

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS

IGOR CORRÊA LEITÃO

**FORMAÇÃO EM CRISTAIS DE ZnO EM MATRIZ POROSA DE AMIDO
DEGRADADO**

**Bagé
2021**

IGOR CORRÊA LEITÃO

**FORMAÇÃO EM CRISTAIS DE ZnO EM MATRIZ POROSA DE AMIDO
DEGRADADO**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação do Curso de Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores

**Bagé
2021**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) por meio do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

L533 Leitão, Igor Corrêa

Formação de Cristais de ZnO em Matriz Porosa de Amido Degradado / Igor Corrêa Leitão. – 2021.

109 p.

Orientador: Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, 2021.

1. Matriz porosa, Amido. 2. Grau de cristalinidade. 3. Williamson-Hall. I. Wladimir Hernandez Flores. II. Formação de Cristais de ZnO em Matriz Porosa de Amido Degradado.

IGOR CORRÊA LEITÃO

**FORMAÇÃO EM CRISTAIS DE ZnO EM MATRIZ POROSA DE AMIDO
DEGRADADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 02, setembro de 2021.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores
Orientador
UNIPAMPA

Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira
UNIPAMPA

Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda
UFPEL



Assinado eletronicamente por **WLADIMIR HERNANDEZ FLORES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 09/09/2021, às 13:01, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **EDUARDO CERETTA MOREIRA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 08/10/2021, às 18:57, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0611560** e o código CRC **D4A0BAC9**.

Dedico este trabalho ao meu filho Antônio Irala Leitão e ao meu orientador Wladimir pelo aprendizado, pelos conselhos e pela ótima condução deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores pela condução dos trabalhos;

Aos todos professores do programa de mestrado, que contribuíram de alguma forma para a realização deste estudo;

Ao Prof. André Gündel pelas medidas de microscopia de força atômica (AFM);

A todos os colegas do curso o meu muito obrigado pelo companheirismo nesta caminhada.

RESUMO

Devido inúmeras aplicações de matrizes porosas e do óxido de zinco, o estudo tem como objetivo principal investigar a formação de cristais de óxido de zinco em uma matriz porosa de amido de mandioca. As diferentes etapas de transformação estrutural do amido (gelatinização e retrogradação) foram investigadas para encontrar os melhores parâmetros (tempo, temperatura e relação volumétrica amido/água) de processamento. Após otimização dos parâmetros, a matriz porosa foi obtida pelo processo de degradação. As curvas de evaporação da água nas soluções do sal precursor de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foram levantadas para se identificar os tempos de supersaturação e formação de cristais, e também as temperaturas de tratamento para transformação dos cristais na fase do óxido de zinco. Foram escolhidos dois tempos de impregnação, um abaixo da supersaturação e outro na região de supersaturação da matriz porosa nas soluções do sal precursor. As matrizes impregnadas foram submetidas as mesmas temperaturas de tratamento para transformação dos cristais para fase do óxido de zinco. As transformações estruturais sofridas pelo amido durante as diferentes etapas foram caracterizadas pela difração de raios X, calculando-se a grau de cristalinidade. A cristalinização das soluções e formação do óxido de zinco, nas diferentes etapas, também foi caracterizada pela difração de raios X. Os resultados foram analisados pelos métodos de Análise de Perfil de Linha (APL) (Sherrer, Scherrer-Modificado e Williamson-Hall), obtendo-se os tamanhos dos domínios cristalinos e as microdeformações dos cristais de óxido de zinco. Para caracterização morfológica foram usadas as microscopias ótica e de força atômica. De modo geral a pesquisa pode concluir que o processo de degradação térmica do amido após a retrogradação é eficaz na obtenção de um material poroso, que pode ser utilizado como suporte para formação de cristais de óxido que se formam em temperaturas mais baixas. Além disso, a rota de obtenção do material é de baixo custo e ambientalmente amigável.

Palavras-Chave: Matriz porosa. Amido. ZnO. Difração de raios X. Análise de Perfil de Linha.

ABSTRACT

Due to numerous applications of porous matrices and zinc oxide, the main objective of the study is to investigate the formation of zinc oxide crystals in a porous matrix of cassava starch. The different stages of structural starch transformation (gelatinization and retrogradation) were investigated to find the best processing parameters (time, temperature and starch/water volumetric ratio). After optimization of the parameters, the porous matrix was obtained by the degradation process. The water evaporation curves in the zinc precursor salt solutions ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) were raised to identify the times of supersaturation and crystal formation, as well as the treatment temperatures for transformation of the crystals in the oxide phase. zinc. Two impregnation times were chosen, one below supersaturation and another in the supersaturation region, of the porous matrix in the precursor salt solutions. The impregnated matrices were subjected to the same treatment temperatures to transform the crystals into the zinc oxide phase. The structural transformations undergone by starch during the different stages were characterized by X-ray diffraction, calculating the degree of crystallinity. The crystallization of the solutions and formation of zinc oxide, in the different stages, was also characterized by X-ray diffraction. The results were analyzed by the Line Profile Analysis (LPA) methods (Sherrer, Scherrer-Modified and Williamson-Hall) , obtaining the sizes of the crystalline domains and the microdeformations of the zinc oxide crystals. For morphological characterization optical and atomic force microscopy were used. In general, the research can conclude that the thermal degradation process of starch after retrogradation is effective in obtaining a porous material, which can be used as a support for the formation of oxide crystals that form at lower temperatures. In addition, the material preparation route is low-cost and environmentally friendly.

Keywords: Porous Matrix. Starch. ZnO. Degree of crystallinity. Williamson-Hall.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Modelos da estrutura molecular da amilose e amilopectina.	22
Figura 2 - Representação do gel de amido de milho (a) e de amido de Mandioca (b).....	23
Figura 3 - Organização das regiões amorfas e cristalinas do amido.	23
Figura 4 – Representação esquemática do processo de gelatinização do amido sob aquecimento.....	24
Figura 5 - Gráfico de Viscosidade x Temperatura do processo de gelatinização dos amidos.	25
Figura 6 - Seção ilustrativa de um sólido poroso: (a) são poros interconectados, (b) e (c) são poros abertos; e (d) é um poro fechado.	27
Figura 7 - Coleção de nanoestruturas de ZnO.	28
Figura 8 - Estrutura cristalina da forma wurtzita do ZnO.	29
Figura 9 - Curvas de solubilidade.....	31
Figura 10 - Regiões de supersaturação.	31
Figura 11 - Perfil de concentração nas proximidades da superfície cristalina	34
Figura 12 – Esquema da difração de raios X por planos atômicos.....	35
Figura 13 – Espalhamento da radiação por um elétron.	36
Figura 14 - Espalhamento da radiação por um átomo	37
Figura 15 – Geometria de Bragg Brentano.....	39
Figura 16 - Efeito da tensão, uniforme e não uniforme, na direção da reflexão dos raios X ...	40
Figura 17 – Pico de difração e sua largura a meia altura.....	41
Figura 18 - Gráficos lineares da equação de Scherrer modificada (Monshi – Scherrer) e interceptos obtidos para diferentes hidroxiapatitas obtidas de (a)vaca, (b)porco e (c)ossos de galinha.	44
Figura 19 – Determinação do Índice de Cristalinidade.	46
Figura 20 - Difratoograma da celulose corrigido e com as contribuições devidas ao <i>background</i> (Bg), cristalina (Cr) e amorfa (Am).....	47
Figura 21 – Fluxograma da rota adotada para o desenvolvimento da pesquisa	50
Figura 22 – Processo de obtenção da matriz porosa do amido.....	51
Figura 23 – Gráfico de evaporação das soluções S1, S2 e S3, da massa em função do tempo de saturação.	54
Figura 24 – Variações das massas de água (MA) e das soluções de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ com diferentes concentrações (MS1, MS2 e MS3) em função do tempo. Encarte: região de	

aproximação da evaporação completa para duas concentrações (MS1 e MS3). As linhas horizontais identificam os valores de massa total limiar para cada uma das soluções de nitrato.	55
Figura 25 – Fluxograma de procedimentos de tratamento das amostras medidas no DRX.	58
Figura 26 – Microscópio ótico com câmara de CCD acoplada (a) e imagem da grade para magnificação de 50x(b).	59
Figura 27 – Microscópio de Força Atômica (a) e imagem da grade para calibração das barras nas imagens da microscopia ótica (b).	59
Figura 28 - DRX do amido de mandioca <i>in natura</i> , com identificação dos picos característicos do amido do tipo C, e contribuição da parte cristalina após correções e subtração da contribuição da parte amorfa. O Grau de Cristalinidade foi calculado usando a equação 25. .	61
Figura 29 – Aspectos físicos do amido <i>in natura</i> , retrogradado e degradado.	62
Figura 30 – DRX do amido <i>in natura</i> e dos materiais formados após todas as etapas e períodos de processamento (gelatinização, retrogradação e degradação). Os difratogramas foram deslocados verticalmente para melhor visualização.	63
Figura 31 – Corte de matriz para obtenção das imagens de microscopia ótica e de força atômica.	64
Figura 32 – Microscopia Ótica da matriz porosa na parte externa (1, 2 e 3) e interna (4, 5 e 6), com magnificação de 20,50, 100 vezes.	65
Figura 33– Microscopia de Força Atômica da matriz na parte externa (a) e interna (b).	65
Figura 34 - DRX dos cristais formados à partir das soluções a) S1, b) S2 e c) S3, para tratamentos térmicos de 2h em diferentes temperaturas. As temperaturas dos tratamentos estão identificadas nos gráficos.	66
Figura 35 – Gráficos dos métodos de análise de perfil de linha, após correções dos dados, do ZnO formado da solução S1: a) Método de Scherrer, b) Método de Scherrer-Modificado e c) Método de Williamson-Hall. Os resultados dos ajustes lineares são apresentados para cada um dos métodos.	68
Figura 36 – Gráficos dos métodos de análise de perfil de linha, após correções dos dados, do ZnO formado da solução S3: a) Método de Scherrer, b) Método de Scherrer-Modificado e c) Método de Williamson-Hall. Os resultados dos ajustes lineares são apresentados para cada um dos métodos.	69
Figura 37 – DRX das amostras impregnadas na solução S1 a 60 horas a) tratadas em diferentes temperaturas, identificadas nos gráficos, e b) tratadas em 250°C, por etapas e direto. Encarte: detalhes das intensidades relativas dos três principais picos do ZnO.	71

Figura 38- DRX das amostras impregnadas na solução S3 a 60 horas a) tratadas em diferentes temperaturas, identificadas nos gráficos, e b) tratadas em 250°C, por etapas e direto. Encarte: detalhes das intensidades relativas dos três principais picos do ZnO.....	72
Figura 39 -DRX das amostras impregnadas na solução S1 a 116 horas a) tratadas em diferentes temperaturas, identificadas nos gráficos, e b) tratadas em 250°C, por etapas e direto. Encarte: detalhes das intensidades relativas dos três principais picos do ZnO.....	73
Figura 40 -DRX das amostras impregnadas na solução S3 a 116 horas a) tratadas em diferentes temperaturas, identificadas nos gráficos, e b) tratadas em 250°C, por etapas e direto. Encarte: detalhes das intensidades relativas dos três principais picos do ZnO.....	73
Figura 41 – Microscopia Ótica da matriz porosa após impregnação na parte externa (1, 2 e 3) e interna (4 e 5), com magnificação de 20,50, 100 vezes.....	75
Figura 42– Microscopia de Força Atômica S3 116 horas na parte interna da matriz impregnada, (a) face interna (b) e (c) face externa.....	76
Figura A1 - Gráficos dos ajuste lineares de S1 60 horas Direto: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.	84
Figura A2 – Gráficos dos ajustes lineares de S1 60 horas Etapas: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.	85
Figura A3 - Gráficos dos ajustes lineares de S1 116 Horas Direto a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.	86
Figura A4 - Gráficos dos ajustes lineares de S1 116 Horas Etapas: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.	87
Figura A5 -Gráficos dos ajustes lineares de S3 60 horas Etapas: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.	88
Figura A6 - Gráficos dos ajustes lineares de S3 60 horas Direto: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.	89
Figura A7 - Gráficos dos ajustes lineares de S3 116 horas Etapas: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson.	90
Figura A8 - Gráficos dos ajustes lineares de S3 116 horas Direto: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.	91
Figura A9 - Gráficos dos ajustes lineares de S1 60 horas Direto: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.	93
Figura A10 - Gráficos dos ajustes lineares de S1 60 horas Etapas: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.	93

Figura A11 - Gráficos dos ajustes lineares de S1 116 horas Etapas: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.	94
Figura A12 - Gráficos dos ajustes lineares de S1 116 horas Direto: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.	95
Figura A13 - Gráficos dos ajustes lineares de S3 60 horas Direto: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.	96
Figura A14 - Gráficos dos ajustes lineares de S3 60 horas Etapas: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.	97
Figura A15 - Gráficos dos ajustes lineares de S3 116 horas Etapas: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.	98
Figura A16 - Gráficos dos ajustes lineares de S3 116 horas Direto: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Proporção de amilose e amilopectina de acordo com sua fonte.	22
Tabela 2 – Intervalos de temperatura de gelatinização para diferentes fontes de amido	25
Tabela 3 - Classificação Quanto ao tamanho de poro conforme a União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC.....	27
Tabela 4 – Dados de evaporação em função das soluções S1, S2 e S3.....	53
Tabela 5 – Valores obtidos pelos métodos de APL do ZnO obtido da impregnação em de S1 e S3 e posteriormente tratados termicamente em 250°C/2h por etapas. Os erros calculados também são apresentados para cada um dos parâmetros.....	68
Tabela 6 – Tabela com resultados dos métodos de Scherrer e Williamson-Hall.	74
Tabela B1 – Cálculos dos Desvios Padrões dos Ajustes dos Dados Não Tratados.	101
Tabela B2 – Cálculos dos Desvios Padrões dos Ajustes dos Dados Tratados.	103
Tabela B3 – Cálculos dos Desvios Padrões dos Ajustes dos Dados Não Tratados.	105
Tabela B4 – Cálculos dos Desvios Padrões dos Ajustes dos Dados Tratados.	106
Tabela B5 – Cálculos dos Desvios Padrões dos Ajustes dos Dados Não Tratados.	107
Tabela B6 – Cálculos dos Desvios Padrões dos Ajustes dos Dados Tratados.	108
Tabela B7 – Cálculos dos Desvios Padrões dos Ajustes dos Dados Não Tratados.	109
Tabela B8 – Cálculos dos Desvios Padrões dos Ajustes dos Dados Tratados.	110

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Velocidade de crescimento do cristal	34
Equação 2 - Lei de Bragg.....	36
Equação 3- A intensidade espalhada no ponto P	37
Equação 4 - A amplitude espalhada pelo átomo.....	37
Equação 5 - Fator de espalhamento atômico f	38
Equação 6 - Largura a meia altura.....	42
Equação 7 e 8 – Ângulos a meia altura.....	42
Equação 9 – Subtração da equação 7 em 8	42
Equação 10 – Relação Trigonométrica com desdobramento da equação 9.....	43
Equação 11 –.Desdobramento com base na diferença de Q_1 e Q_2	43
Equação 12 – Aproximação com B_{se} na diferença Q_1 e Q_2	43
Equação 13 – Desdobramento da equação 10.....	43
Equação 14- Tamanho do domínio cristalino.....	43
Equação 15- Equação de Scherrer, com fator de escala (k).....	43
Equação 16 - Equação de Scherrer.....	43
Equação 17 –Amplitude do pico de Bragg.....	44
Equação 18 – Equação do Método de Scherrer Modificado.....	44
Equação 19 – Equação 18 ajustada, de todos ou de alguns picos.....	44
Equação 20 – Equação do Método Williamson-Hall.....	45
Equação 21 – Desdobramento da equação 20.....	45
Equação 22 – Desdobramento da equação 20 com base na equação 19.....	45
Equação 23 – Aplicação da Lei de Hooke na equação 22.....	45
Equação 23 – Módulo de Elasticidade ou módulo de Young.....	46
Equação 24– Índice de Cristalinidade.....	46

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo Principal	20
2.2	Objetivo Específico	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	Amido.....	21
3.2	Gelatinização	24
3.3	Retrogradação.....	26
3.4	Sistemas porosos	26
3.5	Óxido de zinco.....	28
3.6	Cristalização.....	29
3.7	Solubilidade e saturação	30
3.8	Nucleação.....	32
3.9	Crescimento.....	33
3.10	Difração de raios x.....	34
3.11	Lei de Bragg	34
3.12	Fatores que afetam as intensidades do perfil de difração de raios X	37
3.13	Geometria de Bragg-Brentano (BB)	38
3.14	Análise de perfil de linha	39
3.14.1	Largura de Linha do Pico de Difração.....	40
3.14.2	Método de Scherrer.....	43

3.14.3	Método de Scherrer Modificado (método de Monshi – Scherrer).....	43
3.14.4	Método de Williamson-Hall.....	44
3.14.5	Grau de cristalinidade	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1.	Materiais.....	48
4.2.	Métodos	49
4.2.1.	Formação da matriz porosa	50
4.2.2.	Cristalização do $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e formação do ZnO	52
4.2.3.	Soluções de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, cristalização, formação de fases intermediárias e do ZnO	54
4.2.4.	Impregnação na matriz porosa	56
4.2.5.	Procedimentos para Análise das Medidas de DRX.....	57
4.2.6.	Caracterização Morfológica	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1	Amido e formação da matriz porosa.....	60
5.2	Formação do ZnO e de fases intermediárias pela decomposição térmica do $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	66
5.3	Impregnação da matriz porosa e a formação do ZnO	70
5.4	Aplicação dos métodos de análise de perfil de linha (APL).....	73
5.5	Morfologia da matriz porosa após a impregnação e formação do ZnO.....	75
6	CONCLUSÕES	77
	REFERÊNCIAS	79
	APÊNDICES	84

1 INTRODUÇÃO

Os materiais porosos e cerâmicos têm despertado enorme interesse científico devido sua alta porosidade e ampla possibilidade de aplicação em muitas áreas, como em filtros de correntes gasosas a altas temperaturas, suportes catalíticos, suportes ósseos, isoladores térmicos, biocerâmicas, eletrodos em células de combustível, entre muitas outras (CORONAS, GAUCKLER, 1985; MINH, 1993; ORTEGA, 2002; TALOU, 2015). Outra aplicação importante também se dá devido a características obtidas através das estruturas porosas, como a baixa densidade, alta porosidade (geralmente maior que 60%), ampla faixa de permeabilidade, baixa condutividade térmica, inércia a ataques químicos, entre outras (BELTRÃO, 2011; LUYTEN, 2009; ORTEGA, 2002).

Todas estas características têm enorme influência nos processos industriais para a produção dos materiais porosos, onde atualmente diferentes métodos têm sido estudados (STUDART, 2006). No entanto, boa parte das técnicas para a produção da cerâmica celular, utilizam compostos tóxicos ou que liberam resíduos ao serem queimados, como por exemplo, esponjas poliméricas, alcanos, parafina, resina epóxi, entre outros (BARG 2009; MAO, 2009; MORAES, 2010; SANCHES, 2014; STUDART, 2006).

Contudo a produção de pesquisa com desenvolvimento de materiais com a substituição total ou ao menos parcial desses componentes por produtos naturais também é crescente. Nesse sentido, o amido de mandioca tem se mostrado uma boa alternativa, pois seus resíduos são biodegradáveis, não agredindo a natureza, além de apresentarem as propriedades semelhantes dos materiais porosos (STUDART, 2006). Além disso, o Brasil é o terceiro maior produtor mundial de mandioca com uma produção anual de 23 milhões de toneladas (SANTOS, 2016). Sendo assim, o amido de mandioca é de fácil obtenção, de baixo custo e renovável, motivando sua escolha como um dos materiais para esta pesquisa.

Outras pesquisas com produção de materiais de carbono à partir da biomassa (ou seja, açúcares ou polissacarídeos) são relativamente novos, com alta expansão. Os materiais de carbono porosos estão presentes em quase tudo, com uma ampla diversidade de aplicações, como a ciência da separação, suportes heterogêneos de catalisadores, purificação de água, filtros, materiais de fase estacionária, bem como em áreas mais atuais no desenvolvimento de dispositivos para geração e armazenamento de energia (CORONAS, 1999; FAURE, 1985; MINH, 1993; ORTEGA, 2002; TALOU, 2015). Novas rotas são relatadas na literatura para a preparação de materiais de carbono poroso derivados de recursos renováveis, como o material

carbonáceo derivado de polissacarídeo mesoporoso chamados de “*Starbons*” (ROBIN, 2009; STUDART, 2006).

Outro material de grande apelo tecnológico é o óxido de zinco (ZnO), um excelente catalisador de carbono com inúmeras aplicações nas áreas de eletrônica e optoeletrônica, impulsionada por suas características ópticas e elétricas deste material. Material este que possui uma combinação de propriedades físicas (como relativamente alta condutividade elétrica e térmica, absorção óptica no ultravioleta e estabilidade de temperatura muito alta), propriedades químicas e bioquímicas (como estabilidade em pH neutro e ação levemente antimicrobiana) e atributos tecnoeconômicos (disponibilidade e custo razoável), que garantem seu uso em uma gama extremamente ampla em escalas indústrias. O ZnO é usado na fabricação de borrachas, produtos têxteis, sensores de atuadores, células solares, dispositivos em *sprintronics*, varistores, diodos emissores de luz (LEDs), telas de cristal líquido (LCDs), antifugicidas, bactericidas, dentre outros (MOEZZI, 2012; ZAK, 2011; KANG, 2010).

Dentro do contexto apresentado acima podemos esperar que a associação do amido como um precursor para o desenvolvimento de uma matriz com estrutura porosa, e a associação do óxido de zinco, pode possibilitar a produção de um material com diferentes possibilidades de aplicações, além do seu baixo custo de produção. A matriz porosa pode ter influência na formação (processo de nucleação e crescimento) dos cristais de óxido de zinco, alterando seus domínios cristalinos, e por consequência suas propriedades físicas (ópticas, elétricas e optoeletrônicas) e com isso a produção de novos materiais.

Logo o principal objetivo da pesquisa, é estabelecer parâmetros para produção de uma matriz porosa partindo do amido e a inserção do óxido de zinco. Acreditamos que essa pesquisa é muito promissora pelos motivos expostos acima. Usualmente os biopolímeros são usados no desenvolvimento de cerâmicas porosas, como elemento de sacrifício na etapa de formação dos poros dentro da cerâmica (STUDART, 2006).

2 OBJETIVOS

Nesta seção, são apresentados o objetivo principal e os objetivos específicos do presente trabalho.

2.1 Objetivo Principal

O presente estudo visa investigar a formação do óxido de zinco ao interagir com uma matriz porosa desenvolvida à partir do amido de mandioca (biopolímero).

2.2 Objetivo Específico

Estabelecer os parâmetros para transformação do precursor de Zn, o nitrato de Zn ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), e subsequente formação do ZnO.

Estudar os processos de gelatinização, retrogradação e degradação do amido para estabelecer as melhores condições de formação da matriz porosa.

Desenvolver o processo de impregnação da matriz porosa com a fonte precursora de Zn e a formação do ZnO interagindo com a matriz.

Caracterizar a estrutura da matriz porosa, e acompanhar sua evolução em cada uma das etapas de sua formação.

Verificar a evolução da estrutura cristalina em todas as etapas, até a formação do ZnO interagindo com a matriz porosa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção é apresentada uma análise dos principais pontos que devem ser levados em consideração para a realização da presente pesquisa.

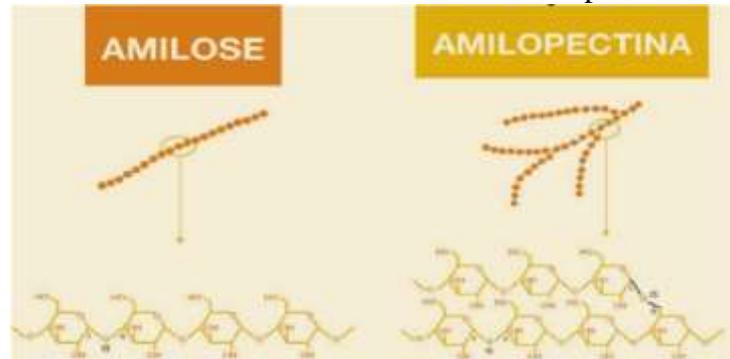
3.1 Amido

O amido, também conhecido como fécula, é um polissacarídeo. Comumente o amido é encontrado nas sementes do milho, trigo, arroz, raízes, batata, batata doce, mandioca e outras raízes e tubérculos, sendo que todos aqui citados são naturais (nativos), mas também ser modificados. Tanto os nativos como os modificados apresentam grandes aplicações na indústria de produtos alimentícios, como por exemplo, adesivos, ligas, filmes, géis, espessantes, absorventes de umidade, entre outros (FRANCO; DEMIATE; ROCHA, 2008; FREITAS *et al.*, 2003; ZOBEL; STEPHEN, 1995). De modo mais técnico, temos a seguinte distinção: quando oriundo de grãos são denominados de amido e quando de raízes ou tubérculos receber o nome de fécula (LEONEL; CEREDA, 2002). O único elemento orgânico que supera o amido em termos de quantidade na natureza é a celulose. Após uma descrição mais detalhada do amido, vamos discorrer sobre algumas etapas usuais no processamento do amido para confecção de materiais.

Esse polissacarídeo, também identificado como um biopolímero é constituído de grânulos heterogêneos, porosos e semicristalinos. A estrutura tem duas macromoléculas, amilose e amilopectina, as quais se diferem basicamente em seu tamanho molecular e grau de ramificação (MIZUKAMI; TAKEDA; HIZUKIRI, 1999), formado por unidades de glicose ligadas entre si por ligações do tipo α -1,4. Contudo mesmo a amilose tendo uma estrutura linear, já há na literatura o reconhecimento que também possuem estruturas ramificadas parecidas com a da amilopectina. Estas estruturas podem conter de 250 a 350 unidades de glicose, com formato helicoidal ou alfa-helice (BOBBIO; BOBBIO, 2001; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; QUIROGA, 2015; RIBEIRO; SERAVALLI, 2007). A amilopectina é uma macromolécula, não linear, bem mais ramificada, bem menos solúvel, conectadas por ligações glicosídicas α - 1,4, tendo também ligações α -1,6. Na Figura 1 podemos observar a representação das estruturas da amilose e amilopectina com a identificação das ligações. As quantidades de amilopectina e amilose na composição do amido dependem da origem do vegetal, variando de 20-30% em amidos nativos de cereais (WEBER;

QUEIROZ; CHANG, 2009). A tabela 1 apresenta as proporções de amilose e amilopectina de acordo com sua origem.

Figura 1– Modelos da estrutura molecular da amilose e amilopectina.



Fonte: Revista-fi.com (2019).

Tabela 1 – Proporção de amilose e amilopectina de acordo com sua fonte.

Fonte	Amilose(%)	Amilopectina(%)
Arroz	25-30	70-75
Batata	18-23	77-82
Mandioca	16-24	76-84
Milho	25-28	72-75
Trigo	20-24	76-80

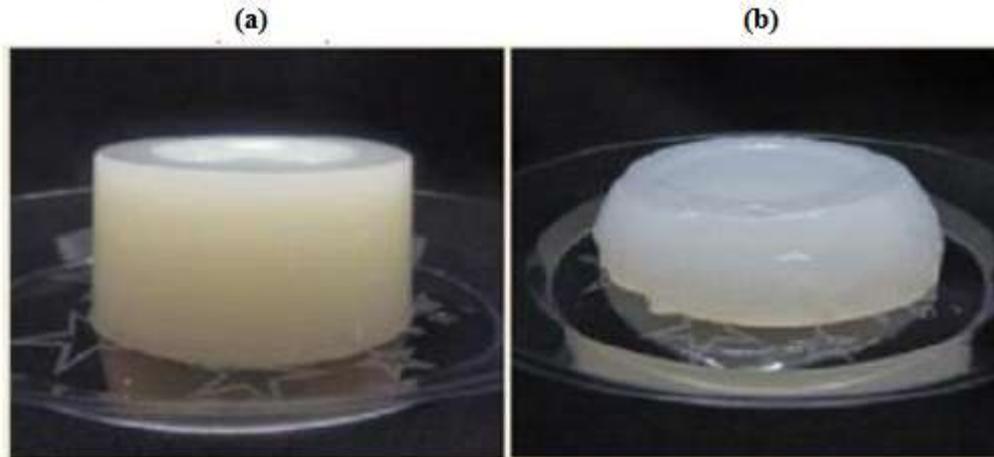
Fonte: Adaptado de Hoover (2001); Bobbio; Bobbio (2001).

Conforme a tabela acima, podemos notar as diferentes proporções de amilose e amilopectina de uma molécula das diferentes fontes de amido. Estas diferentes proporções conferem aos amidos a capacidade e tipos de formação de géis diferentes, em cores e texturas. Por exemplo, as pastas ou géis formados pelos amidos de milho, trigo ou arroz, por seus teores elevados de amilose se tornam opacos após a formação do gel durante seu resfriamento.

Todavia as pastas obtidas das féculas da batata ou da mandioca durante a formação do gel apresentam um aumento da viscosidade e formam géis não tão opacos (WURZBURG, 1986).

A Figura 2 mostra dois corpos de prova de géis obtidos de amido de diferentes fontes, um com amido de milho e outro com amido de mandioca. O gel a esquerda é o gel que apresenta maior característica de corte, com boa estabilidade e sinérese (processo de expulsão de água do interior do gel), pois isso ocorre em virtude da maior quantidade de amilose presente no amido de milho, a qual apresenta uma estrutura linear que permite maior aproximação das moléculas da amilose, o que não acontece da mesma forma com o amido da mandioca, abrindo campos de aplicações diferentes para estudos específicos com diferentes demandas (QUIROGA, 2015).

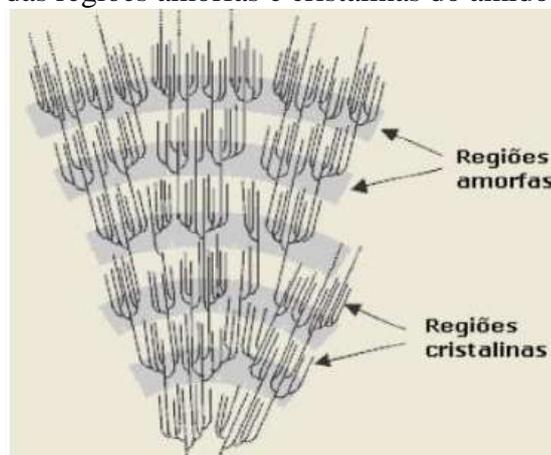
Figura 2 - Representação do gel de amido de milho (a) e de amido de Mandioca (b).



Fonte: Quiroga (2015).

Além da capacidade de gelatinização e da fácil queima, os amidos são baratos, apresentam-se em grandes quantidades, tem facilidade de acesso e praticamente não produzem poluentes nos processos de transformação. Outra característica diz respeito a sua organização molecular, sendo identificado como um biopolímero semicristalino. Este ordenamento estrutural dos grânulos de amido é responsável por suas propriedades de cristalinidade e birrefringência (propriedade ótica de um material que possui diferentes índices de refração para diferentes direções de propagação de luz). Contudo este ordenamento estrutural é formado por camadas concêntricas, que podem ser observadas por microscopia eletrônica varredura (CEREDA, 2001). A Figura 3 ilustra as regiões amorfas e cristalinas do amido, nas qual as regiões cristalinas do granulo são formadas por cadeias ramificadas da molécula de amilopectina com feixe de dupla hélice e são alternadas com camadas amorfas formadas por cadeias de amilose (BLANSHARD, 1987).

Figura 3 - Organização das regiões amorfas e cristalinas do amido.

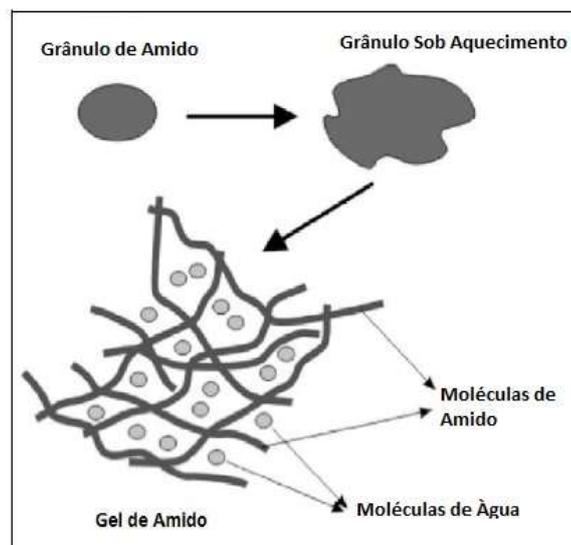


Fonte: LSBU (2020).

3.2 Gelatinização

Os grânulos de amido não são solúveis, contudo podem reter pequenas quantidades de água (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; HOSENEY, 1986). De modo mais específico, quando o amido entra em contato com a água fria, os grânulos incham ligeiramente (10 a 20%) devido à difusão e absorção de água, mas esse processo é reversível pela secagem. No entanto, quando os grânulos são aquecidos em água, eles incham irreversivelmente num fenômeno denominado gelatinização, que é a definição dada para transformação que ocorre quando o amido, em presença de água aquecida entre 55 e 80°C, tem seus grânulos aumentados em volume e consequente hidratação (SOARES, 2003). Nesse caso, a estrutura cristalina é rompida, pois há um relaxamento entre as ligações de hidrogênio e as moléculas de água. Como as moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina, ocorre um aumento no tamanho dos grânulos (HOOVER, 2001), iniciando um movimento intenso de vibração molecular, levando ao rompimento das pontes de hidrogênio e por consequência da ordem molecular, liberando para a fase aquosa a amilose e assim dando início ao processo da gelatinização (MACGREGOR; FINCHER, 1993). A Figura 4 ilustra de forma simplificada as transformações que ocorrem durante o processo de gelatinização dos amidos de uma forma geral (FORD, 2002).

Figura 4 – Representação esquemática do processo de gelatinização do amido sob aquecimento.

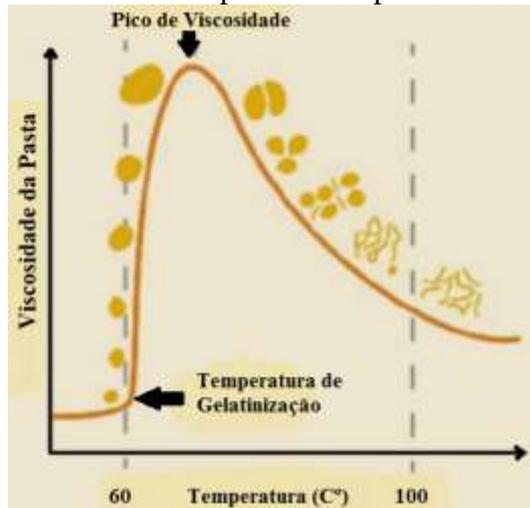


Fonte: Adaptação, Ford (2002)

A viscosidade da solução aumenta durante o processo de gelatinização, sendo que os grânulos menores gelatinizam primeiro. Na Figura 05 podemos observar a evolução da

viscosidade da solução de água e amido à medida que se aumenta a temperatura, e também uma representação do comportamento dos grânulos durante o processo, que vão inchando até que as cadeias se rompam, desorganizando a ordem molecular, dando início ao processo de gelatinização.

Figura 5 - Gráfico de Viscosidade x Temperatura do processo de gelatinização dos amidos.



Fonte: Adaptado da Revista-fi.com (2019).

Quando o amido gelatinizado for resfriado, sua viscosidade aumentará, pois com a diminuição da temperatura, serão formadas pontes de hidrogênio o que implicará na formação de um gel. Parâmetros como a concentração de amido, pH, açúcares, gorduras, sais presentes e outros fatores devidos a natureza do amido, afetam a formação e as características do gel. Finalizando, se faz necessário conhecer a temperatura de gelatinização para cada fonte de amido, sendo que essa temperatura é menor em geral para raízes e tubérculos, conforme podemos observar no Tabela 2 (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

Tabela 2 – Intervalos de temperatura de gelatinização para diferentes fontes de amido

Amido	Intervalo de Temperatura de Gelificação (°C)
Arroz	61-77
Batata	56-66
Mandioca	58-70
Milho	62-72
Milho Ceroso	63-72
Sorgo	68-75
Trigo	52-63

Fonte: Bobbio (2001).

3.3 Retrogradação

Após o processo de gelatinização, ao permitir que a temperatura retorne a temperatura ambiente, durante o processo de resfriamento do gel (pasta) há a formação de uma estrutura de rede tridimensional. Nesse estágio, é possível perceber dois comportamentos, primeiro a separação de fases em que ocorre a segregação das moléculas, as quais formam a rede tridimensional, e o segundo é o ordenamento, ou seja, a cristalização de uma fração da rede tridimensional. Esse processo se denomina retrogradação. A origem da cristalinização em frações da rede deve-se ao fato de que certas cadeias poliméricas do gel se reorganizam alinhando-se, sendo que este fenômeno ocorre quando parte do solvente é eliminado do gel, ocasionando a solidificação do mesmo (CEREDA, 2001).

A retrogradação é o momento em que há a reaproximação das moléculas pela diminuição de temperatura no processo de resfriamento do gel, onde há liberação de água existente entre as moléculas (sinérese) e a formação de pontes de hidrogênio intermoleculares. Logo, os processos de retrogradação ocorrem com maior facilidade em amidos com maior quantidade de amilose, resultando em um processo irreversível, implicando em uma redução de volume do grânulo, no aumento da firmeza do gel, ficando o gel com o aspecto mais opaco (SINGH et al., 2003; WHISTLER; BEMILLER, 1997).

Assim como a gelatinização, a retrogradação também está ligada diretamente a fatores como o tipo de amido, concentração da solução da proporção água e amido, temperatura, tempo e condições de armazenamento, pH, etapa de resfriamento, presença de outros elementos ou compostos, e da massa molecular dos polímeros.

3.4 Sistemas porosos

Para formar uma matriz porosa, partindo do amido, é necessário que o amido retrogradado seja submetido a um processo de degradação a uma temperatura de 250°C, onde se inicia o processo de quebra das ligações dos polissacarídeos. Assim, surgem os vazios dentro do material, formando uma rede de poros, à qual chamamos de porosidade. Além disso, temos a definição de poro: são cada um dos interstícios (espaços abertos entre partículas) hipotéticos entre as moléculas dos corpos. A estrutura final desta rede de poros vai depender do tamanho das partículas, da forma das partículas e da maneira que as partículas constituintes estão distribuídas (VAN VLACK, 1973). A porosidade pode ser definida como a

fração de volume de poros presentes. A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) classifica os poros quanto ao seu tamanho, conforme Tabela 3.

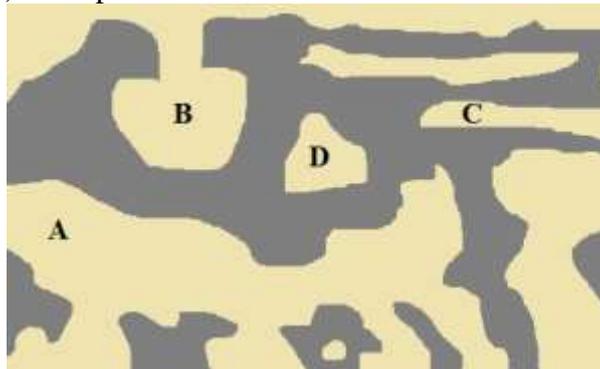
Tabela 3 - Classificação Quanto ao tamanho de poro conforme a União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC.

CLASSIFICAÇÃO	DIÂMETRO	
Microporo	$\varnothing < 20\text{\AA}$	ou $\varnothing < 2\text{nm}$
Mesoporo	$20\text{\AA} < \varnothing \leq 500\text{\AA}$	ou $2\text{nm} < \varnothing \leq 50\text{nm}$
Macroporo	$\varnothing > 500\text{\AA}$	ou $\varnothing > 50\text{nm}$

Fonte: Adaptado de Brito, (2004).

Por outro lado, a porosidade pode ser classificada quanto à forma do poro. Tanto o material poroso pode apresentar poros abertos, que são 29 interstícios ligados à superfície; como os fechados, que são poros internos sem acesso ao exterior. Os poros também se diferenciam por suas formas em que se apresentam e também pelo tamanho. A Figura 6 mostra, esquematicamente, os diversos tipos de poros quanto à forma (BRITO, 2004). Onde na Figura 6, ilustra de um sólido poroso, as quais áreas identificadas como (B) e (C) são poros abertos; (D) é um poro fechado e (A) são poros interconectados.

Figura 6 - Seção ilustrativa de um sólido poroso: (a) são poros interconectados, (b) e (c) são poros abertos; e (d) é um poro fechado.



Fonte: Adaptado de Ferreira *et. al.* (2007).

Os tipos de porosidade (aberta e fechada) podem ser utilizados para descrever um sólido, sendo que os poros fechados, ou “cegos”, usualmente não podem ser detectados, onde na figura 6 estão identificados como (D). A porosidade geralmente é caracterizada como aberta (figura 6 B e C), ou aparente (figura 6 A), quando descreve aqueles poros que têm contato com a superfície. A porosidade aparente quando comparada à porosidade fechada, é mais importante porque ela afeta, diretamente, certas propriedades como permeabilidade,

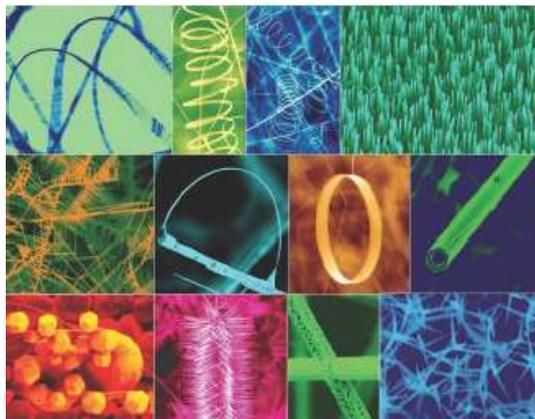
impermeabilidade ao vácuo e disponibilidade de superfície para reações catalíticas. O número de poros abertos, assim como suas formas e tamanhos contribuem para as características de permeabilidade e resistência mecânica do produto acabado (GALDINO, 2011).

3.5 Óxido de zinco

O desenvolvimento de tecnologias para criação de novos materiais nanoestruturados tem recebido enorme destaque no mundo científico, devido a suas aplicações. Estes materiais são considerados como as principais fontes de materiais tecnologicamente importantes, pois exibem dependência do tamanho, uma redução do *gap* de energia e por consequência alterações nas propriedades ópticas e elétricas (HOTCHANDANI,1991).

O óxido de zinco também tem se mostrado muito promissor na área de semicondutores, pois apresenta grande potencial quanto a suas propriedades químicas, ópticas, mecânicas, elétricas e magnéticas (UNGAR, 2007). Apresenta um *gap* direto de 3,37 eV, alta energia de ligação de excitação (60 meV) e boa mobilidade eletrônica, amplamente utilizado em várias aplicações, como fotocatalise, sensores de gás, varistores e materiais de fósforo de baixa voltagem. Suas propriedades têm dependência direta com sua microestrutura, que são determinadas principalmente por suas características morfológicas, Figura 7. O ZnO pode se apresentar, em dimensões nanométricas, com várias morfologias e atendendo a muitas aplicações, como por exemplo, na fabricação de borrachas, cosméticos, tintas, cerâmicas, indústrias eletrônicas e optoeletrônicas (CULLITY,1956; BALZAR,1993; WARREN,1952; SURYANARAYANA,1998).

Figura 7 - Coleção de nanoestruturas de ZnO.

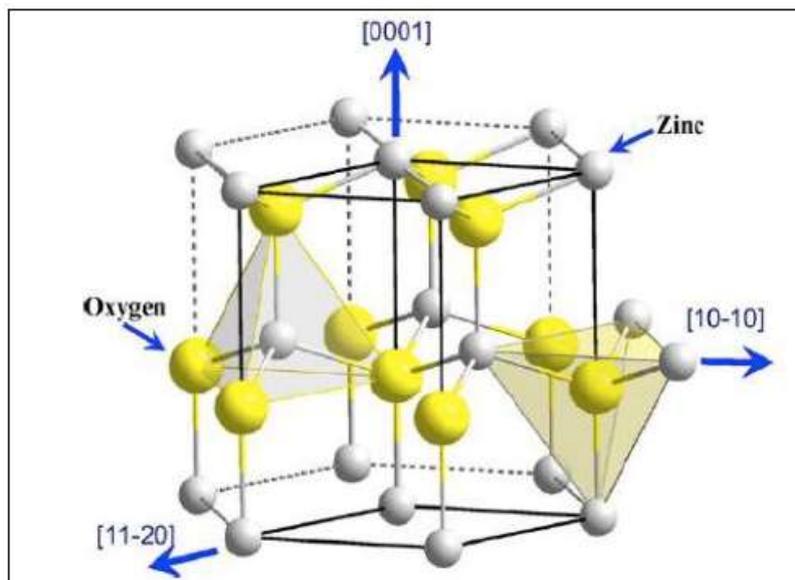


Fonte: Kar, (2006).

Além disso, é um semiconductor intrínseco do tipo n, encontrado naturalmente no mineral chamado zincita e está na classe dos óxidos condutores transparentes (TCO), sendo altamente transparente à luz visível e eletricamente condutor (NYE,1985). Usualmente, após sua extração, apresenta-se como um pó fino, amorfo, de coloração branca e com densidade igual a $5,6 \text{ g cm}^{-3}$, é uma molécula covalente com hibridização sp^3 e apresenta caráter anfótero (DIAS,2006), e se decompõe à pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070 K (WANG, 1987).

A estrutura cristalina do ZnO é a hexagonal (wurtzita), que apresenta parâmetros de rede $a=b=0,3249\text{nm}$ e $c = 0,5206\text{nm}$, é constituída por átomos de zinco (Zn^{2+}) e oxigênio (O^{2-}) coordenados tetraedricamente e dispostos alternadamente camada por camada ao longo do eixo c, com superfícies polares com cargas iguais e opostas de $+(0001)$ para o Zn^{2+} e $-(0001)$ para o O^{2-} , conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Estrutura cristalina da forma wurtzita do ZnO.



Fonte: Fu, (2010).

3.6 Cristalização

A definição do processo de cristalização, de uma forma simples, é a transformação de uma ou mais substâncias, do estado gasoso, líquido ou sólido amorfo para o estado cristalino. Numa linguagem técnica e científica, um sólido é um cristal quando os átomos ou moléculas que o formam estão arranjados em uma estrutura tridimensional regular. Caso contrário, onde não se observa uma estrutura tridimensional regular que se repita ao longo de todo o sólido, o material é dito amorfo (COSTA, 2010). No presente trabalho a cristalização parte de soluções

de um sal de zinco (nitrato de zinco), que durante o processo de evaporação da água leva a formação de cristais.

A importância dos processos de cristalização é inegável para a fabricação de produtos manufaturados e seu valor agregado no âmbito industrial, pois muitos processos de fabricação utilizam em determinado momento o ponto de cristalização, seja para separação ou purificação. Como, por exemplo, nas indústrias: farmacêutica, alimentícia, orgânica fina e pigmentos, valorizando o produto e elevando a pureza dos produtos finais (COSTA, 2010). A seguir, vamos abordar os aspectos mais relevantes no processo de cristalização em soluções.

3.7 Solubilidade e saturação

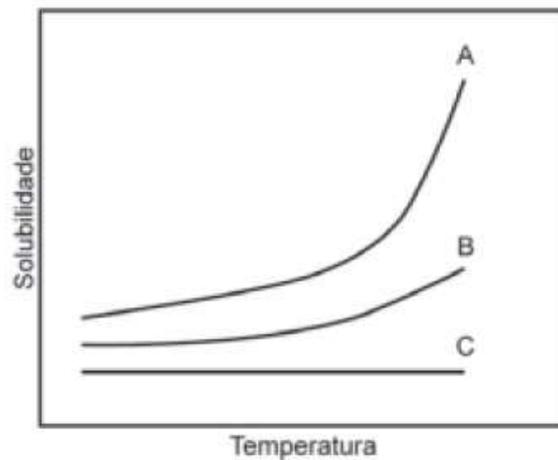
Para que ocorra a cristalização, partindo-se de uma solução, determinadas condições são necessárias, respeitando-se certos parâmetros, de modo que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado promovendo a cristalização. A solubilidade de um soluto em um determinado solvente é a máxima concentração desse soluto que pode ser dissolvida no solvente. Essa propriedade, frequentemente aumenta com a temperatura, mas existem alguns sistemas em que ela permanece aproximadamente constante ou diminui com o aumento da temperatura (COSTA, 2010). Logo, quando uma solução contém menos soluto dissolvido do que a máxima quantidade possível, essa solução é dita insaturada. Uma solução que contém a quantidade máxima de soluto dissolvido no solvente (determinada pela sua solubilidade) é dita saturada.

Experimentalmente, a concentração de saturação de uma substância pode ser obtida pela determinação da máxima quantidade solúvel. As curvas de solubilidade são representadas em gráficos que ilustram a dependência da solubilidade das substâncias nos solventes. A Figura 9 ilustra, de modo qualitativo, a solubilidade de três substâncias genéricas (A, B, C) em um determinado solvente. A substância A tem sua solubilidade no solvente altamente dependente da temperatura. Já a substância C tem sua solubilidade praticamente independente da temperatura. A Figura 10 ilustra uma curva de solubilidade hipotética e as zonas de supersaturação (COSTA, 2010).

Como ilustra a Figura 10, o estado de supersaturação pode ser basicamente dividido em duas zonas: a zona lábil e a zona metaestável. O limite entre as zonas lábil e metaestável é que delimita a máxima supersaturação atingível no processo. Atingido esse limite, há nucleação espontânea, levando a concentração da solução a cair, de modo que a zona lábil nunca é atingida na prática. A determinação exata de onde se inicia a zona lábil é incerta, pois

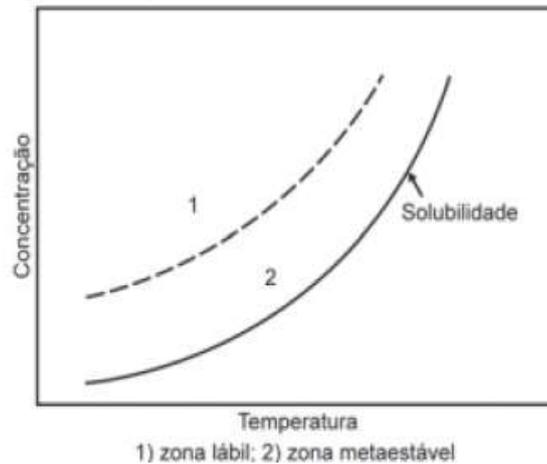
sua determinação é fortemente influenciada por fatores como a taxa pela qual a supersaturação é gerada, a intensidade da agitação e a presença de impurezas. Em geral, se houver agitação, a largura da zona metaestável é reduzida. O grau de supersaturação de uma solução representa o seu distanciamento em relação à concentração de equilíbrio (condição de saturação), e uma vez que a cristalização só pode ocorrer se a solução estiver supersaturada, diz-se que a supersaturação é a força motriz dos processos de cristalização (COSTA, 2010).

Figura 9 - Curvas de solubilidade.



Fonte: Costa (2010).

Figura 10 - Regiões de supersaturação.



Fonte: Costa (2010).

Existem algumas técnicas de cristalização, identificadas de acordo com o método pelo qual a supersaturação é alcançada: por resfriamento, evaporação, vácuo, resfriamento adiabático, adição de anti-solvente ou reação química (COSTA, 2010). Em geral, a técnica escolhida é a que fornece um rendimento maior, com um consumo menor de energia. O resfriamento é a maneira mais utilizada para alcançar a supersaturação, pois a solubilidade do

material diminui muito com a diminuição da temperatura (caso da substância A na Figura 9). A evaporação é a segunda maneira mais utilizada e é indicada quando a solubilidade não é tão dependente da temperatura (como para a substância B da Figura 9). Uma terceira técnica menos usada baseia-se no fato de que se um sistema é colocado sob vácuo a uma dada temperatura, o solvente evapora e a solução resfria (COSTA,2010). Nesse trabalho usaremos o processo de evaporação para promover a cristalização.

3.8 Nucleação

A nucleação é a primeira etapa de formação de corpos cristalinos, que pode ocorrer a partir de duas situações: de uma solução supersaturada ou da adsorção de moléculas de uma fase gasosa sobre uma superfície sólida. No caso de soluções, que é o de interesse do trabalho, na região de supersaturação existe um equilíbrio dinâmico de formação e desintegração de agregados quase líquidos do soluto (os chamados *clusters*, que são algumas dezenas de moléculas unidas por forças intermoleculares relativamente fracas e organizadas de modo regular). A elevação no grau de supersaturação contribui com a formação dos *clusters*. A formação dos clusters se dá tanto pelo arranjo de seus elementos na forma de uma estrutura cristalina como por uma interface sólido/líquido, sendo acompanhada por uma variação de energia livre global (energia livre de Gibbs, G) do sistema, que por sua vez, está relacionada com o tamanho dos cristais. Essa variação apresenta um ponto de máximo correspondente a um tamanho crítico do cristal (o chamado núcleo crítico) e representa a barreira energética a ser vencida para que a nucleação ocorra. Somente clusters que atingem o tamanho crítico se estabilizam, aqueles que não o fazem se redissolvem na solução (COSTA,2010).

A nucleação se dá por dois diferentes mecanismos: sendo uma nucleação primária, quando ocorre em uma solução totalmente isenta de cristais do soluto; e nucleação secundária, quando já existe em solução cristais do soluto (sementes). A nucleação primária está associada com altos níveis de supersaturação e pode ainda ser classificada em nucleação primária homogênea e nucleação primária heterogênea. Devido aos altos níveis de supersaturação requeridos pela nucleação homogênea, ela não ocorre dentro da zona metaestável (região 2 da Figura 10) só ocorrendo no limite da zona metaestável (limite entre zona lábil e zona metaestável) (COSTA,2010).

3.9 Crescimento

Após o desenvolvimento de uma nucleação estável, há uma diminuição da energia do sistema com o aumento do seu volume, este fenômeno é conhecido como crescimento (ZANOTTO, 2010). A velocidade de crescimento de uma face do cristal é a velocidade de deslocamento na sua direção perpendicular. Contudo, em termos práticos, a velocidade de crescimento do cristal como um todo ($G = dL/dt$) é adotada. A relação entre essas velocidades é dada a seguir (ZANOTTO, 2010):

$$\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = \frac{\rho_c k_v}{k_a L^2} \frac{dL^3}{dt} = 3 \frac{k_v}{k_a} \rho_c G = 6 \frac{k_v}{k_a} \rho_c R_{lin} [kg m^{-2} s^{-1}] \quad (1)$$

onde:

G = massa de soluto em solução no cristizador, kg

m = área superficial do cristal, m^2

t = tempo em s

k = constante de Boltzmann $1,38065 \times 10^{-23} J K^{-1}$

ρ_c = densidade do cristal, kg de cristal m^{-3} de cristal

L = dimensão característica do cristal, m

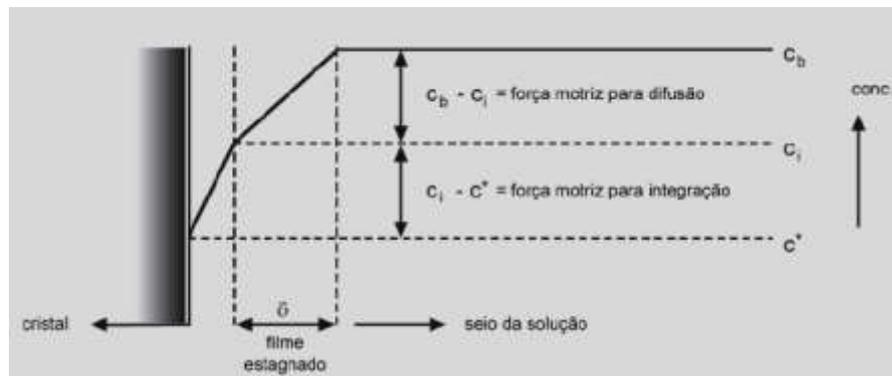
R_{lin} = taxa de crescimento do raio da esfera equivalente ($=G/2$), $m s^{-1}$

O crescimento de cristais em uma solução pode ser descrito de maneira simplificada como um processo em duas etapas, que envolve:

- transferência de massa, por difusão ou convecção, do soluto do seio da solução para a superfície do cristal,
- incorporação na superfície, na qual as unidades de crescimento são integradas à rede cristalina. Para compostos muito solúveis, a etapa de integração superficial em geral não é limitante.

Para solutos menos solúveis, a integração superficial é o passo limitante. No entanto além da solubilidade, também o tamanho do cristal e o nível de supersaturação têm influência sobre qual dos dois passos de crescimento é dominante. Em cristais muito pequenos e valores muito baixos de supersaturação, a integração superficial é sempre a etapa dominante para o processo de crescimento. Para a maioria dos compostos, entretanto, ambas as etapas devem ser levadas em conta para o cálculo da taxa de crescimento. O perfil de concentração perpendicular à superfície do cristal é ilustrado na Figura 11, em que c_b é a concentração no seio da solução (*bulk*), c_i é a concentração na interface cristal/solução e c^* é a concentração de equilíbrio no sítio de crescimento, em que a unidade de crescimento finalmente é incorporada na superfície do cristal (COSTA, 2010).

Figura 11 - Perfil de concentração nas proximidades da superfície cristalina



Fonte: Costa (2010).

3.10 Difração de raios x

A técnica de difração de raios X (DRX) é a ferramenta experimental mais antiga utilizada para obtermos informações quanto a estrutura cristalina de materiais, tendo seu pleno estabelecimento como técnica experimental se desenvolvido ao longo do século passado. Desse modo, para caracterização estrutural do amido e o acompanhamento das alterações durante o processo de formação do material poroso, e da formação do ZnO, vamos usar a técnica explorando especificamente uma análise do perfil de linha dos difratogramas.

Sabe-se que nenhum cristal é perfeito devido ao seu tamanho finito, no caso de um cristal perfeito o seu tamanho se estenderia em todas as direções até o infinito. Assim, estes desvios da cristalinidade implicam em alterações nos picos de difração. As duas principais propriedades obtidas da análise de perfil de linha, que são o tamanho do cristalito e a tensão da rede, podem ser analisadas pelos métodos de Scherrer e Williamson-Hall (RAMAKANTH, 2007). Outra informação que se pode extrair da medida de DRX é o grau ou o índice de cristalinidade do material a ser estudado. Nas próximas seções serão apresentados alguns aspectos relevantes sobre a técnica, como as principais definições, equações e os métodos de análise que exploram a análise do perfil de linha.

3.11 Lei de Bragg

A lei de Bragg, derivada em 1913 pelos físicos ingleses W.H. Bragg e seu filho Sir W.L. Bragg, relaciona o ângulo da radiação eletromagnética incidente, θ , a distância entre

planos num cristal, d , e o comprimento de onda da radiação incidente, λ , conforme ilustra a Figura 12.

Quando um feixe de raios X incide sobre um átomo isolado, os elétrons desse átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência da onda incidente, emitindo radiação e espalhando parte do feixe incidente em todas as direções. Em materiais sólidos com estrutura cristalina, os seus átomos estão regularmente espaçados. Quando o comprimento de onda da radiação incidente é da ordem do espaçamento entre os átomos, haverá, em direções específicas, interferência construtiva entre as ondas espalhadas e a incidência em cada átomo (JENKINS,1986).

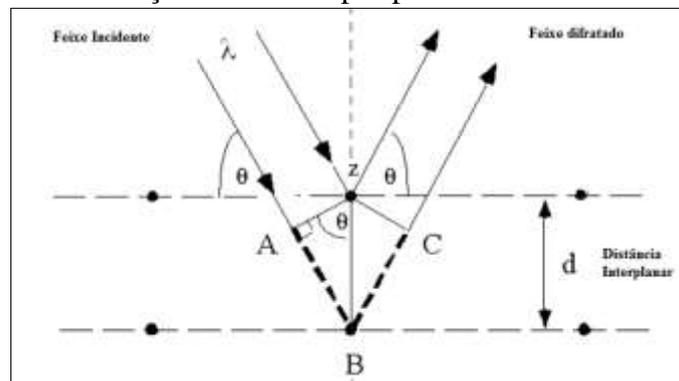
Na Figura 12 mostra-se, esquematicamente um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda λ , incidindo em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d sob um ângulo de incidência θ (JENKINS, 1986). Na situação da Figura 12 só ocorrerá a interferência construtiva, que também é chamada de reflexão, se a distância a mais percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ . Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância $AB + BC$, maior que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. Assim, a condição para que ocorra interferência construtiva será dada pela expressão:

$$AB + BC = n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (2)$$

onde, $n = 1, 2, 3$;

Essa equação é a chamada Lei de Bragg e os ângulos para os quais ocorre difração são chamados de ângulos de Bragg. Pela Eq. 2 e a Fig.12 a dependência das direções em que ocorre difração e a geometria da rede torna-se evidente.

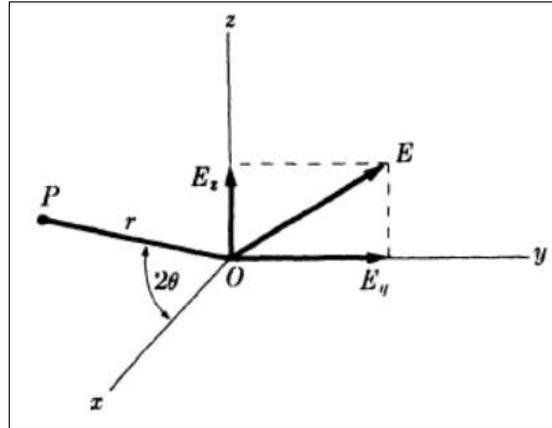
Figura 12 – Esquema da difração de raios X por planos atômicos



Fonte: Jenkins (1986).

Contudo a lei de Bragg estabelece as condições necessárias para que ocorra a difração do feixe, mas não determina nada quanto à intensidade desse feixe. Na verdade, a intensidade relativa dos picos de difração é determinada por seis fatores, que são descritos a seguir (JENKINS, 1986). Thompson desenvolveu um modelo para descrever o espalhamento da radiação por um elétron livre que é mostrado na Figura 13.

Figura 13 – Espalhamento da radiação por um elétron.



Fonte: Jenkins e Snyder, (1996).

No início do século XX foi demonstrado que toda radiação eletromagnética tem um comportamento dual (dualidade onda-partícula), logo esse comportamento dual também é esperado quando estudamos os raios X. Desse modo, quando um elétron interagir com um feixe de raios X, o campo eletromagnético dos raios X concede a esse elétron uma aceleração. Portanto um elétron acelerado dentro de um campo eletromagnético oscilante irá oscilar com a mesma frequência de campo bem como espalhar a radiação nessa mesma frequência. Na Figura 13 temos a representação de um feixe de radiação de intensidade I_0 na direção x , que atinge um elétron posicionado na origem do sistema de referência (x,y,z) . A intensidade espalhada no ponto P, localizado a uma distância r da origem é dada por:

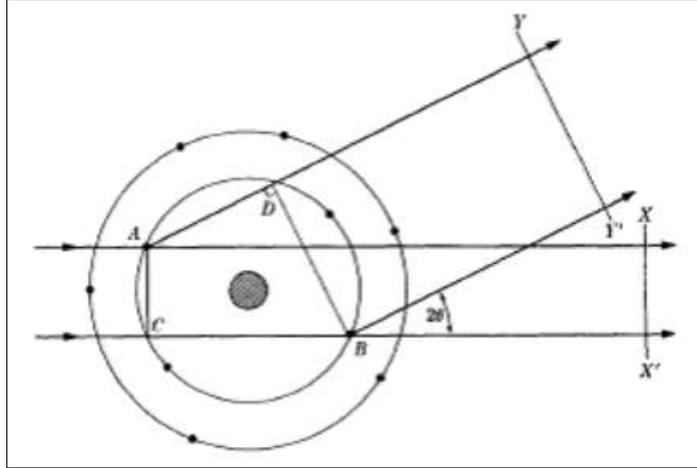
$$I_e = \frac{I_0 e^4}{r^2 \cdot m^2 \cdot c^2} + \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (3)$$

onde, m é a massa do elétron, e sua carga elétrica e c a velocidade da luz. O fator $[(1 + \cos^2 2\theta)/ 2]$ é denominado fator de polarização. Ao considerarmos um átomo, sabemos que ele é composto de um núcleo e Z elétrons distribuídos em orbitais que circundam esse núcleo. Na situação em que o ângulo entre a radiação incidente e a direção de observação é zero, não existirá diferença de fase entre as ondas espalhadas pelos elétrons individualmente. A amplitude espalhada pelo átomo será:

$$I_e = \frac{I_0 \cdot (Ze)^4}{r^2 \cdot (Zm)^2 \cdot c^4} + \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} = Z^2 I_e \quad (4)$$

Note que a intensidade do espalhamento produzido por um átomo depende de seu número atômico Z elevado ao quadrado. Na medida em que o ângulo de observação é aumentado, as ondas espalhadas pelos elétrons apresentam defasagens entre si. Essas diferenças de fase produzem interferência destrutiva, diminuindo a intensidade da radiação observada, como é mostrado na Figura 14.

Figura 14 - Espalhamento da radiação por um átomo



Fonte: Jenkins (1986).

Daí concluiu-se que o espalhamento também depende da direção em que o feixe é observado. Define-se o fator de espalhamento atômico f como o quociente entre a amplitude da onda espalhada por um átomo e amplitude da onda espalhada por um elétron.

$$f^2 = \frac{I_a}{I_e} \quad (5)$$

onde I_e é obtida da Equação de Thomson.

Ainda com relação a Fig. 14, constatamos que a diferença de fase está relacionada com a diferença do caminho e com o comprimento de onda. Portanto, o fator de espalhamento atômico depende do comprimento de onda da radiação incidente. Para altos ângulos a intensidades das radiações espalhadas são menores. Uma das razões para isso é que f varia inversamente com $(\sin\theta/\lambda)$.

3.12 Fatores que afetam as intensidades do perfil de difração de raios X

Os dados que geram os difratogramas são afetados não só por sobreposição dos planos de reflexão como também por efeitos físicos, instrumentais e por características de cada amostra (Klug, 1974). Entre os fatores estão:

- O fator de polarização;
- Fatores de Lorentz e velocidade;
- O fator temperatura;
- O fator de dispersão atômica;
- O fator de estrutura;
- O fator de multiplicidade;
- O fator de absorção;

O fator de polarização é de natureza física, causado pela ausência de paralelismo entre o feixe incidente e os planos de reflexão. Esse fator provoca na onda difratada um decréscimo na intensidade em função do ângulo de incidência. Fatores relacionados à preparação das amostras são considerados as maiores fontes de erros para as três informações fundamentais de cada reflexão: posição angular, intensidade e perfil de linha. O deslocamento da amostra devido ao desvio do ponto focal óptico do difratômetro pode ocorrer devido a dificuldade de prensagem do pó na altura dos suportes compatíveis com o arranjo geométrico do equipamento (geometria de Bragg), provocando um deslocamento na posição dos picos e um alargamento assimétrico dos perfis. Tais fatores reforçam a importância da configuração do equipamento e de sua calibração, minimizando seu efeito nas intensidades dos picos dos difratogramas (Klug, 1974).

3.13 Geometria de Bragg-Brentano (BB)

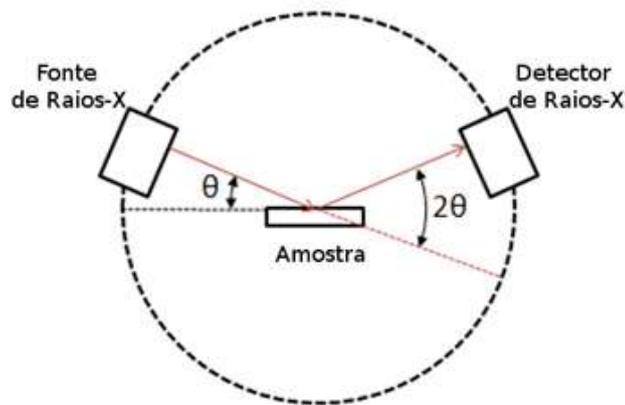
A maioria dos difratômetros de pó usa a geometria de parafocagem de Bragg-Brentano, oferecendo análise de alta resolução e alta intensidade de feixe ao custo de requisitos de alinhamento muito precisos e amostras cuidadosamente preparadas. O ângulo de incidência ω entre a fonte de raios X e a amostra é sempre 1/2 do ângulo do detector 2θ :

- 1) $\omega = 2\theta$ ou $\theta = 2\theta$ com o tubo de raios X fixo, a amostra gira em θ/min e o detector sempre a $2\theta/\text{min}$;
- 2) $\theta:\theta$ varredura: a amostra é fixa e o tubo gira na mesma taxa que o detector em θ/min .

A superfície da amostra é mantida no plano tangente do círculo de focagem definido por três pontos na amostra, fonte de raios X e fenda receptora. As fendas do feixe incidente e difratado movem-se sobre um círculo centrado na amostra. Os raios X divergentes da fonte

atingiram a amostra em diferentes pontos da sua superfície. Durante o processo de difração os raios X são reorientados na fenda do detector, conforme demonstrado na Figura 15.

Figura 15 – Geometria de Bragg Brentano



Fonte: Laboratório de física moderna (2020).

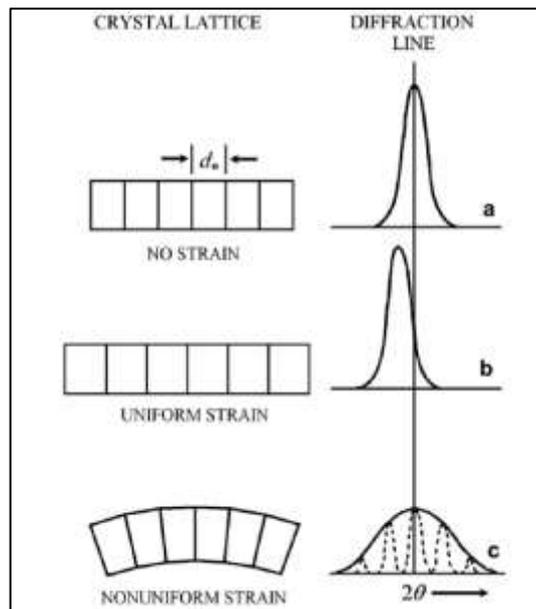
3.14 Análise de perfil de linha

O alargamento das linhas de raios X é utilizado para o estudo investigativo da distribuição de deformações. O estudo das análises de perfil de raios X é uma forma simples e importante para estimar o tamanho de cristalitos (CULLITY, 2001). O tamanho do cristalito é uma medida do tamanho dos domínios de difração coerente. Logo, o tamanho de cristalito das partículas geralmente não é o mesmo que o tamanho de partícula devido à formação de agregados policristalinos (RAMAKANTH,2007).

A deformação da rede é uma medida da distribuição das constantes da rede resultantes de imperfeições do cristal, como deslocamentos da rede. Outras fontes de tensão incluem a junção tripla do limite de grão, tensões de contato ou sinterização, falhas de empilhamento e tensões de coerência (ZHANG, 2006). Os efeitos da tensão, uniforme e não uniforme, na direção da reflexão dos raios X são ilustrados em Fig. 16. Uma parte do grão sem tensão aparece na Fig.16(a) à esquerda, com o conjunto de planos refletivos transversais mostrados com um espaçamento de equilíbrio uniforme. A linha de difração desses planos aparece à direita. Se uma tensão de tração uniforme for aplicada a um grão em ângulo reto com os planos refletivos, seu espaçamento se torna maior e a linha de difração correspondente muda para ângulos mais baixos, conforme mostrado em Fig. 16(b). Esse deslocamento da linha é a

base do método de raios X para a medida do *macrostress*. Na Fig.16(c) o grão é dobrado e a tensão não é uniforme; sendo no lado superior tensionado, enquanto na parte inferior comprimido. Desse modo, se pode concluir que a deformação uniforme afeta a posição do pico e a deformação não uniforme afeta a forma do pico.

Figura 16 - Efeito da tensão, uniforme e não uniforme, na direção da reflexão dos raios X



Fonte: Cullity (1956).

3.14.1 Largura de Linha do Pico de Difração

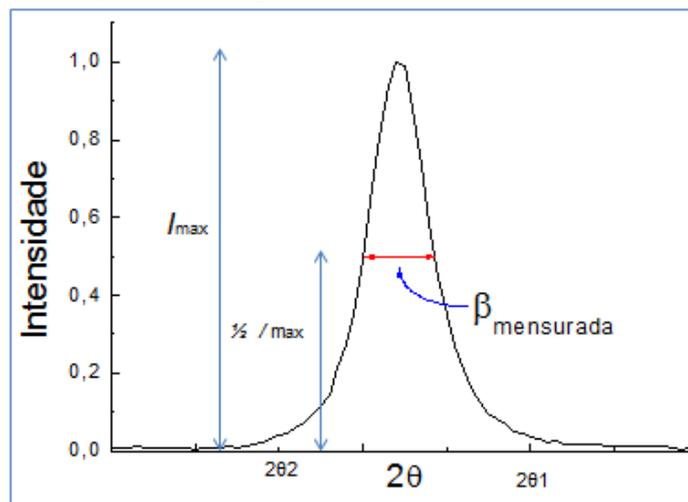
Existem alguns fatores que podem afetar a estimativa do tamanho do domínio cristalino. Dentre eles podemos citar, a divergência do feixe causada pelas condições experimentais (fator instrumental), a não uniformidade dos tamanhos das partículas, que afetam consideravelmente a largura dos picos de difração. Contudo, para que esse efeito não prejudique os cálculos dos tamanhos dos domínios e a microdeformação, realiza-se uma medida de uma amostra padrão, com partículas com tamanhos grandes e homogêneas. As microdeformações nas partículas são causadas por imperfeições na superfície. Logo, este efeito é demonstrado em pequenas alterações no alargamento dos picos de difração, o qual é mais intenso quando o tamanho do domínio cristalino é bem menor, (CULLITY,1956).

Diversos métodos já foram desenvolvidos para determinar o tamanho e a microdeformação dos cristais. O método de Fourier de Warren e Averbach foi inicialmente desenvolvido para investigar distorções em metais com e sem a presença de pequenos cristais. Hipoteticamente, Warren e Averbach formularam que a deformação no perfil de linha da

reflexão obedecia a uma distribuição Gaussiana, e quando não há contribuição da microdeformação o perfil da curva da reflexão obedecia a uma função Lorentziana. Daí a sugestão dos programas usarem funções Lorentzianas e Gaussianas para o cálculo do tamanho e da microdeformação do cristalito. Atualmente a equação mais utilizada para calcular tamanho do domínio cristalino através da FWHM do pico de difração é a equação de Scherrer. Este deduziu uma forma simplificada para o cálculo do tamanho do domínio cristalino e iremos a seguir deduzir esta equação (CULLITY, 1956).

Na Figura 17, o feixe difratado é expresso através de picos que se destacam do background (ou linha de base), registrados num difratograma de intensidade versus o ângulo 2θ . O padrão difratométrico representa uma coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, largura, área integrada, posição angular e caudas que decaem gradualmente a medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg, $I(hkI)$. A identificação das fases cristalinas (através do método de pó) é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizadas pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*, antigo JCPDS-*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*) (KLUG, 1974).

Figura 17 – Pico de difração e sua largura a meia altura



Fonte: Cullity (1956)

Como se pode observar na figura, o valor β , em radianos, representa a largura a meia altura, e é a metade da diferença dos dois ângulos extremos (θ_1 e θ_2), no qual a intensidade é zero, logo:

$$\beta = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2. \quad (6)$$

Utilizando a equação de Bragg (equação (2)), nos ângulos da largura a meia altura identificados na Figura 17.

$$2t \operatorname{sen}\theta_1 = (m+1) \lambda \quad (7)$$

$$2t \operatorname{sen}\theta_2 = (m-1) \lambda \quad (8)$$

e subtraindo (7) de (8)

$$t(\operatorname{sen}\theta_1 - \operatorname{sen}\theta_2) = \lambda \quad (9)$$

Utilizando a relação trigonométrica,

$$\operatorname{sen}A - \operatorname{sen}B = 2\cos\frac{(A+B)}{2}\operatorname{sen}\frac{(A-B)}{2}$$

a equação (9) pode ser reescrita como

$$2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (10)$$

Como a diferença entre θ_1 e θ_2 , é muito próxima ao valor θ_β , podemos reescrever a soma como

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_\beta. \quad (11)$$

Além disso, o resultado da diferença $\theta_1 - \theta_2$ é muito pequeno, e podemos considerar a aproximação

$$\operatorname{sen}\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \cong \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \quad (12)$$

Assim, podemos reescrever a equação (10) da seguinte forma:

$$2t \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos\theta_\beta = \lambda \quad (13)$$

isolando t, que corresponde ao tamanho do domínio cristalino, chegamos a expressão obtida por Scherrer

$$t = \frac{\lambda}{\beta \cos\theta_\beta} \quad (14)$$

Scherrer fez um tratamento mais aprofundado, colocando um fator de escala com relação da forma (K) que multiplica o comprimento de onda (λ). Quando é uma esfera perfeita $K = 0,89 \sim 0,9$ e quando for cúbica $K = 0,94$.

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta_\beta} \quad (15)$$

onde, K é uma constante que está relacionada com a morfologia do cristal. Um exemplo é quando o ponto é esférico; nesse caso o valor de K será igual a um. Na derivação da equação de Scherrer original foi levado em consideração de que o perfil do pico de difração era uma Gaussiana e que os cristais tinham simetria cúbica, pequenos e de tamanho uniforme. No entanto, Stokes e Wilson desenvolveram um tratamento mais geral para o tamanho do

crystalito que é independente da distribuição da forma do crystalito e de sua simetria. Sua derivação leva a uma dimensão efetiva do crystalito t , que leva a uma equação igual àquela encontrada por Scherrer, e o valor de $K=0,89$. De um modo geral o valor de K pode variar entre 0,89 e 1,39, e quando consideramos este K igual a 1 (um), o erro no valor do tamanho é da ordem de $\%10\pm$ (AZÁROFF, 1958).

3.14.2 Método de Scherrer

O método de Scherrer é usado para analisar o alargamento de pico com cristalização e tensão da rede devido à deformações (YOGAMALAR, 2009). A equação de Scherrer é expressa na forma.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_D \cos\theta} \quad (16)$$

onde, K = constante de forma, β_D = FWHM, λ o comprimento de onda, e θ = posição do pico. A amplitude do pico de Bragg é uma combinação de efeitos dependentes do aparato instrumental e da amostra. Para desacoplar essas contribuições, é necessário coletar um padrão de difração de um material padrão, para determinar a contribuição instrumental. A ampliação corrigida por instrumento β_D (ROGERS, 2002).

$$\beta_D^2 = [(\beta^2)_{\text{mensurada}} - \beta_{\text{instrumental}}^2] \quad (17)$$

3.14.3 Método de Scherrer Modificado (método de Monshi – Scherrer)

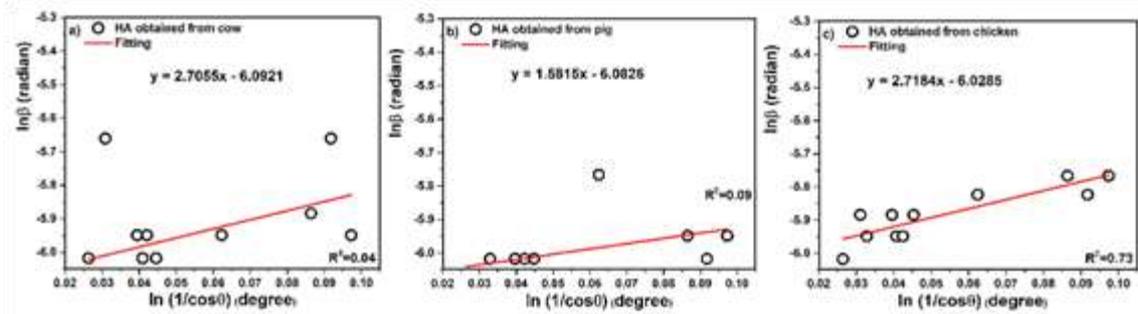
Monshi em 2012, aplicou algumas modificações na equação de Scherrer chegando a equação (Equação (18)). A equação de Scherrer revela sistematicamente valores elevados de tamanho nanocristalino conforme os valores de d (distância dos planos atômicos) diminuem, e os valores de 2θ aumentam, uma vez que $\beta \cdot \cos\theta$ não pode ser mantido constante. Além disso, a equação de Scherrer modificada pode fornecer a vantagem de diminuir os erros ou $\Sigma (\pm \Delta \ln\beta)^2$ para dar um valor mais confiável de L , de todos ou alguns picos (MONSHI, 2012).

$$\ln\beta = \ln\frac{K\lambda}{D} + \ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right) \quad (18)$$

Para que o gráfico linear de $\ln\beta$ (β em radianos) versus $\ln(1/\cos\theta)$ (grau) possa ser um gráfico linear para todos ou alguns dos picos escolhidos, o método estatístico dos mínimos quadrados é usado para diminuir as fontes de erros. Depois de estabelecer o gráfico linear mais adequado, o valor de $\ln(K\lambda/D)$ pode ser obtido a partir da interceptação com o eixo vertical. O e (interceptar) dá $K\lambda/D$, a partir do qual um único valor de L é obtido de todos os

picos disponíveis. Um exemplo de aplicação do método, $\ln \beta$ vs. $\ln (1/\cos\theta)$, é demonstrado nos gráficos da Figura 18, juntamente com os ajustes lineares obtidos a partir da regressão linear (MONSHI, 2012).

Figura 18 - Gráficos lineares da equação de Scherrer modificada (Monshi – Scherrer) e interceptos obtidos para diferentes hidroxiapatitas obtidas de (a)vaca, (b)porco e (c)ossos de galinha.



Fonte: Monshi (2012).

De acordo com a equação de Monshi-Scherrer, para encontrar o tamanho dos cristais, a Equação (6) é empregada (MONSHI, 2012). Após ajustar a Equação (18) de todos ou alguns picos selecionados, então:

$$\frac{K\lambda}{D} = e(\text{intercept}) \quad (19)$$

3.14.4 Método de Williamson-Hall

A análise de Williamson-Hall (W-H) é um método de análise de perfil da largura integral, em que o alargamento induzido pelo tamanho de cristalito e pela deformação são separados, considerando a largura do pico em função de 2θ (SURANARAYNA, 1998).

O alargamento induzido por deformação resultante de imperfeições e distorções de cristal está relacionado por $\varepsilon \approx B_s / \tan\theta$. O método W-H não segue uma dependência de $1/\cos\theta$ como na referência Scherrer, mas, em vez disso, varia de acordo com $\tan\theta$. As diferentes abordagens apresentadas a seguir pressupõem que o tamanho e o aumento de deformação são componentes aditivos da largura total de um pico de Bragg (BIRKHOLZ, 2006). As dependências distintas de ambos os efeitos serviram de base para a separação de tamanho e aumento de deformação na análise W-H. Adição da equação de Scherrer e dos seguintes resultados de $\varepsilon \approx B_s / \tan\theta$;

$$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_D \quad (20)$$

$$\beta_{hkl} = \left(\frac{K\lambda}{D\cos\theta} \right) + 4\varepsilon\tan\theta \quad (21)$$

Rescrevendo a equação 19

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \left(\frac{K\lambda}{D}\right) + 4\varepsilon \sin\theta \quad (22)$$

Por outro lado, existem outros parâmetros físicos relevantes que podem ser analisados, como tensão e densidade de energia, os quais tem por base o método de análise de W-H com diferentes modelos, tais como:

- modelo de deformação uniforme
- modelo de tensão de deformação uniforme
- modelo de densidade de energia de deformação uniforme.

A deformação quadrática média é determinada a partir do espaçamento interplanar e a deformação estimada a partir dos três modelos. Eles produzem diferentes valores de deformação, que podem ser devido à natureza anisotrópica do material. (MOTE, Y PURUSHOTHAN e BN DOLE , 2012).

Já no Modelo Uniforme de Deformação ao Stress, USDM, uma lei generalizada de Hooke refere-se à deformação, mantendo apenas a proporcionalidade linear entre o esforço e a tensão fornecidos por $\sigma - Y_\varepsilon$, onde a tensão σ do cristal e Y_ε é o módulo de elasticidade ou o módulo de Young. Contudo esta equação é uma mera aproximação válida para uma deformação muito pequena. Com um aumento adicional na tensão, as partículas se desviam dessa proporcionalidade linear. Aplicando a aproximação da lei de Hooke à equação (22) implica na equação (23) e gerando a linearização:

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \left(\frac{K\lambda}{D}\right) + \left(\frac{4\sigma \sin\theta}{Y_{hkl}}\right) \quad (23)$$

Se o cristal tiver uma forma hexagonal, como é o caso do ZnO, o módulo de Young é dado pela seguinte relação (ZHANG , 2006) .

$$Y_{hkl} = \frac{\left[h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + \left(\frac{al}{c}\right)^2\right]^2}{S_{11}\left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3}\right)^2 + S_{33} + \left(\frac{al}{c}\right)^4 + (2S_{13} + S_{44})\left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3}\right)\left(\frac{al}{c}\right)^2} \quad (24)$$

onde:

Y = módulo de elasticidade ou módulo de Young;

h,k,l = índices de miller;

a, c = constantes de rede;

S_{11} , S_{13} , S_{33} , S_{44} = conformidades elásticas do ZnO, com valores de 7.858×10^{-12} ; -2.206×10^{-12} ; 6.940×10^{-12} ; $23.57 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$.

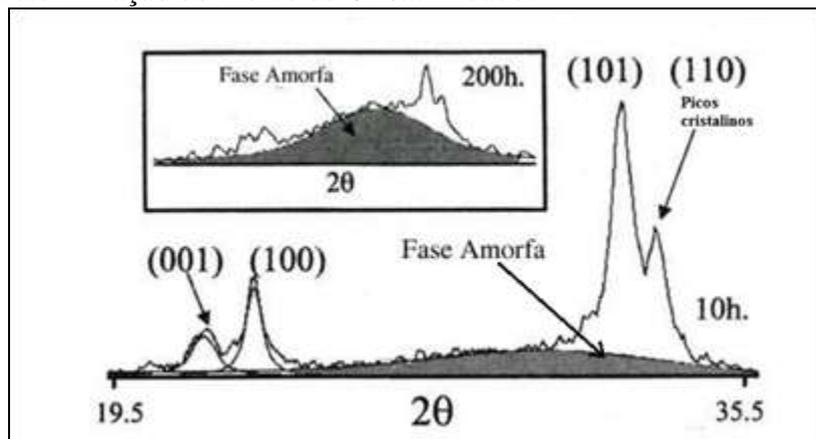
3.14.5 Grau de cristalinidade

O amido, como biopolímero, apresenta uma estrutura semi-cristalina, ou seja, apresenta frações cristalinas e amorfas na sua estrutura. Desse modo, o uso da DRX nesses materiais também pode ser aplicado para quantificar os percentuais de contribuição de cada uma dessas fases. Há diferentes modos de procedimentos para extração dessas informações. Em boa parte dos estudos, a avaliação é feita pelo denominado índice de cristalinidade (CrI), que é mais simples e fácil de aplicar. Ele é baseado em cálculos da razão das alturas dos picos de difração, dados pela equação;

$$CrI = \frac{I_o - I_{am}}{I_o} \quad (25)$$

onde, CrI é o índice de cristalinidade, I_o a altura do pico cristalino, e I_{am} é a altura do espalhamento amorfo (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO, 2002; CANEVAROLO, 2002), Figura 19.

Figura 19 – Determinação do Índice de Cristalinidade.



Fonte: Callister, (2002).

O índice de cristalinidade demonstra os resultados comparativos de uma fração cristalina de muitas amostras. Podendo assim comparar e perceber qual a amostra tem maior ou menor cristalinidade, contudo não demonstra o grau real de cristalinidade de cada fração cristalina do polímero (ZHANG, 2005 ; STRUSZCZYK H 1987).

Para determinar o grau real de cristalinidade de um material, é necessário analisar quantitativamente os difratogramas quanto as suas áreas. Esse procedimento requer uma série de condições iniciais, tanto no processo de medida quanto na análise, antes de calcularmos o grau de cristalinidade (IOELOVICH M, 2014). De forma reduzida, os seguintes procedimentos devem ser adotados:

- A amostra deve ser preparada de modo a evitar efeitos de textura;

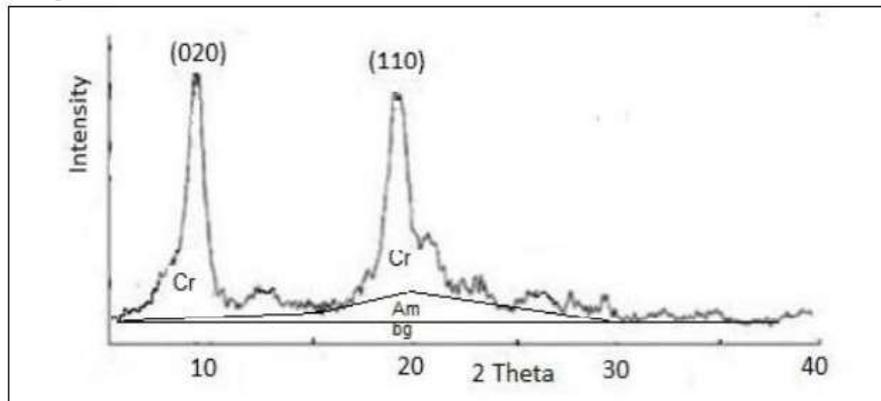
- O difratograma medido deve ser corrigido (subtração de *background*, espalhamento Compton, contribuições instrumentais, fator de Lorentz, polarização, etc);
- As áreas relacionadas aos domínios cristalinos e não cristalinos devem ser separadas do difratograma corrigido;
- Por fim, as intensidades integradas (áreas) das contribuições cristalina e amorfa devem ser usadas para calcular o grau de cristalinidade.

A Figura 19 apresenta um difratograma da celulose, onde podemos observar as contribuições do *background*, da fração amorfa e da fração cristalina. Após os procedimentos de correção, o grau de cristalinidade é calculado, com base nas áreas de cada uma das frações calculadas, pela equação

$$C_{rI} = \frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}} \times 100 \quad (26)$$

onde, A_{cr} é a área cristalina e A_{am} a área amorfa.

Figura 20 - Difratograma da celulose corrigido e com as contribuições devidas ao *background* (Bg), cristalina (Cr) e amorfa (Am).



Fonte: Ioelovich (2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção apresenta os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.

4.1. Materiais

As matérias primas usadas no desenvolvimento deste estudo são o amido de mandioca e o nitrato de zinco hexa hidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). A água utilizada no preparo de todas as soluções foi a ultrapura do tipo I obtida por osmose reversa. O amido de mandioca foi adquirido no comércio local, sendo este da marca Corsetti, já o nitrato de zinco é da marca Vetec.

A preparação de todas as soluções fez uso dos seguintes equipamentos:

- Sistema de purificação de água Milli-Q, com resistividade de $18,2M\Omega \cdot cm$.
- Balança analítica de quatro dígitos.
- Chapa de aquecimento (até $300^\circ C$) com agitação magnética.
- Beckers graduados de 60 e 100ml.
- Barras magnéticas (peixinhos) para agitação de 4x10mm e 5x15mm.

Para o desenvolvimento dos processos de gelatinização, retrogradação e degradação do amido, cristalização do nitrato e transição para o óxido, e impregnação dos sistemas porosos com tratamentos, foram usados:

- Estufa com controle de temperatura ($200^\circ C$) em atmosfera ambiente.
- Forno resistivo em atmosfera ambiente ($1100^\circ C$).
- Placas de Petri de
- Cadinhos cerâmicos.

O difratômetro para caracterização estrutural é da marca Rigaku modelo ULTIMA IV com geometria Bragg-Brentano e raio de 28,5cm (distância da fonte à amostra), radiação da linha $K\alpha$ do Cu com comprimento de onda de $1,5419\text{Å}$. As condições das medidas foram feitas com os parâmetros apresentados abaixo.

- Potência 40kV/20mA;

- Passo de $0,05^\circ$ e tempo de integração de 1s;
- Conjunto de fendas utilizadas em todas as medidas: Soller 5deg. , Div. $2/3\text{deg.}$, Div. HL 10mm, Sct. $2/3\text{deg.}$ e Rec. 0,3mm.

Os microscópios usados para caracterização morfológica, ótica e de superfície, foram da marca Olympus BX51 (magnificação de 20 a 100 vezes com câmara CCD) e Agilent Technologies 5500, respectivamente.

4.2. Métodos

Neste espaço será descrito as etapas e critérios/parâmetros adotados para proceder com a investigação das características do óxido de zinco numa matriz porosa de amido de mandioca. Para melhor organizar a pesquisa, os métodos aplicados a este estudo foram divididos em cinco etapas:

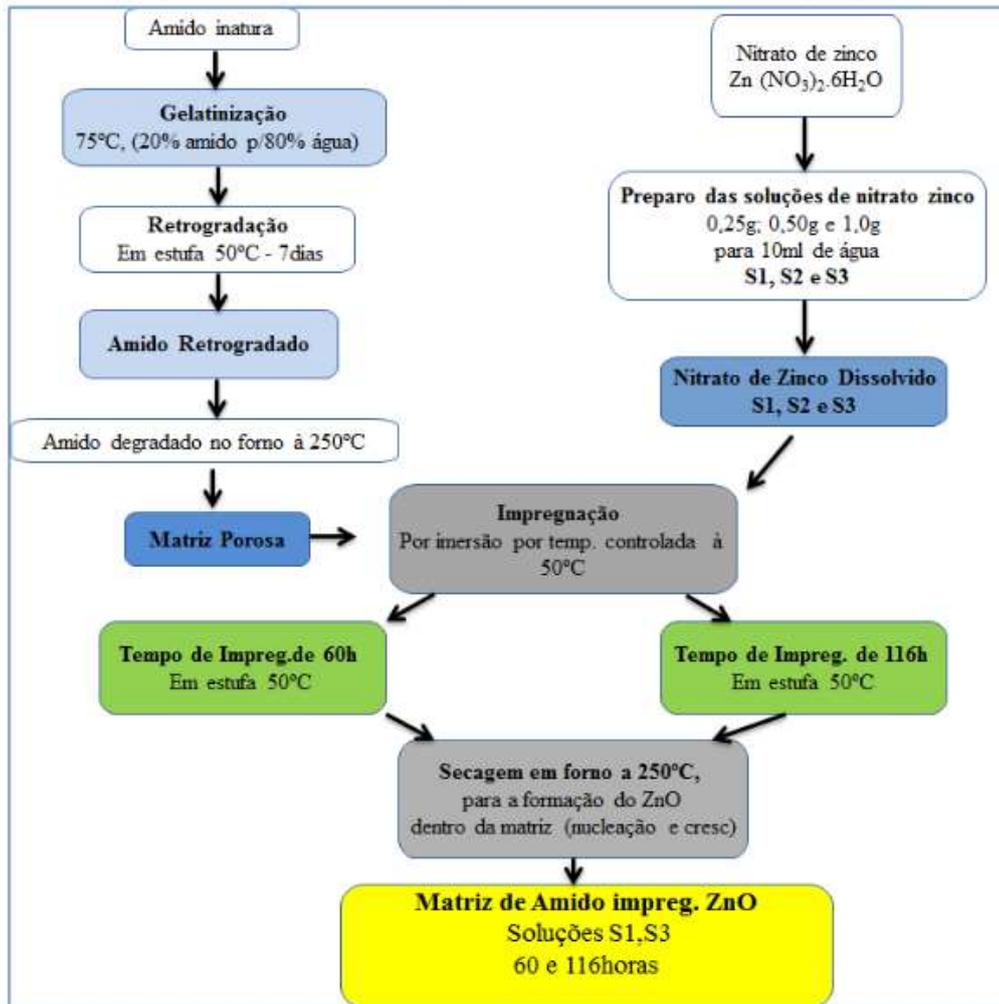
- 1- a primeira é a obtenção da gelatinização e retrogradação do amido de mandioca, até obter uma estrutura estável de um sólido homogêneo, e logo após degradado em forno à 250°C , obtendo a matriz porosa;
- 2- a segunda, é obter as curvas de saturação das concentrações em função do tempo e temperatura de transição do nitrato de zinco para o óxido de zinco nas diferentes soluções (S1,S2,S3);
- 3- a terceira, consiste na impregnação do nitrato de zinco na matriz do amido de mandioca degradada a 250°C , em 60 horas, antes do ponto saturação e 116 horas depois do ponto de saturação do nitrato de zinco, para as concentrações S1,S2 e S3;
- 4- a quarta, consiste elevar a temperatura de 105, 150,200 e 250°C e de 0 a 250°C , afim de estudar e acompanhar o nucleação, crescimento do nitrato de zinco até a passagem para o óxido de zinco, assim como as mudanças de sua estrutura cristalina;
- 5- e na última, tratar e analisar os dados obtidos da DRX, aplicando os métodos de Scherrer, Scherrer-Modificado e Willianson-Hall; caracterizar a morfologia da matriz porosa.

Foram executadas em todas as etapas do trabalho uma caracterização por DRX, ou seja, desde o amido *in natura*, como na formação das soluções do nitrato de zinco foram medidos e comparados com os padrões conhecidos na literatura até o produto final do óxido de zinco impregnado na matriz do biopolímero. As análises de DRX, assim como a

observação em microscópio ótico tiveram fundamental importância para análise da evolução dos objetos em estudo.

Na Figura 21, demonstra um fluxograma dos processos ou rota empregada na pesquisa.

Figura 21 – Fluxograma da rota adotada para o desenvolvimento da pesquisa



Fonte: Autores (2021).

4.2.1. Formação da matriz porosa

Primeiramente com o amido de mandioca *in natura* em pó foi levado para estufa a 50°C durante 24 horas antes iniciar o processo de gelatinização, eliminando a umidade que por ali esteja contida. Outro procedimento importante é a maceração em recipiente cerâmico após a secagem do amido, pois ajuda na destruição de grãos agregados pela umidade ou outros elementos, facilitando a dissolução em água. Com algum tempo de antecedência, em torno de uma hora antes da pesagem do amido, liga-se a balança de precisão, para que a mesma se alto-

ajuste, diminuindo assim erros de medida. Então pesou-se 0,20 g de amido e com um beker graduado mede-se 80ml de água retirada do Milli-Q, perfazendo um volume total 10ml. Logo após coloca-se a água contida no Becker em misturador com agitação, onde quando acionado em velocidade controlada, coloca-se o amido na água, misturando o amido na água até que nenhum grão visível ficasse sem se mistura completamente em água, garantindo assim a completa solubilização do amido em água e sua completa homogeneidade da solução. Logo após a solução é colocada na estufa a em temperatura de 75 °C para que se inicie a o processo de gelatinização, onde ficou por 2 dias. Com a solução em gel estando pronta, preenche-se o gel em uma forma preparada em acrílico para 180 amostras, onde cada amostra tem um diâmetro 3,5 mm e uma altura de 3 mm, tendo como base uma lamina de vidro e selada com papel filme. Então estas amostras foram colocadas em estufa a 50 °C, onde o processo de retrogradação levou 7 dias para eliminar toda água contida na solução. Foram feitas 180 amostras retrogradadas para que se tivesse material suficiente para a realização de testes e também de amostras definitivas. Em seguida degradou-se o amido retrogradado em uma temperatura de 250 °C, obtendo-se a matriz porosa. Tal processo pode-se ser demonstrado na Figura 06. Importante ressaltar que outras concentrações de amido e água foram testadas (30,40 e 50% de amido em relação quantidade de água), pois na literatura não havia informações que elucidassem quais proporções seriam mais adequadas. De modo a obter uma matriz porosa com uma estrutura sólida e estável, que se pudesse manipular, sem danificá-la na utilização de outras etapas posteriores (impregnação).

Figura 22 – Processo de obtenção da matriz porosa do amido



Fonte: Autores (2021).

4.2.2. Cristalização do $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e formação do ZnO

Já a preparação das soluções do nitrato de zinco foi um pouco mais simples, contudo foram preparadas três soluções com concentrações diferentes, as quais foram denominadas de S1, S2 e S3, onde corresponde 0,25g, 0,50g e 1g para 10ml de água respectivamente. Sendo assim para cada tipo de solução foram pesadas, misturadas (dissolvendo o sal em água) e colocadas em recipientes com tampas furadas com cinco furos de 3,5 mm de diâmetros, para facilitar a eliminação de água. Para cada concentração foram preparadas 3 amostras (em triplicata) e tempo de saturação de 60 e 116 horas, tendo como amostra testemunha um recipiente com água, afim de controlar o tempo de evaporação das amostras.

Foram necessários testes de saturação com o nitrato de zinco para as concentrações S1, S2 e S3 e assim construir o gráfico com as curvas de saturação dos mesmos com relação ao tempo, Figura 23. Para isto foram dissolvidos em água uma concentração do nitrato de zinco nas três concentrações mencionadas, com uma amostra de testemunha contendo apenas água em intervalos de 0 à 24, 48, 60, 116 horas. Onde percebeu-se após as medidas de DRX e observação por microscopia ótica, que os cristais iniciavam a crescer a partir de 60 horas e que 116 horas. E que ainda os cristais estavam supersaturados e que algumas soluções ainda não haviam eliminado por completo toda água da solução, principalmente a solução S3 e S2,

pois a S1 em 60 horas já haviam sido eliminado por completo, sendo visível seu cristais de nitrato de zinco. Porém para que não houvesse descontinuidades na curva de supersaturação repetimos em triplicata todas as soluções com amostra testemunha em intervalos de medições de 12 horas até completar 250 horas. Estes testes foram realizados em recipientes com nitratos de zinco, fechados com 5 furos de 3,5mm de diâmetro, e levados a uma estufa com temperatura controlada de 50°C e medidos seu peso em balança de precisão, conforme dados apresentados na Tabela 04.

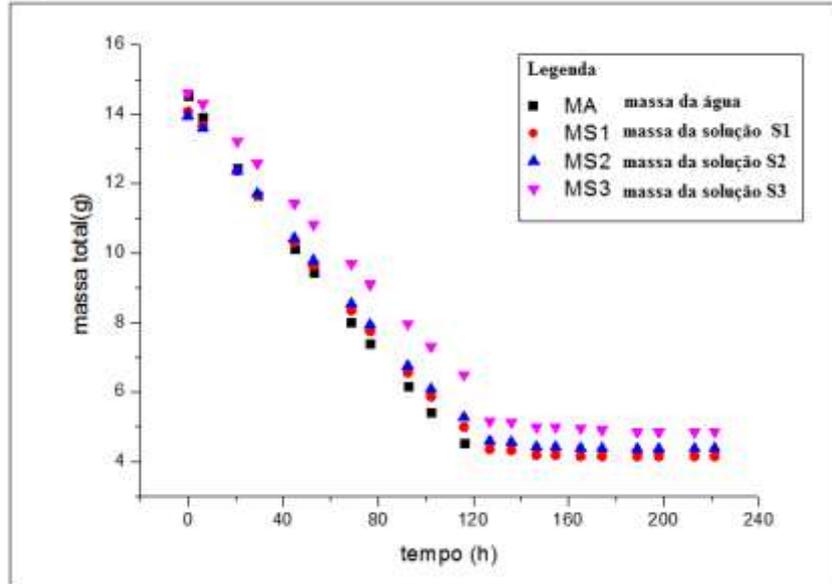
Tabela 4 – Dados de evaporação em função das soluções S1, S2 e S3

S1						S2					
tempo [x]	Tempo[y]	Delta T	média massa [y]	Delta M [Y]	Delta M / Delta T	tempo [x]	Tempo[y]	Delta T [Y]	média massa [y]	Delta M	Delta M / Delta T
0	0	0	14,08783	14,08783	0	0	0	0	13,9577	13,9577	0
6,28	6,28	6,28	13,87903	0,4088	0,065095541	6,28	6,28	6,28	13,59987	0,35783	0,056979299
20,73	14,45	8,17	12,37653	1,3025	0,159424725	20,73	14,45	8,17	12,39247	1,2074	0,147784578
29,15	8,42	6,03	11,67287	0,70366	0,116683201	29,15	8,42	6,03	11,72127	0,6712	0,111310118
44,75	15,6	7,18	10,31267	1,3602	0,189443897	44,75	15,6	7,18	10,44533	1,27594	0,177707521
52,77	8,02	7,58	9,6427	0,66997	0,088386544	52,77	8,02	7,58	9,79833	0,647	0,085356201
68,74	15,97	7,95	8,35613	1,28657	0,161832704	68,74	15,97	7,95	8,55157	1,24676	0,156825157
76,57	7,83	8,14	7,75677	0,59936	0,07361145	76,57	7,83	8,14	7,939	0,61237	0,0752543
92,5	15,93	8,1	6,56257	1,1942	0,147432099	92,5	15,93	8,1	6,75923	1,17977	0,145650617
102,22	9,72	6,21	5,87457	0,688	0,11078905	102,22	9,72	6,21	6,0917	0,66753	0,107492754
116,05	13,83	4,11	4,99657	0,878	0,213625304	116,05	13,83	4,11	5,2779	0,6118	0,198004866
165,17	49,12	35,29	4,154	0,84257	0,021875602	165,17	49,12	35,29	4,3862	0,8917	0,025267781
174,09	8,92	40,2	4,1518	0,0022	5,47264E-05	174,09	8,92	40,2	4,37753	0,00867	0,000215672
188,92	14,83	5,91	4,14807	0,00373	0,000631134	188,92	14,83	5,91	4,36723	0,0103	0,001742809
197,99	9,07	5,76	4,14933	0,00126	0,00021875	197,99	9,07	5,76	4,371	0,00377	0,000654514
213,04	15,05	5,98	4,1517	0,00237	0,000396321	213,04	15,05	5,98	4,3755	0,0045	0,000752508
221,49	8,45	6,6	4,15507	0,00337	0,000510606	221,49	8,45	6,6	4,3845	0,009	0,001263636

S3					
tempo [x]	Tempo[y]	Delta T [Y]	média massa [y]	Delta M	Delta M / Delta T
0	0	0	14,62543	14,62543	0
6,28	6,28	6,28	14,30973	0,3157	0,050270701
20,73	14,45	8,17	13,23213	1,0776	0,131897185
29,15	8,42	6,03	12,59793	0,6342	0,105174129
44,75	15,6	7,18	11,4336	1,16433	0,162162953
52,77	8,02	7,58	10,833	0,6006	0,079234828
68,74	15,97	7,95	9,70413	1,12887	0,141996226
76,57	7,83	8,14	9,10533	0,5988	0,073562654
92,5	15,93	8,1	7,97207	1,13326	0,139908642
102,22	9,72	6,21	7,30873	0,66334	0,106818035
116,05	13,83	4,11	6,50683	0,8019	0,195109489
165,17	49,12	35,29	4,9625	1,54433	0,043761122
174,09	8,92	40,2	4,9082	0,0543	0,001350746
188,92	14,83	5,91	4,8598	0,0484	0,008189509
197,99	9,07	5,76	4,8523	0,0075	0,001302083
213,04	15,05	5,98	4,85373	0,00143	0,00023913
221,49	8,45	6,6	4,8651	0,01137	0,001722727

Fonte: Autores (2021).

Figura 23 – Gráfico de evaporação das soluções S1, S2 e S3, da massa em função do tempo de saturação.



Fonte: Autores (2021).

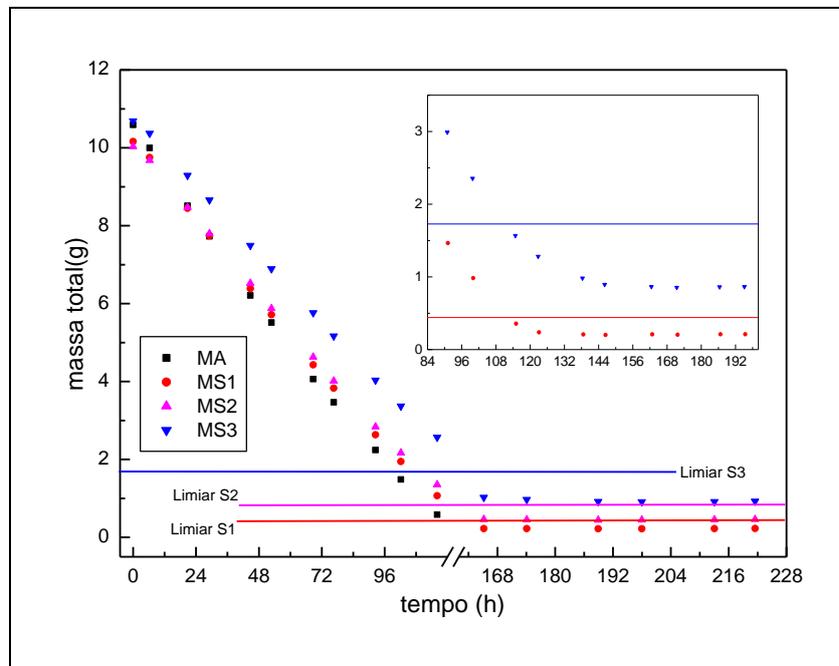
4.2.3. Soluções de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, cristalização, formação de fases intermediárias e do ZnO

Para proporcionarmos a formação do ZnO na matriz porosa, partindo do sal precursor ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), foi necessário conhecer e estabelecer alguns parâmetros em função do grau de supersaturação das soluções. Desse modo, a primeira atividade foi estabelecer quais seriam os tempos necessários para processarmos a impregnação, via úmida, da solução do sal na matriz, conhecendo-se a solubilidade do mesmo. Assim, com esse procedimento, foi possível identificar os momentos em que ocorreria a supersaturação das soluções, levando ao início do processo de nucleação dos cristais. Por outro lado, em condições normais, a transformação de um sal precursor de Zn em ZnO está bem relatada na literatura, e serviu de base, especialmente quanto as temperaturas a que o sistema deveria ser submetido, para orientarmos a pesquisa (KOZAK, 2003; RAMESH, 2015; MOEZZI, 2012; SHINAGAWA, 2018).

Na Figura 24 podemos observar o comportamento da variação de massa da água e das soluções de nitrato de zinco, em três concentrações distintas (S1, S2 e S3), em função do tempo. Os valores expressos no gráfico correspondem a uma média de três amostras para cada concentração e também da água, com todos recipientes iguais e mantidos em estufa a 50 °C com aproximadamente o mesmo volume de soluções em cada um deles. Como esperado, o processo de interações moleculares soluto/solvente governa a taxa de evaporação do solvente,

sendo menor à medida que aumenta a concentração do soluto. Além disso, também se pode identificar o momento em que a região de supersaturação é alcançada, pelo balanço de massa total água/sal e sabendo-se que a solubilidade do nitrato de Zn é de 1,377 g/mL. Desse modo, quando a massa total de 0,43 g para MS1, 0,86 g para MS2 e 1,73 g para MS3 são alcançadas, já estamos na região de supersaturação, como identificado pelas linhas horizontais no gráfico. Por fim, tendo como base essas informações, podemos escolher tempos de impregnação da matriz porosa sabendo-se se as condições de supersaturação já foram alcançadas, ou não, para cada concentração.

Figura 24 – Variações das massas de água (MA) e das soluções de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ com diferentes concentrações (MS1, MS2 e MS3) em função do tempo. Encarte: região de aproximação da evaporação completa para duas concentrações (MS1 e MS3). As linhas horizontais identificam os valores de massa total limiar para cada uma das soluções de nitrato.



Fonte: Autores (2021).

As informações obtidas pelo experimento descrito acima, e sintetizadas na Figura 26, levaram a escolha de dois pontos, ou seja, tempos, para realização dos processos de

impregnação. Um tempo, antes de se alcançar os limiares de supersaturação, que foi de 60 h, e outro tempo após essa região ser alcançada, que foi de 116 h. Nesse último caso, a escolha do tempo justifica-se ao observarmos o encarte na Figura 26, que mostra uma ampliação da região quando as soluções S1 e S3 se aproximam da supersaturação. Evidenciando que tal condição com o referido tempo já foi alcançada nas duas concentrações.

4.2.4. Impregnação na matriz porosa

Após estabelecer os processos de preparação das matrizes porosas e do nitrato de zinco em seus devidos tempos de saturação, foi realizado o processo de impregnação por imersão do nitrato de zinco à matriz porosa de amido de mandioca degradada.

Primeiro foram preparadas as soluções com concentrações de nitrato de zinco (S1,S2,S3), armazenadas em três recipientes com tampa, e logo após as matrizes porosas foram mergulhadas nas soluções e levadas a estuda a 50°C, ficando por 60 horas (antes do ponto de saturação). As quais posteriormente foram submetidas a uma temperatura de 250°C, para que o nitrato de zinco se transformasse em óxido de zinco. Quando o nitrato de zinco é submetido a temperaturas dessa ordem, sua degradação térmica leva a eliminação de compostos com nitrogênio (NO_3), oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2O) de sua estrutura, resultando na formação do ZnO. Este mesmo processo também foi repetido para as soluções de nitrato de zinco com tempo de impregnação de 116 horas.

Para todos os passos aqui descritos foram realizadas a caracterização de difração de raios X e observação de microscópio óptico, com a finalidade de relacionar com os padrões conhecidos da literatura. Esse acompanhamento teve o objetivo também de registrar a evolução das características novas que no estudo se apresentavam, como por exemplo, a evolução cristalina e morfológica das amostras quando submetidas a grau de saturação diferenciada e de temperatura.

Deve-se ressaltar que inicialmente foram feitos testes com o colágeno, contudo o mesmo não apresentou boas características para a formação de uma matriz estável que se pudesse trabalhar, pois se mostrou frágil (quebradiça) após o processo de degradação.

Importante também mencionar que para obter o amido gelatinizado e retrogradado foram necessários alguns testes de concentração de água e o amido, pois na literatura encontrada, o amido era um dos compostos dentro de outros elementos. Então foram realizados testes com 20, 30,40 e 50 % amido para 10ml de água, onde o objetivo era de obter uma solução em que o amido se dissolvesse por completo, e retrogradasse (eliminasse H_2O),

como mínimo de bolhas e com estrutura uma estrutura estável e homogênea. O recipiente onde o amido gelatinizado foi retrogradado encontrava-se tampado, e as tampas com 5 furos de 3,5 mm, afim de garantir uma taxa de evaporação muito lenta.

O melhor resultado foi encontrado na solução de 20% amido para 80% de água, onde a gelatinização se deu a temperatura de 75°C. A retrogradação com temperatura controlada de 50°C em estufa, mantendo uma taxa de evaporação lenta, a qual levou sete dias para completar todo processo. Contudo em testes anteriores o amido gelatinizado foi retrogradado em processo de elevação de temperatura de 75 a 150°C em duas horas. Desse modo, a estrutura do amido retrogradado de forma muito rápida se demonstrou indesejada, tendo em vista que a água contida na solução foi eliminada de forma brusca, deformando o material (geometria irregular).

Também foram feitos testes de impregnação das matrizes porosas imersas em solução de nitrato de zinco, onde a concentração S1, foi eleita como “concentração teste”, por ter menor concentração de nitrato. As amostras foram submetidas a tempos de impregnação de 24, 48, 60 e 116 horas, e logo após levadas a estufa à 50°C por 24 horas, a fim de eliminar a água. Estas amostras foram medidas e analisadas, utilizando a DRX e observadas em microscópio ótico.

Todavia pode-se observar que todos os testes e procedimentos adotados, seguem o mesmo padrão, seja na pesagem, mistura de soluções, temperatura de armazenagem de amostras, assim como o uso dos mesmos equipamentos para todos os processos descritos, a fim de evitar e minimizar erros de medida e padronização de amostras sob as mesmas condições.

4.2.5. Procedimentos para Análise das Medidas de DRX

Uma vez realizadas as medidas das amostras no difratometro de raios X, o próximo passo foi fazer a análise dos perfis de linha e aplicação dos métodos de Scherrer, Scherrer-Modificado e Williamson-Hall. Porém antes de aplicar os métodos e fazer a análise dos perfis, devemos proceder com as correções dos difratogramas. Correções estas que consistem em eliminar ou diminuir interferências do equipamento. Estas correções são:

- realizar a correção de Lorentz-Polarização e Absorção (LPA);
- suavização ou remoção do ruído (*smoothing*);
- subtração do *background*;
- eliminação do $K\alpha_2$.

No entanto, antes mesmo de fazer as correções, aplicamos os métodos com os dados sem correções (referidos como dados crus), ou seja, sem qualquer tratamento, para verificar e comparar quantitativamente como estas correções interferem na análise dos métodos aplicados. Para melhor ilustrar como foram conduzidos os trabalhos destas correções e posteriormente a aplicação dos métodos de análise de perfis de linha, foi montado um fluxograma.

Figura 25 – Fluxograma de procedimentos de tratamento das amostras medidas no DRX.



Fonte: Autores (2021).

4.2.6. Caracterização Morfológica

As imagens da caracterização com o microscópio ótico, apresentado na Figura 26a, apresentam as barras de dimensão obtidas por medidas de uma grade de microscopia eletrônica de varredura que foi usada na calibração para cada uma das ampliações (Figura 26b).

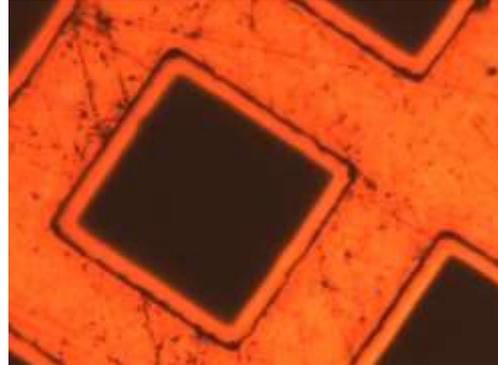
A caracterização da morfologia da superfície das amostras foi realizada por Microscopia de Força Atômica (AFM) (Figura 27a). As imagens foram obtidas em temperatura ambiente, usando modo contato com sonda PPP-CONT (*Nanosensors*, constante de força 0,2 N/m, frequência de ressonância 13 kHz). As imagens foram capturadas usando o programa PicoView 1.14.4 (Molecular Imaging Corporation) e analisadas usando o programa Gwyddion 2.55. Na Figura 27b apresenta-se a imagem da grade usada na calibração das imagens de microscopia ótica.

Figura 26 – Microscópio óptico com câmara de CCD acoplada (a) e imagem da grade para magnificação de 50x(b).

a)



b)



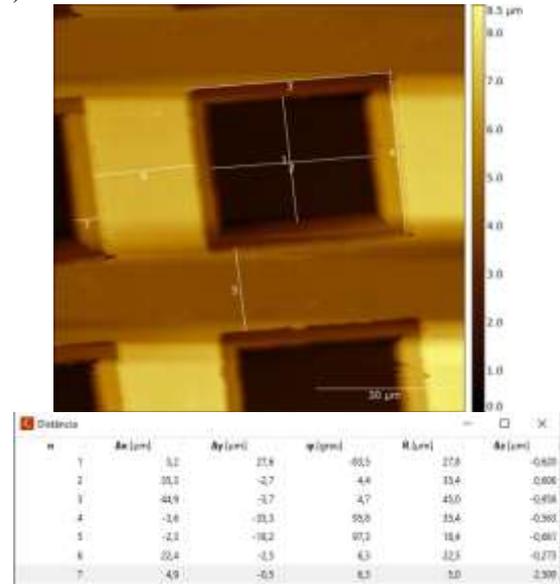
Fonte: Autores (2021).

Figura 27 – Microscópio de Força Atômica (a) e imagem da grade para calibração das barras nas imagens da microscopia ótica (b).

a)



b)



Fonte: Autores (2021).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação dos resultados e discussões estão divididas em três seções que correspondem a ordem cronológica de desenvolvimento da pesquisa. Iniciamos com a caracterização do amido e do material resultante das diferentes etapas de formação da matriz porosa, seguindo com os processos para formação do ZnO à partir de uma solução precursora. Finalizamos com os resultados da impregnação da matriz porosa e formação do ZnO, comparando os resultados dos diferentes métodos de análise de perfil de linha dos difratogramas.

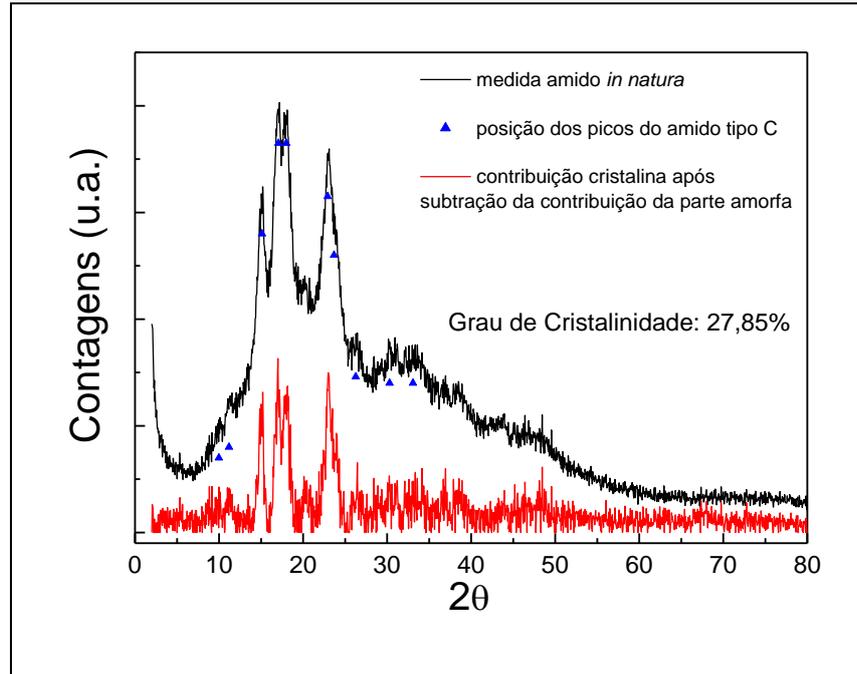
5.1 Amido e formação da matriz porosa

O amido, sendo um biopolímero, caracteriza-se estruturalmente como um material semicristalino, ou seja, contem domínios cristalinos e amorfos em sua estrutura (PEREZ, 2010; WANG, 2015). Tal comportamento deve-se aos seus principais componentes, a amilose

com sua estrutura de cadeias lineares e a amilopectina com estrutura ramificada, que originam os domínios amorfos e cristalinos, respectivamente. Esse comportamento pode ser observado no difratograma apresentado na Figura 26, que corresponde ao amido *in natura* que foi usado na pesquisa. Nele podemos observar uma região larga entre 10 e 55°, correspondente aos domínios amorfos no material, que é sobreposta por picos bem definidos correspondentes aos domínios cristalinos. A identificação da posição dos picos cristalinos correspondentes ao amido do Tipo C também são mostradas na figura, em consonância com o relatado da literatura (CEREDA, 2002) e esperado para o amido usado. O resultado da separação da contribuição cristalina, após as correções e subtração da contribuição amorfa (IOELOVICH, 2014), também é apresentado no gráfico. A relação entre as áreas desses difratogramas é usada para definirmos o grau de cristalinidade do amido (segundo Equação 25), cujo valor é apresentado na figura 28.

Na Figura 29 pode-se observar os aspectos da forma dos materiais, desde o material de partida, o amido *in natura*, até o processamento final de degradação para formação da matriz porosa. Ao compararmos o material após o processo completo de retrogradação (Fig. 29b) com a matriz porosa formada após a degradação (Fig. 29c), são nítidas as mudanças de forma, cores e dimensões.

Figura 28 - DRX do amido de mandioca *in natura*, com identificação dos picos característicos do amido do tipo C, e contribuição da parte cristalina após correções e subtração da contribuição da parte amorfa. O Grau de Cristalinidade foi calculado usando a equação 25.



Fonte: Autores (2021).

Figura 29 – Aspectos físicos do amido *in natura*, retrogradado e degradado.

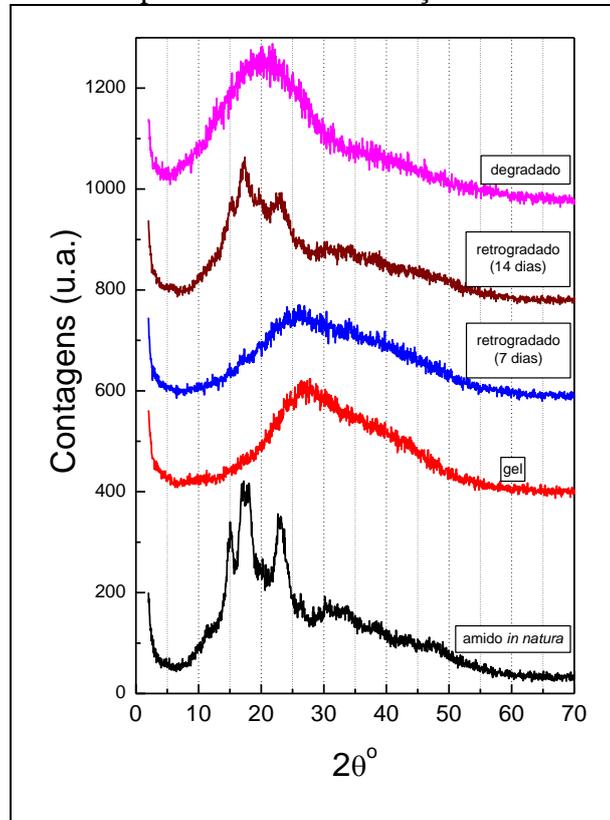


Fonte: Autores (2021).

Conforme apresentado na Figura 29, quando retrogradado, o material se apresenta na forma de um pequeno cilindro (*pellet*) e após a degradação, na forma esférica. Esse comportamento deve-se ao fato de que a degradação térmica promove a quebra na estrutura do material, liberando compostos voláteis que formam bolhas no material, que dão origem aos poros, elevando as dimensões em comparação ao retrogradado.

Na Figura 30 são apresentados os resultados da DRX do amido *in natura* e de todos os materiais resultantes de cada uma das etapas do processamento ao qual o amido foi submetido (gelatinização, retrogradação e degradação). Nestes difratogramas podemos observar claramente as diferenças quanto as contribuições dos domínios amorfos e cristalinos após o processamento do material nas diferentes condições de temperatura, tempo e ambiente.

Figura 30 – DRX do amido *in natura* e dos materiais formados após todas as etapas e períodos de processamento (gelatinização, retrogradação e degradação). Os difratogramas foram deslocados verticalmente para melhor visualização.



Fonte: Autores (2021).

Após a primeira etapa do processo (gelatinização: 80 °C/2 h), a pasta formada é acondicionada no porta amostra para execução da medida. O difratograma, identificado na figura 30, no processo de gelatinização, mostra que a estrutura do material foi completamente alterada em comparação ao amido *in natura*, resultando apenas em domínios amorfos. Ao final da medida, o porta amostra foi acondicionado nas mesmas condições que o restante do material, para realização das medidas de forma a acompanharmos o processo de retrogradação (50 °C em recipiente fechado). Desse modo, podemos observar que, transcorridos sete dias, ocorreram poucas alterações estruturais na amostra, apresentando apenas contribuição amorfa no seu difratograma. A evolução temporal por mais sete dias mostrou que uma fração do material recuperou parte do ordenamento estrutural, com o difratograma apresentando novamente contribuição cristalina em seu perfil, com grau de cristalinidade de 10,20%. Em comparação ao amido *in natura*, o grau de cristalinidade recuperado após a retrogradação por quatorze dias não é o mesmo, em conformidade com o relatado na literatura (MORRIS, 1990; PÉREZ, 2010; MATIGNON, 2017). Após o último processo (degradação: 250°C/2h), a

estrutura é completamente alterada, apresentando apenas contribuição de domínios amorfos no material. Os resultados apresentados acima, quanto a evolução estrutural durante as etapas de processamento e a conformação final do material poroso, apontaram que a recuperação de domínios cristalinos após uma retrogradação de quatorze dias, foram as mais adequadas para formação do material após a degradação. Nos estudos preliminares em que a etapa de degradação foi feita em tempos inferiores aos apresentados acima, ainda sem a presença de domínios cristalinos no material retrogradado, os materiais resultantes apresentaram poros da ordem de vários milímetros e também não apresentaram estabilidade mecânica. Esse comportamento está associado ao fato de que a perda de água e o consequente rearranjo molecular na estrutura do amido, durante o processo de retrogradação, devem seguir uma taxa específica, de modo que ocorra a recristalização e também não haja água em excesso. Desse modo, na execução da última etapa de processamento, evita-se a formação de bolhas com o vapor d'água durante a degradação. Cabe destacar como exemplo, para corroborar com a afirmação anterior, um procedimento executado na fase inicial da pesquisa. Nesse procedimento, em que após a etapa de gelatinização se reduziu o tempo de retrogradação a poucas horas e em temperatura mais elevada (105 °C em recipiente fechado), o material não manteve estrutura física para execução da etapa de degradação.

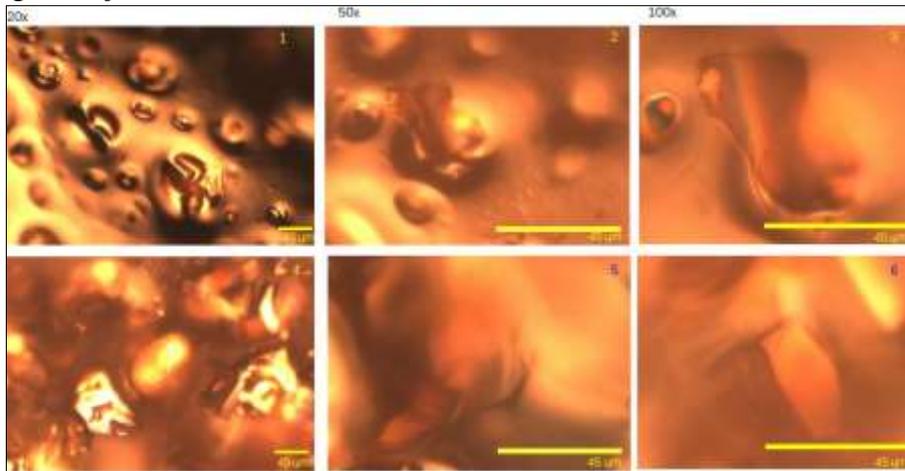
A Figura 31 apresenta de forma esquemática a preparação das amostras para caracterização morfológica, com a posição do corte e a identificação das áreas externa (1, 2 e 3) e interna (4, 5 e 6) em relação às imagens obtidas. As Figuras 32 e 33 (imagens de microscopia ótica) e Figura 33 (microscopia de força atômica) apresentam os resultados morfológicos da matriz porosa. Tal procedimento foi realizado em duas amostras, uma com e outra sem impregnação. Para isso executado um corte na matriz, onde uma face ficou virada para baixo obtendo-se uma imagem da face externa (1,2,3) e outra para cima tendo assim imagem do interior da matriz (4,5,6), conforme figura 31.

Figura 31 – Corte de matriz para obtenção das imagens de microscopia ótica e de força atômica.



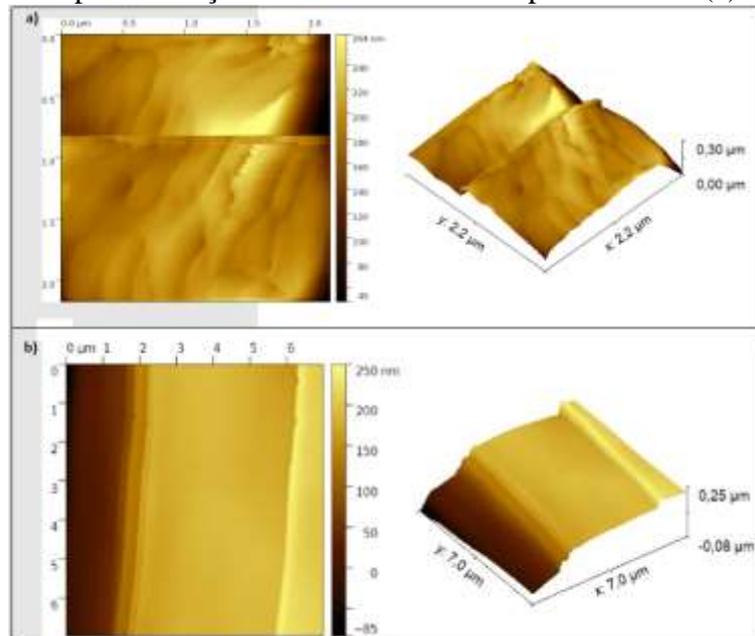
Fonte: Autores (2021).

Figura 32 – Microscopia Ótica da matriz porosa na parte externa (1, 2 e 3) e interna (4, 5 e 6), com magnificação de 20,50, 100 vezes.



Fonte: Autores (2021).

Figura 33– Microscopia de Força Atômica da matriz na parte externa (a) e interna (b).



Fonte: Autores (2021).

Analisando as imagens externas (Figura 32: 1, 2 e 3) é possível perceber uma superfície totalmente irregular, com formação de poros, que foram formados no processo de

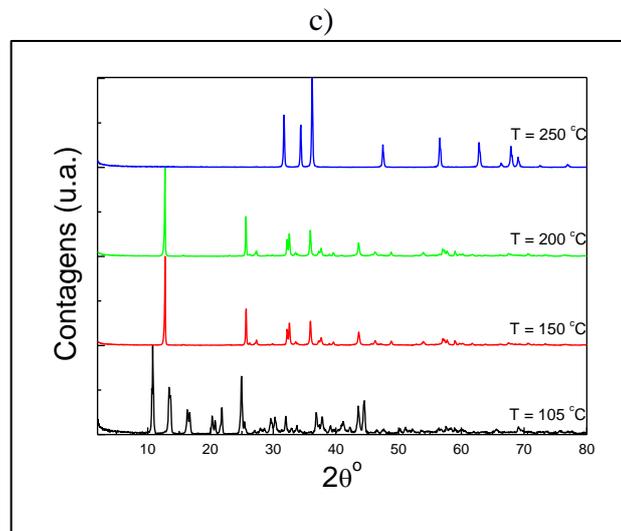
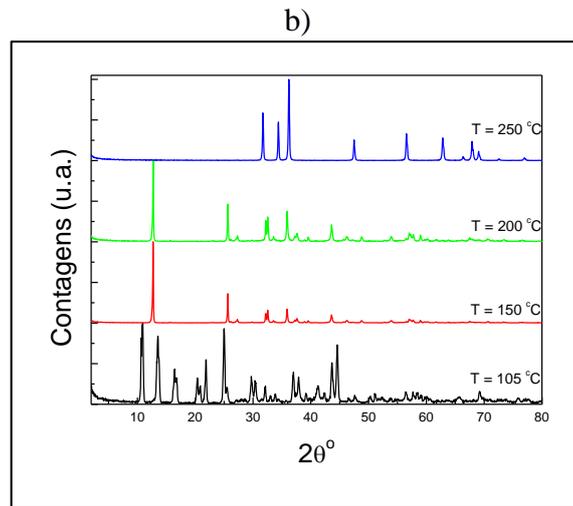
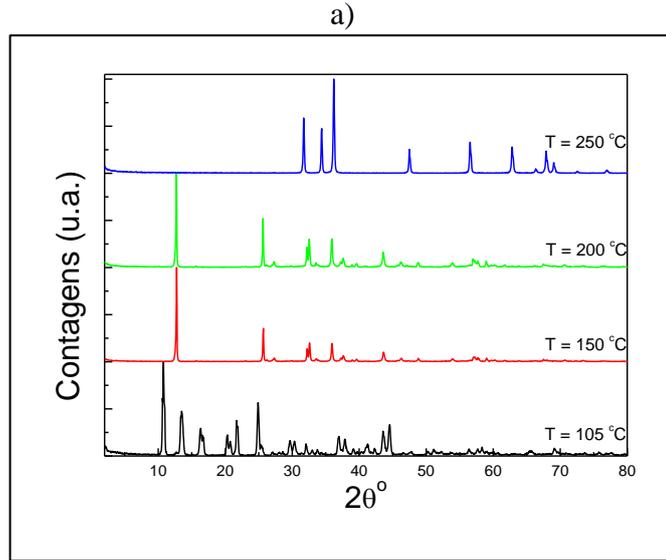
degradação, devido a formação de bolhas que estouraram e outras não, formando poros abertos e fechados. Observa-se que as dimensões das bolhas formadas nessas superfícies apresentam uma distribuição de tamanhos, da ordem de 20 a $60\mu\text{m}$. As imagens na parte interna (Figura 32: 4, 5 e 6) também apresentam as mesmas características. Já na microscopia de força atômica (Figura 33) as características na parte interna e externa são as mesmas, percebemos nas áreas analisadas patamares com superfícies bem irregulares com larguras entre 2 e $4\mu\text{m}$, sem rugosidades e também degraus e saliências com alturas da ordem de até $0,25\mu\text{m}$.

5.2 Formação do ZnO e de fases intermediárias pela decomposição térmica do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Após a finalização dos experimentos para descobrir as zonas de supersaturação das soluções, todo material resultante da formação dos cristais pela supersaturação das soluções foi usado em uma nova etapa, a de formação do ZnO. Para identificarmos as fases intermediárias, que usualmente são encontradas antes da formação do ZnO, como relatadas na literatura (KOZAK, 2003; RAMESH, 2015; MOEZZI, 2012; BISWICK, 2007), procedemos com uma série de tratamentos térmicos. As temperaturas escolhidas correspondem as relatadas na literatura quanto a transições de fase (KOZAK, 2003; BISWICK, 2007). Ao término de cada tratamento as amostras foram analisadas e posteriormente submetidas a um novo tratamento em temperatura mais elevada, tal procedimento será identificado doravante por tratamento por etapas. A Figura 34 apresenta os resultados da DRX para cada um dos materiais obtidos das soluções em função das temperaturas dos tratamentos térmicos por 2h. Ao observar os resultados verifica-se que, independente da concentração da solução, a evolução estrutural dos cristais formados é a mesma. Para primeira temperatura de tratamento, em 105°C , com o objetivo de eliminar a água residual, a fase $\text{Zn}(\text{OH})\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}$ é observada, seguida pela formação da fase $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ em 150°C , que não altera-se no tratamento posterior de 200°C . A transformação para fase hexagonal, característica do ZnO, ocorre no tratamento de 250°C , após a eliminação da molécula de NO_3 da estrutura, em conformidade com a literatura (KOZAK, 2003; MOEZZI, 2012; BISWICK, 2007).

Figura 34 - DRX dos cristais formados à partir das soluções a) S1, b) S2 e c) S3, para

tratamentos térmicos de 2h em diferentes temperaturas. As temperaturas dos tratamentos estão identificadas nos gráficos.



Fonte: Autores (2021).

As figuras abaixo (Figura 35 e 36) apresentam os resultados dos métodos de Análise de Perfil de Linha (APL) dos difratogramas do ZnO formados pelo tratamento térmico de 250°C/2h, por etapas, dos cristais das soluções S1 (Figura 34.a) e S3 (Figura 34.c), após as devidas correções. Para cada uma das APL são apresentados os parâmetros dos ajustes lineares aos pontos. Os resultados da APL da solução S2 não são apresentados devido a sua grande proximidade com S1. A Tabela 05 apresenta os resultados dos tamanhos de domínios cristalinos (D) e da deformação (ϵ) obtidos da APL usando os diferentes métodos. Os resultados mostram que os cristais formados à partir de S1 apresentam um tamanho de domínio cristalino menor do que S3, e uma microdeformação maior. Tais resultados serão usados como referências para analisarmos, comparativamente, o ZnO formado após os processos de impregnações com soluções S1 e S3. Desse modo, pode-se avaliar os possíveis efeitos da matriz no material final (ZnO) formado. Por último, é importante destacar que a análise comparativa dos resultados da APL deve ser feita sobre as tendências apresentadas pelas séries de amostras preparadas nas diferentes condições, e não sobre os valores quantitativos (SCARDI, 2004).

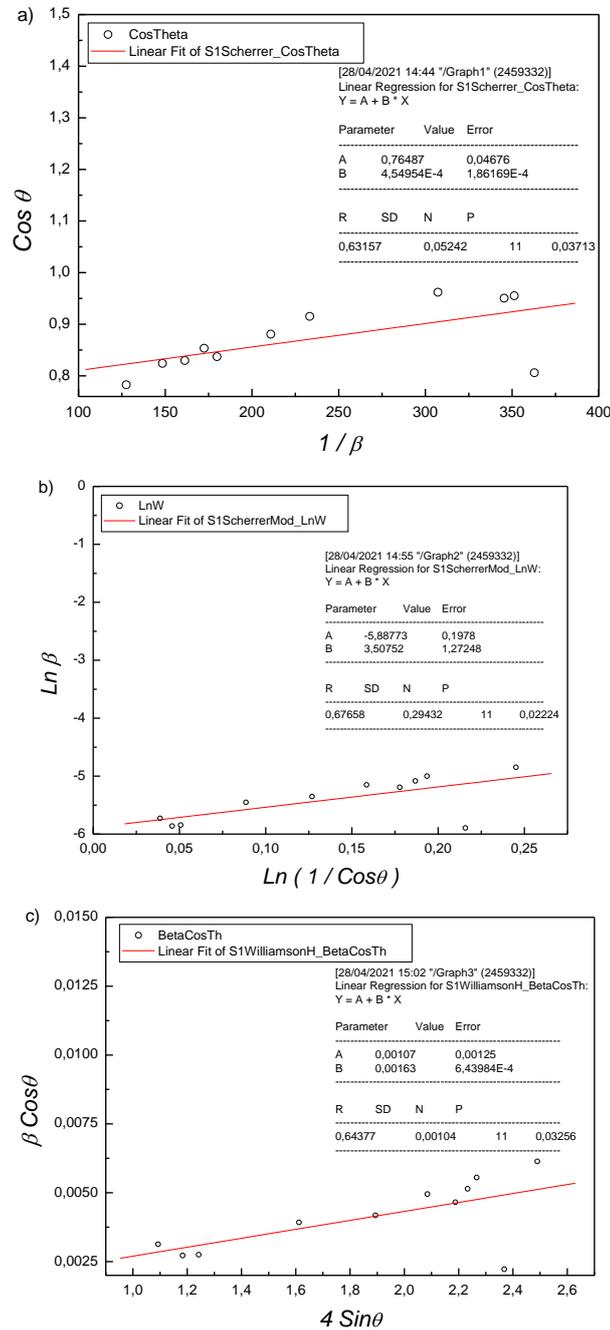
Tabela 5 – Valores obtidos pelos métodos de APL do ZnO obtido da impregnação em de S1 e S3 e posteriormente tratados termicamente em 250°C/2h por etapas. Os erros calculados também são apresentados para cada um dos parâmetros.

	Scherrer Médio	Scherrer Normal	Scherrer Modificado	Williamson-Hall
S1	$D = (362,38 \pm 33,28) \text{ \AA}$	$D = (3182,76 \pm 1302,53) \text{ \AA}$	$D = (523,37 \pm 103,96) \text{ \AA}$	$D = (1353,41 \pm 1581,09) \text{ \AA}$ $\epsilon = 1,63 \times 10^{-3} \pm 6,44 \times 10^{-4}$
S3	$D = (681,43 \pm 32,15) \text{ \AA}$	$D = (7503,39 \pm 3322,70) \text{ \AA}$	$D = (1064,53 \pm 88,38) \text{ \AA}$	$D = (1316,50 \pm 459,58) \text{ \AA}$ $\epsilon = 3,44 \times 10^{-4} \pm 1,98 \times 10^{-4}$

Fonte: Autores (2021).

Figura 35 – Gráficos dos métodos de análise de perfil de linha, após correções dos dados,

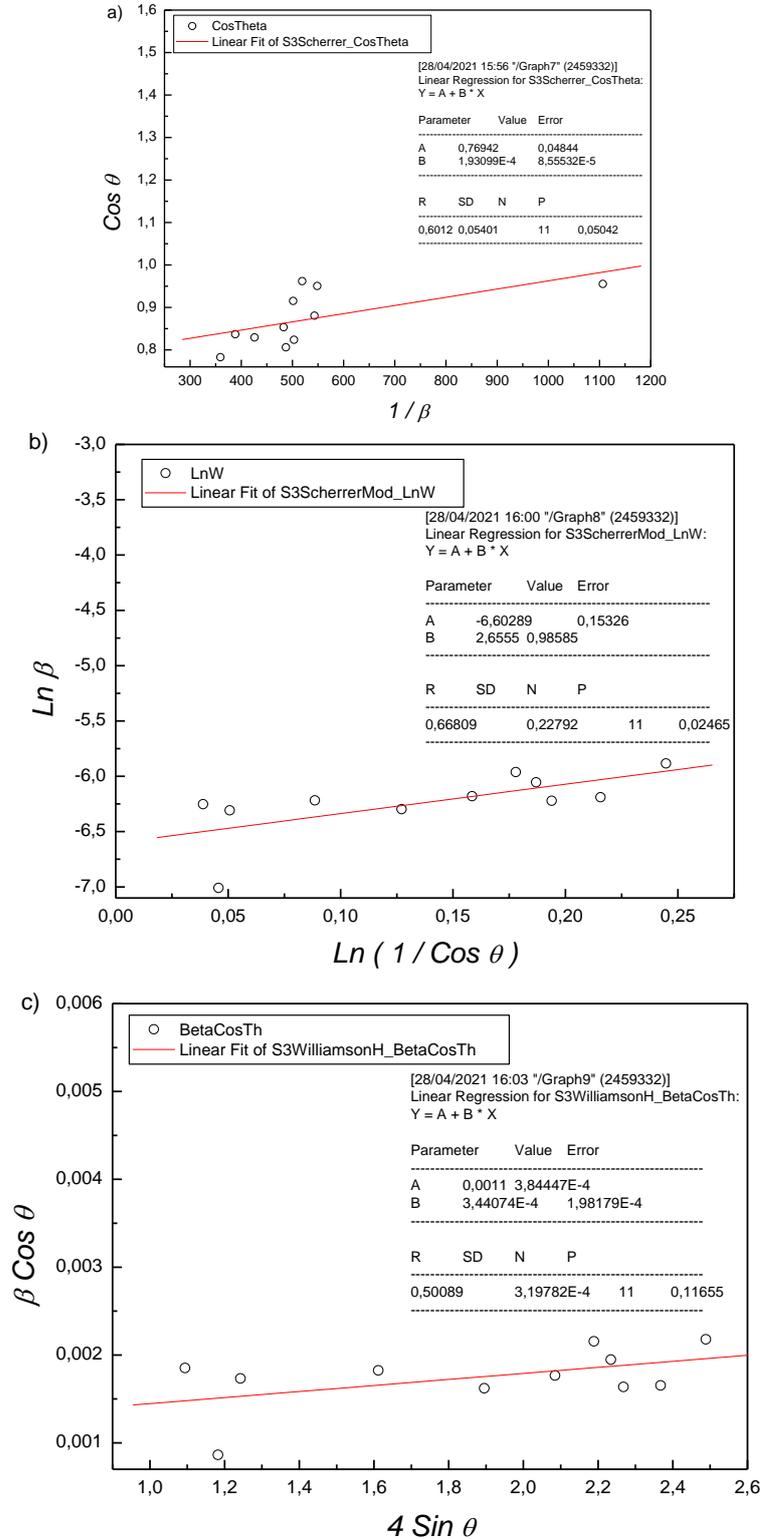
do ZnO formado da solução S1: a) Método de Scherrer, b) Método de Scherrer-Modificado e c) Método de Williamson-Hall. Os resultados dos ajustes lineares são apresentados para cada um dos métodos.



Fonte: Autores (2021).

Figura 36 – Gráficos dos métodos de análise de perfil de linha, após correções dos dados, do ZnO formado da solução S3: a) Método de Scherrer, b) Método de Scherrer-Modificado e c)

Método de Williamson-Hall. Os resultados dos ajustes lineares são apresentados para cada um dos métodos.



Fonte: Autores (2021).

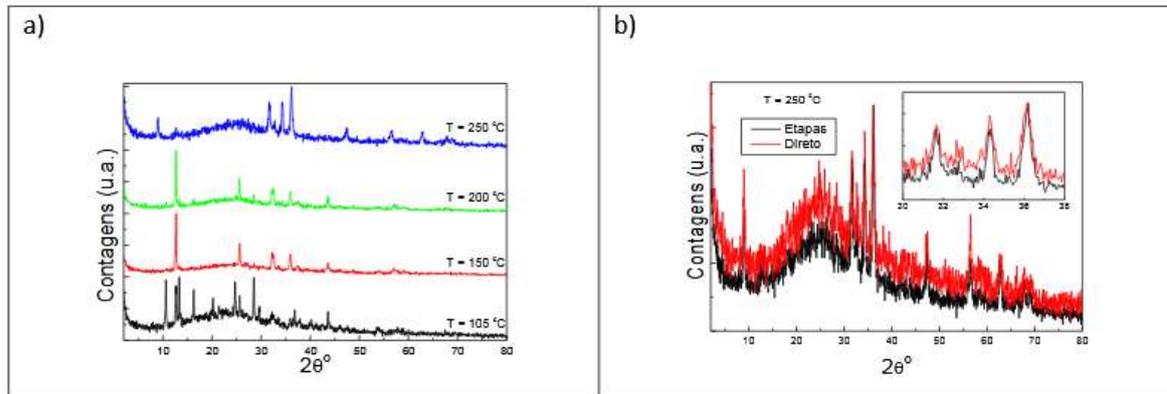
5.3 Impregnação da matriz porosa e a formação do ZnO

Após conhecermos o processo de evaporação das soluções de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em determinadas condições, de modo a alcançar o estado de supersaturação (Figura 24), e também verificarmos as temperaturas para promoção de transformações estruturais (Figura 34), procedemos com o processo de impregnação da matriz porosa e a subsequente formação do ZnO. Para tanto, escolhemos trabalhar com apenas duas soluções, às de menor e maior concentração (S1 e S3), visto não observarmos alterações significantes em função da concentração nos resultados apresentados acima entre S1 e S2. Com base nos resultados apresentados na Figura 24 escolhemos os tempos de 60 e 116 horas para impregnações, ou seja, uma em tempo inferior a supersaturação ser alcançada e outra na região de supersaturação. Deve-se destacar que as amostras após o processo de impregnação foram tratadas termicamente exatamente sob as mesmas condições como apresentadas na Figura 34.

A Figura 37a apresenta os resultados da DRX das impregnações da solução S1 à 60 horas, com evolução das temperaturas de tratamentos até chegar a formação do ZnO. Os difratogramas apresentam as contribuições das fases cristalinas do nitrato de Zn e também a contribuição amorfa da matriz. Diferente da evolução observada antes, após o tratamento em 250°C ainda há presença de contribuições de fases do nitrato, destacando-se o $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KOZAK, 2003; BISWICK, 2007), que não havia sido observada antes. A presença dessa fase, inesperada devido a temperatura de tratamento térmico, pode ser explicada pelo fato de que os cristais apresentam-se no ambiente interno, dentro dos poros da matriz. Desse modo, quando ocorre a liberação dos compostos do nitrato (NO_3 , H_2O e O_2) tal ambiente mantém parte dos compostos de modo que ocorra a formação de uma pequena fração de uma fase de nitrato e não a completa formação de ZnO. Esse resultado pode mostrar, de forma indireta, que ocorreu a impregnação da matriz porosa com a formação dos cristais no seu interior. Na Figura 37b esse difratograma é apresentado junto ao de uma amostra em que o tratamento foi feito de modo direto, também em 250°C , sem as etapas de tratamentos em temperaturas inferiores. Tal amostra também apresenta a presença da fase $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. No encarte da figura podemos observar melhor que, embora ocorra a formação da fase de ZnO nas duas situações, os perfis dos picos apresentam larguras de linha a meia altura um pouco diferentes, indicando que os cristais de ZnO formados possuem características estruturais distintas (tamanho de domínios cristalinos/deformações). As intensidades relativas dos picos do ZnO também apresentam pequenas diferenças, o que corrobora com um crescimento na matriz distinto daquele crescimento livre, sem a matriz.

Figura 37 – DRX das amostras impregnadas na solução S1 a 60 horas a) tratadas em

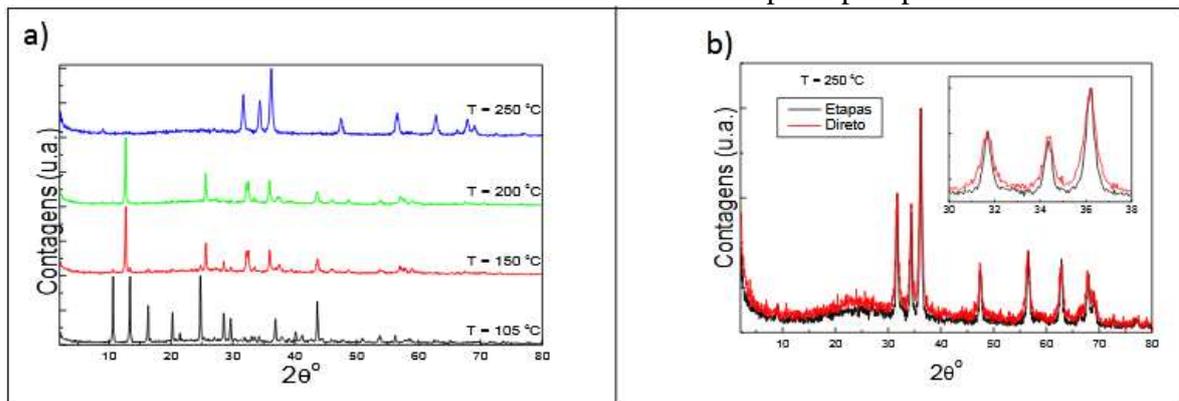
diferentes temperaturas, identificadas nos gráficos, e b) tratadas em 250°C, por etapas e direto. Encarte: detalhes das intensidades relativas dos três principais picos do ZnO.



Fonte: Autores (2021).

Para impregnação no mesmo tempo, 60h, com a solução de maior concentração (S3), os resultados da DRX, mostrados na Figura 38a, apresentam apenas uma diferença em comparação a menor concentração (S1), que é a presença muito reduzida de fases do nitrato nas amostras tratadas nas temperaturas de 250°C. Também para essa última temperatura, os perfis de linha também são distintos como descrito acima, e observado no encarte da Figura 38b.

Figura 38- DRX das amostras impregnadas na solução S3 a 60 horas a) tratadas em diferentes temperaturas, identificadas nos gráficos, e b) tratadas em 250°C, por etapas e direto. Encarte: detalhes das intensidades relativas dos três principais picos do ZnO.

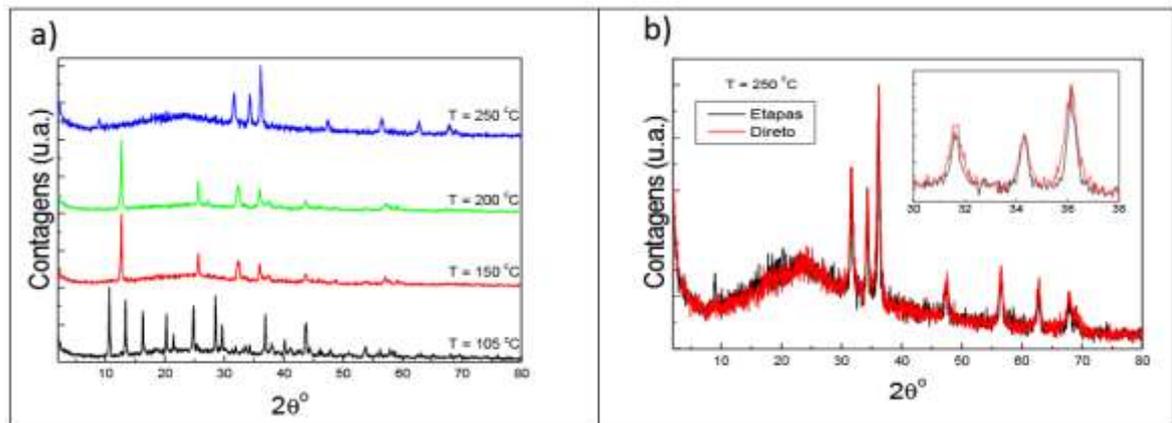


Fonte: Autores (2021).

O resultado da DRX na impregnação por 116 h na solução de menor concentração (S1) é mostrado na Figura 37a. A permanência de fases do nitrato após o tratamento de 250°C é muito baixa, e do mesmo modo que a impregnação anterior, os perfis de linha do ZnO formado pelos dois modos de tratamento são distintos (Figura 39b). As mesmas

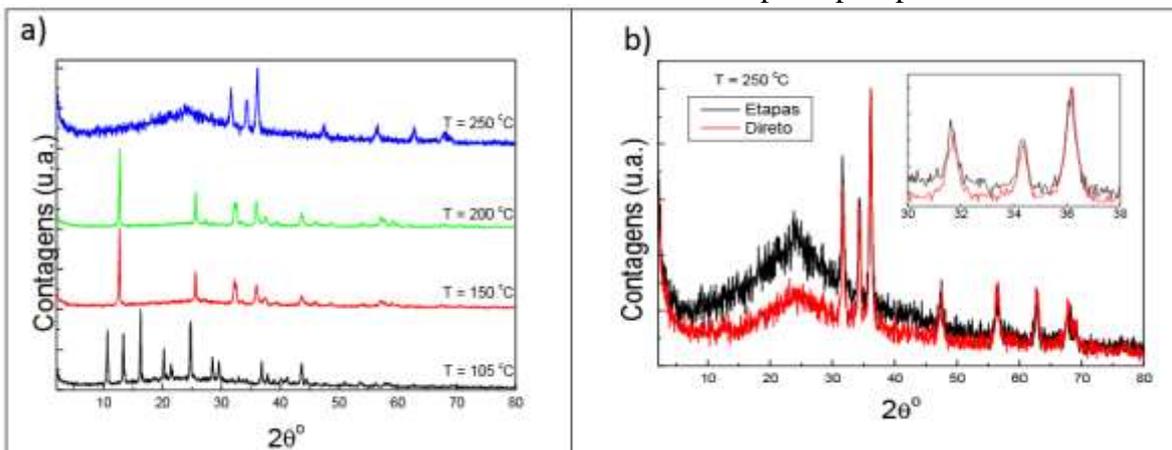
características foram encontradas para impregnações na solução de maior concentração (S3), como se observa nos resultados da DRX apresentados na Figura 40.

Figura 39 -DRX das amostras impregnadas na solução S1 a 116 horas a) tratadas em diferentes temperaturas, identificadas nos gráficos, e b) tratadas em 250°C, por etapas e direto. Encarte: detalhes das intensidades relativas dos três principais picos do ZnO.



Fonte: Autores (2021).

Figura 40 -DRX das amostras impregnadas na solução S3 a 116 horas a) tratadas em diferentes temperaturas, identificadas nos gráficos, e b) tratadas em 250°C, por etapas e direto. Encarte: detalhes das intensidades relativas dos três principais picos do ZnO.



Fonte: Autores (2021).

5.4 Aplicação dos métodos de análise de perfil de linha (APL)

Os resultados dos difratogramas demonstram que os tratamentos térmicos nas diferentes concentrações das soluções (S1 e S3) para impregnações e as condições dos tratamentos térmicos (direto ou etapas), exercem influência nos domínios cristalinos e microdeformações no ZnO formado. Tal constatação reside nas diferenças observadas nos perfis dos picos difratados, mais especificamente as larguras de linha a meia altura. Diante

dessas observações, se faz necessário uma análise desses resultados, aplicando os métodos de Scherrer, nas suas diferentes formas, e o de Williamson-Hall.

A Tabela 6 apresenta os resultados dos diferentes métodos de APL aplicados aos dados experimentais após os devidos tratamentos (subtração do *background* e correções). Para verificar qualquer possível distorção nos dados experimentais devido aos tratamentos, a APL também foi aplicada aos dados sem tratamento, com os resultados apresentados no ANEXO A. A análise dos resultados é feita considerando as limitações dos métodos, conforme apontado por diferentes trabalhos encontrados na literatura e que são revisados no trabalho de P. Scardi *et al.* (SCARDI, 2004).

Tabela 6 – Tabela com resultados dos métodos de Scherrer e Williamson-Hall.

Amostra	Scherrer Médio		Scherrer Normal		Scherrer Modificado		Williamson Hall		
	Domínio (Å)	Desv. Padr. (σ)	Domínio (Å)	Desv. Padr. (σ)	Domínio (Å)	Desv. Padr. (σ)	Domínio (Å)	Desv. Padr. (σ)	Deformação (10^{-4})
S1 60 h D	202,028	53,317	95597,227	1723103,975	176,727	90,346	174,266	141,343	7,097
S1 60 h E	201,190	20,225	2330,602	2202,918	218,530	48,224	220,755	107,012	6,689
S1 116 h D	152,019	25,017	1034,396	548,082	176,886	31,972	233,573	133,74	2,340
S1 116 h E	190,775	26,568	1270,311	345,532	316,714	93,754	632,382	1596,143	6,530
S3 60h D	150,017	14,736	991,887	330,336	199,664	26,843	405,646	2499,776	4,060
S3 60h E	217,455	12,994	1465,975	1379,282	219,991	32,324	243,797	82,907	5,511
S3 116h D	166,13	14,867	1167,867	574,373	197,630	36,061	287,332	177,872	2,550
S3 116h E	205,735	22,590	1270,311	345,532	313,446	71,858	624,205	1514,772	6,760

Fonte: Autores (2021).

Observando as tendências apresentadas pelos valores encontrados pela APL em função das diferentes condições para obtenção do ZnO após as impregnações, constatamos que:

- O tamanho dos domínios cristalinos do ZnO formado independe das concentrações das soluções (S1 e S3) para impregnação;
- Os tempos de impregnação, 60h e 116h, também vão resultar em domínio cristalinos do ZnO formado da mesma ordem;
- O processo de execução dos tratamentos térmicos resultou no mesmo comportamento, independente do tempo de impregnação e da concentração da solução. Os tratamentos que foram feitos por etapas resultam em tamanhos de domínios maiores quando comparados ao tratamento direto. Esse resultado é esperado, uma vez que no tratamento térmico por etapas, devem proporcionar uma maior difusão dos íons de Zn na matriz, resultando em domínios maiores. Além disso, tais condições também devem favorecer a movimentação das paredes dos contornos de grão, também resultando em domínios maiores.
- As microdeformações (todas de compressão) apresentam resultados diferentes em função do tempo de impregnação e da concentração da solução usada. A impregnação

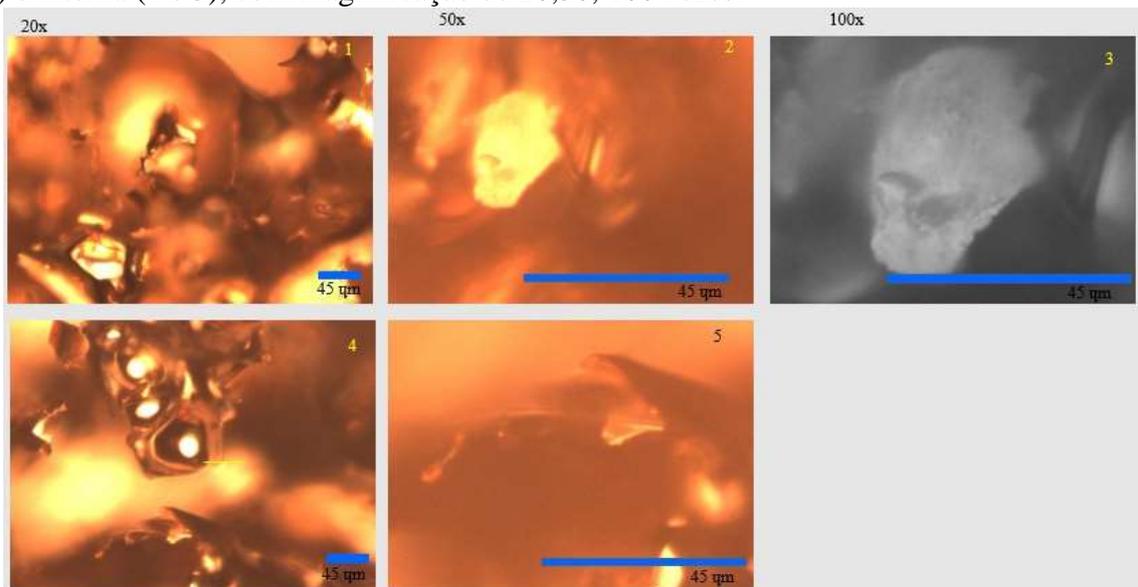
com S1 apresenta uma rede mais relaxada em 60h do que em 116h. Quanto ao tratamento térmico, apenas um sistema apresentou alteração, o S3 60h, com uma redução, no tratamento por etapas. Os demais não apresentaram alterações significativas em função de o tratamento ser direto ou por etapas.

A comparação dos resultados apresentados na Tabela 6 com os da Tabela 5 mostra que as características estruturais do ZnO, formado após o processo de impregnação, são distintas dos cristais formados sem a presença da matriz porosa. Os cristais apresentam tamanhos de domínios menores e independem da concentração. Entretanto, apresentam microdeformações da mesma ordem.

5.5 Morfologia da matriz porosa após a impregnação e formação do ZnO

Na figura 41 são mostradas as imagens de microscopia ótica da matriz impregnada de S3 em 116 horas após a formação do ZnO, com aumentos de 20, 50 e 100 vezes. Na imagem 1 fica evidente a irregularidade da superfície da matriz. Nas imagens 2 e 3 é possível observar um cristal formado na superfície externa da matriz porosa. Nas imagens 4 e 5 vemos os poros com formações bem irregulares no interior da matriz.

Figura 41 – Microscopia Ótica da matriz porosa após impregnação na parte externa (1, 2 e 3) e interna (4 e 5), com magnificação de 20,50, 100 vezes.

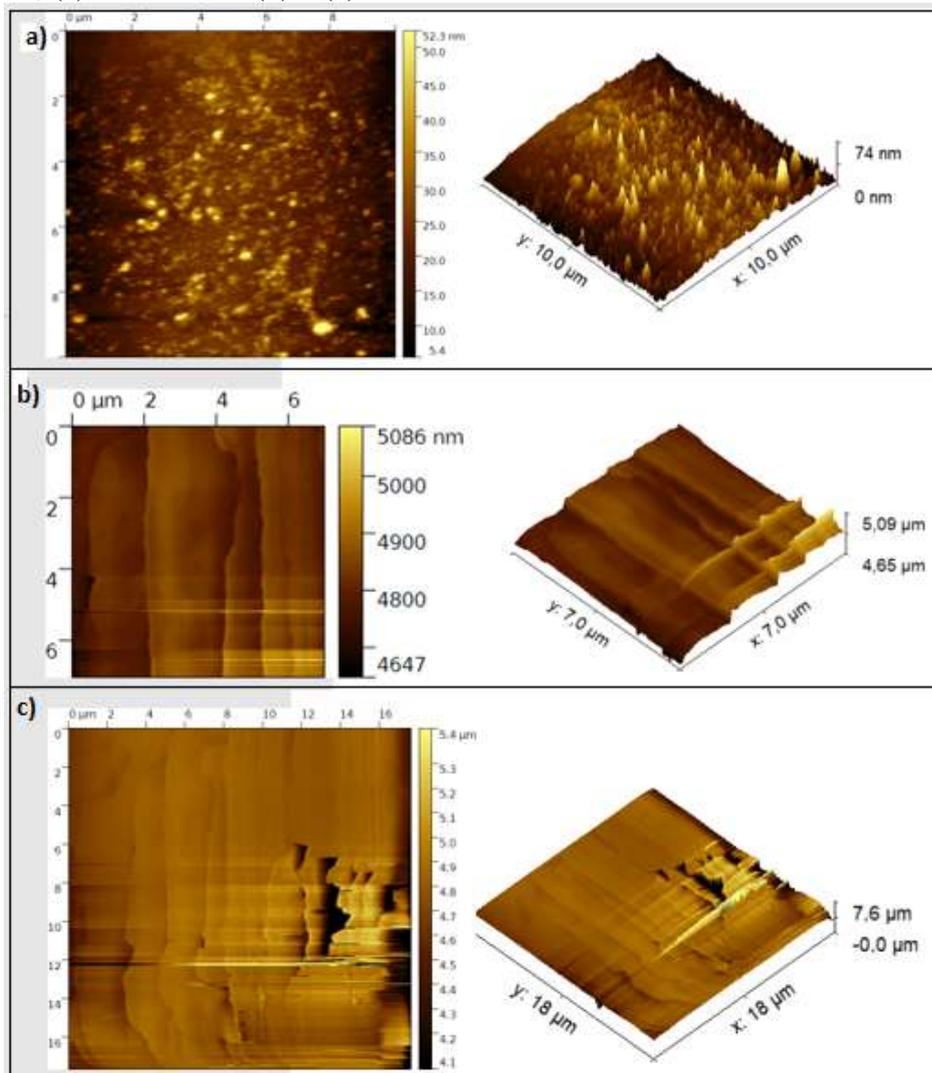


Fonte: Autores (2021).

As imagens da Figura 42 mostram a superfície interna e externa da matriz após a impregnação. Na Figura 42a fica evidente a formação dos cristais de ZnO no interior da

matriz porosa, quando comparado com a imagem da matriz sem impregnação (Figura 33). A formação dos cristais deve ser favorecida pela presença dos degraus e saliências presentes na superfície da matriz porosa, uma vez que tais características são sítios em potencial para nucleação e posterior crescimento de cristais. Na figura 42b, parte externa da matriz porosa, observamos patamares planos, com diferentes larguras e saliências delimitando os mesmos. Uma varredura mais ampliada na mesma região, Figura 42c, mostra que os patamares são extensos, e não observamos a presença de cristais de ZnO. Nessa mesma região, se pode observar também a presença de um poro de forma irregular na superfície, com uma extensão de aproximadamente $5\mu\text{m}$ por até $1\mu\text{m}$ de largura.

Figura 42– Microscopia de Força Atômica S3 116 horas na parte interna da matriz impregnada, (a) face interna (b) e (c) face externa.



Fonte: Autores (2021).

6 CONCLUSÕES

Tendo em vista a formação de uma matriz porosa de amido degradado termicamente e sua aplicação como suporte para o crescimento de cristais de ZnO, este trabalho visou:

- Estabelecer os parâmetros para preparação da matriz porosa;
- Investigar as diferenças em termos de concentração, tratamento térmico e tempo de impregnações da matriz porosa com o precursor do ZnO, até a formação do óxido;
- Obter os valores dos domínios cristalinos e microdeformações do ZnO, através da aplicação de métodos de análise de perfil de linha dos difratogramas;
- Caracterizar a morfologia da matriz porosa após a formação do ZnO.

Feitas tais considerações foi possível concluir que:

- A obtenção da matriz porosa em condições de suporte para o crescimento dos cristais de ZnO precisa seguir determinadas condições antes da etapa final, que é o processo de degradação térmica. Tais condições são as seguintes, a relação amido/água deve ter água em excesso para que a gelatinização seja completa, e a retrogradação deve ser lenta (duas semanas) de modo que a saída da água não crie espaços vazios no material formado. A degradação térmica, na temperatura de 250°C por duas horas, é suficiente para que a estrutura do amido seja quebrada e se tenha a formação de poros.
- Após levantar as curvas de evaporação em função do tempo das soluções com diferentes concentrações, de modo a estabelecer pontos antes (60h) e após (116h) se alcançar a supersaturação, o processo de impregnação foi bem sucedido. As condições de temperatura/tempo para degradação térmica das diferentes fases do nitrato de Zn formado após as impregnações, também foi bem sucedida, com a formação do ZnO. A formação do ZnO independe da concentração e do tempo de impregnação, também apresentando ao final uma fase inesperada de nitrato de Zn, que deve ser consequência das transformações estruturais com a liberação de compostos (O₂, H₂O e NO₃) se dar em ambiente fechado (dentro dos poros).
- A análise do perfil de linha dos picos dos difratogramas permitiu observar a evolução do comportamento do tamanho dos domínios cristalinos e da microdeformação. Essas características não apresentaram alterações significativas tanto em função da concentração quanto do tempo de impregnação. A única alteração observada foi em

função da diferença das condições dos tratamentos térmicos, em etapas ou de modo direto, na temperatura de 250°C por duas horas. No caso dos tratamentos diretos os tamanhos de domínios cristalinos apresentaram-se menores em comparação aos das amostras com tratamentos em etapas. As microdeformações se mantiveram as mesmas nas duas condições.

- As imagens de microscopia ótica revelam a estrutura porosa da matriz com uma dispersão no tamanho dos poros. As imagens de microscopia de força atômica mostraram que a superfície, interna e externa, apresenta diversos patamares com dimensões da ordem de micrometros e diversos sítios que podem favorecer a nucleação e o crescimento dos cristais. Após a impregnação e tratamento térmico para formação do ZnO foi possível observar os cristais cobrindo a superfície interna de um dos poros da matriz.

Portanto, de modo geral, conclui-se que o processo de degradação térmica do amido após a retrogradação é eficaz na obtenção de um material poroso, que pode ser utilizado como suporte para formação de cristais de óxido que se formam em temperaturas mais baixas. Além disso, a rota de obtenção do material é de baixo custo e ambientalmente amigável.

Propostas para trabalhos futuros

Ao longo da pesquisa perceberam-se outras possibilidades e oportunidades para pesquisas futuras. Como por exemplo:

- Investigar outros tipos de amido, com a mesma rota ou com alterações nos parâmetros de desenvolvimento da matriz;
- Investigar o processo de impregnação e crescimento de outros cristais com interesse tecnológico;
- Melhorar o acompanhamento do processo de perda de massa no processo de degradação;
- Agora com os dados gerados é possível fazer um planejamento laboratorial e assim aplicar ferramentas de análise estatísticas;
- Fazer o mesmo processo de formação do ZnO a altas temperaturas, onde o amido poderia servir como material de sacrificio, ou até mesmo associado a um terceiro elemento para realizar este processo, como se verificou em outros trabalhos relatados na literatura;
- Investir na obtenção de imagens de microscopia eletrônica, como a finalidade de entender melhor a morfologia da matriz e os cristais formados nos poros;
- Investigar as condições de biodegradabilidade da matriz.

REFERÊNCIAS

AZÁROFF, L.V.; BUERGUER, M.J. **The Powder Method in X-Ray Crystallography**. McGraw-Hill, 1958;

BALZAR, D; Ledbetter, H. **Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks**. Journal of applied crystallography, 1993;

BIRKHOLZ, M. **Thin Film Analysis by X-ray Scattering**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006;

BLANSHARD, J. M. V. **Starch granule structure and function: a physicochemical approach**. In T. Galliard, Starch: Properties and potential (pp. 16,54). Chichester: John Wiley & Sons, 1987;

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do Processamento de Alimentos**. 3. ed. São Paulo: Livraria Varela, 2001.

BRITO, R.C.; Rosa, R.R.; Beloto, A.F. **Implementação do ambiente para caracterização de estruturas porosas**; Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, São José dos Campos, 2005.

CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. John Wiley & Sons, INC., 2002.

CANEVOROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª edição. São Paulo: Artliber, 2002.

CANEVOROLO JR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 2ª edição. São Paulo: Artliber, 2007.

CEREDA, M. P; FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; *et al.* **Propriedades gerais de amido**. Série: Culturas de tuberosas amiláceas latino-americanas, v. 1, São Paulo. Fundação Cargill, 2001.

CORONAS, J; SANTAMARÍA, J. **Catalytic reactors based on porous ceramic membranes**. Catalysis Today, v. 51, n. 3, p. 377–389, 1999;

COSTA, C. B. B.; Marco G. **Introdução à cristalização: princípios e aplicações**. São Carlos, SP : Ed.UFSCar, 91 p., 2010;

CULLITY B.D., **Elements of X-ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company Inc., California, 1956;

CULLITY, B.D, Stock, SR: **Elements of X-ray diffraction**, 3rd ed. Prentice Hall Publication, India, 2001;

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010;

DIAS, C. A. C. M.; Júnior, H. R. P. **Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro**. Revista Matéria, 2006;

FAURE, R.; ROSSIGNOL, F.; CHARTIER, T.; BONHOMME, C.; MAÎTRE, A.; ETCHEGOYEN, G.; DEL GALLO, P.; GARY, D. **Alumina foam catalyst supports for industrial steam reforming processes**. Journal of the European Ceramic Society, v. 31, n. 3, p. 303–312, 2011;

FERREIRA O. P.; ALVES. O. L.; MACEDO, J. S.; GIMENEZ, I. F.; BARRETO, L. S. **Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental**. Química Nova, v. 30, n. 2, p. 464-467, 2007.

FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M.; ROCHA, T. S. **Características estruturais e físico químicas de amidos de mandioca-salsa**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 3, n. 28, p. 620–628, 2008;

FU, Y. Q.; Luo, J.K.; Du, X. Y.; Flewitt, A. J.; Li, Y.; Markx, G. H.; Walton, A. J.; Milne, W. I. **Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review**. Sensors and Actuators; B:Chemical, 2010;

Fundamentos de estabilidade de alimentos - Scientific Figure on ResearchGate. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Figura-6-Gelatinizacao-do-amido-Fonte-Ford-et-al-2002_fig16_259054710, Acessado em 28 Fev, 2020;

GALDINO, A, G, S. **Produção e caracterização de arcabouços porosos de compósitos hidroxiapatita-titânia (HÁ-TiO₂) para uso em engenharia tecidual óssea**. 126 f. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas; Campinas, 2011;

HOOVER, R. **Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review**. Carbohydrate Polymers, v. 45, n. 3, p. 253–267, 2001;

HOTCHANDANI, S; Kamat, P. V: J. **Photoelectrochemistry of Semiconductor ZnO Particulate Films**. Electrochem. Soc.113, 2826, 1991;

IOELOVICH, M. **Crystallinity and Hydrophilicity of Chitin and Chitosan**. Research and Reviews: Journal of Chemistry, 3(3), pp.7-14, 2014.

JENKINS, R. ; SNYDER, R. L. **Chemical Analysis Introduction to X-ray Powder Diffractometry**, v. 138A Wiley-Interscience Publication, New York, John Wiley & Sons, Inc, 1996;

JENKINS, R.; Fawcett, T. G.; Smith, D. K.; Vissser, J. W.; Morris, M. C.; Frevel, L. K. **Power Diffraction**, v. 1, p.51–63, 1986;

- KAR, S.; PAL, B. N.; Chaudhuri, S.; Chakravorty, D. J. **One -Dimensional ZnO Nanostructure Arrays: Synthesis and Characterization**. Journal of Physical Chemistry B, 110, 4605, 2006;
- KLUG, H.; Alexander, L. **X-Ray Diffraction Procedures**. New-York: JOHN WILEY & SONS. p. 120–187, 1974
- KOZAK, A.J., WIECZOREK-CIUROWA, K., KOZAK, A.. **The termal transformations in Zn(NO₃)₂-H₂O (1:6) system**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.74, p. 497-502, 2003;
- Laboratório de Física Moderna. Instituto de Física "*Gleb Wataghin*". Disponível em: <https://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/> Acessado em: junho de 2020.
- LEONEL, M.; CEREDA, M. P. **Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 22, n. 1, p. 65–69, 2002;
- London South Bank University - LSBU. **Starch: An explanation of the origin, structure and properties of amylose and amylopectin**. Disponível em: <http://www.lsbu.ac.uk/water/hysta.html>. Acesso em 02 de março de 2020;
- MACGREGOR, A.W.; FINCHER, G. B. **Carbohydrates of the barley grain**. In: **Chemistry and Technology**. p. 73–128. St. Paul, Minnesota-USA: AACC, 1993;
- MATIGNON, A.; TECANTE, A. **Starch retrogradation: From starch components to cereal products**. Food Hydrocolloids, v. 68, p. 43-52, 2017;
- MINH, N. Q. **Ceramic Fuel Cells**. Journal of the American Ceramic Society, v. 76, n. 3, p. 563–588, 1993;
- MIZUKAMI, H.; TAKEDA, Y.; HIZUKIRI, S. **The structure of the hot-water soluble components in the starch granules of new Japanese rice cultivars**. Carbohydrate Polymers, v. 38, n. 4, p. 329–335, 1999;
- MOEZZI, A., CORTIE, M; McDonagh, A. **Zinc Oxide Particles: Synthesis, Properties and Applications**. Chemical Engineering Journal 185-186, 2012;
- MOEZZI, A.. **Zinc oxide: new insights into a material for all ages**. Tese de Doutorado. University of Technology Sydney, Sydney, 2012;
- MONSHI, A.; FOROUGH, M.R.; MONSHI, M.R. **Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD**. World J. Nano Sci. Eng. 2, 154–160, 2012.
- MORRIS, V.J.. **Starch gelation and retrogradation**. Trends in Food Science & Technology, July, p. 2-6, 1990;
- NYE, J.F. **Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices**. Oxford, New York, 1985;

ORTEGA, F. S.; VALENZUELA, F. A O.; SCURACCHIO, C. H.; PANDOLFELLI, V. C. **Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams.** Journal of the European Ceramic Society, v. 23, n. 1, p. 75–80, 2003;

PÉREZ, S., BERTOFT, E.. **The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review.** Starch/Stärke, v. 62, p. 389-420, 2010;

QUIROGA, A. L. B. **Amidos Estrutura E Fontes.** Food IngredientsBrasil, v. 35, p. 31–56, 2015;

RAMESH, T.N., MADHU, T.L.. **Thermal decomposition studies of layered metal hydroxynitrates (Metal: Cu, Zn, Cu/Co, an Zn/Co).** International Journal of Inorganic Chemistry, v. 2015, 2015;

RAMAKANTH . K, **Basic of Diffraction and Its Application.** I.K. International Publishing House Pvt. Ltd, New Dehli, 2007;

Revista Food Ingredients Brasil. Disponível em: <https://revista-fi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060302306001466693820.pdf> Acessado em: setembro de 2019;

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos.** 2. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 2007;

ROGERS. K.D; Daniels, P. **An X-ray diffraction study of the effects of heat treatment on bone mineral microstructure.** Biomaterials v. 23 p. 2577-2585, 2002;

ROBIN, J. W.; Budarin, V. Luque, R; Clark, J. H; Macquarria, D. J. **Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources;** Chemical Society Reviews, 2009;

SANTOS, J. R. S. **Mandioca - Conjuntura mensal.** CONAB, n. 61, p. 1–10, 2016;

SCARDI, P.; Leoni, M.; Delhez, R.. **Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review.** J. Appl. Cryst., v. 37, p. 381-390, 2004.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; B.S., G. **Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. Review.** Food Chemistry, v. 81, p. 219–231, 2003.

SHINAGAWA, T., WATANABE, M. MORI, T., TANI, J., CHIGANE, M., IZAKI, M. **Oriented transformation from layered zinc hydroxides to nanoporous ZnO: a comparative study of different anion types.** Inorganic Chemistry, v. 57, p. 13137-13149, 2018;

SOARES, R. M. **Caracterização parcial de amido em cultivares brasileiros de cevada (Hordeum vulgare L.)** Universidade Federal de Santa Catarina, 2003;

STRUSZYK H. **Microcrystalline chitosan: preparation and properties of microcrystalline chitosan.** J Appl Polym Sci., 33:177–89; 1987.

STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. **Processing routes to macroporous ceramics: A review.** Journal of the American Ceramic Society, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006;

SURYANARAYANA, C. GRANT, N. M. **X-ray Diffraction: A Practical Approach.** Springer, New York, 1998;

TALOU, M. H.; CAMERUCCI, M. A. **Processing of porous mullite ceramics using novel routes by starch consolidation casting.** Journal of the European Ceramic Society, v. 35, n. 3, p. 1021–1030, 2015;

UNGAR, T. J. **Characterization of nanocrystalline materials by X-ray line profile analysis.** Journal of Materials Science. V. 42. P. 1584-1593, 2007;

UNICAMP – UNIVERSIDADE DE CAMPINAS/ SP,
<https://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x>. Acessado em: junho de 2020;

VAN VLACK, L. H.; **Propriedades dos materiais cerâmicos.** São Paulo, Editora Edgard Blucher, 1973;

MOTE, V. D.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. N. **Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles.** Journal of Theoretical and Applied Physics 2012,

WANG, Y.; Herron, N. **Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles.** The Journal of Physical Chemistry, 91, 5005, 1987;

WARREN, B. E, AVERBACH, B. L. **The Separation of Cold-Work Distortion and Particle Size Broadening in X-Ray Patterns.** Journal of applied physics. v. 23, 1952;

WEBER, F. H.; QUEIROZ, F. P. C.; CHANG, Y. K. **Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal , ceroso e com alto teor de amilose.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 29, n. 4, p. 748–753, 2009;

WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses.** Boca Raton: CRC Press, 1986.

YOGAMALAR , R., SRINIVASAN, A. VINU, K. ARIGA, A. **Solid State Commun**, 2009;

ZANOTTO, E. D. **A bright future for glass-ceramics.** American Ceramic Society Bulletin, v. 89, n. 8, p. 19–27, 2010;

ZAK, A. K, MAJID W. H. A, DARROUDI, M, YOUSEFI, R. **Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media.** Materials Letters. 65(1): p. 70-73, 2011.

ZHANG, J. Y. Zhang, K.W. Xu, V. Ji, **Solid State Commun**, 2005.

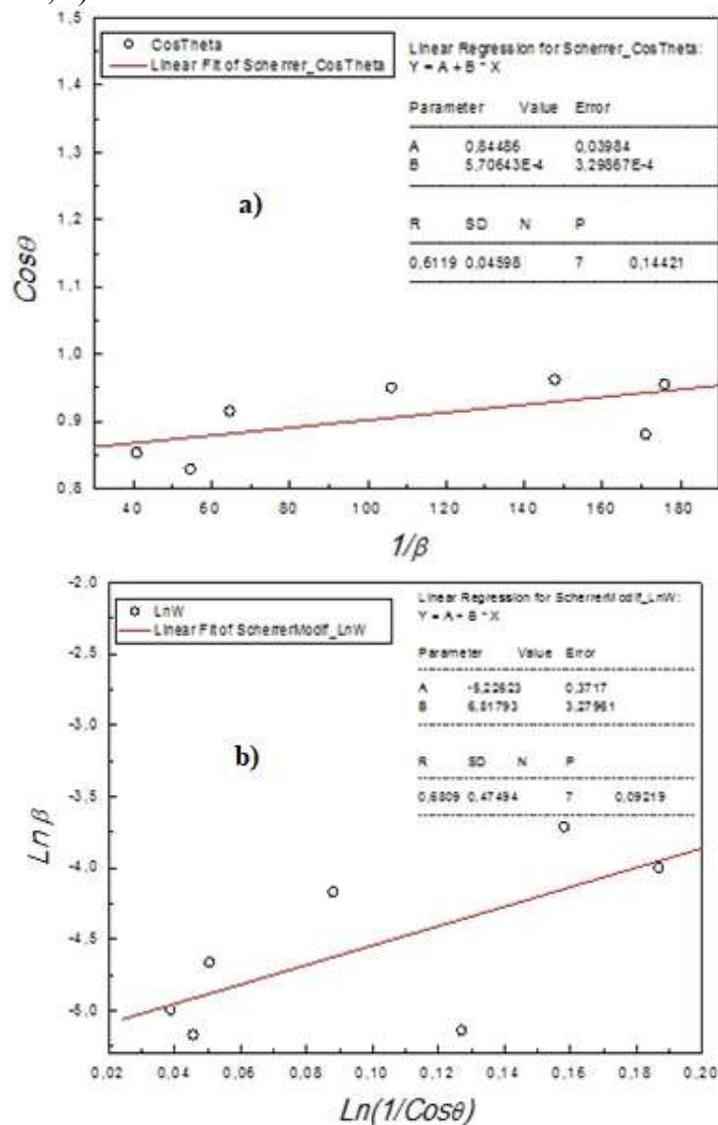
APÊNDICES

APÊNDICE A – Gráficos dos Métodos de Análise de Perfil de Linha.

Os gráficos apresentados são referentes aos métodos de Scherrer, Scherrer Modificado e Williamson Hall. O resultado do ajuste linear é apresentado no gráfico para cada um dos métodos.

DADOS NÃO TRATADOS

Figura A1 - Gráficos dos ajuste lineares de S1 60 horas Direto: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.



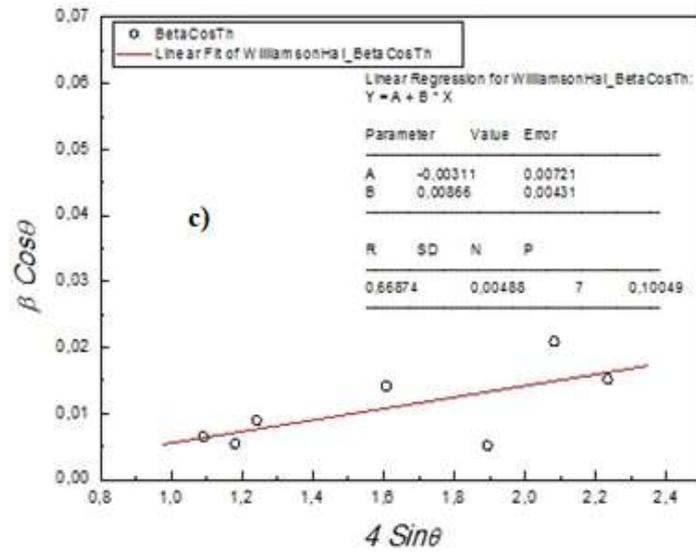


Figura A2 – Gráficos dos ajustes lineares de S1 60 horas Etapas: a) método de Scherrer; b)

Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.

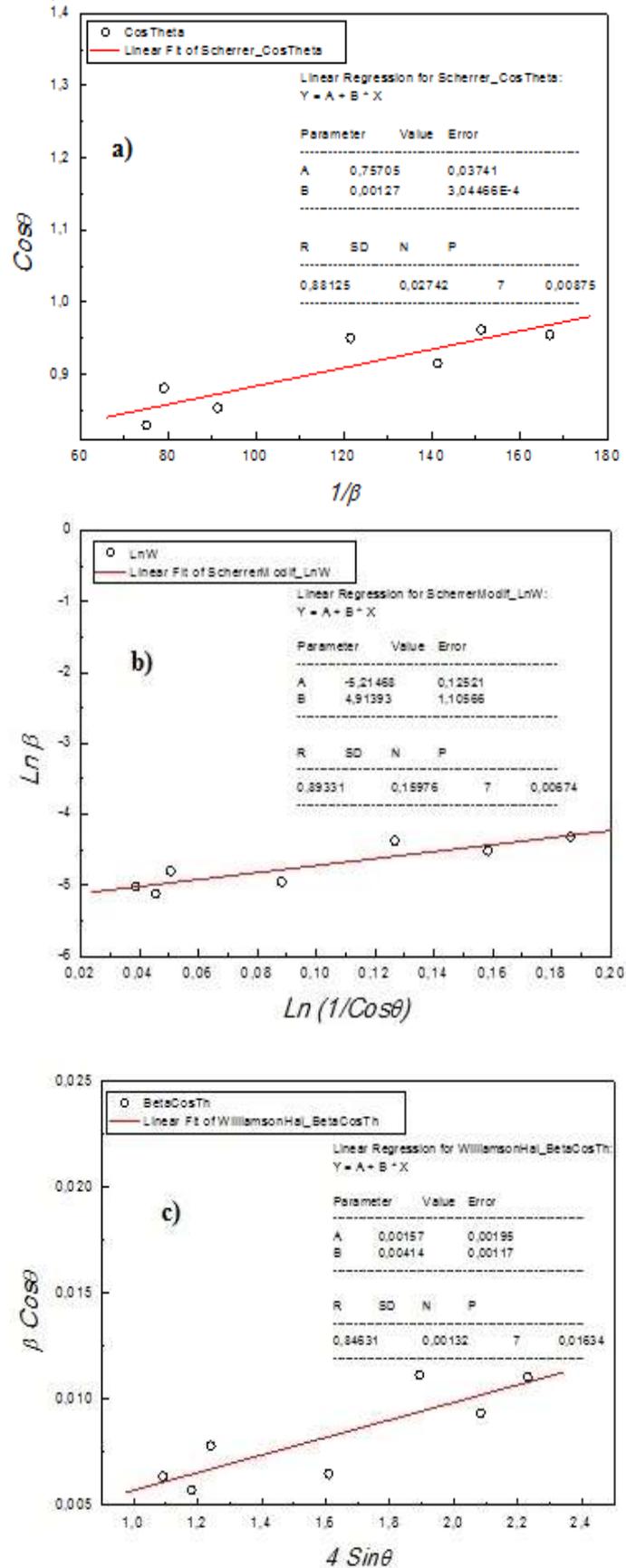


Figura A3 - Gráficos dos ajustes lineares de S1 116 Horas Direto a) método de Scherrer; b)

Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.

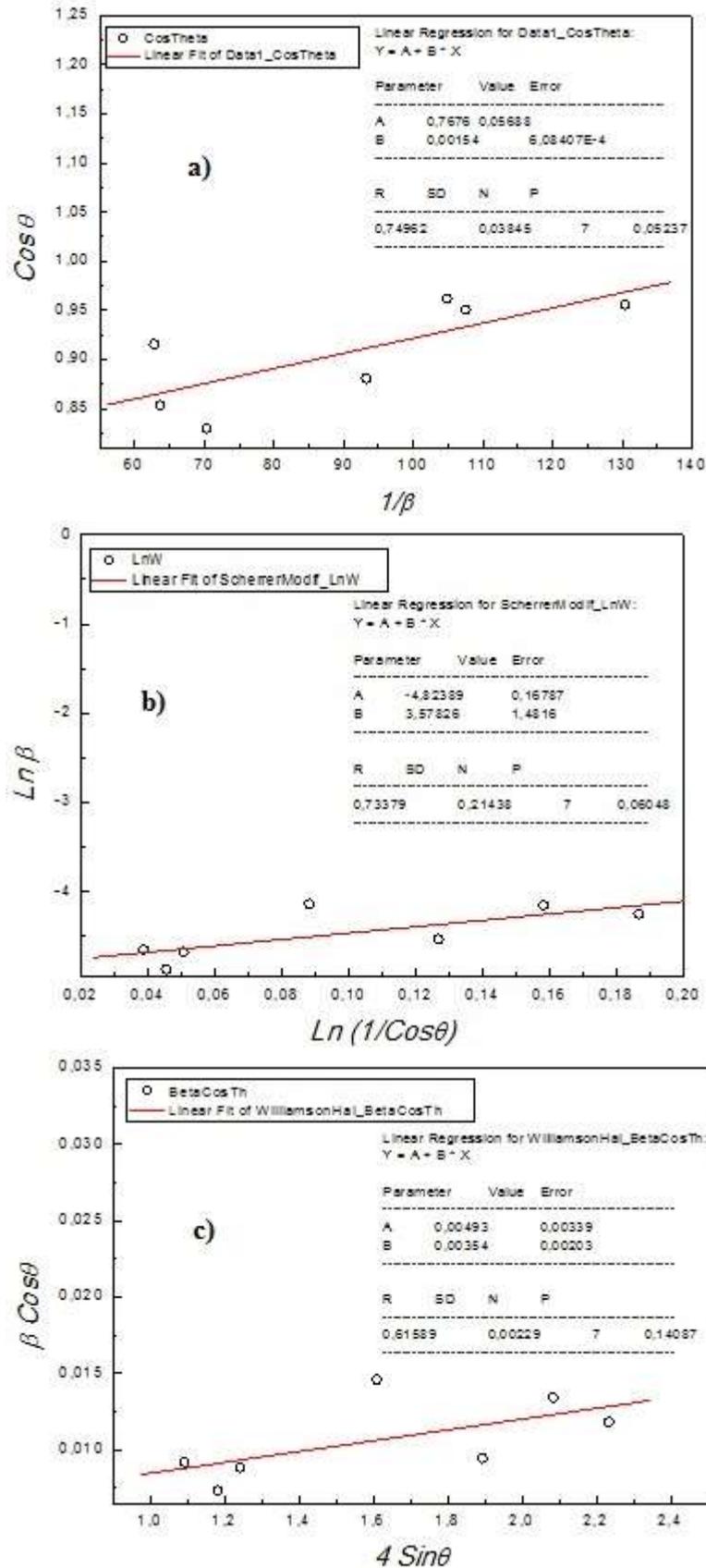


Figura A4 - Gráficos dos ajustes lineares de S1 116 Horas Etapas: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.

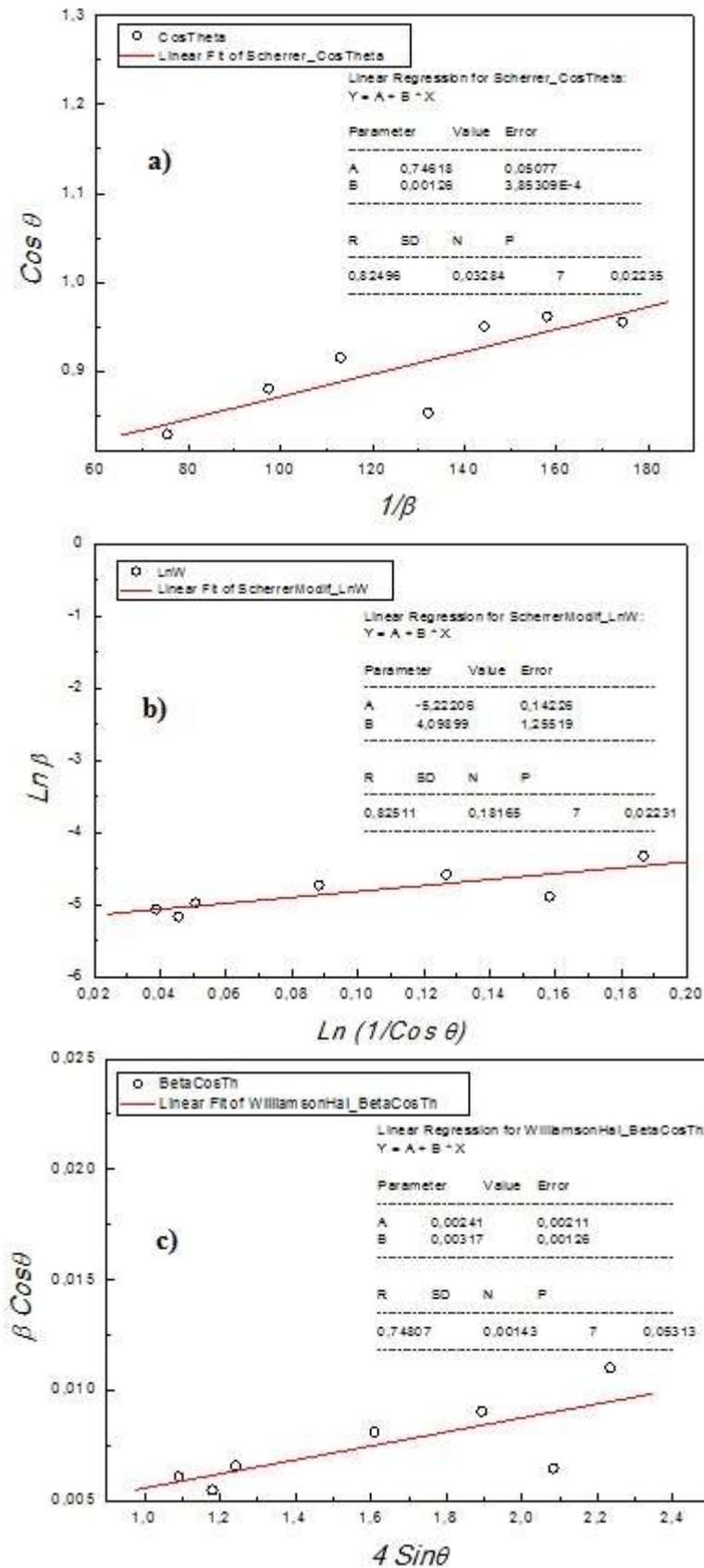


Figura A5 -Gráficos dos ajustes lineares de S3 60 horas Etapas: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.

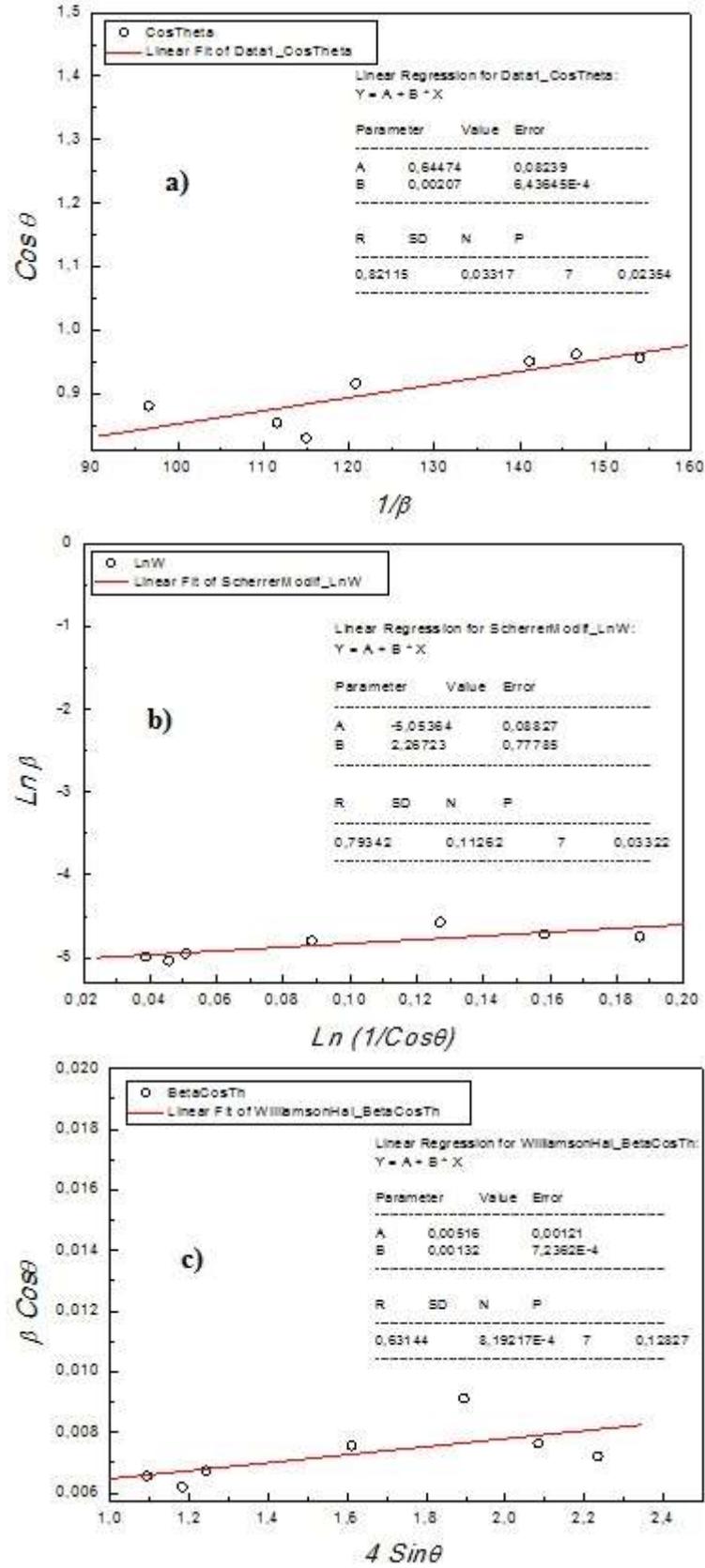


Figura A6 - Gráficos dos ajustes lineares de S3 60 horas Direto: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.

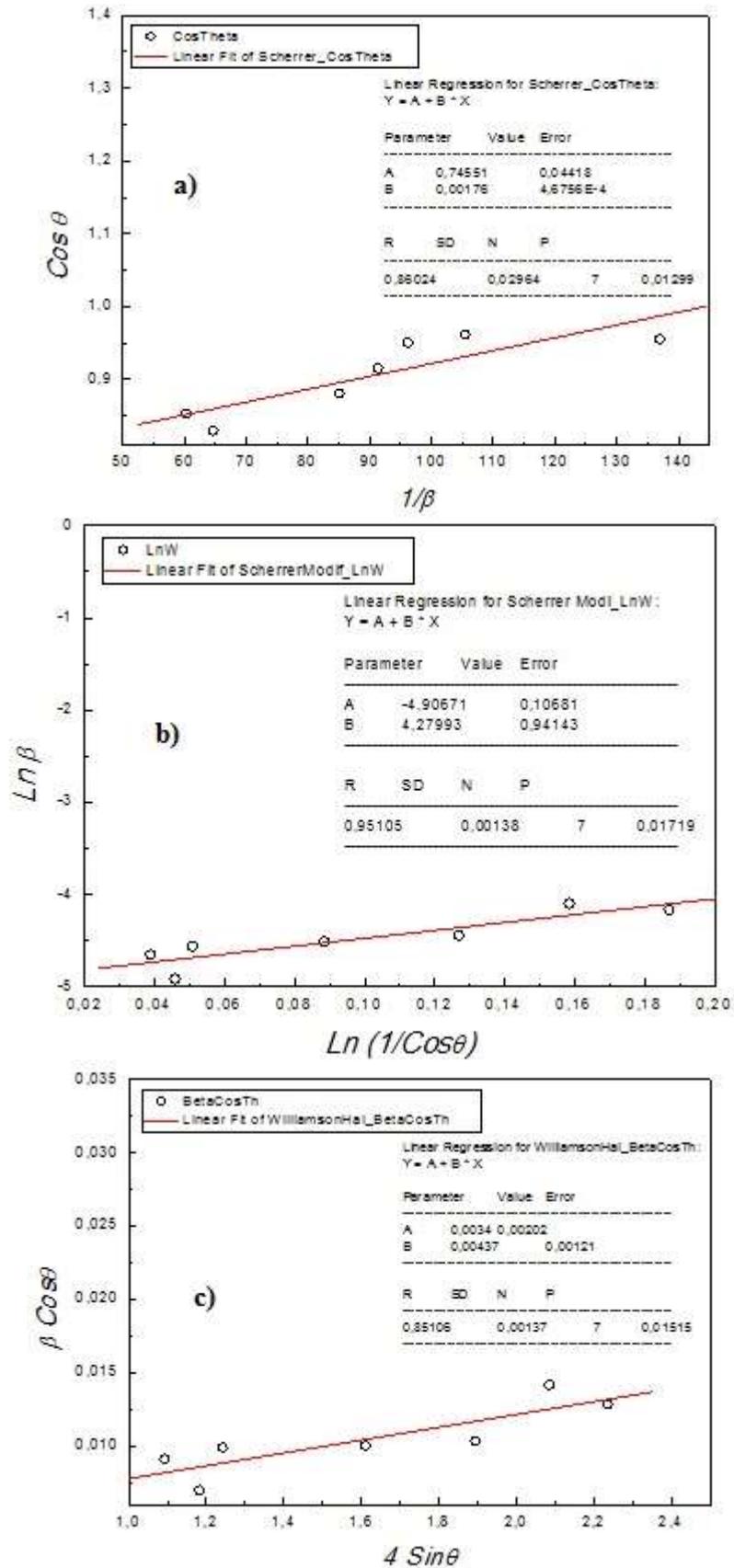


Figura A7 - Gráficos dos ajustes lineares de S3 116 horas Etapas: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson.

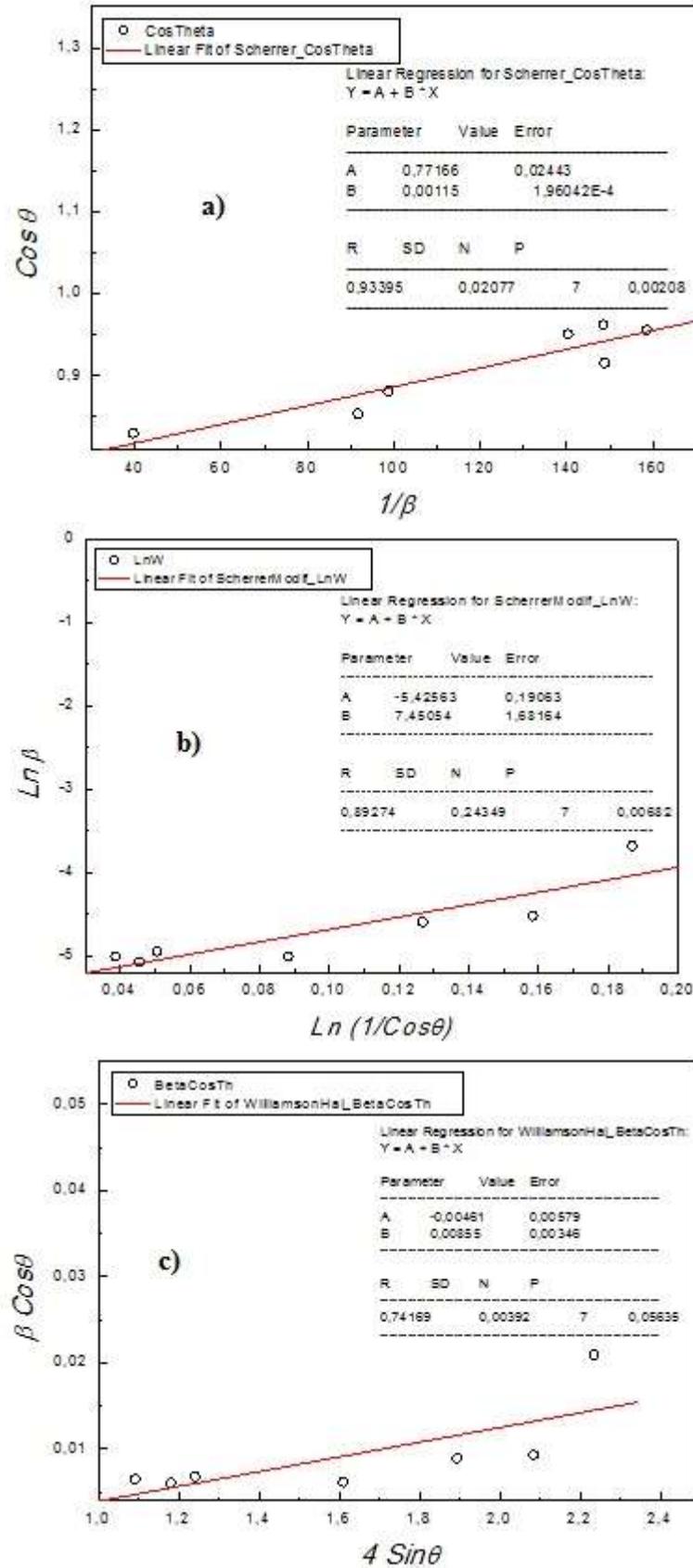
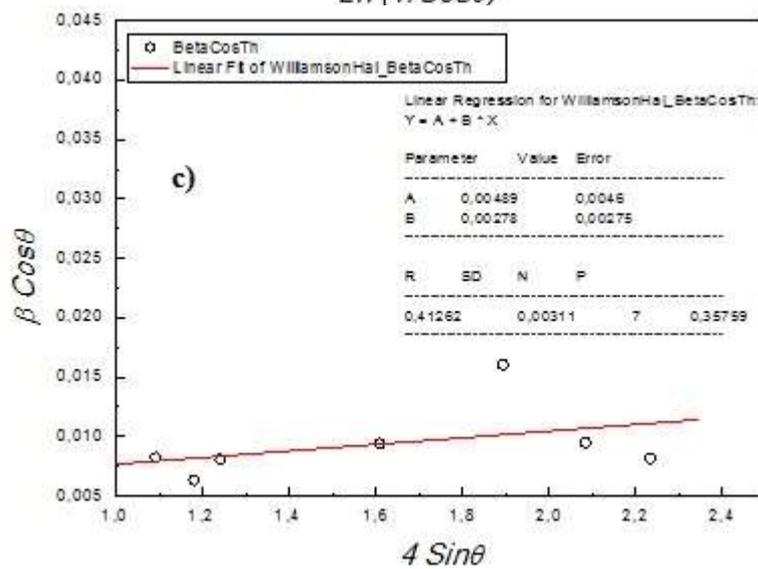
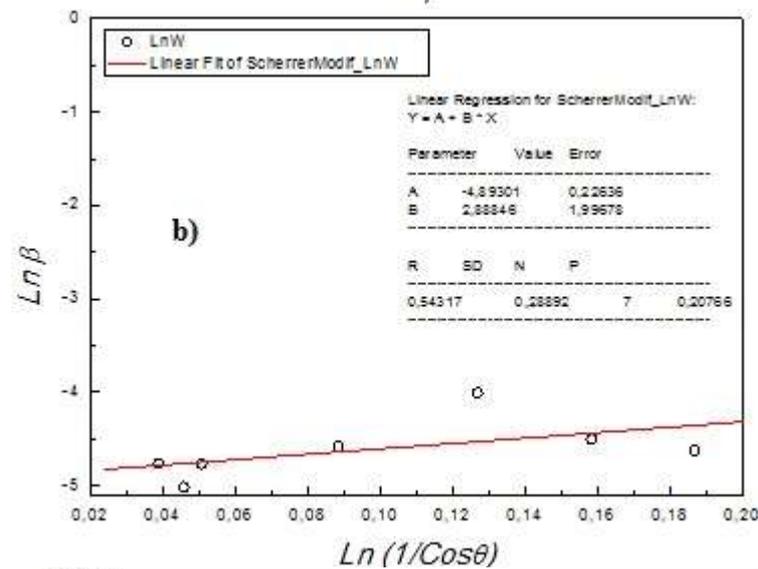
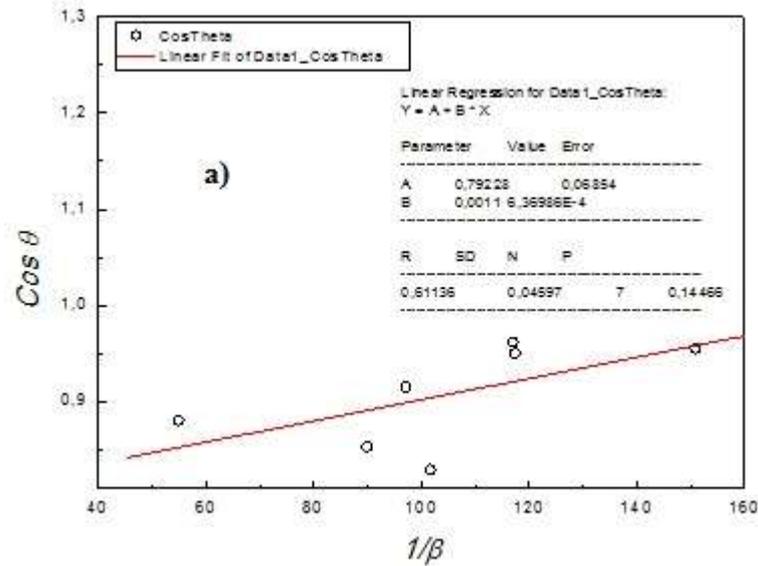


Figura A8 - Gráficos dos ajustes lineares de S3 116 horas Direto: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.



DADOS TRATADOS

Figura A9 - Gráficos dos ajustes lineares de S1 60 horas Direto: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.

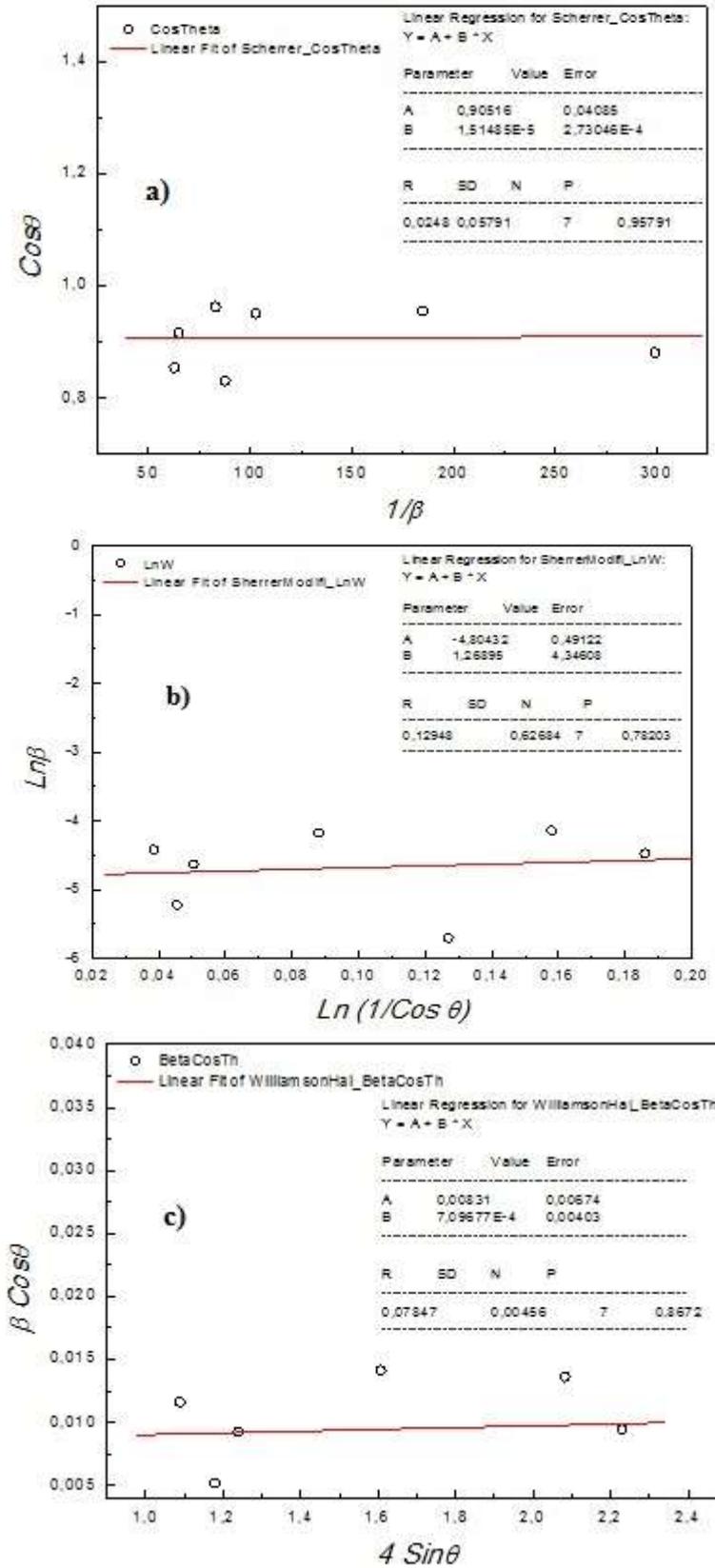


Figura A10 - Gráficos dos ajustes lineares de S1 60 horas Etapas: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.

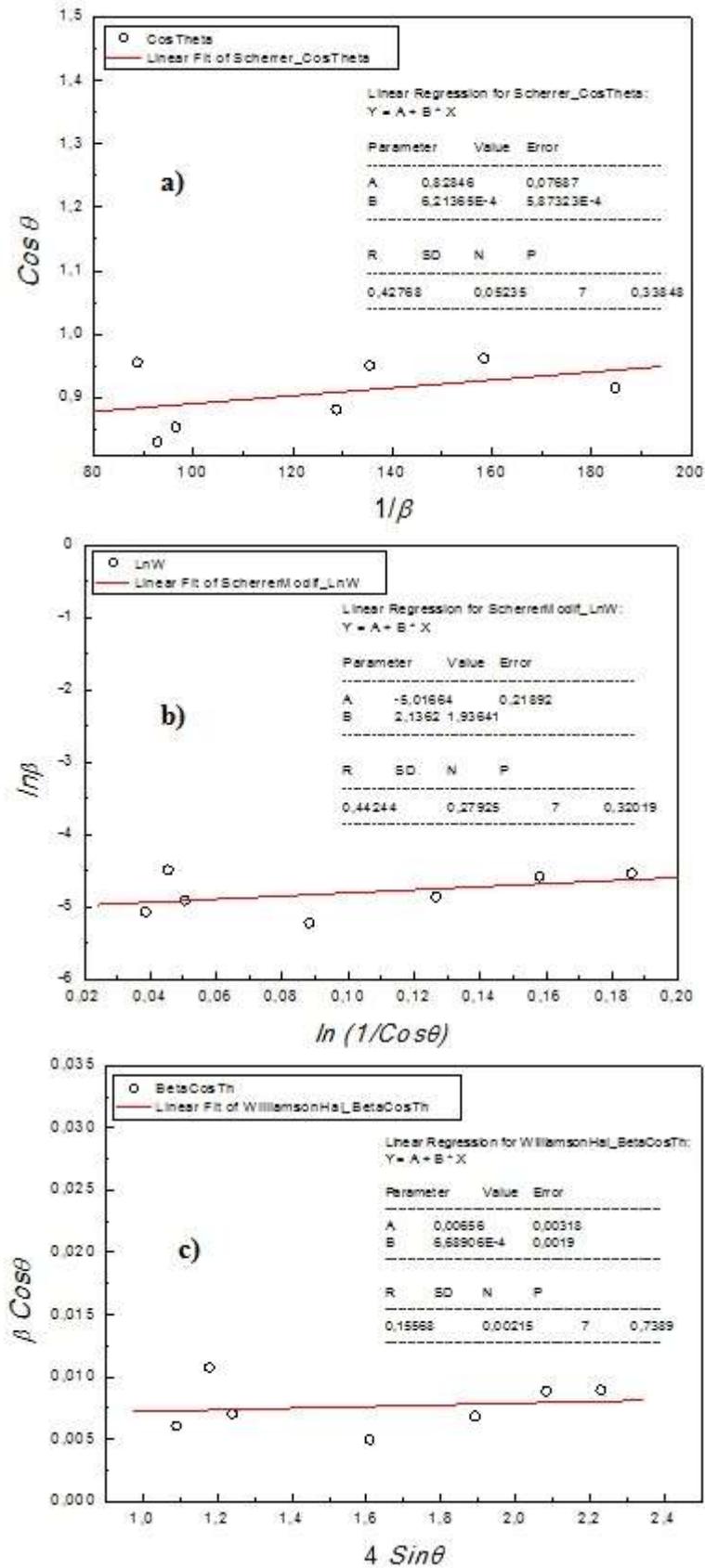


Figura A11 - Gráficos dos ajustes lineares de S1 116 horas Etapas: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.

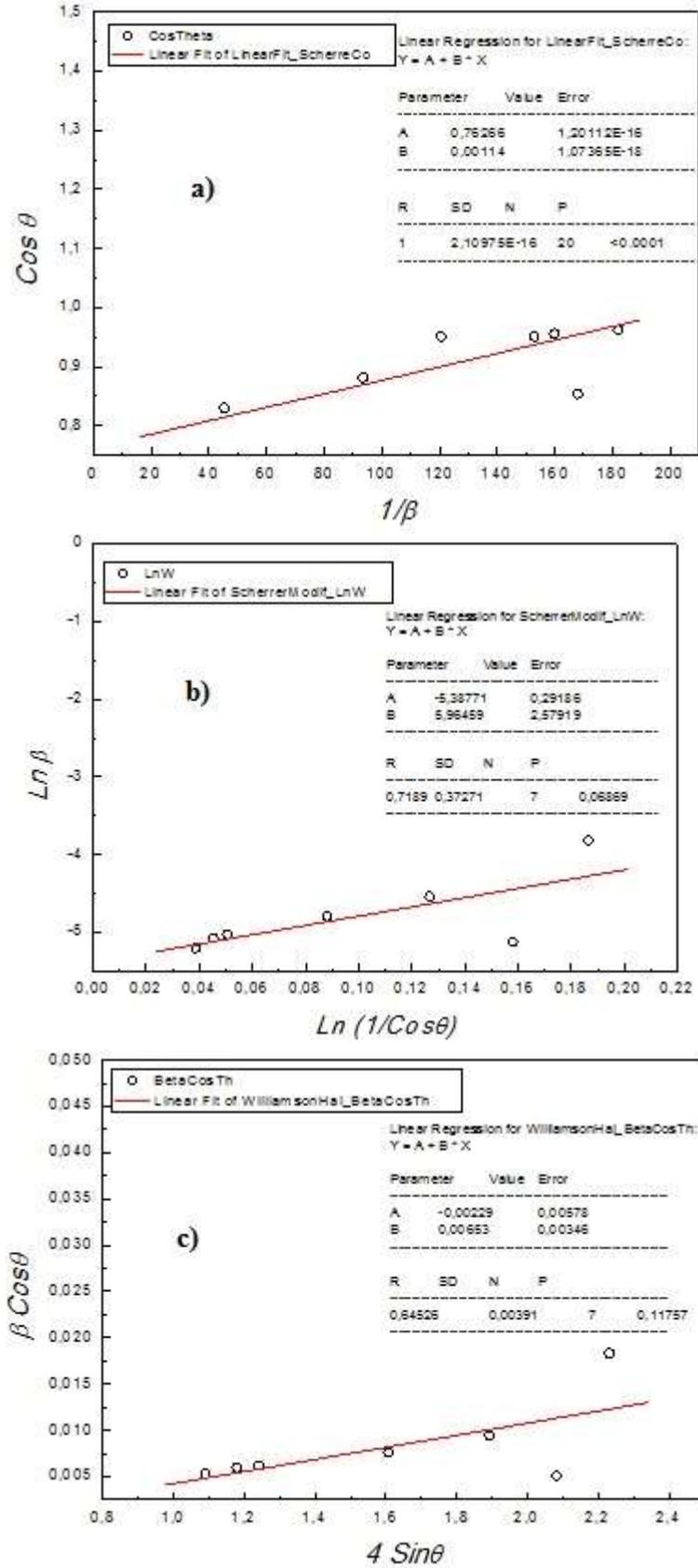


Figura A12 - Gráficos dos ajustes lineares de S1 116 horas Direto: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.

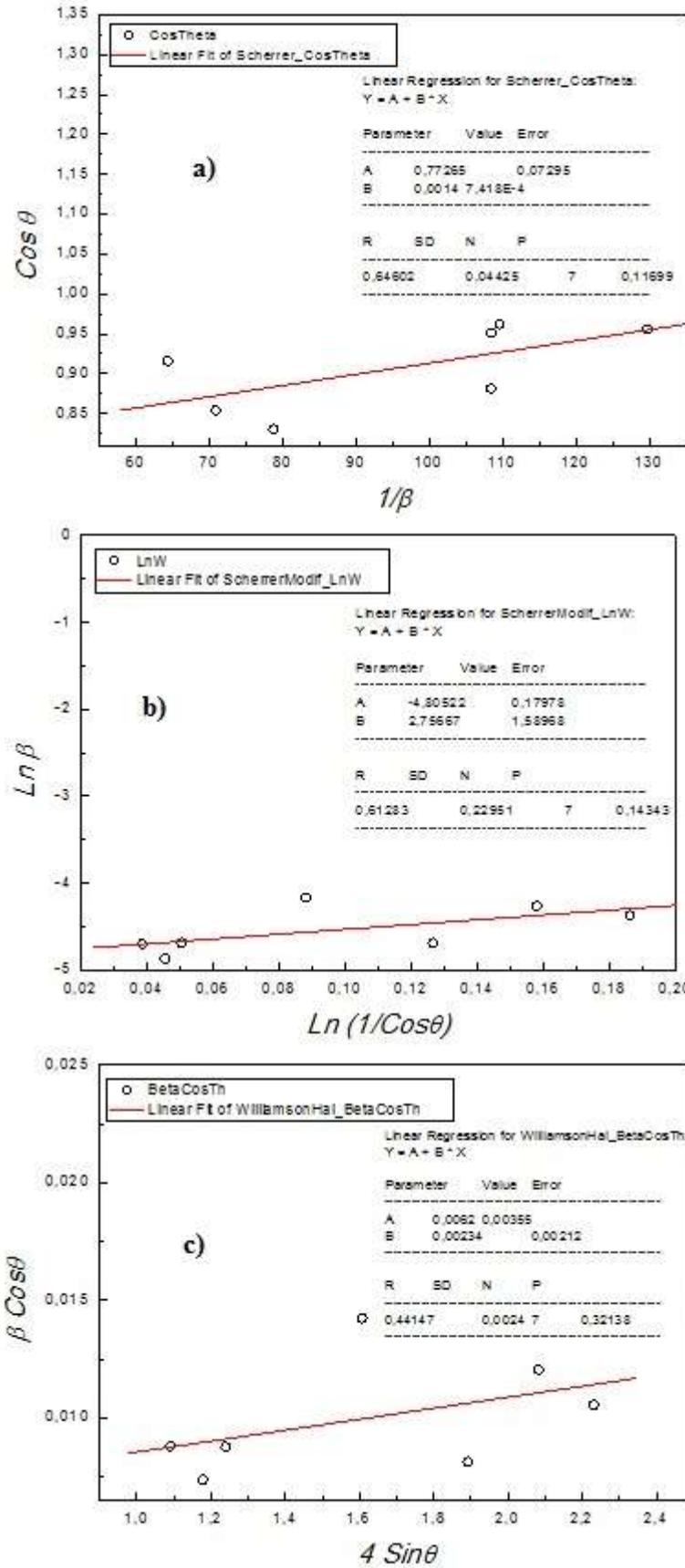


Figura A13 - Gráficos dos ajustes lineares de S3 60 horas Direto: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.

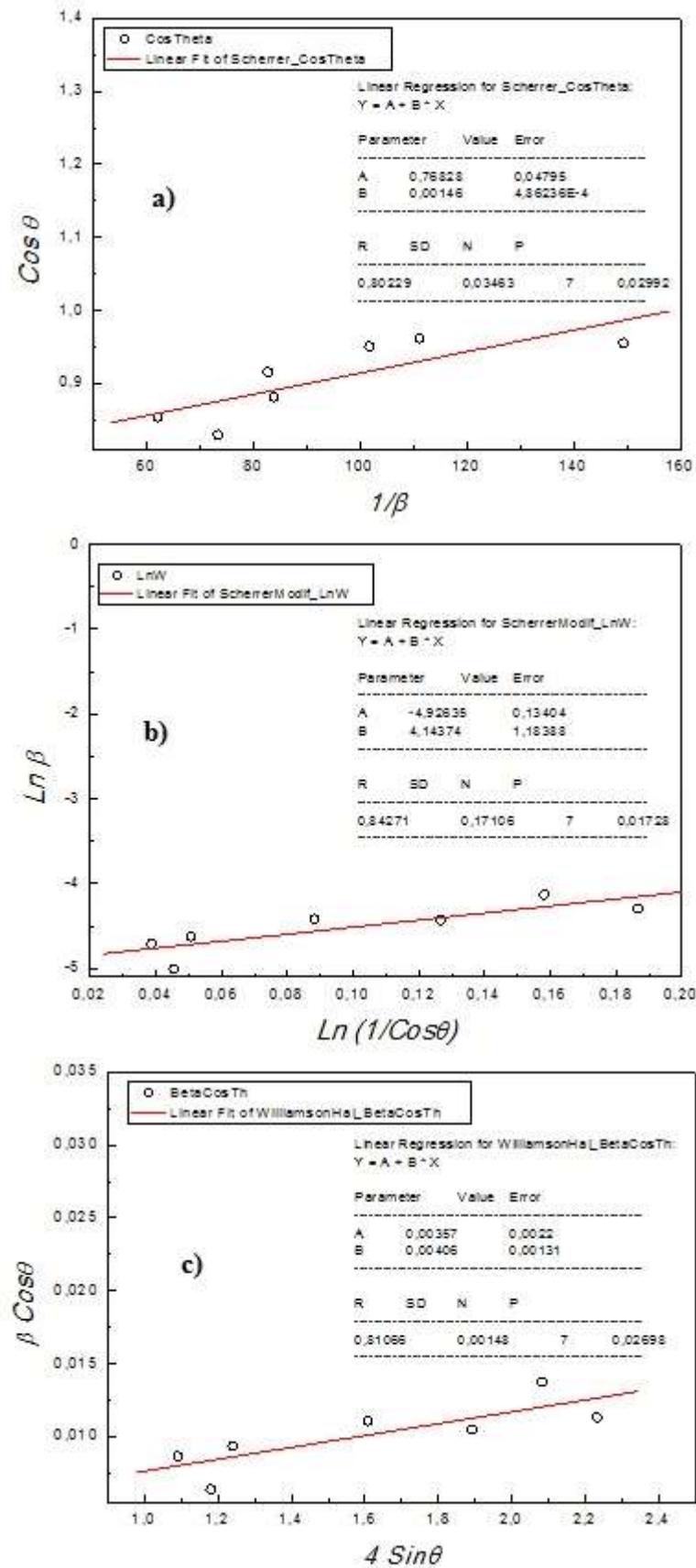


Figura A14 - Gráficos dos ajustes lineares de S3 60 horas Etapas: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.

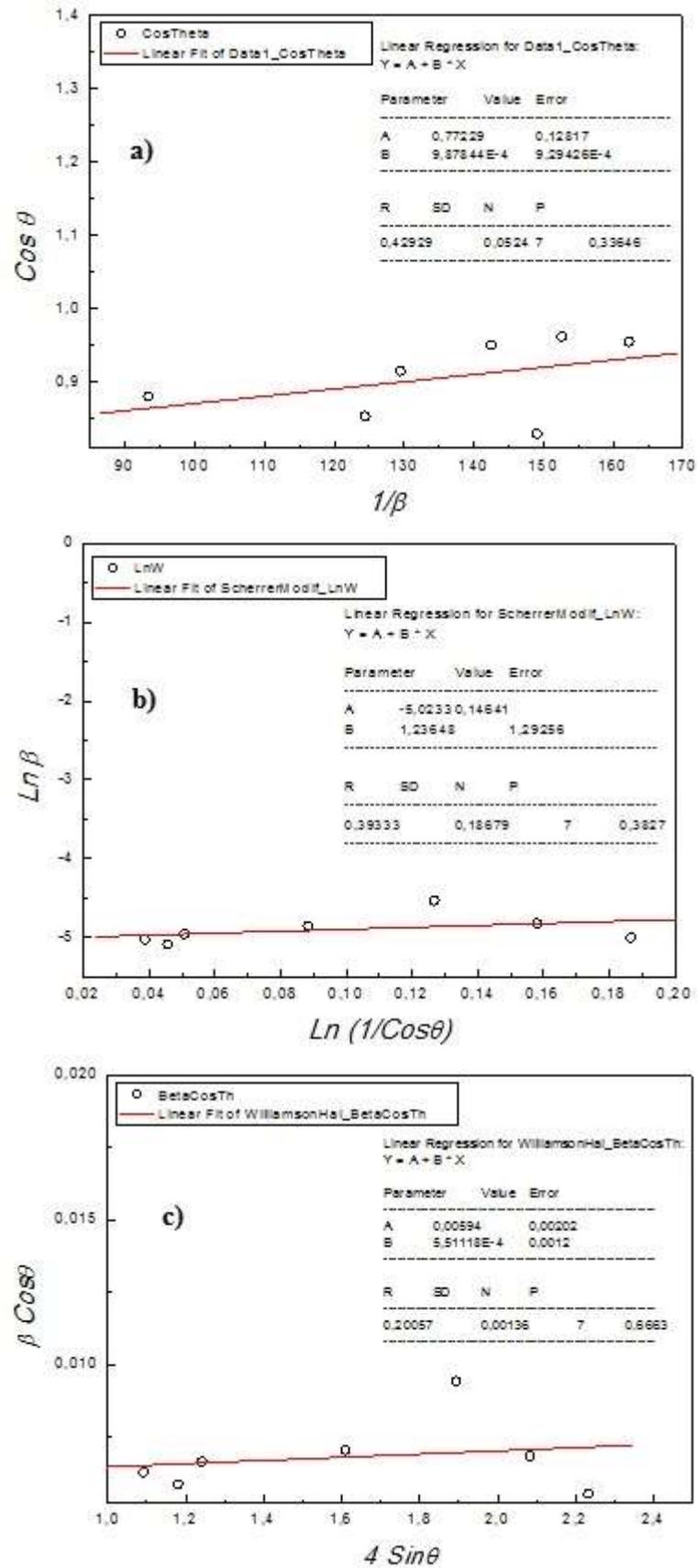


Figura A15 - Gráficos dos ajustes lineares de S3 116 horas Etapas: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.

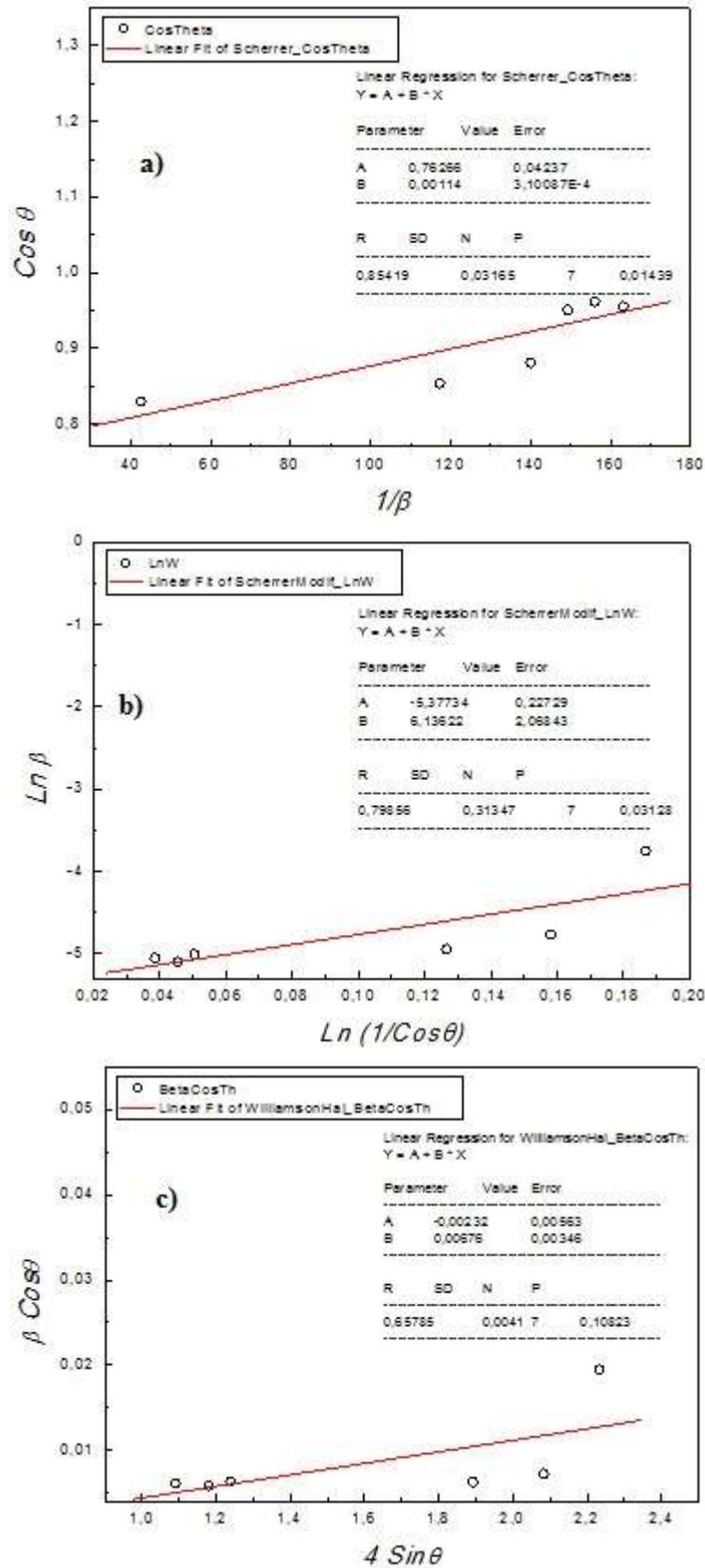
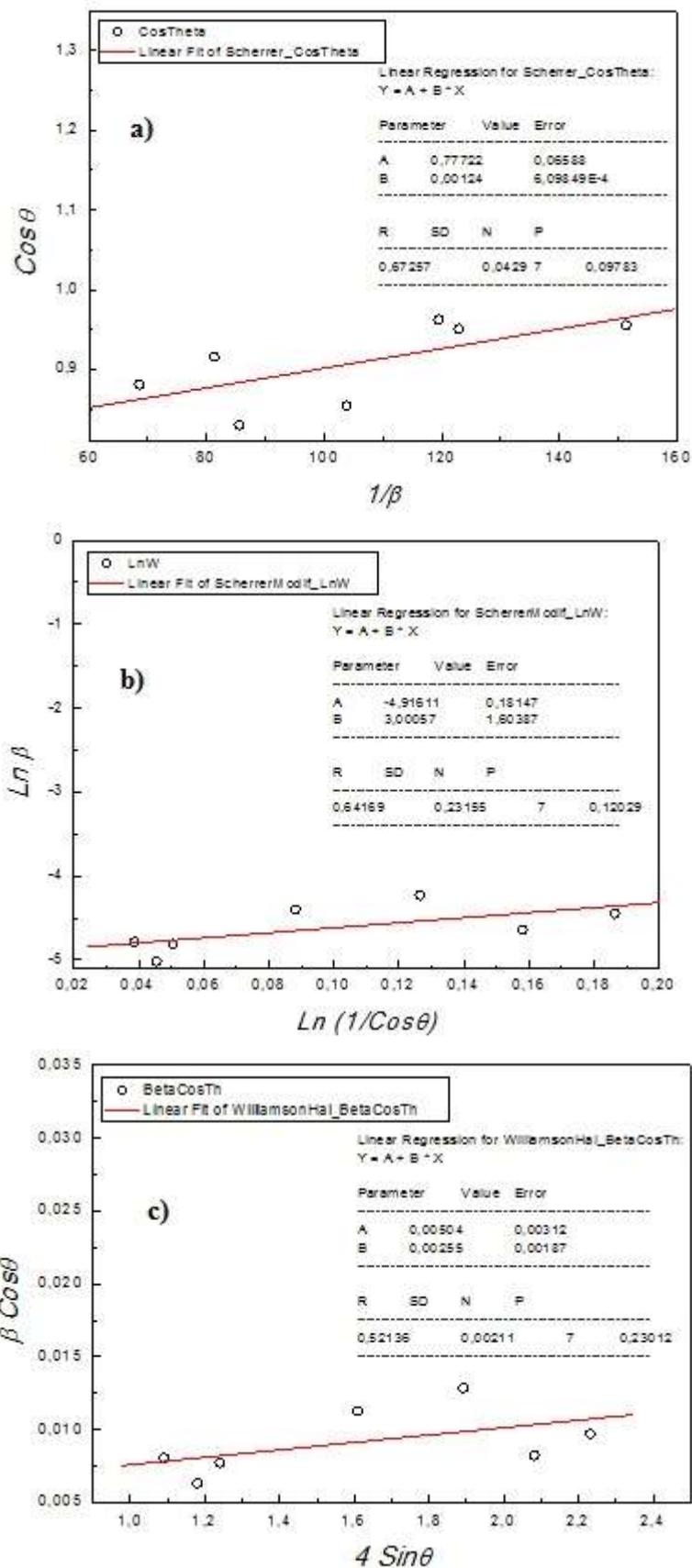


Figura A16 - Gráficos dos ajustes lineares de S3 116 horas Direto: a) método de Scherrer; b) Scherrer Modificado; c) Williamson Hall.



APÊNDICE B – Tabelas com cálculos dos desvios padrões dos ajustes.

MÉTODO SCHERRER MÉDIO

Cálculo do tamanho dos domínios cristalinos (D) e seus desvios padrões para o método de Scherrer. Para o cálculo do desvio padrão da média a seguinte equação foi usada:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad ; \quad \langle \sigma \rangle = \frac{\sqrt{\sum (D_i - D)^2}}{n(n-1)}$$

onde K = constante de forma; λ = comprimento de onda; β = amplitude corrigida por instrumento (FWHM); θ = posição angular do pico; n = número de picos; σ = desvio padrão da média.

Tabela B1 – Cálculos dos Desvios Padrões dos Ajustes dos Dados Não Tratados.

S1 60h E						
Picos	Di		somatorio			Desvio Padrão da média
1	227,662		1699,510			
2	252,825		4407,360			
3	185,166		1,615			
4	223,484		1372,468			
5	130,008		3184,240			
6	154,898		994,670			
7	131,015		3071,564	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	raiz
Dmédio	186,437	SOMA	14731,426	42	350,748	18,728

S1 60h D						
Picos	Di		somatorio			Desvio Padrão da média
1	222,426		2625,307			
2	266,733		9128,783			
3	161,346		96,884			
4	102,193		4760,371			
5	281,182		12098,576			
6	69,252		10391,073			
7	95,188		5776,143	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	
Dmédio	171,188	SOMA	44877,137	42	1068,503	32,688

S1 116h D						
Picos	Di		somatorio			Desvio Padrão da média
1	157,801		212,860			
2	197,661		2964,784			
3	163,749		421,806			
4	99,293		1928,749			
5	153,310		101,985			
6	107,965		16822,227			
7	122,699		420,756	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	raiz
Dmédio	143,211	SOMA	22873,168	42	544,599	23,337

S1 116h E						
Picos	Di		somatorio			Desvio Padrão da média
1	237,665		1250,350			
2	264,240		3835,933			
3	219,858		308,121			
4	178,712		556,621			
5	160,053		1785,226			
6	224,108		475,370			
7	131,498		5013,604	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	raiz
Dmédio	202,305	SOMA	13225,225	42	314,886	17,745

S3 60 h D						
Picos	Di		somatorio			Desvio Padrão da média
1	158,761		200,149			
2	207,544		3960,345			
3	146,490		3,523			
4	144,527		0,007			
5	139,876		22,446			
6	102,223		1796,968			
7	112,872		1007,514	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	raiz
Dmédio	144,613	SOMA	6990,954	42	166,451	12,902

S3 60 h E						
Picos	Di		somatorio			Desvio Padrão da média
1	220,642		374,796			
2	233,412		1032,316			
3	214,992		187,963			
4	191,056		104,568			
5	158,787		1805,839			
6	189,352		142,338			
7	200,735		0,300	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	raiz
Dmédio	201,282	SOMA	3648,121	42	86,860	9,320

S3 116 h D						
Picos	Di		somatorio			Desvio Padrão da média
1	176,081		116,335			
2	228,610		4008,791			
3	178,769		181,548			
4	153,637		135,924			
5	90,188		5641,057			
6	152,435		165,372			
7	177,346		145,214	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	raiz
Dmédio	165,295	SOMA	10394,240	42	247,482	15,732

S3 116 h E						
Picos	Di		somatorio			SCHERRER Desvio Padrão da média
1	223,480		1430,474			
2	240,265		2981,853			
3	213,719		787,383			
4	235,315		2465,770			
5	162,220		549,365			
6	155,439		913,202			
7	69,171		13569,232	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	raiz
Dmédio	185,658	SOMA	22697,278	42	540,411	23,247

Tabela B2 – Cálculos dos Desvios Padrões dos Ajustes dos Dados Tratados.

S1 60h D						
Picos	Di		somatorio			Desvio Padrão da média
1	124,706		5978,694			
2	280,026		6083,653			
3	156,382		2083,584			
4	102,504		9904,980			
5	491,430		83753,492			
6	106,223		9178,708			
7	152,926		2411,015	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	
Dmédio	202,028	SOMA	119394,125	42	2842,717	53,317

S1 60h E						
Picos	Di		somatorio			Desvio Padrão da média
1	238,357		1381,387			
2	134,505		4446,920			
3	206,307		26,181			
4	292,084		8261,728			
5	211,577		107,886			
6	163,637		1410,217			
7	161,863		1546,573	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	raiz
Dmédio	201,190	SOMA	17180,892	42	409,069	20,225

S1 116h D						
Picos	Di		somatorio			Desvio Padrão da média
1	164,922		166,479			
2	196,563		1984,190			
3	165,153		172,501			
4	101,750		2526,946			
5	178,152		682,947			
6	120,211		20539,126			
7	137,382		214,254	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	raiz
Dmédio	152,019	SOMA	26286,444	42	625,868	25,017

S1 116h E						
Picos	Di		somatorio			Desvio Padrão da média
1	263,526		5292,684			
2	231,556		1663,048			
3	221,428		939,615			
4	174,661		259,679			
5	135,314		3075,881			
6	243,296		2758,425			
7	65,645		15657,511	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	raiz
Dmédio	190,775	SOMA	29646,843	42	705,877	26,568

S3 60 h D						
Picos	Di		somatorio			Desvio Padrão da média
1	167,244		294,954			
2	226,226		5799,671			
3	154,939		23,707			
4	130,836		369,937			
5	137,835		149,687			
6	105,383		1996,914			
7	128,026		485,918	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	raiz
Dmédio	150,070	SOMA	9120,789	42	217,162	14,736

S3 60 h E						
Picos	Di		somatorio			Desvio Padrão da média
1	229,742		150,956			
2	245,927		810,629			
3	217,122		0,111			
4	204,828		159,450			
5	153,389		4104,465			
6	211,017		41,450			
7	260,162		1823,908	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	raiz
Dmédio	217,455	SOMA	7090,969	42	168,833	12,994

S3 116 h D						
Picos	Di		somatorio			Desvio Padrão da média
1	179,820		187,415			
2	229,411		4004,473			
3	187,159		442,224			
4	128,593		1409,023			
5	112,687		2856,128			
6	176,016		97,741			
7	149,223		285,837	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	raiz
Dmédio	166,130	SOMA	9282,841	42	221,020	14,867

S3 116 h E						
Picos	Di		somatorio			Desvio Padrão da média
1	234,786		843,950723689			
2	247,346		1731,50528105			
3	227,367		467,962893003			
4	227,367		467,962893003			
5	230,089		593,14167025			
6	198,911		46,5698421241			
7	74,278		17281,0427565	n(n-1)	somatorio/n(n-1)	raiz
Dmédio	205,735	SOMA	21432,1360596	42	510,2889537996	22,590

Tabela B4 – Cálculos dos Desvios Padrões dos Ajustes dos Dados Tratados.

S1 60H E					Desvio Padrão Média	D
CA	ERRO (δ)	K	λ	D	$K \lambda \delta CA / CA^2$	(+/-) \hat{A}
6,21365E-04	5,87323E-04	0,94	1,54059	2330,602	2202,918	4533,520
						127,684
S1 116H D					Desvio Padrão Média	D
CA	ERRO (δ)	K	λ	D	$K \lambda \delta CA / CA^2$	(+/-) \hat{A}
1,40000E-03	7,41800E-04	0,94	1,54059	1034,396	548,082	1582,478
						486,314
S1 116H E					Desvio Padrão Média	D
CA	ERRO (δ)	K	λ	D	$K \lambda \delta CA / CA^2$	(+/-) \hat{A}
1,14000E-03	1,07E-18	0,94	1,54059	1270,311	345,532	1615,843
						924,779
S3 60H D					Desvio Padrão Média	D
CA	ERRO (δ)	K	λ	D	$K \lambda \delta CA / CA^2$	(+/-) \hat{A}
1,46000E-03	4,86236E-04	0,94	1,54059	991,887	330,336	1322,223
						661,550
S3 60H E					Desvio Padrão Média	D
CA	ERRO (δ)	K	λ	D	$K \lambda \delta CA / CA^2$	(+/-) \hat{A}
9,87844E-04	9,29426E-04	0,94	1,54059	1465,975	1379,282	2845,257
						86,693
S3 116 H D					Desvio Padrão Média	D
CA	ERRO (δ)	K	λ	D	$K \lambda \delta CA / CA^2$	(+/-) \hat{A}
1,24000E-03	6,09849E-04	0,94	1,54059	1167,867	574,373	1742,239
						593,494
S3 116 H E					Desvio Padrão Média	D
CA	ERRO (δ)	K	λ	D	$K \lambda \delta CA / CA^2$	(+/-) \hat{A}
1,14000E-03	3,10087E-04	0,94	1,54059	1270,311	345,532	1615,843
						924,779

MÉTODO SCHERRER MODIFICADO

Cálculo do tamanho dos domínios cristalinos (D) e seus desvios padrões para o método de Scherrer Modificado, usando os valores dos resultados dos ajustes apresentados no Anexo A. Para o cálculo do desvio padrão da média a seguinte equação foi usada:

$$D(\delta +) = \frac{k\lambda}{e^{-CL+\delta}} \quad D(\delta -) = \frac{k\lambda}{e^{-CL-\delta}}$$

$$D = Valor \pm \frac{D(\delta +) - D(\delta -)}{2}$$

onde K = constante de forma; λ = comprimento de onda; β = amplitude corrigida por instrumento (FWHM); θ = posição angular do pico; n = número de picos; δ = desvio padrão da média; CL = coeficiente linear; D = domínio cristalino, e = exponencial

Tabela B5 – Cálculos dos Desvios Padrões dos Ajustes dos Dados Não Tratados.

S1 60H D										Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	VALOR	CL (+ -) ERRO		EXP(CL+ - ERRO)	D(δ +)	D(δ -)	(+/-) D(δ +) - D(δ -)/2	(+/-) A
-5,226	0,372	0,94	1,54059	171,189	CL + ERRO	-4,855	0,008	185,828	390,809	102,491	273,680
					CL - ERRO	-5,598	0,004				68,698
S1 60H E										Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	VALOR	CL (+ -) ERRO		EXP(CL+ - ERRO)	D(δ +)	D(δ -)	(+/-) D(δ +) - D(δ -)/2	(+/-) A
-5,215	0,125	0,94	1,54059	186,437	CL + ERRO	-5,089	0,006	235,041	301,925	33,442	219,879
					CL - ERRO	-5,340	0,005				152,995
S1 116H D										Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	VALOR	CL (+ -) ERRO		EXP(CL+ - ERRO)	D(δ +)	D(δ -)	(+/-) D(δ +) - D(δ -)/2	(+/-) A
-4,824	0,168	0,94	1,54059	143,211	CL + ERRO	-4,656	0,010	152,370	213,161	30,396	173,607
					CL - ERRO	-4,992	0,007				112,815
S1 116H E										Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	VALOR	CL (+ -) ERRO		EXP(CL+ - ERRO)	D(δ +)	D(δ -)	(+/-) D(δ +) - D(δ -)/2	(+/-) A
-5,222	0,142	0,94	1,54059	202,305	CL + ERRO	-5,080	0,006	232,779	309,392	38,307	240,611
					CL - ERRO	-5,364	0,005				163,998
S3 60H D										Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	VALOR	CL (+ -) ERRO		EXP(CL+ - ERRO)	D(δ +)	D(δ -)	(+/-) D(δ +) - D(δ -)/2	(+/-) A
-4,907	0,107	0,94	1,54059	144,613	CL + ERRO	-4,800	0,008	175,948	217,851	20,951	165,564
					CL - ERRO	-5,014	0,007				123,662
S3 60H E										Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	VALOR	CL (+ -) ERRO		EXP(CL+ - ERRO)	D(δ +)	D(δ -)	(+/-) D(δ +) - D(δ -)/2	(+/-) A
-5,054	0,088	0,94	1,54059	201,282	CL + ERRO	-4,965	0,007	207,610	247,695	20,043	221,325
					CL - ERRO	-5,142	0,006				181,239
S3 116H D										Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	VALOR	CL (+ -) ERRO		EXP(CL+ - ERRO)	D(δ +)	D(δ -)	(+/-) D(δ +) - D(δ -)/2	(+/-) A
-4,893	0,226	0,94	1,54059	165,295	CL + ERRO	-4,667	0,009	153,998	242,175	44,088	209,384
					CL - ERRO	-5,119	0,006				121,207
S3 116H E										Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	VALOR	CL (+ -) ERRO		EXP(CL+ - ERRO)	D(δ +)	D(δ -)	(+/-) D(δ +) - D(δ -)/2	(+/-) A
-5,426	0,191	0,94	1,54059	172,022	CL + ERRO	-5,235	0,005	271,861	398,039	63,089	235,111
					CL - ERRO	-5,616	0,004				108,933

Tabela B6 – Cálculos dos Desvios Padrões dos Ajustes dos Dados Tratados.

S1 60H E										Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	VALOR	CL (+ -) ERRO	EXP (CL+ - ERRO)	D(δ +)	D(δ -)	(+/-) D(δ +) - D(δ -)/2	(+ / -) \bar{A}	
-5,017	0,219	0,94	1,541	218,530	CL + ERRO -4,798	0,008	175,565	272,013	48,224	266,754	
					CL - ERRO -5,236	0,005				170,306	
S1 116H D										Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	VALOR	CL (+ -) ERRO	EXP (CL+ - ERRO)	D(δ +)	D(δ -)	(+/-) D(δ +) - D(δ -)/2	(+ / -) \bar{A}	
-4,805	0,180	0,94	1,541	176,886	CL + ERRO -4,625	0,010	147,781	211,725	31,972	208,859	
					CL - ERRO -4,985	0,007				144,914	
S1 116H E										Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	VALOR	CL (+ -) ERRO	EXP (CL+ - ERRO)	D(δ +)	D(δ -)	(+/-) D(δ +) - D(δ -)/2	(+ / -) \bar{A}	
-5,388	0,292	0,94	1,541	316,714	CL + ERRO -5,096	0,006	236,545	424,054	93,754	410,468	
					CL - ERRO -5,680	0,003				222,960	
S3 60H D										Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	VALOR	CL (+ -) ERRO	EXP (CL+ - ERRO)	D(δ +)	D(δ -)	(+/-) D(δ +) - D(δ -)/2	(+ / -) \bar{A}	
-4,926	0,134	0,94	1,541	199,664	CL + ERRO -4,792	0,008	174,618	228,304	26,843	226,507	
					CL - ERRO -5,060	0,006				172,821	
S3 60H E										Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	VALOR	CL (+ -) ERRO	EXP (CL+ - ERRO)	D(δ +)	D(δ -)	(+/-) D(δ +) - D(δ -)/2	(+ / -) \bar{A}	
-5,023	0,146	0,94	1,541	219,991	CL + ERRO -4,877	0,008	190,030	254,678	32,324	252,315	
					CL - ERRO -5,170	0,006				187,667	
S3 116 H D										Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	VALOR	CL (+ -) ERRO	EXP (CL+ - ERRO)	D(δ +)	D(δ -)	(+/-) D(δ +) - D(δ -)/2	(+ / -) \bar{A}	
-4,916	0,181	0,94	1,541	197,630	CL + ERRO -4,735	0,009	164,833	236,955	36,061	233,691	
					CL - ERRO -5,098	0,006				161,569	
S3 116 H E										Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	VALOR	CL (+ -) ERRO	EXP (CL+ - ERRO)	D(δ +)	D(δ -)	(+/-) D(δ +) - D(δ -)/2	(+ / -) \bar{A}	
-5,377	0,227	0,94	1,541	313,446	CL + ERRO -5,150	0,006	249,720	393,437	71,858	385,304	
					CL - ERRO -5,605	0,004				241,588	

MÉTODO WILLIAMSON HALL

Cálculo do tamanho dos domínios cristalinos (D) e seus desvios padrões para o método de Williamson Hall, usando os valores dos resultados dos ajustes apresentados no Anexo A. Para o cálculo do desvio padrão da média a seguinte equação foi usada:

$$\delta K \lambda = 0$$

$$D = \frac{K\lambda}{CL} \pm \delta \quad \rightarrow \quad D = \frac{K\lambda}{CL} \pm \left(\frac{\delta K \lambda}{K \lambda} + \frac{K \lambda}{CL} \right) \rightarrow D = \frac{K\lambda}{CL} \pm \frac{K \lambda \delta CL}{CL^2}$$

onde K = constante de forma; λ = comprimento de onda; β = amplitude corrigida por instrumento (FWHM); θ = posição angular do pico; n = número de picos; δ = desvio padrão da média; CL = coeficiente linear.

Tabela B7 – Cálculos dos Desvios Padrões dos Ajustes dos Dados Não Tratados.

S1 60H D					Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	D	$K \lambda \delta CL / CL^2$	(+/-) \AA
-0,00311	0,00721	0,94	1,54059	465,643	1079,517	1545,160
						-613,874
S1 60H E					Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	D	$K \lambda \delta CL / CL^2$	(+/-) \AA
0,00157	0,00195	0,94	1,54059	922,389	1145,645	2068,034
						-223,257
S1 116H D					Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	D	$K \lambda \delta CL / CL^2$	(+/-) \AA
0,00493	0,00339	0,94	1,54059	293,742	201,986	495,728
						91,757
S1 116H E					Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	D	$K \lambda \delta CL / CL^2$	(+/-) \AA
0,00241	0,00563	0,94	1,54059	600,892	1403,748	2004,640
						-802,856
S3 60H D					Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	D	$K \lambda \delta CL / CL^2$	(+/-) \AA
0,0034	0,00202	0,94	1,54059	425,926	253,051	678,978
						172,875
S3 60H E					Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	D	$K \lambda \delta CL / CL^2$	(+/-) \AA
0,00516	0,00121	0,94	1,54059	280,649	65,811	346,461
						214,838
S3 116 H D					Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	D	$K \lambda \delta CL / CL^2$	(+/-) \AA
0,00489	0,0046	0,94	1,54059	296,145	278,583	574,728
						17,562
S3 116 H E					Desvio Padrão Média	D
CL	ERRO (δ)	K	λ	D	$K \lambda \delta CL / CL^2$	(+/-) \AA
-0,00461	0,00579	0,94	1,54059	420,268	394,541	814,809
						25,728

