950\text{ }^\circ\text{C}$ a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

A Fig. 37 mostra a evolução dos compostos gasosos liberados durante a degradação térmica das amostras a 835 °C por TG/FTIR, entretanto os dois produtos gasosos que apresentaram bandas de absorção mais pronunciadas a esta temperatura foram o CO₂ (2392-2263 cm⁻¹) e o CO (2263-2027 cm⁻¹).

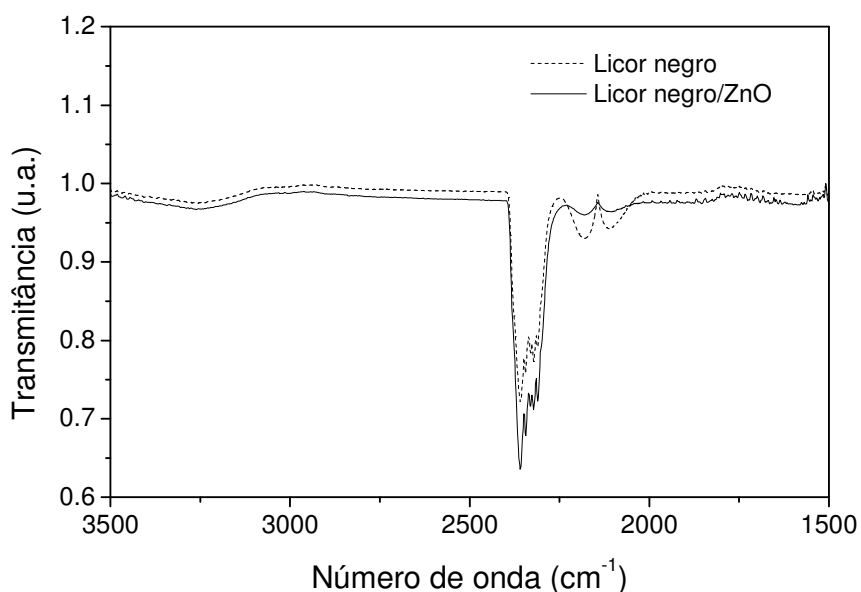


Figura 37. Espectros de FTIR dos gases gerados durante a pirólise licor negro e sua mistura com ZnO, a 835 °C.

Assim, os resultados apresentados na Fig. 37 reforçam o indício de que parte do CO liberado durante gaseificação do carvão do licor negro está sendo consumido na presença de ZnO, promovendo a redução do ZnO a Zn, de acordo com a Equação 3 (pág. 22), devido a diminuição da banda de CO no espectro da mistura licor negro/ZnO.

3.1.4.3 Caracterização do produto obtido em forno elétrico via redução de ZnO assistida pela co-pirólise do licor negro

As Fig. 38 e Fig. 39 mostram os difratogramas obtidos para produtos sintetizados via redução carbotérmica de ZnO com licor negro com taxas de aquecimento de 3 e 10 °C/min, respectivamente.

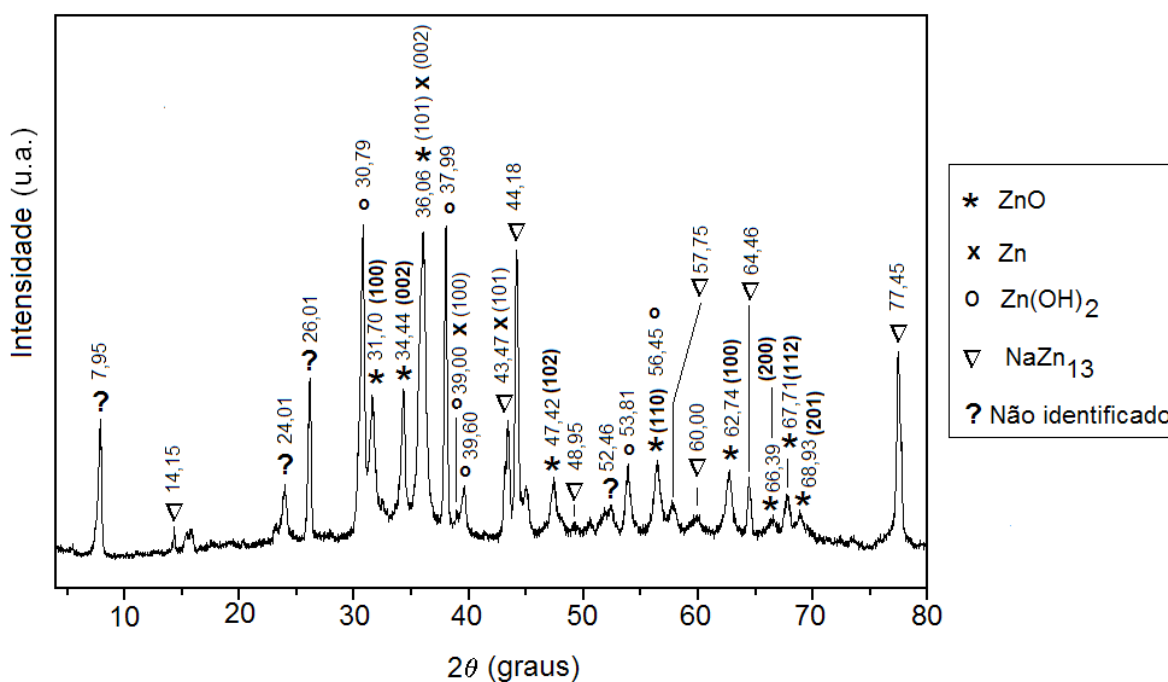


Figura 38. Difratoograma do produto sintetizado a partir da reação de redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do licor negro a 3 °C/min, usando radiação K_{α} Cu.

Analisando o difratograma da Fig. 38 constatou-se que o produto sintetizado a 3 °C/min é constituído por uma mistura de diferentes componentes. Os picos de difração centrados em 2θ iguais a 31,70°; 34,44°; 36,06°; 47,42°; 56,45°; 62,74°; 66,39°; 67,71° e 68,93° correspondem aos planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (100), (200), (112) e (201), respectivamente, os quais podem ser indexados ao ZnO hexagonal (Anexo II). Já os picos de difração posicionados em 36,06°; 39,00° e 43,47° podem ser relativos aos planos cristalográficos (002), (100) e (101) os quais são indexados ao Zn metálico (Anexo II). Entretanto, estas fases cristalinas se sobrepõem às fases de compostos como o Zn(OH)₂ e o NaZn₁₃, uma vez que existe uma grande possibilidade destes também estarem presentes nesta amostra.

Assim, os picos de difração centrados em 2θ iguais a 30,79°; 39,00°; 39,60°, 53,81°; 56,45° e podem ser prontamente indexados ao Zn(OH)₂ (Anexo III). Já os picos de difração posicionados em 2θ iguais a 14,15°; 43,47°; 44,18°; 48,95°; 57,75°; 60,00°; 64,46° e 77,45° podem ser indexados ao NaZn₁₃ (Anexo III).

As fases cristalinas com picos de difração em 2θ de 7,95°; 14,15° e 24,01° podem ser indexados a diferentes compostos orgânicos, constituídos pelos elementos C, H, O e Zn,

porém, ocorreu sobreposição de várias fases, dificultando a identificação exata deste(s) composto(s).

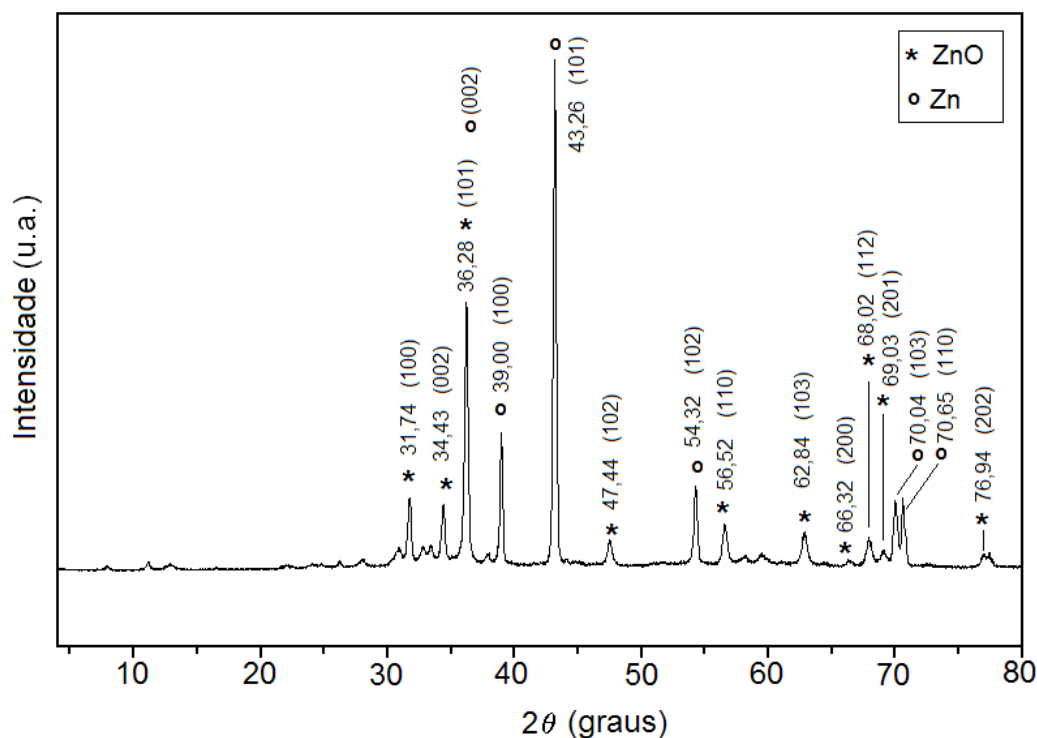


Figura 39. Difratograma do produto sintetizado a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do licor negro a 10 °C/min, usando radiação K_{α} Cu.

A Fig. 39 mostra um difratograma com menor número de picos se comparado ao da Fig. 38, porém, mesmo utilizando uma taxa de aquecimento mais rápida (10 °C/min), o produto sintetizado é constituído por uma mistura de componentes. Assim, os picos de difração centrados em 2θ iguais a 31,74°; 34,43°; 36,28°; 47,44°; 56,52°; 62,84°; 66,32°; 68,02°; 69,03° e 76,94° foram relativos aos planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) e (202), os quais podem ser prontamente indexados a ZnO hexagonal (Anexo II). Adicionalmente, os picos de difração posicionados em 2θ : 36,28°; 39,00°; 43,26°; 54,32°; 70,04° e 70,65° corresponderam aos planos (002), (100), (101), (102), (103) e (110), os quais podem ser seguramente indexados a Zn hexagonal (Anexo II). Entretanto, notam-se alguns picos de difração de baixa intensidade em meio aos ruídos e isto sugere a presença de impurezas na amostra. A amostra apresenta boa cristalinidade e uma baixa quantidade de fases amorfas.

Analisando a Fig. 39 pode-se concluir que os picos de difração marcados com (*) são indexados ao ZnO de estrutura *wurtzita* com parâmetros de rede $a = 3,239(3) \text{ \AA}$ e $c = 5,190(1) \text{ \AA}$. Os picos de difração marcados (o) são indexados à estrutura hexagonal do Zn metálico com parâmetros de rede $a = 2,661(2) \text{ \AA}$ e $c = 4,944(1) \text{ \AA}$. Estes valores estão em concordância com os dados dos padrões apresentados no Anexo II. A análise quantitativa das fases do Zn/ZnO, presentes no produto sintetizado a $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, foi obtida a partir do difratograma da Fig. 39. Esta amostra apresentou um conteúdo de cerca de $63(1)\%$ de Zn metálico e aproximadamente $37(1)\%$ de ZnO. Os valores apresentados entre parênteses representam o erro no último dígito.

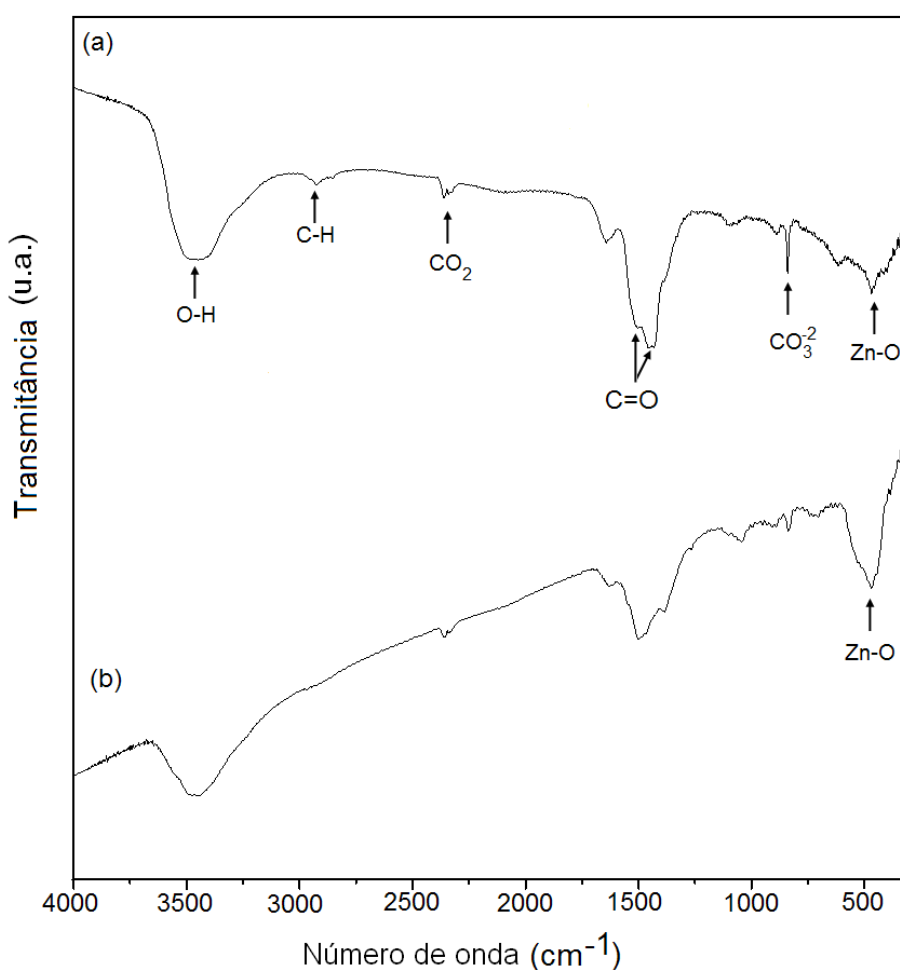


Figura 40. Espectros de FTIR obtidos para os produtos sintetizados via reação de redução de pós de ZnO pelo licor negro a (a) $3 \text{ }^\circ\text{C/min}$ e (b) $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

As Figs. 40(a,b) mostram os espectros de FTIR obtidos para os produtos sintetizados a 3 e $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, respectivamente, na faixa de números de onda de $4500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. Ambos os

espectros apresentaram uma banda de absorção com um máximo em $\sim 470\text{ cm}^{-1}$, a qual corresponde ao estiramento Zn-O [212], sendo esta banda mais intensa para o produto sintetizado a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Entretanto, outras bandas de absorção são claramente evidenciadas nos espectros de FTIR de ambas as amostras, tais como: uma banda de absorção larga centrada em $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ característica de estiramento $-\text{OH}$; duas bandas de absorção consecutivas com máximos em torno de 2330 e 2360 devido ao CO_2 atmosférico presente nas amostras; banda de absorção em aproximadamente 1500 e 1440 cm^{-1} que correspondem a estiramento assimétrico e simétrico de $\text{C}=\text{O}$, respectivamente [213]; e, finalmente, a banda de absorção em $\sim 834\text{ cm}^{-1}$ atribuída a deformação π (CO_3) fora do plano [214]. Com base nestes resultados, pode ser afirmada a existência de impurezas em ambos os produtos sintetizados, as quais são constituídas por espécies carbonatadas amorfas (carbonatos anidro, hidratado e/ou básicos).

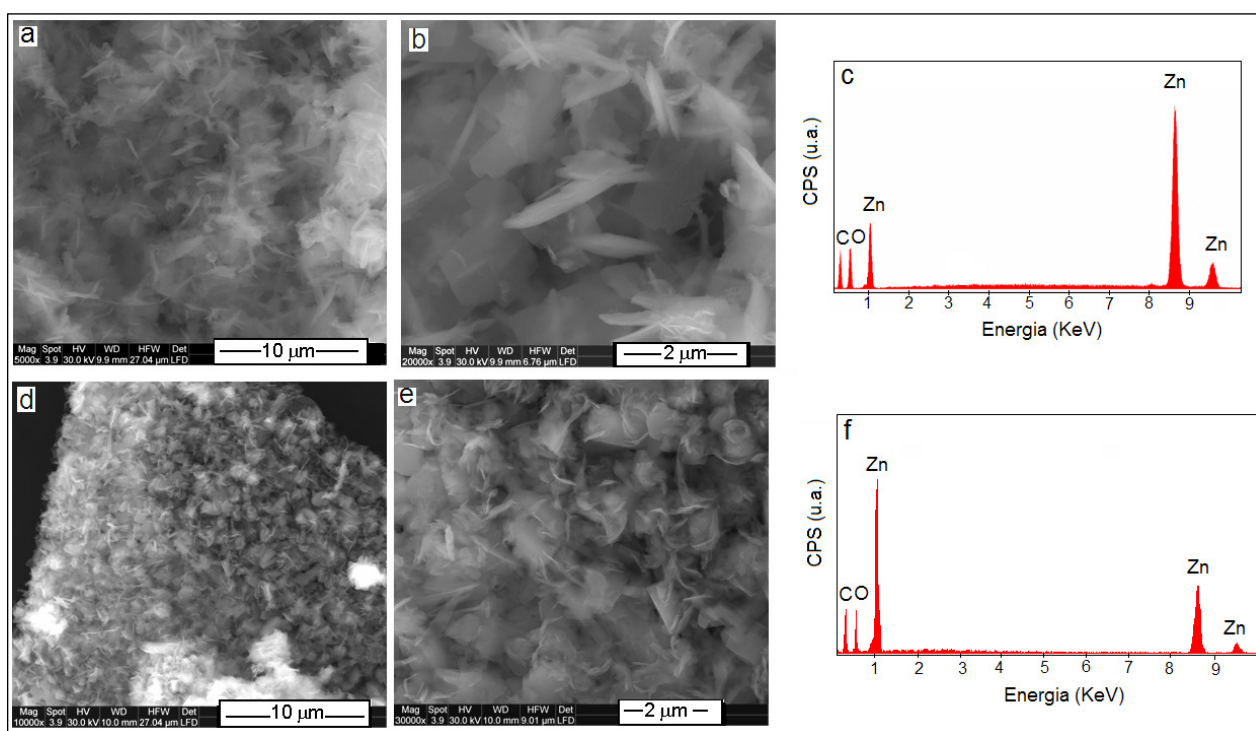


Figura 41. Micrografias obtidas por MEV de (a-b) nanolascas de Zn/ZnO sintetizados a $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e (c) espectro de EDS obtido a partir das nanolascas mostrados em (b). Micrografias obtidas por MEV (d-e) de nanolascas de Zn/ZnO sintetizadas a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e (f) espectro de EDS obtidos a partir do item (d) .

As Figs. 41(a-b) e 41(d-e) mostram as micrografias obtidas por MEV dos produtos sintetizados a 3 e 10 °C/min, respectivamente. Comparando estas, nota-se que a morfologia dos produtos obtidos é dependente da taxa de aquecimento selecionada. Assim, produtos obtidos a 3 °C/min cresceram formando um amontoado de lascas com diferentes posições dando um aspecto desordenado. As nanolascas de Zn/ZnO apresentaram diferentes tamanhos e extremidades não uniformes (Fig. 41b). Por outro lado, o produto sintetizado a 10 °C/min apresentou uma morfologia que nos remete a uma “casca de abacaxi” (Fig. 41d) constituída por um grande número de lascas crescidas muito próximas umas das outras. Estas lascas de Zn/ZnO apresentaram extremidades curvadas e comprimento relativamente menor que as nanolascas obtidas a 3°C/min.

A técnica EDS foi usada para determinar a composição destas amostras e após uma detalhada investigação em diferentes pontos das lascas foram detectadas as presenças de átomos de carbono, oxigênio e zinco, conforme mostrado nas Figs. 41c e 41f. Estes resultados sugerem que os produtos sintetizados, independente da taxa de aquecimento usada, são constituídos por Zn recoberto com ZnO e impurezas de natureza carbonatadas, os quais corroboram com os resultados obtidos por FTIR (Fig. 40).

3.1.4.4 Mecanismo da reação de redução de ZnO a ZnO/Zn nanoestruturado assistida pela degradação térmica do licor negro

A degradação térmica do licor negro ocorre em três estágios: secagem, pirólise (ou desvolatilização) e gaseificação do carvão residual. A secagem simples envolve a remoção de água por evaporação, quando o licor negro é pirolizado a matéria orgânica degrada termicamente, liberando como produtos gasosos principalmente CO, CO₂, H₂O, CH₄, outros hidrocarbonetos leves, alcatrão e gases sulfurosos ou espécies contendo sódio. Adicionalmente, durante a secagem e pirólise do licor negro são formados H₂O e CO, respectivamente. A H₂O e o CO são parcialmente convertidos a CO₂ e H₂ pelo CO (reação water-gas shift) e pode ser expressa através da seguinte reação:



Após a pirólise, o carbono (originado da matéria orgânica) e a matéria inorgânica originam o *carvão residual*. Então, o carbono do licor negro é gaseificado com vapor d'água e

CO₂, os quais são gerados *in situ*, de acordo com as reações (32) e (33). Simultaneamente, H₂O e CO₂ são liberados parcialmente e atravessam o carvão, promovendo a gaseificação, ou seja, a conversão do carvão em espécies gasosas, mostradas pelas reações:



A geração de CO também pode ocorrer pela reação entre o carbono residual e o carbonato de sódio presente no licor negro:



Analisando-se as reações (32-34) pode ser notado que o CO é produzido continuamente durante o processo de gaseificação e isto sugere que o ZnO é principalmente reduzido pelo CO em nosso processo:



Adicionalmente, a reação entre ZnO e a matrix de carbono do carvão pode ocorrer como mostrado na reação (36) e esta é a soma das reações intermediárias sólido-gás (33) e (35):



O vapor de Zn gerado é então carregado através do tubo de quartzo pelo gás de arraste para uma região do forno tubular com temperatura relativamente mais baixa que a de seu centro e este sofre condensação na parede do tubo, gerando nanopartículas de Zn, através de reações de nucleação, na ausência de templates e sem catalisadores. Durante a reação, o Zn(v) é continuamente gerado permitindo o crescimento das nanofolhas. Porém, durante o processo

de crescimento, a superfície das nanofolhas de Zn crescidas sofrem re-oxidação e são recobertas pelo ZnO:



Nos processos descritos, amostras de misturas de celulose/ZnO e licor negro/ZnO, ao serem submetidas a tratamento térmico em forno elétrico geraram uma grande quantidade de produtos gasosos, se destacando H₂ e CO, os quais foram os responsáveis diretos pela redução dos pós de ZnO em, principalmente, Zn metálico nanestruturado.

A investigação sobre a eficiência de outras matérias orgânicas, tais como: petróleo, carvão vegetal, mistura de carvão e piche vegetais e glicerina misturados a ZnO foi avaliada quando submetidos a tratamento térmico e a caracterização dos produtos sintetizados foi obtida por análise térmica, difração de raios X, MEV e FTIR.

3.1.5 Sistema piche de petróleo/ZnO

3.1.5.1 Resultados de TG/DTG/DTA do piche de petróleo e sua mistura com ZnO

De acordo com as Figs. 42(a-b), as curvas TG/DTG mostram que a perda de massa do piche de petróleo puro ocorreu praticamente em uma etapa a qual coincidiu com a única etapa de perda de massa da mistura piche de petróleo/ZnO, numa faixa de temperatura de 250 a 550 °C e com $T_{\text{máx}}$ de ~470 °C para ambos os materiais. Acredita-se que este principal evento se refira à destilação/evaporação dos compostos voláteis, com geração de um resíduo de carbono. Entretanto, acima de 550 °C o piche de petróleo puro continuou se degradando lentamente até o final do processo, porém esta perda de massa foi muito inferior à sua principal etapa de degradação, ou seja, ~8% versus ~80%.

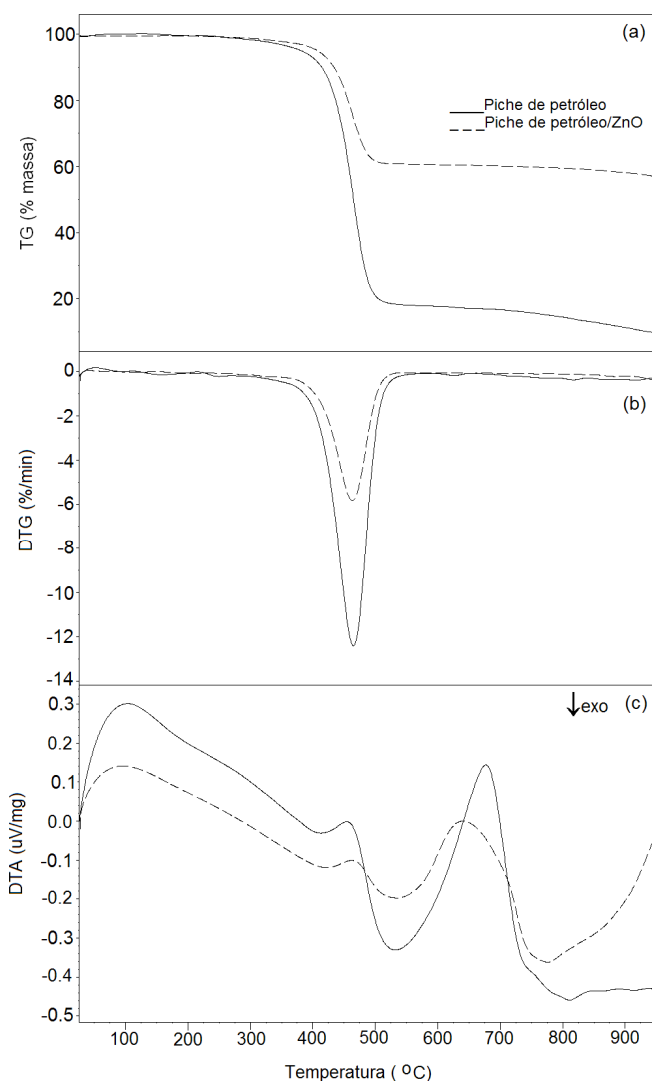


Figura 42. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA do piche de petróleo e da mistura piche de petróleo/ZnO (atmosfera de N_2 , 950 °C a 10 °C/min).

Comparando as curvas TG na Fig. 42a, nota-se que a adição de ZnO ao piche de petróleo lhe conferiu maior estabilidade térmica acima de $\sim 525^{\circ}\text{C}$.

As curvas DTA mostradas na Fig. 42c revelaram que tanto o piche de petróleo puro quanto sua mistura com ZnO apresentaram simultâneos e coincidentes eventos endotérmicos, centrados em 100°C , 450°C e 650°C . Acima de 800°C , a curva DTA correspondente a mistura piche de petróleo/ZnO se tornou ascendente, sugerindo o aparecimento de um evento endotérmico centrado em temperaturas superiores a 950°C , o qual pode estar relacionado à redução de ZnO a Zn(v).

3.1.5.2 Caracterização do produto sintetizado em forno elétrico via redução de ZnO assistida pela co-pirólise do piche de petróleo

Os difratogramas mostrados na Fig. 43 são relativos aos produtos sintetizados a partir da reação entre ZnO e piche de petróleo em taxas de aquecimento de 3 e $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ambos os produtos sintetizados apresentaram picos de difração com valores de 2θ em torno de $42,29^{\circ}$; $45,57^{\circ}$; $50,64^{\circ}$ e $63,97^{\circ}$, os quais correspondem aos planos (002), (100), (101) e (102) e estes podem ser indexados ao Zn hexagonal (Anexo I). Os produtos sintetizados apresentaram boa cristalinidade e são isentos de impurezas.

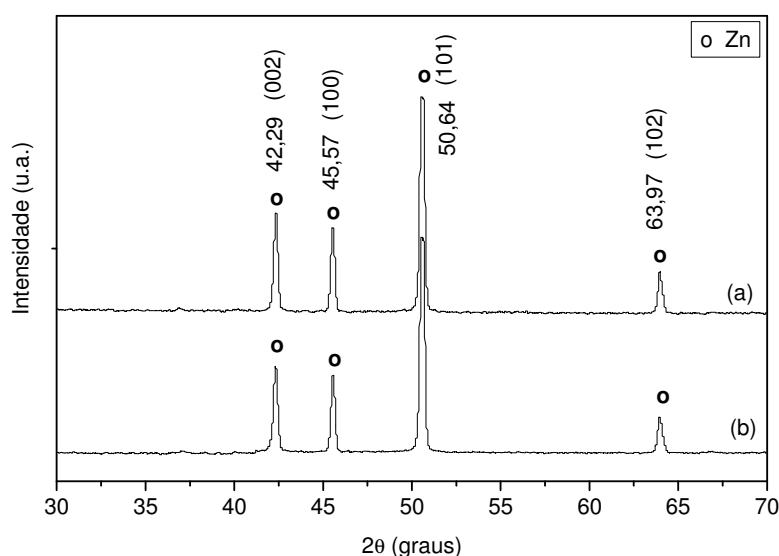


Figura 43. Difratogramas dos produtos sintetizados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do piche de petróleo a uma taxa de aquecimento de (a) $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e (b) $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, usando radiação $K_{\alpha}\text{Co}$.

A Fig. 44 mostra que os produtos sintetizados, independente da taxa de aquecimento usada, cresceram na forma de fios. Porém, a morfologia destes fios é bastante diferente dependendo da taxa de aquecimento escolhida.

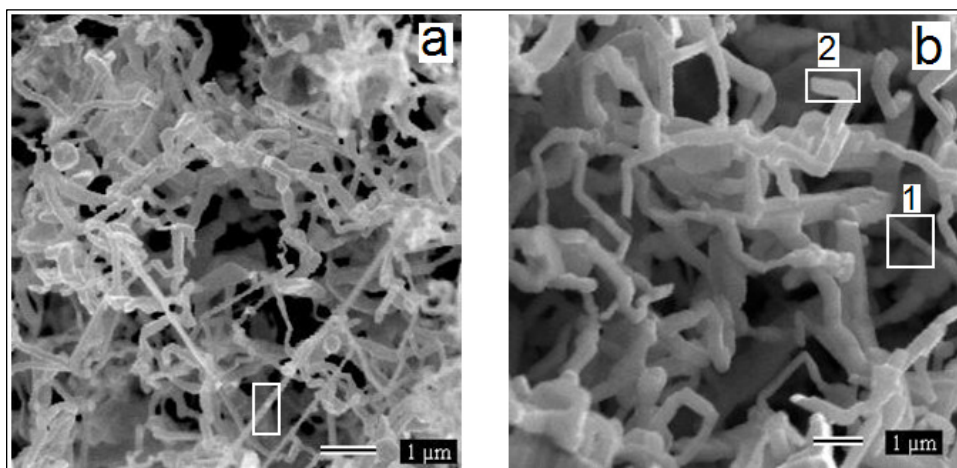


Figura 44. Micrografias obtidas por MEV de microfios de Zn metálico fabricados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do piche de petróleo a uma taxa de aquecimento de (a) 3 °C/min e (b) 10 °C/min.

O produto sintetizado a 3 °C/min (Fig. 44a) é constituído por um emaranhado de fios de Zn, os quais, em sua maioria, crescem se dobrando e com diâmetros variando ao longo de sua extensão. Porém, em meio aos fios retorcidos foi observado o crescimento de fios estendidos, cujo comprimento está em torno de 6 μm e diâmetros entre aproximadamente (130-160) nm (região selecionada na Fig. 44a).

A Fig. 44b revelou que os fios de Zn crescidos a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min são morfologicamente mais uniformes que os crescidos a 3 °C/min e eles cresceram de maneira não orientada formando um emaranhado de fios. O diâmetro destes fios está em torno de (220-280) nm e (310-370) nm, considerando as regiões selecionadas nas Figs. 44(b1 e b2) respectivamente, mas eles mantiveram a mesma forma dobrada da maioria dos produtos sintetizados com a taxa de 3 °C/min.

3.1.6 Sistema carvão vegetal/ZnO

3.1.6.1 Resultados de TG/DTG/DTA do carvão vegetal e sua mistura com ZnO

As curvas TG/DTG/DTA do carvão vegetal e da sua mistura com ZnO, mostradas na Fig. 45, apresentaram comportamentos bastante semelhantes em temperaturas inferiores a 700 °C, correspondendo à liberação de moléculas de água adsorvidas no carvão.

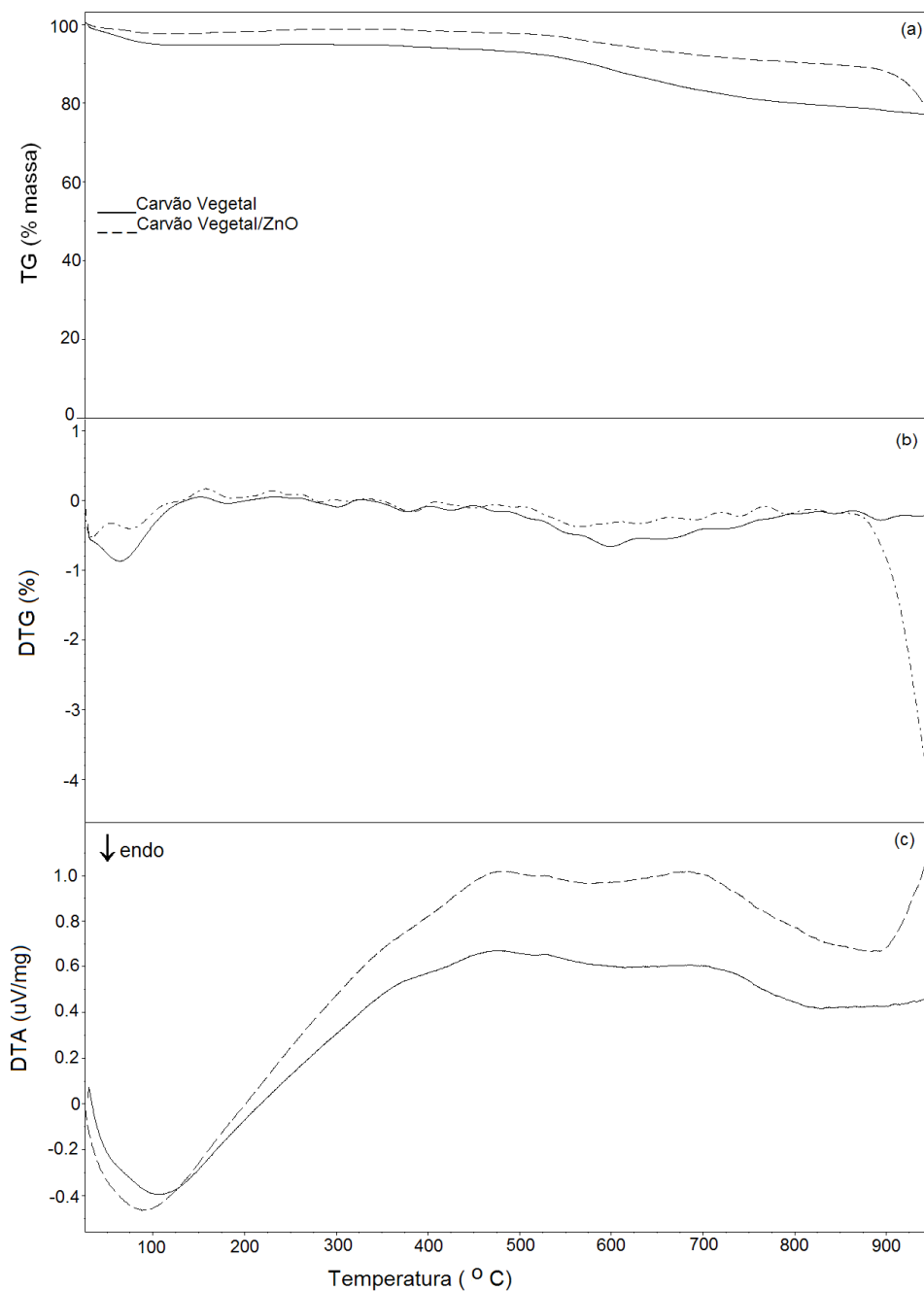


Figura 45. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA do carvão vegetal puro e da mistura carvão vegetal/ZnO (atmosfera de N₂, 950 °C a 10 °C/min).

A Fig. 45a mostra que abaixo de 150 °C o carvão vegetal puro perdeu cerca de 5% de sua massa inicial, enquanto a mistura carvão vegetal/ZnO perdeu menos da metade deste valor em massa. Múltiplos eventos relativos à decomposição térmica do carvão vegetal puro e de sua mistura com ZnO ocorreram de forma gradual, numa faixa de temperatura de 150 a 800 °C, correspondendo a uma perda de massa de cerca de 20% e 10%, respectivamente.

Acima de 850 °C, a degradação térmica do carvão vegetal se tornou mais acentuada após a incorporação de ZnO, sugerindo que este óxido catalisou a degradação do carvão vegetal a altas temperaturas e/ou que o ZnO tenha sido parcialmente consumido. É interessante ressaltarmos que acima de 750 °C o evento endotérmico, mostrado na curva DTA da Fig. 45c, tornou-se mais acentuado para a mistura se comparado ao evento similar do carvão vegetal puro, o qual é atribuído à redução do ZnO. Porém, a curva DTA do carvão/ZnO mostrou que esta redução foi máxima entre 850 e 950 °C.

3.1.6.2 Caracterização do produto sintetizado em forno elétrico via redução de ZnO assistida pela co-pirólise do carvão vegetal

Análises de difração de raios X foram executadas para os produtos fabricados via reação entre ZnO e carvão vegetal a diferentes taxas de aquecimento e seus difratogramas são mostrados na Fig. 46.

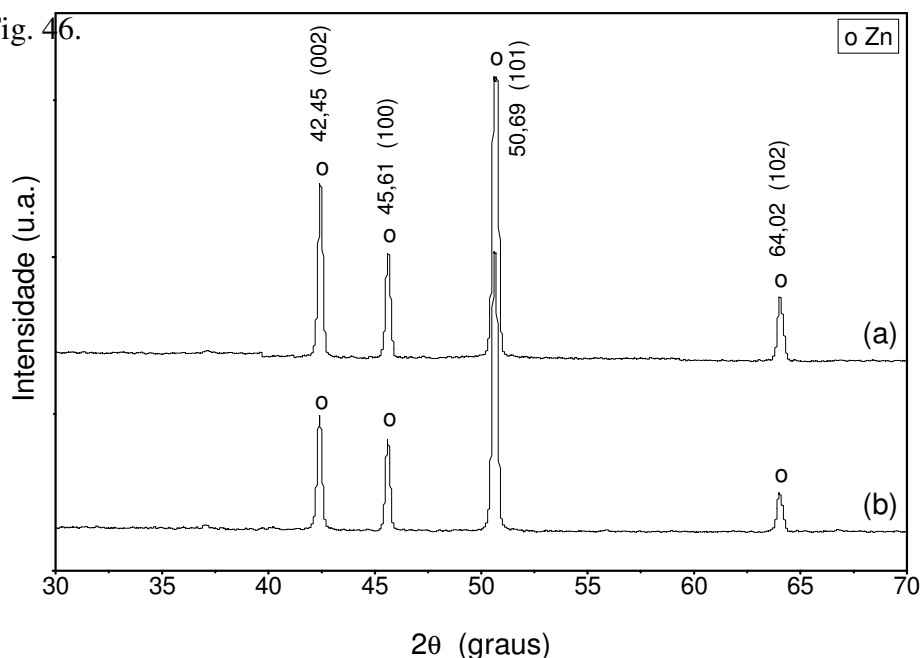


Figura 46. Difratogramas dos produtos sintetizados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do carvão vegetal a uma taxa de aquecimento de (a) 3 °C/min e (b) 10 °C/min, usando radiação $K_{\alpha}Co$.

Os produtos sintetizados apresentaram valores de picos de difração posicionados em 2θ iguais a aproximadamente $42,45^\circ$; $45,61^\circ$; $50,69^\circ$ e $64,02^\circ$ e correspondem aos planos (002), (100), (101) e (102), respectivamente. Todos estes picos de difração podem ser indexados ao Zn hexagonal (Anexo I). Os produtos sintetizados apresentaram boa cristalinidade.

A Fig. 47 mostra que, independente da taxa de aquecimento selecionada, as estruturas cresceram em forma de hexágonos e se auto-organizaram concentricamente umas sobre as outras, formando regiões com pequenos grupos de hexágonos empilhados (Figs. 47(a-b) e 47(d-e)) ou longas filas (Figs. 47c e 47f), as quais são constituídas por várias unidades de hexágonos empilhados.

De um modo geral, os hexágonos apresentaram tamanhos e larguras diferentes um dos outros, principalmente se considerarmos a taxa de aquecimento utilizada em sua fabricação. Os hexágonos crescidos a uma taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ apresentaram espessura em torno de 50 a 80 nm (Figs. 47(a-c)), enquanto os sintetizados a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sua espessura está entre 140 a 160 nm (Figs. 47(d-f)).

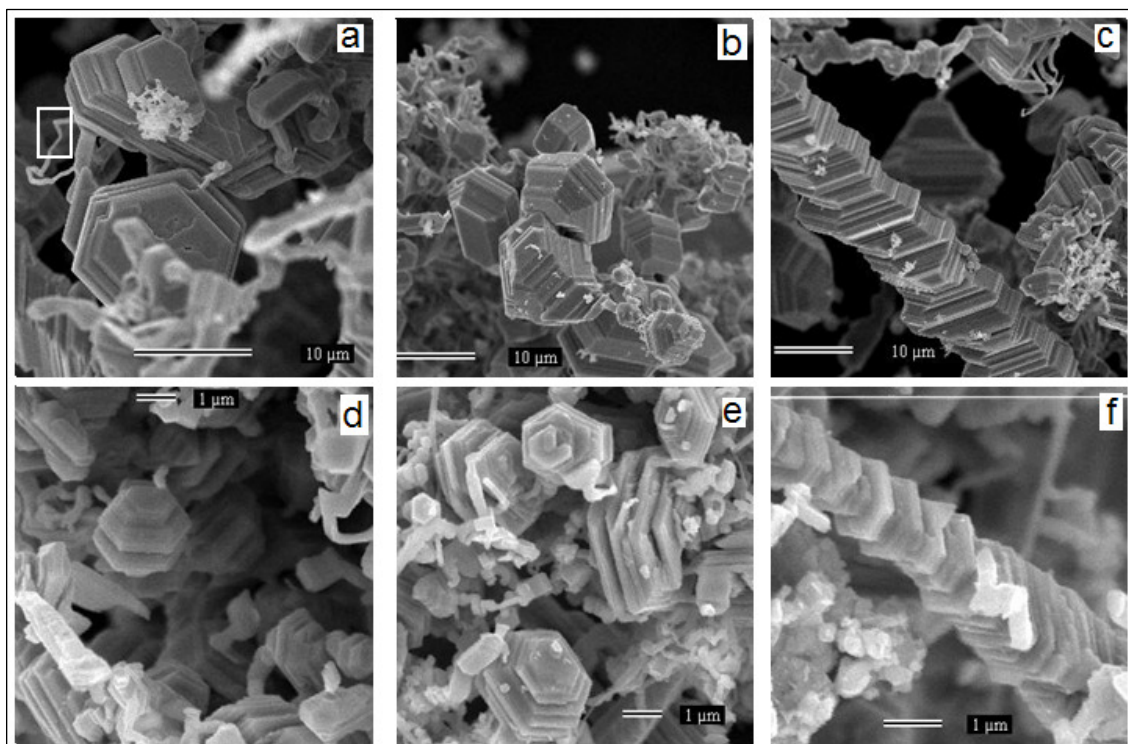


Figura 47. Micrografias obtidas por MEV de hexágonos empilhados de Zn metálico fabricados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do carvão vegetal a uma taxa de aquecimento de (a-c) $3^\circ\text{C}/\text{min}$ e (d-f) $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Estes resultados são condizentes com o esperado, ou seja, o carvão vegetal é um excelente termo-redutor para óxidos metálicos, incluindo o ZnO. A reação de redução ocorreu a uma taxa tão elevada, que houve liberação intensa de Zn(v), causando a condensação de estruturas mais grosseiras, de maiores dimensões como estes hexágonos empilhados. É interessante observar que houve um crescimento em direção preferencial com os hexágonos planos crescendo um sobre os outros e formando colunas, conforme fica evidente nas Figs. 47 (c-f).

De acordo com as Figs. 47(a-c) podem ser constatados, também, o crescimento de nanofios em meio aos hexágonos empilhados quando uma taxa de aquecimento mais lenta (3 °C/min) foi selecionada, porém em uma quantidade bastante inferior se comparado aos hexágonos. O diâmetro dos fios varia entre 50 a 60 nm para a região selecionada na Fig. 47a.

3.1.7 Sistema carvão/ piche vegetal/ZnO

3.1.7.1 Resultados de TG/DTG/DTA da mistura carvão/ piche vegetal e da mistura destes com ZnO

A Fig. 48 mostra as curvas DT/DTG/DTA obtidas para as misturas carvão/piche vegetal e carvão/piche vegetal/ZnO. Analisando a Fig. 48a, nota-se que em presença de ZnO a mistura carvão/piche vegetal degrada-se de forma mais acentuada em temperaturas superiores a 600 °C, gerando um teor de resíduos inferior ao da mistura carvão/piche vegetal, ou seja, ~24% versus 47% de resíduos produzidos ao final do processo (950 °C).

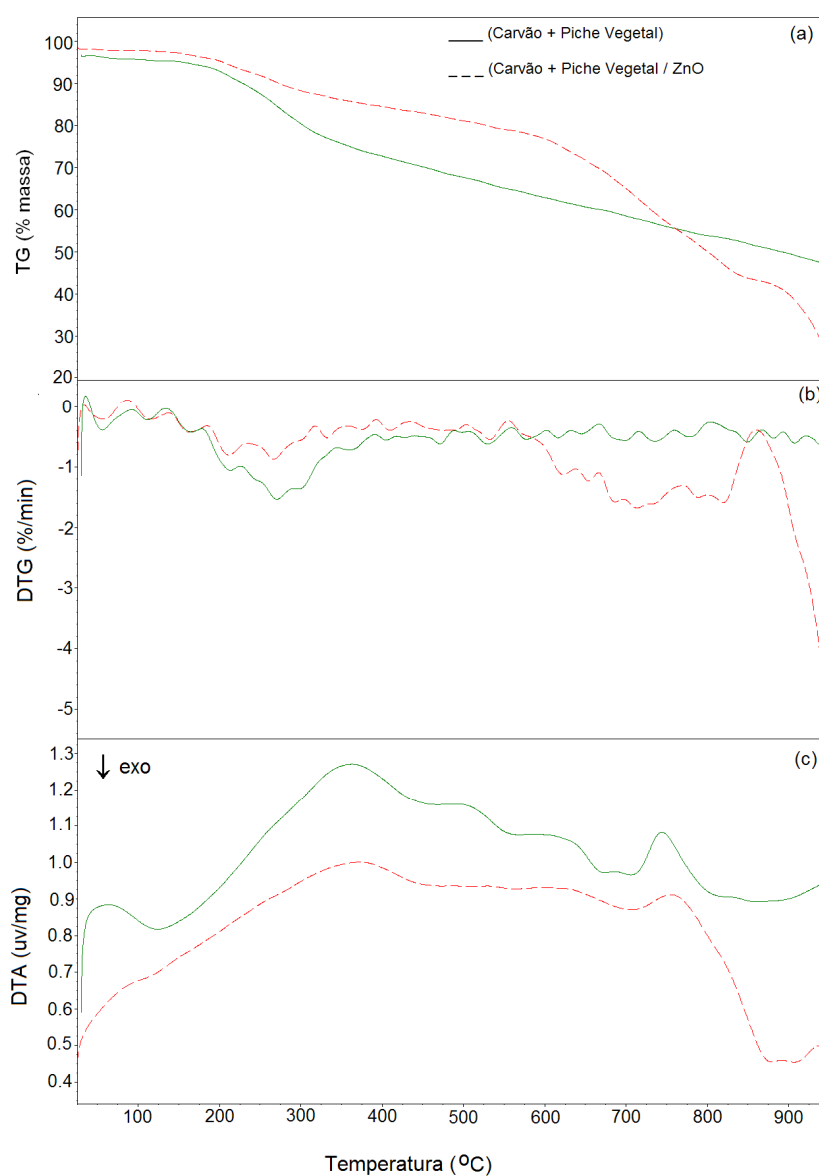


Figura 48. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA da mistura carvão/piche vegetal e desta com ZnO (atmosfera de N₂ , 950 °C, a 10 °C/min).

De acordo com a Fig. 48, abaixo de 600 °C ambas as amostras apresentaram comportamento similar. Assim, a Fig. 48b mostra que a decomposição térmica das amostras ocorreu através de vários eventos e de forma lenta, sendo que entre 25-160 °C eles são relativos à evaporação de moléculas de água adsorvidas nas amostras e compostos de baixa massa molar, enquanto os eventos ocorridos entre 160-390 °C correspondem à decomposição térmica do piche vegetal puro, conforme mostrado na Fig. 24. A curva DTA (Fig. 48c) mostra que a evaporação de água e degradação do piche são processos endotérmicos.

A Fig. 48 b mostra que acima de 600 °C, a decomposição térmica da mistura contendo ZnO ocorreu de maneira mais intensa quando comparada a mistura carvão/piche vegetal pura, através de múltiplos eventos até ao final do processo (950 °C), com uma $T_{máx}$ em torno de 950 °C. A curva DTA (Fig. 48c) mostra um evento endotérmico exclusivo para a mistura contendo ZnO centrado em torno de 940 °C, o qual pode estar diretamente relacionado a redução do ZnO à Zn pelo carvão vegetal. Entretanto, também vale ressaltar que entre 700-900 °C ocorre um evento endotérmico, o qual pode estar relacionado à redução do ZnO pelo piche vegetal. Porém, como este evento também aparece na curva DTA obtida para a mistura sem ZnO, pode-se supor que este evento também está associado à degradação térmica do piche e do carvão os quais ocorrem através de inúmeras reações, conforme resultados apresentados nas Figs. 25 e 45.

3.1.7.2 Caracterização do produto sintetizado em forno elétrico via redução de ZnO assistida pela co-pirólise da mistura carvão/ piche vegetal

Na Fig. 49 são apresentados os difratogramas dos produtos sintetizados por reação de redução de ZnO pela mistura carvão/piche vegetal a taxas de aquecimento de 3 e 10 °C/min.

Comparando os difratogramas dos produtos sintetizados (Figs. 49(a-b)) nota-se que, independente da taxa de aquecimento selecionada, ambos os produtos apresentaram os mesmos picos de difração, os quais correspondem aos ângulos de difração: 42,32°; 45,61°; 50,58° e 64,02° e aos planos (002), (100), (101) e (102), respectivamente. Estes valores podem ser indexados ao Zn hexagonal (Anexo I). Entretanto, o produto obtido a 3 °C/min (Fig. 49a) apresentou orientação preferencial ao longo do plano (100) quando comparado ao padrão do Zn metálico (Anexo I). Ambos os produtos apresentaram boa cristalinidade.

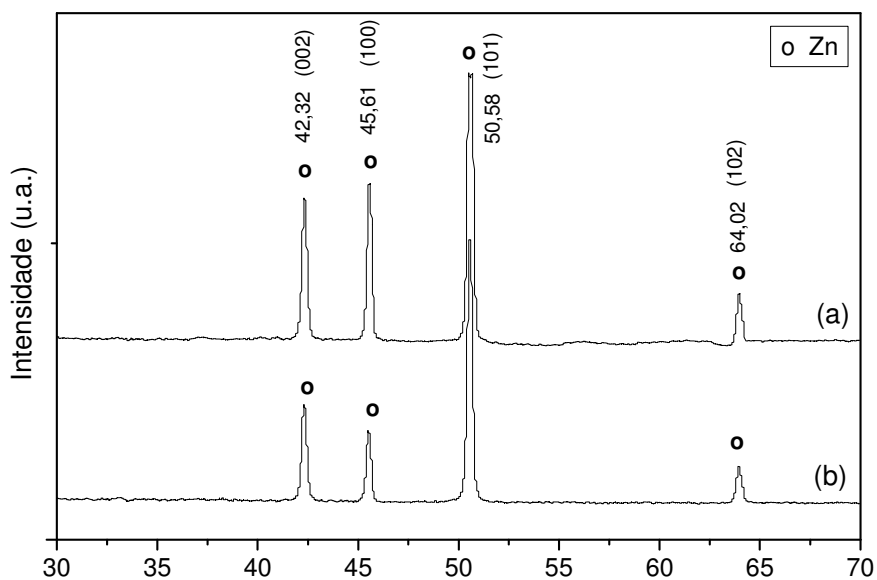


Figura 49. Difratogramas dos produtos sintetizados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise da mistura carvão/piche vegetal a uma taxa de aquecimento de (a) $3^\circ\text{C}/\text{min}$ e (b) $10^\circ\text{C}/\text{min}$, usando radiação $\text{K}\alpha\text{Co}$.

Micrografias obtidas por MEV dos produtos sintetizados a uma taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ são mostradas nas Figs. 50(a-b) e elas revelaram que a amostra é constituída por estruturas hexagonais concêntricas, porém suas superfícies apresentaram várias imperfeições (Fig. 50a) e a espessura dos hexágonos variou entre 380 a 460 nm. Entretanto, analisando outros pontos da amostra foi observada a predominância de estruturas crescidas na forma de fios em detrimento às hexagonais (Fig. 50b). Estes nanofios de Zn metálico apresentaram diâmetros entre (90-150) nm e cresceram aleatoriamente formando emaranhados de fios (Fig. 50b).

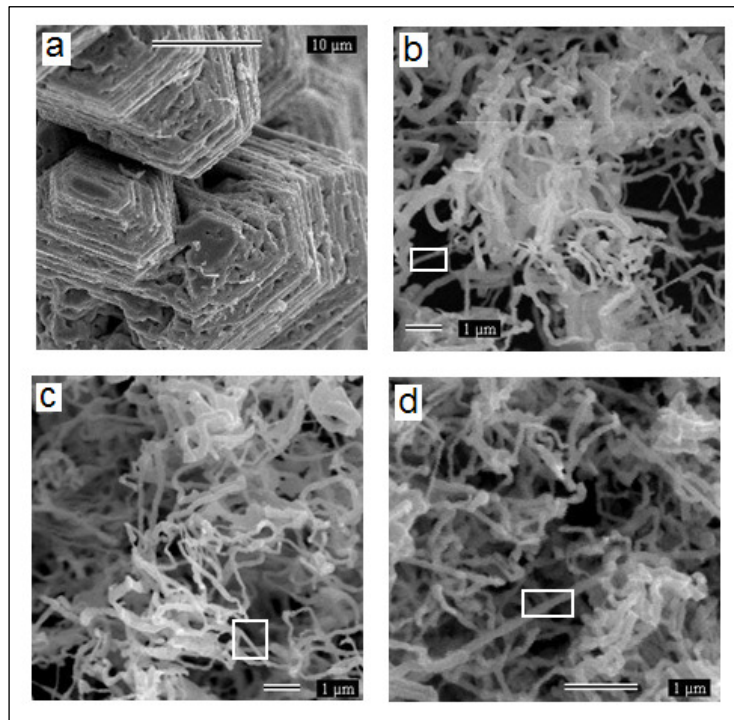


Figura 50. Micrografias obtidas por MEV de (a) hexágonos empilhados e (b) nanofios de Zn metálico fabricados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise da mistura carvão/piche vegetal a uma taxa de aquecimento de (a-b) 3 °C/min e (c-d) 10°C/min.

As Figs. 50(c-d) mostram a morfologia do produto sintetizado a 10 °C/min e após uma análise de diferentes pontos desta amostra não foi observado o crescimento de estruturas hexagonais, mas somente de nanofios. Este resultado é oposto do esperado, pois o que se sabe é quanto maior a taxa de aquecimento, maior a pressão de vapor do metal e maiores as dimensões das estruturas metálicas formadas. Uma hipótese para explicar este resultado experimental é que com uma taxa de aquecimento mais elevada houve liberação de voláteis inertes que atuaram como agentes de eluição do Zn(v), favorecendo a formação de estruturas finas (fios). Entretanto, é interessante ressaltar que mesmo com a presença do carvão houve formação de hexágonos na taxa lenta e nenhuma formação destes na taxa rápida. Ainda de acordo com as Figs. 50(c-d), os nanofios de Zn cresceram de forma não orientada e se redobrando, desenvolvendo um grande emaranhado de fios, cujo diâmetro está em torno de (100-140) nm. Porém, a Fig. 50d mostra também a presença de alguns fios estendidos com diâmetro de aproximadamente 140 nm. De um modo geral, o diâmetro dos fios variou ao longo de seu comprimento. Todos os valores de diâmetros anteriormente especificados foram medidos a partir das áreas selecionadas nas Figs. 50(b-d).

3.1.8 Sistema glicerina/ZnO

3.1.8.1 Resultados de TG/DTG/DTA da glicerina e sua mistura com ZnO

Curvas TG/DTG/DTA obtidas para a glicerina pura e sua mistura com ZnO são mostradas na Fig. 51. A perda de massa de ambos os materiais ocorreu abaixo de 300 °C, conforme mostrado na Fig. 51a, o que se atribui a evaporação da glicerina, que tem um ponto de ebulição de 290 °C, à pressão de uma atmosfera.

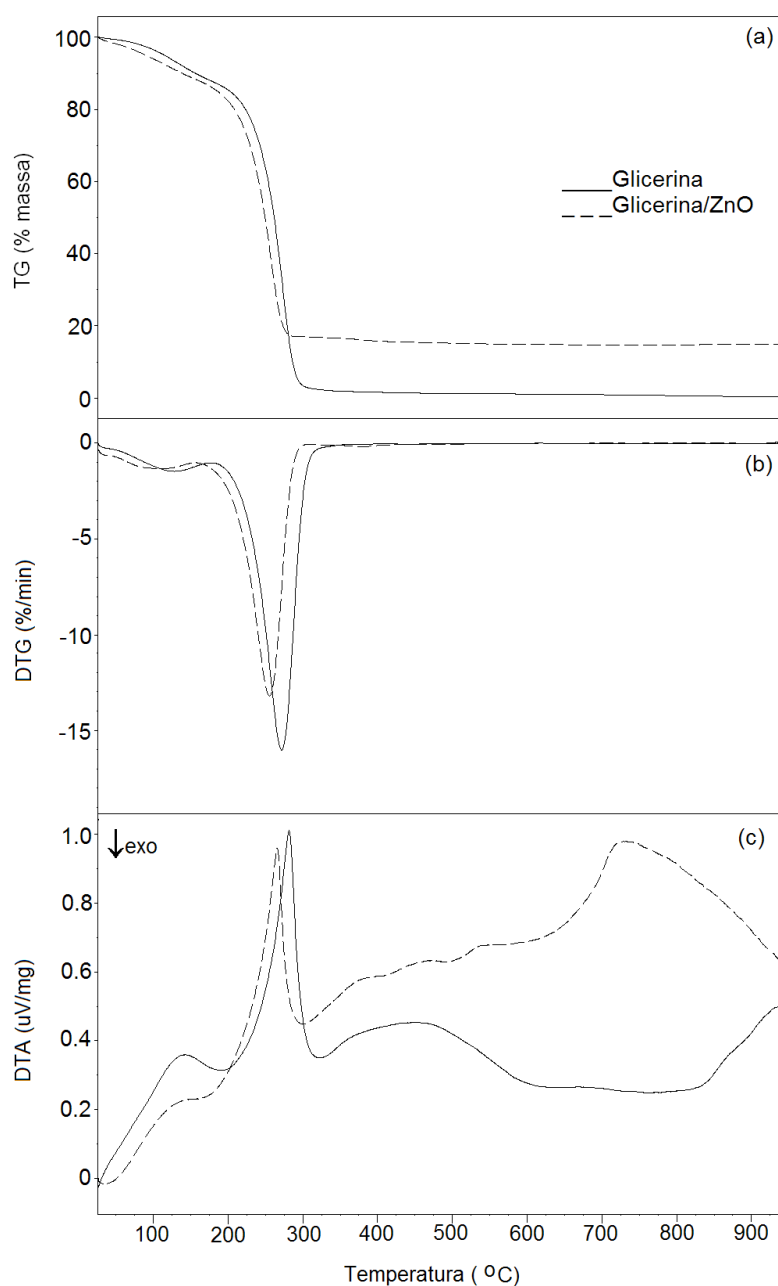


Figura 51. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA da glicerina e da mistura glicerina/ZnO (atmosfera de N₂, 950 °C a 10 °C/min).

Acima de 300 °C, a decomposição térmica da mistura glicerina/ZnO produziu cerca de 16% de resíduo, o qual permaneceu constante até o final do processo. Este resíduo corresponde ao ZnO adicionado à glicerina, pois este é bastante inerte indicando que parte deste não reagiu. Já a glicerina pura foi totalmente convertida a produtos gasosos, ou seja, evaporada em temperatura superior a 300°C, uma vez que não foi observada a formação de resíduos (Fig. 51a).

A Fig. 51b mostra que a perda de massa da glicerina pura e de sua mistura com ZnO ocorreu em duas etapas consecutivas e em temperaturas relativamente baixas. A primeira etapa de degradação, para ambas as amostras, ocorreu abaixo de 130 °C, correspondendo a uma perda de massa de ~15% em relação às massas iniciais e é relativa à liberação de moléculas de água adsorvida na glicerina. A glicerina (propanotriol) é muito higroscópica, pois seus grupos –OH permite ligações de hidrogênio com moléculas de água presentes na atmosfera. Já a segunda etapa de degradação ocorreu entre 250 e 300 °C, sendo que a glicerina pura apresentou uma perda de massa de 85% a T_{max} de 260 °C, enquanto a mistura glicerina/ZnO teve uma perda de massa em torno de 68% a $T_{\text{máx}}$ de 270 °C.

As curvas DTA da glicerina e da sua mistura com ZnO apresentaram simultaneamente três eventos endotérmicos (100 °C, 260-280 °C e 450 °C) muito semelhantes entre si e correspondentes às etapas de degradação térmica destes insumos, conforme mostrado nas Fig. 51c. Entre 600 a 950°C a curva DTA da mistura glicerina/ZnO apresentou um evento endotérmico centrado em ~730°C, porém este evento não está diretamente associado a perda de massa da glicerina, mas pode estar associado a reação de redução de ZnO pelos produtos gasosos gerados durante a gaseificação da glicerina.

3.1.8.2 Caracterização do produto sintetizado em forno elétrico via redução de ZnO assistida pela co-pirólise da glicerina

A Fig. 52 mostra os difratogramas obtidos para os produtos sintetizados via redução de ZnO pela glicerina.

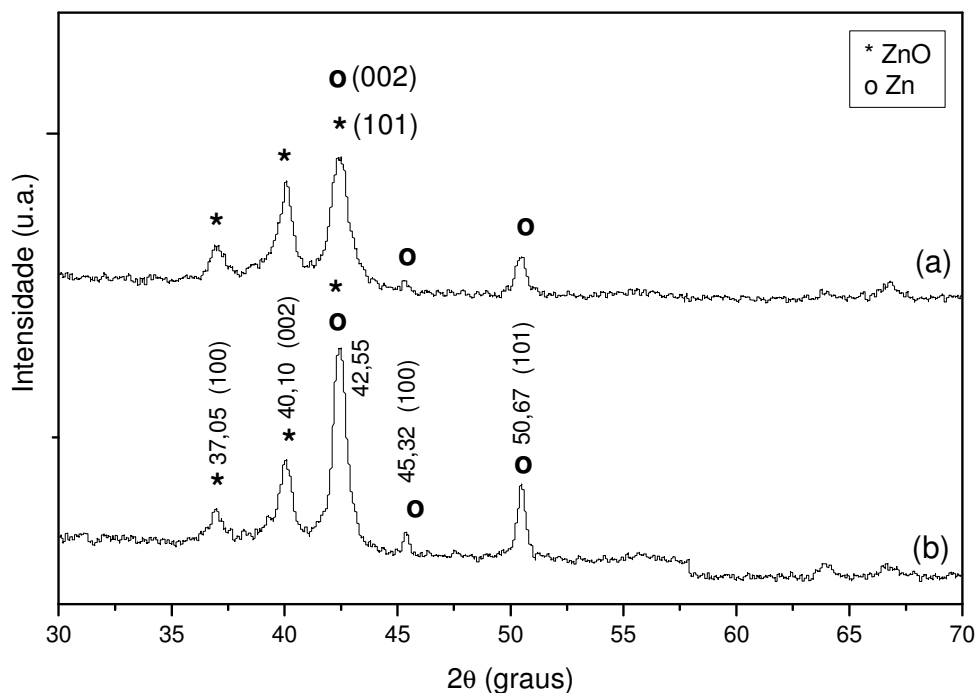


Figura 52. Difratogramas dos produtos sintetizados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise da glicerina a uma taxa de aquecimento de (a) 3 °C/min e (b) 10 °C/min, usando radiação $K_{\alpha}Co$.

Os produtos sintetizados apresentaram picos de difração com 2θ iguais a 37,05°; 40,10° e 42,55° os quais correspondem aos planos (100), (002) e (101), respectivamente, e podem ser indexados ao ZnO hexagonal (Anexo I). Enquanto, os picos posicionados em 42,55°; 45,32° e 50,67° estão correlacionados aos planos (002), (100) e (101), respectivamente, e são prontamente indexados ao Zn hexagonal (Anexo I). Assim, independente da taxa de aquecimento selecionada, os produtos sintetizados apresentaram baixa cristalinidade e provavelmente pequenos tamanhos de cristalitos. Durante a evaporação da glicerina foi gerada uma atmosfera relativamente mais oxidante se comparada às fontes anteriormente estudadas, a qual possibilitou a re-oxidação parcial do Zn metálico.

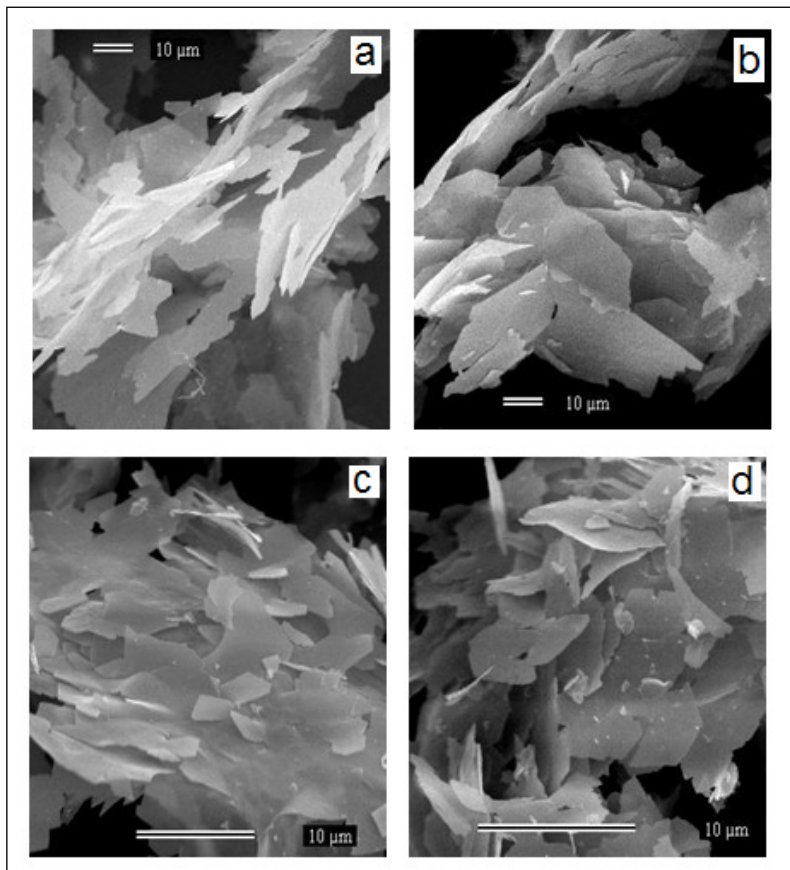


Figura 53. Micrografias obtidas por MEV de nanoplacas de Zn metálico fabricados a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise da glicerina a uma taxa de aquecimento de (a-b) 3 °C/min e (c-d) 10 °C/min.

As Figs. 53(a-d) mostram que, independente da taxa de aquecimento selecionada, os produtos sintetizados apresentaram morfologias muito similares, as quais lembram lâminas ou placas com extremidades bastante irregulares. A espessura destas placas está em torno de 60 nm e tanto sua largura quanto seu comprimento variaram consideravelmente.

3.1.9 Sistema polietileno/ZnO

3.1.9.1 Resultados de TG/DTG/DTA do polietileno e sua mistura com ZnO

De acordo com as Fig. 54(a-b), a perda de massa do polietileno e de sua mistura com ZnO ocorreu em uma única etapa e em uma faixa de temperatura de 342°C a 528 °C. A perda de massa, correspondente a esta faixa de temperatura, foi igual a 92% e 54% para o polietileno e a mistura polietileno/ZnO, respectivamente. Acima 528 °C, não foi observada perda de massa para as amostra.

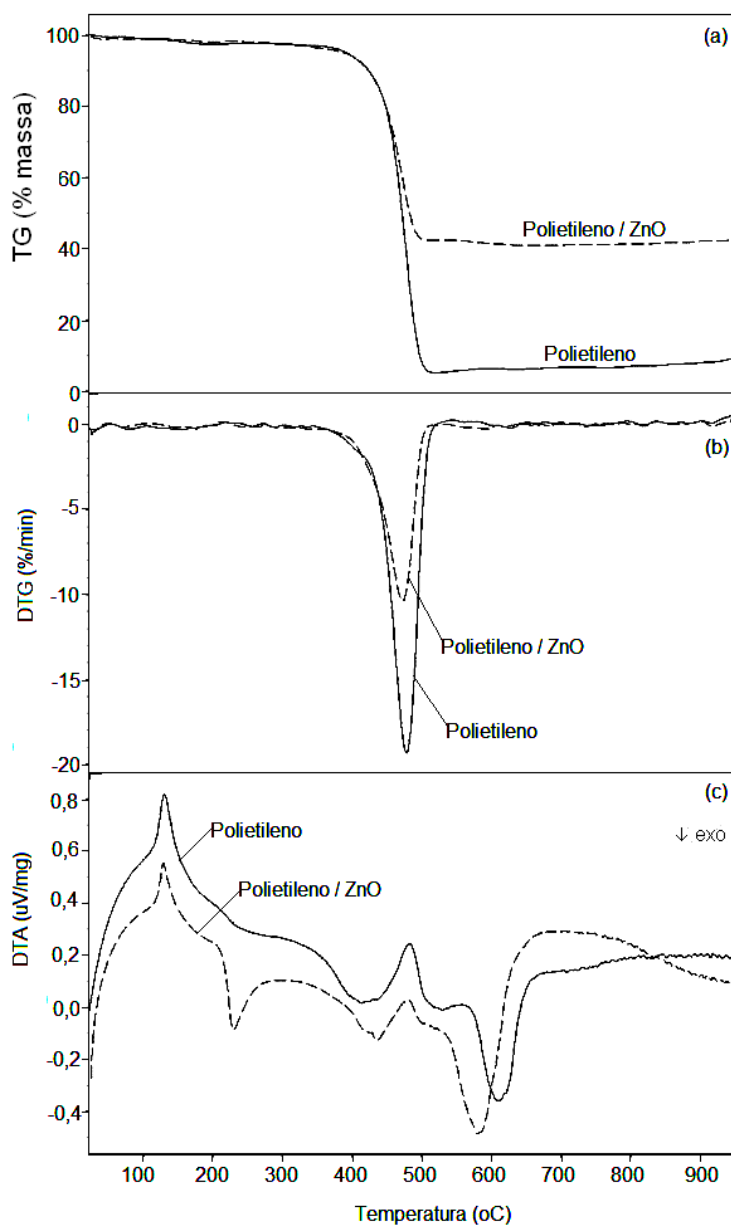


Figura 54. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA do polietileno e da mistura polietileno/ZnO (atmosfera de N₂, 950 °C a 10 °C/min).

A 900 °C, a decomposição térmica do polietileno puro e de sua mistura com ZnO gerou cerca de 7% e 43% em resíduos, respectivamente. O alto teor de resíduos formado para a mistura polietileno/ZnO é devido à alta estabilidade térmica do óxido de zinco.

A Fig. 54c mostra curvas DTA obtidas para o polietileno puro e sua mistura com ZnO. Em $T_{máx}$ de 140 °C, ambas as amostras apresentaram um evento endotérmico, o qual corresponde à fusão do polietileno [181]. Já o evento exotérmico centrado em 220 °C, exclusivo da mistura polietileno/ZnO, pode ser atribuído à re-cristalização do ZnO. Entre 300-700 °C, as amostras apresentaram a mesma seqüência de eventos endo e exotérmicos. Acima de 830 °C, a mistura polietileno/ZnO apresentou um evento exotérmico o qual é finalizado em temperaturas superiores a 950 °C.

3.1.9.2 Caracterização do produto sintetizado em forno elétrico via redução de ZnO assistida pela co-pirólise do polietileno

Após tratamento térmico a 900 °C, a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min, em forno tubular elétrico, o produto depositado na parede do tubo de quartzo se apresentou em forma de lascas acinzentadas ao invés de pós ao ser raspado. A quantidade de produto condensado foi tão baixa que não foi possível sua quantificação, uma vez que a balança analítica não registrou a massa para ser procedido o cálculo percentual.

As Figs. 55(a-b) mostram micrografias obtidas por MEV do produto sintetizado e elas revelam a formação de um material morfológicamente heterogêneo, o qual apresenta uma mistura de estruturas em forma de esferas aglomeradas e bastões, porém faz-se necessário uma análise mais detalhada para uma melhor elucidação desta estrutura. O espectro de EDS na Fig. 55c, correspondente a este produto, mostra picos característicos de átomos de carbono, oxigênio e zinco. O carbono é relativo à fita de carbono utilizada como suporte na análise.

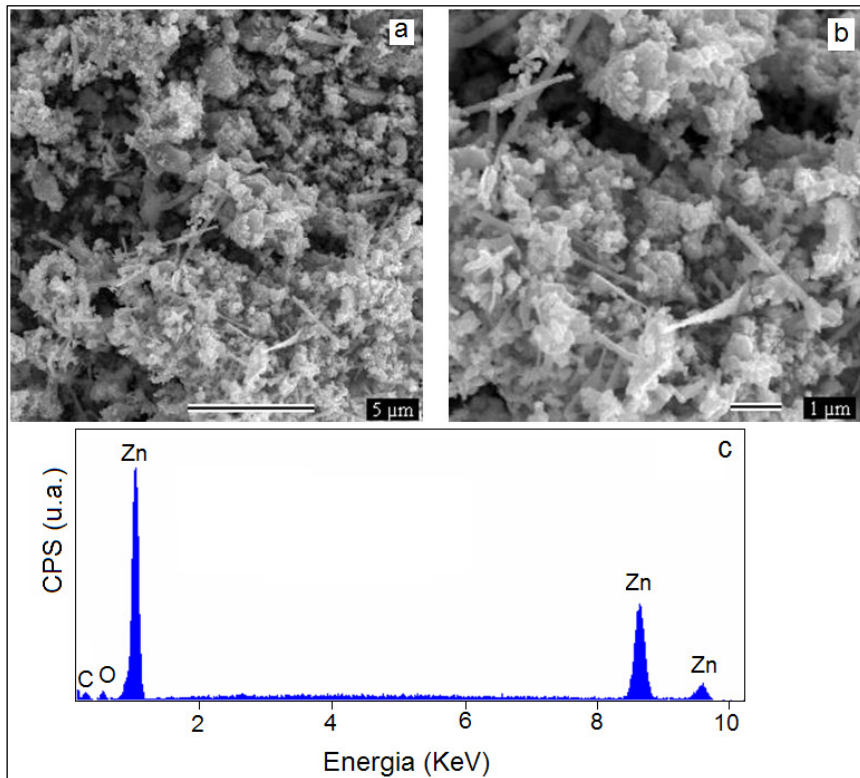


Figura 55. Micrografias obtidas por MEV (a-b) e o respectivo espectro de EDS (c) de Zn metálico obtido a partir da redução de pós de ZnO assistida pela co-pirólise do polietileno a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min.

Os resultados apresentados para o sistema polietileno/ZnO mostram que o polietileno é capaz de promover a redução do ZnO a Zn, porém este sistema apresentou baixíssimo rendimento.

3.2 Comparação entre os diferentes sistemas de redução do ZnO estudados

3.2.1 Rendimentos das reações de redução do ZnO utilizando diferentes fontes redutoras

De acordo com os resultados anteriormente apresentados, todos os sistemas estudados, exceto os contendo grafite e polietileno, foram capazes de promover a redução de ZnO a Zn, nanoestruturado ou não, levando, na maioria dos casos, a um produto constituído exclusivamente por Zn metálico e sem a presença de impurezas. Então, diferentes fontes redutoras originaram diferentes tipos de nanoestruturas de Zn, tais como: nanofios, nanohexágonos, nanoflores, nanoplacas e nanolascas. Diante destes resultados, é interessante também ser avaliada a eficiência (rendimento) destes processos.

Tabela 1. Rendimento das reações de redução de ZnO por diferentes fontes redutoras.

Material de Partida	Taxa de Aquecimento (°C / min)	Rendimento (% m/m)		
		Produto condensado	Resíduo	Material não Recuperado*
Piche Vegetal/ZnO	3	15,17	12,37	72,46
	10	15,14	10,13	74,73
Celulose/ZnO	3	5,00	34,56	60,44
	10	2,65	39,00	58,35
Licor Negro/ZnO	3	0,93	9,71	89,36
	10	2,05	7,72	90,23
Piche de Petróleo/ZnO	3	5,78	22,90	71,32
	10	6,21	21,48	72,31
Carvão Vegetal/ZnO	3	10,63	46,79	42,58
	10	8,71	51,58	39,71
(Carvão+Piche Vegetais)/ZnO	3	14,60	19,20	66,20
	10	17,99	21,61	60,40
Glicerina/ZnO	3	0,07	9,63	90,03
	10	0,08	7,12	92,80

* Material não recuperado = [massa inicial – (produto condensado + resíduo)] x 100 / massa inicial.

A Tab.1 mostra valores em porcentagens relativos aos rendimentos dos produtos condensados na parede do tubo de quartzo, dos resíduos remanescentes no porta-amostra e das perdas ocorridas durante as reações de redução de ZnO pelas diferentes fontes redutoras. Estas perdas estão relacionadas aos produtos gasosos que são arrastados para fora do tubo de reação e às sobras de produtos condensados na parede do tubo após raspagem. É de conhecimento que as “fontes redutoras” aqui testadas são geradoras de grandes quantidades de produtos gasosos quando submetidas aos tratamentos térmicos, assim acredita-se que uma considerável parte destes não foi utilizada diretamente na conversão de ZnO a Zn, sendo conduzidos para fora do tubo juntamente com vapores de Zn.

Comparando os valores apresentados na Tab.1 pode ser concluído que o rendimento das reações está diretamente relacionado ao tipo de fonte redutora utilizada e a taxa de aquecimento selecionada. Assim, ao utilizarmos como fonte redutora o piche vegetal este gerou uma grande quantidade de produto condensado, em torno de 15%, quando comparado às outras fontes, exceto para a mistura (carvão/piche vegetal), a qual produziu cerca de 15% e 18% em produtos a 3 e 10 °C/min, respectivamente, com maior rendimento para uma taxa de aquecimento mais rápida.

Analisando os resultados obtidos para os produtos condensados durante a reação de redução de ZnO pela celulose, observa-se que ao se utilizar uma taxa de aquecimento mais lenta foi produzido 5% em produto condensado, porém, em uma taxa de aquecimento mais rápida (10 °C/min) este rendimento foi reduzido praticamente à metade, como esperado, pois é sabido que tratamentos térmicos em altas taxas de aquecimento favorecem produtos gasosos e não produtos sólidos. Comportamento semelhante a este foi observado para o carvão vegetal, mas esta fonte redutora foi responsável pela geração de uma quantidade de produto condensado relativamente maior que a produzida pela celulose, cerca de 11% e 9% para taxas de aquecimento de 3 e 10°C/min, respectivamente.

O piche de petróleo, ao ser utilizado como fonte redutora, promoveu a condensação de ~6% de produto na parede do tubo, independente da taxa de aquecimento selecionada.

Ao se utilizar o licor negro como fonte redutora, este gerou um baixo conteúdo de produtos condensados, cerca de 1% e 2% para taxas de aquecimento de 3 e 10 °C/min, respectivamente, mas vale lembrar que no licor havia mais de 30% em água (Fig. 33a). Entretanto, ao se utilizar a glicerina foi obtido uma quantidade inferior a 1% em produto condensado, para ambas as taxas de aquecimento estudadas, sendo este o pior resultado.

Todos os materiais de partida geraram resíduo remanescente no porta-amostra ao final do processo, considerando como fontes redutoras o piche vegetal, a celulose, o licor negro, o

piche de petróleo, a mistura (carvão/piche vegetal) e a glicerina, respectivamente. Porém, o carvão vegetal foi a fonte de carbono que mais gerou resíduos. As perdas, ou massas não recuperadas, ocorridas durante todas as reações foram altíssimas se comparadas às quantidades dos produtos condensados. As maiores perdas ocorreram ao serem utilizados o licor negro e a glicerina. Na verdade, tudo indica que para o licor e a glicerina as perdas de massas referem-se à evaporação destes líquidos contendo considerável teor de umidade, enquanto, no caso das fontes redutoras sólidas, ocorre também a produção de gases não condensáveis, tais como: CO, CO₂ e H₂. Então, uma considerável parte dos produtos gasosos gerados *in situ* simplesmente foi arrastada do interior do tubo de reação para o meio externo.

3.2.2 Caracterização dos resíduos obtidos após as reações de redução do ZnO utilizando diferentes fontes redutoras

A difratometria de raios X foi usada para obter informações a respeito da composição dos resíduos remanescentes no porta-amostra após reação de redução de ZnO por diferentes fontes redutoras e os resultados obtidos são mostrados nas Figs. 55(A-B), para taxas de aquecimento de 3 e 10 °C/min, respectivamente.

Comparando os difratogramas das Figs. 56A (2, 4, 5 e 7) e 56B (2, 4, 5 e 7), notam-se que, independente da taxa de aquecimento selecionada, os resíduos remanescentes gerados após reações que utilizaram como fontes redutoras a celulose, o piche de petróleo, o carvão vegetal e a glicerina apresentaram picos de difração centrados em 37,11°; 40,28°; 42,40°, 55,83° e 66,80° e estes corresponderam aos planos cristalográficos (100), (002), (101), (102) e (101), respectivamente, os quais podem ser prontamente indexados ao ZnO hexagonal (Anexo D). Por outro lado, os difratogramas dos resíduos remanescentes de reações que utilizaram o piche vegetal, o licor negro e a mistura (carvão e piche vegetais) não apresentaram picos de difração, conforme mostrado nas Figs. 56A (1, 3 e 6) e 56B (1, 3 e 6), respectivamente. Assim, todo o ZnO posto para reagir foi convertido a Zn(v), e a composição química destes resíduos é bastante provável que seja constituída por carbono amorfo, o qual foi gerado durante a pirólise das fontes redutoras. Estes resultados indicam que houve excesso de carbono quando se usou o piche vegetal, o licor negro e a mistura (carvão /piche vegetal), mas o oposto ocorreu para os demais sistemas que ainda obtiveram ZnO como resíduo.

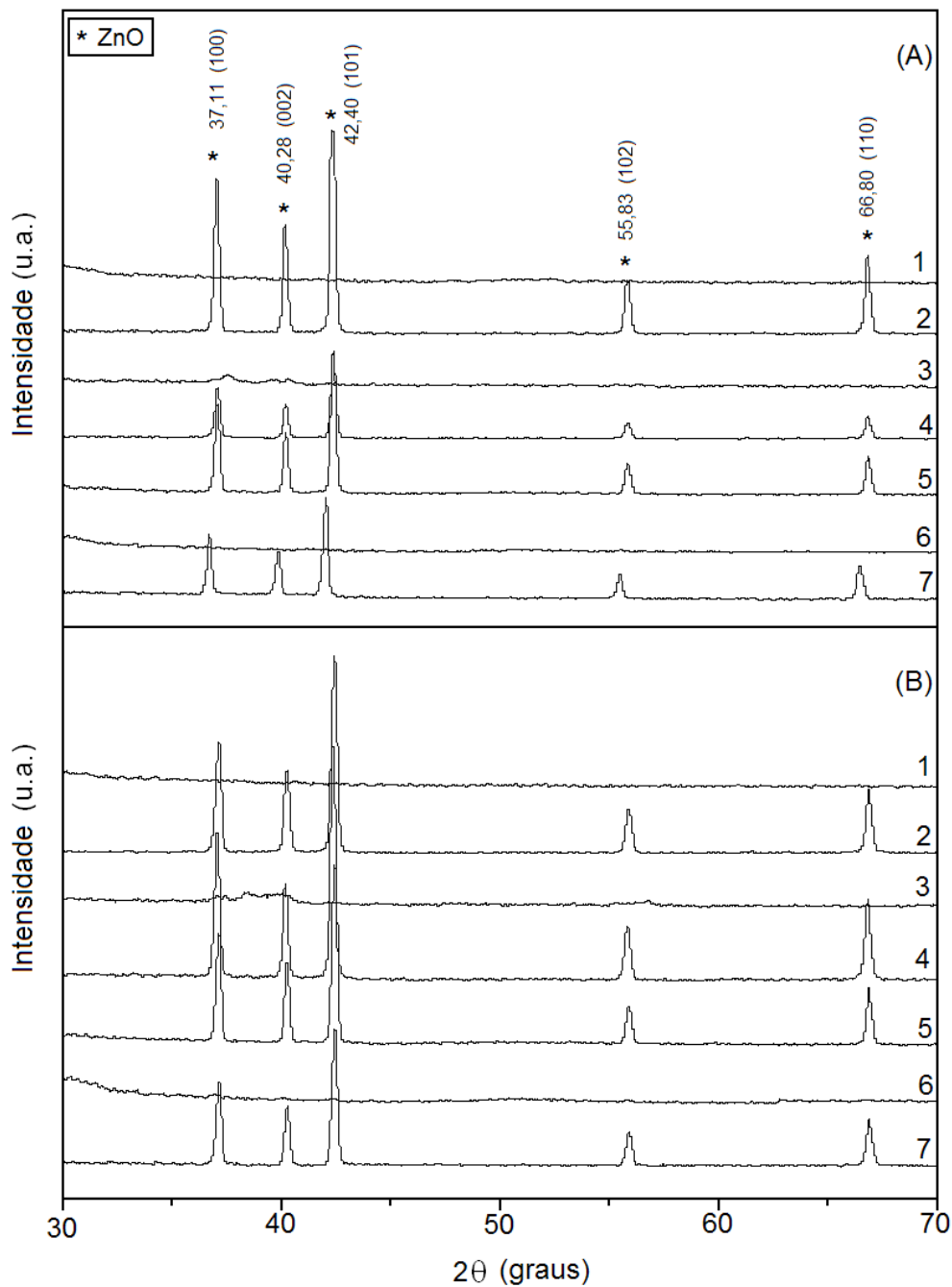


Figura 56. Difratogramas dos resíduos remanescentes obtidos após reação de redução de ZnO pelas fontes redutoras: (1) piche vegetal, (2) celulose, (3) licor negro, (4) piche de petróleo, (5) carvão, (6) mistura (carvão/piche vegetal) e (7) glicerina, a taxas de aquecimento de (A) 3 °C/min e (B) 10 °C/min, usando radiação $K_{\alpha}Co$.

De acordo com os resultados apresentados, o sistema contendo o piche vegetal como fonte redutora mostrou ser o processo mais eficiente quando comparado aos demais sistemas

estudados. O piche vegetal promoveu a conversão de todo ZnO em Zn(v) e a formação de um produto condensado com alto rendimento (15%), sendo este produto morfologicamente mais homogêneo (nanofios) e de fácil reprodutibilidade. Devido a estas vantagens, o piche vegetal foi a fonte redutora escolhida para o prosseguimento dos nossos estudos, visando a redução de ZnO a ZnO nanoestruturado, a partir de mudanças operacionais como: seleção da temperatura de oxidação e entrada de ar durante o processo.

3.3 Síntese de ZnO nanoestruturado

A síntese de ZnO nanoestruturado foi proposta utilizando atmosfera oxidante (ar), uma vez que as fontes de carbono não convencionais testadas (piche vegetal, celulose, licor negro, piche de petróleo, carvão vegetal e glicerina) apresentaram potencial caráter redutor em atmosfera inerte (N_2), ocorrendo, com sucesso, a redução de ZnO a Zn metálico nanoestruturado.

Assim, as duas metodologias descritas no item 2.2.2.2 – Parte Experimental foram executadas, considerando tratamentos térmicos, em presença de ar, dos nanofios de zinco metálico e da mistura piche vegetal/ZnO para a obtenção de ZnO nanoestruturado. Os esquemas mostrados nas Figs. 57 e 58 resumem os diferentes caminhos adotados para a obtenção de ZnO nanoestruturado, bem como, os códigos de identificação propostos para os produtos sintetizados.

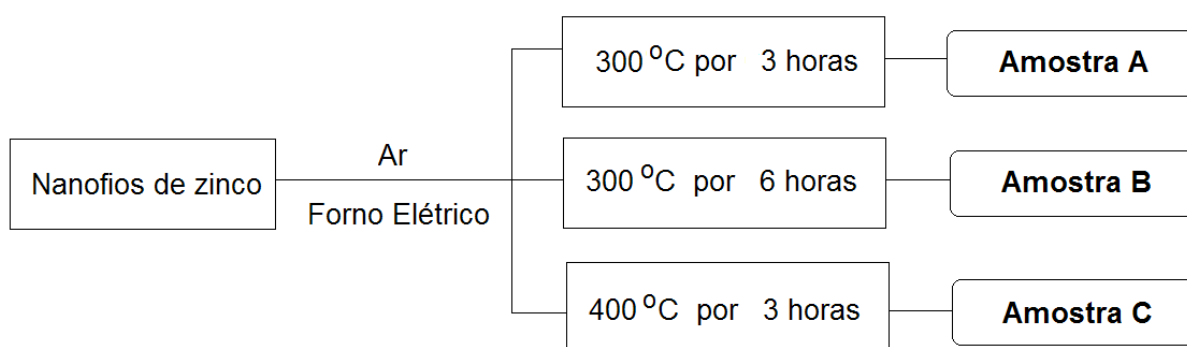


Figura 57. Esquema de obtenção de ZnO nanoestruturado a partir da oxidação de nanofios de zinco metálico.

A Fig. 58 mostra diferentes possibilidades de obtenção de ZnO nanoestruturado a partir da reação de redução do ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal em uma atmosfera oxidante (ar), onde a entrada de ar é permitida durante todo o processo ou em momentos que antecedem o patamar (700 °C) ou após este ter sido atingido (900 °C), mantendo o sistema exposto ao ar durante 1 hora ou 3 horas após o patamar de 900 °C ser atingido.

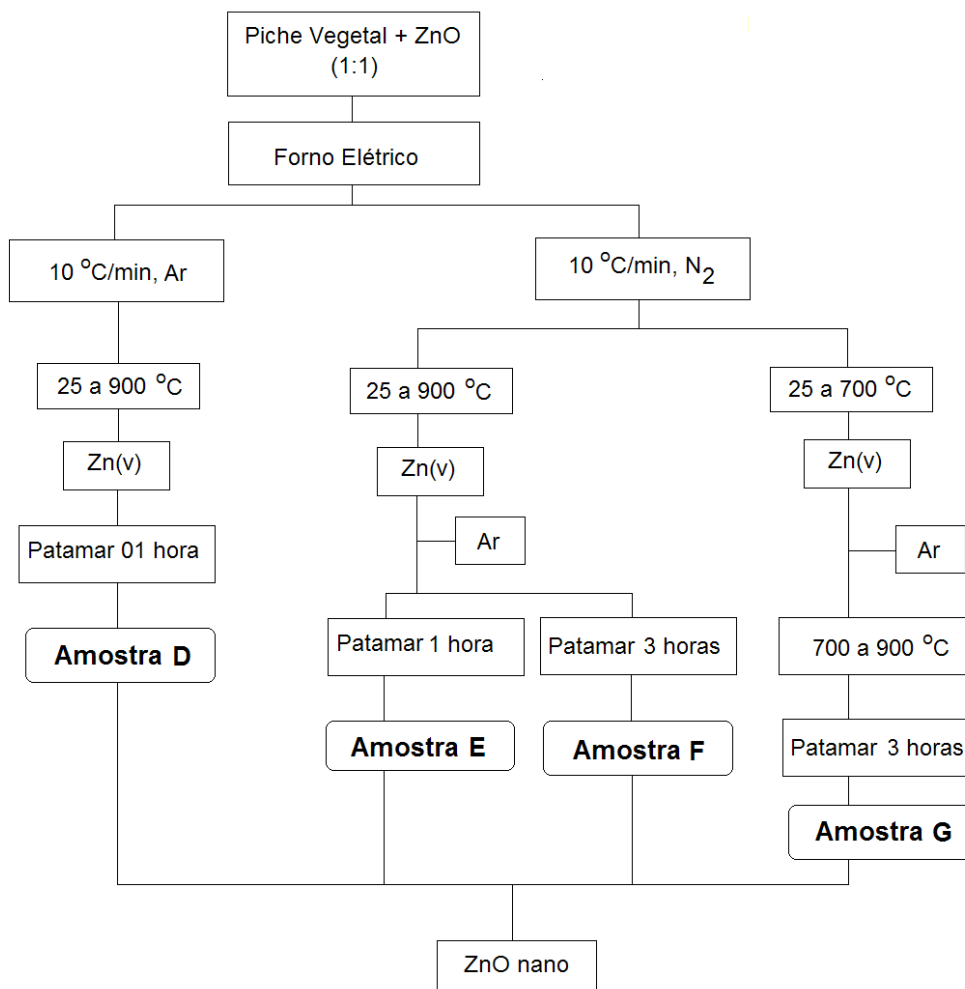


Figura 58. Esquema de obtenção de ZnO nanoestruturado a partir da redução de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal em atmosfera oxidante.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para os materiais submetidos aos diferentes tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes.

3.3.1 Oxidação de nanofios de zinco metálico

As Figs. 59(a-c) mostram os difratogramas obtidos para as amostras A, B e C, respectivamente, sintetizadas a partir de diferentes tratamentos térmicos de nanofios de Zn produzidos anteriormente, via tratamento térmico do piche vegetal e ZnO (Fig. 26a). Comparando os difratogramas, nota-se que as três amostras apresentaram as mesmas fases

crystalinas. Assim, os picos de difração posicionados em 2θ : $37,05^\circ$; $40,15^\circ$; $42,28^\circ$; $55,77^\circ$ e $66,88^\circ$ correspondem aos planos cristalográficos (100), (002), (101), (102) e (110), respectivamente, os quais podem ser indexados ao ZnO hexagonal (Anexo I). Entretanto, os picos de difração centrados em 2θ iguais a $42,28^\circ$; $45,60^\circ$; $50,61^\circ$ e $64,03^\circ$ são relativos aos planos (002), (100), (101) e (102), respectivamente, os quais são indexados ao Zn hexagonal (Anexo I). Os produtos sintetizados possuem boa cristalinidade e são isentos de impurezas.

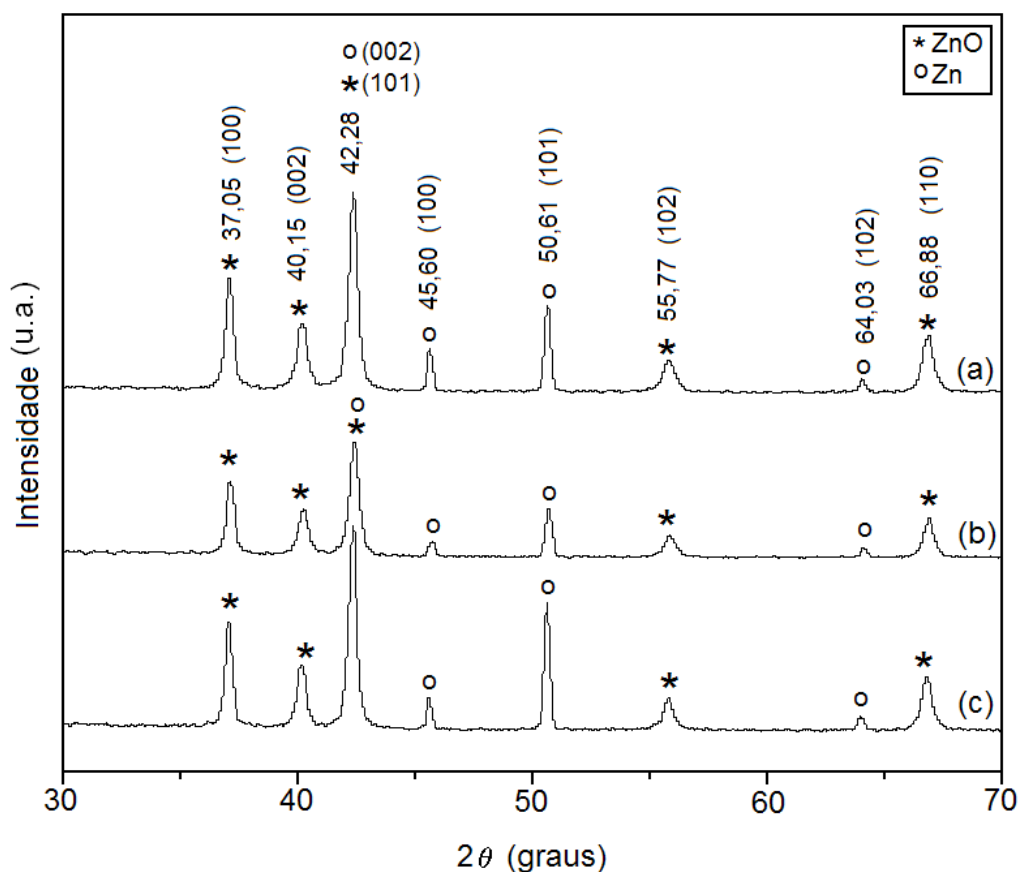


Figura 59. Difratoogramas dos produtos sintetizados a partir do tratamento térmico de nanofios de Zn metálico em presença de ar a 300°C por (a) 3 horas (Amostra A) e (b) 6 horas (Amostra B), respectivamente, e a (c) 400°C por 3 horas (Amostra C), usando radiação $\text{K}\alpha\text{Co}$.

Uma análise quantitativa das frações ponderadas relativas das fases foi obtida a partir dos dados de DRX (Fig. 59) via ajuste segundo o algoritmo de Rietveld baseado no método de contribuição por área, e os resultados são apresentados na Tab. 2. De acordo com estes resultados, a amostra A apresentou maior teor de ZnO (99%) quando comparada às amostras B e C, as quais apresentaram 90% e 82%, respectivamente, em ZnO. Portanto, estes

resultados não permitiram correlacionar um maior tempo de oxidação a um maior teor de ZnO, o mesmo acontecendo para o parâmetro temperatura.

Tabela 2. Frações ponderadas relativas das fases presentes nos produtos da oxidação de nanofios de zinco metálico, calculadas a partir da análise de dados de DRX .

Amostras	Frações Ponderadas das Fases (%)	
	ZnO	Zn
A	99,0	0,9
B	90,0	10,0
C	82,0	18,0

Espectros de FTIR obtidos para os produtos sintetizados a partir da oxidação de fios de Zn metálico em diferentes condições (Amostras A, B e C) são mostrados nas Figs. 60(a-c). Analisando os espectros observam-se duas bandas de absorção que são comuns às três amostras, a saber: uma banda de absorção larga entre 3100 e 3700 cm^{-1} característica de estiramento da ligação -OH e outra centrada em torno de 440 cm^{-1} que corresponde ao estiramento Zn-O.

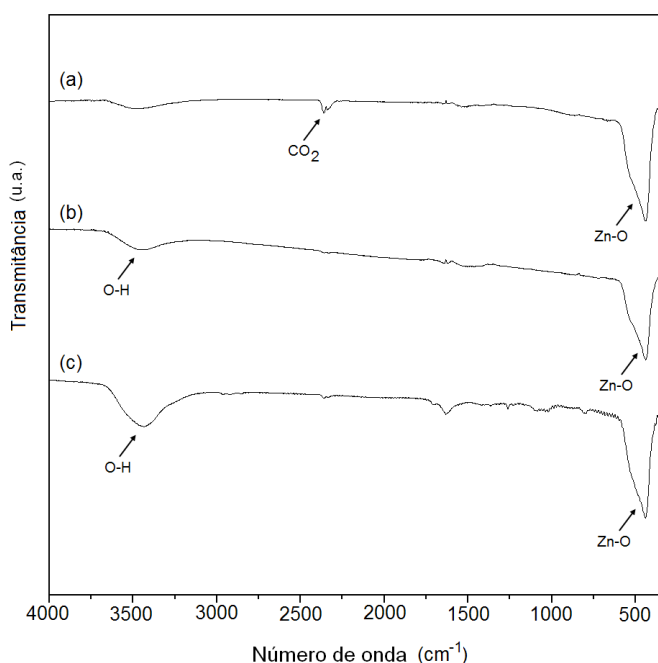


Figura 60. Espectros de FTIR dos produtos sintetizados a partir do tratamento térmico, em presença de ar, de nanofios de Zn metálico a 300 °C por (a) 3 horas (Amostra A) e (b) 6 horas (Amostra B), respectivamente, e a (c) 400 °C por 3 horas (Amostra C).

As amostras A e B, as quais foram produzidas a partir de nanofios de Zn oxidados a 300 °C (Figs. 60(a-b)), geraram um material isento de impurezas quando comparadas à amostra C sintetizada a 400 °C (Fig. 60c). Esta última amostra apresentou uma seqüência de bandas de absorção de baixa intensidade entre 1750 e 710 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas às impurezas orgânicas.

A morfologia das amostras A, B e C foi investigada por microscopia eletrônica de varredura e as imagens obtidas são mostradas nas Figs. 61(a,c,e), respectivamente.

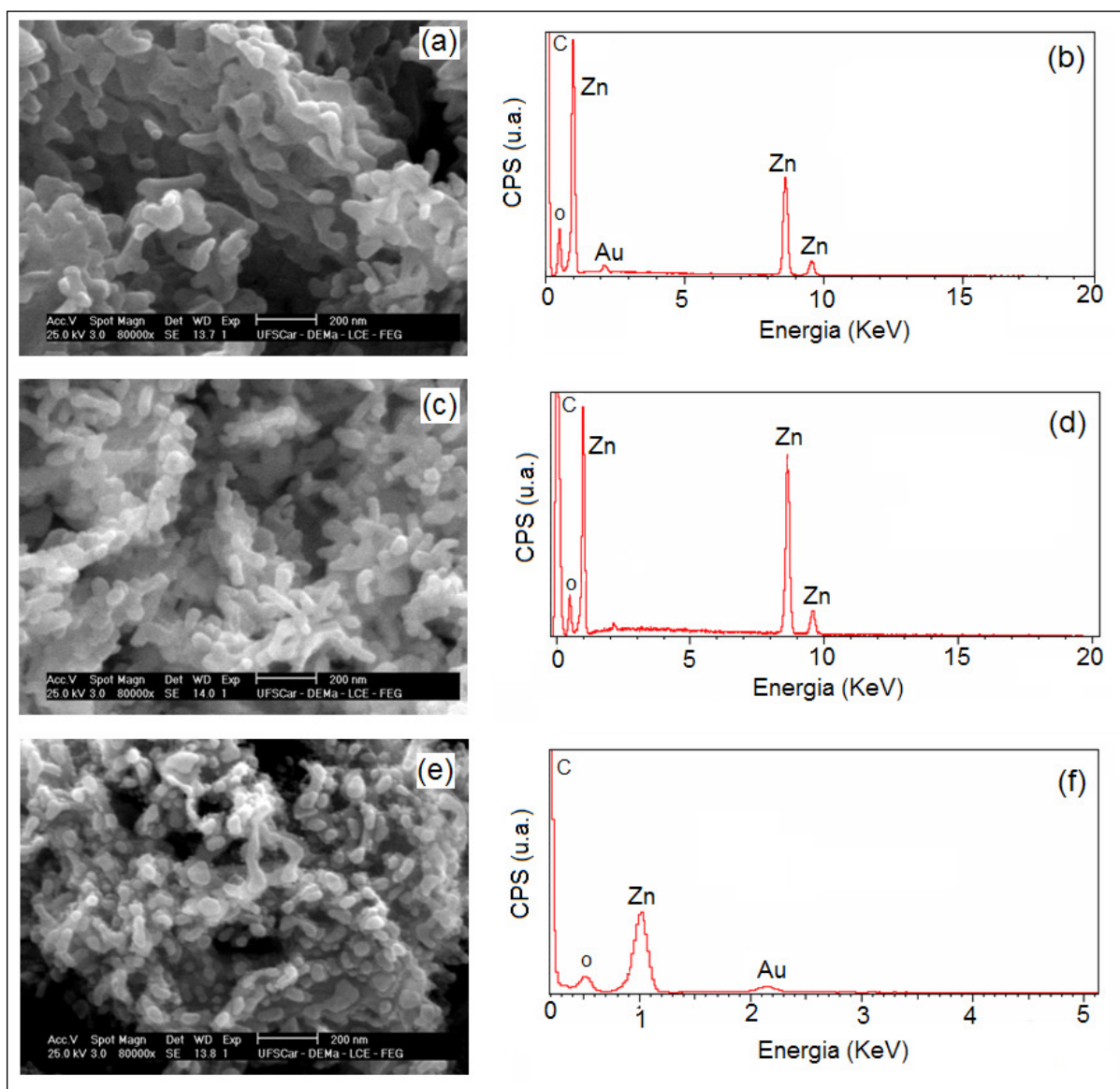


Figura 61. Micrografias obtidas por MEV e os respectivos espectros de EDS dos produtos sintetizados a partir do tratamento térmico, em presença de ar, de nanofios de Zn metálico a 300 °C por (a-b) 3 horas (Amostra A) e (c-d) 6 horas (Amostra B), respectivamente, e a (e-f) 400 °C por 3 horas (Amostra C).

A Fig. 61a mostra que a amostra A é constituída por um aglomerado de estruturas arredondadas com diâmetros em torno de 45-60 nm, os quais variam ao longo de seu comprimento. O crescimento das estruturas não ocorreu de forma retilínea, mas formando um zigue-zague não uniforme, porém de morfologia filamentar. Ao aumentar o tempo de oxidação de 3 para 6 horas, as estruturas da amostra B (Fig. 61c) apresentaram comprimentos aparentemente menores que os da amostra A (Fig. 61a). Porém, uma maior redução no comprimento dos fios foi observada para a amostra C, a qual apresentou um aspecto fundido com estruturas em formas arredondadas e não uniformes aderidas a uma base sólida (Fig. 61e). Embora a temperatura de síntese (400 °C) da Amostra C seja menor que a temperatura de fusão do zinco (419 °C) esta parece ter sido suficientemente alta para iniciar um processo de destruição do formato filamentar das estruturas, causando uma fusão parcial da amostra. Em síntese, analisando estas micrografias (Fig. 61) nota-se que após serem submetidas a diferentes tratamentos térmicos, as nanoestruturas, que antes se apresentavam em forma de fios (Fig. 27b, pág. 62) foram modificadas, apresentando morfologia similar à do ZnO comercial, conforme mostrado nas Figs. 62(a-c). Destaca-se que as dimensões das estruturas apresentadas na Fig. 62 são bem superiores às das estruturas sintetizadas e apresentadas na Fig. 61.

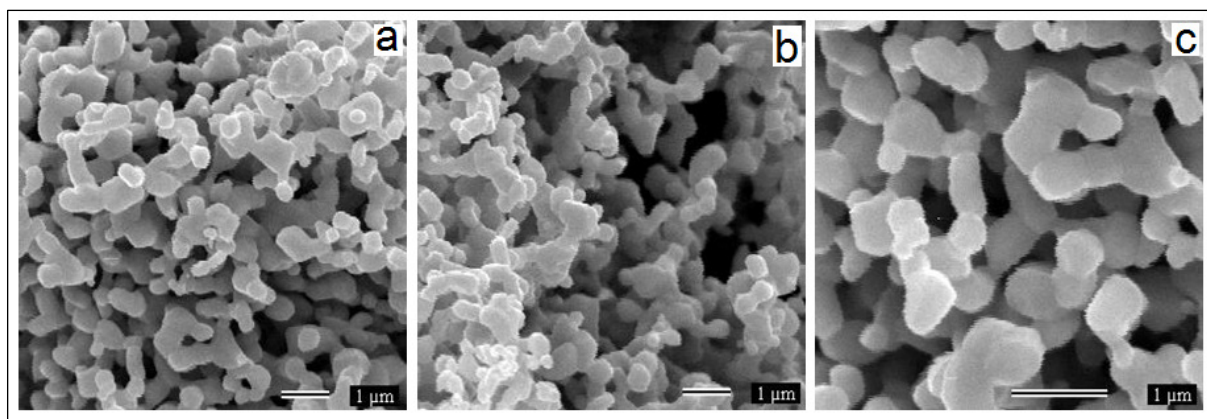


Figura 62. (a-c) Micrografias obtidas por MEV de ZnO comercial.

Os espectros de EDS obtidos para as amostras A, B e C são apresentados nas Figs. 61 (b,d,f), respectivamente, e mostram que, independente do tratamento térmico utilizado, todas elas apresentaram átomos de oxigênio e zinco em sua composição. Os picos relativos ao átomo de carbono correspondem à fita dupla face de carbono usada como suporte para prender as amostras e o pico característico do elemento ouro é relativo à metalização das superfícies das amostras. Entretanto, existe uma grande possibilidade que os nanofios

apresentem uma estrutura “core-shell” do tipo fio de zinco recoberto com camada de óxido de zinco, em consequência da oxidação superficial dos fios metálicos. Conforme descrito na literatura [215-217], nanoestruturas “core-shell” de metal/semicondutor podem ser produzidas a partir do controle de processos de oxidação. Assim, mais estudos de caracterização (TEM) necessitam ser feitos para elucidar as estruturas dos fios oxidados.

Dando continuidade aos estudos, novas tentativas de oxidação foram feitas para a obtenção de ZnO nanoestruturado, conforme mostrado na Fig. 58, e os resultados serão apresentados a seguir.

3.3.2 Reação de redução de pós de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal em atmosferas oxidantes

Mudanças no processo foram propostas com o intuito de promover a oxidação do Zn ainda na fase vapor, na tentativa de permitir o crescimento de nanofios constituídos unicamente de óxido de zinco. Para tal, o fluxo de nitrogênio, anteriormente constante durante todo o processo, foi modificado, conforme apresentado na Fig. 58. Os resultados obtidos serão apresentados em dois conjuntos, levando-se em conta o momento da entrada de ar, ou seja, no início do processo (25 °C) ou durante o processo (a 700 °C e a 900 °C).

3.3.2.1 Tratamento térmico da mistura piche vegetal/ ZnO com entrada de ar durante todo o processo

A Fig. 63 mostra o difratograma da amostra D, a qual foi sintetizada pelo tratamento térmico da mistura piche/ZnO (1:1) com entrada de ar durante todo o processo, e este apresentou picos posicionados em 2θ : $\approx 34,42^\circ$ e $36,21^\circ$, os quais correspondem aos planos cristalográficos (002) e (101), respectivamente, e podem ser atribuídos ao ZnO hexagonal (Anexo II). Já os picos de difração centrados em 2θ iguais a $38,97^\circ$ e $43,17^\circ$ são relativos aos planos (100) e (101), respectivamente, e podem ser indexados ao Zn metálico (Anexo II).

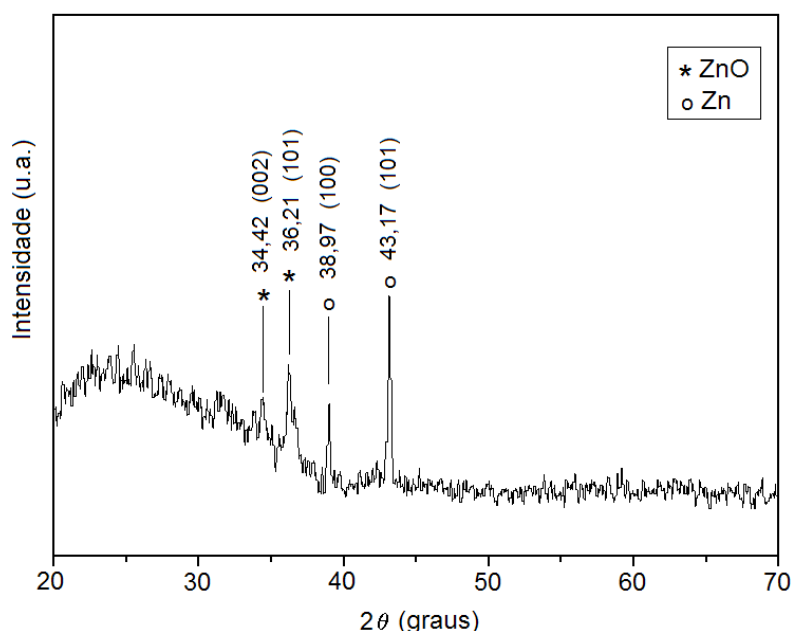


Figura 63. Difratograma do produto sintetizado via redução de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal a 900 °C por 01 hora, com entrada de ar durante todo o processo (Amostra D), usando radiação $K_{\alpha}Cu$.

O difratograma da amostra D, na Fig. 63, mostra uma banda larga que sobressai da linha de base, abaixo de 2θ : 30° , a qual pode ser atribuída a carbono amorfo. De um modo geral, a amostra D apresentou baixa cristalinidade, uma vez que o difratograma obtido não apresentou uma linha base (de background) retilínea, sugerindo a existência de partículas com tamanhos bastante variados no material, os quais geram várias populações de distribuições de tamanhos, levando a um padrão de difração com picos discretos e de base alargada.

O espectro FTIR obtido para a amostra D, mostrado na Fig. 64, apresentou uma banda de absorção larga na região entre 3100 - 3680 cm^{-1} referente a estiramento do grupo $-\text{OH}$, a qual pode estar correlacionada a moléculas de água adsorvidas ao material; duas bandas consecutivas de baixa intensidade entre 2280 - 2400 cm^{-1} são relativas ao CO_2 atmosférico; dois picos centrados em 1623 cm^{-1} e 1429 cm^{-1} relativos à ligações duplas parciais C-C de anéis aromáticos [218] referentes às impurezas orgânicas e uma banda de absorção com um máximo em torno de 430 cm^{-1} atribuída ao Zn-O.

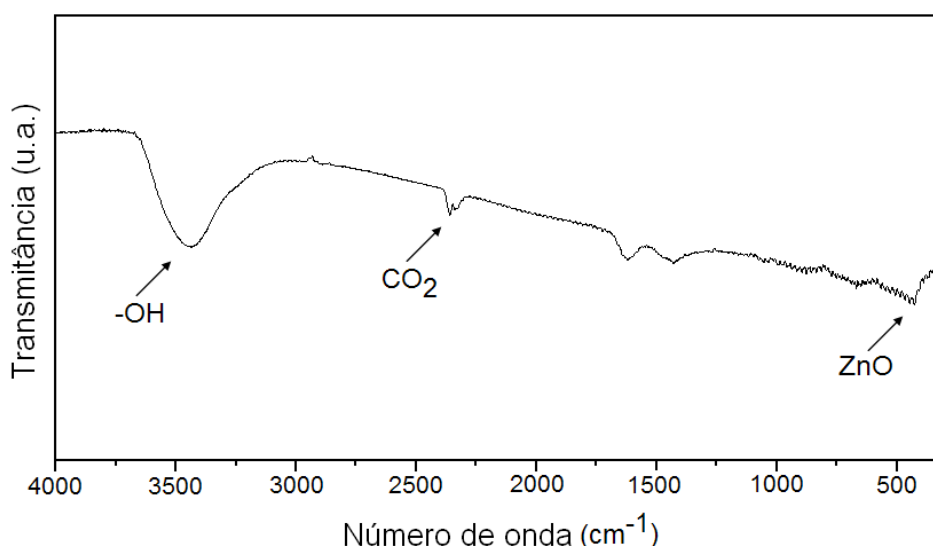


Figura 64. Espectro FTIR obtido do produto sintetizado via reação de redução de ZnO pela degradação térmica do piche vegetal a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, com entrada de ar durante todo processo (Amostra D).

De acordo com a Fig. 65a, a amostra D é formada por estruturas em forma de gravetos, alguns fios em meio às lâminas, porém, após uma minuciosa investigação de outras regiões da amostra foi constatada a predominância de estruturas em forma de lâminas, conforme mostrado na Fig. 65b, e elas crescem se sobrepondo umas sobre as outras e apresentam extremidades bastante irregulares.

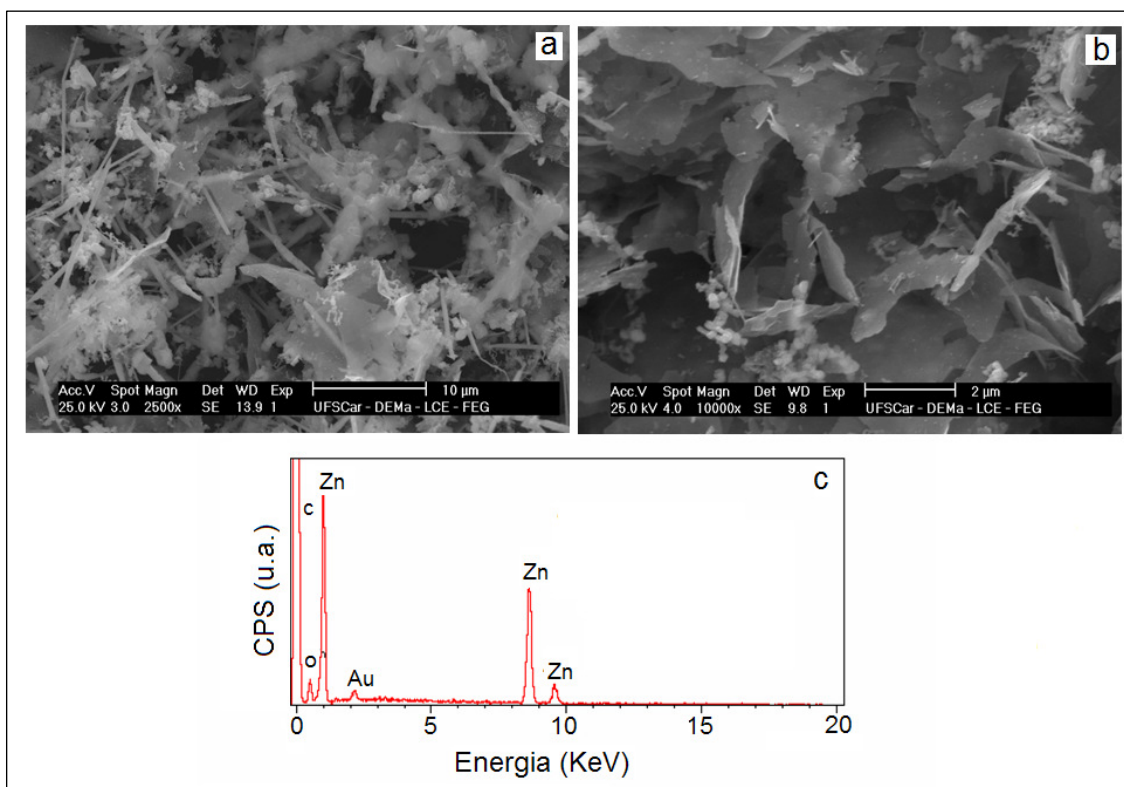


Figura 65. Micrografias obtidas por MEV (a-b) e o respectivo espectro de EDS (c) do produto sintetizado via reação de redução de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal a 900 °C por 1 hora, com entrada de ar durante todo processo (Amostra D).

O espectro de EDS obtido para a amostra D, na Fig. 65c, mostra picos característicos de átomos de oxigênio e zinco. Porém, picos característicos de átomos de carbono e ouro também estão presentes, mas estes correspondem também à fita dupla face de carbono usada como suporte para as amostras e à metalização feita nas superfícies das amostras, respectivamente.

3.3.2.2 Tratamento térmico da mistura piche vegetal/ZnO em presença de nitrogênio e posterior entrada de ar a 700 °C e a 900 °C

Conforme apresentado na Fig. 58, foram testadas outras rotas de tratamentos térmicos da mistura piche vegetal/ZnO (1:1) inicialmente em atmosfera de nitrogênio e posterior entrada de ar, a 700 e a 900 °C, visando promover a oxidação do zinco vapor. A troca de atmosfera ($N_2 \rightarrow Ar$) em uma temperatura mais baixa (700 °C) que a do patamar (900 °C) foi feita na tentativa de promover a oxidação do vapor de zinco (amostra G), antes de sua condensação na forma de fios de zinco, evitando a formação de estrutura “core-shell”. Uma mudança de atmosfera apenas no patamar de 900 °C também foi realizada, testando-se os tempos de 1 hora (amostra E) e 3 horas (amostra F).

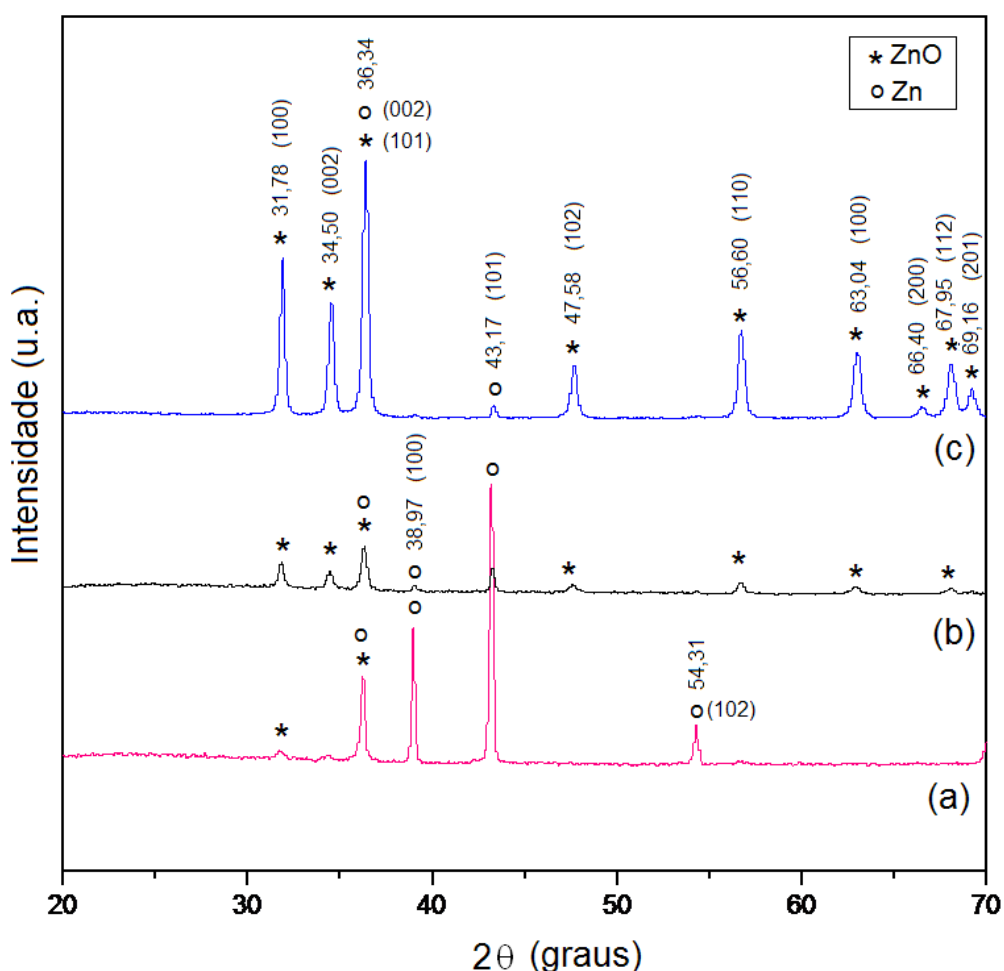


Figura 66. Difratoogramas dos produtos sintetizados via redução de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal a 900 °C (a) por 1 hora e com entrada de ar no patamar (Amostra E); por 3 horas (b) com entrada de ar no patamar (Amostra F) e (c) antes do patamar ser atingido, ou seja, a 700 °C (Amostra G), usando radiação $K_{\alpha}Cu$.

A Fig. 66 mostra os difratogramas obtidos para as amostras E, F e G e comparando-os pode ser notado que diferentes planos cristalográficos foram favorecidos dependendo do momento em que ocorreu a entrada de ar no sistema. Assim, o padrão de DRX da amostra E mostrou picos de difração centrados em $31,78^\circ$ e $36,34^\circ$, que são relativos aos planos (100) e (101), respectivamente, os quais podem ser atribuídos ao ZnO hexagonal (Anexo II), além dos picos de difração posicionados em 2θ : $36,34^\circ$, $38,97^\circ$ e $54,31^\circ$ que correspondem aos planos cristalográficos (002), (100) e (102), respectivamente, e podem ser indexados ao Zn metálico hexagonal (Anexo II).

Analisando os planos cristalográficos da amostra E na Fig. 66a, nota-se que existe uma orientação preferencial em relação ao plano (100), posicionado em $\sim 38,97^\circ$, quando comparado ao padrão do Zn metálico (Anexo II).

As Figs. 66b e 66c mostram os difratogramas das amostras F e G, respectivamente, e eles apresentaram praticamente os mesmos picos de difração, se destacando os centrados em valores de 2θ iguais a $31,78^\circ$; $34,50^\circ$; $36,34^\circ$; $47,58^\circ$; $56,60^\circ$; $63,04^\circ$ e $67,95^\circ$ que correspondem aos planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (100) e (112), respectivamente, os quais podem ser indexados ao ZnO hexagonal (Anexo II). Já os picos centrados em 2θ : $36,34^\circ$ e $43,17^\circ$ são relativos aos planos (002) e (101), respectivamente, e são atribuídos ao Zn metálico (Anexo II).

A baixa intensidade dos picos de difração na Fig. 66b pode ser de ordem técnica, ou seja, pode ter sido utilizada uma pequena quantidade de amostra para a análise de raios X e, conseqüentemente, as reflexões dos planos se apresentaram de forma menos intensa.

Tabela 3. Frações ponderadas relativas das fases a partir da análise de DRX dos produtos sintetizados com entrada de ar a 900°C (amostras E e F) e antes do patamar ser atingido, ou seja, a 700°C (amostra G).

Amostras	Frações Ponderadas das Fases (%)	
	ZnO	Zn
E	12,0	88,0
F	84,0	16,0
G	99,6	0,4

Uma análise quantitativa das frações ponderadas relativas das fases nas amostras E, F e G foram obtidas a partir dos dados de DRX (Figs. 66 (a-c)) via ajuste segundo o algoritmo de Rietveld baseado no método de contribuição por área e os resultados obtidos apresentados na Tab. 3. A amostra E foi a que apresentou o menor teor de ZnO (12%) quando comparada às demais amostras, indicando que o processo é melhorado quando se utilizou um patamar de 3 horas, uma vez que as amostras F e G apresentaram teores de ZnO iguais a 84% e 99,6%, respectivamente. Também pode ser constatado que a entrada de ar antes do patamar ser atingido (700 °C) foi decisiva para elevar o teor de ZnO na amostra G.

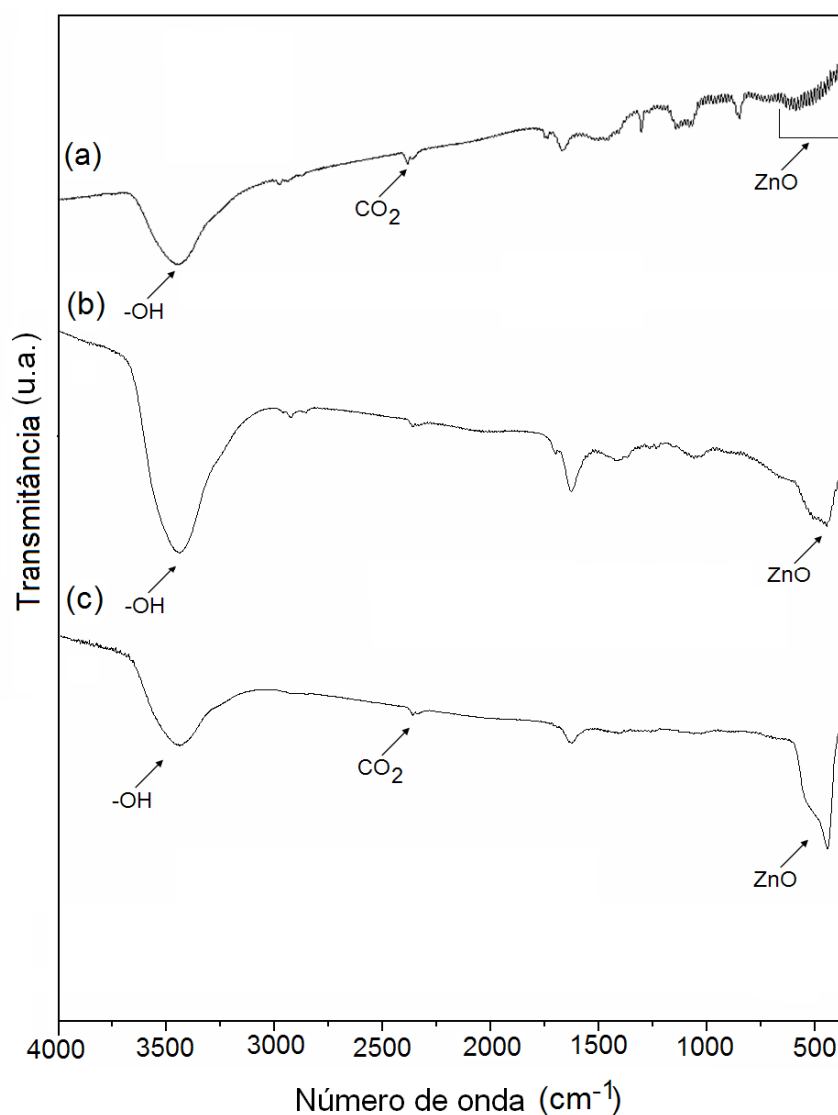


Figura 67. Espectros FTIR dos produtos sintetizados via redução de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal a 900 °C (a) por 1 hora e com entrada de ar no patamar (Amostra E); por 3 horas (b) com entrada de ar no patamar (Amostra F) e (c) antes do patamar ser atingido (Amostra G).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras E, F e G são mostrados nas Figs. 67(a-c), respectivamente. Uma banda de absorção larga entre 3100-3680 cm^{-1} é comum às três amostras e esta corresponde a estiramento do grupo $-\text{OH}$, o qual está relacionados às moléculas de água adsorvidas na superfície das amostras. Tanto a amostra F (Fig. 67b) quanto a amostra E (Fig. 67a) apresentaram várias bandas de absorção entre 750-2000 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas às impurezas orgânicas. Abaixo de 600 cm^{-1} , amostra E (Fig. 67a) apresentou uma seqüência de bandas desdobradas, as quais podem ser atribuídas às vibrações da ligação Zn-O. Já a banda de absorção relativa ao Zn-O na amostra F (Fig. 67b) ocorreu centrada em torno de 445 cm^{-1} , enquanto a da amostra G (Fig. 67c) apareceu bem definida também neste mesmo comprimento de onda.

De acordo com estes resultados, a obtenção de ZnO foi mais favorecida quando o sistema piche vegetal/ZnO foi submetido a tratamento térmico com patamar de 3 horas e com entrada de ar a 700 °C, antes do patamar ser atingido, corroborando com os resultados de raios X.

A morfologia dos produtos sintetizados em presença de ar foi investigada usando um microscópio eletrônico de varredura e as imagens obtidas são mostradas na Fig. 68. De um modo geral, as amostras E, F e G apresentaram estruturas em forma de fios, os quais cresceram aleatoriamente formando um denso emaranhado (Figs. 68(a, c, f)).

Independente do tempo de permanência no patamar (1 ou 3 horas), as amostras E e F mostram-se morfologicamente bastante homogêneas e semelhantes entre si, de acordo as Figs. 68(a,c). Estas amostras são constituídas por fios que cresceram desordenadamente se redobrando e originaram um emaranhado, sendo que ambas apresentaram filamentos com diâmetros não uniformes ao longo da extensão, variando entre 70-120 nm para a amostra E (Fig. 68b) e entre 100-130 nm para a amostra F (Fig. 68d).

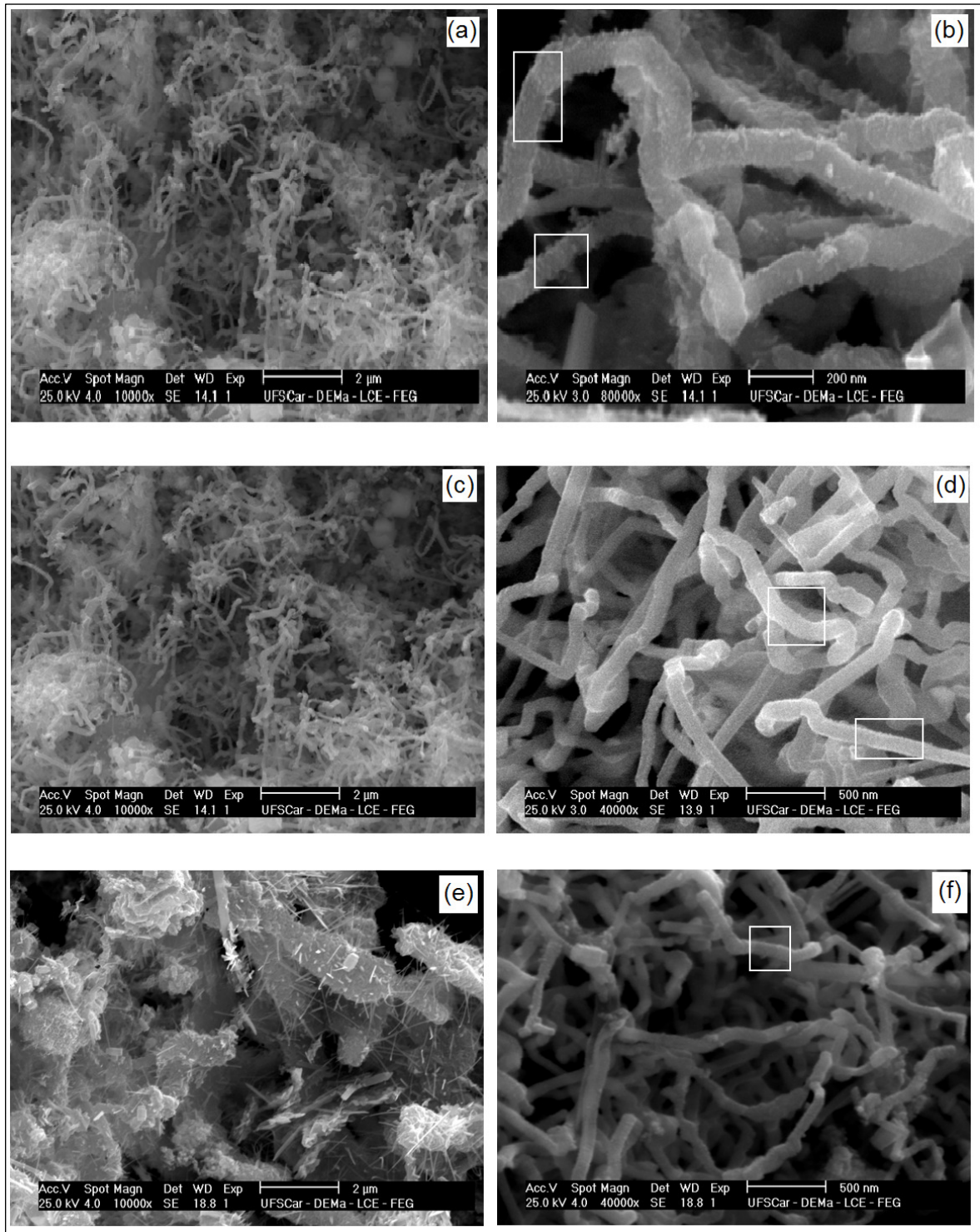


Figura 68. Micrografias obtidas por MEV dos produtos sintetizados via redução de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal a 900 °C (a,b) por 1 hora e com entrada de ar no patamar (Amostra E); por 3 horas (c,d) com entrada de ar no patamar (Amostra F) e (e,f) antes do patamar ser atingido (Amostra G).

Entretanto, o desenvolvimento de estruturas semelhantes a “cactos” (Fig. 68e) foi observado para a amostra G, quando o sistema foi exposto ao ar a 700 °C, antes de o patamar ser atingido. Porém, analisando-se outras regiões desta amostra foram detectadas estruturas em forma de fios (Fig. 68f), não havendo predominância de uma estrutura em relação à outra. A região selecionada na Fig. 68f mostra que os nanofios da amostra G apresentaram diâmetro variando em torno de 83-92 nm. Assim, materiais mais homogêneos foram obtidos quando os sistemas foram expostos a ar em temperatura mais altas (900 °C), independente do tempo de permanência neste.

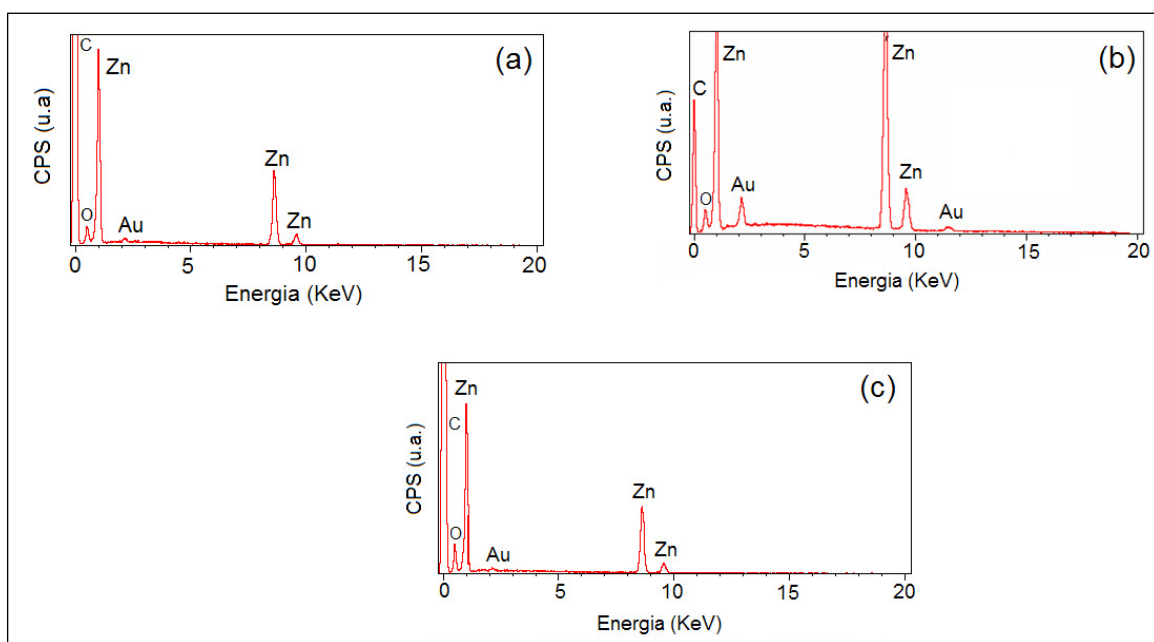


Figura 69. Espectros de EDS dos produtos sintetizados via redução de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal a 900 °C (a) por 1 hora e com entrada de ar no patamar (Amostra E); por 3 horas (b) com entrada de ar no patamar (Amostra F) e (c) antes do patamar ser atingido (Amostra G).

As Figs. 69(a-c) mostram os espectros de EDS das amostras sintetizadas em presença de ar. Assim, independente do tempo de permanência no patamar e do momento em que foi permitida a entrada de ar no sistema, as amostras E, F e G apresentaram espectros de EDS similares, sendo que estes apresentaram picos característicos de átomos de oxigênio e zinco. Já os picos característicos de átomos de carbono e ouro presentes nos espectros, novamente, correspondem à fita dupla face de carbono e à metalização das superfícies das amostras, respectivamente.

3.3.3 Rendimentos das reações entre piche vegetal/ZnO submetidos a diferentes tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes

A Tab.4 mostra os rendimentos das reações de redução de pós de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal, em presença de ar, apresentando os rendimentos dos produtos condensados na parede do tubo de quartzo, o resíduo remanescente no porta-amostra e os voláteis não condensáveis durante todo o processo.

Tabela 4. Rendimentos das reações de redução de pós de ZnO assistida pela degradação térmica do piche vegetal em atmosfera oxidante.

Amostras	Condições Experimentais	Rendimento (% m/m)		
		Produto Condensado	Resíduo	Material não Recuperado*
D	entrada de ar durante todo o processo e patamar de 1 hora	0,15	64,69	35,16
E	entrada de ar no patamar e patamar de 1 hora	4,62	36,76	58,62
F	entrada de ar no patamar e patamar de 3 horas	11,40	0,19	88,41
G	entrada de ar antes do patamar e patamar de 3 horas	0,65	35,25	64,10

*Material não recuperado = [massa inicial - (produto condensado + resíduo)] x 100 / massa inicial.

Os resultados mostram que houve geração significativa de voláteis que não foram condensados em todos os ensaios. Estes voláteis podem ser considerados produtos da degradação térmica e gaseificação do piche vegetal (material orgânico que gera H₂, CO₂, H₂, etc), entretanto como o piche corresponde a 50% da massa da amostra inicial, os voláteis não condensáveis, quando superiores a 50% obrigatoriamente indicam perdas de zinco, o que poderá ser evitado com sistema de resfriamento adequado.

Analisando os resultados apresentados na Tab. 4, nota-se que a amostra F produziu maior quantidade em produto condensado quando comparada às demais amostras. Apesar da amostra G ter sido a que apresentou maior teor em ZnO (~99%), seu rendimento mássico foi

muito baixo (0,65%) quando comparado às amostras E e F, as quais também foram produzidas a partir da entrada de ar no patamar.

Ao elevar o tempo de permanência no patamar para 3 horas, considerando a entrada de ar no patamar, os resultados na Tab.4 mostram que a amostra F apresentou maior rendimento se comparada à amostra E. Entretanto, quando foi permitida a entrada de ar antes do patamar, a amostra G apresentou uma drástica redução no rendimento em relação à amostra F.

A amostra D gerou um alto teor de resíduo remanescente (~88%) no porta-amostra, enquanto as amostras E e F produziram a menor quantidade em resíduos (em média ~35%), porém a amostra F gerou uma grande quantidade de perdas durante o processo quando comparada às amostras D, E e G.

Um trabalho para melhorar os rendimentos deverá ser realizado em estudos posteriores.

3.4 Prospecção da nova rota de redução para compostos contendo Cd e Sn, assistida pela co-pirólise do piche vegetal

Considerando que o piche vegetal foi a biomassa que gerou uma maior quantidade de fios de zinco nanoestruturados, optou-se por prospectar o desempenho deste processo usando outros metais de importância tecnológica, como o cádmio e o estanho. Os resultados obtidos serão aqui apresentados.

3.4.1 Reação de redução do CdO pelo piche vegetal

O cádmio é um metal de interesse industrial, embora apresente elevada toxicidade, pois tem sido usado em larga escala para produção de baterias, especialmente as recarregáveis do tipo níquel-cádmio utilizada em aparelhos portáteis. Também é usado para produção de pigmentos e como aditivo em polímeros, especialmente o PVC. O óxido de cádmio (CdO) é um importante semicondutor e é um promissor material para aplicações no campo dos dispositivos optoeletrônicos, tais como: células solares, fototransistores, eletrodos transparentes, display de cristal líquido e sensores de gás, além de catalisadores, conforme descrito na introdução desta tese.

Os estudos com piche vegetal/CdO foram realizados em termobalança e, em maior escala, no forno elétrico. Vale lembrar que o CdO apresenta ponto de fusão de 1500°C e ponto de ebulição de 1559 °C. Já o cádmio metálico tem temperatura de fusão de 321 °C e de ebulição de 767 °C, enquanto o hidróxido de cádmio apresenta ponto de fusão de 130 °C e a 300 °C se decompõe. Os resultados obtidos foram os seguintes.

3.4.1.1 Resultados de TG/DTG e TG/FTIR do CdO e sua mistura com Piche Vegetal

Curvas de TG/DTG relativas às amostras de piche vegetal e sua mistura com CdO são mostradas na Fig. 70. De acordo com a curva TG da mistura piche vegetal/CdO (Fig. 70a) a degradação desta amostra ocorreu em múltiplos estágios sobrepostos, o que faz com que a curva de perda de massa tenha decaimento contínuo até 750 °C, com geração de cerca de 48% de resíduos ao final do processo.

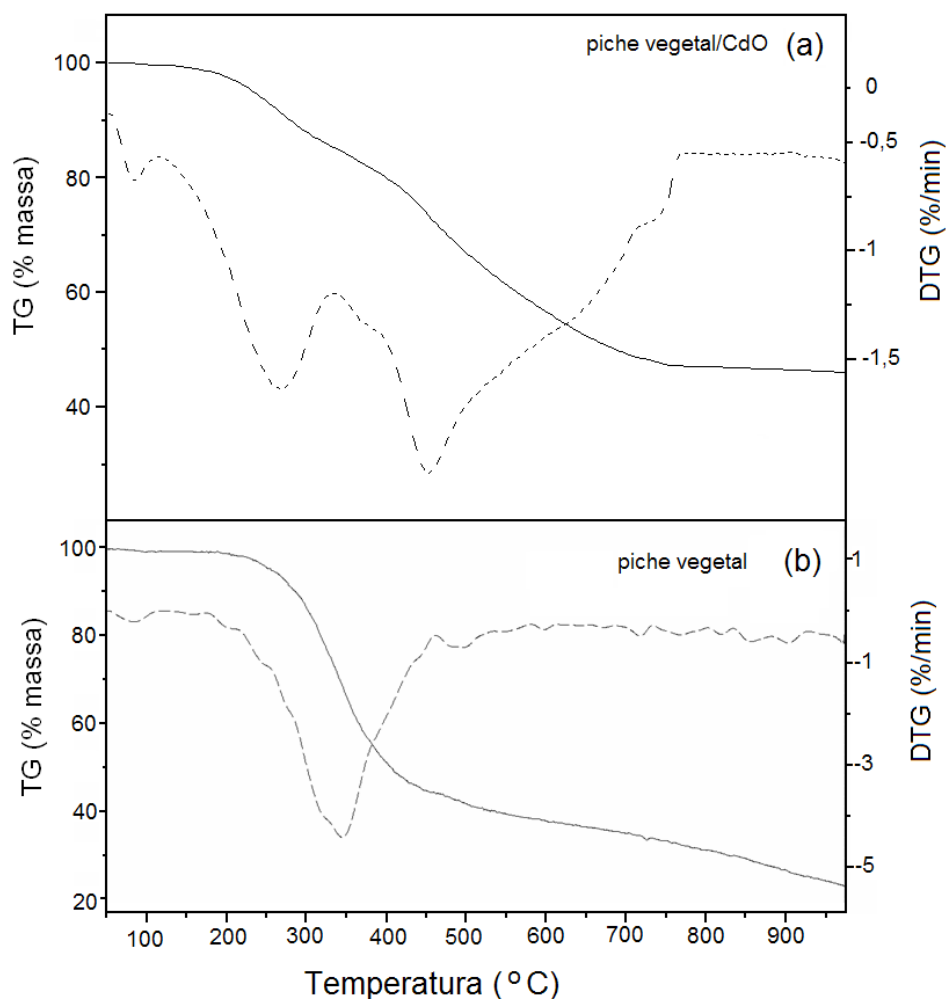


Figura 70. Curvas TG/DTG (a) da mistura piche vegetal/CdO e do (b) piche vegetal (atmosfera de N₂, 950 °C a 10 °C/min).

A curva DTG (Fig. 70a) mostrou a ocorrência de três temperaturas de degradação máxima, indicando três eventos predominantes. O primeiro evento ocorreu abaixo de 100 °C, com um máximo de degradação em 60 °C, o qual corresponde à evaporação de moléculas de água superficialmente adsorvidas à amostra. O segundo evento ocorreu numa faixa da temperatura de 100 a 330 °C, representando a degradação térmica do piche vegetal, com um máximo de degradação em torno de 250 °C. Já o terceiro evento térmico está relacionado a reações de redução do CdO pelo carbono formado após a degradação do piche vegetal e ocorreu numa faixa de temperatura de 330 a 790 °C, com temperatura máxima centrada em aproximadamente 430 °C. A perda de massa deste terceiro evento pode ser atribuída à evaporação do cádmio metálico e à gasificação do carbono pirolítico gerado “in situ” no evento 2.

Deve-se ressaltar que não foi feito o patamar de 1 hora no tratamento térmico realizado na termobalança, como tem sido proposto ao se trabalhar com o forno horizontal elétrico. Logo os rendimentos em produtos devem ser maiores neste último, gerando resíduos menores que os 48% apresentados na Fig. 70a.

Comparando as curvas DTG obtidas para o piche vegetal (Fig. 70b) e sua mistura com CdO (Fig. 70a) notamos que a adição de CdO ao piche vegetal promoveu a degradação térmica do piche vegetal em temperaturas relativamente mais baixas, com um máximo de degradação em torno de 250 °C, se comparada a $T_{\text{máx}}$ de ~350 °C para o piche puro.

Para uma melhor compreensão do processo fez-se um estudo usando análise térmica acoplada ao infravermelho, de modo a avaliar os voláteis gerados durante o processo. A Fig. 71 mostra os espectros em 3D dos gases liberados durante a pirólise das amostras de piche vegetal e da mistura piche vegetal/CdO, que serão usados para estudo comparativo.

Comparando estes espectros, observa-se que as bandas de absorção ocorridas entre 2000-1000 cm^{-1} praticamente desapareceram após a adição de CdO ao piche vegetal (Fig. 71b) e elas podem ser atribuídas à compostos orgânicos, tais como: ácidos (HO-C=O), aldeídos (C=O), alcanos (C-C) e éter (C-O-C). Por outro lado, a banda de absorção entre 3000-3200 cm^{-1} pode ser associada a estiramento C-H e C-OH e nota-se que a intensidade desta diminuiu para a mistura piche vegetal/CdO (Fig. 71b) quando comparada a do piche puro (Fig. 71a). Estes resultados sugerem que houve reforma catalítica, com formação de CO_2 e H_2 , conforme sugerido também para o tratamento térmico de celulose em presença ZnO.

Para ambas as amostras, entre 400 e 700 °C, ocorreu um nítido aumento da intensidade das bandas entre 2200-2400 cm^{-1} e 700-550 cm^{-1} , as quais são relativas ao CO_2 . Entretanto, a Fig. 71b mostra que o CO_2 também está presente em temperaturas abaixo de 400 °C e em temperaturas superiores a 700 °C. Assim, como o CO_2 está presente em maior quantidade na mistura piche vegetal/CdO, acredita-se que este metal atue como catalisador para a reforma dos voláteis orgânicos em temperaturas inferiores a 400 °C e na gaseificação do carbono, acima de 700 °C.

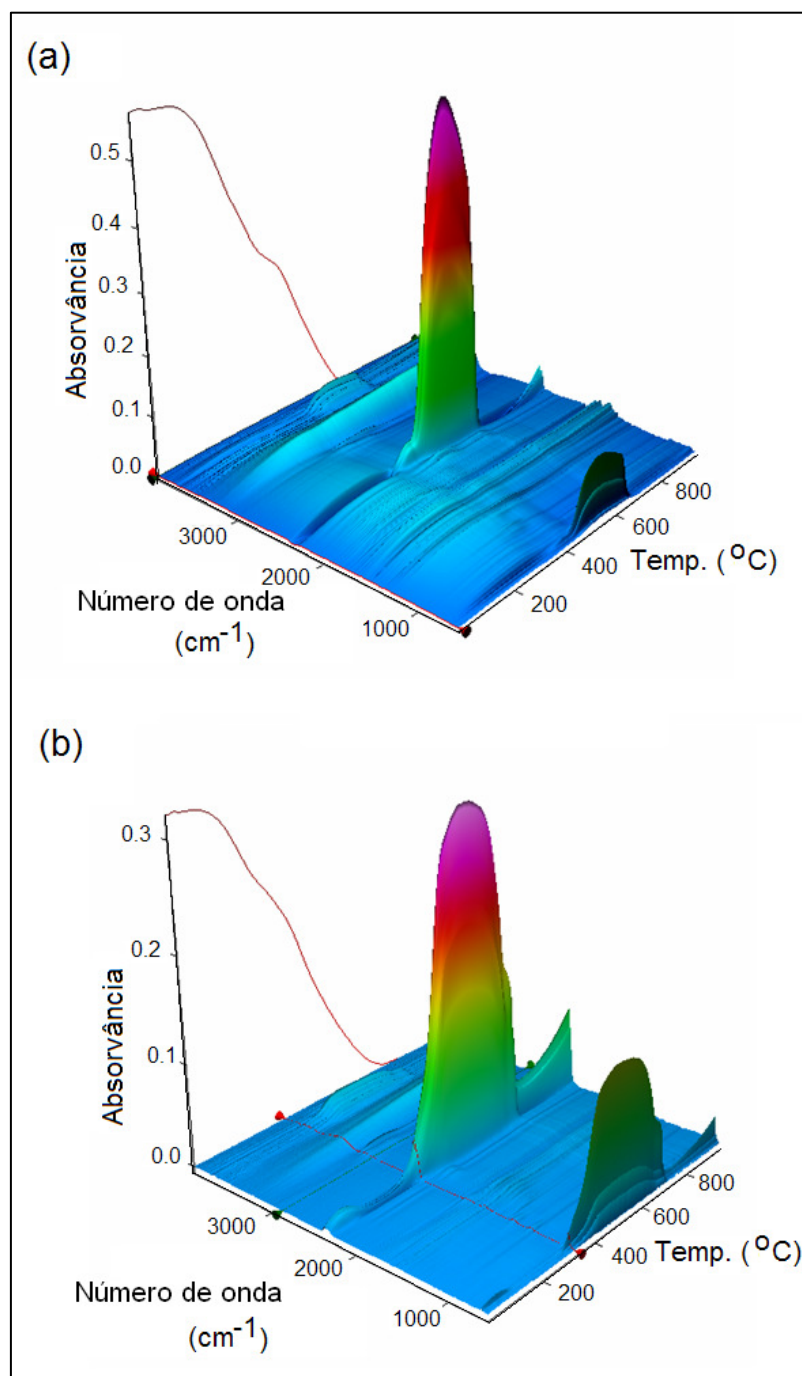


Figura 71. Espectros em 3D (TG/FTIR) dos produtos gasosos gerados durante a pirólise do (a) piche vegetal e (b) da mistura piche vegetal/CdO (atmosfera de N_2 , 950 °C a 10 °C/min).

Observa-se também que as bandas de baixa intensidade presentes no espectro 3D do piche puro (Fig. 71a) entre 2200-2100 cm^{-1} , numa faixa de temperatura de 400 a 600 °C, não são notadas no espectro 3D da mistura (Fig. 71b) e elas estão associadas ao CO. Este CO, provavelmente, é imediatamente consumido para reduzir o CdO a Cd.

Espectros isolados de FTIR obtidos para as amostras de piche vegetal e sua mistura com CdO, para temperaturas de 490 °C e 890 °C, são mostrados nas Figs. 72(a-b), respectivamente. Novamente, as bandas de absorção entre 2240-2400 cm^{-1} , relativas ao CO_2 , foram detectadas tanto para piche vegetal puro quanto para a sua mistura com CdO, nas temperaturas especificadas. A Fig. 72a mostra que as bandas de absorção entre 2240-2033 cm^{-1} , características de CO, desapareceram após a adição de CdO ao piche vegetal, sugerindo que o CO gerado in situ é consumido no processo para promover a redução do CdO a Cd, em temperaturas inferiores a 500 °C.

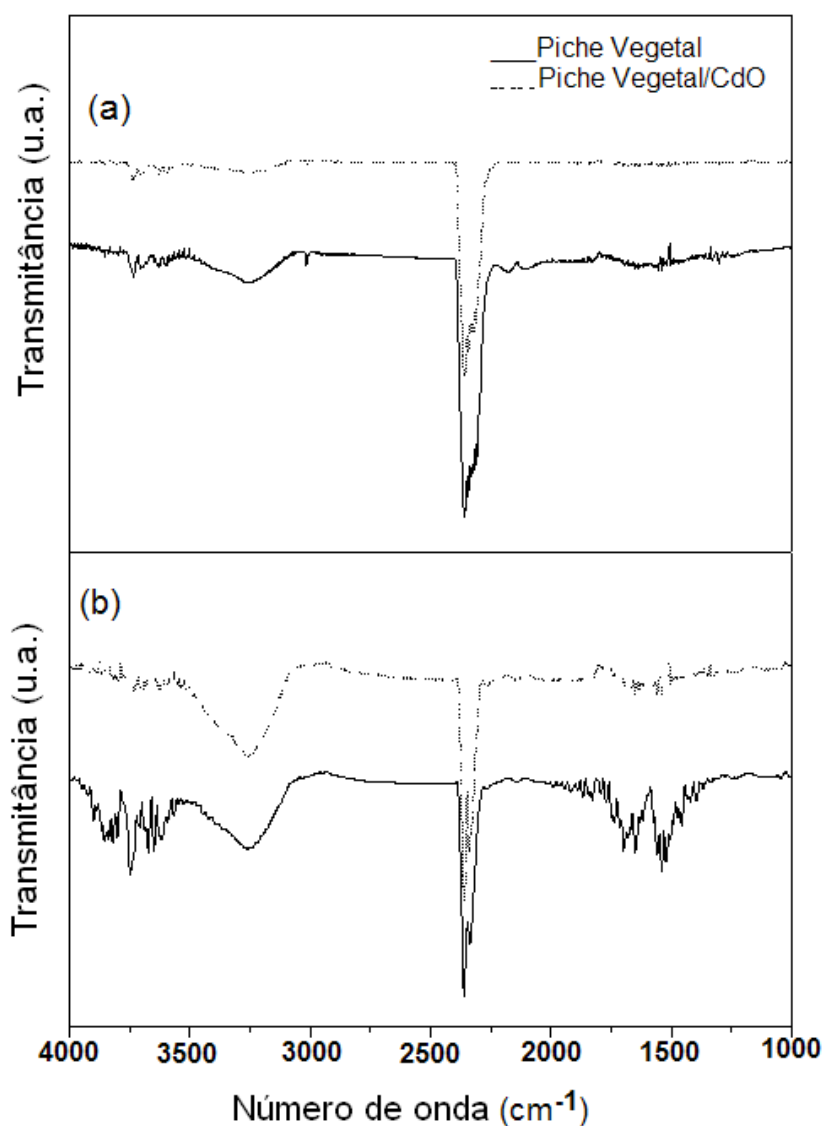


Figura 72. Espectros de FTIR dos gases gerados durante a pirólise do piche vegetal e mistura piche vegetal/CdO a (a) 490 °C e (b) 890 °C.

O espectro FTIR obtido a 890 °C para a mistura piche vegetal/CdO mostra que houve uma considerável redução na intensidade das bandas de absorção acima de 3500 cm⁻¹ e entre 2000-1250 cm⁻¹, as quais correspondem a estiramento –OH de água na fase gasosa, quando comparado ao piche vegetal puro. Esta diminuição das bandas é devido às moléculas de água evaporadas integrar o processo de reforma dos compostos orgânicos evoluídos durante o tratamento térmico do piche vegetal. Vale salientar que em trabalhos anteriores de destilação de alcatrão de Eucalyptus (escala laboratório e piloto) sempre que por um erro de processo a temperatura subia demasiadamente era observado o craqueamento térmico do resíduo da destilação (piche) com formação de muita água, estando este fato de acordo com o resultado mostrado na Fig. 72b para o piche vegetal puro. A 890°C (Fig. 72b), nota-se a presença de uma banda larga em torno de 3500-3000 cm⁻¹, a qual pode ser atribuída a estiramento –OH, mesmo após a adição de CdO a piche vegetal.

3.4.1.2 Caracterização do produto obtido em forno elétrico via reação de redução do CdO assistida pela co-pirólise do piche vegetal

Conforme descrito na parte experimental desta tese, a mistura de piche e CdO (1:1) foi colocada em retorta dentro do forno tubular e após o processo foram obtidos os produtos, tanto no cadinho onde estava o material de partida, quanto nas paredes do tubo de quartzo. O rendimento da reação de redução de CdO pelo piche vegetal correspondeu a ~10% em produto condensado na parede interna do tubo de quartzo; cerca de 22% em resíduo remanescente e ~68% em não condensados que foram liberados em todo o processo. Os materiais foram então caracterizados por difração de raios X e MEV.

A Fig. 73 mostra o difratograma do produto sintetizado via reação de redução de CdO pelo piche vegetal e ele revelou fases cristalinas características de Cd(OH)₂ juntamente com a formação de fases do CdO e Cd metálico. Assim, os picos de difração centrados em 2θ iguais a 18,73°; 29,41°; 35,17°; 38,35°; 49,02°; 52,35°; 56,04°; 58,85°; 61,18°; 64,50°; 66,57°; 67,05° e 74,44° correspondem aos planos cristalográficos (001), (100), (101), (002), (102), (110), (111), (003), (200), (201), (112), (103) e (202), respectivamente, e são indexados ao Cd(OH)₂ hexagonal (Anexo IV). Enquanto, os picos de difração posicionados em 2θ: 31,74°; 34,70°; 47,81°; 61,18°; 62,28°; 71,59°; 73,30°; 75,51° e 77,36° são relativos aos planos (002), (100), (102), (110), (112), (200), (201) e (104), respectivamente, e são indexados ao Cd

metálico (Anexo IV). Já os picos de difração centrados em 2θ iguais a $32,96^\circ$ e $38,35^\circ$ podem ser associados aos planos cristalográficos (111) e (200), respectivamente, os quais são indexados ao CdO (Anexo IV). O produto sintetizado apresentou boa cristalinidade.

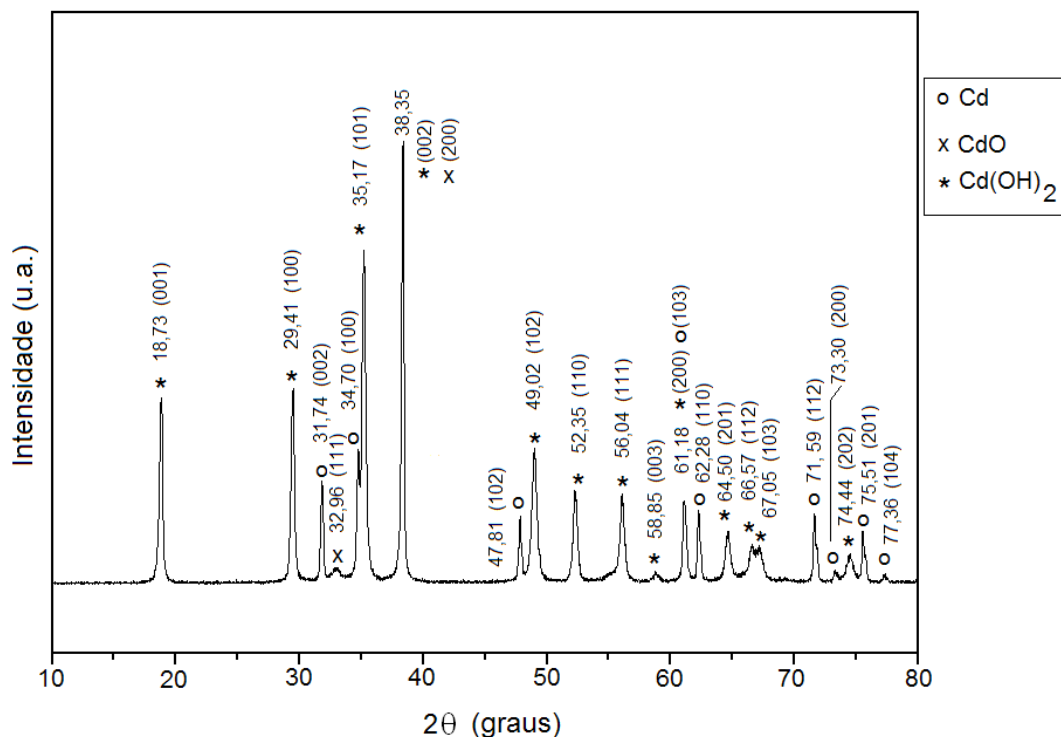


Figura 73. Difratograma do produto sintetizado a partir da reação de redução do CdO pelo piche vegetal, usando radiação $K\alpha Cu$.

Imagens obtidas por MEV do produto sintetizado (Fig. 74) mostraram que o material é morfologicamente constituído por fios, os quais cresceram de forma não orientada e se curvando, originando um emaranhado. A Fig. 74c mostra que o material obtido apresenta-se bastante homogêneo. Entretanto, o diâmetro dos fios de Cd/CdO/Cd(OH)₂ variou ao longo de sua extensão e, de acordo com as regiões selecionadas na Fig. 74a, este está entre (300-500) nm, ou seja, não são nanofios mas microfios.

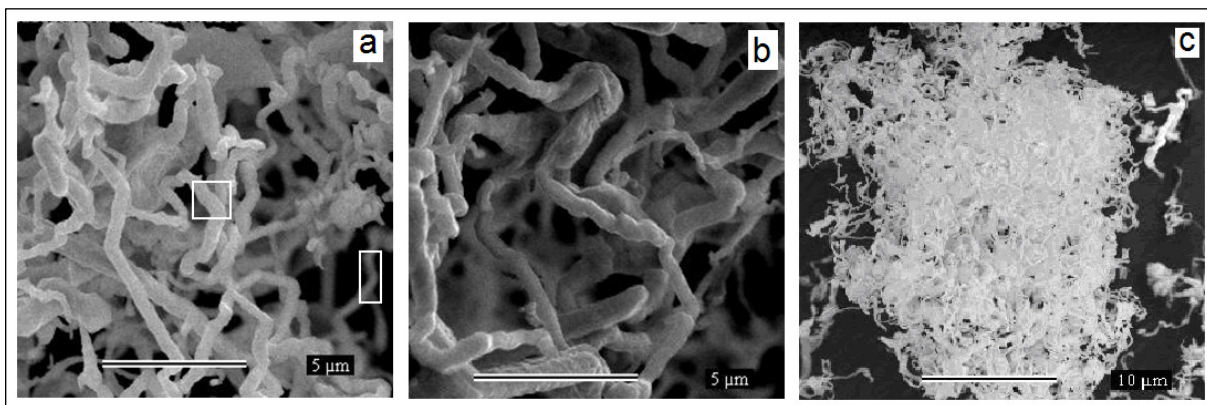


Figura 74. Micrografias obtidas por MEV de nanofios de Cd/CdO/Cd(OH)₂, fabricados a partir da reação de redução do CdO pelo piche vegetal.

Um mecanismo de reação com base nos resultados de FTIR e DRX para a formação das fios de Cd/CdO/Cd(OH)₂ é proposto a seguir. Em temperaturas inferiores a 500 °C o CO produzido durante a degradação térmica do piche vegetal é utilizado para promover a redução do CdO a Cd(v), mas o carbono formado durante a degradação do piche vegetal também contribui para esta redução, de acordo com as seguintes reações:



Vale ressaltar que a reação de reforma dos voláteis (C_nH_mO_k) seguida da reação de shift que foram propostas para explicar o comportamento da celulose/ZnO são também válidas aqui, ou seja: C_nH_mO_k + (2n-k) H₂O → nCO₂ + [2n + (m/2) - k] H₂, isto explica a geração de CO₂ acima de 700 °C (Fig. 63b), quando em presença de CdO, que é o catalisador desta reação. Considerando que ocorre a presença de bio-hidrogênio no meio reacional, tem-se a reação de redução com formação de água:



Entretanto, uma atmosfera úmida é gerada a altas temperaturas favorecendo a formação de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, o qual sofre decomposição quando aquecido acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$ levando a CdO :



Vários trabalhos na literatura discutem o uso de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ como precursor de nanopartículas de CdO [62, 219, 220].

3.4.2 Degradação térmica da mistura SnCl₂.2H₂O/piche Vegetal

Dando prosseguimento aos estudos de prospecção da potencialidade do processo desenvolvido por nosso grupo, testou-se o cloreto de estanho diidratado em presença do piche vegetal, visando avaliar qual o composto de estanho a ser produzido, bem como a sua morfologia. O cloreto de estanho (II), SnCl₂, tem temperatura de fusão de 247 °C e de ebulição de 623 °C, já o estanho metálico tem temperatura de fusão de 231,9 °C e de ebulição de 2602 °C. Vale ressaltar que na tese desenvolvida pela aluna de doutorado Jacyra Araújo [11], utilizou-se rota similar, porém partindo do óxido de estanho (IV), ou seja, SnO₂, levando à formação de esferas de estanho puro sobrepostas a um compósito Carbono-Sn.

3.4.2.1 Resultados de TG/DTG/DTA do SnCl₂.2H₂O e sua mistura com piche vegetal

A Fig. 75 mostra curvas TG/DTG e DTA, em atmosfera de nitrogênio, para o SnCl₂.2H₂O e para a mistura piche vegetal/SnCl₂.2H₂O.

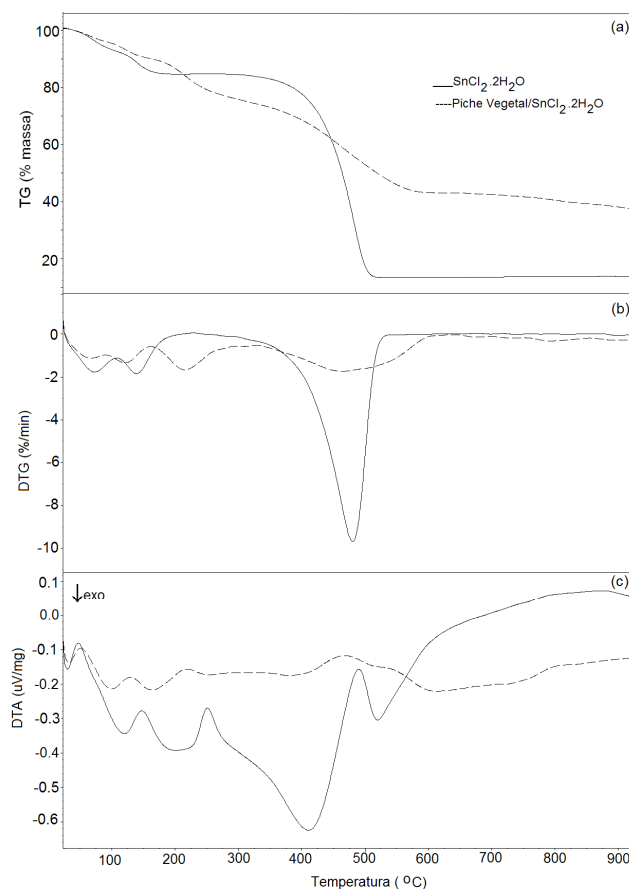


Figura 75. Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA do SnCl₂.2H₂O e da mistura piche vegetal/SnCl₂.2H₂O (atmosfera de N₂, 950°C a 10 °C/min).

Abaixo de 180 °C, o comportamento térmico de ambas as amostras foi similar, conforme mostrado na Fig. 75b. Assim, em torno de 70 °C e 140 °C houve a perda de duas moléculas de água de cristalização do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Entretanto, há também a perda de HCl além de outras espécies cloradas de forma contínua entre 20 e 200 °C, segundo a literatura [221]. A Fig. 75c mostra que esses eventos térmicos corresponderam a dois picos endotérmicos consecutivos, com máximos em torno de 40 e 160 °C, respectivamente.

A principal perda de massa do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ocorreu entre 270 e 525 °C (Fig. 75b), com um máximo de degradação em torno de 480 °C, correspondendo ao pico endotérmico na sua curva DTA (Fig. 75c) relativos à degradação com liberação de cloro e evaporação do estanho levando a um resíduo de aproximadamente 10%. O SnCl_2 tem temperatura de ebulição de 623 °C à pressão atmosférica, mas esta temperatura foi menor neste experimento devido ao efeito do gás de arraste, o nitrogênio.

Em uma faixa de temperatura de 170 a 550 °C, a curva DTG da mistura piche vegetal/ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 75b) revelou uma perda de massa contínua devido aos múltiplos eventos sobrepostos, ou seja, degradação do piche e liberação do cloro do SnCl_2 , conforme pode ser visto na curva TG. Um resíduo de 40% foi obtido, resíduo este provavelmente constituído de carbono e estanho.

Comparando as curvas DTA obtidas para ambas as amostras entre 270 e 600 °C observa-se que ao misturamos piche vegetal ao $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ os eventos exotérmicos do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram substituídos por eventos endotérmicos. Como o piche vegetal tem uma estrutura polimérica fenólica tridimensional, com muitos anéis aromáticos ricos em nuvens eletrônicas, este possui a propriedade de capturar cátions metálicos, estabilizando-os. O piche vegetal também, quando degradado, gera uma atmosfera redutora, então acredita-se que o cátion Sn^{2+} tem sido reduzido a estanho metálico, que é segregado em fases ricas em estanho líquido, na forma de esferas, conforme será apresentado a seguir.

As curvas TG na Fig. 75a mostram que ao final do processo (950 °C) a mistura piche vegetal/ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ produziu cerca de 37% em resíduos, enquanto o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puro gerou 14% de resíduos.

3.4.2.2 Caracterização do resíduo remanescente da reação entre $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e piche vegetal

O resíduo remanescente da mistura piche vegetal/ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tratada termicamente foi caracterizado por DRX e MEV e os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 62 e 63, respectivamente. Esta reação formou cerca de 39% de resíduo remanescente, não sendo observada a formação de produto condensado ao longo da parede interna do tubo de quartzo.

O difratograma mostrado na Fig. 76 do resíduo remanescente revelou picos de difração posicionados em 2θ iguais a $30,63^\circ$; $32,11^\circ$; $43,89^\circ$; $44,85^\circ$; $55,42^\circ$; $62,54^\circ$; $63,76^\circ$; $64,62^\circ$; $72,59^\circ$; $73,19^\circ$ e $79,46^\circ$ que correspondem aos planos cristalográficos (200), (101), (220), (211), (301), (112), (400), (321), (420), (411) e (312), respectivamente, os quais podem ser prontamente indexados ao estanho metálico (Anexo IV). Os picos de difração centrados em $35,06^\circ$; $38,98^\circ$; $61,06^\circ$ e $70,74^\circ$ não são indexados ao SnO , SnO_2 , SnCl_2 e a nenhum composto de estanho que contenha hidroxila, estando, portanto, estas fases relacionadas a impurezas provenientes da degradação térmica do piche vegetal. Um sinal largo aparece em 2θ em $\sim 15-30^\circ$ e é associado a fases amorfas de carbono.

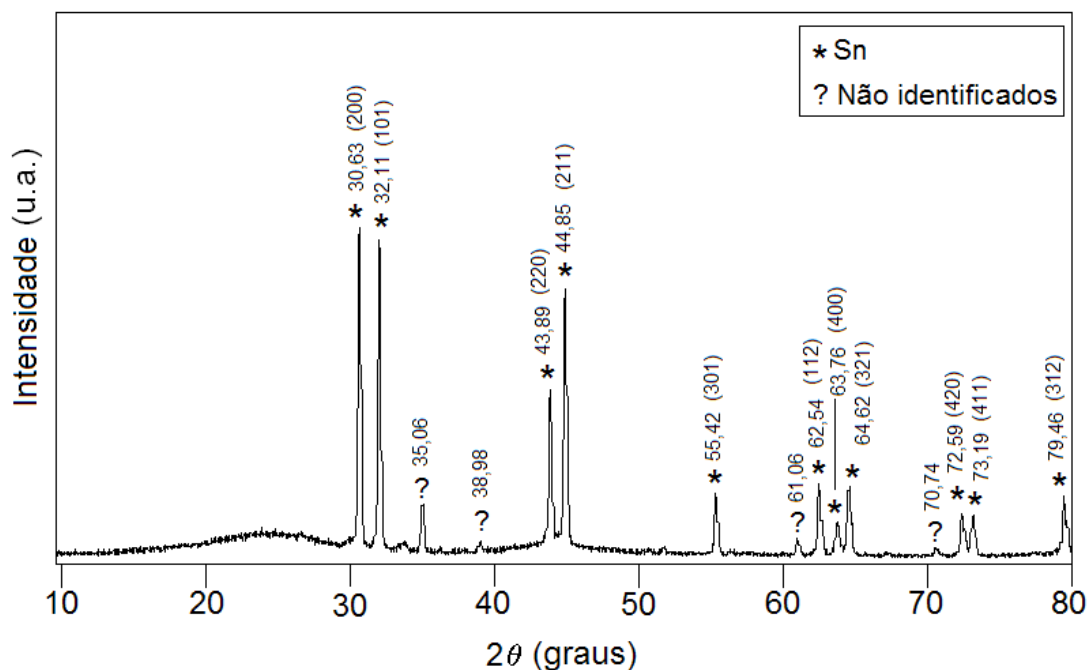


Figura 76. Difratograma do resíduo remanescente gerado após tratamento térmico da mistura piche vegetal/ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, usando radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$.

A Fig. 77 mostra micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o resíduo remanescente. Na Fig. 77a observa-se um grande grupo de esferas de estanho crescidas de forma aleatória, com diâmetros variando entre 6 a 50 μm .

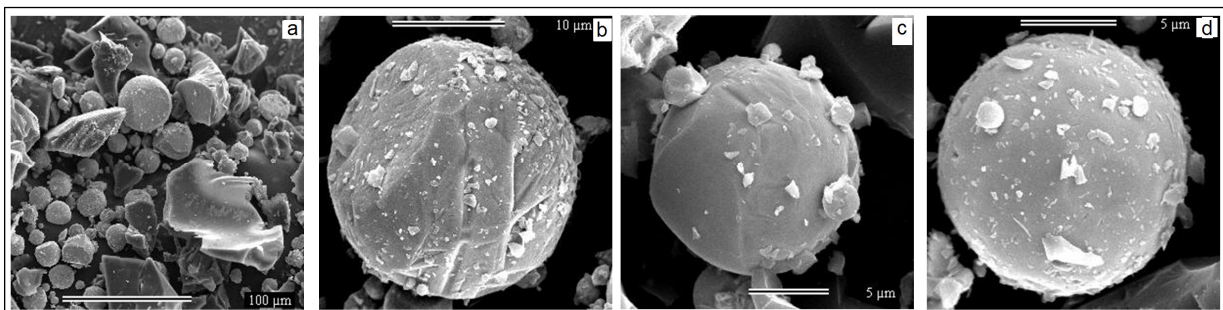


Figura 77. Micrografias obtidas por MEV de microesferas de estanho metálico, fabricadas a partir da reação de redução do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pelo piche vegetal.

De um modo geral, as Figs. 77(b-c) mostraram que a superfície das microesferas de estanho é rugosa e não forma uma circunferência perfeita, às vezes apresentando um dos seus lados achatado, conforme mostrado na Fig. 77b. Todas as microesferas de estanho apresentaram aderida a sua superfície esferas de diâmetro relativamente menores, em torno de (1,5-4,5) μm (Fig. 77c), além de pequenas estruturas de formas irregulares.

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E ETAPAS FUTURAS

Os resultados obtidos nesta tese permitiram chegar às seguintes conclusões:

1. As fontes de carbono não convencionais usadas na tese como o piche vegetal, celulose, carvão vegetal e mistura (carvão + piche vegetal), mostraram ser eficientes na redução de pós de ZnO a Zn metálico nanoestruturado. Estes resultados indicam que carbonos de fontes finitas como o grafite ou nanotubos de carbono, poderão ser substituídos por precursores de carbono de fontes renováveis. Já as fontes de carbono consideradas resíduos industriais como licor negro (resíduo da indústria de celulose) e glicerina (resíduo da indústria de biodiesel) promoveram a fabricação de compostos constituídos por ZnO e Zn metálico, mas apresentaram impurezas provenientes da fonte de carbono utilizada.
2. As temperaturas usadas nos processos desenvolvidos para a redução carbotérmica foram menores (700-800 °C) que as descritas na literatura, cerca de 1000 °C, exceto para o piche de petróleo, cujos resultados sinalizaram a necessidade de se testar temperaturas superiores. Não se usou também vácuo ou catalisadores, o que faz com que as novas rotas sejam mais simples, mais baratas e ecologicamente corretas.
3. Diferentes morfologias foram sintetizadas mediante o uso das diferentes tipos de fontes redutoras de ZnO testadas. Assim, o piche vegetal, o piche de petróleo e a mistura (carvão + piche vegetal) a 10°C/min levaram à síntese de nanofios; a celulose conduziu à condensação de produtos com nanoestruturas em forma de flores (10°C/min); o carvão vegetal (3°C/min) produziu nanoestruturas em forma de hexágonos empilhados uns sobre os outros; a glicerina levou à formação de nanoplacas e o licor negro, à nanolascas (10°C/min).
4. O conhecimento de processos termoquímicos (combustão, pirólise e gaseificação) foi de extrema importância para compreensão e proposição de mecanismos de reação relativos aos processos de redução de ZnO assistida pela degradação térmica das diferentes fontes de carbono utilizadas e para tal o uso das análises térmicas acopladas foram de extrema utilidade (TG/DTG/DTA e TG/FTIR).
5. A geração de gases redutores *in situ*, tais como: CO e H₂, durante a degradação térmica das fontes de carbono não convencionais, foram os grandes responsáveis pela eficiência do processo de redução de ZnO a Zn metálico nanoestruturado nos sistemas estudados. Devemos

destacar também que a formação de carbono reativo foi decisivo em sistemas que utilizaram o piche vegetal e o piche de petróleo como fontes redutoras de ZnO.

6. No caso da celulose a presença do bio-hidrogênio gerado “*in situ*” pela reforma catalítica dos compostos orgânicos liberados na pirólise da celulose foi a responsável pela redução do ZnO. Para o piche vegetal, além do bio-hidrogênio, constatou-se a presença de monóxido de carbono. Destaca-se que, apesar da grande quantidade de dióxido de carbono, as atmosferas geradas foram redutoras. O piche vegetal foi o precursor que permitiu maior rendimento em zinco metálico, devido à maior reatividade de seu carbono gerado.

7. Nanofios de óxido de zinco foram fabricados via tratamento térmico de amostras de nanofios de zinco metálico, previamente sintetizados, em diferentes temperaturas e tempos de exposição. Entretanto, a amostra que apresentou maior conteúdo de ZnO foi aquela exposta a uma temperatura de 300 °C por 3 h, correspondendo a cerca de 99% em ZnO.

8. Fios de CdO foram sintetizados via reação de redução carbotérmica de pós de CdO pelo piche vegetal, entretanto os fios também apresentaram em sua composição Cd metálico e Cd(OH)₂. A formação destes dois últimos compostos deve-se ao fato do meio reacional ser rico em moléculas de água. Observou-se que o diâmetro médio dos fios de Cd são superiores aos de Zn sintetizados, não apresentando diâmetros nanométricos.

9. Microesferas de estanho metálico foram fabricadas via reação de redução carbotérmica de SnCl₂.2H₂O pelo piche vegetal, não sendo observada a condensação de produto na parede do tubo de quartzo ao final do processo.

10. Acredita-se que precursores com estruturas ricas em carbonos aromáticos, termoplásticos e de caráter macromolecular apresentem melhor desempenho neste novo processo de redução carbotérmica, especialmente os ricos em estruturas fenólicas, com poder anti-oxidante. Estes poderão estabilizar os cátions dos precursores metálicos e ao se degradarem, gerar gases que permitam a redução destes cátions, promovendo a liberação gradual e controlada dos metais, de forma a promover o crescimento controlado das nanoestruturas.

11. O ZnO apresentou potencial como catalisador da reforma de voláteis orgânicos gerados na pirólise de biomassa, podendo ser usado para produção de bio-hidrogênio, permitindo, assim,

desenhar um processo integrado de produção de bio-hidrogênio, seguida do crescimento de micro e nanoestruturas metálicas. Trata-se de tecnologia verde, cuja aplicação industrial necessita ser investigada.

De acordo com os resultados apresentados nesta tese e considerando as inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas dos materiais nanoestruturados produzidos, principalmente o Zn e ZnO, tem-se como sugestões para trabalhos futuros os seguintes temas:

- Estudo das diferentes morfologias obtidas para ZnO nanoestruturados utilizando microscópio eletrônico de transmissão (TEM), com o intuito de elucidar a formação de estruturas do tipo “core-shell”;
- Realizar medidas das propriedades óticas dos ZnO nanoestruturados sintetizados utilizando espectrofluorimetria, para avaliar o potencial destes para aplicações nas indústrias óptico-eletrônicas;
- Desenvolver catalisadores heterogêneos à base de ZnO, modificando superficialmente as nanoestruturas de ZnO produzidas com a introdução de sítios básicos, para serem testados na síntese de biodiesel;
- Quantificar o hidrogênio liberado nos tratamentos térmicos de biomassas, catalisados com ZnO, visando desenvolver um processo industrial de produção deste biocombustível.

CAPÍTULO 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ferreira, H. S.; Rangel, M. C.; Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicações em catálise, *Quim. Nova*, vol. 32, no. 7, 2009, p.1860-1870.
- [2] Vairavapandian, D.; Vichchulada, P.; Lay, M; D.; Preparation and modification of carbon nanotubes: review of recent advances and applications in catalysis and sensing, *Anal. Chim. Acta*, vol. 626, 2008, p. 119-129.
- [3] Chien, C-C.; Jeng, K-T.; Noble metal cell catalysts with nano-network structures, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 103, 2007, p. 400-406.
- [4] Lee, J-J.; Moon, H.; Park, H-G.; Yoon, D. I.; Hyun, S-H.; Applications of nano-composite materials for improving the performance of anode-supported electrolytes of SOFCs, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.10.089.
- [5] Umegaki, T.; Kuratani. K.; Yamada, Y.; Ueda, A.; Kuriyama, N.; Kobayashi, T.; Xu, Q.; Hydrogen production via steam reforming of ethyl alcohol over nano-structured indium oxide catalysts, *J. Power Sources*, vol. 179, 2008, p. 566-570.
- [6] Liu, C-H.; Chen, B-H.; Hsuel, C-L.; Ku, J-R.; Jeng, M-S.; Tsau, F.; Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ni-Ru nanocomposite as catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, 2009, p. 2153-2163.
- [7] Meier, M.; Nauenheim, C.; Gilles, S.; Mayer, D.; Kügeler, C.; Waser, R.; Nanoimprint for future non-volatile memory and logic devices, *Microelectron. Eng.*, vol. 85, 2008, p. 870-872.
- [8] Kang, W. J.; Kwon, O. K.; Lee, J. H.; Song, Y-J.; Yoon, Y-S.; Hwang, H. J.; Nanoelectromechanical carbon nanotube memory analysis, *Physica E*, vol. 33, 2006, p. 41-49.
- [9] Hong, W-K.; Kim, B-J.; Kim, T-W.; Jo, G.; Song, S.; Kwon, S-S.; Yoon, A.; Stach, E. A.; Lee, T.; Electrical properties of ZnO nanowires field effect transistors by surface passivation, *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 313-314, 2008, p. 378-382.
- [10] Ahmadi, M.; Lau, H. H.; Ismail, R.; Arora, V. K.; Current-voltage characteristic of a silicon nanowires transistor, *Microelectron. J.*, vol. 40, 2009, p. 547-549.
- [11] Araújo, Jacyra Valéria Dornelas da Silva; Pasa, Vânia Márcia Duarte; Balzuweit, Karla. Obtenção de materiais micro e nanoestruturados assistida pelo piche de alcastrão de *Eucalyptus sp.* 2009 XXf. enc.: Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química.

- [12] Araújo, J.V.D.S.; Ferreira, R.V.; Yoshida, M.I.; Pasa, V.M.D.; Zinc nanowires synthesized on a large scale by a simple carbothermal process, *Solid State Sci.*, vol.11, 2009, p. 1673-1679.
- [13] Uskoković, V.; Nanotechnologies: What we do not Know, *Technology in Society*, vol. 29, 2007, p. 43-61.
- [14] Pitkethly, M. J.; Nanomaterials – the driving force, *Nanotoday*, vol. 7, 2004, p. 20-29.
- [15] Duran, N.; Mattoso, L. H. C.; Nanotecnologia – Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação, 1ª. ed., Artliber Editora Ltda, São Paulo-SP, 2006.
- [16] Moriarty, P.; Nanostructured materials, *Rep. Prog. Phys.*, vol. 64, 2001, p. 297-381.
- [17] Yang, W.; Peters, J. I.; III, W.; Inhaled Nanoparticles - A Current Review, *Int. J. Pharm.*, vol. 356, 2008, p. 239-247.
- [18] Reverchon, E.; Adami, R.; Nanomaterials and Supercritical Fluids, *J. Supercrit. Fluids*, vol. 37, 2006, p. 1-22.
- [19] Lieber, C. M.; Wang, Z. L.; Functional Nanowires, *MRS Bull.*, vol. 32, 2007, p. 99-104. Disponível no site: www.mrs.org/bulletin. (Acesso em 25/01/2007)
- [20] Chang, P.; Fan, Z.; Wang, D.; Tseng, W.; Chiou, W.; Hong, J.; Lu, J.G.; ZnO Nanowires synthesized by vapor trapping CVD Method, *Chem. Mater.*, vol. 16, 2004, p. 5133-5137.
- [21] Lyu, S. C.; Zhang, Y.; Lee, C. J.; Low-temperature growth of ZnO nanowires array by a simple physical vapor-deposition method, *Chem. Mater.*, 2003, vol. 15, p. 3294-3299.
- [22] Lee, J.; Eastal, A.J.; Pal, U.; Bhattacharyya, D.; Evolution of ZnO Nanostructures in Sol-Gel Synthesis, *Curr. App. Phys.*, vol. 9, 2009, p. 792-796.
- [23] Natter, H.; Hempelmann, R.; Tailor-made nanomaterials by electrochemical methods, *Electrochim. Acta*, vol. 49, 2003, p. 51-61.
- [24] Kim, H.; Subramanian, N. P.; Popov, B. N.; Preparation of PEM fuel cell electrodes using pulse electrodeposition, *J. Powder Sources*, vol. 138, 2004, p. 14-24.
- [25] Dierstein, A.; Natter, H.; Meyer, F.; Stephan, H. -O.; Kropf, Ch.; Hempelmann, R.; Electrochemical deposition under oxidizing conditions (EDOC): a new synthesis for nanocrystalline metal oxides, *Scr. Mater.*, vol. 44, 2001, p. 2209-2212.
- [26] Taniguchi, M.; Kuzembaev, E. K.; Tanaka, K-i.; A mimic model of Pt---Rh catalyst prepared by electrochemical deposition of Rh on the Pt(100) surface, *Surf. Sci. Lett.*, vol. 290, 1993, p. L711-L717.
- [27] Szabó, S.; Bakos, I.; Study of rhenium deposition onto Pt surface with electrochemical methods, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 118, 1998, p. 269-276.

- [28] Atkins, P.; Jones, L.; Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente, 3^a. ed., Porto Alegre, Bookman, 2007.
- [29] Pang, L. S. K.; Vassallo, A. M.; Wilson, M. A.; Fullerenes from coal: a self-consistent preparation and purification process, *Energy Fuels*, vol. 6, 1992, p. 176-179.
- [30] Gonçalves, Rebeca Dourado; Moraes, Fernando Jorge Sampaio; Azevedo, Sérgio André Fontes. Estudo de impurezas de carbono em nanoestruturas de BN. 2008. 90f. enc.: Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Física.
- [31] Wilson, M. A.; Patney, H. K.; Kalman, J.; New developments in the formation of nanotubes from coal, *Fuel*, vol. 81, 2002, p. 5-14.
- [32] Pang, L. S. K.; Vassallo, A. M.; Wilson, M. A.; Fullerenes from coal: A self-consistent preparation and purification process, *Energy Fuels*, vol. 6, 1992, p. 176-179.
- [33] Liu, X.; Liu, Y.; Ran, X.; An, J.; Cao, Z.; Fabrication of the Supersaturated Solid Solution in Copper by Mechanical Alloying, *Mater. Charact.*, vol. 58, 2007, p. 504-508.
- [34] Suryanarayana, C.; Mechanical Alloying and Milling, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, 2001, p. 1-184.
- [35] Lu, K.; Nanocrystalline Metals Crystallized from Amorphous Solids: Nanocrystallization, structure, and properties, *Mater. Sci. Eng.*, R16, 1996, p. 161-221.
- [36] Rao, C. N. R.; Deepak, F. L.; Gundiah, G.; Govindaraj, A.; Inorganic Nanowires, *Prog. Solid State Chem.*, vol. 31, 2003, p. 5-147.
- [37] Shakar, K. S.; Raychaudhuri, A. K.; Fabrication of Nanowires of Multicomponent Oxides: Review of Recents Advances, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 25, 2005, p. 738-751.
- [38] Park, J. H.; Choi, Y. J.; Park, J. G.; Evolution of nanowires, nanocombs e nanosheets in oxide semiconductors with variation of processing conditions, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, 2005, p. 2037-2040.
- [39] Lee, S. H.; Lee, H. J.; Oh D., Lee, S. W.; Buckmaster, R.; Control of the ZnO nanowires nucleation site using microfluidic channels, *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 9, 2006, p. 3856-3859.
- [40] Wang, Z. L.; The New Field of Nanopiezotronics, *Materials Today*, vol. 10, no. 5, p. 20-28.
- [41] Wang, Z. L.; Nanopiezotronics, *Adv. Mater.*, 2007, p. 1-4.
- [42] Costa, A. C. F.; Ramalho, M. A. F.; Neiva, L. S.; Alves-Jr, S.; Kiminami, R. H. G. A.; Gama, L.; Avaliação do tamanho da partícula de ZnO obtido pelo método Pechini, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 23, 2007, p. 14-19.

- [43] Dias, C. A. C. M.; Júnior, H. R. P.; Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínscico e dopados com alumínio e boro, *Revista Matéria*, vol. 11, 2006, p. 267-272.
- [44] Wang, Z. L.; Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys.: Conden. Matter*, vol. 16, 2004, p. 829-858.
- [45] Gao, P. X.; Wang, Z. L.; Substrate atomic-termination-induced anisotropic growth of ZnO nanowires/nanorods by VLS process, *J. Phys. Chem. B*, vol.108, no. 23, 2004, p. 7534-7537.
- [46] Kong, X. Y.; Wang, Z. L.; Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts, *Nano Lett.*, vol. 3, No. 12, 2003, p. 1625-1631.
- [47] Wang, L. Z.; Novel nanostructures and nanodevices of ZnO, *Thin Films and Nanostructures*, 2006, p. 339-370.
- [48] Liu, W. C.; Cai, W.; Synthesis and characterization of ZnO nanorings with ZnO nanowires array aligned at the inner surface without catalyst, *J. Cryst. Growth*, vol. 310, 2008, p. 843-846.
- [49] Jr. He, H.; Hsin, C. L.; Liu, J.; Chen, L. J.; Wang, Z. L.; Piezoelectric gated diode of a single ZnO nanowire, *Adv. Mater.*, 2007, p. 781-784.
- [50] Wen, X.; Fang, Y.; Pang, Q.; Yang, C.; Wang, J.; Ge, W.; Wong, K. S.; Yang, S.; ZnO nanobelt arrays grown directly from and on zinc substrates: synthesis, characterization, and applications, *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, 2005, p. 15303-15308.
- [51] Wang, Z. L.; Hughes, W. L.; Formation of piezoelectronic single-crystal nanorings and nanobows, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, 2004, p. 6703-6709.
- [52] Wang, Z. L.; Piezoelectric nanostructures: from growth phenomena to electric nanogenerators, *MRS Bull.*, vol. 32, 2007, p. 109-116. Disponível no site: www.mrs.org/bulletin. (Acesso em 12/02/2007)
- [53] Yang, R.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; Deformation-free single crystal nanohelices of polar nanowires, *Nano Lett.*, vol. 4, no. 7, 2004, p. 1309-1312.
- [54] Sun, X. H.; Lam, S.; Sham, T. K.; Heigl, F.; Jurgensen, A.; Wong, N. B.; Synthesis and synchrotron light-induced luminescence of ZnO nanostructures: nanowires, nanoneedles, nanoflowers, and tubular whiskers, *J. Phys. Chem., B*, vol. 109, 2005, p. 3120-3125.
- [55] Wang, X.; Summers, C. J.; Wang, Z. L.; Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor, *Nano Lett.*, vol. 4, no. 3, 2004, p. 423-426.

- [56] Shen, G.; Bando, Y.; Lee, C.; Growth of self-organized hierarchical ZnO nanoarchitetures by a simple In/In₂S₃ controlled thermal evaporation process, *J. Phys. Chem., B*, vol. 109, 2005, p. 10779-10785.
- [57] Lao, J. L.; Huang, J. Y.; Wang, D. Z.; Ren, Z. F.; ZnO nanobridges and nanonails, *Nano Lett.*, vol. 3, no. 2, 2003, p. 235-238.
- [58] Shen, G.; Bando, Y.; Chen, D.; Liu, B.; Zhi, C.; Golberg, D.; Morphology-controlled of ZnO nanostructures by a simple round-to-round metal vapor deposition route, *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, 2006, p. 3973-3978.
- [59] Kar, S.; Pal, B. N.; Chaudhuri, S.; Chakravorty, D.; One-dimensional ZnO nanostructure arrays: synthesis and characterization, *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, 2006, p. 4605-4611.
- [60] Xu, C. X.; Sun, X. W.; Dong, Z. L.; Yu, M. B.; Zinc oxide nanodisk, *App. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 17, 2004, p. 3878-3880.
- [61] Lu, H. B.; Liao, L.; Tian, Y.; Wang, D. F.; Li, J. C.; Fu, Q.; Zhu, B. P.; Wu, Y.; Fabrication of CdO nanotubes via thermal evaporation, *Mater. Lett.*, vol. 62, 2008, p. 3928-3930.
- [62] Gujar, T. P.; Shinde, V. R.; Kim, W-Y.; Jung, K-D.; Lokhande, C. D.; Joo, O-S.; Formation of CdO films from chemically deposited Cd(OH)₂ films as a precursor, *App. Surf. Sci.*, vol. 254, 2008, p. 3813-3818.
- [63] Zhang, F.; Bei, F-L.; Cao, J-M.; Wang, X.; The preparation of CdO nanowires from solid-state transformation of a layered metal-organic framework, *J. Solid State Chem.*, vol. 181, 2008, p. 143-149.
- [64] Pan, Z. W.; Dai, Z. R.; Wang, Z. L.; Nanobelts of semiconducting oxides, *Science*, vol. 291, 2001, p. 1947-1949.
- [65] Askarinejad, A.; Morsali, A.; Syntheses and characterization of CdO₃ and CdO nanoparticles by using a sonochemical method, *Mater. Lett.*, vol. 62, 2008, p. 478-482.
- [66] Zhou. H.; Fan, T. X.; Zhang, D.; Hydrothermal synthesis of ZnO hollow spheres using spherobacterium as biotemplates, *Microporous Mesoporus Mater.*, vol. 100, 2007, p. 322-327.
- [67] Dhawale, D. S.; More, A. M.; Latthe, S. S.; Rajpure, K. Y.; Lokhande, C. D.; Room temperature synthesis and characterization of CdO nanowires by chemical bath deposition (CBD) method, *App. Surf. Sci.*, vol. 254, 2008, p. 3269-3273.
- [68] Zhang, Y. C.; Wang, G. L.; Solvothermal synthesis of CdO hollow nanostructures from CdO₂ nanoparticles, *Mater. Lett.*, vol. 62, 2008, p. 673-675.

- [69] Cvelbar, U.; Ostrikov, K.; Mozetic, M.; Reactive oxygen plasma-enabled synthesis of nanostructured CdO: tailoring nanostructures through plasma-surface interactions, *Nanotechnology*, vol. 19, 2008, p. 405605-405611.
- [70] Fan, D. H.; Catalytic-free growth and crystal structures of CdO nanowires and nanotubes, *J. Cryst. Growth*, vol. 311, 2009, p.2300-2304.
- [71] Ibarguen, C. A.; Mosquera, A.; Parra, R.; Castro, M. S.; Rodríguez-Paéz, J. E.; Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the controlled precipitation route, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 101, 2007, p. 433-440.
- [72] Baik, N. S.; Sakai, G.; Miura, N.; Jamazoe, N.; Preparation of Stabilized nanosized tin oxide particles by hydrothermal treatment, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, 2000, p. 2983-2987.
- [73] Ko, Y-D.; Kang, J-G.; Park, J-G.; Lee, S.; Kim, D-W.; Self-supported SnO₂ nanowires electrodes for high-power lithium-ion batteries, *Nanotechnology*, vol. 20, 2009, p. 455701-455706.
- [74] Chopra, K. L.; Major, S.; Pandya, D. K.; Transparent conductors-A status review, *Thin Solids Films*, vol. 102, 1983, p.1-46.
- [75] Yu, L.; Alet, P-J.; Picardi, G.; Maurin, I.; Cabarrocas, P. R.; Synthesis, morphology and compositional evolution of silicon nanowires directly grow on SnO₂ substrates, *Nanotechnology*, vol. 19, 2008, p. 485605-485609.
- [76] Park, P. W.; Kung, H. H.; Kim, D. W.; Kung, M. C.; Characterization of SnO₂/Al₂O₃ lean NO_x catalysts, *J. Catal.*, vol. 184, 1999, p. 440-454.
- [77] Bose, A. C.; Kalpana, D.; Thangadurai, P.; Ramasamy, S.; Synthesis and characterization of nanocrystalline SnO₂ and fabrication of lithium cell using nano-SnO₂, *J. Power Sources*, vol. 107, 2002, p. 138-141.
- [78] Sergent, N.; Gélin, P.; Périer-Camby, L.; Praliaud, H.; Thomas, G.; Preparation and characterization of high surface area stannic oxides: structural, textural and semiconducting properties, *Sens. Actuator B*, vol. 84, 2002, p. 176-188.
- [79] Ristić, M.; Ivanda M.; Popović, S.; Musić, S.; Dependence of nanocrystalline SnO₂ particle size on synthesis route, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 303, 2002, p. 270-280.
- [80] Broussous, L.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Craievich, A. F.; SAXS study of formation and growth of tin oxide nanoparticles in the presence of complexing ligands, *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, 2002, p. 2885-2860.
- [81] Deng, Z-X.; Wang, C.; Li, Y-D.; new hydrolytic process for producing zirconium dioxide, tin dioxide, and titanium dioxide nanoparticles, *J. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 11, 2002, p. 2837-2839.

- [82] Leite, E. R.; Maciel, A. P.; Weber, I. T.; Filho, P. N. L.; Longo, E.; Santos, C. O. P.; Paskocimas, C. A.; Maniette, Y.; Schreiner, W. H.; Development of metal oxide nanoparticles with high stability against particle growth using a metastable solid solution, *Adv. Mater.*, vol. 14, 2002, p. 905-908.
- [83] Choi, S-W.; Park, J. Y.; Kim, S. S.; Synthesis of SnO₂-ZnO core-shell nanofibers via a novel two-step process and their gas sensing properties, *Nanotechnology*, vol. 20, 2009, p. 465603-465608.
- [84] Budak, S.; Miao, G. X.; Ozdemir, M.; Chetry, K. B.; Gupta, A.; Growth and characterization of single crystalline tin oxide (SnO₂) nanowires, *J. Cryst. Growth*, vol. 291, 2006, p. 405-411.
- [85] Park, J-H.; Choi, Y-J.; Park, J-G.; Evolution of nanowires, nanocombs, and nanosheets in oxide semiconductors with variation of processing conditions, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, 2005, p. 2037-2040.
- [86] Orlandi, M. O.; Aguiar, R.; Bomio, M; R. D.; Leite, E. R.; Longo, E.; Tin oxide nanobelts: oxidation state control by the synthesis atmosphere, *Cerâmica*, vol. 50, 2004, p. 54-61.
- [87] Berman, A.; Espeitein, M.; The kinetic model for carbothermic reduction of zinc oxide, *J. Phys. IV*, vol. 9, 1999, p. 319-324.
- [88] Gokon, N.; Hasegawa, N.; Kaneko, H.; Aoki, H.; Tamara, Y.; Kitamura, M.; Photocatalytic effect of ZnO on carbon gasification with CO₂ for high temperature solar thermochemistry, vol. 80, 2003, p. 335-341.
- [89] Guger, C. E.; Manning, F. S.; *Met. Trans*, vol. 2, 1971, p. 3083.3087.
- [90] Ergun, S.; Kinetics of the reaction of dioxide with carbon, *J. Phys. Chem.*, vol. 60, 1955, p. 480-485.
- [91] Reif, A. E.; The mechanism of the carbon dioxide-carbon reaction, *J. Chem.* , vol. 56, 1951, p. 785-788.
- [92] Chen, H. K.; Kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide, *Scand. J. Metall.*, vol. 30, 2001, p. 292-296.
- [93] Park, Jae-Hwan; Jin, Young-Jin; Park, Jae-Gwan; Synthesis of ZnO nanowires and nanosheets by an O₂-assisted carbothermal reduction process, *J. Cryst. Growth*, vol. 280, 2005, p. 161-167.
- [94] Kuo, Tz-Jun; Lin, Chun-Neng, Kuo, Chi-Liang; Huang, M. H.; Growth of ultralong ZnO nanowires on silicon substrates by vapor transport and their use as recyclable photocatalysts, *Chem. Mater.*, vol.19, 2007, p. 5143-5147.

- [95] Biawas, M.; McGlynn, E.; Henry, M. O.; Carbothermal reduction growth of ZnO nanostructures on sapphire-comparisons between graphite and activated charcoal powders, *Microelectron. J.*, J (2008), doi: 10.1016/j.mejo.2008.07.013.
- [96] Leung, Y. H.; Djuricic, A. B.; Gao, J.; Xie, M. H.; Chan, W. K.; Changing the shape of ZnO nanostructures by controlling Zn vapor release: tetrapod to bone-like nanorods, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 385, 2004, p. 155-159.
- [97] Lim, Y. S.; Park, J.W.; Hong, S.-T.; Kim, J.; Carbothermal synthesis of ZnO nanocomb structure, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 129, 2006, p.100-103.
- [98] Gao, P. X.; Lao, C. S.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; Metal/semiconductor core/shell nanodisks and nanotubes, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, 2006, p. 53-62.
- [99] Disponível no site: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Bronze>. (Acesso em 12/09/2010)
- [100] Tong, Y.; Shao, M.; Qian, G.; Ni, Y.; Large-scale fabrication of high-purity and uniform Zn nanowires by thermal evaporation, *Nanotechnology*, vol. 16, 2005, p. 2512-2515.
- [101] Ng, K. L.; Muley, A.; Chan, Y. F.; Ng, A. C. M.; Djuricic, A. B.; Ngan, A. H. W.; Highly faceted metallic zinc nanocrystals fabricated by thermal evaporation, *Mater. Lett.*, vol. 60, 2006, p. 2432-2427.
- [102] Zhu, Y.-C.; Bando, Y.; Large scale preparation of zinc nanosheets by thermochemical reduction of ZnS powders, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 372, 2003, p. 640-644.
- [103] Li, J.; Chen, X.; Large-scale and catalyst-free synthesis of zinc nanotubes and nanowires, *Solid State Commun.*, vol. 131, 2004, p. 769-772.
- [104] Yan, Y.; Liu, P.; Romero, M. J.; Al-Jassim, M. M.; Formation of metallic zinc nanowires, *J. App. Phys.*, vol. 93, no. 8, 2003, p. 4807-4809.
- [105] Purohit, V. S.; Dey, S.; Bhattacharya, S. Kr.; Kshirsagar, A.; Dharmadhikari, C. V.; Bhoraskar, S. V.; ECR plasma assisted deposition of zinc nanowires, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 266, 2008, p. 4980-4986.
- [106] Lupan, O.; Chow, L.; Chai, G.; Heinrich, H.; Fabrication and characterization on Zn-ZnO core-shell microspheres from nanorods, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 465, 2008, p. 249-253.
- [107] Deiss, E.; Holzer, F.; Hass, O.; Modeling of an electrically rechargeable alkaline Zn-air battery, *Electrochim. Acta*, vol. 47, 2002, p. 3995-4010.
- [108] Meira, A. N.; Brito, J. O.; Rodriguez, L. C. E.; Estudo de aspectos técnicos, econômicos e sociais da produção de carvão vegetal no município de Pedra Bela, São Paulo, Brasil, *Revista Árvore*, Viçosa-MG, vol. 29, no. 5, 2005, p. 809-817.
- [109] Trugilho, P. F.; Lima, J. T.; Mori, F. A.; Lino, A. L.; Avaliação de clones de *Eucalyptus* para produção de carvão vegetal, *CERNE*, vol. 7, no. 2, 2001, p. 104-114.

- [110] Araújo, R. C. S.; Pasa, V. M. D.; New eucalyptus tar-derived polyurethane coatings, *Prog. Org. Coat.*, vol. 51, 2004, p.6-14.
- [111] Prauchner, Marcos Juliano; Pasa, Vânia Márcia Duarte. Obtenção e caracterização de fibras de carbono a partir de piches de alcatrão de Eucaliptus. 2001 157f. enc.: Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química.
- [112] Prauchner, M. J.; Pasa, V. M. D.; Otani, S.; Otani, C.; Biopitch-based general purpose carbon fibers: processing and properties, *Carbon*, vol. 43, 2005, p. 591-597.
- [113] Araújo, R. C. S.; Pasa, V. M. D.; Melo, B. N.; Effects of biopitch on the properties of flexible polyurethane foams, *Eur. Polym. J.*, vol. 41, 2005, p. 1420-1428.
- [114] Prauchner, M. J.; Pasa, V. M. D.; Otani, S.; Otani, C.; Characterization and thermal polymerization of Eucalyptus tar piches, *Energy Fuels*, vol. 15, 2001, 449-454.
- [115] Prauchner, J. M.; Pasa, V. M. D.; Molhallem, N. D. S.; Otani, C.; Otani, S.; Pardini, L. C.; Structural evolution of Eucalyptus tar pitch-based carbons during carbonization, *Biomass Bioenergy*, vol. 28, 2005, p. 53-61.
- [116] Pasa, Vânia Márcia Duarte; Otani, Choyu; Carazza, Fernando. Piche de alcatrão de Eucaliptus: obtenção, caracterização e desenvolvimento de aplicações. 1994 226f. enc.: Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química.
- [117] Kirk-Otmer; Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 5, 3^a ed., Wiley Interscience, p. 70-89.
- [118] Brunner, P. H.; Roberts, P. V.; The significance of heating rate on char yield and char properties in the pyrolysis of cellulose, *Carbon*, vol. 18, 1980, p. 217-224.
- [119] Azambre, A.; Heintz, O.; Krzton, A.; Zawadzki, J.; Weber, J. V.; Cellulose as a precursor of catalyst support: new aspects of thermolysis and oxidation – IR, XPS and TGA studies, *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 55, 2000, p. 105-117.
- [120] Dogan, H.; Hilmioglu, N. D.; Dissolution of cellulose with NMMO by microwave heating, *Carbohydr. Polym.*, vol. 75, 2009, p. 90-94.
- [121] Shen D. K.; Gu, S.; The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products, *Bioresour. Technol.*, 2009, doi:10.1016/j.biortech.2009.06.095.
- [122] Vigouroux, R. Z.; Pyrolysis of Biomass, Dissertation, Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, 2001, Stockholm.
- [123] Arisz, P. W.; Boon, J. J.; Pyrolysis mechanisms of O-(2-hydroxyethyl)celluloses, *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 25, 1993, p. 371-385.
- [124] Kashiwagi, T.; Nambu, H.; Global kinetic constants for thermal oxidative degradation of a cellulosic paper, *Combust. Flame*, vol. 88, 1992, p. 345-368.

- [125] Várhegyi, G.; Szabó, P.; Antal, M. J.; Kinetics of the thermal composition of cellulose under the experimental conditions of thermal analysis. Theoretical extrapolations to high heating rates, *Biomass Bioenergy*, vol. 7, 1994, p. 69-74.
- [126] Bilbao, R.; Arauzo, J.; Millera, A.; Kinetics of thermal decomposition of cellulose. Part I. Influence of experimental conditions, *Thermochim. Acta*, vol. 120, 1987, p. 121-131.
- [127] Milosavljevic, I.; Oja, V.; Suuberg, E. M.; Thermal effects in cellulose pyrolysis: relationship to char formation processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, 1996, p. 653-662.
- [128] Yang, H.; Yan, R.; Chen H., Lee D. H., Zheng C., Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86, 2007, p. 1781-1788.
- [129] Gain, A.; Naruse, I.; Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass, *Renewable Energy*, vol. 32, 2007, p. 649-661.
- [130] Piskorz, J.; Radlein, D.; Scott, D. S.; On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose, *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 9, 1986, p. 121-137.
- [131] Shafizadeh, F.; Introduction to pyrolysis of biomass, *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 3, 1982, p. 283-305.
- [132] Scheirs, J.; Camino, G.; Tumiatti, W.; Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose, *Eur. Polym. J.*, vol. 37, 2001, p. 933-942.
- [133] Váhegyi, G.; Jakab, E.; Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis true? *Energy Fuels*, vol.8, no. 6, 1994, p. 1345-1352.
- [134] Mamleev, V.; Bourbigot, S.; Yvon, J.; Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: the main step of mass loss, *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 80, 2007, p. 151-165.
- [135] Fushimi, C.; Araki, K.; Yamaguchi, Y.; Tsutsumi, A.; Effect of heating rate on steam gasification of biomass. 2. Thermogravimetric-Mass spectrometric (TG-MS) analysis of gas evolution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, 2003, p. 3929-3936.
- [136] Biagini, E.; Barontini, F.; Tognotti, L.; Devolatilization of biomass fuels and biomass components studied by TG/FTIR technique, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, 2006, p. 4486-4493.
- [137] Tang, M. M.; Bacon, R.; Carbonization of cellulose fibers – I. Low temperature pyrolysis, *Carbon*, vol. 2, 1964, p. 211-214.
- [138] Demirbas, A.; Pyrolysis and steam gasification processo of black liquor, *Energy Conversion e Management*, vol. 43, 2002, p. 877-884.
- [139] Bhattacharya, P.; Parthiban, V.; Kunzru, D.; Pyrolysis of black liquor, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, vol. 25, 1986, p. 420-426.

- [140] Sricharoenchaikul, V.; Hicks, A. L.; Frederick, W. J.; Carbon and char residue yields from rapid pyrolysis of kraft black liquor, *Bioresour. Technol.*, vol. 77, 2001, p. 131-138.
- [141] Cardoso, M.; Oliveira, E. D.; Passos, M. P.; Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills, *Fuel*, vol. 88, 2009, p. 756-763.
- [142] Whitty, K.; Backman, R.; Hupa, M.; Influence of pressure on pyrolysis of black liquor: 1. Swelling, *Bioresour. Technol.*, vol. 99, 2008, p. 663-670.
- [143] Frederick, W. J.; Volatiles and char carbon yields during black liquor pyrolysis, *Bioresour. Technol.*, vol. 48, 1994, p. 59-64.
- [144] Li, J.; van Heiningen, A. R. P.; Kinetics of CO₂ gasification of fast pyrolysis black liquor char, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 29, 1990, p. 1776-1785.
- [145] Meijer, R.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Kinetics of the alkali-carbonates catalysed gasification of carbon: 3. H₂O gasification, *Fuel*, vol. 73, no. 5, 1994, p. 723-730.
- [146] Whitty, K.; Backman, R.; Hupa, M.; Influence of char formation conditions on pressurized black liquor gasification rates, *Carbon*, vol. 36, no. 11, 1998, p. 1683-1692.
- [147] Dutra, C. H. M. C.; Castro, L. D.; Andrade, C. T.; Obtenção de piches mesofásicos em dois estágios a partir de piche de petróleo, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, no. 4, 2008, p. 307-311.
- [148] Lewis, I. C.; Chemistry of pitch carbonization, *Fuel*, vol. 66, 1987, p. 1527-1528.
- [149] Mishra, A.; Saha, M.; Bhatia, G.; Aggarwall, R. K.; Raman, V.; Yadav, H.S.; A comparative study on the development of pitch precursor for general-purpose carbon fibres, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 168, 2005, p. 316-320.
- [150] Mora, E.; Blanco, B.; Santamaria, R.; Granda, M.; Menéndez, R.; A novel method to obtain a petroleum-derived mesophase pitch suitable as carbon fibre precursor, *Carbon*, vol. 41, 2003, p. 445-452.
- [151] Petrova, B.; Budinova, T.; Ekinici, E.; Petrov, N.; Yardim, F.; Influence of pitch composition and surface properties of petroleum coke on their interaction during the preparation of carbon/carbon composites, *Carbon*, vol. 45, 2007, p. 704-709.
- [152] Perez, M.; Formulation, structure and properties of carbon anodes from coal-tar pitch/petroleum pitch blends, *Light Met.*, 2003, p. 495-501.
- [153] Daguerre, E.; Guillot, A.; Stoeckli, F.; Activated carbon prepared from thermally and chemically treated petroleum and coal tar pitch, *Carbon*, vol. 39, 2001, p. 1279-1285.
- [154] Chen, C.; Kennel, E. B.; Stiller, A. H.; Stansberry, P. G.; Zondlo, J. W.; Carbon foam derived from various precursors, *Carbon*, vol. 44, 2006, p. 1535-1543.

- [155] Bermejo, J.; Granda, M.; Menéndez, R.; Tascón, J. M. D.; Comparative analysis of pitches by extrography and thermal analysis techniques, *Carbon*, vol. 32, no. 5, 1994, p. 1001-1010.
- [156] Martinez-Alonso, A.; Bermejo, J.; Granda, M.; Tascón, J. M. D.; Suitability of thermogravimetry and differential thermal analysis techniques for characterization of pitches, *Fuel*, vol. 71, 1992, p. 611-617.
- [157] Franceschi, F.; Análise térmica de piches de petróleo, 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 2006.
- [158] Carmines, E. L.; Gaworski, C.L.; Toxicological evaluation of glycerin as a cigarette ingredient, *Food Chem. Toxicol.*, vol. 43, 2005, p. 1521-1539.
- [159] Arruda, P. V.; Rodrigues, R. C. L. B.; Felipe, M. G. A.; Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólico, *Revista Analytica*, no. 26, 2007, p. 56-62.
- [160] Industrial Oil products Program: IOP 3.1 – New Uses of Glycerol. Disponível no site: www.aocs.org/archives/am2006/techprog.asp. (Acesso em 21/08/2009).
- [161] Adhikari, S.; Fernando, S. D.; Haryanto, A.; Hydrogen production from glycerol: Na update, *Energy Conversion and Manangement*, vol. 50, 2009, p. 2600-2604.
- [162] Rossi, C. C. R. S.; Alonso, C. G.; Antunes, O. A. C.; Guirardello, R.; Cardozo-Filho, L.; *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, 2009, p. 323-332.
- [163] Adhikari, S.; Fernando, S.; Haryanto, A.; Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-suported metal catalyts, *Catal. Today*, vol. 129, 2007, p. 355-364.
- [164] Du, J.; Liu, Z.; Li, Z.; Han, B.; Sun, Z.; Huang, Y.; Carbon onions synthesized via termal reduction of glycerin with magnesium, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 93, 2005, p. 178-180.
- [165] Du, J.; Liu, Z.; Li, Z.; Han, B.; Sun, Z.; Huang, Y.; Carbon nanoflowers synthesized by reduction-pyrolysis-catalysis route, *Mater. Lett.*, vol. 59, 2005, p. 456-458.
- [166] Trung, T.; Cho, W-J.; Ha, C-S.; Preparation of TiO₂ nanoparticles in glycerol-containing solutions, *Mater. Lett.*, vol. 57, 2003, p. 2746-2750.
- [167] Li, Y.; Cai, M.; Rogers, J.; Xu, Y.; Shen, W.; Glycerol-mediated synthesis of Ni and Ni/NiO core-shell nanoparticles, *Mater. Lett.*, vol. 60, 2006, p. 750-753.
- [168] Silva, G. P.; Mack, M.; Contiero, J.; Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology, *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, 2009, p. 30-39.
- [169] Rivaldi, J. D.; Sarrouh, B. F.; Fiorilo, R.; Silva, S. S.; Glicerol de biodiesel: Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel, *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, no. 37, p. 44-51.

- [170] Miskolczi, N.; Bartha, L.; Deák, G.; Jóver, B.; Kalló, D.; Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste, *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 72, 2004, p. 235-242.
- [171] Seo, Y.; Lee, K.; Shim, D.; Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis, *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 70, 2003, p. 383-398.
- [172] Vasile, C.; Pakdel, H.; Mihai, B.; Onu, P.; Darie, H.; Ciocâlțeu, S.; Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics, *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 57, 2001, p. 287-303.
- [173] Serrano, D. P.; Aguado, J.; Vicente, G.; Sánchez, N.; Effects of hydrogen-donating solvents on the thermal degradation of HDPE, *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 78, 2007, p. 194-199.
- [174] Sugimura, Y.; Tsuge, S.; Pyrolysis-hydrogenation glass capillary gas chromatographic characterization of polyethylenes and ethylene- α -olefines copolymers, *Macromolecules*, vol. 12, no.3, 1979, p. 5512-5514.
- [175] Haney, M. A.; Johnston, D. W.; Clampitt, B. H.; Investigation of short-chain branches in polyethylene by pyrolysis-GCMS, *Macromolecules*, vol. 16, no.11, 1983, p. 1775-1783.
- [176] Ohtani, H.; Tsuge, S.; Usami, T.; Determination of short-chain branching up to C₆ in low-density polyethylene by high-resolution pyrolysis-hydrogenation gas chromatography, *Macromolecules*, vol. 17, no.12, 1984, p. 2557-2561.
- [177] Elordi, G.; Lopez, G.; Olazar, M.; Aguado, R.; Bilbao, J.; Product distribution modelling in the thermal pyrolysis of high density polyethylene, *J. Hazard. Mater.*, vol. 144, 2007, p. 708-714.
- [178] Faravelli, F.; Bozzano, G.; Scassa, C.; Perego, M.; Fabini, S.; Ranzi, E.; Dente, M.; Gas product distribution from polyethylene pyrolysis, *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 52, 1999, p. 87-103.
- [179] Faravelli, F.; Bozzano, G.; Colombo, M.; Ranzi, E.; Dente, M.; Kinetic modeling of the thermal degradation of polyethylene and polystyrene mixtures, *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 70, 2003, p. 761-777.
- [180] Cho, Y.; Shim, M.; Kim, S.; Thermal degradation kinetics of PE by the Kissinger equation, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 52, 1998, p. 94-97.
- [181] Han, S. O.; Lee, D. W.; Han, O. H.; Thermal degradation of crosslinked high density polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 63, 1999, p. 237-243.

- [182] Yang, S.; Taha-Tijerina, J.; Serrato-Diaz, V.; Hernandez, K.; Lozano, K.; Dynamic mechanical and thermal analysis of aligned vapor grown carbon nanofiber reinforced polyethylene, *Composites-Part B: Engeneering*, vol. 38, 2007, p. 228-235.
- [183] Nefso, E. K.; Burns, S. E.; Comparison of the equilibrium sorption of five organic compounds to HDPE, *PP and PVC Geomembranes, Geotextiles and Geomembranes*, 2007, doi:10.1016/j.geotexmem.2006.12.002.
- [184] Chao, K.; Wang, P.; Wang, Y.; Diffusion and solubility coefficients determined by permeation and immersion experiments for organic solvents in HDPE geomembrane, *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, 2007, p. 227-235.
- [185] Lattimer, R. P.; Pyrolysis field ionization mass spectrometry of polyolefins, *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 31, 1995, p. 203-225.
- [176] Kuroki, T.; Sawaguchi, T.; Niikuni, S.; Ikemura, T.; Mechanism for long-chain branching in the thermal degradation of linear high-density polyethylene, *Macromolecules*, 1982, vol. 15, p. 1460-1464.
- [187] Blazsó, M.; Polyaromatization in common synthetic polymers at elevated temperatures, *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 25, 1993, p. 25-35.
- [188] Blazsó, M.; Zelei, B.; Jakab, E.; Thermal decomposition of low-density polyethylene in the presence of chlorine-containing polymers, *J. Anal. App. Pyrolysis*, vol. 35, 1995, p. 221-235.
- [189] Jenkins, B. M.; Baxter, L. L.; Miles-Jr, T. R.; Miles, T. R.; Combustion properties of biomass, *Fuel Process. Technol.*, vol. 54, 1998, p. 17-46.
- [190] Demirbas, A.; Combustion characteristic of different biomass fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 30, 2004, p. 219-230.
- [191] Méier, D.; Faix, O.; State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials – a review, *Bioresour. Technol.*, vol. 68, 1999, p. 71-77.
- [192] Goyal, H. B.; Seal, D.; Saxena, R. C.; Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, 2008, p. 504-517.
- [193] Bridgwater, A. V.; Peacocke, G. V. C.; Fast pyrolysis process for biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 4, 2000, p.1-73.
- [194] Bridgwater, A. V.; Meier, D.; Radlein, D.; An overview of fast pyrolysis of biomass, *Org. Geochem.*, vol. 30, 1999, p. 1479-1493.

- [195] Li, C.; Suzuki, K.; Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification – An overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, 2009, p. 594-604.
- [196] Estudo da arte da gaseificação, 2002, CENBIO - Centro Nacional de Referência em Biomassa. Disponível no site: www.cenbio.org.br. (Acesso em 29/08/2009)
- [197] Dayton, D.; A review of the literature on catalytic biomass tar destruction, 2002, U.S. Department of Energy. Disponível no site: www.osti.gov/bridge. (Acesso 12/09/2009)
- [198] Blasi, C.; Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 35, 2009, p. 121-140.
- [199] Byun, I-S.; Choi, O-L.; Choi, J-G.; Lee, S-H.; In situ photoacoustic study of water gás shift reaction over magnetite/chromium oxide and cooper/zinc oxide catalysts, *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 23, no. 11, 2002, p. 1513-1518.
- [200] Pereira, A. L.C.; Berrocal, G. J. P.; Marchetti, S. G.; Albornoz, A.; Souza, A. O.; Rangel, M. C.; A comparison between the precipitation and impregnation methods for water gas shift catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 281, 2008, p. 66-72.
- [201] Kirubakaran, V.; Sivaramakrishnan, V.; Nalini, R.; Sekar, T.; Premalatha, M.; A review on gasification of biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, 2009, p. 179-186.
- [202] Wang, L.; Weller, C. L.; Jones, D. D.; Hanna, M. A.; Contemporary issues in thermal gasification of biomass and it application to electricity and fuel production, *Biomass Bioenergy*, vol. 32, 2008, p. 573-581.
- [203] Wang, Z. H.; Characterization and optical of ZnO nanoparticles obtained by oxidation of Zn nanoparticles, *Mater. Lett.*, vol. 63, 2009, p. 2533-2535.
- [204] Yuvaraj, D.; Rao, K. N.; Selective growth of ZnO nanoedles by thermal oxidation of Zn microstructures, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 164, 2009, p. 195-199.
- [205] Roisnel, T.; Rodriguez-Carvajal, J.; WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer, 2000, p. 118-123.
- [206] Shirley, R.; Progress in Automatic Powder Indexing" presented at EPDIC-7, Barcelona, Spain, 20-23 May 2000, School of Human Sciences, University of Surrey, UK.
- [207] Programa disponível no site: www.geocities.com/quantikov. (Acesso em 18/01/2007)
- [208] Hauseman, W.B.; High-yield hydrogen production by catalytic gasification of coal or biomass, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.19, 1994, p. 413-419.

- [209] Amphlett, J.C.; Evans, M.J.; Mann, R.F.; Weir, R.D.; Hydrogen production by the catalytic steam reforming of methanol. Part 2: Kinetics of methanol decomposition using Girdler G66B catalyst, *Can. J. Eng.*, vol. 63, 1985, p. 605-611.
- [210] Iwasa, N.; Kudo, S.; Takahashi, H.; Masuda, S.; Takezawa, N.; Highly selective supported Pd catalysts for steam reforming of methanol, *Catal. Lett.*, vol.19, 1993, p. 211-216.
- [211] Wang, D.; Montané, D.; Chornet, E.; Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde, *App. Catal. A*, vol. 143, 1996, p. 245-270.
- [212] Kwon, Y. J.; Kim, K.H.; Lim, C. S.; Shim, K. B.; Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route, *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 3, no. 3, 2002, p. 146-149.
- [213] Kanari, N.; Mishra, D.; Gaballah, I.; Dupré, B.; Thermal decomposition of zinc carbonate hydroxide, *Thermochim. Acta*, 410, 2004, p. 93-100.
- [214] Stoilova, D.; Koleva, V.; Vassileva, V.; Infrared study of some synthetic phases of malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) – hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) series, *Spectrochim. Acta, Part A*, 58, 2002, p. 2051-2059.
- [215] Lupan, O.; Chow, L.; Chai, G.; Heinrich, H.; Fabrication and characterization of Zn-ZnO core-shell microspheres from nanorods, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 465, 2008, p. 249-253.
- [216] Hu, J. Q.; Li, Q.; Meng, X. M.; Lee, C. S.; Lee, S. T.; Thermal reduction route to the fabrication of coaxial Zn/ZnO nanocables and ZnO nanotubes, *Chem. Mater.*, vol. 15, 2003, p. 305-308.
- [217] Lahun, L.; Gudiksen, M. S.; Wang, D.; Lieber, C.; Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures, *Lett. Nature*, vol. 420, 2002, p. 57-61.
- [218] Gremlich, H-U; Gunzler, H; IR Spectroscopy, an introduction, Wiley-VCH, 2002.
- [219] Ghoshal, T.; Kar, S.; De, S. K.; Morphology controlled solvothermal synthesis of $\text{Cd}(\text{OH})_2$ and CdO micro/nanocrystals on Cd foil, *App. Surf. Sci.*, vol. 255, 2009, p. 8091-8097.
- [220] Ali Yildirim, M.; Ateş, A.; Structural, optical and electrical properties of $\text{CdO}/\text{Cd}(\text{OH})_2$ thin films grown by the SILAR method, *Sens. Actuators A*, vol. 155, 2009, p. 272-277.
- [221] Horváth, E.; Kristóf, J.; Nasser, H.; Frost, R. L.; De Battisti, A.; Rédey, Á.; Investigation of SnO_2 thin film evolution by thermoanalytical and spectroscopic methods, *App. Surf. Sci.*, vol. 242, 2005, p. 13-20.

CAPÍTULO 6 - ANEXOS

6.1 Anexo I

Com base no banco de dados PDF2-ICDD e utilizando o software Crystallographica Search-Match, a seguir serão apresentados dados cristalográficos do zinco metálico e óxido de zinco, considerando tubo de raios X de COBALTO.

6.1.1 Padrões de Difração de Raios X usando radiação $K_{\alpha}Co$

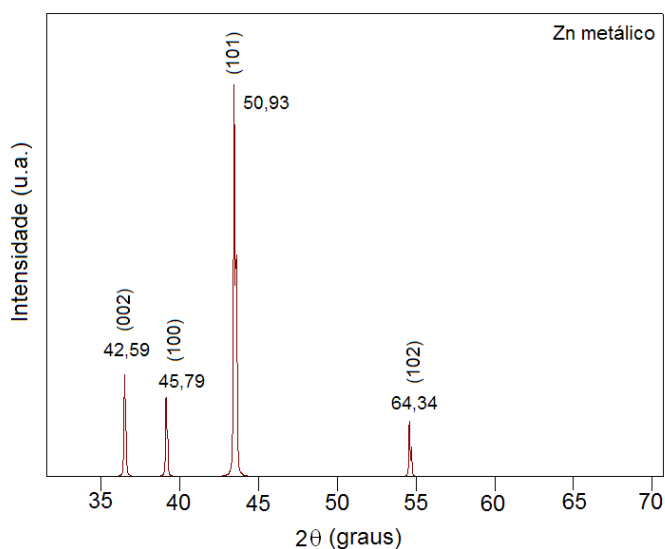


Figura 78. Padrão de difração de raios X, usando radiação $K_{\alpha}Co$, do zinco metálico (Pdf No. 1-1238).

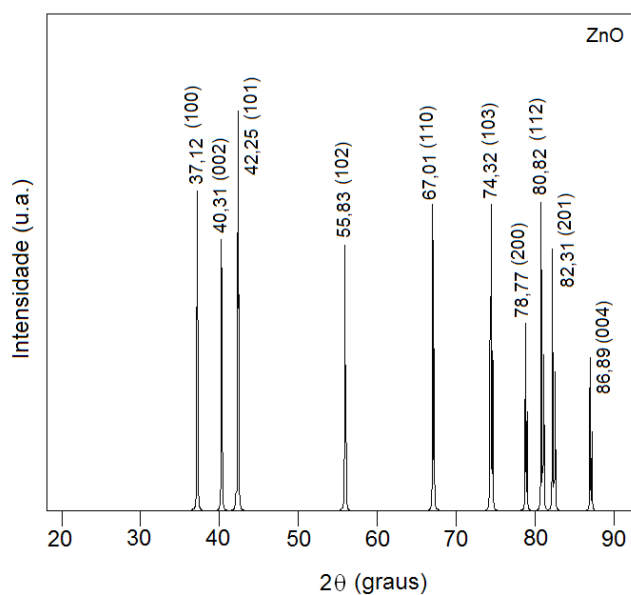


Figura 79. Padrão de difração de raios X, usando radiação $K_{\alpha}Co$, de óxido de zinco (Pdf No. 3-888).

6.1.2 Dados Cristalográficos

Tabela 5. Dados cristalográficos para ZnO e Zn metálico, considerando radiação $K_{\alpha}Co$.

Pdf No.	Fórmula	Sistema	Grupo	Parâmetros de Rede (Å)	
				<i>a</i>	<i>c</i>
3-888	ZnO	hexagonal	P63mc	3,2489	5,2062
1-1238	Zn	hexagonal	P63/mmc	2,6591	4,9353

6.2 Anexo II

Com base no banco de dados PDF2-ICDD e utilizando o software Crystallographica Search-Match, a seguir serão apresentados dados cristalográficos do zinco metálico e óxido de zinco, considerando tubo de raios X de COBRE.

6.2.1 Padrões de Difração de Raios X usando radiação K_{α} Cu

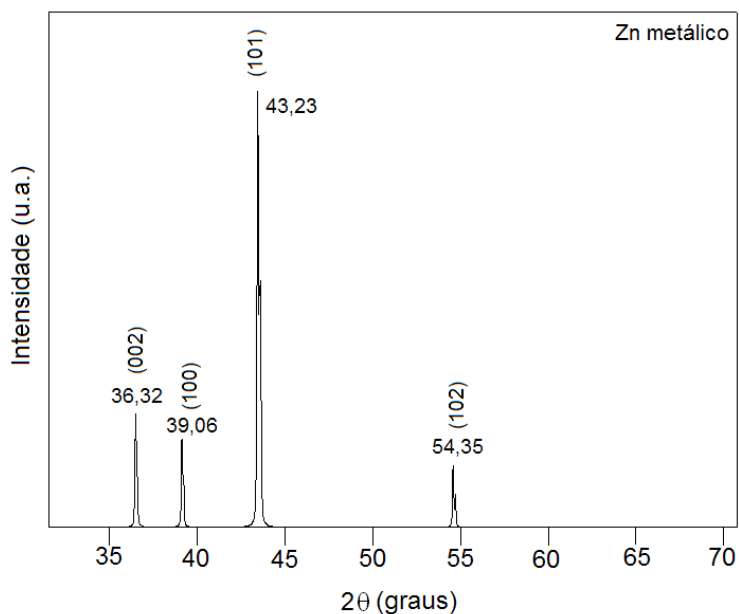


Figura 80. Padrão de difração de raios X, usando radiação K_{α} Cu, do zinco metálico (Pdf No. 4-831).

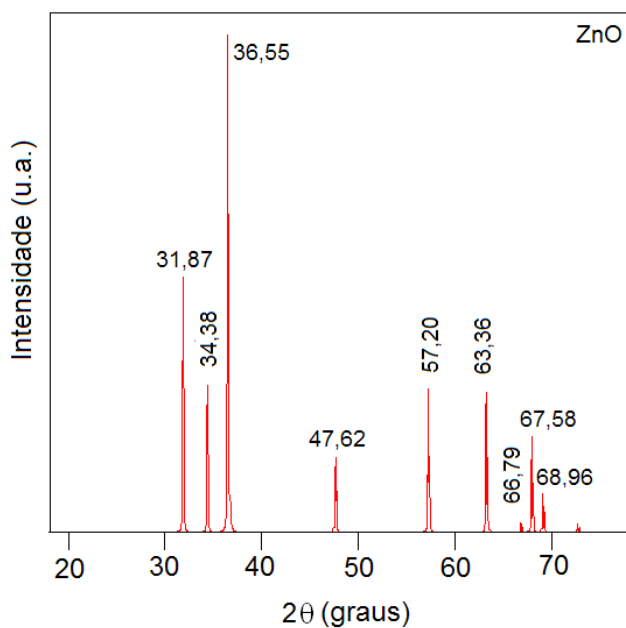


Figura 81. Padrão de difração de raios X, usando radiação K_{α} Cu, do óxido de zinco (Pdf No. 5-664).

6.2.2 Dados Cristalográficos

Tabela 6. Dados cristalográficos para ZnO e Zn metálico, considerando radiação K_{α} Cu.

Pdf No.	Fórmula	Sistema	Grupo	Parâmetros de Rede (Å)	
				<i>a</i>	<i>c</i>
5-664	ZnO	hexagonal	P63mc	3,249	5,205
4-831	Zn	hexagonal	P63/mmc	2,665	4,947

6.3 Anexo III

Padrões de difração de raios X obtidos para NaZn_{13} e $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a partir do banco de dados PDF2-ICDD, utilizando o software Crystallographica Search-Match e considerando tubo de raios X de COBRE.

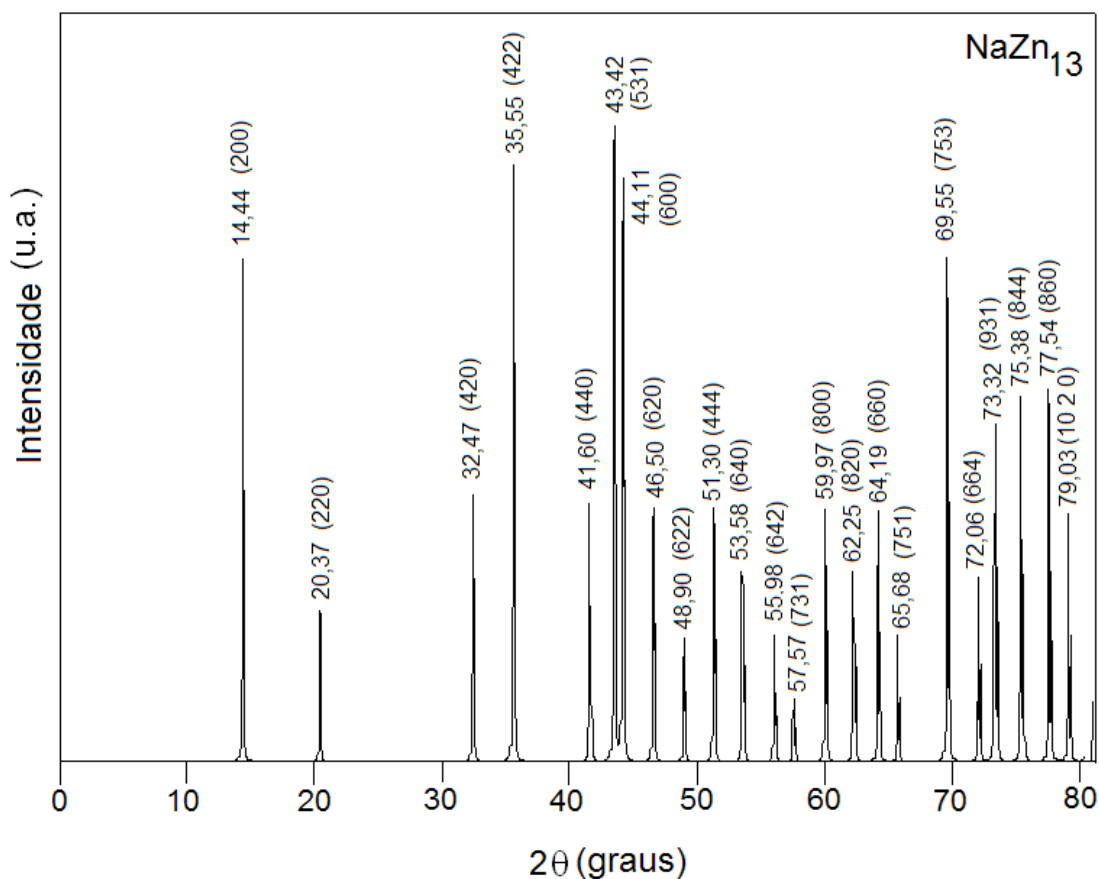


Figura 82. Padrão de difração de raios X, usando radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$, do NaZn_{13} (Pdf No. 3-1008).

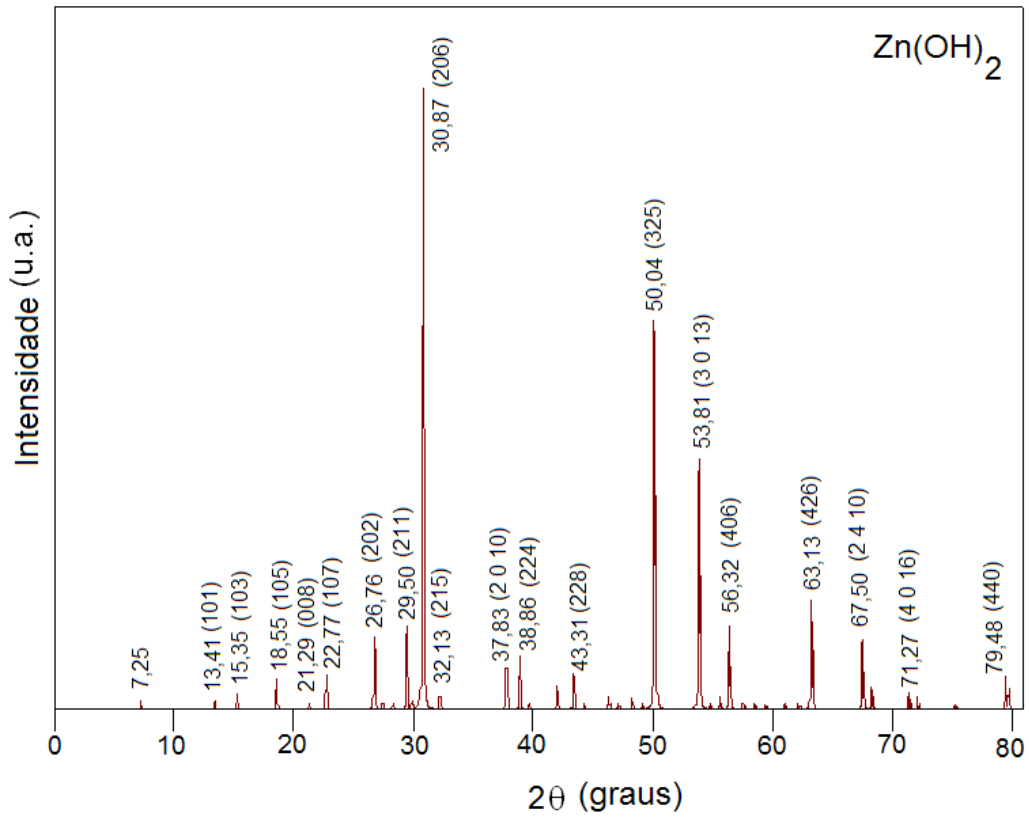


Figura 83. Padrão de difração de raios X, usando radiação $K_{\alpha}Cu$, do hidróxido de zinco (Pdf No. 41-1359).

6.4 Anexo IV

Padrões de difração de raios X obtidos para Sn, Cd, CdO e Cd(OH)₂ a partir do banco de dados PDF2-ICDD, utilizando o software Crystallographica Search-Match e considerando tubo de raios X de COBRE.

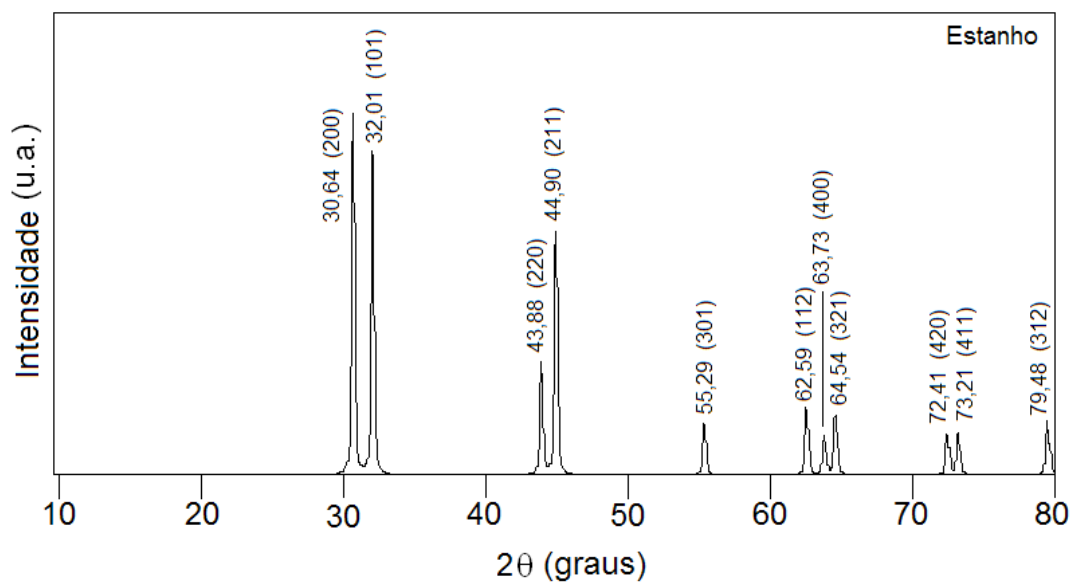


Figura 84. Padrão de difração de raios X, usando radiação K_αCu, do estanho metálico (Pdf No. 4-673).

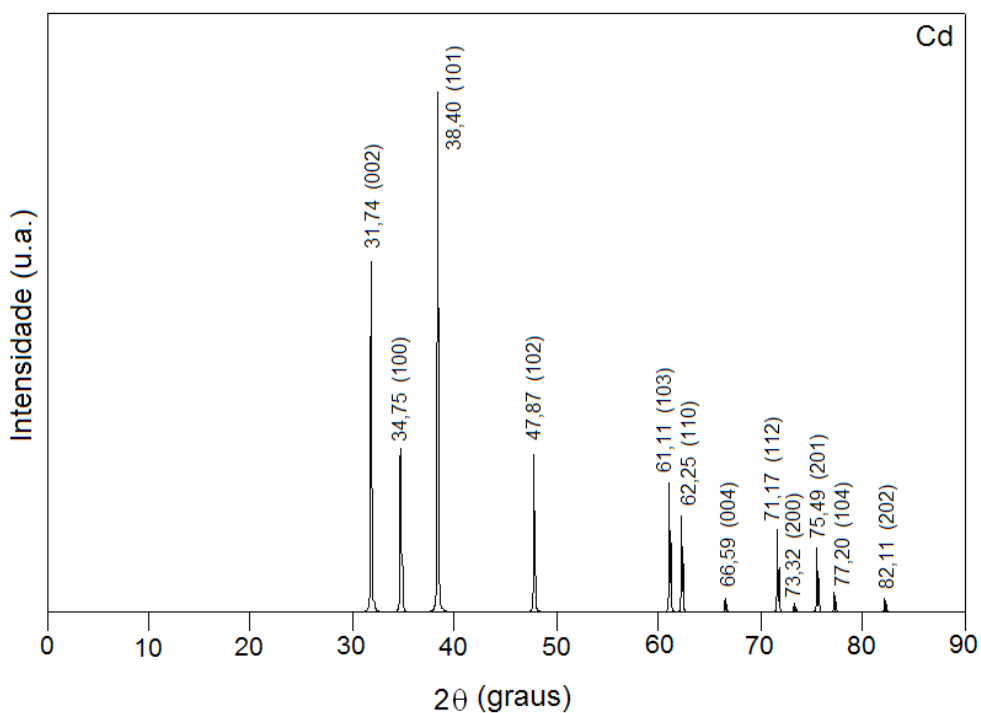


Figura 85. Padrão de difração de raios X, usando radiação K_αCu, do cádmio (Pdf No. 5-674)

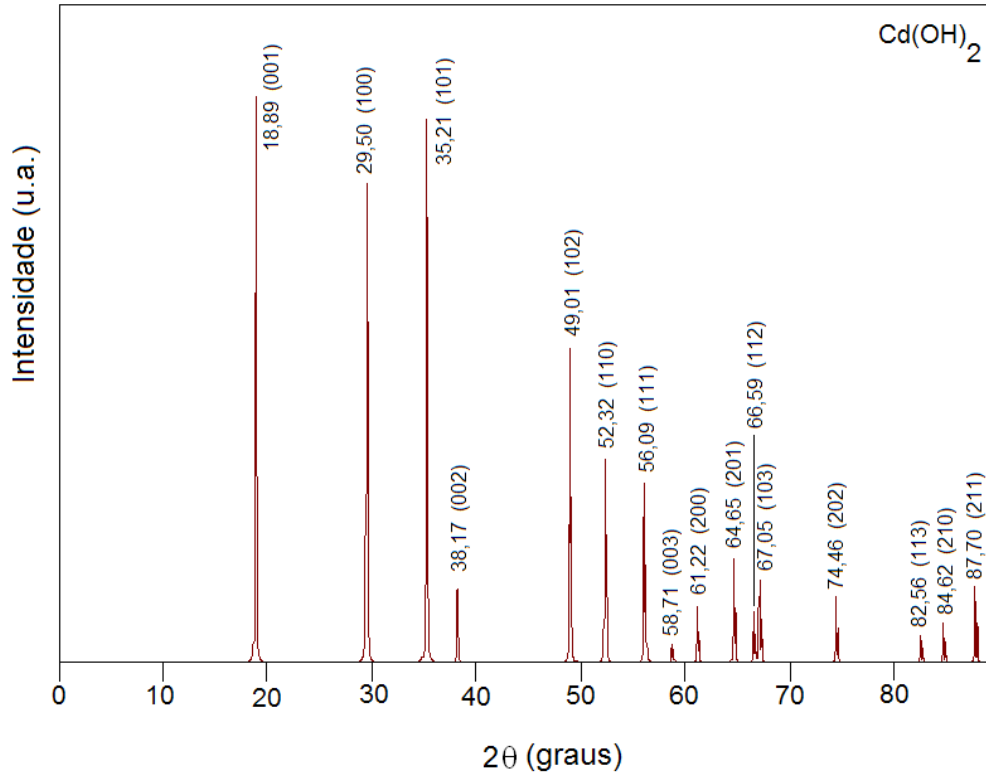


Figura 86. Padrão de difração de raios X, usando radiação $K_{\alpha}Cu$, do hidróxido de cádmio (Pdf No. 31-228).

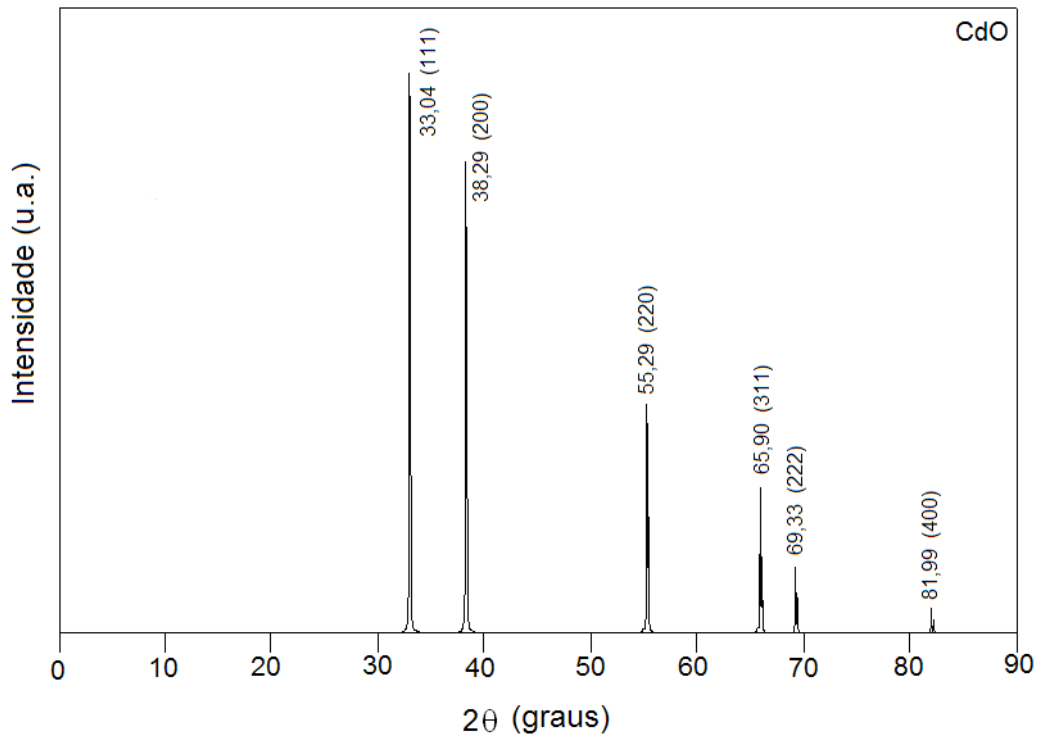


Figura 87. Padrão de difração de raios X, usando radiação $K_{\alpha}Cu$, do hidróxido de cádmio (Pdf No. 5-640).