

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

ESTUDO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO ÓXIDO DE ZINCO
NANOESTRUTURADO

Bolsista: Etlen Neves Benezar, CNPq

MANAUS

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO FINAL
PIB-E/0082/2014
ESTUDO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO ÓXIDO DE ZINCO
NANOESTRUTURADO

Bolsista: Etlen Neves Benezar, CNPq
Orientadora: Prof^ª Dr^ª Daniela Menegon Trichês

MANAUS

2015

Todos os direitos deste relatório são reservados à Universidade Federal do Amazonas, ao Núcleo de Estudo e Pesquisa em Ciência da Informação e aos seus autores. Parte deste relatório só poderá ser reproduzida para fins acadêmicos ou científicos.

Esta pesquisa, financiada pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico de Pesquisa – CNPq, através do Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica da Universidade Federal do Amazonas, foi desenvolvida pelo Núcleo de Estudo e Pesquisa em Ciência da Informação e se caracteriza como sub projeto do projeto de pesquisa Bibliotecas Digitais.

RESUMO

O estudo sobre os materiais nanoestruturados tem recebido grande destaque nas últimas décadas, tanto no meio tecnológico como no científico devidos suas propriedades e sua variedade de aplicações. Um dos materiais nanoestruturados que tem sido largamente promissor é Óxido de Zinco (ZnO) nanoestruturado, em razão ao seu distinto desempenho na óptica, eletrônica e fotônica. O processo de sol-gel, método hidrotérmico, método de microondas, pirólise de pulverização, síntese sonoquímica e a técnica de mecanoquímica são algumas das várias técnicas de para se obter o ZnO nanoestruturados. Síntese mecanoquímica é um processo simples e de baixo custo, utilizado na produção dos materiais nanoestruturados, onde a moagem mecânica de alta energia é combinada com a reação química de estado sólido. O estudo da dependência da condutividade térmica com o tamanho de cristalito do ZnO estruturado produzido por mecanoquímica é objetivo deste projeto.

Palavra-chave: Óxido de zinco nanoestruturado, síntese mecanoquímica, condutividade térmica.

ABSTRACT

The study of nanostructured materials has received technological and scientific interest in recent decades due its unique properties and wide range of applications. One of the most promising materials would be the nanostructured Zinc Oxide (ZnO) owing to its distinguished performance in optics, electronics and photonics. The sol-gel process, hydrothermal method, microwave method, spray pyrolysis, sonochemical and mechanochemical syntheses are some of the various techniques to obtain nanostructured ZnO. Particularly, mechanochemical synthesis is a simple low cost process used in the production of nanostructured materials wherein the high energy mechanical milling is combined with chemical reaction. In this study, the influence of the crystallite size and temperature on thermal conductivity in nanostructured ZnO produced by mechanochemistry is analyzed. The crystallite size is obtained from Rietveld refinements of the x-ray diffraction patterns and the thermal conductivity is measured by modified transient plane source method.

Keywords: Nanostructured zinc oxide, mechanochemical synthesis, thermal conductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo bidimensional de um material nanoestruturado. Os elementos nos centros dos cristais (camada cristalina) são indicados em preto. Os que estão nas regiões centrais de fronteira (componente interfacial) são representados em branco. [38]	9
Figura 2 - Representação da estrutura hexagonal tipo Wurtzita para ZnO. [8]	10
Figura 3 - Balança de Precisão SHIMADZU.....	11
Figura 4 - Moinho (modelo 8000 SPEX).....	11
Figura 5 - Equipamento C-Therm TCi.....	12
Figura 6 - Evolução da amostra de Zn com ácido esteárico nos diferentes tempos de moagem.	13
Figura 7 – Comparativo dos difratogramas inicial e final da amostra com os padrões DRX do ICSD.....	13
Figura 8 - Quantidade percentual de Zn e ZnO em relação aos diferentes tempos de moagem.	14
Figura 9 – Representação da cinética de nucleação do ZnO a partir de um fit utilizando o modelo método de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov.....	14
Figura 10 - Representação do tamanho médio de cristalito do Zn em relação ao tempo de moagem.	15
Figura 11 - Representação do tamanho médio de cristalito do ZnO em relação ao tempo de moagem.	15
Figura 12 - Representação da microdeformação do Zn em relação ao tempo de moagem.....	16
Figura 13 - Representação da microdeformação do ZnO em relação ao tempo de moagem...	16
Figura 14 - Representação da condutividade térmica da amostra em relação ao tempo de moagem.	17

SUMÁRIO

ABSTRACT	5
LISTA DE FIGURAS	6
1. INTRODUÇÃO	8
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 Materiais Nanoestruturados.....	9
2.2 Óxido de Zinco.....	9
2.3 Síntese Mecanoquímica.....	10
3. MÉTODOS UTILIZADOS	11
3.1 Produção da amostra de Óxido de Zinco	11
3.2 Determinação do Tamanho de Cristalito e da Microdeformação da amostra.....	11
3.3 Medidas de Condutividade Térmica.....	12
RESULTADOS E DISCUSSÕES	13
CONCLUSÃO	18
AGRADECIMENTOS	19
REFERÊNCIAS	20
CRONOGRAMA	24

1. INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) nanoestruturado é um material que tem atraído muita atenção nas últimas décadas devido o potencial das suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, tais como, transparência à luz sensível [1,2,13-16], alta mobilidade dos elétrons, banda larga, etc. Além da sua grande variedade de aplicações, como na produção de células solares, sensores, materiais fotoluminescentes, ópticos, dispositivos eletrônicos, fotocatalise, fotônica dentre outras aplicações [1,2,7,13,17].

Os materiais nanoestruturados são caracterizados de acordo o tamanho de grão na ordem de nanômetros (10^{-9} m), os quais apresentam pelo menos uma direção ou componente com dimensão menor que 100 nm. Sendo formados por cristalitos que além das dimensões em nanômetros, tem a mesma estrutura dos materiais de ordem química de longo alcance, e é também constituído pela componente interfacial que é composta pelos átomos que restam nas regiões de interface. Entretanto, devido as nanopartículas serem metaestáveis, as propriedades e as estruturas desses materiais dependem do modo de como são produzidos [1, 3, 20]. O advento dos materiais nanoestruturados permite projetar novos materiais para aplicações tecnológicas específicas, uma vez que novos sólidos podem ser desenvolvidos com as propriedades desejadas. Isto se deve a presença de arranjos atômicos localizados na componente interfacial que podem ser modificados, por exemplo, através de tratamento térmico permitindo produzir sólidos com novas estruturas atômicas e propriedades físicas desejadas. Assim, os materiais nanoestruturados são extremamente promissores tanto do ponto de vista científico como tecnológico.

As nanopartículas de ZnO podem ser obtidas por várias técnicas, sendo algumas, o processo de sol-gel, método hidrotérmico (solvotérmico), condensação em fase gasosa, método de microondas, pirólise de pulverização, precipitação, síntese sonoquímica e a técnica de mecanoquímica [1,7,21,25,23,29,31-37]. A síntese por mecanoquímica é um processo híbrido onde a moagem mecânica é combinada com uma reação química de estado sólido, sendo realizada num moinho, onde a partir das quebras e deformações nas estruturas das partículas, resulta na formação das nanopartículas. Esta combinação é adequada para produção em média escala de ZnO nanoestruturado devido à sua simplicidade e custo relativamente baixo, mas requer um tempo de reação relativamente longo [4].

O objetivo deste projeto é estudar a dependência da condutividade térmica com o tamanho de cristalito no ZnO nanoestruturado produzido por mecanoquímica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Nanoestruturados

O Centro de Nanotecnologia (CNT) da Administração Nacional da Aeronáutica e do Espaço (NASA) caracteriza nanotecnologia como a geração de materiais ou dispositivos funcionais com o tamanho de grão em escala nanométrica (1-100 nanômetros) [3]. A inovação de métodos de tecnologia avançada em relação a manipulação de átomos e moléculas e o desenvolvimento de novas propriedades nos materiais são os principais interesses da nanotecnologia [1].

As propriedades especiais, como, elétricas, ópticas, mecânicas, térmicas e magnéticas, tendo como alguns exemplos, a condutividade térmica, difusividade, melhor maleabilidade, maior resistência, susceptibilidade. E o vasto campo de aplicações das nanopartículas semicondutoras no setor tecnológico e científico, tais como, na produção de materiais optoeletrônicos, fotoluminescentes, fotodetectores [8,15,20], no desenvolvimento de métodos para o tratamento de câncer [22,25], fotocatalise [3], fotônica [2] e entre outras aplicações, têm sido a motivação para atrair o grande interesse e dedicação pelo estudo referente a descrição e produção desses materiais, em relação a comparação com materiais a granel.

A estrutura dos materiais nanoestruturados é constituída pelos átomos da camada cristalina (formada pelos cristalitos e tem mesma estrutura dos materiais maciços) e pelos átomos que restam nas regiões de interface os quais compõe a componente interfacial (formada por vários tipos de defeitos).

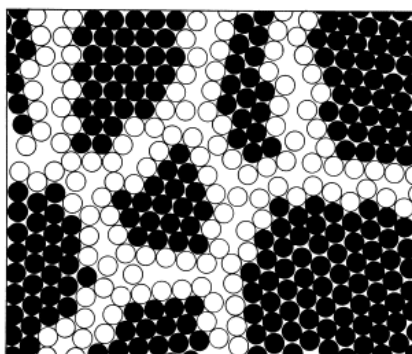


Figura 1 - Modelo bidimensional de um material nanoestruturado. Os elementos nos centros dos cristais (camada cristalina) são indicados em preto. Os que estão nas regiões centrais de fronteira (componente interfacial) são representados em branco. [38]

2.2 Óxido de Zinco

O estudo sobre o óxido de zinco (ZnO) é um alvo crescente, tanto do meio tecnológico quanto no científico. O ZnO é semicondutor de banda larga com o gap de 3,37 eV, e possui

uma alta energia de excitação de 60 meV, pertence ao grupo de semicondutores II-IV [3,7,13-19]. O ZnO é formado por átomos de zinco (Zn^{2+}) e oxigênio (O^{2-}). Sua estrutura cristalina é a hexagonal (Wurtzita), a qual apresenta os seguintes parâmetros de rede $a = b = 3,249\text{Å}$ (0,3249 nm) e $c = 5,204\text{Å}$ (0,5204 nm) e possui o grupo espacial $P6_{3mc}$ [1, 28,10].

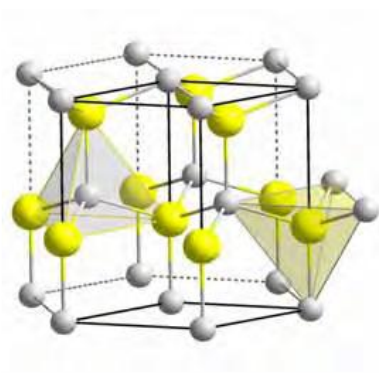


Figura 2 - Representação da estrutura hexagonal tipo Wurtzita para ZnO. [8]

As nanopartículas do ZnO é um material que têm recebido grande relevância na área da nanotecnologia e nanociência nos últimos anos, em razão da potencialidade das suas propriedades mecânicas, elétricas, térmica, química, ópticas e magnéticas, e das inúmeras possibilidades de aplicações, como na produção de dispositivos fotônicos [25], eletrônicos [8], materiais cerâmicos, tintas, polímeros [2,5,42], materiais fotoluminescentes [1], células solares, sensores [13,17,19], materiais absorvedores e emissores de luz ultravioleta (UV) [9,26], cosméticos [6,8], processos de fotocatalise [8], tratamento de câncer [22,24] e entre demais aplicações.

2.3 Síntese Mecanoquímica

Vários métodos para geração das nanopartículas têm sido desenvolvidos nos últimos anos. O processo utilizado nesta pesquisa foi a síntese de mecanoquímica. Esta é uma alternativa utilizada na produção dos materiais nanoestruturados, onde a moagem mecânica de alta energia é combinada com a reação química de estado sólido.

O processo de moagem ocorre através de um moinho, no qual o pó da amostra é inserido em um recipiente contendo esferas de aço que, através de força mecânica colidem com as paredes internas do recipiente, gerando rupturas e deformações nas estruturas das partículas. Esse tipo de processo resulta na formação de partículas nanométrica. A síntese mecanoquímica se destaca pelo custo comparativamente baixo e sua simplicidade [15]. Foi utilizado moinho do tipo vibratório (modelo SPEX 8000) nesta pesquisa.

3. MÉTODOS UTILIZADOS

3.1 Produção da amostra de Óxido de Zinco

A partir da síntese de mecanoquímica foi preparado o composto ZnO seguindo os seguintes passos: pó de zinco de alta pureza e ácido esteárico foram pesados na balança de alta precisão SHIMADZU, de forma que a quantidade de ácido esteárico fosse de 3% em massa. A mistura das duas substâncias contém 4,5797 g de pó de zinco e 0,1416 g de ácido esteárico, a qual foi colocada, junto com cinco esferas de aço de 4,72 g cada, em um cilindro, também de aço. A razão entre a massa das esferas e dos pós (BPR) foi 8:1. O recipiente foi fechado com atmosfera ambiente e colocado para moer em um moinho vibratório de alta energia SPEX (modelo 8000) por 15 minutos. Após esse tempo, uma pequena quantidade de amostra foi retirada e caracterizada através de uma medida de DRX. Em seguida a amostra retirada retornou ao recipiente e foi novamente submetida à moagem por mais 15 minutos, e novamente foi retirada para medida de DRX. Esse procedimento se repetiu até que todo o zinco se transformasse em óxido de zinco. A balança de alta precisão SHIMADZU e o moinho vibratório de alta energia SPEX (modelo 8000) são equipamentos existente no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Física da UFAM.

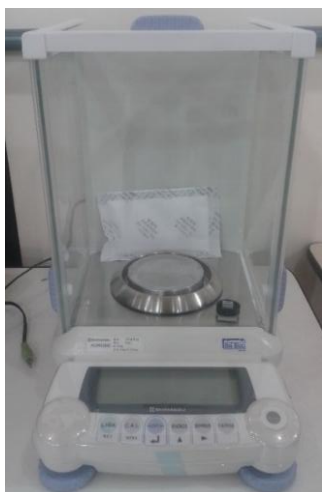


Figura 3 - Balança de Precisão SHIMADZU.



Figura 4 - Moinho (modelo 8000 SPEX).

Fonte: http://www.spexsampleprep.com/equipment-andaccessories/equipment_product/

3.2 Determinação do Tamanho de Cristalito e da Microdeformação da amostra

A partir dos padrões de DRX que permitirão a identificação das fases formadas no material em cada tempo de moagem, e com o auxílio dos cartões do zinco nº 41488 e do

óxido de zinco nº 421014 existentes no banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICDS), foram realizadas simulações com padrões DRX usando o método de Rietveld, que ao afinal das simulações disponibilizou os valores de LX e GU que são parâmetros do método de Rietveld que foram utilizados para determinar o tamanho médio de cristalito ($\langle d \rangle$) e microdeformação (σ_p) das fases de Zn e ZnO da amostra, a partir das equações (1) e (2)

$$\langle d \rangle = \frac{(18000k\lambda)}{LX.\pi} \quad (1)$$

e

$$\sigma_p = \frac{\pi}{18000} \sqrt{8 \ln 2 (GU - GU_o) 100\%} \quad (2)$$

As medidas dos padrões DRX foram realizadas num difratômetro SHIMADZU existente no Departamento de Geociências da UFAM.

3.3 Medidas de Condutividade Térmica

A condutividade térmica foi medida através do equipamento C-Therm TCi baseado no método transiente modificado de fonte de calor plana existente no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Física da UFAM. As medidas foram realizadas para cada tempo de moagem para verificar a variação da condutividade térmica com o tamanho de cristalito.

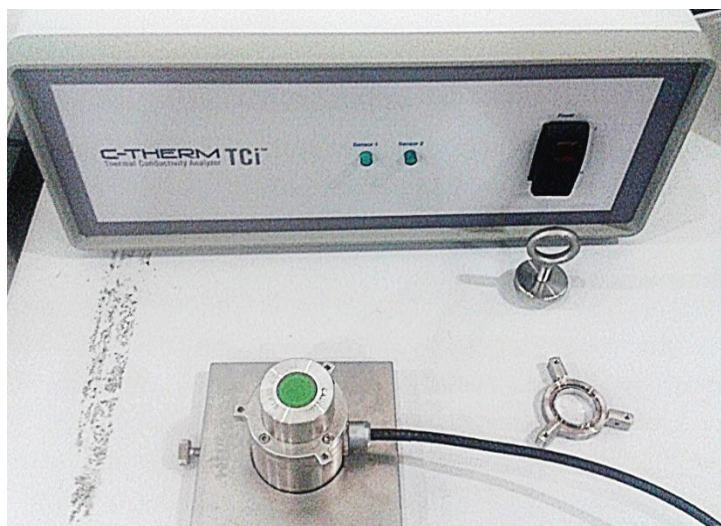


Figura 5 - Equipamento C-Therm TCi.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 6 mostra alguns padrões DRX representativos da evolução estrutural da amostra de zinco com ácido esteárico nos diferentes tempos de moagem. Sendo que a amostra foi moída até 240 minutos com intervalo de 15 a 15 minutos. Podemos observar na figura que ao longo do processo de moagem, ocorre a diminuição dos picos do zinco e o surgimento dos picos do óxido de zinco, a partir do difratograma referente a 180 minutos de moagem não existe mais picos do Zn, somente de ZnO.

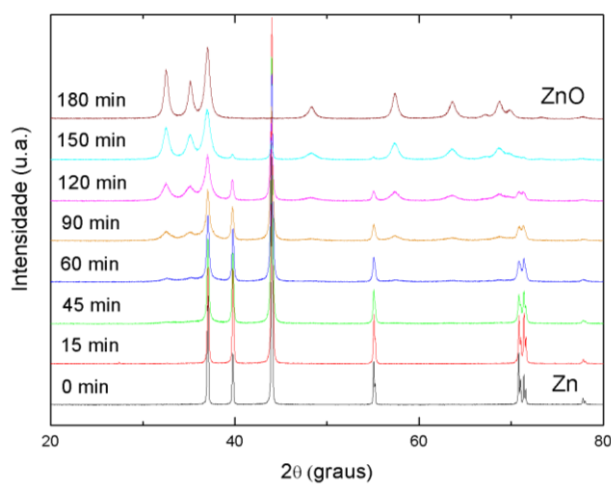


Figura 6 - Evolução da amostra de Zn com ácido esteárico nos diferentes tempos de moagem.

A figura 7 mostra a comparação entre dois difratogramas representativos da evolução da amostra de zinco com ácido esteárico, os difratogramas são referentes ao do zinco puro (0 min) e do 180 minutos de tempo de moagem, juntamente com dois padrões DRX referentes ao do zinco (cartão ICDS nº 421014) e do óxido de zinco (cartão ICDS nº 41488) existentes no banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICDS). [42]

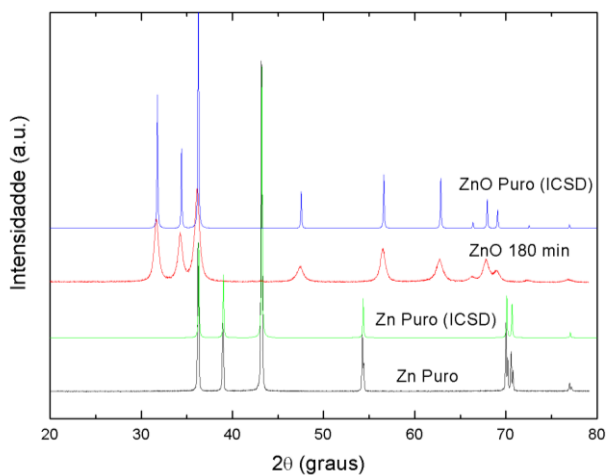


Figura 7 – Comparativo dos difratogramas inicial e final da amostra com os padrões DRX do ICSD.

A figura 8 mostra a comparação entre relação da quantidade de percentual das fases de Zn e ZnO presentes na amostra com o decorrer do tempo de moagem. Percebemos que até 45 minutos de tempo de moagem há somente na amostra Zn e a partir dos 60 minutos começa aparecer a formação de óxido de zinco na amostra, sendo que ao longo do tempo do processo de moagem até 165 minutos a quantidade de zinco diminui, e a partir dos 60 minutos em diante ocorre o aumento da quantidade de óxido de zinco, sendo que nos 180 minutos de moagem a amostra de zinco só já apresenta completamente óxido de zinco formado.

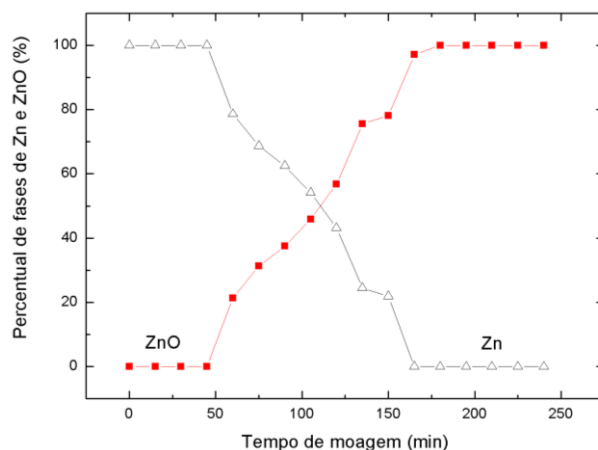


Figura 8 - Quantidade percentual de Zn e ZnO em relação aos diferentes tempos de moagem.

A figura 9 mostra o ajuste linear dos dados da fase do ZnO, este ajuste linear serve para demonstrar a cinética de nucleação do ZnO que é descrita pelo modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), sendo que para este ajuste linear foi utilizado a formulação geral do método de Avrami que pode ser expressado através da equação $f = 1 - \exp[-(kt)^n]$, a inclinação desta reta é equivalente ao expoente de Avrami (n), enquanto que o coeficiente linear está relacionado com a constante de velocidade de reação (k).

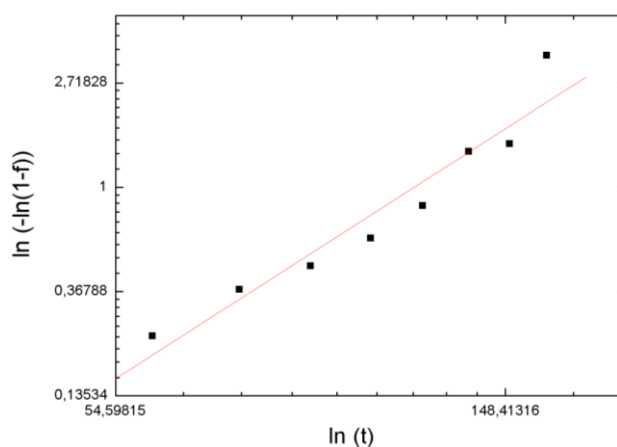


Figura 9 – Representação da cinética de nucleação do ZnO a partir de um fit utilizando o modelo método de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov.

As figuras 10 e 11 ilustram o comportamento do tamanho médio de cristalino ($\langle d \rangle$) das fases de zinco e óxido de zinco, respectivamente, em relação ao tempo de moagem. Nota-se que na fase do Zn, que o $\langle d \rangle$ com o decorrer do tempo de moagem, tem a tendência de diminuir, resultado das colisões entre o material e as esferas metálicas dentro do cilindro durante todo o processo de moagem. A diminuição do $\langle d \rangle$ durante toda a fase apesar de ter ocorrido uma apenas uma oscilação, observa-se que a o decrescimento do $\langle d \rangle$ da fase ocorre até o momento que o Zn desaparece por completo.

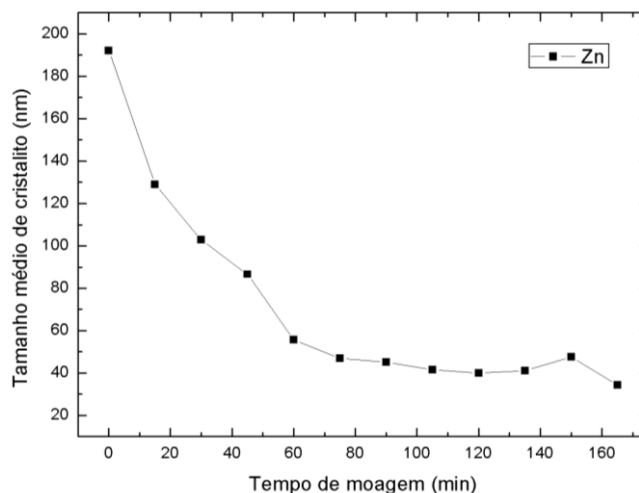


Figura 10 - Representação do tamanho médio de cristalito do Zn em relação ao tempo de moagem.

Já na fase do ZnO, percebe-se que o $\langle d \rangle$ possui um comportamento contrário, tem um pequeno crescimento em relação ao tempo de moagem. Essa diferença nos comportamentos das fases, é explicada pelo fato de que a fase do ZnO ocorre nucleação por resultado da oxidação da fase de Zn.

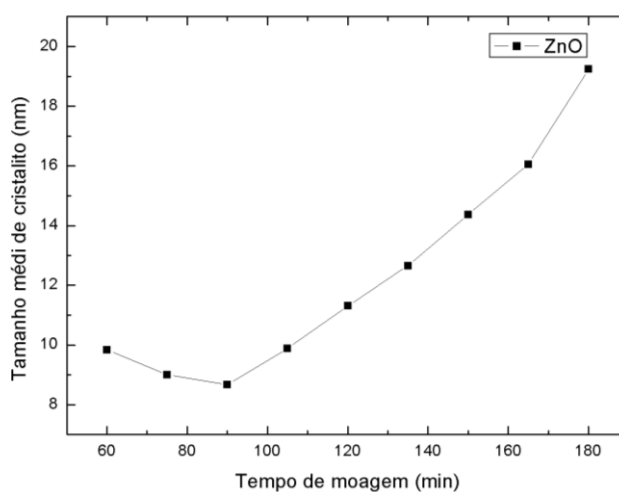


Figura 11 - Representação do tamanho médio de cristalito do ZnO em relação ao tempo de moagem.

As figuras 12 e 13 demonstra o comportamento da microdeformação (σ_p) das fases de zinco e óxido de zinco respectivamente em relação aos tempos de moagem. Percebe-se na fase do Zn, que ocorre oscilações entre os valores do porcentual da σ_p da fase, porém mesmo assim notamos que ela tem a predisposição de ter um pequeno aumento com o tempo de moagem.

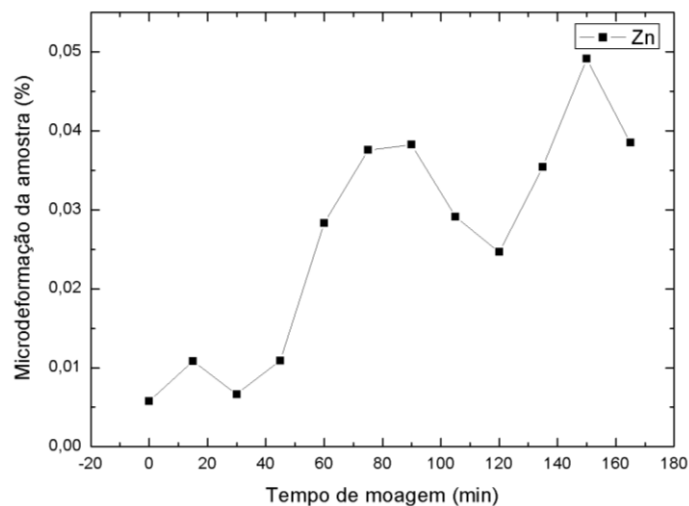


Figura 12 - Representação da microdeformação do Zn em relação ao tempo de moagem.

Ao contrário do que percebe-se na fase do ZnO, ao qual também ocorre flutuações entre os valores do porcentual da σ_p dessa fase, mas observa-se que ela possui a orientação de ter um leve decréscimo em relação ao tempo de moagem.

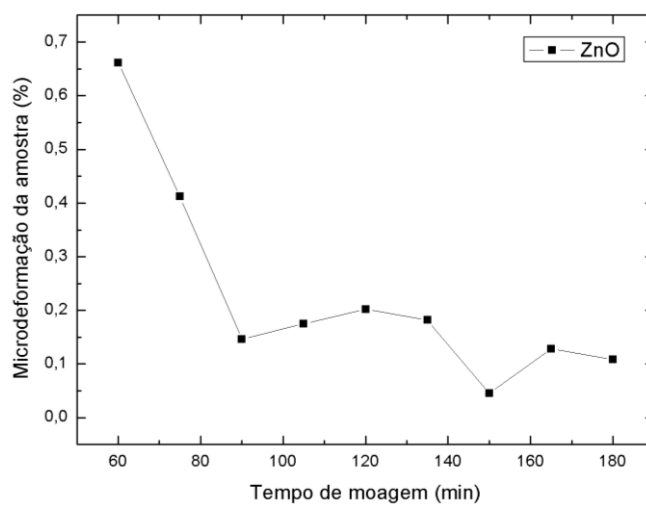


Figura 13 - Representação da microdeformação do ZnO em relação ao tempo de moagem.

A figura 14 mostra a evolução da condutividade térmica da amostra de zinco com ácido esteárico nos diferentes tempos de moagem até a formação completa do óxido de zinco. Podemos notar na ilustração que ao longo do processo de moagem, que os valores da condutividade térmica houve algumas flutuações, mas mesmo com a variação dos valores percebe-se que a condutividade térmica tem a predisposição de diminuir ao decorrer do tempo de moagem.

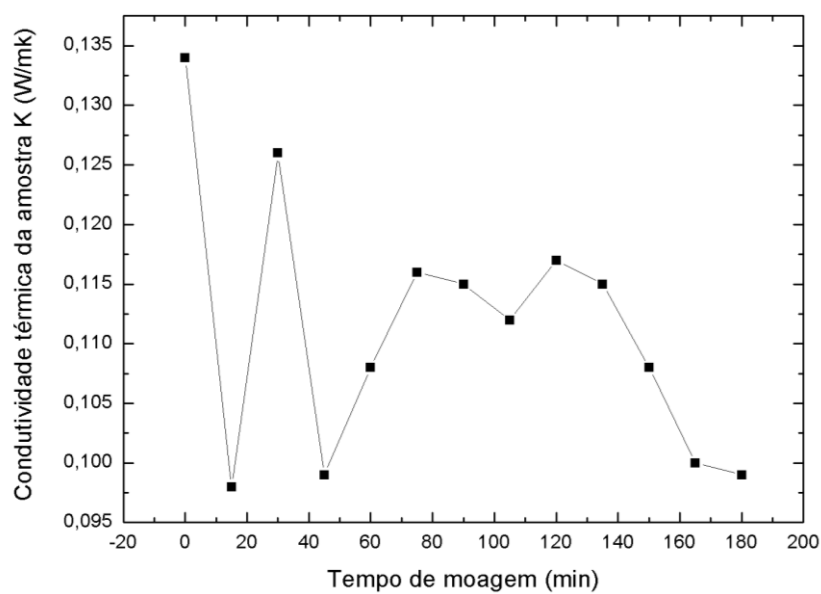


Figura 14 - Representação da condutividade térmica da amostra em relação ao tempo de moagem.

CONCLUSÃO

Neste estudo verificou-se que a síntese mecanoquímica demonstra-se ser um método de custo baixo e grande eficiência para a obtenção de óxido de zinco nanoestruturado.

Através do acompanhamento da análise dos padrões DRX ilustrando a evolução estrutural da amostra de zinco com ácido esteárico em relação aos diferentes tempos de moagem foi possível perceber gradativamente o processo de oxidação do zinco desde o seu surgimento até desaparecimento total do zinco dando a formação completa do óxido de zinco durante a síntese mecanoquímica.

Sendo que a presença de ácido esteárico colaborou para o processo de oxidação da amostra de forma que ocorresse em período de tempo menor, comparado com outros trabalhos em que não utilizaram algum lubrificante ou agente controlador durante a produção de óxido de zinco nanoestruturado.

A partir da análise das simulações com padrões DRX usando o método de Rietveld, foram fornecidas informações que possibilitaram determinar o tamanho médio de cristalito e a microdeformação das fases de Zn e ZnO da amostra, e com isso consequentemente a observação dos seus comportamentos com relação ao tempo de moagem.

As medidas da condutividade térmica da amostra nos diferentes tempos de moagem até a formação completa do óxido de zinco, notou-se a predisposição de diminuição ao decorrer do tempo de moagem. Sendo que através da análise das medidas de condutividade térmica juntamente com os resultados da determinação do tamanho médio de cristalito foi possível observar que estes dois fatores são dependentemente proporcionais, em que os dois tem a tendência de diminuir ao longo do tempo de moagem.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

Aos meus pais Marlene Gonçalves Neves e Divino Tadeu Pereira Benezar que sempre me apoiaram e incentivaram nos estudos.

De forma especial agradeço à Prof^a. Dr^a. Daniela Menegon Trichês que recebeu muito bem, que dedicou-se a me orientar, ajudar e transmitir conhecimentos necessários para que fosse desenvolvido este trabalho.

Ao professor Sérgio Michielon de Souza pelas instruções e disponibilidade em compartilhar experiências durante o aprendizado das técnicas utilizadas neste trabalho.

A minha tia Rosineide Neves que me acolheu em sua residência no início dessa jornada.

Ao meu irmão Eriton Neves Benezar que me apoiou durante o desenvolvimento deste trabalho

Ao Departamento de Geologia por permitir o acesso ao difratômetro modelo SHIMADZU LabX XRD-600 para a realização das medidas dos padrões de DRX.

Ao Alfredo Alexandrino técnico responsável pelo manuseio do difratômetro.

Aos amigos do Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Física que tive a satisfação de conhecer e conviver durante o período da iniciação científica: Gleison Adriano, Zeane Borges, Meg Caroliny, Carla Dias, Aécio Felipe, Joelma Maria, Mitsuo Lopes, Francisco Maciel e Querem Rabelo.

A amiga Fernanda Azuma que me acompanhou e ajudou durante desenvolvimento deste trabalho.

Ao amigo Thiago Pulcinelli pela ajuda no final desta jornada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro;

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] André Luiz M. de Oliveira, **Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo Método Hidrotermal de Microondas Doméstico**, (2009).
- [2] Z. L. Wang, **Zinc oxide nanostructures: growth, properties and Applications**, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) R829–R858.
- [3] Rafael Hubert Silva, **Obtenção de Óxido de Zinco nanoestruturado modificado com prata por aspersão de solução em chama: caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica**, (2010).
- [4] A. Moezzi, A. M. McDonagh, M. B. Cortie, **Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications**, Chemical Engineering Journal 185–186 (2012) 1–22.
- [5] R.Y. Hong, L.L. Chen, J.H. Li, H.Z. Li, Y. Zheng, J. Ding, **Preparation and application of polystyrene-grafted ZnO nanoparticles**, Polym. Adv. Technol. 18 (2007) 901–909.
- [6] G.J. Nohynek, J. Lademann, C. Ribaud, M.S. Roberts, **Grey goo on the skin? Nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety**, Crit. Rev. Toxicol. 37 (2007) 251–277.
- [7] J. Lu, K.M. Ng, S. Yang, **Efficient, one-step mechanochemical process for the synthesis of ZnO nanoparticles**, Indust. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 1095–1101.
- [8] Aureo Murador Filho, **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZnO/TiO₂ NANOESTRUTURADO**, (2012).
- [9] Zaiping Zeng, Emmanuel Paspalakis, Christos S. Garoufalis, Andreas F. Terzis, and Sotirios Baskoutas, **Optical susceptibilities in singly charged ZnO colloidal quantum dots embedded in different dielectric matrices**, Journal of Applied Physics 113, 054303 (2013).
- [10] Aline Luciana Schoenhalz, **Efeitos de Superfície em Nanocristais de ZnO**, (2011).
- [11] K.H. Brown, K.R. Wessells, S.Y. Hess, **Zinc bioavailability from zinc-fortified foods**, Int. J. Vitam. Nutr. Res. 77 (2007) 174–181.
- [12] R. Aghababazadeh, B. Mazinani, A. Mirhabibi, M. Tamizifar, **ZnO nanoparticles synthesised by mechanochemical processing**, JPCS 26 (2006) 312–314.
- [13] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, **Transparent Conductive Zinc Oxide**, Springer, New York, 2008.

- [14] B.-Y. Oh, M.-C. Jeong, T.-H. Moon, W. Lee, J.-M. Myoung, J.-Y. Hwang, D.-S. Seo, **Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays**, J. Appl. Phys. 99 (2006), 124504.
- [15] K. Utsumi, H. Iigusa, T. Mitsuru, Y. Suzuki, **Zinc oxide-based transparent conductor films, liquid crystal displays, and zinc oxide-based sputtering targets**, Japanese Patent 2007329051 (2007).
- [16] L. Gong, J.G. Lu, Z.Z. Ye, **Transparent, conductive Ga-doped ZnO films grown by RF magnetron sputtering on polycarbonate substrates**, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 937–941.
- [17] C. Klingshirn, **ZnO. Material, physics and applications**, ChemPhysChem 8 (2007) 782–803.
- [18] C. Klingshirn, R. Hauschild, J. Fallert, H. Kalt, **Room-temperature stimulated emission of ZnO: Alternatives to excitonic lasing**, Phys. Rev. B: Condens. Matter, 75 (2007) 115203/115201–115203/115209.
- [19] R. Mundle and A. K. Pradhan, **Electrical response in atomic layer deposited Al:ZnO with varying stack thickness**, Journal of Applied Physics 115, 183503 (2014)
- [20] H. Gleiter, **Nanocrystalline Materials**, Progr. Mater. Sci. 33 (1989) 223.
- [21] A. Moezzi, M. Cortie, A. McDonagh, **Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles**, Dalton Trans. 40 (2011) 4871–4878.
- [22] Mohd Javed Akhtar, Maqsood Ahame, Sudhir Kumar, MA Majeed Khan, Javed Ahmad, Salman A Alrokayan, **Zinc oxide nanoparticles selectively induce apoptosis in human cancer cells through reactive oxygen species**, International Journal of Nanomedicine (2012).
- [23] Y. Kozuka, A. Tsukazaki, and M. Kawasaki, **Challenges and opportunities of ZnO-related single crystalline heterostructures**, Applied Physics Reviews 1, 011303 (2014).
- [24] FALLEIROS, João Paulo Barbosa, BRANDL, Ana Lúcia, FONSECA, Ana Rita Alvarenga da, **APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA NO DIAGNÓSTICO E TRATAMENTO DE CÂNCER**, Nucleus, v.8, n.1, (2011)
- [25] Ruoyu Hong, Tingting Pan, Jianzhong Qian, Hongzhong Li, **Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles**, Chemical Engineering Journal 119 (2006) 71–81.
- [26] Takuya Tsuzuki and Paul G. McCormick, **ZnO NANOPARTICLES SYNTHESISED BY MECHANOCHEMICAL PROCESSING**, Scripta mater. 44 (2001) 1731–1734.

- [27] Gastón P. Barreto, Graciela Morales, and Ma. Luisa López Quintanilla, **Microwave Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles: Effect of Precursor Reagents, Temperature, Irradiation Time, and Additives on Nano-ZnO Morphology Development**, Hindawi Publishing Corporation Journal of Materials Volume (2013), Article ID 478681.
- [28] J. Timoshenko a, A. Anspoks a, A. Kalinko b, A. Kuzmin, **Temperature dependence of the local structure and lattice dynamics of wurtzite-type ZnO**, Acta Materialia 79 (2014) 194–202.
- [29] T.X. Wang, T.J. Lou, **Solvothermal synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanorods and nanorod assemblies from ZnO₂ nanoparticles**, Mater. Lett. 62 (2008) 2329–2331.
- [30] Luciana Biagini Mendes, **Caracterização do Polietileno de ultra massa molar processado por moagem de alta energia**, (2010).
- [31] J.S. Jang, C.-J. Yu, S.H. Choi, S.M. Ji, E.S. Kim, J.S. Lee, **Topotactic synthesis of mesoporous ZnS and ZnO nanoplates and their photocatalytic activity**, J. Catal. 254 (2008) 144–155.
- [32] L. Shen, N. Bao, K. Yanagisawa, A. Gupta, K. Domen, C.A. Grimes, **Controlled synthesis and assembly of nanostructured ZnO architectures by a solvothermal soft chemistry process**, Cryst. Growth Des. 7 (2007) 2742–2748.
- [33] M. Palumbo, S.J. Henley, T. Lutz, V. Stolojan, S.R.P. Silva, **A fast sonochemical approach for the synthesis of solution processable ZnO rods**, J. Appl. Phys., 104 (2008) 074906/074901–074906/074906.
- [34] A. Moballegh, H.R. Shahverdi, R. Aghababazadeh, A.R. Mirhabibi, **ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the optical properties**, Surf. Sci. 601 (2007) 2850–2854.
- [35] J. Lu, K.M. Ng, S. Yang, J. Feng, **One-step, paste-state mechanochemical process for the synthesis of zinc oxide nanoparticles**, U.S. Patent 20100034730 (2010).
- [36] U. Ozgur, I.A. Ya, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, **A comprehensive review of ZnO materials and devices**, J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301.
- [37] M.D. McCluskey, S.J. Jokela, **Defects in ZnO**, J. Appl. Phys. 106 (2009).
- [38] H. GLEITER, **NANOSTRUCTURED MATERIALS: BASIC CONCEPTS AND MICROSTRUCTURE**, Acta mater. 48 (2000) 1±29.

[39] Arquimedes Luciano, **Síntese e Caracterização de Compostos Obtidos por Moagem de Alta Energia do Sistema Fe-Mn₂O₃**, (2004).

[40] Aaron Dodda, Allan McKinley, Takuya Tsuzuki, Martin Saunders, **Mechanochemical synthesis of nanoparticulate ZnO–ZnWO₄ powders and their photocatalytic activity**, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 139–144.

[41] Weiqin Ao, Junqin Li, Huaming Yang, Xierong Zeng, Xiaocui Ma, **Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline**, Powder Technology 168 (2006) 148–151.

[42] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ Karlsruhe (1995).

[43] B.D. Cullity & S.R. Stock, **Elements of X-Ray Diffraction**, 3rd Ed., Prentice-Hall Inc., 2001, p 167-171] ou Willianson-Hall [Williamson, G. K. & Hall, W. H. (1953). Acta Metall. 1, 22-31.

