# 3 Revisão Bibliográfica

### 3.1. Nanomateriais

No início do século XIX, foi encontrada a evidência científica que provou que a matéria é composta por entidades discretas chamadas átomos. Esta descoberta provavelmente levou a um desejo natural de controlar a estrutura dos compostos. Feynman (FEYNMAN, 1960) em seu artigo de 1960 "há muito espaço na parte interior" discute a vantagens que poderiam ser fornecidas por tal controle. A definição convencional de um nanomaterial é qualquer material que tem uma escala de comprimento característica menor que cem nanômetros. Esta escala de comprimento pode ser um diâmetro de partícula, tamanho de grão, espessura da camada, largura de uma linha condutora de um chip eletrônico ou diâmetro de um fio.

A investigação sobre nanomateriais tem sido estimulada por suas aplicações tecnológicas. As primeiras aplicações tecnológicas destes materiais foram como catalisadores (PONEC e SACHTLER, 1975) (SINFELT, 1983) e pigmentos (MARTENS, 1968). Quanto maior for à razão entre área superficial para o volume, maior a atividade química dos nanomateriais, por causa deste aumento, existem vantagens significativas de custo na fabricação de catalisadores nanoestruturados. As propriedades tecnologicamente úteis dos nanomateriais não estão limitadas ao seu comportamento estrutural, químico ou mecânico. Os materiais em multicamadas representam exemplos em que se pode modificar ou ajustar suas propriedades para aplicações específicas, como controlar a sensibilidade à espessura da camada individual.

Novas técnicas têm sido desenvolvidas recentemente que permitiram produzir uma quantidade maior de nanomateriais e melhorar a caracterização desses materiais. Cada técnica de fabricação tem seu próprio conjunto de vantagens e desvantagens. Em geral é melhor produzir nanopartículas com uma distribuição de tamanho estreita. As técnicas químicas são muito versáteis porque podem ser aplicadas a quase todos os materiais (cerâmica, semicondutores e metais) e, geralmente, podem produzir uma grande quantidade de material. Uma dificuldade com o processamento químico é a necessidade de encontrar as reações químicas e as condições de processamento adequadas para cada material. O atrito mecânico, pode também produzir grande quantidade de material de menor pureza, um problema em comum para todas estas técnicas é que as nanopartículas frequentemente formam aglomerados de tamanho micro. Se isso ocorrer, as propriedades do material podem ser determinadas pelo tamanho do aglomerado e não pelo tamanho das nanopartículas individuais (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996).

## 3.2. Nucleação Homogênea

Quando a concentração de um soluto num solvente excede a sua solubilidade de equilíbrio ou há uma diminuição da temperatura abaixo do ponto de transformação de fase, aparece uma nova fase (CAO e WANG, 2011). Consideremos o caso de nucleação homogênea de uma fase sólida a partir de uma solução supersaturada, como um exemplo. Uma solução com soluto excedendo a solubilidade, ou supersaturada, possui uma alta energia de Gibbs, a energia total do sistema é reduzido através da precipitação do soluto a partir da solução. Na Figura 1 é apresentado um esquema que amostra a redução da energia de Gibbs total de uma solução supersaturada por formação de uma fase sólida, mantendo a concentração em equilíbrio na solução.



Figura 1 Ilustração esquematica da redução de energia livre de Gibbs numa solução sobresaturada por formação de uma fase sólida e a mantendo em equilíbrio a concentração na solução (CAO e WANG, 2011).

Esta redução da energia de Gibbs é a força motriz para a nucleação e o crescimento das nanopartículas. A variação da energia de Gibbs por unidade de volume da fase solida  $\Delta Gv$ , é dependente da concentração do soluto.

$$\Delta G \nu = \frac{-kT}{\Omega \ln \left(\frac{C}{C_0}\right)} = \frac{-kT}{\Omega \ln (1-\sigma)}, \quad \dots \quad [1]$$

Onde C é a concentração do soluto,  $C_0$  é a concentração em equilíbrio, ou limite de solubilidade,  $\Omega$  é volume atômico, e  $\sigma$  é a supersaturação definida por:

$$\sigma = \frac{C - C_0}{C_0} \dots [2]$$

Sem supersaturação ( $\sigma = 0$ ), então  $\Delta Gv$  é zero, e a nucleação não ocorrerá. Quando  $C > C_0$ ,  $\Delta Gv$ , é negativo e a nucleação ocorre espontaneamente. Assumindo a formação de um núcleo esférico com raio r, a variação da energia livre de Gibbs, pode ser descrita como:

$$\Delta \mu_{\nu} = \left(\frac{4}{3}\right) \pi r^3 \Delta G_{\nu} \dots [3]$$

No entanto, a redução da energia é equilibrada pela introdução da energia de superfície que acompanha a formação da nova fase e resulta num aumento da energia de superfície,  $\Delta \mu_s$ , do sistema.

$$\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma \dots [4]$$

Onde  $\gamma$  é a energia de superfície por unidade de área. A variação da energia total causada pela formação do núcleo,  $\Delta G$ , é dada por:

$$\Delta G = \Delta \mu_{v} + \Delta \mu_{s} = \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^{3}\Delta G_{v} + 4\pi r^{2}\gamma \dots [5]$$



Figura 2 Ilustração esquematica da mudança de energia de volume  $\Delta \mu_v$ , energia livre da superficie,  $\Delta \mu_s$ , e a energia livre total,  $\Delta G$ , como função do raio do núcleo (CAO e WANG, 2011)

A figura 2 mostra esquematicamente a variação da energia livre de volume,  $\Delta \mu_v$ , energia livre de superfície,  $\Delta \mu_s$ , e energia livre total  $\Delta G$ , como função do raio do núcleo. Nesta figura, pode-se observar que o núcleo formado é estável apenas quando seu raio excede a dimensão do raio crítico, r<sup>\*</sup>. Um núcleo com raio menor que  $r^*$  se dissolve na solução reduzindo a energia livre total, enquanto que um núcleo com radio maior que  $r^*$  é estável e cresce. Na dimensão crítica  $r = r^*$ ,  $d\Delta G^*/dr = 0$ , tamanho crítico  $r^*$ , e energia crítica  $\Delta G^*$  são definidos por:

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad ; \ \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{3(\Delta G_v)^2} \dots \quad [6]$$

Na síntese e preparação de nanopartículas por nucleação de uma solução supersaturada ou fase vapor, a dimensão crítica representa o limite inferior das nanopartículas sintetizada. Para reduzir o tamanho crítico e a energia livre, tem-se que aumentar a variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta Gv$ , e reduzir a energia de superfície da nova fase,  $\gamma$ .  $\Delta Gv$ , pode ser reduzido pelo incremento da supersaturação,  $\sigma$ , para um sistema dado. A Figura 3 compara o tamanho crítico e a energia livre crítica de três núcleos esféricos com diferentes valores de supersaturação, que aumenta com a diminuição da temperatura. A temperatura pode influenciar também na energia da superfície.



Figura 3 O efeito da temperatura sobre o tamanho crítico e a energia livre crítica de três núcleos esféricos. A supersaturação aumenta com a diminuição da temperatura e a energia de superfície também varia com a temperatura.  $T_E > T_1 T_2 > T_3$  com  $T_E$  sendo a Temperatura de (CAO e WANG, 2011)

## 3.3. Sol, Gel e Transição Sol – Gel.

#### 3.3.1. Sol

Um sol é uma suspensão de partículas coloidais sólidas dentro de um líquido, para o sol existir, as partículas coloidais tem que ser mais densas que o liquido circundante e as partículas tem que ser suficientemente pequenas para que as forças responsáveis da dispersão sejam maiores do que aquelas da gravidade (C.PIERRE, 1998). Além disso, as partículas coloidais devem conter um número de átomos macroscopicamente significativos. Se as partículas foram muito pequenas, seria mais correto falar de moléculas em solução.

Originalmente colóide referia-se apenas às partículas macroscópicas que não poderiam passar através de uma membrana de diálise, esta definição, não deu limite e valores exatos para a faixa de tamanho das partículas envolvidas. Praticamente as partículas contidas num sol coloidal devem ter um tamanho compreendido entre 2nm e 0.2µm ou que corresponde a 10<sup>3</sup> ate 10<sup>9</sup> átomos por partícula. As partículas nesta faixa de tamanho podem ser divididas em três categorias: qualquer composto constituído de partes subdivididas da matéria, macromoléculas reais bastante grandes para serem coloidais, ou pequenas partículas que podem ser macromoléculas ou pequenas partes da matéria macroscópica. Nos compostos constituídos por partes subdivididas da matéria existem duas fases termodinâmicas, fase liofílicos e a fase hidrofóbico, no caso em que, solvente utilizado seja água. No caso das macromoléculas existe apenas uma fase termodinâmica que pode ser a fase liofílica ou hidrofílica. O solvente utilizado para dispersar de forma estável as partículas coloidais de um sol é principalmente água ou uma solução composta principalmente por água. No entanto outros solventes, tais como álcool, também podem ser utilizados.

## 3.3.2. Peptização

As partículas coloidais, isto é, partículas de tamanho submicron são suscetiveis ao movimento browniano, quando eles se encontram em um líquido em certo tempo. Estas partículas coloidais colidem umas com as outras gerando dois tipos de fenômenos durante uma colisão: as duas partículas podem permanecer associadas uma com a outra ou se afastarem após a colição (C.PIERRE, 1998).

No primeiro caso, ocorre a agregação e forma-se um precipitado. No segundo caso, as partículas permanecem dispersas no líquido e são ditas peptizadas. Este é um estado importante, pois torna-se possível controlar sua transformação em pó por processos posteriores. Daí que a peptização pode ser definida como uma ação de dispersão de partículas coloidais num meio aquoso, de modo que esta dispersão permaneça estável. A estabilidade envolvida tem origem cinética e não termodinâmica. A relação de superfície para o volume da partícula esférica de raio r é:

$$\frac{S}{V} = \frac{3}{r} \dots [7]$$

Essa relação vai para o infinito quando r tem um valor muito próximo a zero, isto é, as partículas coloidais têm uma elevada relação de superfície para o volume e elevada energia de superfície. A estabilidade cinética do sol é devida ao fato da agregação ser muito lenta. Na prática, a dispersão deve permanecer estável durante um tempo suficientemente longo, que dependerá das forças de interação entre as partículas, na maioria das vezes a diluição no solvente é suficiente para

considerar que as interações entre os pares de partículas vizinhas são suficientes para manter a estabilidade. Essas interações podem ser divididas em: (1) interações de Van Der Waals, que introduzem principalmente forças de atração entre as partículas, (2) interações eletrostáticas, que introduzem as forças repulsivas entre as partículas, (3) interações estéricas, que ocorrem entre as macromoléculas e solventes orgânicos adsorvidos na superfície das partículas, (4) e em alguns sistemas as interações magnéticas.

### 3.3.2.1. Interações de Van der Walls entre as Partículas Coloidais

A interação de Van der Waals entre duas nanoparticulas é a soma das interações moleculares de todos os pares de moléculas compostos de uma molécula de cada partícula, assim como todos os pares de moléculas com uma molécula na partícula e outra no meio, como os solventes (CAO e WANG, 2011).



Figura 4 Representação de duas partículas que fazem a interação de Van der Waals separadas por uma distancia  $S_0$  num solvente.

Pode-se calcular a interação total de Van der Waals entre duas moléculas com mais de duas partículas esféricas de raio "r" e separadas por uma distancia  $S_{\theta}$  pela equação.

$$\Phi_{A} = -\frac{A}{6} \left( \frac{2r^{2}}{S_{0}^{2} + 4rS_{0}} + \frac{2r^{2}}{S_{0}^{2} + 4rS_{0} + 4r^{2}} + \ln\left(\frac{S_{0}^{2} + 4rS_{0}}{S_{0}^{2} + 4rS_{0} + 4r^{2}}\right) \right) \dots [8]$$

Onde *r* é raio das partículas,  $S_{\theta}$  é separação entre as partículas e "A" é um parâmetro positivo denominado constante de Hamaker, que depende das propriedades de polarização das moléculas nas partículas e do meio que as separa, a sinal negativo representa à interação natural das duas partículas. O parâmetro de

Materiais	A <sub>i</sub> (10 - 20 J)	
Metais	16.2-45.5	
Ouro	45.3	
Óxidos	10.5-15.5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.4	
MgO	10.5	
SiO2 (Fundida)	6.5	
SiO2 (Quartzo)	8.8	
Cristais Iônicos	6.3-15.3	
CaF2	7.2	
Calcita	10.1	
Polimeros	6.15-6.6	
Cloreto de Polivinila	10.82	
Oxido de Polietileno	7.51	
Water	4.35	
Acetona	4.20	
Tetracloreto de Carbono	4.78	
Clorobenzeno	5.89	
Acetato de Etilo	4.17	
Hexano	4.32	
Tolueno	5.40	

Tabela 1 Parâmetro de Hamaker "A" para alguns materiais comuns.

Se A<sub>1</sub> designa à constante da matéria dentro da partícula 1, A<sub>2</sub> à matéria dentro do solvente que separa as duas partículas, e A<sub>3</sub> a matéria dentro da partícula 3, a constante de Hameker, A<sub>123</sub> para as partículas 1 e 3 separados pelo meio líquido 2 que não é polar pode ser estimada por (C.PIERRE, 1998):

$$A_{123} = \left(\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2}\right) \left(\sqrt{A_1} - \sqrt{A_3}\right) \dots [9]$$

Essa constante pode ser positiva ou negativa. Neste último caso, ocorre uma repulsão entre as duas partículas. Esta fórmula também dá a constante de Hamaker  $A_{121}$  para duas partículas 1 dispersas em um meio liquido 2 (exceto água por ser uma substância polar).

$$A_{121} = \left(\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2}\right)^2 \dots [10]$$

Neste caso, a constante de Hamaker sempre é positiva, e ocorre uma atração entre as duas partículas. Para uma separação S<sub>0</sub> entre as partículas tal que S<sub>0</sub>/2 < 1, uma boa aproximação da equação 8 é:

$$\Phi_{A} = -\frac{AL}{12S_{0}} \left( 1 + 2\frac{S_{0}}{L} \ln\left(\frac{S_{0}}{L}\right) - \frac{15}{16} \left(\frac{S_{0}}{L}\right)^{2} - \frac{3}{32} \left(\frac{S_{0}}{L}\right)^{3} \right); L = R + \frac{3S_{0}}{4} \dots [11]$$

A expressão mais simples desta interação de Van der Waals, quando  $S_0/r$ 

$$<< < 1$$
 é:  $\Phi_A = -\frac{A.r}{12S_0}$  ..... [12]

Outras expressões simples da atração de Van der Waals são dadas na Tabela 2.

Partículas	фа	Condição
Duas esferas de	<u>A.r_</u>	$r >> S_0$
mesmo raio r	$12S_{0}$	
Duas esferas com	$A.r_1.r_2$	$r_1 e r_2 >> S_0$
raios diferentes r1 e	$6S_0(r_1 + r_2)$	
<b>r</b> 2		
Duas placas	$-\frac{A}{(1+1)} + \frac{1}{(1+1)} + \frac{1}{(1+1)}$	
paralelas com	$12\pi (S_0 + (2\delta + S_0)^2 + (\delta + S_0)^2)$	
espessura δ.		
Interação por		
unidade de área		
ois blocos	<u>A</u>	
Interação por	$12\pi S_0^2$	
unidade de área		

Tabela 2 Fórmulas simples para a atração de Van der Waals entre duas partículas.

## 3.3.2.2. Camada Elétrica Dupla ao Redor das Partículas Coloidais

Quando a partícula sólida é dispersa num meio líquido contendo um eletrólito, alguns ións específicos muitas vezes são preferencialmente absorvidos nas superfícies das partículas (C.PIERRE, 1998). Isto é, as superfícies destas partículas carregam uma densidade elétrica fixa. Ou, a superfície destas partículas fica com um potencial elétrico  $\Psi_0$ . Os ións que são absorvidos nas partículas são denominados, ións determinantes do potencial elétrico. Para partículas de óxidos, os ións são geralmente  $H^+$  e  $OH^-$ , de modo que pH do meio líquido no qual as partículas são dispersas é muito importante. Cada óxido é caracterizado por um valor particular de pH onde as partículas não estão carregadas, conhecida como " Zero-point charge" ou z.p.c. Para pH > z.p.c as partículas absorvem mais ións  $OH^{-}$  do que os ións  $H^{+}$ , de modo que elas são carregadas negativamente. Por outro lado para pH < z.p.c, as particulas são carregadas positivamente. Os ións no meio aquoso que não foram absorvidos em uma partícula são denominados "indiferentes" ou ións de potencial elétrico "não determinado". Desde que o sol é eletricamente neutro, os ións com uma carga oposta das partículas que estão em excesso em torno da partícula são denominados contra-ións. Estes ións não são absorvidos nas partículas, eles se movem constantemente por movimento browniano, mas são atraídos estaticamente pelas partículas, de modo que eles constituem uma camada de difusão em torno das partículas. Sua concentração é mais elevada perto de uma partícula e diminui progressivamente com a distância de modo a atingir a uma concentração média no meio, longe de cada partícula.



Figura 5 Camada elétrica dupla entorna de uma partícula coloidal.

Um gel é composto por uma rede sólida e uma matriz líquida, muitas propriedades especiais resultam dessa composição dupla líquido-sólido, como as transformações reversíveis que podem ser descritas na termodinâmica de equilíbrio, como a expansão ou contração dentro do líquido em certos casos. Outras propriedades são as transformações irreversíveis, tais como a sinérese, envelhecimento e secagem. Géis também são materiais que apresentam propriedades muito interessantes quanto úmido, em particular, ópticas, térmicas, mecânicas e propriedades de condução (C.PIERRE, 1998).

No inicio da ciência coloidal, os géis foram considerados como um estado da matéria, da mesma maneira que o sólido e líquido. Von Nageli propôs uma estrutura sólida - líquida em que os pequenos cristalitos estão rodeados por reservatórios de água que estão separados por parede sólida, constituindo o que foi chamado de micela que está disposta em uma rede no interior do líquido. Em 1898 Van Bemmelen, propôs uma estrutura fibrilar, segundo a qual a matéria sólida está constituída por uma matriz continua dentro de um líquido. Geralmente os géis orgânicos compreendem duas fases, no sentido termodinâmico, a rede sólida, e a matriz líquida. No entanto, isso nem sempre é o caso, os géis poliméricos são compostos de uma única fase termodinâmica como as soluções. Sua estrutura elástica é de natureza molecular, em vez de ser composta por partículas sólidas com dimensões macroscópicas em três direções, em comparação com o tamanho de uma molécula. Ainda é possível para uma rede sólida ser um polímero do componente monomérico do líquido, caso em que o gel, é denominado isogel (C.PIERRE, 1998).



Figura 6 Os géis na classificação por Flory;(a) gel lamelar montmorillonite, adaptada por Pierre e Uhlmann (PEIRRE e UHLMANN, 1986); (b) géis covalentes de poliacrilamida, adaptada de Tanaka, (c) gel de gelatina compreendendo domínios cristalinos, (d) géis de partículas de sílica. Adaptado de (C.PIERRE, 1998).

#### 3.3.3.1. Géis Coloidais

Os géis podem ser classificados como coloidais, de acordo com o tamanho das partículas sólidas que torna a rede tridimensional. Podem diferir por tamanho, forma e estrutura cristalográfica das partículas coloidais sólidas que os constituem. A conectividade entre as partículas, num gel que tenha aparência macroscopicamente muito fibrosa pode ser constituída por partículas esféricas ligadas de forma muito linear (C.PIERRE, 1998).



Figura 7 Representação das micrografias eletrônicas de grupos de gel coloidal de ouro em diferentes escalas. Adaptado de (C.PIERRE, 1998).

#### 3.3.3.2. Textura dos Poros

A melhor maneira de caracterizar a rede sólida num gel coloidal é descrever sua porosidade (C.PIERRE, 1998). Os dados macroscópicos geralmente disponíveis para este propósito são:

- A densidade aparente *ρ<sub>a</sub>*: Que pode ser medido por imersão em mercúrio que não penetra nos poros.
- A densidade real *ρ<sub>t</sub>*: Que pode ser medido num fluido como Helio, que penetra nos microporos abertos menores ou por difração de raios-x de materiais cristalinos.
- A área especifica S<sub>a</sub>: É determinada por absorção de nitrogênio pelo método de Brunauer, Emmett e Telling (BET).

Os dados permitem determinar o volume específico do poro  $V_{por}$  e um raio médio das partículas,  $r_{par}$ , do gel. De acordo com as formulas:

33

$$V_{por} = \rho_a^{-1} - \rho_t^{-1}$$
  
$$r_{par} = 3(\rho_t - S_a)^{-1} \dots [13]$$

O raio do poro  $r_{por}$ , pode-se determinar se é assumida a forma cilíndrica para os poros, isto é:

$$r_{por} = \left(\rho_a^{-1} - \rho_t^{-1}\right) S_a^{-1} \dots [14]$$

A percentagem em volume de poro pode ser extremadamente elevada em um gel, até 98% em géis de silicato hidrolisados num excesso de solvente e com condições supercríticas de secagem (WOIGNIER, PHALIPPOU e ZARZYCKI, 1984). O tamanho do poro depende em grande medida do método de fabricação (C.PIERRE, 1998).

### 3.3.4. Transição Sol - Gel

A transição sol-gel é o processo em que um sol, ou uma solução coloidal, transforma-se em um gel, pelo estabelecimento de ligações entre as partículas, ou espécies moleculares, que leva à formação de uma rede sólida tridimensional. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico. Apesar disso, esta transição é bastante diferente da solidificação clássica de um líquido. Na realidade, após a transição a estrutura sólida permanece extremadamente aberta e impregnada pela fase líquida. Os aspectos fundamentais envolvidos nesta transição podem ser descritos a partir da termodinâmica dos fenômenos críticos e dos modelos cinéticos de crescimento e agregação (C.PIERRE, 1998).



Figura 8 Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e Poliméricos (b). Adaptado de (CELSO, SANDRA e RENATO, 1994)

As modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel, segundo a abordagem fenomenológica de Iler, são ilustradas esquematicamente na figura 9.



Figura 9 Evolução da gelatinação com aumento da fração de microgel. Adaptado de (MEAKIN, 1988).

Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas Figura 9a, resultantes de polimerização de monômeros. Dependendo das condições do meio (temperatura, pH entre outros) estas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas ou tridimensionais Figura 9b e Figura 9c, denominadas microgel. Estas regiões estruturadas crescem até a rede sólida ocupar cerca de metade do volume total Figura 9d, situação onde a viscosidade tende ao infinito, e o sistema atinge a ponto de gel e passa a comportar-se como um sólido elástico. O passo inicial para a formação do microgel é a agregação de algumas partículas para formar cadeias curtas. Com o aumento do comprimento da cadeia, pela conexão lateral das partícula, há formação de regiões com cadeias ramificadas (CELSO, SANDRA e RENATO, 1994).

Partículas livres dispersas agregam-se rapidamente a essas estruturas, originando as regiões do microgel ou a fase gel. O tamanho dessas regiões aumenta continuamente pela incorporação de partículas do sol que circundam a fase gel. Este processo prossegue até que a fase gel ocupe todo o volume do sistema. A partir do ponto de gel, Figura 9d, as cadeias estruturadas crescem conjuntamente, Figura 9e, culminando na formação de uma rede contínua por todo o sistema, Figura 9f (CELSO, SANDRA e RENATO, 1994).

## 3.3.4.1. Termodinâmica dos Fenômenos Críticos

A teoria de Flory- Stomayer permite descrever a transição sol-gel como um fenômeno que ocorre em condições críticas, ou seja, pode ser tratada como uma transformação de fase (CELSO, SANDRA e RENATO, 1994). O modelo assume que a gelatinização ocorre por um processo de ramificação polimérica do gel. A Figura 10 mostra, esquematicamente, a polimerização de um monômero trifuncional (Z=3); neste caso, **Z**, a funcionalidade do ponto de gel, é definida pelo avanço crítico da reação ( $\xi c$ ) no qual a gelatinização ocorre:

$$\xi_c = \frac{1}{Z - 1} \dots [15]$$

Além disto, a fração em peso de gel (W) formado após certo período está relacionada com a fração de ligações p formadas.

$$W = 1 - \frac{\left(1 - p^3\right)}{p^3} \dots [16]$$



Figura 10 Representação esquemática da agregação de moléculas trifuncionais.

Outra abordagem frequente é descrever a transição sol-gel a partir de teorias de percolação de sítios ou ligações. Como mostrado na Figura 11, à formação de

36

uma ligação ou ocupação de um sitio, de maneira aleatória, é um evento que tem uma probabilidade p de ocorrer.



Figura 11 Esquema ilustrativo da percolação de sítios (a) e de ligações (b) em uma rede quadrada bidimensional.

Acima de um determinado valor de probabilidade critico,  $p_c$ , estabelece-se uma sequência infinita de ligações, ou de sítios ocupados; desse modo  $p_c$  equivale ao ponto de gel. Esta teoria estatística permite estabelecer relações matemáticas para a probabilidade, que divergem nas proximidades do ponto gel. Para um  $p < p_c$ , a dimensão média  $\rho(p)$  do conjunto de sítios, ocupados ou interligados é dado por:

$$\rho(p) = (p - p_c) \dots [17]$$

É interessante notar que, ao considerar o número de ligações em torno do sítio equivalente à funcionalidade do monômero, o avanço da reação crítica tornase idêntico à probabilidade de ligações críticas ( $\xi c = p_c$ ) (CELSO, SANDRA e RENATO, 1994)

## 3.3.4.2. Gelatinazação de Sistemas Coloidais Aquosos

O aspecto ramificado descrito acima só ocorre após a agregação de um grande número de partículas primárias. Para uma dimensão escalar, que envolve um reduzido número de partículas, os aglomerados são sempre compactos e a formação de estruturas ramificadas depende da barreira do potencial elétrico associada às cargas superficiais das partículas. A estabilidade das partículas dispersas no seio de um solvente é função da intensidade e natureza das interações entre as partículas. Essas forças de interação podem ser classificadas em atrativas (do tipo Van der Waals), repulsivas (devido a cargas elétricas), ou ainda devido a interações estéricas entre solventes e grandes moléculas absorvidas na superfície das partículas.

As forças atrativas do tipo Van der Waals são inversamente proporcionais à sétima potência da distância de separação entre as moléculas. A integração dessas forças, agindo entre duas partículas de raio "**r**" e separadas da distância S<sub>0</sub> conduz a expressão da energia potencial de atração:

$$\Phi_{A} = -\frac{A}{6} \left( \frac{2r^{2}}{S_{0}^{2} + 4rS_{0}} + \frac{2r^{2}}{S_{0}^{2} + 4rS_{0} + 4r^{2}} + \ln\left(\frac{S_{0}^{2} + 4rS_{0}}{S_{0}^{2} + 4rS_{0} + 4r^{2}}\right) \right) \dots [18]$$

Onde A é a constante de Hamaker, que assume valores positivos e depende da polarização das duas partículas e do meio que as separa. Para manter a estabilidade da suspensão coloidal as forças de repulsão devem superar as forças atrativas. As forças de repulsão são causadas, principalmente, pela presença de espécies ionizadas na superfície das partículas.

## 3.3.4.3. Força de Hidrólise

O método mais fácil para a geração de óxidos de metais coloidais de tamanho uniforme é baseado na força de hidrólise das soluções dos sais metálicos. É bem conhecido que os cátions polivalentes hidrolisam mais prontamente, e que a desprotonação das moléculas de água é geralmente acelerada com o aumento da temperatura. Quando a concentração excede em muito a solubilidade, ocorre a nucleação dos óxidos de metais. Em princípio, para produzir coloides de óxidos é necessári as soluções metálicas hidrolisadas a temperatura muito elevadas. Tornase óbvio que a reação de hidrólise deve ocorrer rapidamente e produzir uma supersaturação abrupta para assegurar uma rápida nucleação, o que resulta na formação de um grande número de pequenos núcleos e, eventualmente, conduz à formação de partículas pequenas (CAO e WANG, 2011). A formação de colóides ou a mudança da aparência óptica da solução torna-se visível em poucos minutos após a adição do precursor. Dependendo dos precursores, solventes, quantidade

de água e reativo para controlar pH utilizado, são formados partículas com dimensões médias que vão desde 7 nm ate 2µm.



Figura 12 Micrografia MEV de esferas de sílica preparado no sistema etanol-etil-ester (STOBER, FINK e BOHN, 1968).

## 3.4. Obtenção de Nanoestruturas

## 3.4.1. Síntese de Nanoparticulas de Óxidos

Em comparação com as sínteses de nanopartículas metálicas, a abordagem utilizada na fabricação de nanopartículas de óxidos é menos elaborada e requer estratégias gerais menos bem definidas para a obtenção da distribuição de tamanho uniforme. Embora a todas as considerações fundamentais, incluindo uma explosão de nucleação homogênea e subsequente crescimento controlado pela difusão, serem aplicáveis aos sistemas de óxidos, as abordagens práticas mudam notavelmente de um sistema para outro. A reação e o crescimento na formação de nanopartículas de óxidos são mais difíceis de manipular, já que os óxidos são geralmente mais estáveis térmica e quimicamente que a maioria dos semicondutores e metais. Por quanto, o envelhecimento de Ostwald é aplicado na síntese de nanopartículas de óxidos para controlar o tamanho de distribuição, os resultados podem ser bem menos eficazes que em outros materiais. Geralmente as partículas de óxidos em dispersão coloidal são sintetizadas pelo processo sol-gel (CAO e WANG, 2011).

#### 3.4.2. Processo Sol - Gel

O método sol-gel, é conhecido pelos químicos há mais de um século, começou a ser utilizado em escala industrial em 1939 com os trabalhos da Schott Glass e Klister sobre a deposição e camadas delgadas de óxidos sobre superfícies de vidros. A partir da década de 1980, houve um grande desenvolvimento do método sol-gel quando um grupo de pesquisadores preparou materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações químicas primárias entre cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas. Na mesma época, Kistler mostrou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições planejadas. Isto permitiu demonstrar a existência da estrutura sólida no interior dos géis e preparar corpos com porosidade superior a 95%, que é grande interesse para isolamento térmico e acústico (GARTNER, SCURTU, *et al.*, 2004) (ALFAYA e KUBOTA, 2002)

A palavra sol é empregada para definir uma dispersão estável de partículas coloidais (de 1 a 100 nm) em um fluído, enquanto que o gel é o resultado estrutural rígido dessas partículas coloidais (gel coloidal). Assim, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias Figura 13, que ocorre com a alteração apropriada das condições físico químicas da suspensão (ALFAYA e KUBOTA, 2002).



Figura 13 Esquema da transição sol-gel: formação de gel particulado. Adaptado de (CELSO, SANDRA e RENATO, 1994).

De uma forma geral, o processo sol-gel envolve a produção de uma suspensão de um sólido em líquido (sol), seguida da remoção do líquido e, finalmente a densificação do sólido. O sol é formado por partículas sólidas, com um diâmetro de poucas dezenas ou centenas de nanômetros, suspensas em uma fase líquida e consiste de: a) composto formador de cerâmica ou precursora, b) solventes e, c) catalisadores, esta solução é misturada e colocada para reagir. Em seguida, ocorrem reações de hidrólise e condensação, fazendo com que as partículas sólidas formem uma nova fase (gel), na qual um sólido macromolecular está imerso em uma fase líquida. Segue-se uma etapa de secagem do gel, onde a fase líquida é removida dos poros. Finalmente, o produto final é densificado na forma sólida (YOLDAS, 1976) (KIRKBIR e RAYCHAUDHURI, 1995). Alguns sóis perdem seu conteúdo de líquido pela evaporação e formam massas gelatinosas que são chamadas géis. Os hidrossóis produzem os hidrogéis e os alcosóis às alcogéis.

Os géis podem ser criados quando a concentração das espécies dispersa aumenta. Uma transição Sol-Gel é observada quando a viscosidade é incrementada sobre a viscosidade normal. O solvente é retido na rede de partículas e a rede polimérica impede que o líquido seja separado, enquanto que o líquido impede que o sol fique em uma massa compacta.

Os géis podem-se dividir em duas classes, os que são separados como precipitados gelatinosos de um excesso de meio líquido de dispersão (óxidos hidratados de metais como ferro e alumina) e géis do tipo das gelatinas que absorvem um excesso de líquido e produzem géis.

As dispersões coloidais são divididas em duas classes por sua afinidade entre a fase dispersa e a fase de dispersão. Se a afinidade é pequena a fase dispersa é liófoba. As substancias liófobas são chamados colóides irreversíveis. Eles são precipitados facilmente pelos eletrólitos e após a secagem não podem ser dispersas de novo. Se a afinidade entre a fase dispersa e a fase de dispersão é muito forte a fase dispersa é chamada liófila. Os coloides liofílicos são reversíveis eles podem-se separar do meio de dispersão e secar, quando o material seco é misturado com o meio de dispersos eles são dispersos novamente.



Figura 14 Esquema do processo Sol-Gel. Adotado de (BILMES, 2011).

Este método tem possibilitado a produção de materiais de grande interesse, principalmente pela possibilidade de variação de suas composições. O método tem sido aplicado na preparação diversificada de fibras, monocamadas, membranas porosas e compostas. As vantagens mais atrativas do processo sol-gel são, portanto, a produção de materiais de composições diferentes (nem sempre possível pelos métodos convencionais) e baixa temperatura de trabalho (ALFAYA e KUBOTA, 2002).

Esses atrativos possibilitam, portanto, a síntese de compostos que, por métodos convencionais, seriam difíceis ou impossíveis de serem obtidos. Exemplos são as reações de obtenção dos híbridos orgânico-inorgânicos, em que a instabilidade térmica dos compostos orgânicos difículta o uso destes como reagentes em sínteses convencionais (ALFAYA e KUBOTA, 2002).

As características físicas e químicas dos materiais obtidos pelo método solgel, como tamanho de partícula, área superficial e propriedades mecânicas, podem ser bem variadas dependendo da temperatura de trabalho, condições de operação e do próprio precursor utilizado. Porém, de modo geral, pode-se dizer que a rota sol-gel possibilita a obtenção de materiais muito particulados, com área superficial elevada e propriedades mecânicas superiores quando comparada com outras rotas de síntese (WANG e LIN, 1998). Óxidos sintetizados por esse método, tais como o MgO, Al2O3, ZnO2, possuem maior seletividade e atividade em processos catalíticos, do que quando sintetizados por outros métodos (DAGAN e TONKIEWICZ, 1993).

Uma das dificuldades envolvidas no procedimento sol-gel é que a hidrólise do precursor é muito sensível à água. Mesmo agitando-se vigorosamente, a taxa de hidrólise é tão alta que as partículas do material precipitam assim que a água é adicionada. Isso nem sempre é interessante, especialmente quando se busca um maior controle sobre as etapas das reações envolvidas durante a síntese. Uma taxa de hidrólise mais baixa propicia a obtenção de materiais mais particulados e de maior área superficial com grande interesse em processos catalíticos (WANG e LIN, 1998) (TINGHONG, JIAN, *et al.*, 2006).

#### 3.4.3. Estrutura

Dependendo das características físico-químicas do sol pode-se obter géis com os mais diversos tipos de estrutura (LIEBER e YANG, 1996) (BRINKER e SCHERER, 1990). Flory foi um dos pioneiros em classificar os géis baseado em critérios estruturais. Ele subdividiu os diferentes tipos de géis em quatro classes principais. Estruturas lamelares ordenadas, redes poliméricas covalentes de estrutura desordenada, redes poliméricas formadas através de agregação física, partículas com estrutura desordenada (coloidais). Exemplos típicos de materiais que formam géis da primeira classe são algumas argilas. Neste caso a estrutura lamelar paralela favorece a ordem à longa distância. As forças entre as lamelas podem ser de natureza eletrostática ou, forças de Van der Waals. Os géis da segunda classe possuem uma rede tridimensional formada por unidades interconectadas por ligações covalentes presentes em todo o sistema, sendo geralmente livre de regiões ordenadas, micelas ou agregados estruturados. Pertencem a este tipo as borrachas vulcanizadas e os poliacetatos de vinila.

Os géis do terceiro grupo têm os polímeros lineares como unidade fundamental. Eles são de tamanho finito e se interligam através de pequenas regiões cristalinas, ou a partir de estruturas helicoidais. A quarta categoria de géis inclui os sistemas floculados, os quais são normalmente constituídos de partículas de geometria anisotrópica. Também se incluem os géis cujas redes são reticulados de fibras. Em geral as forças que regem a agregação das partículas nesses sistemas são de curto alcance do tipo de Van der Waals ou dipolo – dipolo. O grau de reticulação desses géis depende do balanceamento das interações repulsivas e atrativas entre as partículas ou agregados (BRINKER e SCHERER, 1990)



Figura 15 Os quatro tipos de estrutura de géis da classificação de Flory: a) estruturas lamelares ordenadas da montmorilonita; b) redes poliméricas covalentes com estrutura desordenada da poliacrilamida; c) redes poliméricas com domínios cristalinos; géis particulados de sílica. Adaptado de (CELSO, SANDRA e RENATO, 1994).

O processamento sol-gel é uma via química úmida para a síntese de dispersões coloidais de materiais híbridos inorgânicos e orgânicos - inorgânicos em particular óxidos e híbrido óxido-base. A partir de tais dispersões coloidais, as fibras, filmes finos e monólitos podem ser preparados facilmente. Embora a fabricação de diferentes formas de produtos finais requer algumas considerações especificas, os fundamentos e abordagem gerais na síntese de dispersão coloidais são as mesmas. As reações envolvidas no método sol-gel para precursores tipo alcóxidos são:

Hidrolise:

$$M(OEt)_4 + xH_2O \rightarrow M(OEt)_{4-x}(OH)_x + xEtOH \dots [19]$$

Condensação:

$$M(OEt)_{4-x}(OH)_{x} + M(OEt)_{4-x}(OH)_{x} \rightarrow \dots [20]$$
  
$$(OEt)_{4-x}(OH)_{x-1}M - O - M(OEt)_{4-x}(OH)_{x-1} + H_2O$$

As reações de hidrólise e condensação são processos com múltiplas etapas, que ocorrem sequencialmente ou em paralelo. Cada reação sequencial pode ser reversível. A condensação resulta na formação de aglomerados em escala nanométrica de óxidos de metal, ou hidróxidos, com grupos orgânicos incorporados ou ligados a eles. Estes grupos orgânicos podem ser devido à hidrólise incompleta ou introduzidos como ligantes orgânicos não hidrolisáveis. O tamanho dos aglomerados em escala nanométrica, junto à morfologia e microestrutura do produto final, pode ser ajustado mediante o controle da hidrólise e das reações de condensação.

Para a síntese de dispersões coloidais de materiais multicomponentes, o desafio é garantir as reações de heterocondensação entre os diferentes precursores constituintes, que tipicamente tem reatividade química diferente. A reatividade de um átomo de metal é dependente em grande parte do grau de transferência de carga e a capacidade de aumentar seu número de coordenação.

Os precursores podem ser modificados por fixação de diferentes ligantes orgânicos, para um determinado átomo de metal ou ións, ligantes orgânicos grandes ou ligantes orgânicos complexos, que resultaria em um precursor menos reativo. O precursor menos reativo é o primeiro parcialmente hidrolisado, o precursor mais reativo é hidrolisado depois. Nos casos extremos, um precursor pode ser primeiro totalmente hidrolisado e toda a água é esgotada, se o precursor hidrolisado tem uma taxa de condensação muito baixa, então o segundo precursor é introduzido e a condensação é forçada com o precursor hidrolisado pela reação:

$$M(OEt)_4 + xH_2O \rightarrow M(OH)_4 + xHOEt.....$$
 [21]

As reações de condensação são limitadas apenas para o precursor hidrolisado menos reativo com precursor mais reativo.

$$M(OH)_4 + M'(OEt)_4 \rightarrow (OH)_3 - M - O - M' - (OEt)_3 \dots [22]$$

A incorporação de componentes orgânicos num sistema de óxidos por processamento Sol-Gel torna-se mais fácil a partir de híbridos orgânico-inorgânicos (C.PIERRE, 1998).

#### 3.4.4. Xerogel

A secagem por evaporação normal da suspensão coloidal provoca o surgimento de uma pressão capilar, levando ao encolhimento da rede do gel. Isto resulta na forma de xerogel que é um simplesmente um gel que foi seco sob condições normais de temperatura e pressão. Quando a secagem é feita acima de uma pressão critica, obtém o aerogel. Depois de concluída a secagem, o xerogel tem seu volume reduzido de um fator de 5 a 10 comparando ao gel original como é amostrado na Figura 16 (BRINKER e SCHERER, 1990).



Figura 16 Esquema ilustrando a redução do volume na transição de gel para xerogel e aerogel.

As tensões superficiais criadas no gel durante o processo de remoção do solvente causam o entrelaçamento da rede, enquanto o número de coordenação da rede aumenta. Xerogéis são caracterizados por uma enorme área superficial e pequeno tamanho dos poros, menores que 1/10 do comprimento de onda da luz visível, assim os xerogeis são transparentes ou translúcidos. Possuem uma área superficial entre 500 e 900 m<sup>2</sup>/g, enquanto que os aerogéis podem exceder a 1000 m<sup>2</sup>/g.

A estrutura de um xerogel é fortemente dependente das condições que prevalecem durante o processamento de hidrólise. Por exemplo, os silicatos catalisados através de bases produzem géis que são granulares em textura e retém menos material orgânico. Já os catalisados através de ácidos levam aos géis a uma estrutura fina e densa (BRINKER e SCHERER, 1990)

## 3.4.5. Álcool Polivinilico (PVA)

O álcool polivinilico (PVA) é um polímero sintético produzido pela reação de polimerização do acetato de vinila seguido de hidrólise. O grau de hidrólise fornece a quantidade do poli (acentato de vinila) convertido em álcool polivinilico, que pode ser baixa de 70% ou alta ate 100% como é mostrado na Figura17.



Figura 17 Reação de formação do PVA a partir do PVAc.

Dependendo do grau de hidrólise várias propriedades podem ser modificadas no PVA, como solubilidade, solvatação, viscosidade, flexibilidade, entre outras. O PVA é uma resina sintética solúvel em água, produzida em maior volume no mundo (SHAW, LAGALY e GARDOLINSKI, 2005). E muito estudado como anfitrião de diferentes tipos de nanoparticulas. Essas investigações sugerem que a introdução de partículas nanométricas em PVA altera suas propriedades, no entanto, diferentes materiais de enchimento afetam a matriz de PVA de diferentes maneiras (MBHELE, SALEMANE, *et al.*, 2003).

A polimerização do PVA ocorre mediante uma rápida propagação da adição cabeça a cabeça dos monômeros. A polimerização que tem sido bastante discutida tanto por interesses químicos, quanto por interesses industriais. O polímero é capaz de ter ligações de hidrogênio com as moléculas da água e os grupos OH que fazem parte de sua própria cadeia estrutural formando assim inter- intra ligações (CHARLES e CARRAHER, 2006).

A presença de PVA limita o crescimento da partícula e favorece a dispersão de nanopartículas em matrizes poliméricas. Evidentes alterações de propriedades físico-químicas foram observadas com PVA ligado à superfície da nanopartículas (ZHANHU, ZHANG, *et al.*, 2010). Este composto pode ser usado como matriz na

formação de poros de outras fases, pois mesmo que a cadeia do PVA seja linear, o arranjo desta molécula no sistema pelas interações de hidrogênio, faz com que a cadeia seja capaz de encapsular partículas de outra fase (PON-ONA, MEEJOOA e TANG, 2008). No caso do sistema sol-gel, as particulas isoladas serão cations metálicos. O PVA evita a segregação das particulas principlamente por impedimento estérico. Ao mesmo tempo, os cations metálicos são imobilizados também pelos próprios grupos OH remanescentes no polímero, a matriz de PVA é eliminada pela combustão ficando só os nanomateriais com ponto de fusão maior que PVA.

## 3.5. Óxidos

### 3.5.1. Óxido de Alumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O óxido de alumina com formula Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pode existir em diversas fases (tais como  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$ ), sendo  $\alpha$ -alumina a fase mas estável. A estrutura cristalina da  $\alpha$ -alumina corresponde ao sistema romboedral e grupo espacial R-3c. Nesta estrutura, os ións O<sup>2-</sup> formam um arranjo hexagonal compacto no qual 2/3 dos insterstícios octaédricos são ocupados por iôns Al<sup>+3</sup> (NEGRETE e ALVAREZ, 2009).



Figura 18 Estrutura cristalina da alumina-α. Esquerda, vista do plano basal: os grandes círculos representam os anions, e os círculos pequenos preenchidos representam os cations e os círculos pequenos não preenchidos representam vagas em sítios octaédricos. Dereita, vista da super rede catiônica.Adaptado de **(NEGRETE e ALVAREZ, 2009)** 

A alumina é considerada um óxido de extrema importância em inúmeras reações catalíticas como, craqueamento e desidratação de alcoóis. Podendo atuar como catalizador ou como suporte catalítico para metais. É muito utilizada na catálise pois possui alta área superficial, favorecendo boa dispersão do metal impregnado, além de ser um suporte relativamente barato e estável a temperaturas elevadas. Como suporte amorfo e apresenta-se sob diferentes graus de hidratação. As aluminas podem ser obtidas com diferente propriedades morfológicas e texturais, as mais utilizados na catálise são  $\alpha$  e  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AUROUX e GERVASINI, 2003).

O efeito da porosidade do suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e tamanho dos poros influência significativamente no crescimento dos cristalitos. Os poros com diâmetros maiores proporcionam o crescimento dos cristalitos, diminuindo o número de sítios ativos na superfície do catalisador, resultando assim em um decréscimo na atividade do catalisador.

Nos últimos anos é maior a atenção no desenvolvimento de pós de alumina de tamanho nanométrico para materiais de engenharia avançada. Entre os vários métodos de síntese, o método sol-gel é o mais promissor, por isso tem sido amplamente investigado, pois produz partículas sólidas de elevada pureza e elevada área superficial (SHOJAIE-BAHAABAD e TAHERI-NASSAJ, 2008).

## 3.5.2. Óxido de Magnésio (MgO)

Magnésia, ou óxido de magnésio, é um óxido de metal alcalino-terroso. A maior parte do óxido de magnésio produzido hoje é obtida a partir da calcinação de minerais que ocorrem naturalmente. O óxido de magnésio é um sólido iônico que cristaliza como o cloreto de sódio. Esta estrutura pode ser descrita como uma matriz cúbica de fase centrada de oxigênio, com íons de magnésio ocupando todos os interstícios do octaedro. Os íons de Mg<sup>2+</sup> estão dispostos em um padrão cúbico de face centrada (C.F.C) assim como são os íons de O<sup>2-</sup>. As duas sub-redes C.F.C interpenetrantes estão alinhadas, mas uma está deslocada da outra ao longo do vetor <100> do eixo da célula unitária cúbica por uma distância igual a metade do parâmetro de rêde (a). Assim todos os íons Mg<sup>2+</sup> são rodeados por seis íons de O<sup>2-</sup>, e similarmente cada íon O<sup>2-</sup> esta rodeada por seis íons de Mg<sup>2+</sup> a partir de uma

matriz tridimensional. Seu grupo espacial é Fm-3m como é mostrado na Fig.19 (MOHANDES, DAVAR e SALACATI-NIASARI, 2007) (ALAVI e MORSALI, 2010).



Figura 19 Célula unitária do MgO: as esferas cinzas representam átomos de oxigênio e as preta, átomos de magnésio (a) estrutura do plano <100> no MgO: a cor branca representa a primeira camada de átomos de oxigênio; o cinza representa a camada subjacente de átomos de oxigênio, (b) as esferas preta, os átomos de magnésio (AL-ABADLEH e GRASSIAN, 2003).

O óxido de magnésio tem recebido uma grande quantidade de atenção por suas aplicações nas indústrias eletrônica e química. Também MgO tem sido utilizado como catalisador e suporte de catalisadores. É um material fundamental para as bombas de calor químico e é muito apropriado para aplicações em isolamentos, devido a sua baixa capacidade de transferência de calor e alto ponto de fusão. Em catálise, o óxido de magnésio com elevada área superficial e estrutura nanocristalina tem aplicações tanto como catalisador e suporte de catalisador para algumas reações tais como reforma seca carbonetos, desidrohalogenação, desidrogenação oxidativa de butano. A alta eficiência do MgO nanoparticulado é causada não só por sua grande área superficial, mas também pela alta concentração de locais de baixa coordenação e os defeitos estruturais em sua superfície (MESHKANI e REZAEI, 2010).

### 3.5.3. Oxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco é um composto químico de cor branca, é pouco solúvel em água, porém muito solúvel em ácidos (HALL, 1970). O óxido de zinco tem uma estrutura muito estável de wurtzita, com espaçamento de rede a=0.325nm e

c=0.521nm. Têm atraído intensivos esforços de pesquisa por suas propriedades únicas e versáteis aplicações em eletrônica, emissores de luz ultravioleta (UV), dispositivos piezoeletrônicos, sensores químicos entre outros (OHTA, NOMURA, *et al.*, 2003).



Figura 20 Estrutura mais estável de óxido de zinco é a hexagonal tipo wurzita (MANZANO, 2009).

Com base nestas propriedades físicas notáveis e a motivação para miniaturização dos dispositivos, muitos esforços têm sido focados em síntese, caracterização e aplicações de nanomateriais de óxido de zinco. Embora a deposição química pela fase vapor seja o método de síntese dominante para o crescimento de estruturas de semicondutor, tais como ZnO, GaN e nanofios de Si, outros métodos de crescimento, tais como a electrodeposição, sol-gel, e crescimento assistido de polímeros, foram desenvolvida em paralelo. Estes métodos proporcionam a possibilidade de sintetizar nanoestruturas de ZnO a baixa temperatura (FAN e LU, 2005).

### 3.5.4. Níquel Metálico

O níquel metálico é um material ferromagnético, quando apresenta estrutura cúbica de fase centrada, e em escala de tamanho nanométrico tem atraído muita atenção devido às aplicações em mídias magnéticas para gravação e como catalisador em uma série de reações químicas (CHEN e HSIEH, 2002) (C.N.CHINNASAMY, B.JEYADEVAN, *et al.*, 2005).

As nanopartículas de níquel foram bastante estudadas devido às

possibilidades de atuarem como catalisadores em reações químicas, as nanopartículas como diâmetro de aproximadamente 5nm, apresentam alta atividade catalítica devido à alta área superficial que o material apresenta. A ausência de passivante, associado ao tamanho reduzido do material, mostrou que estas partículas apresentaram atividade catalítica superior às partículas com tamanho na ordem de micrometros (COUTO, 2006).

Os catalisadores a base de metais não nobres como o Ni, podem ser encapsulados pelo carbono formado durante uma reação catalítica, levando a desativação do catalisador por bloqueio da fase ativa. Este carbono pode também se difundir através da partícula metálica, provocando a nucleação e o crescimento de filamentos de carbono. O aumento da formação de carbono com o aumento de teor de níquel pode ser atribuído ao maior tamanho de cristalito de níquel metálico (AUGUSTO, REIS, *et al.*, 2011).

Quando os átomos de carbono se difundem no metal ocorre à supersaturação, e este processo leva à formação de carbonetos. Acredita-se que é a partir dessa estrutura intermediaria que ocorre o crescimento dos nanotubos de carbono (DUPUIS, 2005). Os catalisadores de Ni são os mais utilizados para estas reações em especial Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com grande abundância de níquel metálico. A formação desde carbono se dá na superfície do catalisador através da dissociação dos hidrocarbonetos sobre a superfície do metal, produzindo espécies altamente reativas, que são provavelmente carbono atômico. O Carbono dissolvido difunde-se através do metal, precipitando-se na interface metal – suporte, onde forma filamentos de carbono (ARAÚJO, SOUSA, *et al.*, 2007).

## 3.6. Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono foram descritos pela primeira vez por Iijima e desde sua descoberta, eles têm contribuído para o desenvolvimento dos estudos nos campos da física, química e das ciências dos materiais, muitas pesquisas foram feitas para estudar sua estrutura, propriedades e potenciais aplicações. Muitas de suas propriedades estão diretamente influenciadas pelas formas das folhas de grafeno que são enroladas para formar os nanotubos. Os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) com sua estrutura atômica bem definida,

alta razão entre comprimento e diâmetro e grande estabilidade química constituem uma molécula de uma dimensão muito importante. Os nanotubos de carbono exibem propriedades eletrônicas específicas que podem ser metálica ou semicondutora dependendo da geometria (BELIN e EPRON, 2005). Os nanotubos de carbono são estruturas semelhantes ao fulereno, e consistem de cilindros de grafeno fechados nas extremidades por anéis pentagonais (LOBO, 2005). A Fig.21 amostra exemplos típicos de nanotubos.



Figura 21 Exemplo de nano tubos de parede simples (SWCNT) à esquerda e de parede múltiplas (MWCNT) à direita. Adaptado de (FERNANDES, 2008).

Os nanotubos de carbono são materiais extremadamente resistentes, possuem módulo de Young da ordem de 1TPa e resistência máxima à tração de 63GPA. Os nanotubos de carbono também possuem a característica de absorverem um alto grau de deformação e retornarem a sua forma original (FERNANDO MASSA FERNANDES, 2008).

### 3.6.1. Estrutura

## 3.6.1.1. Nanotubos de Carbono de Parede Simple (SWCNTs)

Uma maneira simples de representar os SWCNTs é considerar uma camada simples de grafite e enrola-la até formar um cilindro. Uma camada simples de grafite é constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com ligações simples e dupla sendo a distância entre dois átomos mais próximos de ordem de 0.14nm. Os SWCNTs podem ser construídos enrolando uma folha de grafite de tal modo que dois sítios coincidam cristalograficamente. O vetor C que define a direção de enrolamento é denominado vetor "quiral" e define a posição dos dois sítios. Ele é especificado por um par de números inteiros (n, m) (LOBO, 2005).

$$\vec{C} = n\vec{a_1} + m\vec{a_2} \dots [23]$$

Onde  $a_1 e a_2$  são os vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafite. Quando n = m são formados os nanotubos "armchair"; quando m = 0 são formados os nanotubos "zigzag", e quando n  $\neq$  m  $\neq$  0, são formados os nanotubos "quiral".



Figura 22 Vetor quiral  $\vec{C}$  e ângulo quiral " $\theta$ ", é definido para um (2,4) de nanotubes em folhas de grafeno. Onde  $\vec{a_1}$  e  $\vec{a_2}$  são os vetores de células unitária da folha de grafeno hexagonal bidimensional. A circunferência do nanotubos é dada pelo comprimento do vetor quiral. O ângulo quiral " $\theta$ ", é definido como o ângulo entre  $\vec{C}$  e o eixo ZigZag (BELIN e EPRON, 2005)

O comprimento de vetor quiral  $\vec{C}$ , e a circunferência dos nanotubos são dados pela relação de correspondência.

$$c = \left| \vec{C} \right| = a \sqrt{(n^2 + nm + m^2)} \dots [24]$$

Onde "*a*" é o valor do comprimento do vetor da célula unitária  $\overline{a_1}$  ou  $\overline{a_2}$ . Este comprimento "*a*" esta relacionado com o comprimento da ligação carbono – carbono "*a<sub>cc</sub>*" pela relação (BELIN e EPRON, 2005)

$$a = \left| \overrightarrow{a_1} \right| = \left| \overrightarrow{a_2} \right| = a_{cc} \sqrt{3} \dots [25]$$

Para grafite, o comprimento da ligação carbono-carbono é:  $a_{cc} = 0.1421nm$ . O mesmo valor é frequentemente usado para os nanotubos (WILDOER, VENEMA, *et al.*, 1998). Mas provavelmente, o valor ligeiramente maior como  $a_{cc} = 0.144nm$ , é uma melhor aproximação devido à curvatura do tubo. Usando o comprimento da circunferência "*c*", o diâmetro dos nanotubos de carbono é calculado pela relação:

$$d_{CNTs} = \frac{c}{3} \dots [26]$$

O ângulo entre vetor quiral o eixo zigzag do nanotubo, é o ângulo quiral " $\theta$ " como é mostrado na Fig.22. Com os números inteiros n e m introduzidos anteriormente, o ângulo pode ser definido por (BELIN e EPRON, 2005)

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{m\sqrt{3}}{m+2n} \right) \dots [27]$$

Na Figura 23 são mostrados esquematicamente, exemplos dos 3 tipos de nanotubos mencionados anteriormente. Na Figura. 23a, o nanotubo é do tipo "armchair" com índices (5,5) e na Figura. 23b, o nanotubo é do tipo "ZigZag" com índice (9,0). Considerando que seus diâmetros são aproximadamente iguais ao diâmetro de uma molécula de C<sub>60</sub>, seus extremos são formados por dois hemisférios obtidos ao cortar esta molécula na direção perpendicular ao seu eixo de simetria C<sub>5</sub>, para o primeiro caso; e na direção ao eixo de simetria C<sub>3</sub>, no segundo caso. A Figura. 23c, mostra um nanotubo quiral. Em geral. Para nanotubos "ZigZag", "armchair" ou "quiral" com diâmetros maiores, existe uma grande variedade para seus extremos tipo "hemisfério", pois os fulerenos correspondentes apresentam um grande número de isômeros (LOBO, 2005).



Figura 23 Estrutura geométrica de SWCNTs. (a) nanotubos armchair(5,5), (b) nanotubo zingzag (9,0) e (c) nanotubo quiral (10,5).

## 3.6.1.2. Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (MWCNTs)

São nanotubos constituídos por duas ou mais camadas simples de cilindros coaxiais (obtido enrolando uma folha de grafite), fechados nos seus extremos também com "hemisférios" de fulerenos, os quais em geral, apresentam defeitos (presença de pentágonos não isolados e heptágonos), são conhecidos como nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs). A distância de separação entre as camadas é de ordem de 0.34 nm. Na maioria dos casos, a relação comprimento/ diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais (LOBO, 2005). Na Figura. 24 são mostradas nanotubos de parede multiplas.



Figura 24 Mostrando um MWCNTs onde se podem apreciar as camadas concêntricas os quais foram descobertas e sintetizadas em 1991. Adaptado de (FERNANDO, 2005).

## 3.6.2. Síntese de Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono podem ser produzidos por diferentes métodos, sendo o mais investigado o processo de Deposição por Vapor Químico (CVD) baseado na decomposição térmica de fontes de carbono gasosas, como CH4, C2H4 ou outras moléculas orgânicas, na superfície de catalisadores metálicos nanopartículados (TRISTÃO, MOURA, *et al.*, 2010).

Em geral a síntese dos nanotubos de carbono ocorre na presença de um catalisador que geralmente é um metal de transição (Fe, Co e Ni) que permite a ocorrência das reações. A presença do metal catalisador é fundamental para o crescimento dos nanotubos pelo método CVD. O método por CVD catalítico temse destacado, pois possui as características necessárias para sua utilização em processos de microeletrônica e na fabricação de dispositivos. Entre todas as técnicas de crescimento de nanotubos a técnica CVD é a que permite o melhor controle dos parâmetros e assim o maior grau de pureza (FERNANDO MASSA FERNANDES, 2008).

O metal catalisador deve ser na forma nanopartículas para promover o crescimento dos nanotubos de carbono, o diâmetro dos nanotubos esta diretamente ligada ao diâmetro das nanopartículas metálicas. O tamanho e a forma das nanoparticulas possuem influência direta em suas propriedades físico-químicas, a representação esquemática do sistema CVD pode ser vista na Figura. 25.



Figura 25 Representação esquemática simplificada do sistema CVD para monitorar a formação de NTC a partir de reação de CH<sub>4</sub> em catalisadores.

O processo de CVD consiste em várias etapas. A primeira é a preparação das nanopartículas metálicas em um suporte. Este catalisador é, então, colocado dentro de um forno. Na maioria das vezes, o catalisador é submetido a um tratamento de redução com H2 ou NH3 em temperaturas elevadas. Finalmente, uma corrente contendo hidrocarbonetos gasosos ou CO é introduzida no forno, de modo que essa corrente passe sobre o catalisador. A deposição de carbono sobre o catalisador ocorre pela decomposição catalítica das moléculas de hidrocarboneto sobre as nanopartículas metálicas devido a altas temperatura que variam na faixa de 500 a 1200 C (KUKOVECZ, NAGARAJU, *et al.*, 2000).

Existe uma concordância de como os nanotubos crescem, a nucleação ocorrer na particula metálica. A visão que prevalece é que a particula metálica catalisa a decomposição das moleculas de hidrocarbonetos vindas do vapor que se depositam sobre o catalisador. O carbono, então, se difunde da superficie do catalizador ou direto da fase ( da partícula) para formar uma capa de carbono na superficie do metal. A Figura. 26 ilustra o mecanismo de crescimento dos

57

#### nanotubos (OLIVEIRA, 2007).



Figura 26 Mecanismos de crescimento dos CNTs pelo método CVD. (OLIVEIRA, 2007)

Outra etapa do mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono que ainda não está completamente esclarecida é o que provoca a difusão do carbono através da partícula catalítica. Alguns autores sugerem que a difusão ocorre devido a uma gradiente de temperatura criado na partícula pela decomposição exotérmica do hidrocarboneto de um lado e pela deposição endotérmica do carbono do lado oposto (BAKER, 1989) (KANZOW e DING, 1999). Outros autores associam essa difusão a uma gradiente de concentração. Como normalmente os catalisadores utilizados na síntese de nanotubos de carbono pelo método CVD são suportados numa matriz, dependendo da interação do metal com o suporte, as duas formas de crescimento podem ocorrer: crescimento pela ponta, que ocorre quando a interação entre o metal e o suporte é fraca, e crescimento pela base, que ocorre quando a interação é forte (OLIVEIRA, 2009) Figura.27.



Figura 27 Representação esquemática dos modos de crescimento dos nanotubos de carbono: crescimento pela ponta (a), e crescimento pela base (b).

## 3.6.3. Determinação de Banda Proibida (Band Gap)

A condutividade elétrica de um semicondutor depende em grande medida da largura da banda proibida, e a energia que o elétron precisa para saltar a banda proibida. Na Figura. 28, pode-se, observar a formação de bandas pela sobreposição dos orbitais ligantes e antiligantes da ligação química, a região que apresentam orbitais moleculares vazios ou incompletos é chamada de banda de condução e energeticamente fica acima da banda de valência, onde todos os orbitais moleculares estão completos. O intervalo entre estas duas bandas é conhecido como a banda proibida e possui um valor distinto para cada material (ANDRADE, 2011)



Número de átomos conectados

Figura 28 Níveis eletrônicos dependentes do número de átomos ligados.

Os espectros de absorção óptica têm sido amplamente utilizados como uma das ferramentas mais importante para a determinação da banda proibida (bandgap) e estudo da estrutura da banda de semicondutores. Quando o material é constituído por muitas partículas, ou nanopartículas e é iluminado parte da radiação penetra na amostra e uma parte é refletida da superfície. A porção que penetra a amostra é dispersa por um grande número de pontos em sua trajetória, assim como ela é transmitida através das partículas muitas vezes. Apenas a parte da radiação que é devolvida à superfície da amostra e saiu da amostra é considerada a reflexão difusa (M.NOWAK, B.KAUCH e P.SZPERLICH, 2009).

A espectroscopia de absorção UV-Vis é frequentemente utilizada para caracterizar os semicondutores devido a sua baixa dispersão. A teoria faz possível a utilização espectro foi proposta por "Kubelka e Munk" (MORALES, MORA e PAL, 2007). No caso limite de uma amostra de espessura infinita, a espessura e

suporte da amostra não tem nenhuma influência sobre o valor de refletância. Neste caso, a equação de Kubelka-Munk, em qualquer comprimento de onda torna-se.

$$\frac{K}{S} = \frac{\left(1 - R_{\infty}\right)^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \dots [28]$$

Onde  $F(R\infty)$  é chamado de remissão ou função de Kubelka-Munk com:

$$R_{\infty} = \frac{R_{amostra}}{R_{Padrão}} \dots [29]$$

Baseado no comprimento de onda, a função de Kubelka-Munk pode ser expressa como:

$$\alpha h \nu = C_1 \left( h \nu - E_g \right)^n \dots [30]$$

Onde, h é a constate de Planck, v é a frequência de vibração,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção, C<sub>1</sub> é constate de proporcionalidade, e  $E_g$  é a energia proibida. O expoente n descreve a natureza da transição eletrônica entre as bandas na amostra. Na figura 29 são apresentados os espectros de difração difusa e a determinação do valor da banda proibida.



Figura 29 Espectroscopia de reflexão difusa (a), determinação da energia proibida ( $E_g$ ), com a equação de Kabelkas-Munk (b).

## 3.6.4. Determinação da Área Superficial pela BET.

As propriedades texturais dos catalisadores sólidos proporcionam informação muito importante para o conhecimento de seu desenvolvimento catalítico, estas são essencialmente: área superficial, volume dos poros, distribuição média dos poros. Estas propriedades são medidas pela absorção e adsorção de hidrogênio e está baseada na propriedade que possuem os sólidos de fixar moléculas de um gás (CONDON, 2006).

Os dados de adsorção do gás são obtidos pela medição no equilíbrio do volume de gás adsorvido ( $V_{ads}$ ) ou dessorvido ( $V_{des}$ ) como uma função da pressão relativa  $P/P_{\theta}$ , onde P é a pressão do absorvato em equilíbrio e  $P_{\theta}$  é a pressão de saturação do adsorvato em equilíbrio. A forma do gráfica  $V_{ads}$  versus  $P/P_{\theta}$  depende da forma e tamanho dos poros no catalisador, a relação entre a quantidade de gás adsorvido em função da pressão, é conhecida como isoterma de adsorção e dessorçã. A análise dessa isoterma constitui um método convencional para o estudo da porosidade dos materiais (GOERNE e SERRANO, 1999).

A quantidade de gás adsorvido ( $n_a$ ) por unidade de massa ( $m_s$ ) de sólido é dependente da pressão de equilíbrio (P), temperatura (T) e da natureza do sistema gás-sólido. A adsorção de um gás na superfície de um sólido pode ser determinada em condições de temperatura constante pela relação (K.S.W.SING, D.H.EVERETT, *et al.*, 1985)

$$\frac{n_a}{m_s} = f \left( P / P_o \right)_T$$
..... [31]

Onde (P/Po) é a pressão relativa que varia na faixa de 0 ate 1. E Po é a pressão de saturação, onde o gás transforma-se em liquido à temperatura da isoterma. A maioria das isotermas de absorção pode ser agrupada em seis isotermas e quatro ciclos de histerese que são apresentados na figura.30.



Figura 30 Tipos de isoterma de adsorção e tipos de ciclos de histereses (K.S.W.SING, D.H.EVERETT, et al., 1985).

- Isotermo Tipo I: é característica dos sólidos microporosos, é reconhecido por uma rápida subida inicial, na faixa de baixas pressões, devido ao enchimento dos microporos, e uma plataforma pseudo-horizontal longa na área central da isoterma, que reflete que não existe absorção em multicamadas na superfície do sólido.
- Isotermas de Tipo II: É característica de um sólido não poroso ou macroporosa, a inclinação para cima da isoterma é devido à absorção de monocamada e multicamada na superfície estável externa do sólido, sem a presença de microporos e mesoporos. O Ponto *B* determina o valor capacidade de monocamada a partir do qual é possível calcular a superfície especifica.
- Isotermas de Tipo III: Ocorre quando a interação adsorbato absorvente é baixa, em sólidos não porosos.
- Isotermas de Tipo IV: É característico de sólidos mesoporosos, caracteriza-se por apresentar um ciclo de histerese devido às propriedades de sua rede porosa.
- Isotermas de Tipo V: igual às isotermas de tipo III é característica de interações adsorbato- absorventes muito fracas, mas a diferença é que o sólido é mesoporoso.
- Isoterma de tipo VI: Não é muito frequente, neste tipo só ocorre uma superfície não porosa muito uniforme.

A diferença entre a pressão de enchimento e esvaziamento de um poro gera a histerese, foram definidos quatro tipo de histerise: Tipo H1 caracterizada por ter uma curva de adsorção e dessorção quase vertical e paralela, é característico de materiais mesoporosos com distribuição de tamanho de poros muito estreita e em aglomerados de partículas esferoidais. Tipo H2, é caracterizada por apresentar uma curva de dessorção mais vertical que a curva de adsorção, é característica de materiais com distribuição de tamanho de poros e morfologia não muito bem definidos. Tipo H3, caracterizada por não apresentar uma plataforma de adsorção limite em pressões relativamente altas, normalmente apresentadas em matérias compostas por partículas laminares. Tipo H4, característica de sólidos que apresentam poros na forma de fendas muito estreita.