

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos
(CMDMC) – CEPID/FAPESP
Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos (LIEC)

NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE COBRE OBTIDAS POR
NOVO MÉTODO HIDROTERMAL DE MICROONDAS

DAWY KEYSON DE ARAÚJO ALMEIDA

Tese apresentada como requisito para obtenção
do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS (área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA).

Orientador: *Prof. Dr. José Arana Varela*

SÃO CARLOS – SP
2006

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

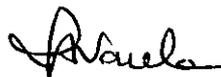
A447n Almeida, Dawy Keyson de Araújo
Nanoestruturas de óxido de cobre obtidas por novo
método hidrotermal de microondas / Dawy Keyson de
Araújo Almeida. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
121 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2006.

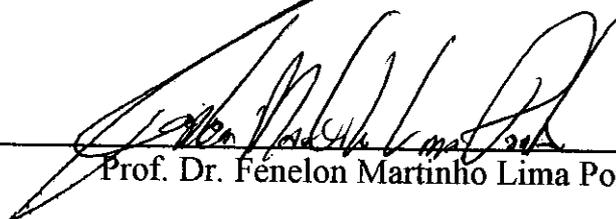
1. Nanotecnologia. 2. Nanoestruturas. 3. Óxido de
cobre. 4. Hidrotermal de micro-ondas. I. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

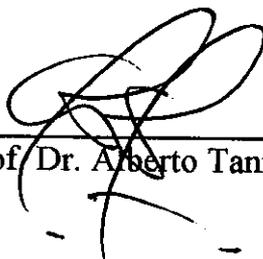
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato Dawy Keyson de Araujo Almeida realizado em 08 de dezembro de 2006:



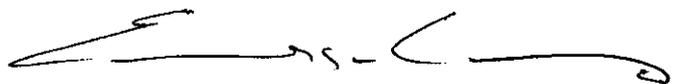
Prof. Dr. José Arana Varela



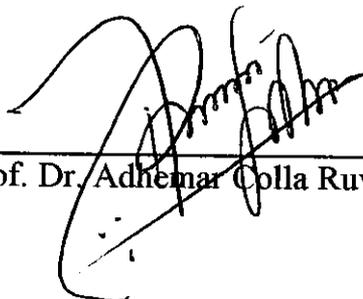
Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes



Prof. Dr. Alberto Tannús



Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo



Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho

*À minha querida família,
minhas raízes, dedico.*

*“Nada neste mundo é tão poderoso como uma
idéia cuja a oportunidade chegou.”
Victor Hugo*

AGRADECIMENTOS

Ao *Prof. Dr. José Arana Varela*, meu orientador por ter me acolhido em seu grupo e por ter conduzido sempre, aos melhores termos, a sua orientação científica, profissional e ética.

Ao *Prof. Dr. Élson Longo*, por toda sua orientação conjunta à do Prof. Varela. A este cientista, que sem limite, sempre se mostrou receptivo e pronto para ensinar, discutir e trabalhar em conjunto com todos os que se dispõem, realmente, a fazer alguma coisa.

Ao *Prof. Dr. Marçal de Queiroz Paulo*, meu amigo e colaborador. Por toda sua ajuda, a mim prestada, inclusive junto a Universidade Federal da Paraíba, possibilitando meu afastamento para o doutoramento.

Ao meu pai, por todas as lições vivenciadas, por seu espírito de busca da inovação, da funcionalidade e da melhoria das coisas.

À minha mãe, por todo seu amor, doçura e apoio incondicional. Juntamente com toda minha família.

A todos os amigos do Liec e aos demais amigos que fiz nesta minha breve passagem pela cidade de São Carlos.

A Universidade Federal da Paraíba pelo apoio prestado para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao Programa de Pós-graduação em Química da UFSCar, e aos órgãos de fomento; CAPES, CNPq e FAPESP que colaboraram, conjuntamente, com realização deste projeto.

RESUMO

Este trabalho ocupa-se da síntese, caracterização e estudo de nanoestruturas de óxido de cobre obtidas por meio de um processamento hidrotermal de microondas, construído a partir de um forno de microondas doméstico, que foi adaptado especialmente para funcionar como um reator hidrotermal.

As nanoestruturas obtidas foram caracterizadas por métodos físicos como Difratomia de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FEG), e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). Além disto, o mecanismo de formação das nanoestruturas e o respectivo controle sobre a morfologia e pureza das nanoestruturas de CuO foram estudados. No trabalho, foi investigada a influência do processamento por microondas, a presença/ausência do polietileno glicol como modelador, e o papel da base química sobre a morfologia e microestrutura do material formado. A química da reação de obtenção das nanoestruturas foi estudada usando fundamentos estereoquímicos e cálculos mecânico-quânticos.

Os resultados demonstraram que a formação das nanoestruturas de óxido de cobre é dependente da estereoquímica do “template” orientador, da base química usada e da natureza e tempo de processamento hidrotermal.

ABSTRACT

Synthesis and characterization of Copper Oxide nanostructured by means of hydrothermal assisted by microwaves were studied in this work. The thermal treatment device was set up by using a domestic microwave oven and a hydrothermal chamber, specially adapted as a hydrothermal reactor. The obtained nanostructures of CuO have been characterized by X-ray diffraction (XRD) to determine its crystallinity; by field emission scanning electron microscopy (SEM-FEG) and transmission electron microscopy to characterize the morphology and single crystal nature of nanocrystals formed. The mechanism of nanostructure formed and nanostructure morphology of CuO were studied as a function of processing conditions. For this, the influence of microwave processing, the nature of chemical basis and presence/absence of polyethylene glycol (PEG) as template have been considered during the formation of nanostructured CuO. The chemistry reaction for attaining the nanostructure of CuO was studied using stereochemistry concept and computational quantum chemistry. The results had demonstrated that the formation of copper oxide nanostructure depend on the stereochemistry of the template, on the chemical base for hydrothermal treatment and on the use of microwave heating for hydrothermal synthesis.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	4
AGRADECIMENTOS.	5
RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
SUMÁRIO.....	8
ÍNDICE DE FIGURAS.....	11
ÍNDICE DE TABELAS.....	14
ÍNDICE DE FOTOS.....	14
CAPÍTULO PRIMEIRO	
1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Nanoestruturas de óxidos metálicos: Interesses e Aplicações.....	17
1.2 A Tecnologia de Microondas.	19
1.3 Microondas no Laboratório de Química.....	23
1.4 O Forno de Microondas.....	24
1.5 Microondas e Soluções.....	30
1.6 Como as Microondas Aquecem os Materiais.....	31
1.6 Efeito de Microondas em Processos Físico-Químicos.....	34
(a) Compostos organometálicos.....	36
(b) Radiofármacos.....	37
(c) Síntese e processamento de sólidos.....	41
CAPÍTULO SEGUNDO	
2. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	58
2.1 Justificativa.....	58
2.2. Objetivo Geral.....	59
2.3. Objetivos Específicos.....	60

CAPÍTULO TERCEIRO	
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	62
3.1 Reator Hidrotermal de Microondas a partir de Forno de Microondas Doméstico.....	62
Descrição das partes da Célula Hidrotermal de Microondas e Acessórios.....	67
3.2 Plaquetas Nanoestruturadas de Óxido de Cobre II (CuO)	68
3.3 Dendritos Nanoestruturadas de Óxido de Cobre II (CuO).....	68
3.4 Ouriços Nanoestruturados de Óxido de Cobre II (CuO).....	69
3.5 Reforma de Óxidos de Cobre.....	70
3.6 Caracterização das Nanoestruturas de CuO obtidas.....	70
CAPÍTULO QUARTO	
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1 Nanoplaquetas de Óxido de Cobre II (CuO).....	74
4.2 Dendritos Nanoestruturados de Óxido de Cobre II (CuO)	81
4.3 Ouriços nanoestruturado de Óxido de Cobre II (CuO).....	86
4.3.1 Nanocristais monoclinicos dos ouriços de CuO.....	95
4.3.2 Aprimoramento do Modelo de Mecanismo de Formação das Nanoestruturas lineares de CuO.....	96
4.4 Método da Reforma de Óxidos por Base/PEG	100
REAÇÃO 2. Óxido de Cobre + PEG + NaOH em equilíbrio com a estrutura intermediária metaestável PEG-CuOH.	100
4.5 Considerações para aplicação de CuO nanoestruturado como um produto industrial.....	103
CAPÍTULO QUINTO	
5. CONCLUSÕES.	106
CAPÍTULO SEXTO	
6. APÊNDICE.....	107
6.1 MEV-CE de Nanofios de Óxido de Cobre.....	108
6.2 MEV-CE de Dendritos Cúbicos de Óxido de Cobre.....	108
6.3 MEV-CE de Nanodendritos de Óxido de Cobre.....	109

6.4 MET-AR de Nanobastonetes de Óxido de Cobre.....	110
6.5 MEV-CE de Curiosas Estruturas de Óxido de Zinco.....	111
6.6 MEV-CE de Nanoflor de Óxido de Cério.....	112
6.7 MET-AR de Nanobastonetes de Óxido de Zinco.....	112
6.8 MEV-CE de Itrio-bário-cobre reformado por PEG/Base.....	116
CAPÍTULO SÉTIMO	
7. ESTUDOS FUTUROS.....	115
7.1 Estudo mecânico-quântico da estereoquímica do intermediário meta-estável precursor das nanoestruturas de CuO esféricas (nano-ouriços).....	115
7.2 Estudo exploratório e aprofundamento do método de reforma de óxidos.	115
7.3 Síntese de outras estruturas a base de óxido cobre por métodos hidrotermais, a exemplo do $YBa_2Cu_3O_{7-x}$	115
7.4 Obtenção de outros óxidos metálicos de interesse usando o Método Hidrotermal de Microondas assistido por Template Orientador bem como por outras rotas.....	115
7.5 Síntese de Óxidos Mistos em HMO.....	115
7.6 Síntese e Processamento de Filmes Finos usando HMO.....	115
CAPÍTULO OITAVO	
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Proposta de rota sintética direcionada por PEG para obtenção de nanoestruturas unidimensionais de CuO.....	20
FIGURA 2. Representação do Espectro eletromagnético com escalas correspondentes de frequência e comprimento de onda.....	21
FIGURA 3. Diagrama esquemático de um magnetron: (a) visão frontal (b) visão lateral.....	27
FIGURA 4. Ilustração do mecanismo de aquecimento da água por acoplamento/desacoplamento de microondas.....	34
FIGURA 5. Rápida síntese de ciclização de fármaco marcado com carbonos radioativos.....	38
FIGURA 6. Reação de ciclização de alto rendimento induzido por microondas...	39
FIGURA 7. Mecanismo de superaquecimento de um solvente por microondas. (condução térmica do solvente para as paredes do recipiente).....	43
FIGURA 8. Direção de fluxo de calor no aquecimento por microondas (a) e de modo convencional (b).....	45
FIGURA 9. Fuga térmica de uma amostra de Cr ₂ O ₃	49
FIGURA 10. Estrutura do aparato para cristalização de filmes finos usando microondas: (a) suscepter localizado abaixo do substrato e (b) suscepter posicionado acima do filme fino.....	53
FIGURA 11. Padrão de DRX dos filmes de SBN termicamente tratados em forno de microondas a 700°C.....	54
FIGURA 12. Dependência da frequência da constante dielétrica e perda dielétrica do filme fino de Pb _{0.8} Ba _{0.2} TiO ₃ com a configuração Au/PBT/LaNiO ₃ /LaAlO ₃ (100).....	56
FIGURA 13. Representação esquemática do Reator Hidrotermal disposto sobre um Forno de Microondas Doméstico.....	63
FIGURA 14. Representação da Molécula de Teflon.....	65
FIGURA 15. Rota química proposta para obtenção de óxido de cobre nanoestruturado.....	73

FIGURA 16. Nanoplaquetas ou nanofolhas de CuO de formato homogêneo e tamanho regular.	75
FIGURA 17. Plaquetas de CuO obtidas por processamento hidrotermal convencional 1 h.....	76
FIGURA 18. Plaquetas de CuO (disformes) obtidas por hidrotermal convencional sem PEG por 12 horas.	78
FIGURA 19. Difratoograma de Raio-X das plaquetas nanoestruturadas de óxido de cobre II da Figura 17.....	78
FIGURA 20. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) das plaquetas de mostradas na Figura 16 com respectivo padrão de difração de elétron.....	79
FIGURA 21. Proposta de mecanismo de crescimento de monocristais CuO por coalescência.	80
FIGURA 22. Estruturas dendríticas de Óxido de Cobre II de alta orientação (a) é uma partícula única construída de uma malha dendrítica que estende em um mesmo plano. (b)É um dendrito em formação	82
FIGURA 23. Partículas dendríticas nanoestruturada de CuO. (a) Malha dendrítica e (b) Flagrante de dendrito em formação.....	83
FIGURA 24. DRX dos dendritos nanoestruturado de CuO da Figura 22	
FIGURA 25. DRX de CuO (ouriços nanoestruturados) obtido por porcessamento hidrotermal de microondas por 1 hora.....	86
FIGURA 26. Micrografias de Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução (MEV-AR) dos nano-ouriços de CuO. Seqüência de ampliação de magnitude.....	89
FIGURA 27. Histograma de distribuição de freqüência do tamanho dos ouriços nanoestruturados de óxido de cobre.	91
FIGURA 28. MEV-CE de ouriços nanoestruturados obtidos em Hidrotermal Convencional.....	92
FIGURA 29. Cristal de disforme de CuO obtido na ausência de PEG nas mesmas condições de síntese e processamento usado na obtenção dos ouriços nanoestruturados.....	93
FIGURA 30. Mecanismo proposto para a formação de nano estruturas esféricas ponte agudas.....	94
FIGURA 31. MET-AR de um nanocristal de CuO nanoestruturado	96
FIGURA 32. Conformação* otimizada pelo resultado dos cálculos mecânico-quânticos obtidos,	

dos de fragmento PEG/Cu/OH que se repete ao longo do oligômero.....	98
FIGURA 33. Estereoquímica das estruturas de PEG ligado a cobre. Comparação das estruturas 2D e 3D. (a) estereoquímica proposta na literatura, (b) estereoquímica proposta neste trabalho.	99
FIGURA 34. MEV-CE das partículas de CuO comercial (a) em comparação com o CuO reformado por PEG/Base vistas em (b). Onde (c) e (d) são detalhes de (b) em zoom.	101
FIGURA 35. Potencial aplicação industrial de óxido de cobre nanoestruturado...	104

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. Efeito de aquecimento por microondas em uma variedade de sólidos.....	33
TABELA 2. Índice de refração ($\lambda = 632,8$ nm) e espessura do filme de LiNbO_3 processado em forno de microondas comparado a valores encontrados na literatura.....	41
TABELA 3. Parâmetros de rede padrão em comparação com os parâmetros de rede calculados a partir do DRX da amostra.....	87
TABELA 4. Método, temperatura, tempo e diâmetro médio de nano-ouríços reportados na literatura em comparação com os obtidos neste trabalho.....	90

ÍNDICE DE FOTOS

FOTO 1. Reator Hidrotermal disposto sobre um Forno de Microondas Doméstico.....	64
FOTO 2. Reator Hidrotermal disposto sobre um Forno de Microondas Doméstico. Vista em detalhe da Célula Hidrotermal.....	65
FOTO 3. Reator Hidrotermal disposto sobre um Forno de Microondas Doméstico. Vista em detalhe da Válvula de segurança.....	66
FOTO 4. Célula Hidrotermal de Microondas em detalhe de suas partes.....	67

CAPÍTULO PRIMEIRO

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho ocupa-se da síntese de “Nanoestruturas de Óxidos de Cobre Obtidas por Novo Método Hidrotermal de Microondas”. O aparato utilizado como ferramenta de síntese foi um simples forno de microondas doméstico e uma célula reacional de teflon especialmente adaptados para esta finalidade. O material foi caracterizado por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-AR), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (TEM-AR), bem como por Padrão de Difração de Elétrons (DE), Microscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-RAMAN) e pelo Método de Adsorção/Desorção de N_2 (BET) para caracterização de área de sua superfície. As sínteses foram feitas no reator hidrotermal de microondas doméstico usando-se a seguinte reação de formula geral: Sal de cobre em água + polietileno glicol (PEG) + NaOH ou NH_3 produzindo CuO após processo de hidrotermalização.

Frente ao exposto, as palavras-chaves do título direcionaram o levantamento bibliográfico e a exposição do estado da arte neste capítulo introdutório. Assim, foram tecidas considerações a respeito do interesse científico e tecnológico que circundam as nanoestruturas dos óxidos metálicos, especialmente do óxido de cobre (CuO). Além disto, razoável atenção foi dispensada à tecnologia de microondas como uma nova e valiosa ferramenta de utilidade em sínteses químicas em geral. Dentro da exposição do estado da arte “química e microondas” apresentamos também as contribuições feitas à literatura pelo nosso grupo de pesquisa quanto à síntese e processamento de sólidos por microondas. Neste tópico, os filmes finos de óxidos metálicos receberam enfoque, duma feita que foram os pesquisadores do nosso grupo, os primeiros na literatura a processarem com microondas materiais transparentes

e/ou com massa insuficiente para interagir com microondas. Na verdade, estes trabalhos tiveram muito haver com o desta pesquisa, porque foi a partir da aproximação e manipulação com o forno de microondas doméstico, efetuando processamento de pós e filmes finos, que enriqueceu a nossa curiosidade e interesse em usar microondas para síntese hidrotérmica. Disto, resultou a idéia de construir o dispositivo que funcionasse como um reator hidrotermal de microondas, que se prestasse a síntese de cerâmicas tecnológicas como o óxido de cobre e outros mais.

Para este capítulo introdutório do trabalho, fica a expectativa de se poder ter apresentado significativamente o estado da arte, no que tange o uso da tecnologia de microondas aplicada à síntese química, de uma forma didática. Em termos do uso de microondas em síntese química, acreditamos que há muito para ser feito e uma grande avenida de possibilidades continua a se estender diante de todos que enveredarem pelo tema. A propósito da pesquisa feita neste trabalho, esperamos ter conseguido apresentar um caso no qual foi possível fazer pesquisa de baixo custo com reagentes baratos, em meio a solvente não agressivo seguido do aproveitamento, adaptações de dispositivos e equipamentos que já havia no nosso laboratório.

Nanoestruturas de óxidos metálicos: Interesses e Aplicações

Desde a descoberta dos nano tubos de carbono há mais de uma década atrás, a síntese de nano materiais tem sido de grande interesse para cientistas e engenheiros por causa de duas importantes contribuições: o entendimento dos conceitos fundamentais envolvidos e das suas potenciais aplicações tecnológicas [1-4].

Nanoestruturas, em particular, proporcionam oportunidade fundamental para a investigação dos efeitos de tamanho e dimensionalidade da estrutura sobre as propriedades óticas, magnéticas e eletrônicas que apresentam [5-7]. Recentemente, muitas tentativas têm sido feitas para a obtenção de nanoestruturas de óxidos metálicos em virtude de suas amplas aplicações. Óxidos metálicos diversos, nanoestruturados, têm sido obtidos por meio de variados e diferentes métodos de síntese incluindo métodos hidrotermais, síntese direcionada por “templates” [8], sonoquímica [9] e evaporação térmica [10] dentre outros.

Em especial, o crescimento controlado de nanoestruturas sob condições moderadas na presença de surfactantes direcionadores de estruturas, tem atraído muita atenção por causa da flexibilidade deste processo químico e por ele ser aplicável para a obtenção de certo número de metais e metais calcogênicos [11-13]. Entretanto, as aplicações de crescimento de óxidos metálicos têm sido raras [14]. Em anos recentes, na literatura, tem sido descrito com sucesso a preparação de nanoestruturas de PbO_2 , Pb_3O_4 , Cu, Cu_2O , CuO e BaF_2 unidimensionais usando-se os métodos mencionados [15].

É bem conhecido que entre vários óxidos metálicos, o CuO é um importante material industrial que pode ser usado em aplicações como sensor de gás, armazenamento de mídia magnética, transformação de energia solar, e para a produção de semicondutores e catalisadores [16-19].

Em particular, compostos de CuO tem recebido extensiva atenção devido a sua aplicação como conexão de supercondutores de alta temperatura crítica [20]. Entretanto, na década passada, um número ainda pequeno de trabalhos foi dedicado à síntese de nanoestruturas de óxidos de cobre [21].

Neste sentido, a maioria dos relatos existentes, que tratam da obtenção de nanoestruturas de óxidos de cobre, é de sínteses na fase de vapor ou de síntese

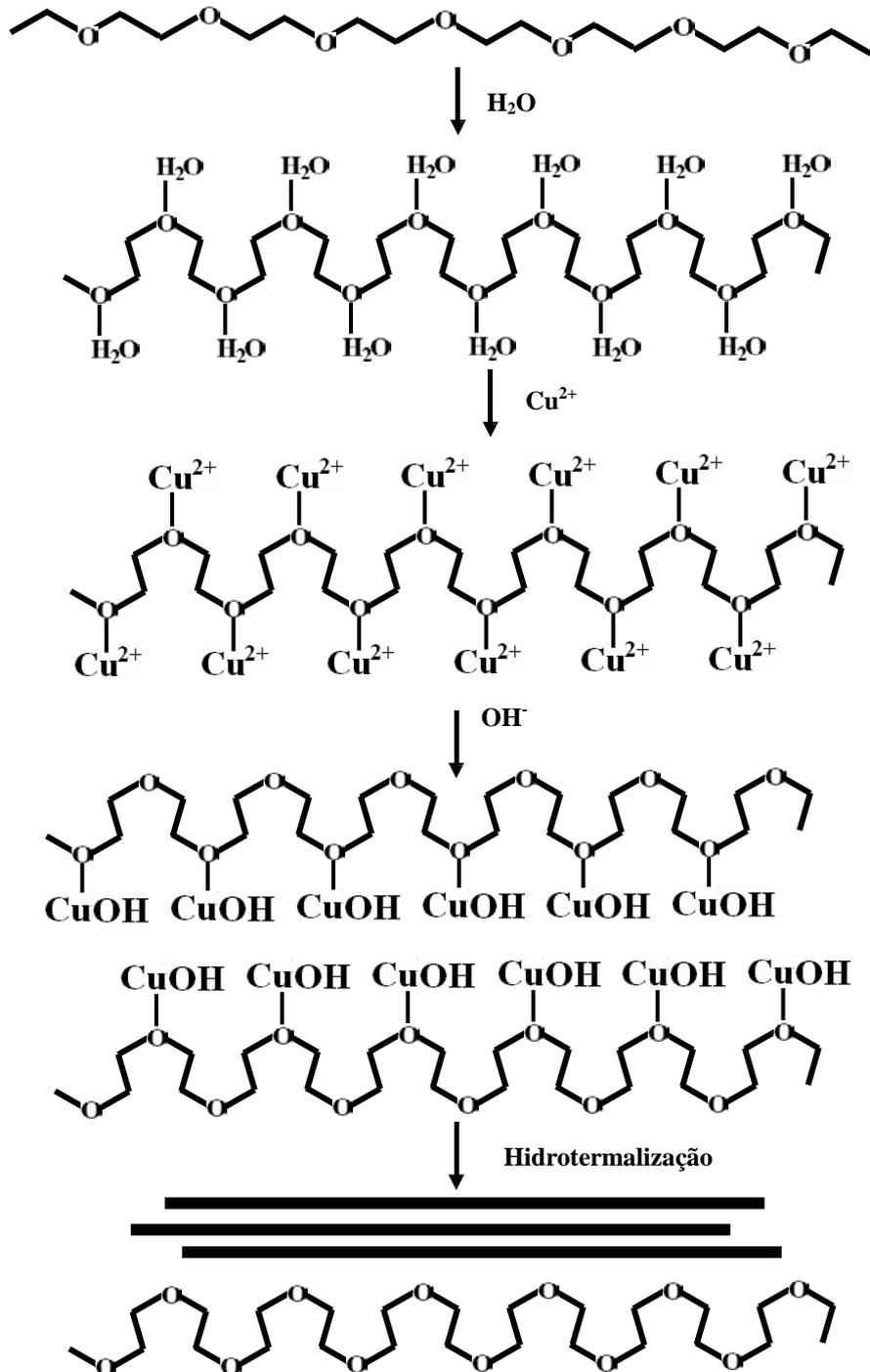
no estado sólido. As sínteses na fase de vapor, normalmente requerem condições reacionais severas, e, por sua vez, as sínteses em fase sólida comumente não asseguram a totalidade de reação do sistema, o que pode resultar em impurezas nos produtos ou baixa cristalinidade. Uma proposta de superação destas dificuldades, pode se dar por meio de rotas sintéticas que ocorram em solução. Sínteses que envolvem processos hidrotermais, podem usufruir de condições de síntese amenas com excelente controle estequiométrico e da pureza dos produtos obtidos. Uma rota segundo esta metodologia foi utilizada como ponto de partida deste trabalho. A Figura 1 apresenta uma rota sintética genérica, utilizada na obtenção de diversas nanoestruturas de óxido de cobre.

Como relatado anteriormente, os principais resultados deste trabalho envolve a síntese de óxidos de cobre em sistema hidrotermal de microondas. Em virtude da manipulação de sistemas a microondas ainda não ser tão difundido entre os químicos, alguns conceitos fundamentais e resultados de pesquisas relacionadas ao tema são abordadas a seguir.

A Tecnologia de Microondas.

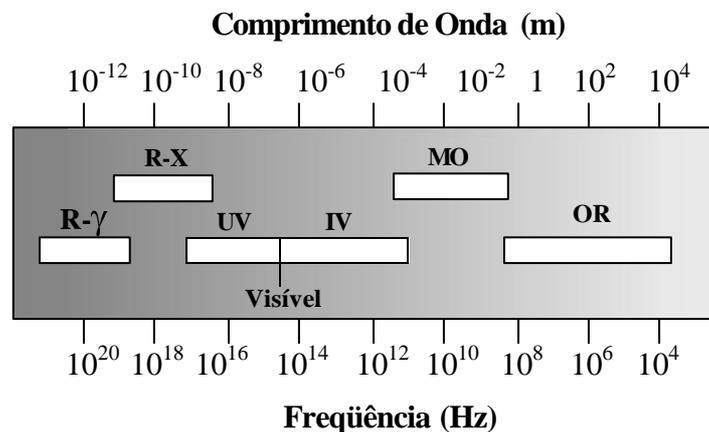
As microondas (MO's) são ondas eletromagnéticas compreendidas em uma larga banda de frequência que se estende de 300 a 300.000 MHz (0,3 a 300 GHz). Em termos de comprimento de onda, isto compreende os valores entre 1m e 1mm respectivamente. Observando-se o espectro eletromagnético da Figura 2, vê-se claramente que as microondas estão confinadas entre o infravermelho distante e as ondas de rádio. Tão larga faixa de espectro, confere a esses osciladores grande versatilidade de aplicação em função da frequência selecionada.

FIGURA 1 – Proposta de rota sintética direcionada por PEG para obtenção de nanoestruturas unidimensionais de CuO [22].



Desta forma, radares civis, aparelhos celulares e fornos domésticos são exemplos de dispositivos utilizados no cotidiano de mais de um bilhão de pessoas em todo mundo, tendo em comum o funcionamento por MO's em diferentes frequências de operação.

FIGURA 2 – Representação do Espectro eletromagnético com escalas correspondentes de frequência e comprimento de onda. Onde; Ultra Violeta (UV), Infra-Vermelho (IV), Ondas de Rádio (OR), Raios-X (R-X), Raios- γ (R- γ) e Microondas (MO).



De modo paradoxal, a tecnologia de microondas assim como uma série de outras tecnologias revolucionárias, é filha da guerra. É intrigante notar que mesmo o uso pacífico de um instrumento nada beligerante como um forno de microondas doméstico, tem sua história originada em um episódio militar ocorrido durante a Segunda Guerra Mundial. Logo após J. T. Randall e H. H. Boot terem inventado a *magnetron* (1939) que é o dispositivo eletrônico que se constituía no coração do RADAR (Radio Detection And Ranging), havia a urgência de, a Inglaterra produzir essa arma de defesa em larga escala para suprir sua própria necessidade e a de outros aliados que precisavam contar com

melhores ferramentas contra as ofensivas aéreas da Alemanha nazista. Para atender a tamanha necessidade, em tempo hábil, a Inglaterra enviou uma comissão de cientistas ao M.I.T nos EUA para solicitar auxílio nesta difícil tarefa. Como havia questões não somente científicas envolvidas no projeto, o M.I.T sugeriu que os ingleses buscassem a um homem por nome Percy L. Spencer, um engenheiro prático, no entanto de competência inquestionável, que trabalhava numa pequena empresa de 15 funcionários chamada Raytheon em Massachusetts. Desta parceria surgia a maior empresa fabricante de radares do mundo. Quando a Segunda Grande Guerra acabou, a Raytheon contava com nada menos do que com 15 mil funcionários.

Do radar ao forno de microondas, conta-se que Percy L. Spencer descobriu a influência das microondas sobre os alimentos em 1940 quando acidentalmente se postou contra um guia de onda aberto (um tubo retangular utilizado pra transmitir microondas) e uma barra de chocolate derreteu em seu bolso! Deste evento à construção do primeiro forno de microondas experimental não demorou muito tempo. Spencer efetuou alguns ajustes na magnetron do radar e construiu, para uso próprio, o primeiro protótipo de um forno de microondas.

As primeiras tentativas de encontrar uma aplicação industrial para o efeito de aquecimento em áreas como enrijecimento de madeira, esterilização de solo e branqueamento de cogumelos foram altamente frustrantes, e somente a introdução do forno de microondas de restaurante em 1955 gerou algum entusiasmo em relação à nova técnica. O forno doméstico surgiu logo em seguida, no final de 1960 e no começo de 1970, quando as indústrias japonesas Hitachi, Matsushita, Toshiba e Sharp entraram no mercado. Por volta de 1977, a Sharp havia produzido perto de 2 milhões de fornos de microondas para uso doméstico.

Microondas no Laboratório de Química

Apesar do forno de microondas ter recentemente comemorado seu sexagésimo aniversário de nascimento, é interessante refletir que, apesar das microondas terem sido empregadas na preparação de produtos não alimentícios há cerca de 60 anos, foi somente na década de 80 que elas começaram a ser usadas nos laboratórios científicos.

Embora a tecnologia de microondas tenha sido desenvolvida por físicos e engenheiros, primeiro como instrumento de defesa militar (Radar) e depois como uma nova tecnologia de cozinhar alimentos (Forno de Microondas), foram os químicos os primeiros cientistas a utilizarem esta tecnologia como ferramenta aplicada à pesquisa científica. No laboratório, os químicos começaram a usar o Forno de Microondas Doméstico (FMO) para fazer dissolução de compostos e análises elementares. Depois disto, novos usos foram sendo acrescentados e o número de publicações nas quais sínteses químicas eram feitas usando-se microondas cresceu vigorosamente. Neste expediente vários modelos de células reacionais foram sendo desenvolvidos para o uso seguro das microondas em síntese química.

O potencial das microondas para remoção de umidade foi reconhecido nessa época e empregado em sacadores de bacon e massas com potência de 150 kW (mais de 150 vezes a potência de um forno doméstico) combinados com secadores a ar quente de forma a reduzir o tempo de processamento em 90%. Aplicações industriais de aquecimento por meio de microondas incluíram condicionamento de carne (aumento da temperatura - 7 à - 4°C para fatiamento, corte e re-embalagem), cura e vulcanização de borracha, cura de bacon, produção de camada impermeabilizante em alimentos, de cura de madeira e secagem de polímeros.

O Forno de Microondas

Fornos de microondas são constituídos por três componentes principais: A fonte, as linhas de transmissão, e o aplicador. As fontes de microondas geram a radiação eletromagnética, e as linhas de transmissão fornecem a energia eletromagnética da fonte para o aplicador. No aplicador, a energia é então absorvida ou refletida pelo material. A análise teórica de cada um desses componentes das microondas é governada por condições de fronteira apropriadas dadas pelas equações de Maxwell:

$$\nabla \times \mathbf{E} = \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1), \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{I} \quad (3), \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (4)$$

Em que, \mathbf{E} é o vetor campo elétrico, \mathbf{H} , é o vetor campo magnético, \mathbf{D} , vetor densidade deslocamento de corrente, \mathbf{B} , vetor densidade de fluxo magnético, \mathbf{I} , vetor densidade de corrente, e ρ , densidade de carga. As equações de Maxwell são as leis físicas que descrevem campos eletromagnéticos que variam com o tempo [23].

Apesar do uso das microondas no cozimento de alimentos ser muito difundido, sua aplicação na tecnologia de processamento de materiais é relativamente nova. O uso da energia de microondas para o processamento de materiais possui potencial para oferecer vantagens quanto à redução do tempo de processamento e economia de energia.

Na literatura recente, muitos pesquisadores reportaram um fenômeno não térmico que em geral tem sido denominado “efeitos de microondas”. Exemplos de efeitos de microondas incluem o aumento das taxas de reação em

resinas durante a cura [24] e taxas mais rápida de densificação em sinterizações de cerâmicas [25].

Entretanto, há um considerável debate a cerca da existência dos efeitos de microondas, muitos artigos apresentam resultados inesperados que parecem não ser consequência da possível redução do gradiente térmico dentro de materiais processados em microondas. Críticos dos efeitos das microondas afirmam que estas diferenças podem ser atribuídas à falta de controle na medida da temperatura nas condições experimentais que resultam num erro sistemático. A existência (ou não existência) dos efeitos de microondas continua sendo área de debate entre pesquisadores.

Embora o aquecimento direto por microondas possa oferecer vantagens em relação ao aquecimento convencional, o mecanismo diferente na transferência de energia culmina com novos desafios. Em virtude de a energia ser transferida pelo campo eletromagnético, tem-se um aquecimento não uniforme.

À medida que os materiais são processados, eles geralmente sofrem modificações físicas e estruturais que afetam as propriedades dielétricas.

Dessa maneira, a habilidade das microondas em gerar calor varia durante o processo. Acentuadas transformações na habilidade das microondas gerarem calor podem gerar dificuldades com o controle do processo.

O entendimento da geração, propagação e interação das microondas com os materiais é muito importante. Devido o equipamento de processamento determinar o campo eletromagnético, as particularidades do equipamento de microondas são fundamentais.

As propriedades do campo eletromagnético, a composição química do material a ser processado, as mudanças estruturais que ocorrem durante o processamento, o tamanho e formato do objeto a ser aquecido, e a física das interações entre o material e as microondas devem ser levadas em considerações no processamento por microondas.

A geração de radiação eletromagnética é resultado da aceleração de uma carga. Para se atingir uma alta energia e frequências requeridas para o aquecimento com microondas, muitas fontes de microondas possuem tubos de vácuo. Alguns tubos de vácuo que têm sido usados para o aquecimento com microondas. Magnetrons, que são usados em fornos de microondas domésticos, são eficientes e confiáveis e por serem fabricados largamente são as fontes de microondas de baixo custo mais disponíveis. Este dispositivo utiliza estruturas ressonantes para gerar campo eletromagnético, e, portanto, são capazes de gerar campo eletromagnético de frequências fixas [26].

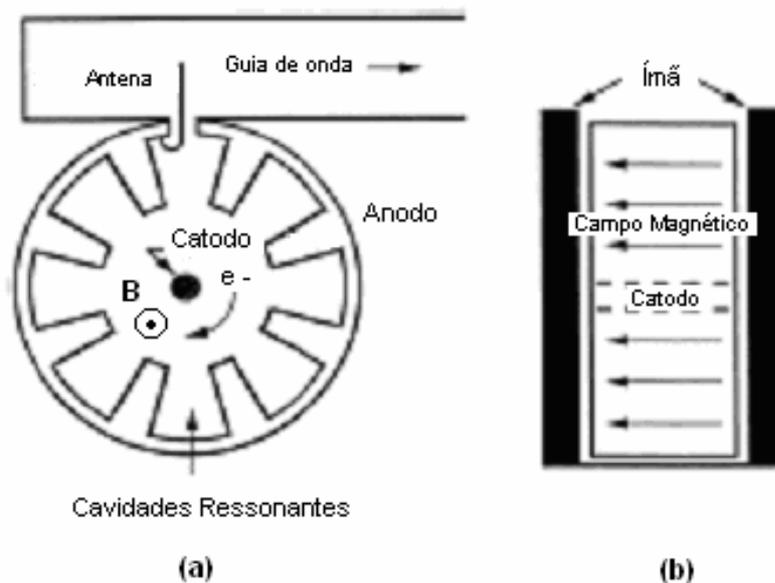
Em um magnetron, Figura 3, um ímã externo é usado para criar um campo magnético ortogonal ao campo elétrico, e o campo magnético aplicado cria uma força circunferencial “raios de roda” no elétron à medida que este é acelerado até o anodo. Esta força faz com que o elétron “viaje” numa direção espiral, e isto cria uma nuvem eletrônica giratória. À medida que os elétrons atravessam as cavidades ressonantes, as cavidades preparam oscilações na nuvem eletrônica, e a frequência das oscilações depende do tamanho das cavidades. A energia eletromagnética é acoplada de uma das cavidades ressonantes até as linhas de transmissão por meio de uma linha coaxial ou lançador de guia de onda.

Dois métodos são comumente usados para controlar a potência média num magnetron. A potência da magnetron pode ser controlada ajustando a período de operação, ou ajustando a corrente do catodo ou a força do campo

magnético. Em fornos de microondas domésticos, a magnetron é operada na potência máxima. Durante um determinado tempo a corrente é ligada e desligada por períodos de segundos, e a potência média é reduzida. Se a potência de microondas requerida for constante, a potência da magnetron pode ser variada pela mudança da amplitude da corrente no catodo ou alterando a intensidade do campo magnético [27].

Em geral, existem três formas qualitativas em que os materiais podem ser classificados com respeito à interação com a energia de microondas: transparentes (materiais de baixa perda dielétrica) – microondas atravessam o material com pouca atenuação; opacos ou refletores (metais) – microondas são refletidas e não penetram no material; e absorventes ou susceptores (materiais de alta perda dielétrica) – absorvem energia de microondas com certo grau, baseado no valor do fator de perda dielétrica.

FIGURA 3. Diagrama esquemático de um magnetron: (a) visão frontal (b) visão lateral.



Um quarto tipo de interação é aquele em que há a mistura de absorvedores. Este tipo de interação é observada em compósitos ou materiais de multi-fases em que uma das fases é constituída por matérias de baixa perda dielétrica enquanto que outras são materiais de alta perda dielétrica. Este último tipo de interação é vantajoso em processamentos por microondas, visto que este tem como característica uma seletividade de aquecimento. As microondas são absorvidas pelos componentes que tem alta perda dielétrica com pequena perda de energia. Este processo de aquecimento seletivo não é possível em aquecimentos convencionais.

Dois parâmetros importantes no processamento por microondas são: a energia absorvida (P) e a profundidade de penetração de microondas (D). Diferentemente do aquecimento convencional, estes parâmetros são altamente dependentes das propriedades dielétricas dos materiais e, na prática, podem promover um outro grau na flexibilidade do processo.

O aquecimento por microondas é o resultado da absorção de energia de microondas pelo material exposto num campo eletromagnético distribuído dentro de uma cavidade refletiva. Isto é baseado na energia de absorção por unidade de volume, Equação (5):

$$P = \sigma |\vec{E}|^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''_{\text{eff}} |\vec{E}|^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'_{\text{r}} \tan \delta |\vec{E}|^2 \quad (5)$$

Em que E é a magnitude do campo magnético interno, ϵ''_{eff} é o fator campo elétrico relativo, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, f é a frequência de microondas, σ é o efeito total de condutividade, ϵ'_{r} é a constante dielétrica relativa, e $\tan \delta$ é a perda de energia requerida para fornecer uma dada quantidade de energia. Como podemos ver nesta equação, as propriedades dielétricas (ϵ''_{eff} , ϵ'_{r} e $\tan \delta$) assumem uma função importante no grau de energia

absorvida pelo material. A maioria da energia de microondas absorvida é convertida em calor dentro do material, como é mostrado na Equação (6):

$$\Delta T / \Delta t = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''_{\text{eff}} |E|^2 / \rho C_p \quad (6)$$

Em que T é a temperatura, t é o tempo, ρ é a densidade e C_p é a capacidade calorífica. Observe que não há parâmetros estruturais (atômico, estrutural ou de outro modo) nesta equação. Aspectos estruturais que são assumidos como cargas nas propriedades dielétricas (ϵ''_{eff} , ϵ'_r e $\tan \delta$).

As propriedades dielétricas são também parâmetros importantes na determinação da profundidade que as microondas irão penetrar no material. Como podemos ver na Equação (7), o maior valor da $\tan \delta$ e de ϵ'_r , menor será a profundidade num comprimento de onda específico:

$$D = 3 \lambda_0 / 8.686\pi \tan \delta (\epsilon'_r / \epsilon_0)^{1/2} \quad (7)$$

Sendo D a profundidade da penetração em que a energia incidente é reduzida pela metade, λ_0 , é o comprimento de onda incidente. A profundidade da penetração é importante desde que se possa determinar a profundidade do aquecimento, cura, etc., através do material. Altas frequências e altos valores de propriedades dielétricas podem resultar no aquecimento da superfície, enquanto que baixas frequências e baixos valores das propriedades dielétricas podem resultar num maior aquecimento volumétrico.

Uma das limitações no uso da energia de microondas no processamento de materiais é a falta de um dado dielétrico na frequência de microondas.

Microondas e Soluções

As aplicações de técnicas de aquecimento por microondas na preparação de amostras para análise, as mais desenvolvidas na área química até o momento, foram iniciadas na metade dos anos 1980. As microondas apresentam a capacidade de aquecer e dissolver rapidamente e de forma limpa pequenas amostras de espécies minerais e biológicas em ácidos fortes como os ácidos nítrico e clorídrico. Recipientes especiais feitos de teflon, um plástico transparente às microondas, foram projetados especificamente para essas aplicações. Eles asseguram que a contaminação vinda do ambiente do laboratório seja mantida ao mínimo, melhorando os resultados analíticos. Os resultados promissores obtidos pelos químicos analíticos alertaram os químicos de outras áreas para a investigação de outras aplicações. Com o uso dos mesmos recipientes, químicos orgânicos e inorgânicos iniciaram a descoberta de uma nova química potencializada pelo uso das microondas.

Evidente é que as microondas podem ser empregadas para aquecimento da água tendo em vista seu uso no aquecimento de alimentos (todos os alimentos contêm uma fração maior ou menor de água). Menos conhecido, no entanto, é o fato que as microondas podem ser empregadas para aquecimento de outros solventes polares como o metanol, o etanol e a acetona. Tais solventes são empregados comumente na indústria, em síntese de compostos orgânicos e inorgânicos.

O mecanismo de aquecimento de solventes de microondas é relacionado com a existência de um dipolo elétrico na molécula da solução. (Vide Figura 2). Em água, por exemplo, o dipolo se origina da diferença de afinidade do oxigênio e hidrogênio pela densidade eletrônica disponível e pelo formato angular das moléculas da água. A densidade eletrônica esta quase que totalmente deslocada

sobre o átomo de oxigênio, mais eletronegativo, o que leva a existência de um momento de dipolo para a molécula de água.

Como as Microondas Aquecem os Materiais

Os princípios envolvidos no aquecimento por MO's, envolve conceitos físico-químicos, como temperatura, capacidade calorífica, ligação química, estrutura molecular, momento de dipolo, polarização, constante dielétrica, estado de excitação, relaxamento, etc [28]. O princípio de funcionamento do aquecimento por MO, podem ser compreendidos satisfatoriamente tanto lançando-se mão de conceitos Físico-Químicos clássicos quanto dos conceitos advindos da Mecânica Quântica.

Do ponto de vista clássico, o aquecimento de um material devido à irradiação por MO's dá-se em virtude da interação da onda eletromagnética do fóton de microonda com o dipolo elétrico da molécula. O aquecimento de uma substância em um forno de MO's, pode então ser entendido como uma analogia do que acontece com as moléculas quando estas são submetidas à ação de um campo elétrico. Quando o campo é aplicado, as moléculas que possuem momento de dipolo elétrico tendem a se alinhar com o campo (Figura 4). Quando o campo que provocou a orientação dos dipolos moleculares é removido, ocorrerá uma relaxação dielétrica, isto é, as moléculas tenderão a voltar para o estado anterior (menos alinhado), dissipando a energia absorvida na forma de calor. A princípio, quanto maior for o dipolo elétrico, mais intensa deve ser a orientação molecular sob a ação do campo elétrico. Se um material possui maior valor de constante dielétrica (Σ), então maior quantidade de energia pode, a princípio, ser armazenada. Em um campo que alterna as fases (como em uma onda eletromagnética), a orientação molecular varia

ciclicamente. Para irradiações na região das MO's (1000 a 10000 MHz) a polarização espacial das moléculas do material leva ao seu aquecimento. O tempo de relaxação requerido para os dipolos reduzirem o ordenamento dependerá fundamentalmente de dois fatores: o tamanho das moléculas e a da viscosidade do meio. Em fase condensada, o tempo de relaxação também dependerá da "altura" da barreira de energia (associada com a interação entre as moléculas) que precisa ser alcançada no processo de re-orientação molecular. Haverá na verdade uma faixa de tempos de relaxação, pois existe um certo número de estados de equilíbrio para os dipolos separados por barreiras de potencial de diferentes magnitudes. Em relação ao aquecimento de uma substância por MO's, pode-se dizer, que se uma amostra possuir uma frequência de relaxação (recíproca do tempo de relaxação) próxima da frequência da onda eletromagnética, então a quantidade de calor produzida será elevada. Em outras palavras, é importante que haja sincronismo entre a frequência de relaxação molecular e do campo eletromagnético.

A interação de MO's com as moléculas pode ser didática e compreensivelmente descrito também pela mecânica quântica. E para isto, vamos considerar um conjunto de moléculas no estado gasoso em uma dada temperatura. Em atmosfera rarefeita as moléculas praticamente não interagem umas com as outras. As moléculas transladam, vibram e giram livremente, no entanto, apenas nos possíveis níveis de vibração e rotação previstos quanticamente. As moléculas da substância gasosa estão distribuídas nos vários níveis de vibração e rotação. Esta distribuição é descrita pela distribuição de Boltzmann. No caso de moléculas que possuem dipolo permanente, a rotação do dipolo (devido à rotação molecular) gera um campo elétrico que pode interagir com o componente elétrico da MO's. Se a diferença de energia entre o nível rotacional em que a molécula se encontra e seu adjacente for igual à energia do

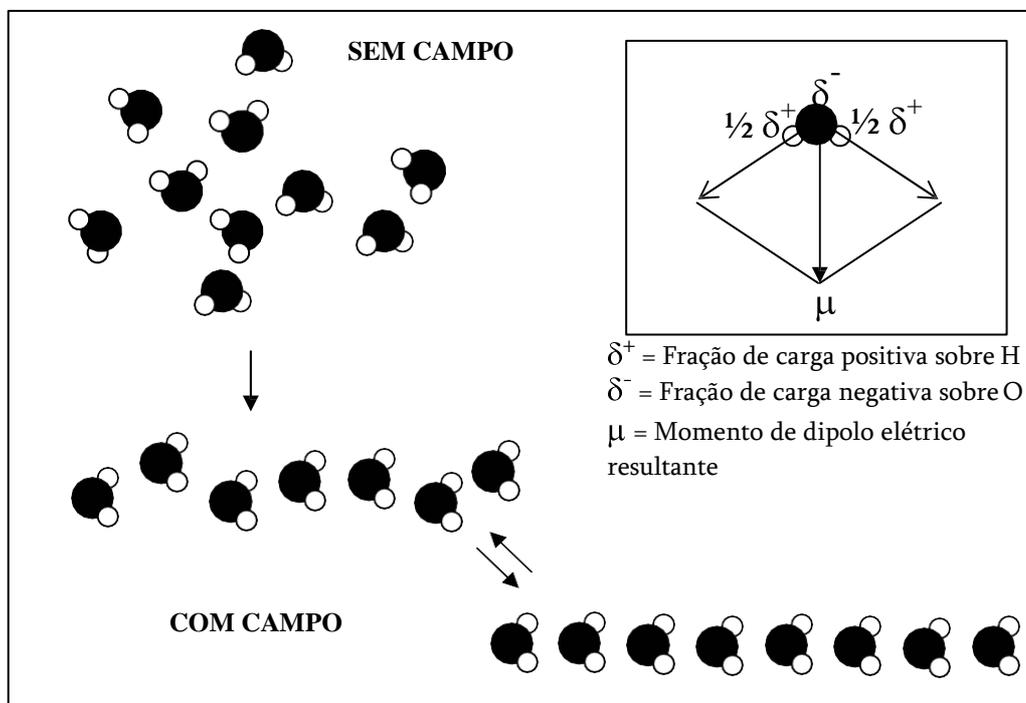
fóton de MO's, então pode ocorrer absorção de energia e a molécula é excitada para o outro nível rotacional. Ao irradiar a amostra gasosa com MO's, as moléculas absorvem energia alterando a distribuição das moléculas nos diferentes níveis de energia rotacional. A população de moléculas nos níveis excitados aumenta e a energia contida nas moléculas que populam os níveis energéticos mais altos são transferidas para outras moléculas, principalmente por meio de processos colisionais. Assim ocorre uma distribuição da energia absorvida e a temperatura da substância aumenta. Em fase condensada, as moléculas estão interagindo intensamente umas com as outras, de forma que a rotação molecular deixa de ser livre, isto é, passam a existir barreiras de energias potenciais associadas com as possíveis interações intermoleculares. Existe, portanto, um grande número de estados de equilíbrio para os dipolos moleculares. Desta forma não haverá níveis de rotação molecular, mas uma região espectral onde ocorre excitação por MO's. No caso do estado sólido, as moléculas no cristal possuem menor grau de liberdade para mudar suas orientações, impedindo a rotação molecular, sendo por esta razão que o gelo não absorve significativamente energia na região de MO's.

É digno de nota que, se o campo elétrico altera sua direção muito rapidamente, as moléculas não têm tempo de reagir ao campo aplicado e permanecem orientadas de forma aleatória. Nessas frequências, elas não conseguem interagir com o campo aplicado e nenhum aquecimento ocorre.

As frequências de microondas usualmente empregadas para aquecimento se igualam ao domínio de tempo a partir do qual as moléculas polares não podem mais acompanhar as alterações na direção do campo.

Note que o fenômeno de aquecimento por microondas não é limitado às moléculas de água, mais é aplicável para todas as moléculas polares de tamanho razoável.

FIGURA 4. Ilustração do mecanismo de aquecimento da água por acoplamento/desacoplamento de microondas.



Efeito de Microondas em Processos Físico-Químicos

Uma das primeiras aplicações do aquecimento por microondas se deu no campo das análises químicas. Embora um avanço fenomenal tenha ocorrido na instrumentação analítica, os métodos de preparação de amostras não têm se alterado por muitos anos. A preparação de amostras, em particular a digestão ácida, constitui-se em uma etapa crítica e determinante da velocidade de uma análise química. A necessidade de preparar muitas amostras em um intervalo de tempo menor e com maior eficiência é incentivada pelo uso de instrumentos multielementares, que analisam as amostras em uma fração do tempo necessário para sua preparação.

Por meio de aquecimento de pequenas amostras em recipientes de Teflon especialmente projetados, o tempo de preparação foi reduzido drasticamente. Na

determinação de zircônio, por exemplo, obtém-se uma recuperação de 100% em somente duas horas por digestão em autoclave de microondas. Durante esse período, a pressão máxima desenvolvida não atinge 4 atm. Após 2h de aquecimento em uma placa de aquecimento convencional, a amostra não é digerida. Tradicionalmente, a recuperação pode ser conseguida somente por meio do método de alta pressão de Krogh, no qual são geradas pressões acima de 40 atm.

O sucesso da preparação de amostras com microondas é devido principalmente às altas temperaturas que são geradas pelo processamento das amostras em recipientes vedados. Sob tais condições, a pressão no interior do recipiente aumenta à medida que o solvente se torna mais volátil. Esse efeito de panela-de-pressão leva a um aumento de temperatura no recipiente, o que aumenta a dissolução das espécies biológicas e minerais. A técnica de microondas é limpa e motivou o uso do sistema de fluxo com fornos de microondas modificados.

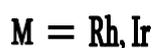
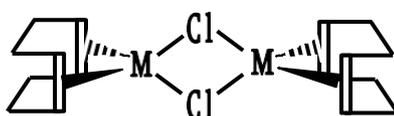
Os resultados obtidos pela preparação de amostras por microondas em frascos fechados levaram ao estudo de reações, primeira orgânica e depois inorgânica, nos mesmos recipientes ou em recipientes similares. Novamente, as altas temperaturas obtidas ao se realizar as reações sob pressão quase que sempre leva a redução do tempo de reação. O único fator que impede uma abrangência maior dessa abordagem está o fato de que as altas temperaturas podem encorajar a decomposição do produto ou favorecimento da espécie termodinamicamente mais estáveis em detrimento do produto controlado cineticamente.

Em um exemplo típico de uma reação orgânica, uma mistura de 1,6 g de ácido benzóico, 10 ml de 1-propanol e 0,1 ml de ácido sulfúrico concentrado foi colocada em um frasco de Teflon vedado e aquecida em forno de microondas por 6 min. Durante esse tempo, a temperatura dentro do recipiente da reação

alcançou 135 °C. Após a recuperação a reação produziu benzoato de propila com rendimento de 79%. Uma reação convencional sob fluxo a 97 °C – o ponto de ebulição do 1-propanol – forneceu um rendimento similar de 78% após 4h, sugerindo que o procedimento que emprega microondas é perto de 40 vezes mais rápido do que o procedimento de refluxo.

Essa metodologia básica é aplicada agora a uma ampla faixa de reações orgânicas. Atualmente podem ser encontradas mais de 500 publicações tratando da aceleração de reações químicas por aquecimento dielétrico por meio de microondas. Entre as classes de materiais sintetizados por rotas pressurizadas que empregam microondas incluem-se as seguintes.

- (a) Compostos organometálicos – uma gama de dímeros de ródio e irídio do tipo:

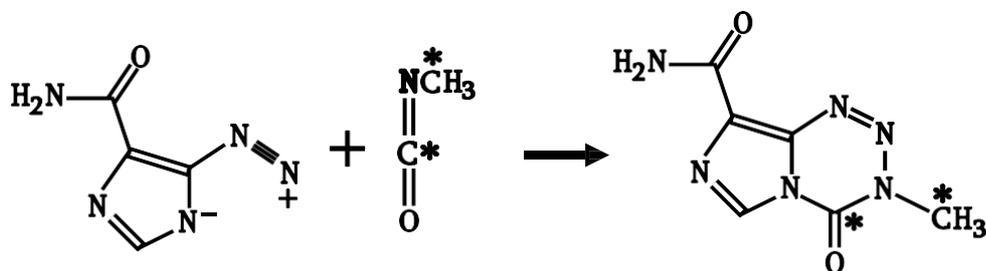


foram sintetizados em menos de 1 min. As rotas que empregam refluxo podem levar muitas horas. Esses compostos são importantes materiais de partida para a síntese de aglomerados metálicos e precursores de catalisadores, uma vez que o alceno pode ser prontamente removido e substituído por outros ligantes.

(b) Radiofármacos – Uma área especializada na química na qual o aquecimento por microondas apresentou um impacto em particular é na síntese de radiofármacos. Nesses estudos, os fármacos são seletivamente marcados com isótopos radioativos, de forma que o mecanismo de ação e o caminho da droga através de metabolismo corporal podem ser acompanhados seguindo-se o decaimento dos núcleos radioativos. Os núcleos empregados nesses estudos incluem ^{11}C , ^{13}N e ^8F . Todos esses núcleos apresentam meia-vida muito curta (a meia-vida é o tempo gasto para que metade dos núcleos radioativos decaiam), da ordem de poucas horas ou minutos. Por exemplo, se iniciamos com 100% de ^{11}C no tempo igual a zero, no momento que atingirmos o tempo de 20 min, a intensidade do sinal de decaimento será reduzida em 50%. Novamente se tivermos que esperar por muitas meias-vidas antes que a amostra tenha sido sintetizada e purificada, de forma a poder ser injetada no paciente, não seremos mais capazes de detectar o fraco decaimento radioativo. Dado que a síntese de muitas drogas consiste em muitas etapas (> 10), devemos ser capazes de efetuar as transformações o mais rapidamente possível e com maior rendimento possível.

Uma droga cuja a síntese é estudada com técnicas de aquecimento por microondas é a temozolimida. Essa droga exhibe uma atividade promissora contra gliomas e melanomas malignos e é marcada com o isótopo ^{11}C tanto na carbonila quanto na posição metilada (mostradas com asterisco a seguir). A etapa final da síntese da temozolimidina é a reação do marcador radioativo isocianeto com de metila com um precursor diazo:

FIGURA 5. Rápida Síntese de Ciclização de fármaco marcado com carbonos radioativos.

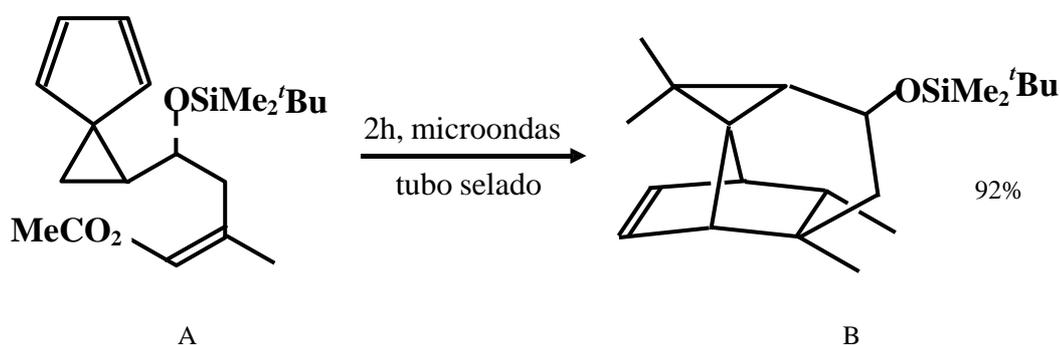


Essa reação é feita em dimetil formamida a 60-80 °C. Comparando-se os rendimentos e distribuição dos produtos das reações induzidas por microondas e convencional, observou-se que a técnica de microondas produz melhorias consideráveis. Por exemplo, enquanto o processo convencional fornece um rendimento de 30% em 60 minutos, um rendimento de 45% foi obtido em 20 minutos (isso corresponde a um aumento de seis vezes no rendimento radioquímico). Quantidades muito menores de produtos paralelos indesejáveis são produzidos com o uso de microondas, possivelmente devido a alta taxa de aquecimento inicial obtida com as microondas.

Embora muitos dos primeiros relatos sobre reações aceleradas por meio de microondas estivessem preocupados com os aspectos do trabalho relacionados às microondas, mais recentemente foram apresentados muitos exemplos que mencionam a aplicação dos efeitos do aquecimento por microondas como parte de uma estratégia ampla de pesquisa. O uso rotineiro de equipamentos de aquecimento por microondas como parte corriqueira dos equipamentos de laboratório tem se tornado mais comum, com previsão de aumento, à medida que aumentam a qualidade e adequação dos equipamentos comerciais.

Por exemplo, em estudos sobre rotas de cicloadição para de um tricyclo undecano, como o da Figura 6 adiante, o aquecimento por microondas mostrou aplicação a duas reações que contribuem para um grande projeto de síntese total. Numa dessas reações, a cicloadição de A (Figura 6), tem se mostrado difícil e só 10% do adulto B foi obtido após 24 horas de refluxo em tolueno, enquanto, a temperaturas mais altas, predominou a decomposição. Por meio de aquecimento por microondas, uma solução 0,05 M de A em tolueno na presença de 1 mol% equivalente de hidroquinona, foram obtidos rendimentos excelentes de B (92%) após somente 2 horas [29].

FIGURA 6. Reação de ciclização de alto rendimento induzido por microondas.



Embora as reações assistidas por microondas em recipientes pressurizados contribuam com os exemplos mais significativos de aceleração química, foi observado que mesmo reações à pressão atmosférica podem ser potencializadas por meio de aquecimento por microondas. Um experimento simples pode ser utilizado para ilustrar este ponto em geral. Primeiro, pegamos uma caneca de água e colocamos no forno de microondas e a expomos à potência máxima, até que comece a entrar em ebulição. Se removermos a caneca do forno de forma

que a ebulição cesse, podemos adicionar uma colher de chá de café solúvel. A mistura repentinamente espuma e o café parece entrar em ebulição novamente. O que observamos é o fenômeno de superaquecimento por microondas. Solventes polares aquecidos em um forno de microondas quase sempre entram em ebulição a temperaturas acima de seus pontos de ebulição normais. Embora o efeito em água e em soluções aquosas seja pequeno, um aumento de cerca de 8 °C (superaquecimento) em relação a ponto de ebulição esperado, o efeito sobre solventes orgânicos pode ser mais forte, sendo que aumentos no ponto de ebulição de ordem de 30-35 °C foram relatados para solventes comuns como o metanol, etanol e acetonitrila.

No aquecimento convencional, a ebulição se inicia na superfície do recipiente de reação, em que há muitas reentrâncias e ranhuras. As paredes do recipiente estão sempre significativamente mais quentes do que a solução que reflui por si mesma, e isso estimulam a formação de bolhas de vapor de solvente nas imperfeições, ou sítios de nucleação. Quando as bolhas atingem um volume crítico, elas se destacam da superfície e é observada a ebulição. No aquecimento por meio de microondas, as paredes do recipiente estão geralmente mais frias do que a solução em si, uma vez que este é feito com materiais que são fracos absorvedores de microondas com vidro e o Teflon. As regiões do solvente próximas às paredes do recipiente estão muito frias para estimular a formação de bolhas e, como resultado, o volume do solvente pode ser aquecido a temperaturas muito mais altas do que a do ponto de ebulição convencional antes que realmente a ebulição se inicie. Esse modelo simples explica o pequeno superaquecimento da água quando comparado com solventes orgânicos, uma vez que esses últimos molham a superfície do recipiente de forma muito mais efetiva, inundando a maioria dos sítios de nucleação.

O superaquecimento por microondas foi empregado na síntese de precursores de catalisadores inorgânicos como $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$. A reação convencional entre RuCl_3 e PPh_3 sob refluxo em metanol resulta em um rendimento de 74% do complexo após 3 h. O uso da técnica de refluxo com microondas em recipiente aberto resulta em rendimento relatado de 85% do produto purificado.

(c) Síntese e processamento de sólidos

Nos anos 1980, reconheceu-se que a água poderia ser removida de peneiras moleculares de zeólitas que são freqüentemente empregadas como agentes secantes nos laboratórios químicos. Dessa forma, a zeólita era regenerada rapidamente e, devido somente a esse fato, muitos fornos de microondas foram colocados nos laboratórios químicos. Para algumas zeólitas e sólidos, no entanto, foram observados efeitos mais dramáticos causados pelo aquecimento por microondas. A zeólita 13X, por exemplo, se funde quando colocada em um forno de microondas e irradia por períodos curtos de tempo. A fusão leva à destruição da zeólita e corresponde a temperaturas acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$ – muito maiores do que a temperatura de ebulição da água.

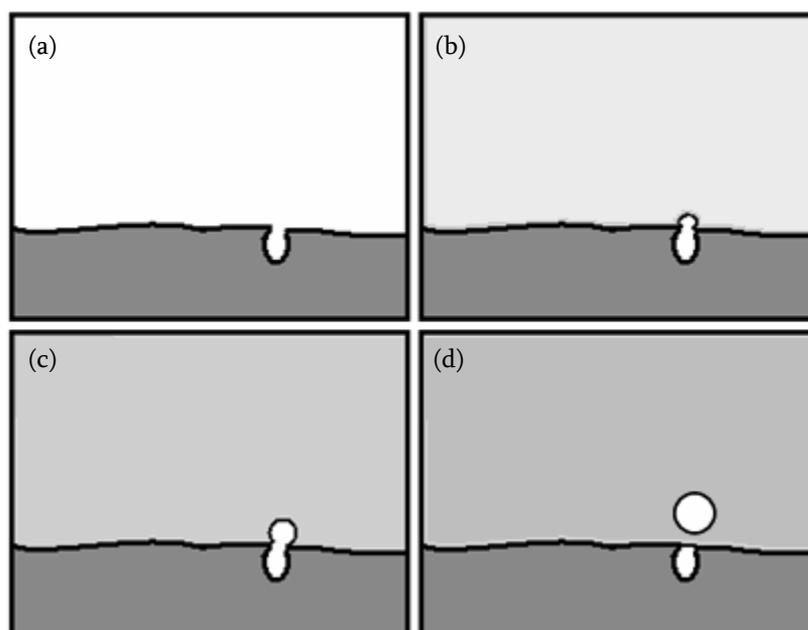
Embora a estrutura alumínio-silício-oxigênio das zeólitas seja rígida, elas também contêm uma alta porcentagem de cátions móveis, como sódio, potássio, cério e cálcio, que se localizam nos canais criados pela estrutura aberta. Quando os cátions sódio em uma zeólita 13X são substituídos por potássio ou cálcio, a taxa de aquecimento por microondas primeiro cai e depois praticamente desaparece. Isso levou os químicos a examinar quais sólidos poderiam ser aquecidos por microondas e a descoberta de que muitos sólidos com portadores de carga moveis como elétrons e cátions podem absorver energia das

microondas. Isso levou ao desenvolvimento de uma ampla gama de reações entre sólidos induzidas por microondas para as quais um ou mais componentes da mistura reacional absorve fortemente as microondas.

O efeito das microondas sobre uma série de sólidos em fornos de microondas é resumida na tabela 4.1. Condutores elétricos pobres como a sílica e a alumina absorvem pouca energia das microondas; semicondutores a temperatura ambiente como o grafite e o óxido de níquel são rapidamente aquecidos a temperaturas muito altas. A origem do efeito de aquecimento por microondas está na interação do componente elétrico oscilante do campo eletromagnético com o sólido. Materiais como o grafite, que apresentam um portador de carga móvel, interagem fortemente com o campo elétrico oscilante da radiação de microondas. Os elétrons são acelerados, mais existe uma resistência ao fluxo de corrente no material, o que leva ao aquecimento. Sólidos como a zeólita 13X e o condutor iônico rápido β -Agl, que possui cátions pouco presos e relativamente móveis em suas estruturas, se comportam da mesma forma. Nos isolantes sílica e alumina, não existem portadores de carga livres. Para que consigam absorver energia das microondas, eles devem ser aquecidos acima de 600 °C, quando um número suficiente de portadores de carga estará disponível para gerar alguma absorção. As altas temperaturas os retículos cristalinos começam a se romper e se formam regiões que contêm cátions e ânions móveis.

No caso do mecanismo ilustrado na Figura 7, uma bolha de gás é aprisionada na superfície do recipiente (a). À medida que o solvente se aquece (aumentando na região sombreada), a bolha se expande (b). A temperatura continua a aumentar, e a bolha cresce até um tamanho crítico (c). À temperatura, então, atinge o ponto de sobre-ebulição e a bolha se desprende.

FIGURA 7. Mecanismo de superaquecimento de um solvente por microondas.
(condução térmica do solvente para as paredes do recipiente).



O aquecimento por meio de microondas, atraiu também a atenção de ceramistas interessados no estudo das transformações que os materiais sofriam quando eram aquecidos a temperaturas acima de 1.200 °C. A estas temperaturas, óxidos cerâmicos tendem a se contrair aumentando sua densidade, produzindo materiais mais duros e resistentes (sinterização).

Os experimentos com aquecimento de cerâmicas por microondas levaram à descoberta de diferenças entre essa técnica e o aquecimento em fornos convencionais.

Não há de se deixar de notar, em relação aos dados da Tabela 1, que processos de síntese que envolva aquecimento por microondas, apresente resultados diferenciados, quando sólidos susceptíveis estiverem envolvidos no processo.

TABELA 1. Efeito de aquecimento por microondas em uma variedade de sólidos.

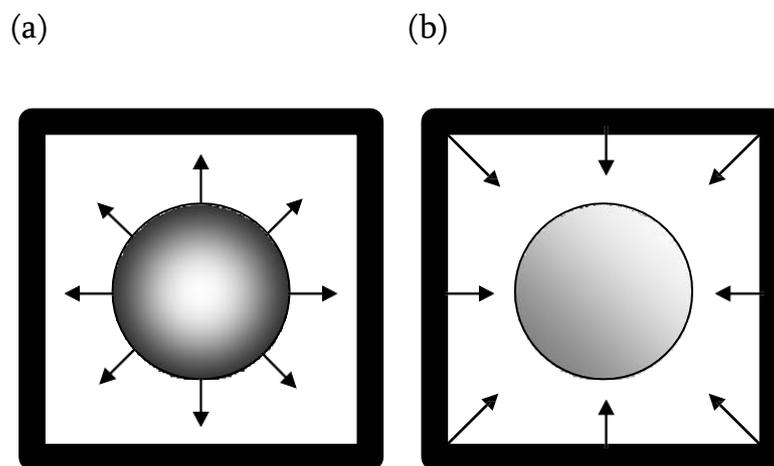
A			B		
Produto químico	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Produto químico	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Al	577	06	CaO	83	30
C	1.283	01	CeO ₂	99	30
Co ₂ O ₃	1.290	03	CuO	701	0,5
CuCl	619	13	Fe ₂ O ₃	88	30
FeCl ₃	41	04	Fe ₃ O ₄	510	02
MnCl ₂	53	02	La ₂ O ₃	107	30
NaCl	83	07	MnO ₂	321	30
Ni	384	01	PbO ₂	182	07
NiO	1.305	06	Pb ₃ O ₄	122	30
SbCl ₃	224	02	SnO	102	30
SnCl ₂	476	02	TiO ₂	122	30
SnCl ₄	49	08	V ₂ O ₅	701	09
ZnCl ₂	609	07	WO ₃	532	0,5

Destarte, muitos resultados deste trabalho de tese, podem dever-se a esta especificidade, a saber, à expressiva susceptibilidade do óxido de cobre (CuO) frente as microondas. Outros porquês, podem estar relacionados à forma peculiar de aquecimento dos materiais quando submetidos à radiação de microondas.

Nos fornos convencionais, o calor é transportado primeiramente para a superfície do material à medida que as paredes do forno são aquecidas. À medida que o aquecimento progride, a temperatura no interior da amostra aumenta gradualmente para de igualar à temperatura da superfície, e o equilíbrio é alcançado. No aquecimento por microondas, uma inversão deste perfil de

temperatura é possível, pois muitos materiais são aquecidos, não necessariamente a partir das bordas. Frequentemente, para uma dada área da superfície da amostra, a taxa da absorção das microondas que gera o aquecimento não pode ser compensada pela perda de calor da amostra. Esse efeito é ilustrado na Figura 8.

FIGURA 8. Direção de fluxo de calor no aquecimento por microondas (a) e de modo convencional (b).



No aquecimento por microondas *versus* convencional, o aquecimento do material se inicia no material, e dele, é transferido para a vizinhança, Neste caso o material susceptível contribui com o aumento da temperatura da cavidade forno Figura 8 (a). No aquecimento convencional, o material começa a se aquecer a partir da sua superfície e esta transfere energia térmica para o material que está sendo processado Figura 8 (b).

Face ao descrito na Figura 8, podemos retornar a Figura 7, e perceber que a mesma seqüência de figuras (a) a (d), descreve igualmente o mecanismo de ebulição de um solvente aquecido de forma convencional. Entretanto, com uma

modificação na direção do fluxo. Para este caso (aquecimento por condução) tem-se as paredes do recipiente aquecendo antes do solvente e por isso, o desprendimento da bolha ocorre, quando o solvente está na temperatura de ebulição convencional.

A inversão do perfil de aquecimento, quando do uso de microondas, vem a favorecer a redução do tensionamento térmico na amostra. Isso pode levar à redução na fragmentação e a densidades maiores. O hidreto de lítio é sinterizado até 97% da densidade máxima teórica com menos de 2% de porosidade aberta. De forma similar, o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ foi sinterizado a mais de 90% da densidade teórica máxima, em quanto o aquecimento convencional obteve no máximo 85% da densidade teórica. Amostras sintetizadas de TiB_2 (com 3% de CrB_2) apresentam maior dureza e resistência à fratura do que as amostras preparadas de forma convencional. Embora a Figura 8 mostre uma inversão de temperatura em uma amostra aquecida por microondas, nem todas as amostras se comportam dessa forma. O perfil de temperatura similar àquele obtido por aquecimento convencional, bem como um perfil uniforme através da amostra, são possíveis. Dentre os fatores que influenciam o tipo de perfil de aquecimento estão o tamanho e a geometria da amostra, o tipo de equipamento de microondas, os efeitos complexos das microondas e as propriedades térmicas da amostra. Um efeito interessante que foi relatado é o da absorção ressonante de microondas por amostras cilíndricas com dimensões específicas.

Outros químicos têm empregado a absorção de microondas por sólidos para acelerar as reações no estado sólido. A síntese de cerâmicas supercondutoras de óxido de cobre misto é de particular interesse. Esses materiais perdem toda a resistência elétrica abaixo de uma certa temperatura conhecida como temperatura crítica e apresenta um tremendo potencial. As diversas aplicações

propostas até o momento incluem as linhas de transmissão de baixa perda de potencia e trens de alta velocidade. Com o uso de aquecimento por microondas, uma mistura íntima de óxido de cobre, nitrato de ítrio e bário é transformada em uma fase supercondutora de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ em 30 min em um forno de microondas. De forma convencional, a síntese envolve longos ciclos de calcinação e recozimento que podem levar até 24 h.

Outros materiais importantes que foram sinterizados com o uso de técnicas de microondas são as calcopiritas ternárias CuInS_2 e CuInSe_2 , as quais são semicondutores com *band gap* pequeno e com aplicação potencial em células solares. Em um experimento típico, quantidades estequiométricas dos elementos Cu, In e S são trituradas em conjuntos com um pistilo e um mortar. A mistura é colocada em um tubo de quartzo e selada sob vácuo. A amostra é exposta a radiação de microondas por um tempo total de 3 min em intervalos de 1 min com agitação entre eles para redistribuir o enxofre que tendem a sublimar para fora da mistura reacional. O produto é obtido na forma de um pó azul acinzentado cristalino.

Existem diversas características notáveis nessa reação.

(a) As partículas dos metais Cu e In finamente divididas podem ser colocadas em um forno de microondas de forma segura e aquecida. Isso vai contra a idéia geral popular de que os metais nunca devem ser expostos à energia das microondas e é uma característica geral dos pós metálicos finamente divididos (objetos metálicos grandes como facas e garfos causam descargas elétricas potencialmente destrutivas)

(b) Em um processo similar convencional, o tubo de quartzo deve ser aquecido lentamente. O enxofre volátil leva a um aumento da pressão no tubo e pode causar uma explosão se a taxa de aquecimento for muito rápida. Na reação com microondas o enxofre com os metais em altas temperaturas geradas quase que instantaneamente pelo efeito de aquecimento por microondas.

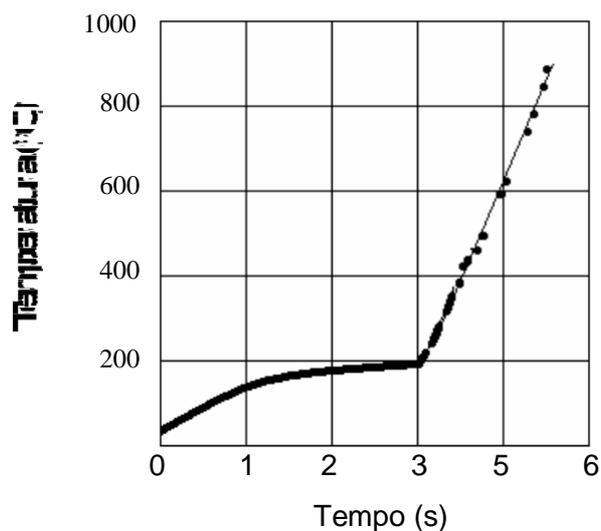
(c) Em reações similares, obtiveram-se plasmas estáveis de cores correspondentes ao não-metal utilizado. O plasma provê uma forma única de medir a extensão da reação, uma vez que desaparece quando a reação se completa.

A obtenção de alguma melhoria na velocidade de processamento é de uma característica geral do aquecimento de sólidos com microondas. Estudos sobre a sinterização de compósitos Al_2O_3 /TiC mostram que é possível obter uma densidade de 93% a 1.750 °C, enquanto convencionalmente é necessária uma temperatura de cerca de 1.880 °C. A comparação dos dados para o aquecimento de alumina por microondas e convencionalmente mostra que o aumento da densidade ocorre mais rapidamente no campo de microondas. A energia de ativação aparente para a sinterização de alumina (160 kJ mol^{-1}) é menor do um terço daquela observada para a sinterização convencional (575 kJ mol^{-1}). O crescimento normal de grãos em Al_2O_3 -0,1% MgO denso e finamente granulado foi estudado empregando-se forno convencional e forno de microondas de 28GHz para condicionar a operação de “recozimento”. As alterações microestruturas que ocorreram foram as mesmas para ambos os grupos de amostras: microestruturas de bolhas foram observadas sendo que o aspecto e os fatores de forma não se alteraram entre os ciclos de “recozimento”. A cinética de crescimento dos grãos aumentou muito no “recozimento” por microondas. Por exemplo, a velocidade com a qual os grãos cresceram a 1.500 °C em um forno de microondas foi a mesma daquela obtida a 1.700 °C em um forno convencional. A

energia de ativação do crescimento dos grãos foi reduzido de 590 para 480 KJ mol⁻¹.

Algumas dúvidas têm surgido sobre a interpretação de alguns resultados, muito devido a dificuldades associadas com a medida das temperaturas no campo de microondas. Um cuidado extremo deve ser tomado para evitar que os termopares interajam diretamente com o campo eletromagnético, o que leva as flutuações grandes e aleatórias da temperatura da superfície monitorada. Técnicas remotas como a pirometria podem fornecer uma indicação deficiente da temperatura da reação em experimentos com microondas tendo em vista que fornecem somente a temperatura da superfície da amostra. Essa se mantém controversa uma vez que a razão para as flutuações não são compreendidas. Porém os métodos de medidas da temperatura foram aperfeiçoados com o uso de termômetros fluoroópticos que não contêm nenhuma parte metálica e não interagem com o campo.

FIGURA 9. Fuga térmica de uma amostra de Cr₂O₃



Particularmente, essa é uma dificuldade que foi satisfatoriamente superada neste trabalho, conforme poderá ser visto no Capítulo Terceiro, quando da demonstração da Célula Hidrotermal de Microondas construída para este trabalho.

Apesar de vários bons resultados descritos, a técnica de microondas não está livre de dificuldades. Um dos pré-requisitos para estender o uso das técnicas de microondas a uma gama maior de aplicações químicas está na capacidade de controlar as condições de reação e particularmente a temperatura da reação de forma exata e reproduzível. Neste contexto, a fuga, ilustrada na Figura 9, se constitui em um efeito importante das microondas. Enquanto uma amostra de sílica é aquecida de forma relativamente lenta por microondas, uma amostra similar de outro óxido inorgânico, óxido de cromo, inicia seu aquecimento de forma bastante lenta e então, repentinamente, a temperatura começa a aumentar rápida e incontrolavelmente. A temperatura na qual esse efeito ocorre é denominada temperatura crítica, tendo sido demonstrado que esta não depende somente do material, mas também da geometria da amostra. Sob alguns aspectos, os efeitos de fuga térmica são benéficos considerando-se que a amostra pode ser aquecida a temperaturas muito altas com uso de níveis baixos de potência. Pelo lado negativo, o superaquecimento da mistura reacional pode resultar na formação de produtos indesejáveis, promover decomposição ou mesmo levar à fusão das amostras.

Outra dificuldade potencial do aquecimento com microondas, reside na formação de pontos quentes em algumas amostras. A distribuição do campo elétrico no interior de um forno de microondas é bastante complexa e raramente uniforme. A combinação de fatores com uma homogeneidade deficiente do campo, de um empacotamento deficiente da amostra e uma baixa condutividade térmica pode resultar em diferenças de temperatura no interior da amostra de

muitas centenas de graus. Algumas áreas podem se superaquecer, enquanto outras não irão reagir. Existem varias soluções para esse problema, incluindo a movimentação circular da amostra, como nos fornos domésticos, e a incorporação de agitadores ou pás, semelhantes às de ventiladores, para distribuir o campo magnético dentro do forno. O emprego de radiação de microonda de frequência mais alta (28 GHz em vez da normal a 2,45 GHz) pode levar à melhorias porque o comprimento do espaço livre é reduzido (de 12cm para cerca de 1cm).

Como anteriormente relato, o processamento de filmes finos na literatura, tem um capítulo de especial aproximação com a pesquisa desenvolvida pelo grupo do Liec (UFSCar/UNESP).

Usando uma célula composta por uma pastilha de carbetto de silício (SiC) inserida em um invólucro refratário de alumina/silício aerado posicionado dentro da cavidade de um forno de microondas doméstico (Figura 9), foram obtidos pós de óxidos metálicos não susceptíveis às microondas, bem como efetuado-se, pela primeira vez, o tratamento de filmes finos usando-se microondas como fonte de energia. Nesses casos, todos os materiais de partida levados ao tratamento por microondas, foram preparados pelo método dos precursores poliméricos [30, 31].

O método Pechini [32] é um atraente método para preparação de filmes finos e pós, oferecendo algumas vantagens sobre outros métodos, tais como; mais preciso controle estequiométrico, homogeneidade, uso de solução aquosa, alta pureza e processo de baixa temperatura e baixo custo [33, 34]. O uso deste método tem sido reportado na preparação de óxidos e filmes como LiNbO [33, 34], SrTiO, BaTiO [35], PbTiO [36], $PbZr_{0,53}Ti_{0,44}O_3$ [37] e $SrBi_2Nb_2O_9$ [38]. Todos estes tratados, usando microondas, apresentaram boas características elétricas e óticas.

No caso dos pós, foram processados em microondas os puffs previamente tratados em forno convencional por 2 h a 300 °C para efeito de eliminação de material orgânico. Para com os filmes, as resinas depositadas por spin-coating foram igualmente tratadas preliminarmente em forno convencional por 2 a 6 h a 300 °C.

Entre os resultados obtidos na síntese de pós, destaca-se uma nova fase de óxido de alumínio dopado ao que se chamou alumina negra, dada a cor preta do material final. Isto se deve a presença de carbono dopante na rede cristalina [39]. No caso dos filmes, os resultados mais expressivos foram: crescimento epitaxial de filme fino de LiNbO_3 [40], o efeito da direção do fluxo de calor sobre as propriedades elétricas do filme fino de $\text{SrBi}_2\text{NbO}_9$ cristalizado em forno de microondas [38], e a obtenção de uma alta constante dielétrica do filme fino de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ altamente orientado preparado por deposição química [41].

O estudo do LiNbO_3 demonstrou que o processamento de filmes finos em microondas é eficiente na orientação do cristal, conferindo-lhe um crescimento epitaxial com microestrutura densa e homogênea de excelentes propriedades elétricas e óticas semelhantes às do monocristal de LiNbO_3 [42]. A Tabela 1 mostra os índices de refração e espessura respectiva dos filmes LiNbO_3 tratado por microonda comparado a outros valores encontrados na literatura e ao do simples cristal [42, 43].

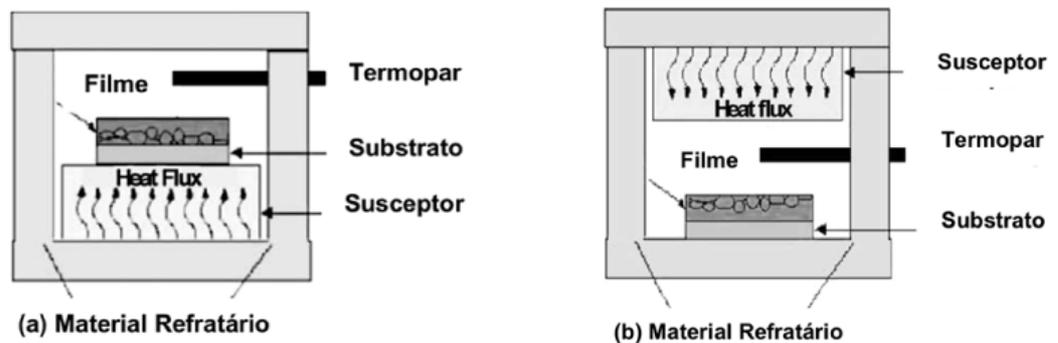
O estudo do filme fino de $\text{SrBi}_2\text{NbO}_9$ (SBN) revelou que o processamento de filmes em microondas usando o dispositivo descrito pode variar em função da direção do fluxo de calor que emana do suscepter, ocorrendo melhor orientação da rede quando o substrato/filme é posto sobre o suscepter de SiC (Figura 10a) e menor orientação cristalina quando posto abaixo (b).

TABELA 2. Índice de refração ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) e espessura do filme de LiNbO_3 processado em forno de microondas comparado a valores encontrados na literatura.

Referência	Método de Obtenção	Temperatura (°C)	Índice de Refração	Espessura (nm)
Grupo Liec	Pechini	450	1,91	143
Grupo Liec	Pechini	550	2,16	235
Grupo Liec	Pechini	650	1,97	257
[44]	Sol-gel	700	2,24	90
[45]	Sol-gel	600	2,16	108
[46]	PLD	750	2,24	-
[47]	Pechini	550	2,15	71
[48]	MOCVD	700	2,26	150-170
[43]	R.F. Sputering	500	2,30	-
[43]	Monocristal	-	2,28	-

A Figura 11 ilustra os padrões do filme de SBN termicamente tratados em forno de microondas a 700 °C por 10 min com o susceptor posicionado abaixo do substrato, e os padrões do mesmo filme tratados a 700 °C por 10 min e 30 min com o susceptor posicionado acima do filme. Por comparação, os filmes de SBN foram também preparados a 700 °C por 2 h em um fornoconvencional.

FIGURA 10. Estrutura do aparato para cristalização de filmes finos usando microondas: (a) susceptor localizado abaixo do substrato e (b) susceptor posicionado acima do filme fino.

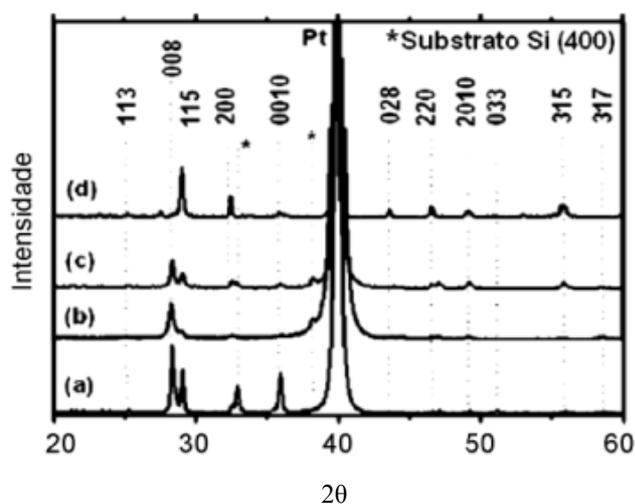


Na Figura 11, o intenso pico (008) e o pico (0010) indicam a orientação preferencial na direção c, quando o susceptor está posicionado abaixo do substrato. Quando o susceptor é colocado acima do filme como ilustrado na Figuras 11b, apresenta crescimento policristalino similar ao que ocorre com o filme é obtido em forno convencional.

No estudo do filme fino de $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$ preparado por deposição química e orientação por microondas foi observado um excepcional acréscimo do valor da constante dielétrica desta nanoestrutura em virtude da alta orientação alcançada pelo tratamento por microondas.

Portanto, filmes finos tratados em presença de microondas são significativamente influenciados pelo processamento de microondas por melhorar a orientação e cristalinidade dos filmes.

FIGURA 11. Padrão de DRX dos filmes de SBN termicamente tratados em forno de microondas a 700 °C. Com susceptor posicionado abaixo do substrato por 10 min (a). Com susceptor posicionado acima do filme por 10 min (b). Susceptor acima por 30 min, e, forno convencional por 6 horas.



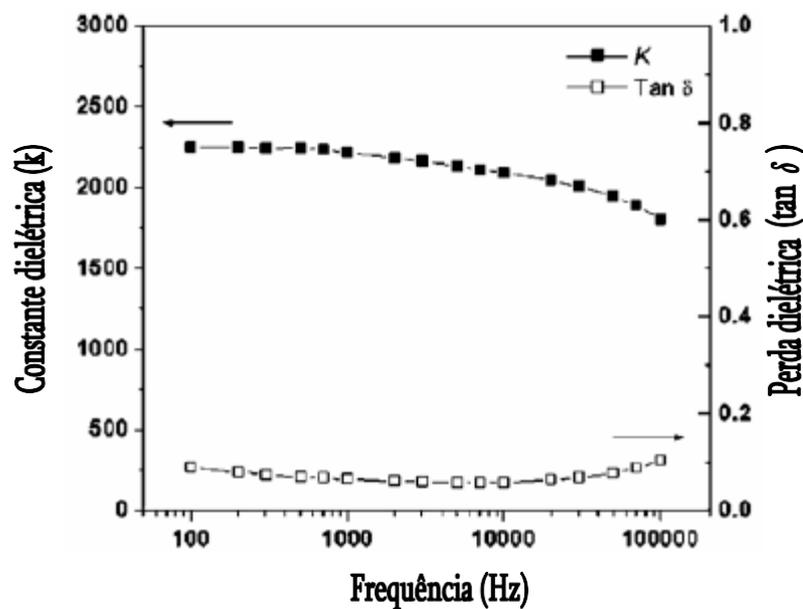
Outro resultado que demonstra a influência do processamento por microondas, pode ser visto na Figura 12. É mostrado que a frequência depende da constante dielétrica da perda dielétrica do filme fino do $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{TiO}_3$ (PBT) suportado sobre o eletrodo de LaNiO_3 . A constante dielétrica mostra uma discreta diminuição e perda dielétrica que cresce lentamente com o crescimento da frequência. O valor da constante dielétrica (k) a uma frequência de 100 kHz é 1804. Este valor sobrepujou o maior valor reportado na literatura ($k = 118$), para filmes finos de $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{TiO}_3$ derivados de sol-gel e depositados sobre eletrodos de platina [50]. Adicionalmente, a constante dielétrica obtida neste trabalho também é muito maior do que as de outros filmes depositados sobre eletrodos de LaNiO_3 também reportados na literatura [51, 52].

Bao et al. [53] reportaram um valor de constante dielétrica de 1468 a uma frequência de 1 kHz com polarização remanescente e campo coercitivo em torno de 4,24 mC/cm² e 23,2 kV/cm respectivamente, para um filme fino de $\text{Pb}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{TiO}_3$ preparado por sol-gel sobre eletrodo suporte de LaNiO_3 . Wang et al. [44] relatou um valor de constante dielétrica em torno de 650 a uma frequência de 1 kHz e polarização remanescente e campo coercitivo de 10,8 mC/cm² e 96 kV/cm respectivamente, para filme fino de $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ sobre eletrodo suporte de LaNiO_3 . Note-se que o valor da constante dielétrica para o filme fino de $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{TiO}_3$ depositado sobre eletrodo de LaNiO_3 é mais alta do que a de filmes depositados diretamente sobre platina ou LaNiO_3 preparado por outras técnicas. A melhoria observada pode se dever ao aumento entre as interfaces dos filmes finos de $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{TiO}_3$ e o eletrodo de LaNiO_3 , que poderia resultar na formação de uma estrutura de $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ altamente orientada, bem como de um filme fino de $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{TiO}_3$ com grande tamanho de grão. Isto dá suporte à idéia de que o tratamento em forno de microondas impede a formação de uma baixa constante dielétrica da rede do

filme fino/eletrodo de interface, que é a principal causa de baixos valores de constante dielétrica relatadas em muitos filmes finos ferroelétricos [53].

Os resultados de alta orientação e melhoria das propriedades elétricas e ópticas foram atribuídos à combinação do uso de método de química leve com o processamento por microondas. A alta orientação e constante dielétrica verificada no filme de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ potencializou as possibilidades de aplicação deste material como dispositivos eletrônicos de supermemórias de computador aplicável à indústria eletrônica [41].

FIGURA 12. Dependência da frequência da constante dielétrica e perda dielétrica do filme fino de $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{TiO}_3$ com a configuração $\text{Au/PBT/LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3(100)$.



CAPÍTULO SEGUNDO

JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Justificativa

O material escolhido para este trabalho, o óxido de cobre, demanda extensivo interesses industriais, científicos e tecnológicos.

Na indústria sua aplicação se estende desde uso como “coating” sobre fibras da indústria têxtil com propriedades antibactericida e antifungicida. Na indústria de termoplásticos, também é usado como aditivo antibactericida para plástico de brinquedos e utensílios de cozinha. Sua aplicação na indústria automotiva, encontra largo uso nos catalisadores acoplados ao escapamento do veículo para eliminação de espécies poluentes como o NO_x. Em vários países do mundo, o uso destes catalisadores é obrigatório.

Em se tratando de nanoestruturas, o interesse é ainda mais expressivo, já que materiais com dimensões nanométricas fornece a oportunidade de estudo para a compreensão dos processos e propriedades relacionados ao tamanho de partícula. Como é sabido, materiais disponíveis em tamanhos quase moleculares, podem apresentar propriedades radicalmente diferentes das que ele normalmente apresentaria se encontrado em dimensões de “bulk”. Este argumento, tem juntamente com o potencial de aplicações tecnológicas dos nanomateriais, sido responsável por um investimento da ordem de trilhões de dólares por parte de Governos e Indústrias em todo o mundo.

A nanotecnologia, certamente está longe de ser um simples modismo, como o querem alguns menos informados, uma vez que traz em seu arcabouço, todo um tremendo potencial de aplicação e de revolução tecnológica.

Factualmente, no Brasil, tudo há, ainda para ser feito em termos de nanociência e nanotecnologia. Sendo portanto estes elementos, na nossa visão, justificadores do empenho por trabalhar no tema aqui desdobrado.

Objetivo Geral

Constitui-se em objetivo geral deste trabalho o seguinte: preparar, caracterizar e estudar nanoestruturas de óxido de cobre. O referido material possui relevante interesse comercial, científico e tecnológico

- Preparar. Este termo encerra as ações de utilizar rotas químicas clássicas e novas para obtenção das nanoestruturas, bem como a preparação e, às vezes, inovação de métodos e dispositivos com o fim de sintetizar e processar as nanoestruturas pretendidas.
- Caracterizar as nanoestruturas obtidas por meio de métodos físicos. As técnicas utilizadas foram a Difractometria de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-AR), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET-AR) e Padrão de Difração de Elétron (PDE), bem como a determinação da área superficial pelo método de adsorção/desorção de N₂ (BET).
- Estudar aspectos da química relacionados à obtenção e processamento das nanoestruturas de óxido de cobre

Objetivos Específicos

Constituem-se nos objetivos específicos deste trabalho o seguinte:

- A concepção, o projeto e construção e o melhoramento contínuo de um dispositivo hidrotermal de microondas utilizando como base do projeto, um forno de microondas doméstico.
- A utilização do dispositivo hidrotermal de microondas para a síntese e processamento das nanoestruturas de óxido de cobre deste trabalho.
- O estudo exploratório da técnica e rota sintética, aplicado à obtenção de nanoestruturas de outros óxidos metálicos.
- A obtenção controlada de nanoestruturas de óxido de cobre.
- Entender se há, e qual é a dependência do “template” (polietileno glicol) na reação e na microestrutura do CuO.
- Investigar a influência das microondas sobre a síntese e processamento.
- Investigar a influência da base química (NaOH/NH₄OH) na síntese e microestrutura do material.

CAPÍTULO TERCEIRO

PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

O Reator Hidrotermal de Microondas Doméstico a partir de um Forno de Microondas Doméstico.

Plaquetas, dendritos e ouriços nanoestruturas de óxido de cobre II (CuO) e óxido cobre I (Cu₂O), foram obtidos neste trabalho por meio de método de síntese hidrotermal promovida por energia de microondas. Um dispositivo hidrotermal que funciona a energia de microondas foi especialmente construído para este fim, havendo desempenhado parte importante deste trabalho. Após a descrição do aparato hidrotermal de microondas, usado como a principal ferramenta de síntese, será descritas as condições e procedimentos experimentais de obtenção e caracterização das nanoestruturas obtidas.

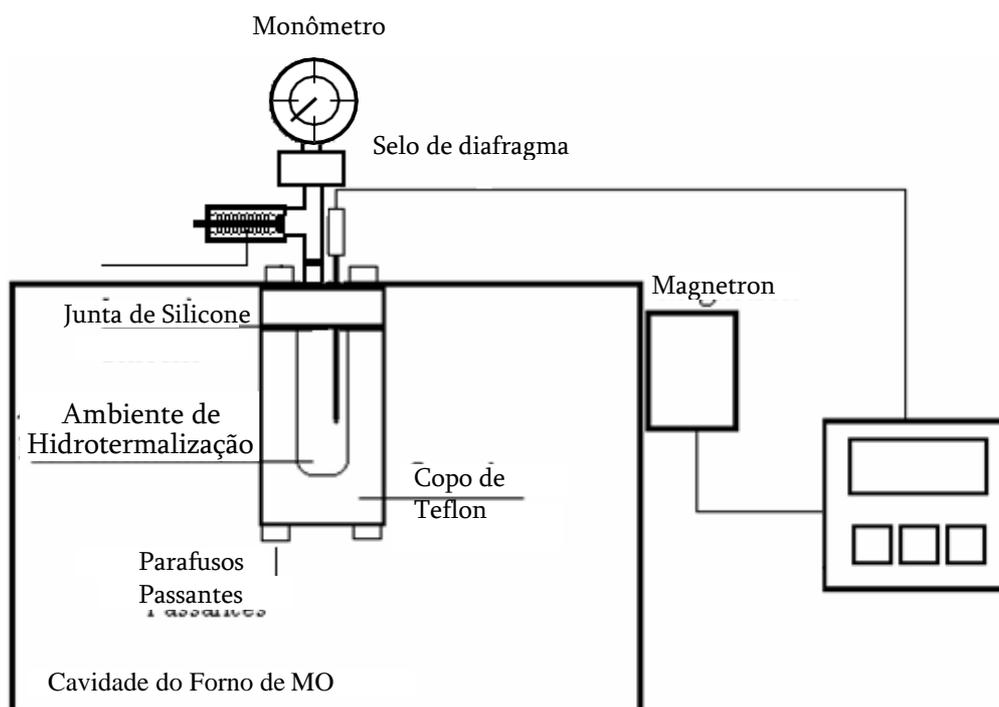
O dispositivo usado na síntese das nanoestruturas de óxidos de cobre, foco deste trabalho, bem como de outras estruturas obtidas pelo estudo exploratório apresentadas no Apêndice, encontra-se descrito esquematicamente na Figura N e nas Fotos 1 a 3 adiante. As Fotos 1 a 3 explicitam o sistema hidrotermal em suas partes principais.

O Dispositivo foi montado tomando-se como base um Forno de Microondas Doméstico da Marca LG Modelo MS-74MLA, frequência de 2.450 MHz e 1050 W de potência. Deste equipamento, a magnetron foi desligada do controle do painel e então ligada a um controlador externo de temperatura. Desta forma, o controle de envio de potência à magnetron passou a ser feito pelo controlador acoplado, a idêntica forma de um forno elétrico convencional. Para a disposição apresentada, as rampas e patamares de temperatura durante os processamentos, comportaram-se coerente com a programação imputada.

A célula foi construída em Teflon espesso com furos passantes para seu selamento seguro. Uma tampa em aço inox faz em conjunto com uma junta de

silicone e a arruela inferior para os parafusos passante, faz o fechamento da célula reacional.

FIGURA 13. Representação esquemática do Reator Hidrotermal disposto sobre um Forno de Microondas Doméstico.



Uma vez que a mistura reacional encontra-se no interior da célula, um sistema contendo uma válvula de segurança e um manômetro com selo de diafragma, fecha hermeticamente a célula reacional deixando-a pronta para processamento de hidrotermalização por microondas (Vide Figura 13 e Fotos 2 e 3).

Durante o processamento, as microondas emitidas pela antena é espalhada dentro da cavidade do microondas, perpassando a Célula de Teflon e aquecendo a mistura reacional em seu interior.

Deve-se ressaltar que as partes metálicas no interior da cavidade do microondas, como os parafusos passantes e a tampa de aço inox, não “faíscam”, ou prejudicam a magnetron, porquê estão devidamente aterradas à carenagem do forno. Isto implica, na massa metálica passa a fazer parte integrante da cavidade.

A escolha do teflon como material para fazer a célula reacional deu-se pelo conjunto de suas propriedades que o fazem adequado ao trabalho no ambiente de microondas.

FOTO 1. Reator Hidrotermal disposto sobre um Forno de Microondas Doméstico.



Teflon® é marca registrada da DuPont que designa comercialmente o politetrafluoretileno (PTFE). Um polímero similar ao polietileno, sendo que no Teflon, os átomos de hidrogênio estão substituídos por átomos de flúor. Vide Figura 14 a seguir.

FIGURA 14: Representação da Molécula de Teflon

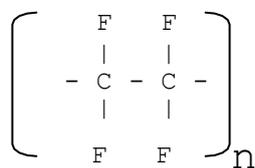


FOTO 2. Reator hidrotermal disposto em um Forno de Microondas Doméstico.
Vista em detalhe da Célula Hidrotermal.



As virtudes deste material residem no fato dele ser praticamente inerte, não reagindo com outras substâncias químicas, exceto em situações muito especiais.

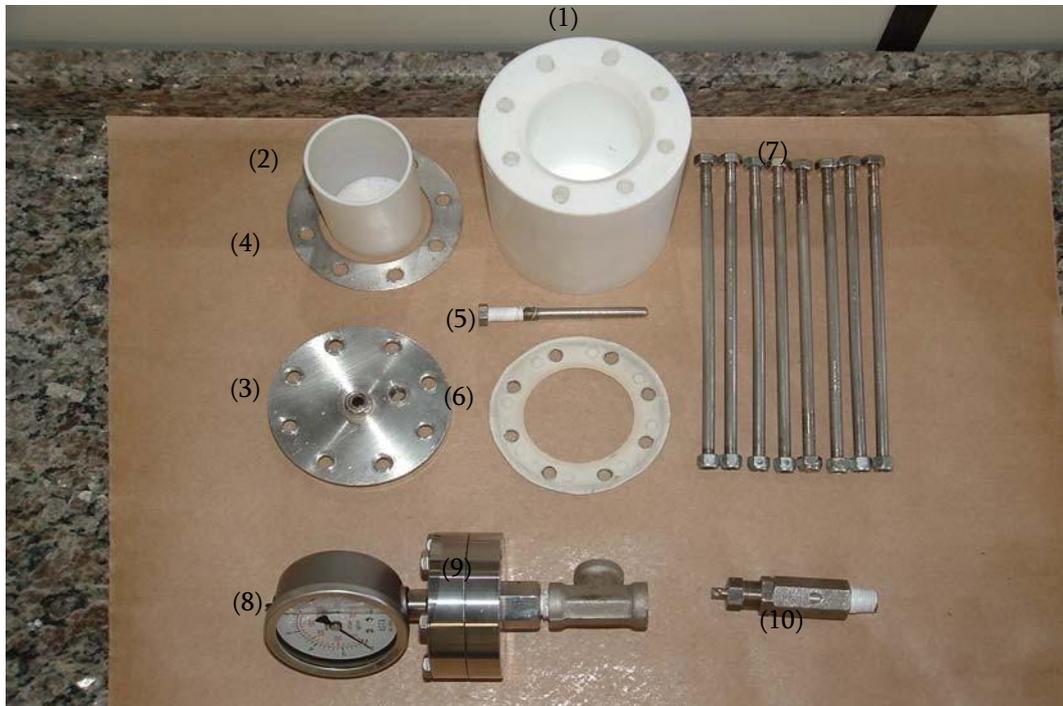
Isto se deve basicamente a proteção dos átomos de flúor sobre a cadeia carbônica. Tal carência de reatividade resulta em uma inércia química e toxicidade praticamente nula.

O Teflon é ainda o material com menor coeficiente de fricção conhecido sendo por isso um excelente anti-aderente. Outras de suas características notáveis são sua impermeabilização e capacidade de suportar temperaturas de até 300 °C. O teflon é também um excelente isolante elétrico isento de cargas móveis. Isto lhe confere baixíssima perda dielétrica (eficiência de conversão de radiação eletromagnética em calor) que o torna transparente as microondas. Mesmo comparado com vidros transparentes a microondas, como o borosilicatos, sua transparência é ainda superior. Enquanto a perda dielétrica do vidro é $1,7 \times 10^{-2}$, a do Teflon é de $3,0 \times 10^{-4}$, mostrando que este se aquece bem menos do que aquele quando irradiado por microondas.

FOTO 3. Reator hidrotermal disposto em um Forno de Microondas Doméstico.
Vista em detalhe da Válvula de Segurança.



FOTO 4. Célula Hidrotermal de Microondas em detalhe de suas partes.



Descrição das partes da Célula Hidrotermal de Microondas e Acessório:

- (1) Célula de Teflon
- (2) Copo de Teflon que recebe a solução ou mistura reacional
- (3) Tampa de vedação em aço inox
- (4) Arruela Inferior dos parafusos passantes (aço inox)
- (5) Camisa do termopar (aço inox)
- (6) Junta de vedação (silicone)
- (7) Conjunto de parafusos passantes e respectivas porcas (aço inox)
- (8) Monômetro de monitoramento da pressão (aço inox)
- (9) Selo mecânico de diafragma acoplado a conexão “T” (aço inox)
- (10) Válvula de segurança regulável (aço inox)

Plaquetas Nanoestruturadas de Óxido de Cobre II (Síntese)

A obtenção das plaquetas Nanoestruturadas, monocristalinas, foi conseguida da seguinte maneira: Uma dispersão de Carbonato de Cobre (WTech 99,9% de pureza) em água, foi preparada. Para esta dispersão, 0,5 mMol do sal de cobre foi pesado e dissolvido em 100mL de água deionizada que foi mantida sob agitação para otimização da dispersão. Em seguida, 100 mg de Polietileno Glicol de Peso Fórmula 400 u.m.a marca Acros Organic 99,9% de pureza, foi adicionada à dispersão de partículas azul tênue e mantida sob agitação até a completa dissolução do PEG.

Uma alíquota de 1mL de solução padronizada de NaOH 1M, foi então adicionada, aumentando a intensidade do azul da solução em virtude da formação de Hidróxido de Cobre (II) de mais intenso azul do que o cobre simplesmente hidratado. Logo em seguida, a solução resultante foi transferida para o interior o copo de teflon no interior do corpo da célula de hidrotermalização também construída em teflon. A célula foi então afixada à cavidade do Forno de Microondas Doméstico e selada com uma conexão em “T” que contem também a válvula de segurança e o monômetro com selo, conforme disposição da Figura 1 e Fotos 1 a 3 já descritas. Com tempos de processamento hidrotermal entre 30 minutos e 3 horas, obtiveram-se as plaquetas nanoestruturadas.

Dendritos Nanoestruturadas de Óxido de Cobre II (Síntese).

Os dendritos nanoestruturados foram preparados a partir de uma solução de Cloreto de Cobre (Mallinckrodt 99,9% de pureza), onde 0,5 molar do sal foi pesado e dissolvido em 100 mL de água deionizada. A solução foi mantida sob agitação por 10 minutos até completa dissolução. Em seguida, 100 mg de PEG

400 Acros Organic 99.9% de pureza foi adicionado a solução que foi mantida sob agitação por mais 10 minutos. Feito isto, 1 mL de solução de NaOH 1 Molar foi acrescida, produzindo mudança na coloração da solução de azul azul-pálido para azul mais vívido. Logo em seguida a referida solução foi transferida para a célula hidrotermal e submetida, a semelhança da síntese anterior, ao processamento hidrotermal de microondas por um período de 6 a 12 horas.

Ouriços Nanoestruturados de Óxido de Cobre II (Síntese)

As nanoestruturas de formato esférico com espinhos radiais foram preparadas por uma simples modificação na rota sintética mencionada acima. Particularmente, a rota química utilizada para a obtenção destes ouriços nanoestruturados ainda não foi descrita literatura. Assim, 0,5 mMol de cloreto de cobre (Mallinckrodt 99,9% de pureza) foi dissolvido em água deionizada até perfazer 100 mL de solução. O sal de cobre foi dissolvido sob constante agitação e mantido assim por 10 minutos. Em seguida, 100 mg de PEG 400 (Acros Organic 99,9% de pureza) foi adicionado a solução sob agitação mantendo-se assim por mais 10 minutos. Para esta síntese, ao invés de NaOH, foi usada como base química 5 mL de Hidróxido de Amônia (NH_4OH Synt a 30%), que mudou a cor da solução de azul pálido para azul intenso. Isto deve-se, certamente, a formação do complexo amoniacal de cobre que confere a intensa cor azul a solução. Diferentemente da solução de cobre com hidróxido e sódio, na qual rapidamente aparecem partículas em suspensão, a solução do complexo amoniacal permanece homogênea, não apresentando partículas sob dispersão. A solução amoniacal de cobre foi então transferida à célula hidrotermal para processamento por microondas por um período de tempo entre 30 minutos e 1 hora.

Reforma de Óxido de Cobre II (Síntese)

Óxido de cobre e II (CuO) comercial de granulometria micrométrica foi reformados a óxido de cobre nanoestruturados. Este tópico constitui-se um resultado e estudo ainda não reportado na literatura e decorreu de uma conclusão extraída deste trabalho, que será discutida mais adiante.

A reforma do óxido de CuO comercial deu-se da seguinte maneira: Uma alíquota de 5 mM de óxido de cobre (Cu₂O e CuO Synt 99,9% de pureza) foi pesada e dispersa em 100 mL de água deionizada sob ultra-som de banho. Sob agitação, 100 mg de PEG 400 (Acros Organic 99,9% de pureza) foi adicionado à dispersão. Uma alíquota de 1 mL de NaOH de concentração 1,0 M foi adicionada. Após adição da alíquota de NaOH, a amostra foi transferidas para a célula hidrotermal para processamento por microondas por um período de 1 hora.

Caracterização das Nanoestruturas de CuO obtidas

As nanoestruturas obtidas foram caracterizadas por métodos físicos: Difractometria de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura de Campo de Emissão (MEV-CE), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET-AR) foram utilizadas.

Os equipamentos utilizados na caracterização das nanoestruturas foram:

a) Difrátômetro de Raio-X (DRX): Marca Rigaku, Modelo: DMax 2500PC, Japan com radiação Cu-K α = 1.5406 Å com faixa de varredura de 25° a 75 ° com passo de 0.2°/min.

b) Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução (MEV-AR) Marca Carl Zeiss, Germany Modelo: Supra 35-VP.

- c) Microscópio Eletrônico de Transmissão: Marca Philips Modelo CM200.
- e) Equipamento de BET ASAP 2000.

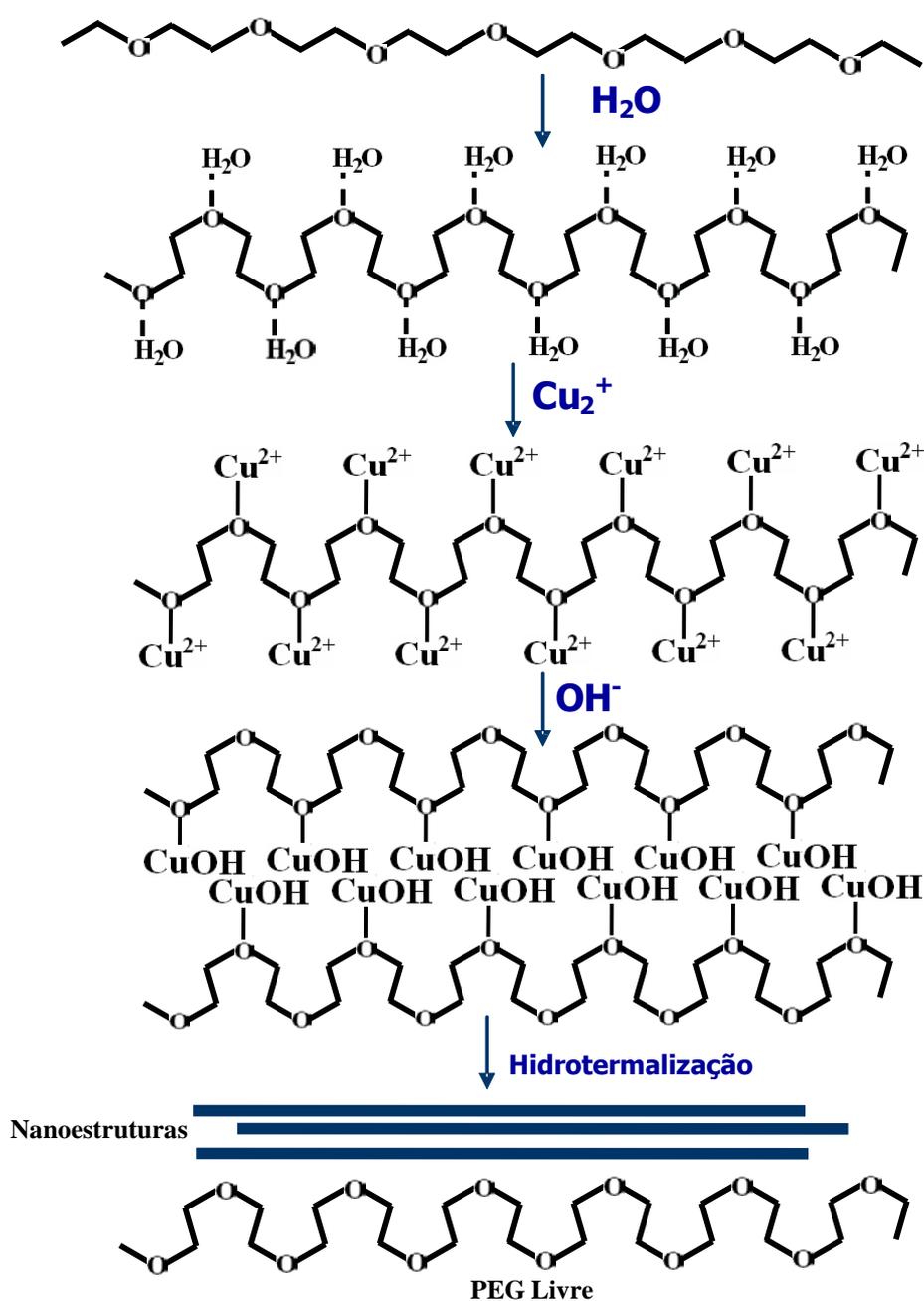
CAPÍTULO QUARTO

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Partindo-se da reação genérica explicita na Figura 15 abaixo, ou a partir de variações da mesma, obteve-se uma série de nanoestruturas de óxido de cobre.

FIGURA 15. Rota química proposta para obtenção de óxido de cobre nanoestruturado [15].



Nanoplaquetas de Óxido de Cobre II (CuO)

O mecanismo supra descrito é uma proposta sobre a qual trabalhamos e procuramos melhorar neste trabalho.

A idéia transmitida pela rota supra descrita, é que o polietileno glicol possui uma conformação estável em forma de zigzag em condição de pureza. É de se esperar que a longa cadeia carbônica apresente interações intermoleculares do tipo pontes de hidrogênio, favorecendo uma conformação linear como a apresentada. Na presença de água e íons de cobre, e base química, uma interação entre o cobre e os oxigênios do PEG é proposta para um modelo coerente com as microestruturas do CuO formadas após o processamento hidrotermal. Naturalmente, o mecanismo descrito é uma conjectura com alguma razoabilidade, mas que necessitará de maior atenção neste e em trabalhos vindouros.

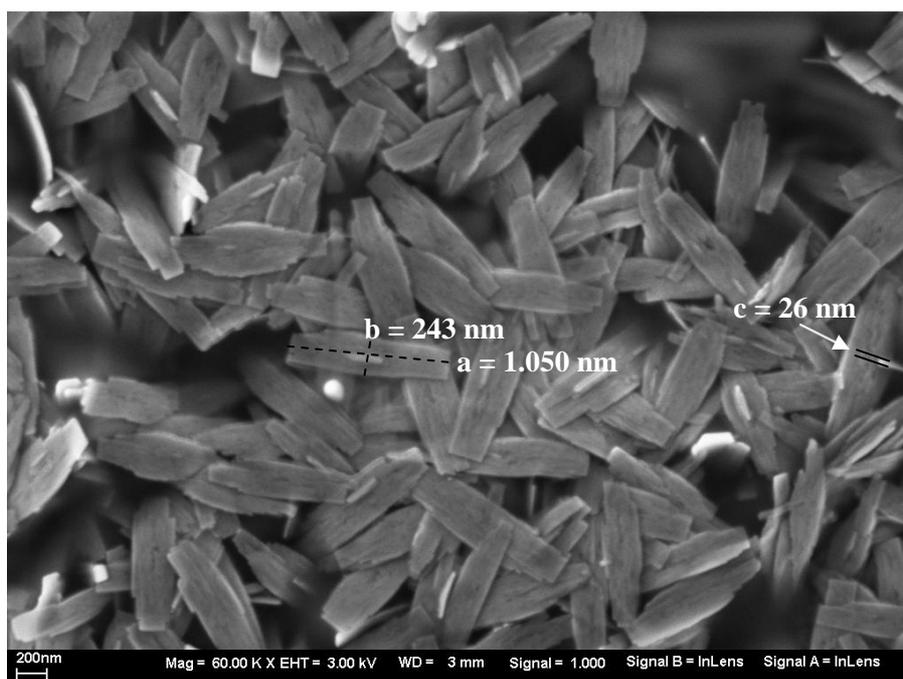
A coerência do modelo, como uma proposta genérica, apóia-se nos resultados experimentais que demonstra claramente a dependência de grau de organização das estruturas formadas da presença/ausência do PEG. Isto será demonstrado adiante, quando tratarmos dos ouriços nanoestruturados de CuO. Outra evidência favorável ao mecanismo proposto, diz respeito à forma das partículas de óxido de cobre obtidas quando a base química usada é o Hidróxido de Sódio. Nestes casos, as estruturas obtidas são plaquetas, dendritos e bastonetes que necessariamente apresentam seção linear, como se as estruturas crescessem a partir ou em torno de sementes de óxido linear (vide ilustração da Figura 15).

Estruturas de CuO na forma de plaquetas nanoestruturadas foram obtidas a partir da síntese descrita no mecanismo acima. Variações nas condições do processamento podem conduzir para um ou outro tipo de nanoestrutura. Para as estruturas que cresceram ao longo de uma seção linear (plaquetas, bastões dendríticos e bastonetes), foram conseguidas quando a base química usada foi o

NaOH. A variação de tempo de processamento hidrotermal com ausência ou presença de microondas mostrou-se, também determinante no resultado final. Assim o tempo de processamento também desempenhou papel importante na microestrutura final obtida.

A Figura 16 apresenta plaquetas nanoestruturadas de óxido de cobre (CuO) obtidas por síntese hidrotermal de microondas, assistida por PEG 400 pelo período de 1 hora e 120 °C.

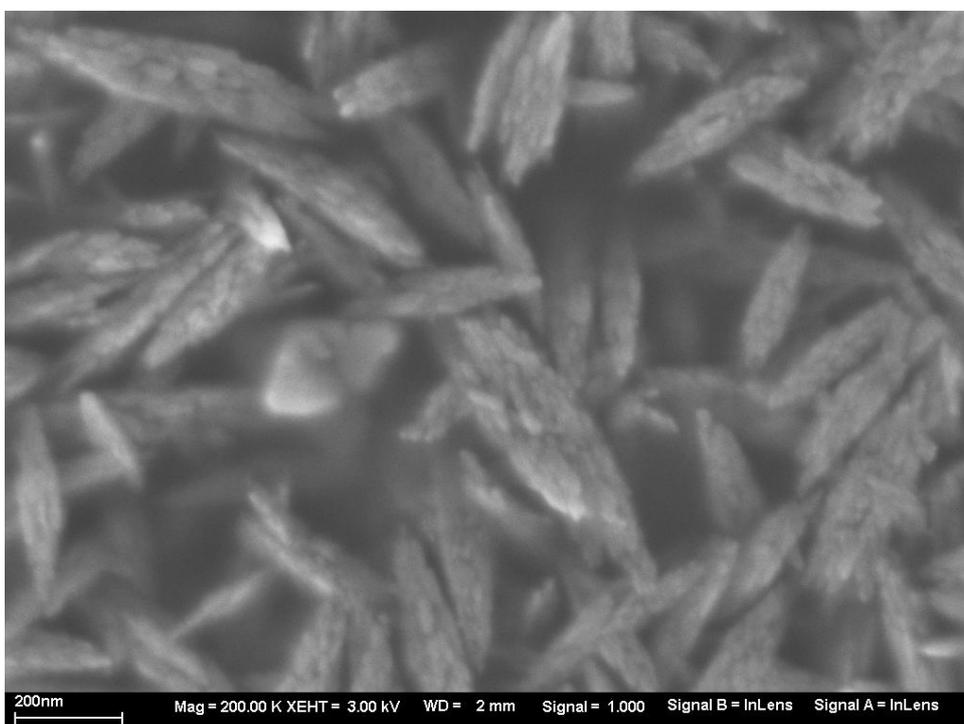
FIGURA 16. Nanoplaquetas ou nanofolhas de CuO de formato homogêneo e tamanho regular.



As plaquetas “retangulares” da Figura 16, apresentam dimensões da ordem de 1 micron de comprimento por 250 nm de largura e 25 nm de espessura.

A obtenção de estruturas como estas, de formato preferencial e de tamanho e espessura controlada, possuem potencial aplicação como “clad” para construção de nanocircuitos e sensores de dimensões nanométricas. O atual estado da arte, no que tange a manipulação de estruturas nanométricas por meio de “Tips” de Microscópio Eletrônico de Varredura por Sonda, do inglês, SPM ([Scanning Probe Microscopy](#)), permite a manipulação mecânica de estruturas desta ordem de grandeza.

FIGURA 17. Plaquetas de CuO obtidas por processamento hidrotérmal de microondas 1 h, sem PEG.



Outra possível aplicação das nanoplaquetas de CuO, seria o uso de plaquetas individuais como as da Figura 16, para funcionar como parte integrante de uma junção n-p de componente eletrônico, ou como nanosensores individuais, já que o óxido de cobre é um semicondutor tipo-p.

Por igual período, e usando-se a mesma mistura reacional de partida, que foi processada no Hidrotermal de Microondas, plaquetas menos organizadas foram obtidas em reator Hidrotermal Convencional (HC). Na Figura 17 pode-se observar o aspecto menos ordenado do CuO processado por 1 hora em HMO, contudo, na ausência do PEG. De modo nítido, as plaquetas da Figura 17 demonstram ser resultado da união de grãos alongados de tamanho menor, inferindo que o mecanismo de formação da plaqueta da Figura 16 dá-se por coalescência. De modo semelhante, a ausência de PEG no processamento Hidrotermal Convencional (HC), por até 12 horas, produz plaquetas não tão retangulares de aspecto felpudo.

O difratograma de Raio-X indica o início da formação da fase monoclínica do CuO e ausência de fase adicional ou segregada. O ombro largo entre 10 e 35° é devido ao porta-amostra de vidro. A intensidade do pico (100) assinalado com a seta na Figura 17, demonstra que na ausência de PEG, em meio a processamento hidrotermal por 1 hora, a cristalização do CuO deu-se ainda parcialmente.

A Figura 18 adiante, mostra plaquetas disformes de CuO processadas por até 12 horas em hidrotermal convencional. A ausência de PEG e microondas durante o processamento impediram a formação regular das nanoplaquetas.

FIGURA 18. Plaquetas de CuO (disformes) obtidas por hidrotermal convencional sem PEG por 12 horas.

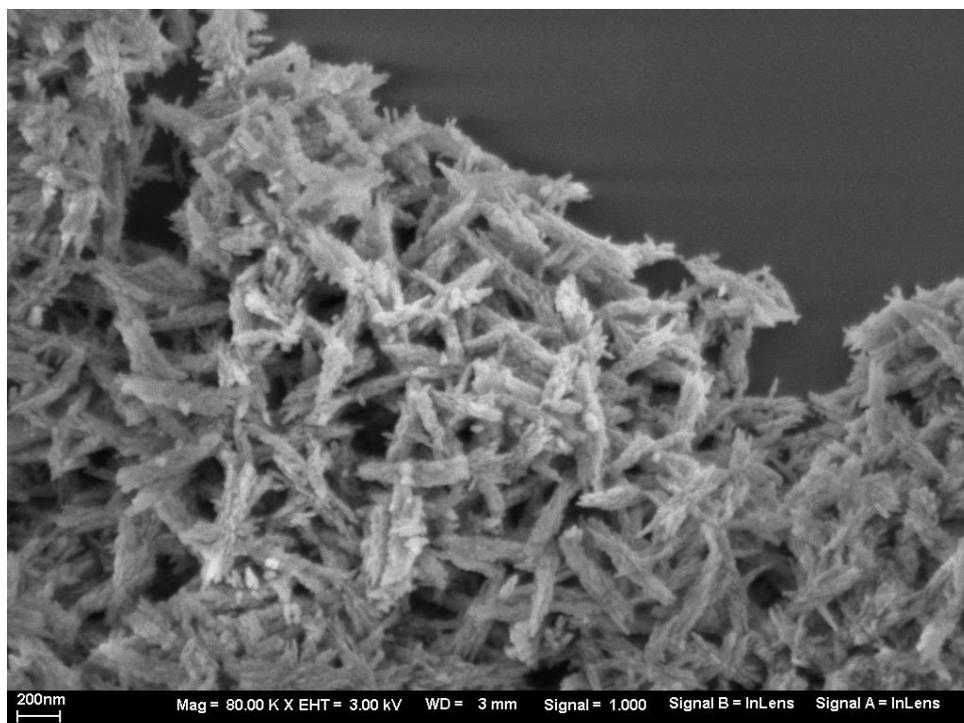
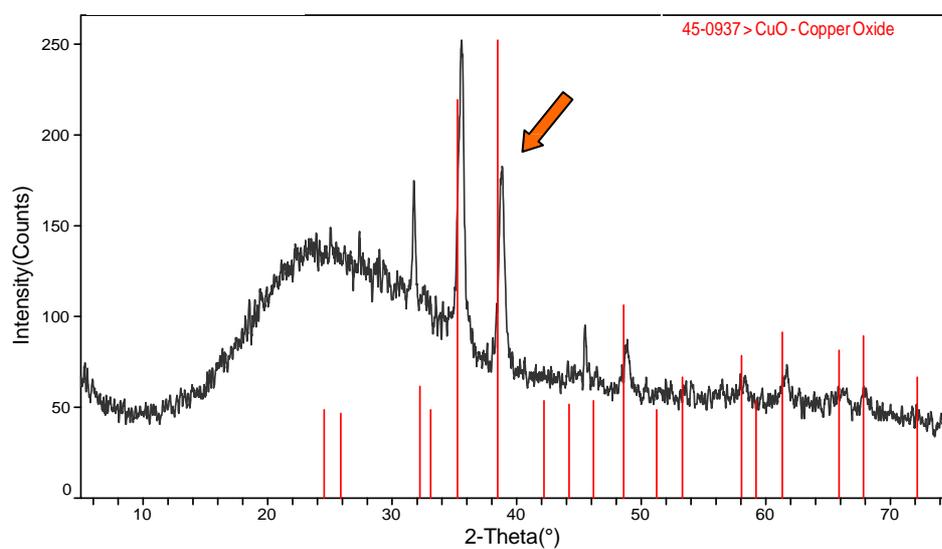


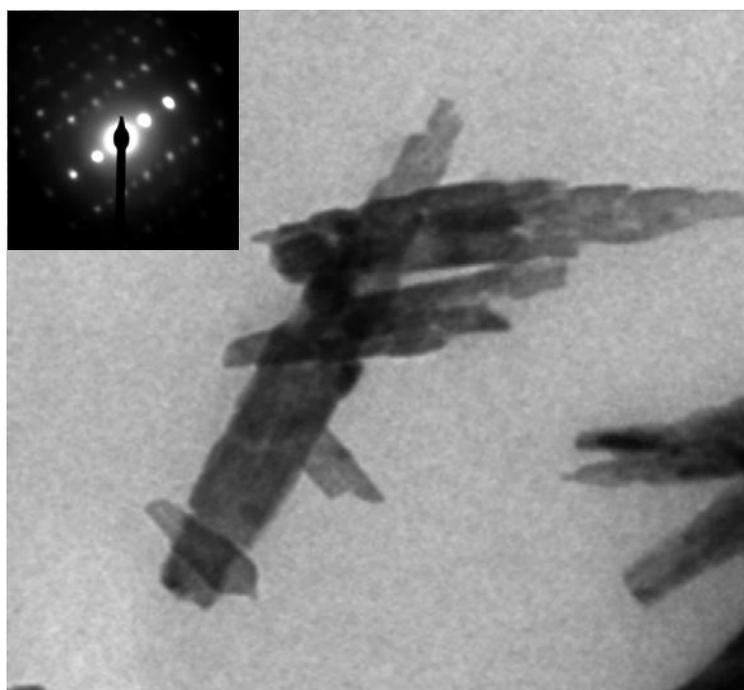
FIGURA 19. Difratoograma de Raio-X das plaquetas nanoestruturadas de óxido de cobre II da Figura 17.



O padrão de difração de elétron, explicitado na Figura 20, evidencia claramente que cada plaqueta nanoestruturada é um monocristal.

A mesma síntese geradora dos monocristais da Figura 16, foi prolongada em seu tempo, de 1 hora para 12 horas no Hidrotermal de microondas, tendo-se observado a formação de nanobastonetes dendríticos e malhas dendríticas mostradas nas Figura 22 e 23 adiante.

FIGURA 20. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) das plaquetas de mostradas na Figura 16 com respectivo padrão de difração de elétron.

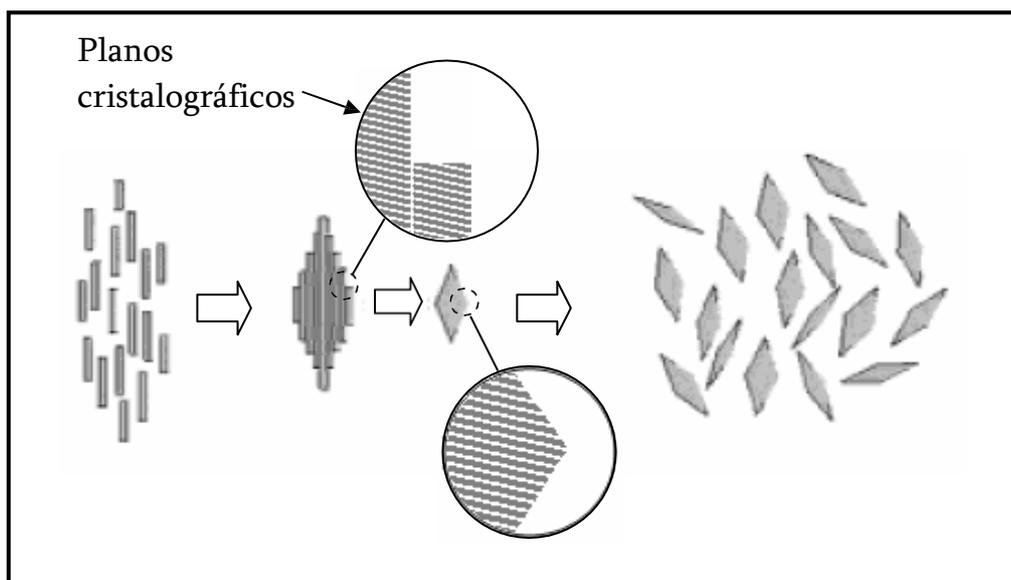


Uma forma plausível de entender este resultado, onde plaquetas de CuO “transformam-se” em bastonetes dendríticos, pode se dar via um mecanismo de coalescência. Neste caso, partículas menores de CuO são formadas, certamente por meio de um processo no qual, quando o grau de saturação do meio é atingido, as partículas sementes cristalizam e redissolvem, para então cristalizarem sobre outra partícula de tamanho maior. Esta partícula então,

adquire tamanho crítico e passa a funcionar como “tijolo de construção” que adere uns aos outros por coalescência. Novamente, isto tem uma evidência plausível na Figura 17, onde as partículas menores podem ser vistas num flagrante de coalescência incompleta.

Entende-se por mecanismo de coalescência, a adesão de cristais por planos cristalográficos orientados, esses planos ativos, ao se chocarem, liga-se um ao outro. Vide na Figura 21 uma proposta de mecanismo de formação das nanoplaquetas monocristalinas da Figura 16.

FIGURA 21. Proposta de mecanismo de crescimento de monocristais CuO por coalescência.



A formação das plaquetas de óxido de cobre, pode ser satisfatoriamente explicada por meio do supra mecanismo descrito. Entretanto, para entender como os nanodendritos (Figura 20), os fatores de choque e coalescência orientada não são suficientes para explicar este tipo de formação. Portanto, outros fatores precisam ser levados em consideração.

Dendritos Nanoestruturados de Óxido de Cobre.

Dos experimentos, temos resultados que mostram que os nanodendritos obtidos por reação hidrotermal de microondas, pelo período de 12 horas, não ocorrem, quando a mesma solução reacional é processada pelo mesmo tempo em um hidrotermal convencional. Isto denota explicitamente, que um efeito de orientação de campo, alheio ao processamento hidrotermico convencional, devido ao acoplamento de microondas com as partículas de óxido de cobre formadas, contribui decisivamente para a morfologia final bem orientada do óxido de cobre nanodendrítrico. Tal resultado é coerente com o fato do CuO acoplar fortemente com as microondas, conforme mencionado na Tabela 1 no Capítulo Primeiro deste trabalho. Ao efeito de acoplamento, pode-se ainda inferir a existência de direção de fluxo de calor na vizinhança da partícula de CuO desde a formação das primeiras partículas sementes até a completa formação das nanoestruturas de CuO.

FIGURA 22. Estruturas dendríticas de Óxido de Cobre II altamente orientadas, vistas em (a), e respectivo zoom visto em (b). Estruturas obtidas por processamento hidrotermal na presença de microondas por 12 horas.

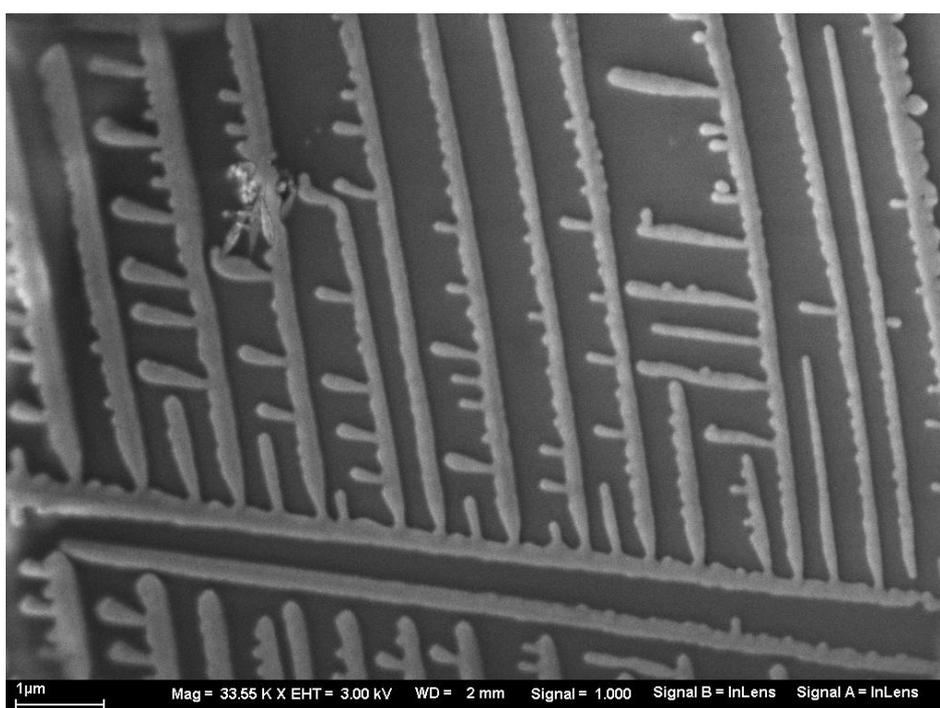
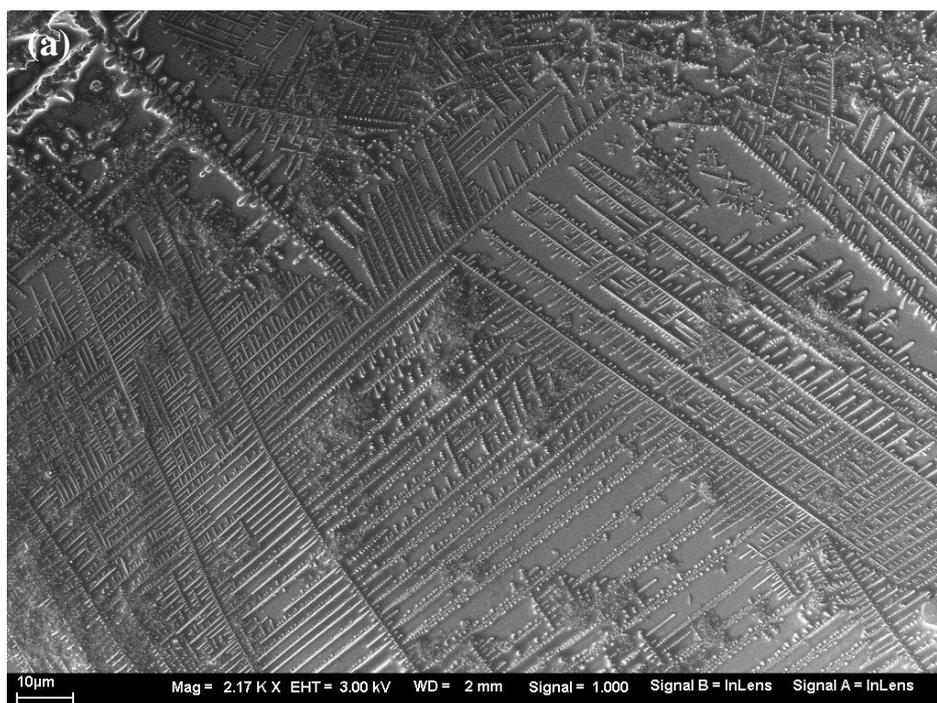
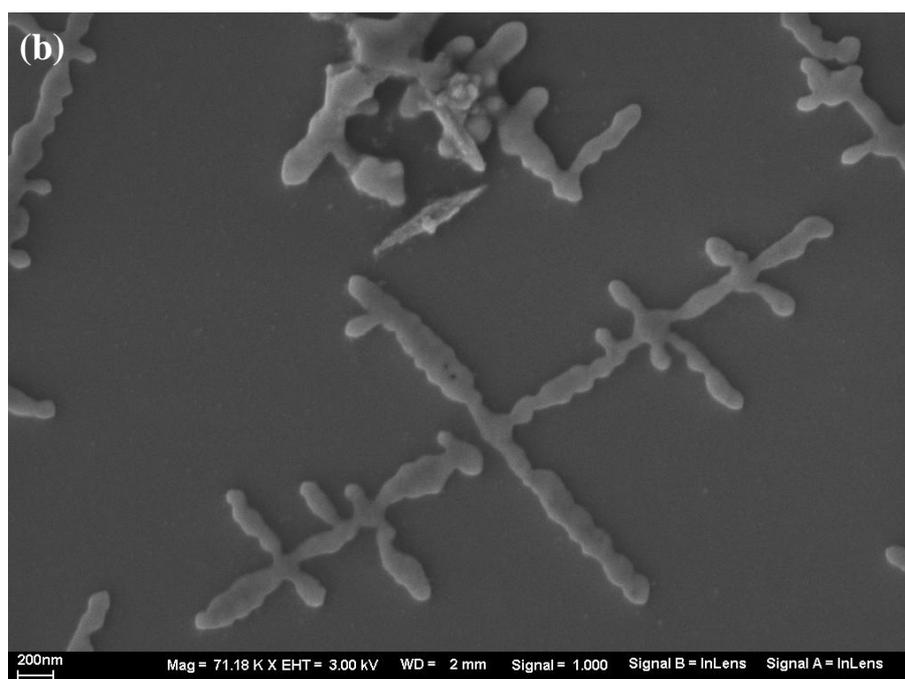
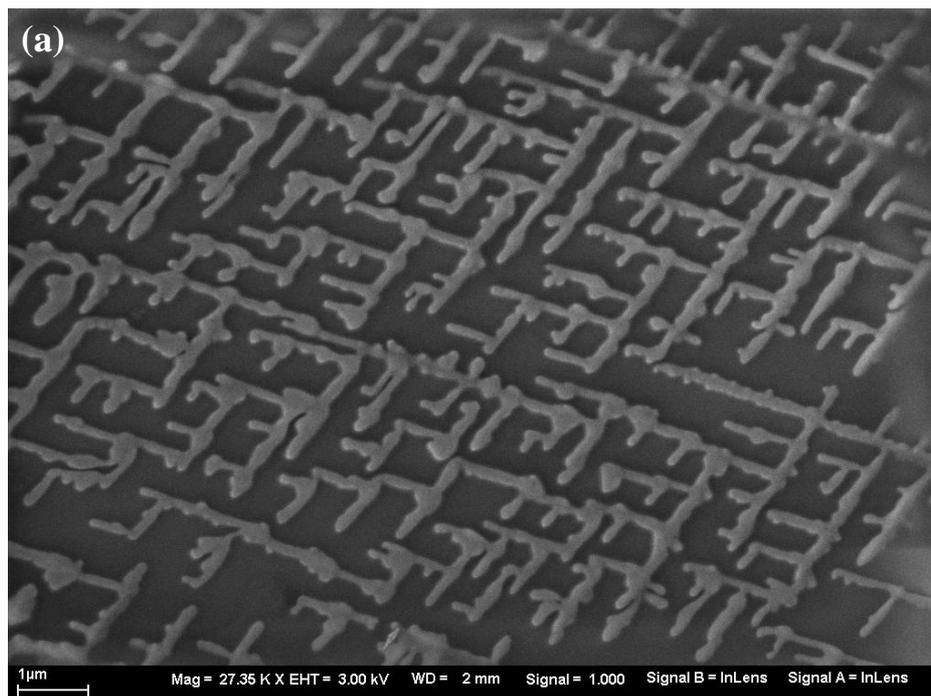
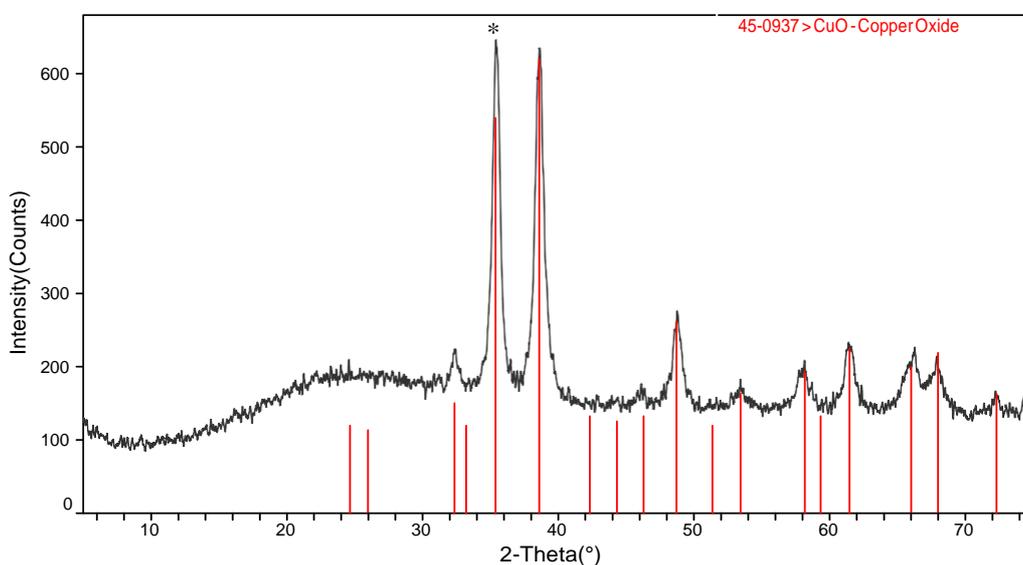


FIGURA 23. Partícula dendrítica nanoestruturada de Óxido de Cobre. (a) é uma partícula única construída de uma malha dendrítica que estende em um mesmo plano. Tempo de processamento no HMO de 12 horas. (b) é um flagrante de dendrito em formação.



A Figura 24, exibe o DRX da amostra correspondente às estruturas da Figura 22 acima.

FIGURA 24. Padrão de Difração de Raio-X dos dendritos nanoestruturados de CuO da Figura 22.

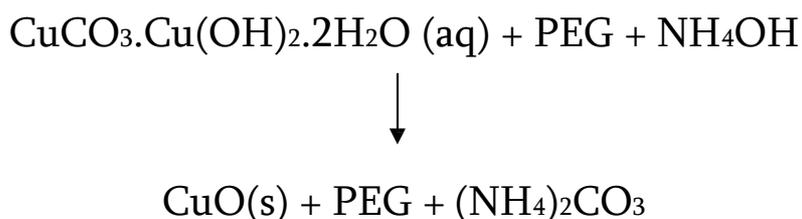


A Figura 24 mostra que os dendritos nanoestruturados obtidos são de CuO monoclinico, e com boa cristalinidade. O pico aproximadamente em 36° corresponde ao plano (002) da célula unitária monoclinica. O pico em aproximadamente em 39° corresponde ao pico de 100% e refere-se ao plano (111) monoclinico. Como pode ser visto o pico (002) assinalado com asterisco, indica texturização do material nesta direção cristalográfica.

Ouriços Nanoestruturado de Óxido de Cobre II (CuO)

Esferas nanométricas de óxido de cobre, com morfologia semelhante a ouriços do mar, foram preparadas a partir de uma modificação na rota sintética usada para obter-se as plaquetas e dendritos nanoestruturados apresentados anteriormente. No caso, para obtenção do óxido de cobre com a morfologia mencionada, usou-se NH₄OH ao invés de NaOH conforme a seguinte reação:

REAÇÃO 1. Síntese do Óxido de Cobre Nanoestruturado na Forma de Ouriços



A Figura 25 mostra o difratograma de raio-X (DRX) do pó preparado no HMO usando-se como rota de preparação a síntese descrita acima. Para este caso, todos os picos de difração observados, puderam ser indexados à fase de CuO monoclinico, cujos parâmetros de rede da ficha JCPDS Card Nº 450937 são os seguintes ($a = 4,685 \text{ \AA}$, $b = 3,426 \text{ \AA}$ e $c = 5,13 \text{ \AA}$ e volume de célula de 81.49). Além da observação visual de concordância dos picos assinalados no difratograma de raio-x da amostra com os picos da ficha cristalográfica JCPDS do CuO, um estudo de refinamento pelo método de TJB Holland & SAT Redfern (Software UNITCELL 1995) foi procedido para verificação do grau de confiabilidade de indexação entre o difratograma experimental e a ficha cristalográfica. Os valores de picos extraídos do DRX experimental (Figura 25)

foram tomados e “inputados” no referido programa, para verificação da confiabilidade da existência da fase. Os resultados fornecidos pelo “output” do programa, indicaram, com alta confiabilidade, que a fase obtida foi realmente o CuO Monoclínico. Por comparação dos parâmetros de rede da célula unitária da ficha cristalográfica, em relação aos mesmos parâmetros calculados a partir dos dados extraídos do DRX, pode-se verificar que há ótima convergência e confiabilidade. Os valores encontrados são consistentes com os valores reportados na literatura, e com os dados respectivos da ficha cristalográfica JCPDS mencionada.

4.3 Ouriços Nanoestruturados (Obtenção)

Permutando-se a base química usada na rota sintética apresentada na Figura 15, modificamos a reação para a obtenção de outras nanoestruturas. Como a estereoquímica do intermediário deve mudar, obtivemos, ao invés de nanoestruturas de seção linear, estruturas de formato esférico, nanoestruturados, a semelhança morfológica de ouriços do mar. A Figura 25 apresenta o DRX das nanoestruturas de CuO mostradas na Figura 26.

FIGURA 25. DRX de CuO (ouriços nanoestruturados) obtido por processamento hidrotermal de microondas por 1 hora.

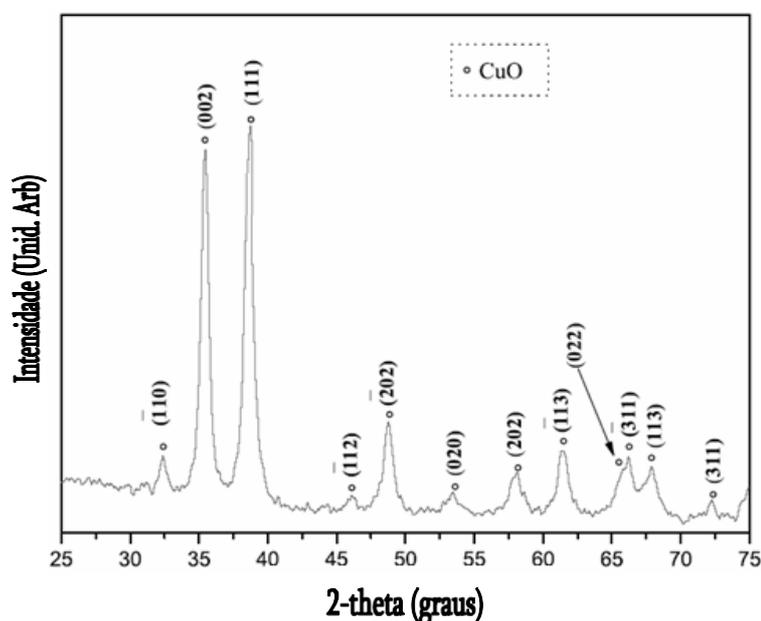


TABELA 3. Parâmetros de rede padrão em comparação com os parâmetros de rede calculados a partir do DRX da amostra.

<i>Célula</i>	a	b	c	Volume
(JCPDS 45-0937)	4,685 Å	3,426 Å	5,136 Å	81,35
Amostra	4.692 Å	3.428 Å	5.136 Å	81,52
Confiabilidade		Maior que 99%		

As análises de (MEV-CE), da distribuição do tamanho de partícula, indicam que o processamento hidrotermal promovido na presença de microondas, levou a formação de ouriços nanoestruturados menores em tamanho e com um menor dispêndio de (energia x tempo) do que qualquer outro método usado para obter as mesmas partículas de óxido de cobre nanoestruturados.

Um dos motivos deste resultado, certamente encontra-se no fato de que o CuO é um forte absorvedor de microondas.

As Figuras 26 e 27 mostram que 100% das partículas possuem formato regular (aproximadamente esférico) com diâmetro entre 0,7 a 1,9 μm . A área superficial medida pelo método de Adsoção/desorção (BET) é da ordem 170,5 m^2/g sendo este valor promissor para aplicação em catálise.

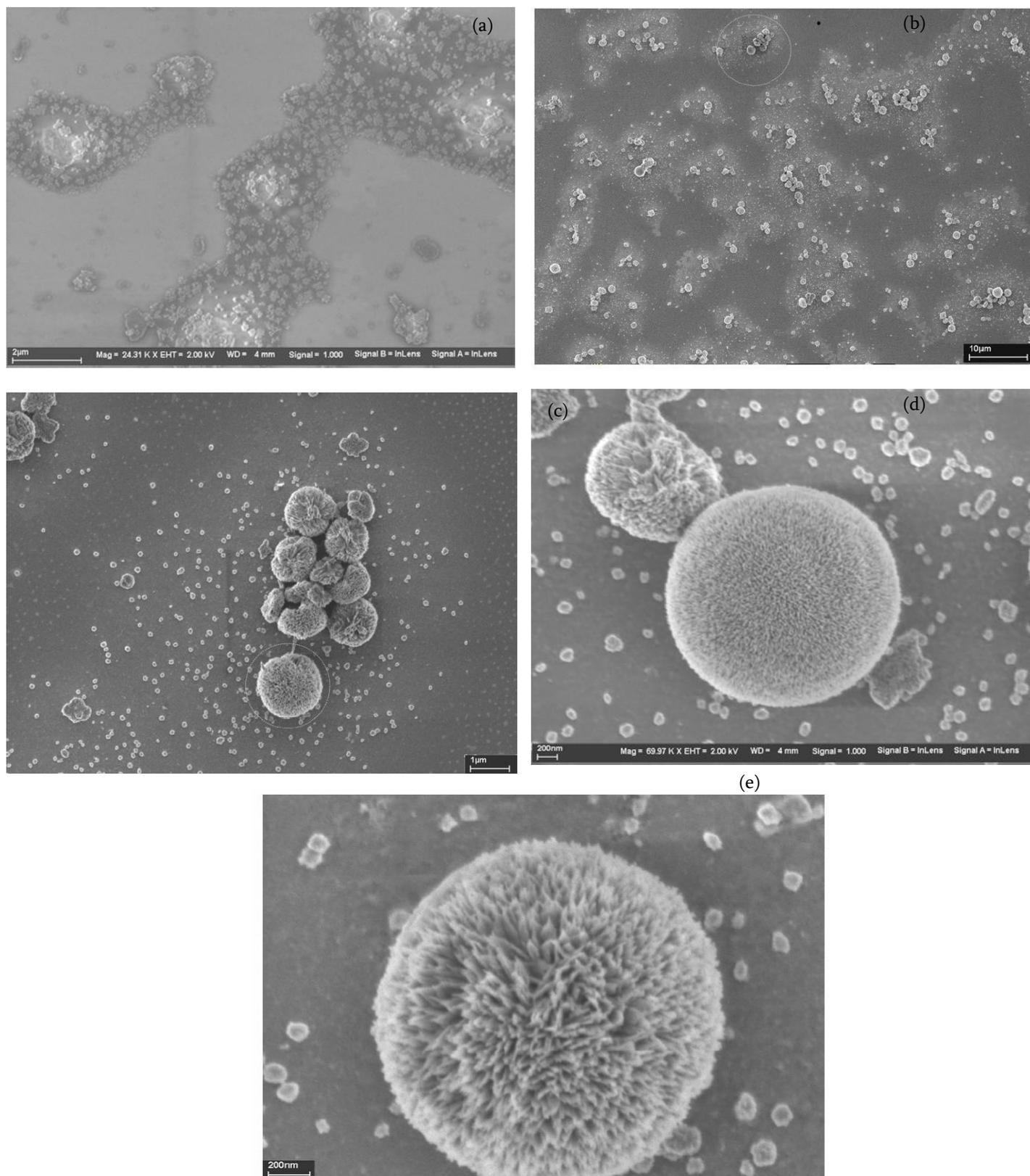
A média de tamanho dos nanoouriços sintetizados neste trabalho, foi medida e expressa na forma de um histograma de distribuição de frequência. Foram medidas 120 partículas e grafados os resultados na Figura 27.

Além da evidência da influência das microondas na aceleração do processo de cristalização do CuO, estreita faixa de distribuição e menor tamanho, a influência da presença/ausência do PEG foi estudada. A Figura 28

mostra ouriços nanoestruturados de óxido de cobre obtidos por idêntica rota, pelo período de 12 horas em um hidrotérmal convencional. Pode-se observar que, além do tempo maior, o tamanho dos ouriços obtidos por hidrotérmal convencional é pelo menos 2 vezes maior do que os obtido por HMO. Um dado que evidencia isto, são os valores de área de superfície específica medidas para ambos os casos. Para os ouriços nanoestruturados processados em hidrotérmal convencional, o valor encontrado foi de 45 m²/g. Ao passo que, os ouriços nanoestruturados obtidos pelo processamento hidrotérmal de microondas, teve seu valor área superficial de 170,5 m²/g. Assim, para a mesma síntese, o uso de microondas na obtenção de ouriços nanoestruturados, mostrou-se superior ao método de hidrotérmal convencional.

Uma especulação sobre este fato, poderia se dar em torno do parâmetro tempo de síntese no hidrotérmal convencional (HC) em relação ao HMO. Será que, se deixássemos a síntese em HC correr por apenas uma hora, não teríamos ouriços nanoestruturados menores, a semelhança dos obtidos no HMO? A resposta é não. Uma hora de tempo de processamento no Hidrotérmal convencional, não é suficiente para a completa hidrotérmalização da solução, que de imediato, percebe-se ainda, em intenso azul próprio dos íons de cobre tetra-amino em solução, bem a ausência, quase total, de partículas pretas (CuO) no fundo do copo reacional.

FIGURA 26. Micrografias de Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução (MEV-AR) dos nano-ouriços de CuO. Seqüência de ampliação de magnitude.



Este dado infere que, se um processo industrial de produção de CuO nanoestruturado para ser usado como catalisador, indubitavelmente deve-se optar pelo processo hidrotermal de microondas em detrimento dos demais processos relatados na literatura. De fato, tão expressivo ganho de “energia/tempo”, em se tratando do método HMO, pode ser a diferença entre a viabilidade e a inviabilidade de uma indústria química que produz ou almeje produzir CuO nanoestruturado. A Tabela 4 adiante compara as condições de obtenção e características de ouriços nanoestruturados obtidos na literatura com os obtidos neste trabalho

TABELA 4. Método, temperatura, tempo e diâmetro médio de nano-ouriços reportados na literatura em comparação com os obtidos neste trabalho.

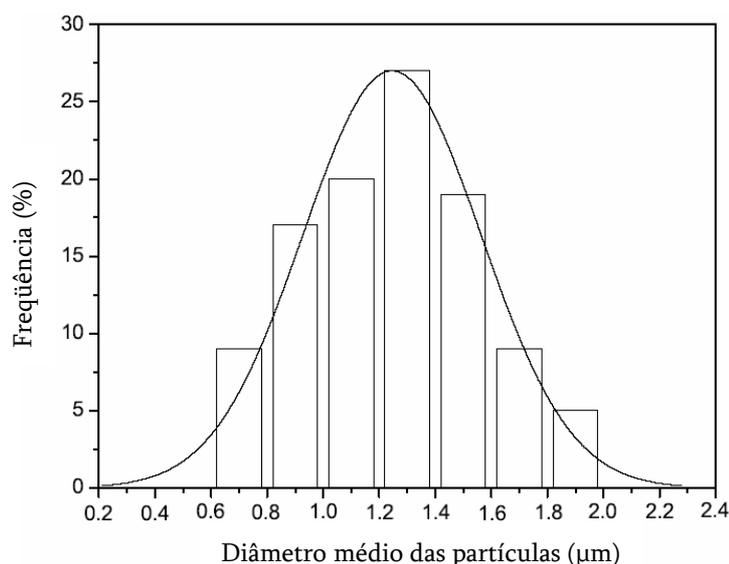
Método Usado	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Diâmetro (µm)	Referência
Hidrotermal	120	3	-	[54]
Hidrotermal	200	20	-	[55]
Precipitação interfacial	800	1	2,7 – 2,8	[56]
Hidrotermal	180	20	-	[57]
Hidrotermal	100	24	4 - 8	[58]
Hidrotermal	110	12	10 - 20	[59]
Hidrotermal de Microondas	120	1	0,7 - 1,9	Este trabalho

A rota de síntese citada para a obtenção de CuO por meio de reação envolvendo PEG e NH₄OH em solução de sal de cobre, não possui citação na literatura. Li *et al* [21] reporta a preparação de CuO nanoestruturado como função da temperatura de síntese, concentração de íons cobre e pH da solução.

Nesse trabalho, microesferas de CuO foram obtidas em meio ácido (pH = 4). A solução que usamos na obtenção dos ouriços de CuO neste trabalho possui caráter básico com pH = 10, já que adicionamos 5mL de NH₄OH a 30% em 100mL da solução Cu²⁺/PEG.

Os ouriços de CuO nanoestruturados, obtidos neste trabalho possuem fina distribuição de tamanho conforme pode ser visto no histograma da figura 27.

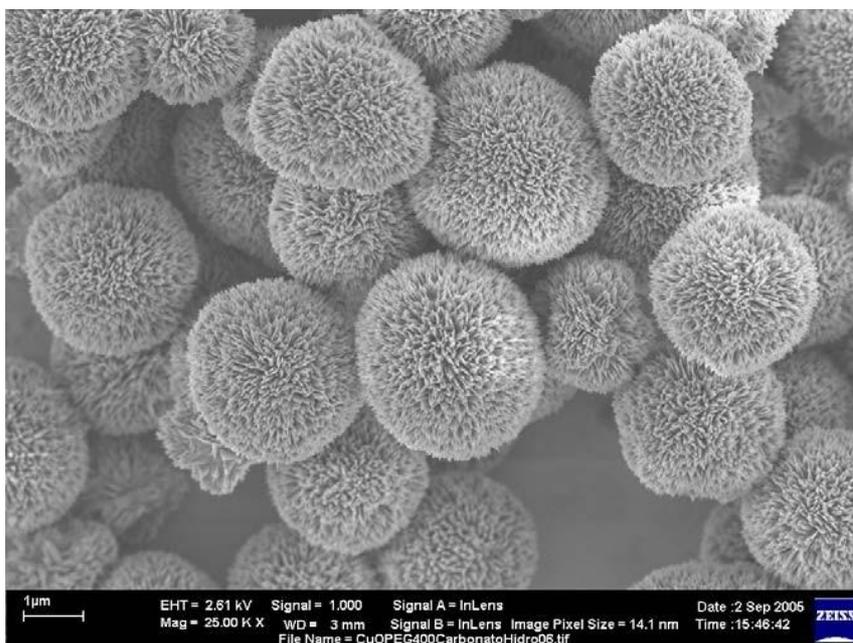
FIGURA 27. Histograma de distribuição de freqüência do tamanho dos ouriços nanoestruturados de óxido de cobre.



Li *et al* [54] sugerem que a morfologia do CuO nanoestruturado é dependente do substrato que porventura tenha sido usado, valor de pH e temperatura de síntese. Os nossos resultados concordam com essa assertiva, visto que obtivemos resultados semelhantes. Entretanto, além dos fatores mencionados, propomos que a pressão de vapor sobre o sistema reacional, a presença do PEG e a influência das microondas, são fatores muito importantes em todo o processo.

O PEG funciona como “template” (modelador) para a formação de nanoestruturas bem organizadas. S. Li *et al.* afirmam, em relação a um rota sintética de obtenção de CuO nanoestruturado, que quantidades de etileno glicol (EG) é o fator chave para a preparação do que ele chamou de nanoflores de óxido de cobre, similares aos nossos ouriços nanoestruturados [55]. Na nossa síntese, ao invés de etileno glicol (EG), usamos Polietileno glicol (PEG 400). A presença ou ausência do PEG influenciou decisivamente na obtenção das estruturas organizadas e nanométricas. A Figura 28 mostra ouriços nanoestruturados obtidos pela mesma rota sintética usada para obtenção dos ouriços da Figura 26, sendo que neste caso, processando-se em Hidrotermal Convencional por tempo maior. Por sua vez, a Figura 29 mostra uma partícula de CuO processado em HMO nas mesmas condições nas quais se obteve os ouriços, sendo que na ausência total de PEG. O resultado é um cristal disforme como pode ser visto na figura.

FIGURA 28. Micrografia de MEV-CE de ouriços nanoestruturados obtidos por reação em reator Hidrotermal Convencional, 12 horas a partir da mesma solução reacional usada no HMO.

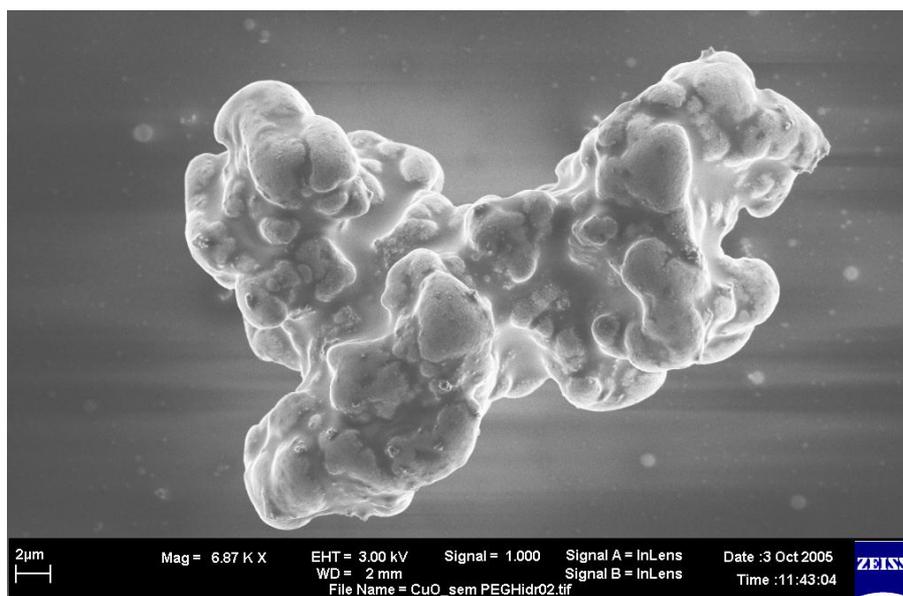


He *et al* [56] obtiveram microesferas por meio do método de obtenção de precursor por precipitação em interface de solventes a temperatura ambiente. Entretanto, as condições gerais desta síntese utiliza, após a precipitação, uma etapa de processamento no qual o material precipitado é então calcinado a 800 °C por 1 hora. Este processo é portanto dispendioso em termos de custo de energia/tempo.

A microestrutura resultante da reação sem PEG, revela que o Polietileno glicol funciona decisivamente como modelador das nanoestruturas obtidas. Em sua ausência, a formação regular dos ouriços desaparece completamente. Ainda que se tenha uma estrutura cristalina de óxido de cobre, não se obtém, em termos microestruturais, qualquer organização especial da microestrutura.

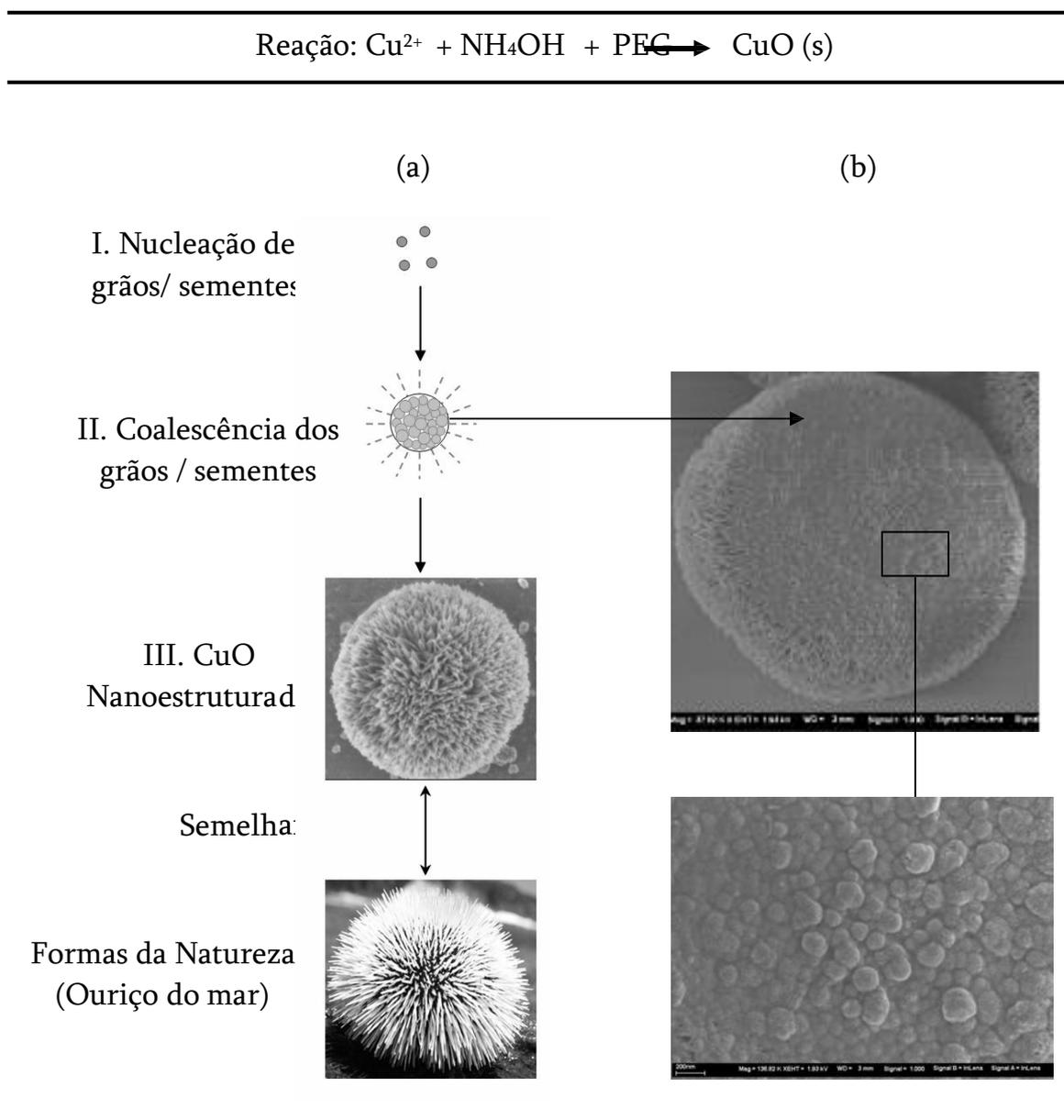
O mecanismo de crescimento das partículas de formato esférico obtida por nós, pode ser descrito pelo esquema da Figura 30 adiante.

FIGURA 29. Partícula de CuO disforme obtido na ausência de PEG, em HMO, nas mesmas condições de síntese e processamento usado na obtenção dos ouriços nanoestruturados.



O processamento sem PEG, em reator hidrotermal convencional, produz resultado morfológico semelhante ao mostrado na Figura 29 acima. Isto denota, que, para a obtenção de ouriços nanoestruturados, a presença de PEG é determinante na morfologia da nanoestrutura formada.

FIGURA 30. Mecanismo proposto para a formação de nanoestruturas de morfologia semelhante a ouriços do mar (a). Micrografias de MEV-CE da seção transversal de um ouriço nanoestruturado (b).

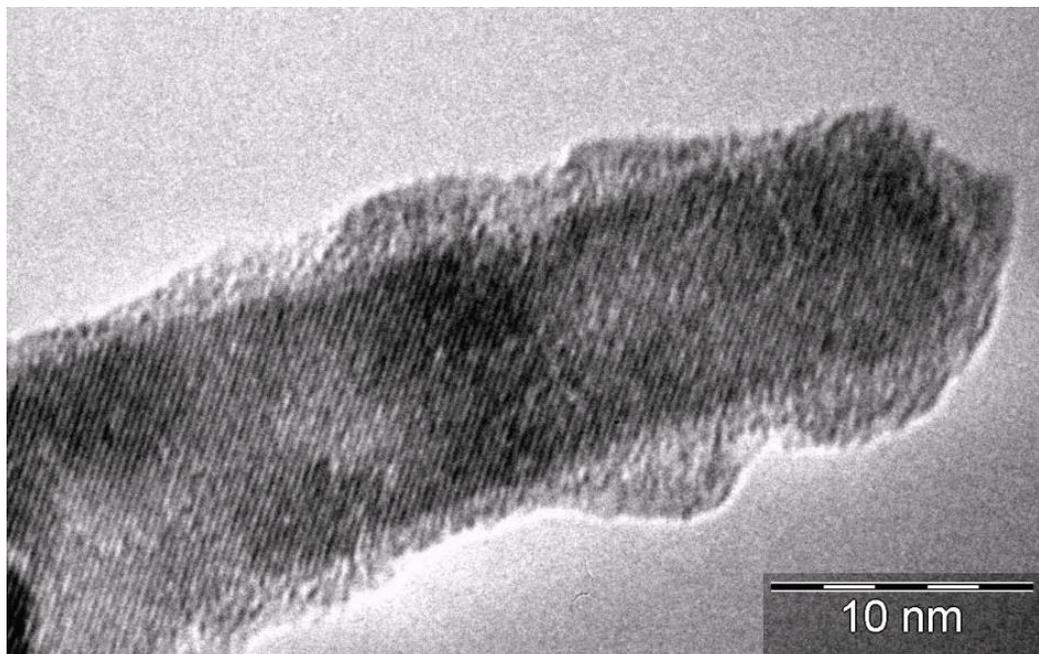


- (I) Nucleação dos primeiros cristais de CuO na solução. Isto ocorre quando um estado de saturação é alcançado e o óxido precipita. Entretanto, essas estruturas pequenas redissolvem-se e/ou por meio de choque partícula-partícula, coalescem e a partícula maior incorpora a menor.
- (II) Neste estágio, quando um tamanho crítico do cristalito foi atingido, se há quantidade suficiente de PEG para aderir eletrostaticamente à superfície do cristal por meio das hidroxilas terminais, um núcleo de formação de cristais que crescem guiados pelo PEG radialmente grudado na esfera de CuO.
- (III) O tempo de processamento hidrotermal completa e uniformiza a formação dos ouriços nanoestruturados.

Nanocristais monocristalinos dos ouriços de CuO.

Embora cada ouriço nanoestruturado de óxido de cobre seja uma estrutura policristalina (composta por vários cristais), cada um dos “espinhos” do ouriço é um monocristal. A Figura 31 a seguir mostra uma Micrografia Eletrônica de Transmissão de alta resolução de um “espinho” do ouriço nanoestruturado de CuO.

FIGURA 31. Micrografia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET-AR) de um dos monocristais de CuO que circundam o ouriço de CuO nanoestruturado.



A Figura 31 mostra planos cristalinos de propagação do cristal, explicitando, claramente, que cada um dos espinhos dos ouriços é um monocristal.

Aprimoramento do Modelo de Mecanismo de Formação das Nanoestruturas Lineares de CuO.

A Figura 14, no início deste capítulo, descreve uma proposição encontrado na literatura proposta por Cao *et al* [22], um mecanismo de formação de nanoestruturas de CuO orientado por PEG. Entretanto, apesar do modelo possuir consistência no seu todo, uma análise mais acurada do mesmo revela necessidade de ajustes. Em primeiro lugar, no que tange a estereoquímica da molécula de PEG hidratada e depois, ligada aos íons de Cu^{2+} , a simples

construção do modelo molecular em 3D (usando kit de modelo molecular) mostra que a conformação ($\text{H}_4\text{C}_2\text{-O-C}_2\text{H}_4$) semelhante a um “anel de 5 membros aberto”, não permite a coexistência dos átomos de cobre alinhados de um e outro lado da molécula de PEG, em virtude da existência de forte tensão pela repulsão dos hidrogênios que se encontram à base do “anel em aberto”. Há, em cada extremidade de abertura do “anel” duas repulsões do tipo hidrogênio/hidrogênio. Qualitativamente, pode-se perceber que cada uma delas, são mais intensas do que a repulsão de pau-de-bandeira encontrada em ciclo alcanos como o caso do ciclo hexano. Ora, se no ciclo hexano, os hidrogênios que se repelem, são de distância maior do que os encontrados na suposta conformação de Cao *et al*, é muita razoável que se entenda que a barreira de energia promovida por tal repulsão, impede a existência da conformação por ele proposta. Tanto mais, porque esta repulsão se multiplicaria pelo número de “anéis abertos” ao longo de todo o oligômero do PEG.

Uma otimização da estrutura PEG/Cu/NaOH foi feita usando-se cálculos mecânico-quânticos por meio do pacote computacional GAUSSIAN[®] 98. Neste, proposições esperadas da molécula, incluindo interação dos oxigênios do PEG com a água e interações oxigênios com o cobre e cobre com NaOH foram dados input para obtenção da otimização.

Os resultados obtidos indicaram o seguinte:

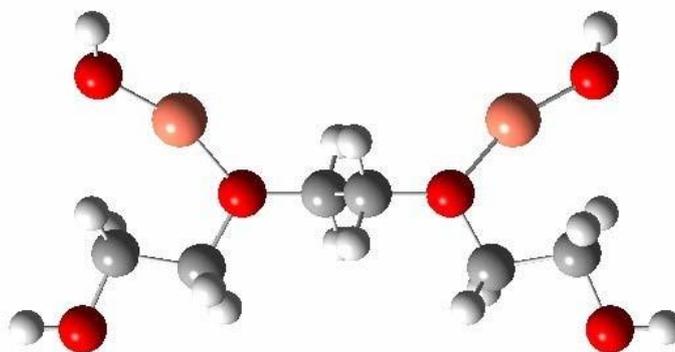
- (i) Os oxigênios do PEG ligam-se ao $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ mesmo na ausência de base química.
- (ii) Os oxigênios do PEG ligam-se também ao $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ na presença de NaOH.

- (iii) A conformação da molécula de PEG quelada a cobre, possui estrutura como a mostrada na Figura 28 e 29 adiante.

Estes resultados mantêm a validade do mecanismo proposto por Cao *et al.*, em termos gerais, mas propõe correção quanto a estereoquímica.

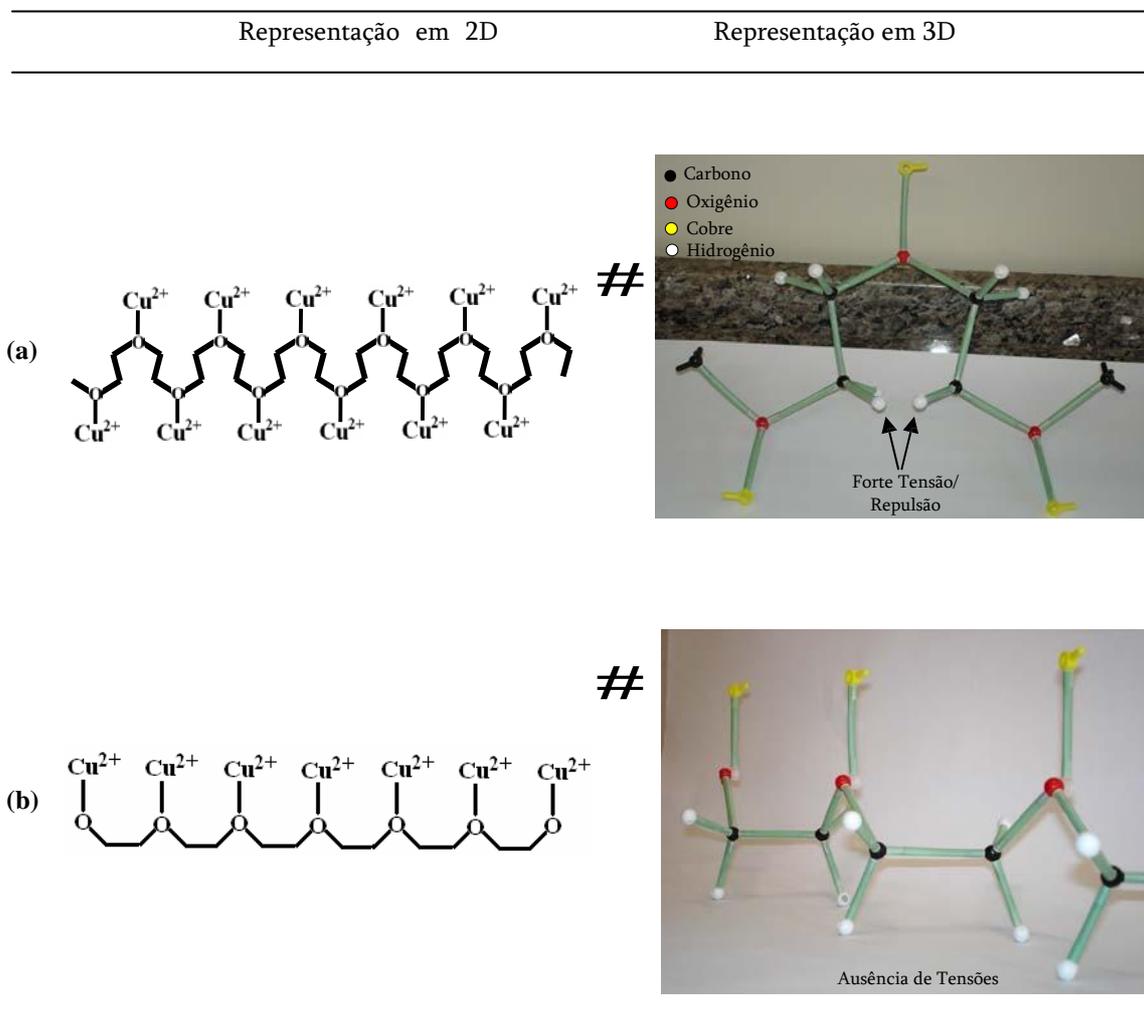
Os cálculos foram feitos utilizando-se o método dos primeiros princípios (*ab initio*) Hartree-Fock-Roolhoom. O Pacote computacional usado (GAUSSIAN® 98) utilizou o conjunto de base 3-216 para os átomos de Carbono, Oxigênio e Cobre.

FIGURA 32. Conformação* otimizada pelo resultado dos cálculos mecânico-quânticos obtidos da repetição da unidade “PEG/Cu/OH” que se estende ao longo do oligômero.



*As esferas em cinza representam os átomos de carbono, as vermelhas os oxigênios, as brancas os hidrogênios e a alaranjada, os átomos de cobre.

FIGURA 33. Estereoquímica das estruturas de PEG ligado a cobre. Comparação das estruturas 2D e 3D. (a) estereoquímica proposta na literatura, (b) estereoquímica proposta neste trabalho.



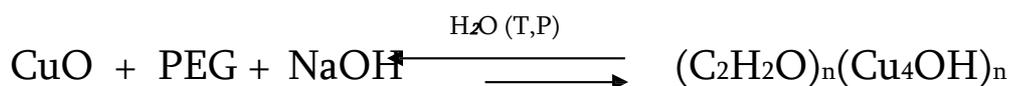
A temperatura ambiente, ou mais rigorosamente, abaixo dela (condição de temperatura de análise no equipamento de RMN), as supostas ligações Cobre/PEG não acontecem de modo a serem detectadas por meio de técnicas de ressonância magnética nuclear de próton e carbono-13. Entretanto, em face dos resultados experimentais (morfologia e dependência do PEG para formação de nanoestruturas bem organizadas) e dos resultados teóricos (mecânico-quânticos),

é razoável atribuir que a ligação cobre/PEG ocorre em condições de hidrotermalização.

Método da Reforma de Óxidos por Base/PEG

Considerando os resultados que indicavam que se o processamento hidrotermal de microondas das nanoplaquetas prosseguisse, obter-se-ia nanodendritos, ocorreu-nos a seguinte idéia mesmo possuindo o óxido de cobre um caráter básico, e sendo este insolúvel em água, os resultados indicavam que deveria haver um processo, durante a hidrotermalização, no qual o CuO formado redissolvia-se para então, via PEG, voltar a se formar novamente. Ora, isto pode ser expresso por meio de um equilíbrio químico como o seguinte:

REAÇÃO 2. Óxido de Cobre + PEG + NaOH em equilíbrio com a estrutura intermediária metaestável PEG-CuOH.



A seta menor, na direção do PEG/CuO metaestável, demonstra qualitativamente a constante de equilíbrio químico é pequena, porém, suficiente para promover a redissolução e recristalização do CuO em condições hidrotermais.

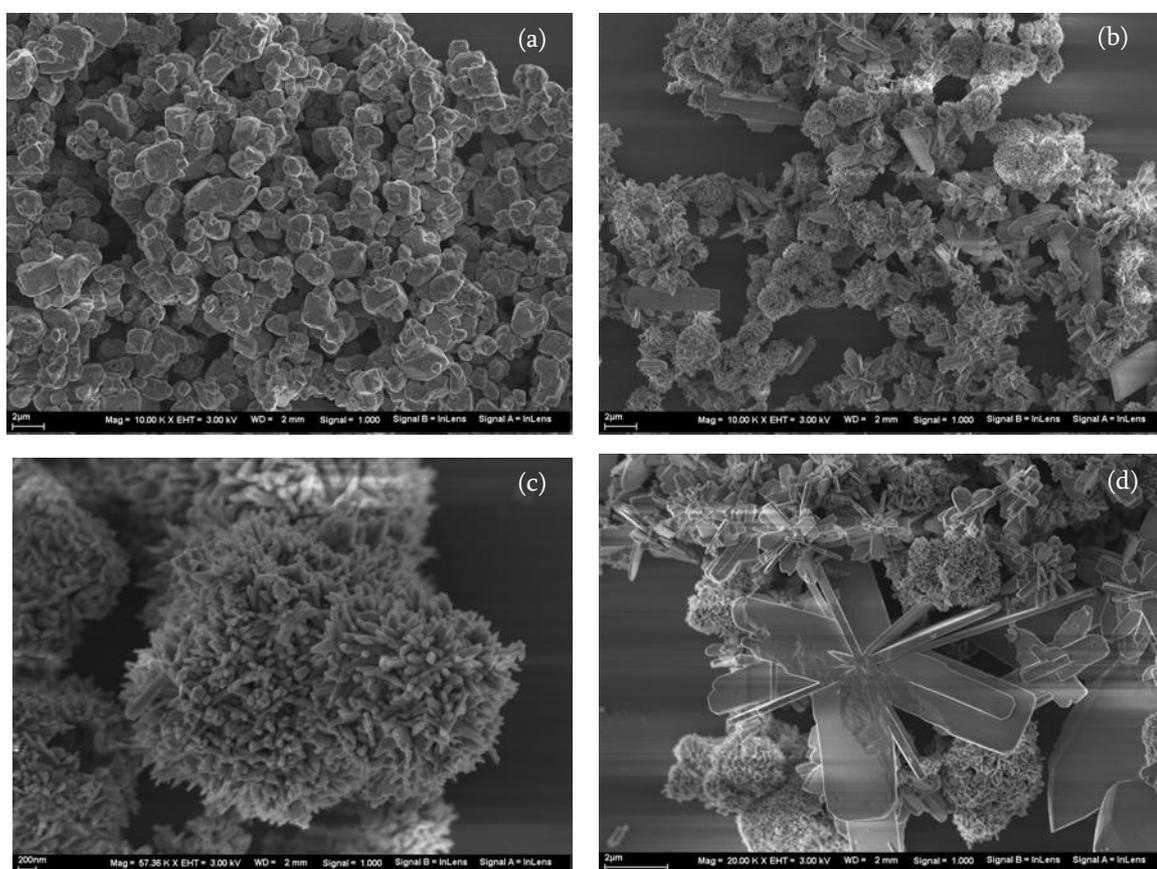
Ora, um experimento para demonstrar se a hipótese acima levantada é verdadeira, é simples e fácil de operar. Tomando-se óxido de cobre comercial (micro particulado) que possui microestrutura sem ordenação, procedeu-se da

seguinte maneira, tanto para óxido de cobre I (Cu_2O) quanto para o óxido de cobre II (CuO).

Uma solução de PEG 400 em água foi feita. 100 mg de PEG foi dissolvido em 100 mL de água deionizada sob agitação. Em seguida, 1 mL de NaOH foi adicionado e mantido por 1 min sob agitação. Após isto, 5 mM do óxido de cobre comercial foi disperso na solução usando-se ultra-som de banho por 5 minutos. A referida dispersão foi então transferida para a célula hidrotermal e esta levada a processamento por microondas.

As micrografias da Figura 32 mostra o óxido de cobre comercial antes e depois de processo hidrotermal de microondas na presença de PEG.

FIGURA 34. MEV-EC das partículas de CuO comercial (a) em comparação com o CuO reformado por PEG/Base vistas em (b). Onde (c) e (d) são detalhes de (b) em zoom.



Naturalmente, os resultados apresentados acima, indicam que sem dúvida O CuO foi reformado em presença de PEG/NaOH indicando a sustentação da hipótese de existência do equilíbrio químico anteriormente proposto por nós. Este resultado é novo na literatura, e poderá constituir-se em um método de reforma de óxido. Certamente, para óxidos básicos, anfóteros e ácidos, este método deve mostrar-se também válido. Caso o meio ácido, seja tal que decomponha o PEG, outro “template” pode ser buscado. É razoável esperar que, se o meio favorece a formação de um intermediário meta-estável, no qual o metal ligue-se com o “template” e hidrottermalize formando o óxido respectivo, este método pode apresentar-se como uma alternativa de obtenção de óxidos nanométricos a partir do óxido micrométrico comercial. Evidente que muito há a se conhecer, inclusive quanto à possibilidade de obter óxidos não simples, partindo-se da mistura de dois ou mais óxidos simples. Este método, se funcional para a obtenção de óxidos mistos, será a versão em solução em relação ao método clássico, de reação de estado sólido, da mistura de óxidos.

Em relação aos compostos de cobre, como o Ítrio-bário-cobre supercondutor, o referido método poderá vir a ser promissor na reforma e em seguida na síntese hidrottermal, sob condições amenas, deste material de grande interesse científico/tecnológico.

Por último, observando a funcionalidade do PEG na reação, podemos encontrar similaridade de comportamento do PEG como se fosse um catalisador. Assim como um catálise mediada por proteína, o PEG visto como catalisador, é por um lado homogêneo, enquanto substância em solução e pode ser visto também como heterogêneo, pois a reação ocorre somente quando a espécie contendo $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{OH}$ ancora no PEG e este vem a funcionar como um modelador. No final da síntese, assim como em qualquer catálise, o nosso

candidato ao status de catalisador é então completamente restituído, permanecendo livre na solução sobrenadante da reação.

Considerações para aplicação do CuO nanoestruturado como um produto industrial

Face aos resultados alcançados, e como o óxido de cobre já é um produto comercial de interesse, com uma gama de aplicações industriais, efetuamos algumas considerações qualitativas quanto a viabilidade produção e potencialidade de transformar em produto as estruturas de óxido de cobre, como as que aqui foram apresentadas.

A Figura 35 adiante mostra o Ciclo do Cobre que pode ser usado como um dos argumentos que justifica o preço de derivados de cobre disponíveis no mercado internacional.

O diagrama de obtenção do óxido de cobre nanoestruturado, com base nos resultados deste trabalho, indicam que é viável a produção industrializada do óxido de cobre nanoestruturado para aplicação industrial. Isto é suportado pela eficiência do processo hidrotermal de microondas e o baixo custo dos materiais de partida. Particularmente do sulfato de cobre básico que é uma forma purificada da Azurita, o mais abundante e barato dentre os minérios de cobre.

FIGURA 35. Potencial Aplicação industrial de Óxido de Cobre Nanoestruturado.

Produtos de Cobre	Pureza	Preço Final (U\$/g)*
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	99,7%	0,09
Cu_2O		
Cu^0	99,99%	0,30
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	99,99%	0,60
$\text{CuO}(\text{micro})$	99,99%	1,60
$\text{CuO}(\text{nano})$	(99,99%)	(valor agregado)
CuSO_4	99,99%	1,90

Valores calculados por grama a partir do catálogo Sigma-Aldrich 2006

* Óxido de cobre nanoestruturado de alta área superficial - Em preto, descrição do Ciclo de Cobre.

CAPÍTULO QUINTO

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

- O processo por microondas em condições hidrotermais, é fator determinante na formação de estruturas mais ordenadas como os nanobastões dendríticos que sofrem influência de orientação preferencial, bem como na redução do tempo de processamento em comparação com o hidrotermal convencional.
- O dispositivo Hidrotermal de Microondas, concebido e construído, mostrou-se eficiente, atendendo às expectativas de aplicação, como uma versátil ferramenta de síntese química.
- A utilização do Hidrotermal de Microondas Doméstico, rendeu bons resultados quando aplicado à síntese de nanoestruturas de óxido de cobre orientada por “template”, apresentando desempenho e maior eficiência do que a do correlato processo hidrotermal convencional.
- Nanoestruturas de Óxido de Cobre (nanofolhas, nanodendritos e nanourios) puderam ser obtidas de forma controlada em função do uso do polietileno glicol como modelador, em conjunto com a base química (amônia ou hidróxido de sódio).

O Polietileno glicol tem uma influencia determinantemente na morfologia da nanoestrutura formada.

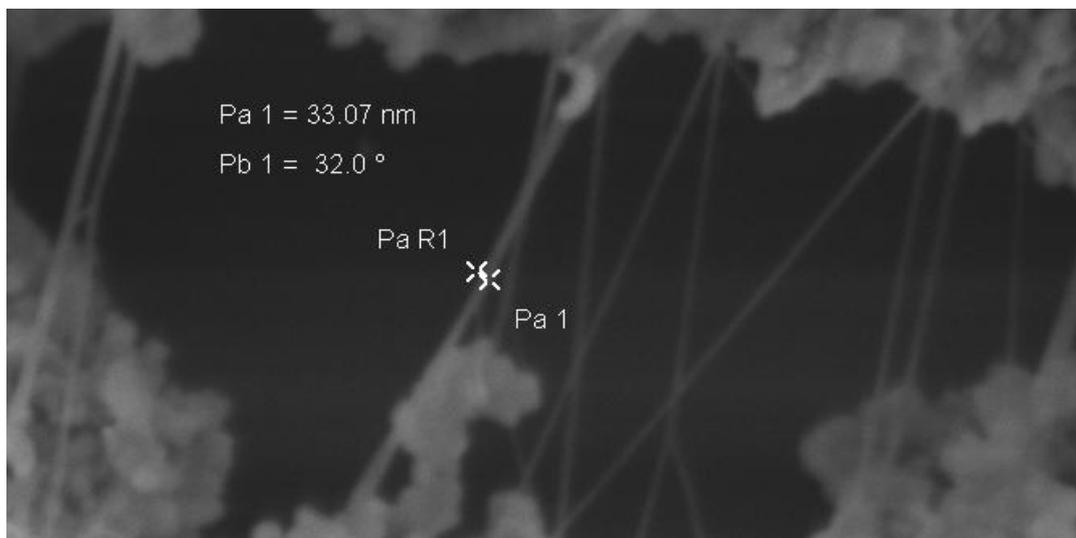
A otimização da estrutura do intermediário PEG/CuOH por meio de Cálculos Mecânico-quânticos, forneceu, juntamente com os resultados experimentais, uma estereoquímica mais consistente que resultou na proposição do mecanismo da reação de obtenção de CuO via PEG + NaOH

CAPÍTULO SEXTO

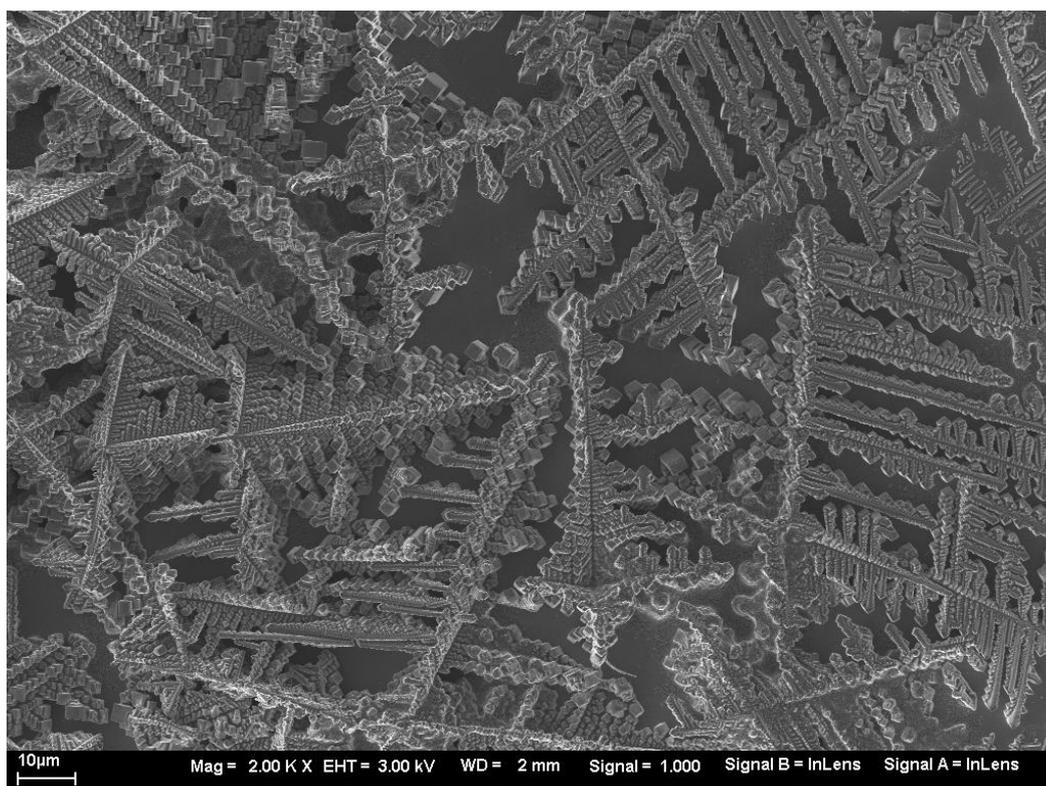
APÊNDICE

6. APÊNDICE

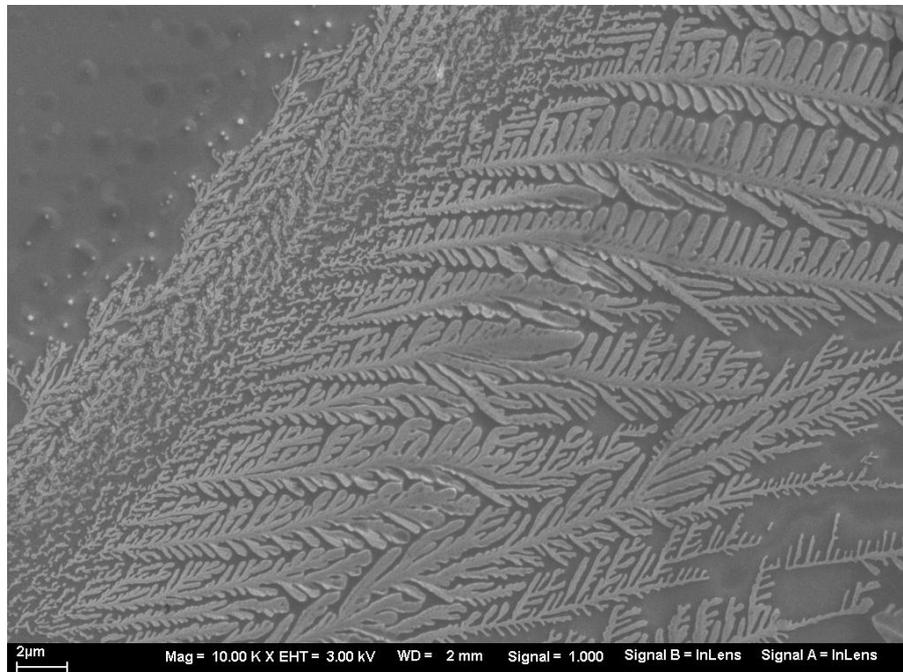
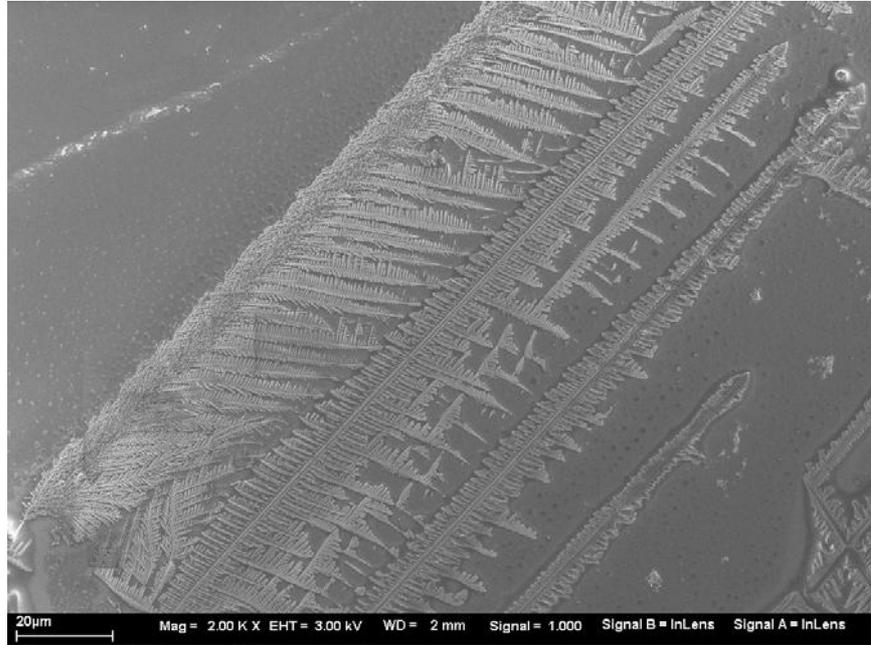
MEV-AR de Nanofios de Óxido de Cobre



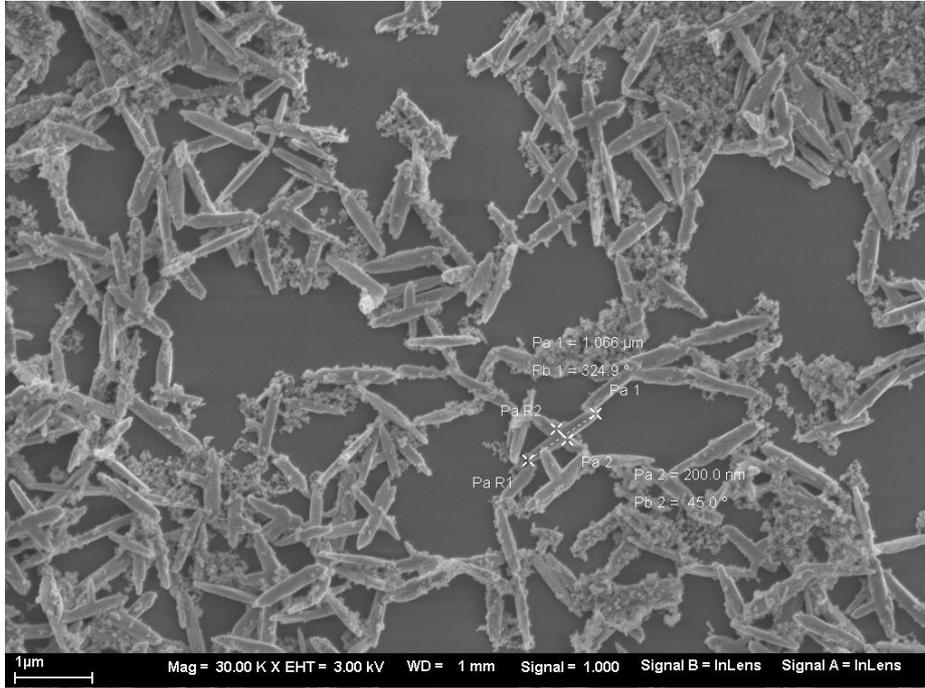
MEV-CE Nanodendritos Cúbicos de Óxido de Cobre



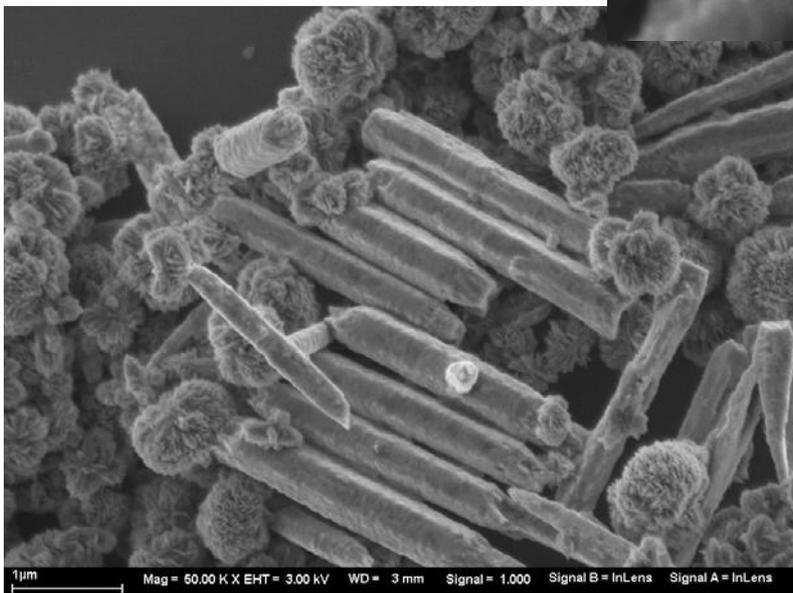
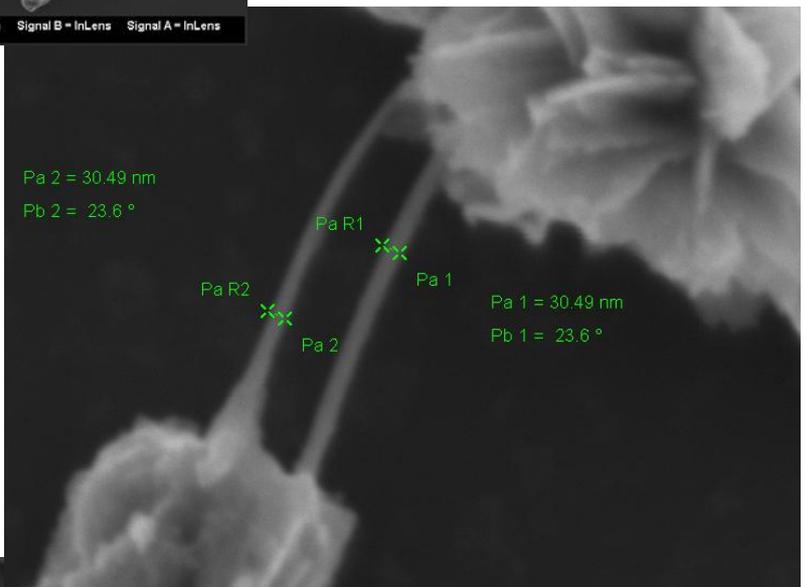
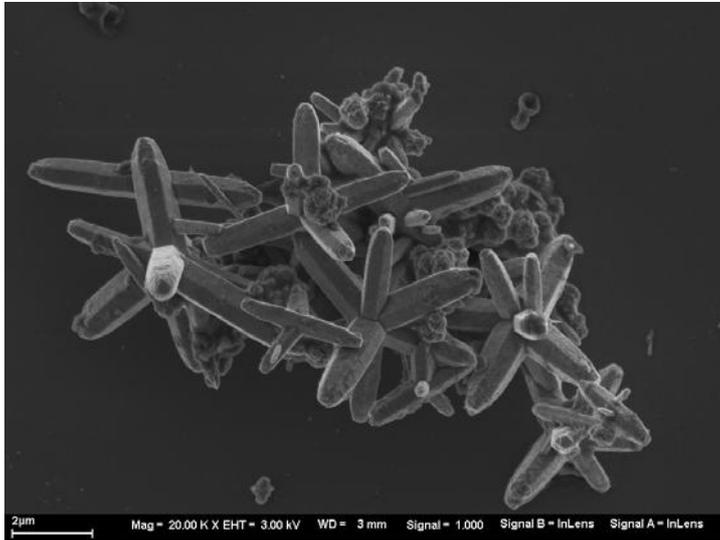
MEV-CE Nanodendritos de Óxido de Cobre



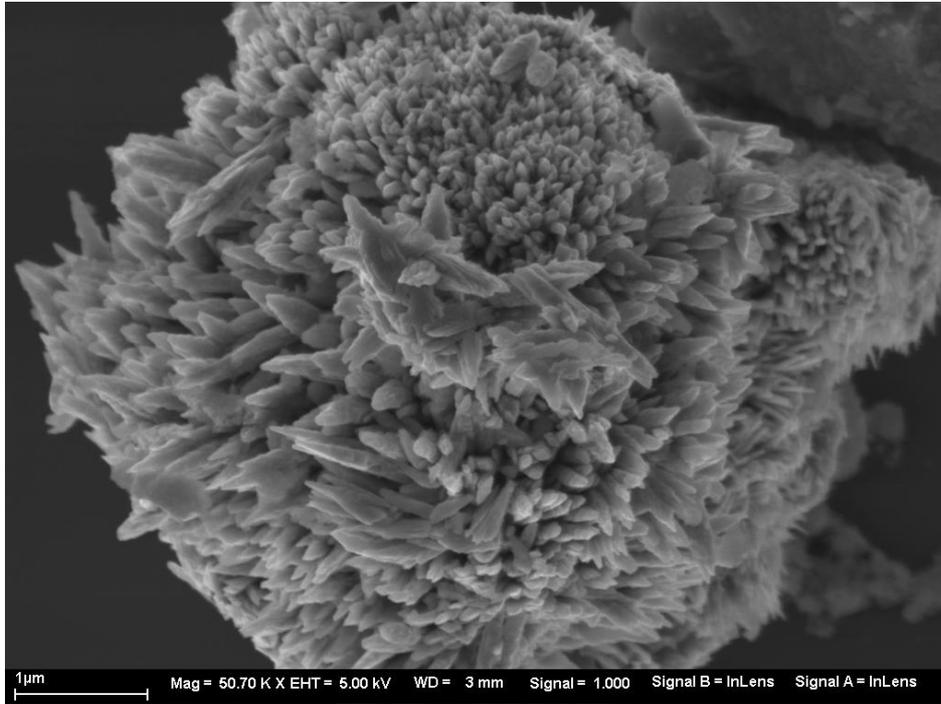
MEV-CE Nanobastonetes de Óxido de Cobre



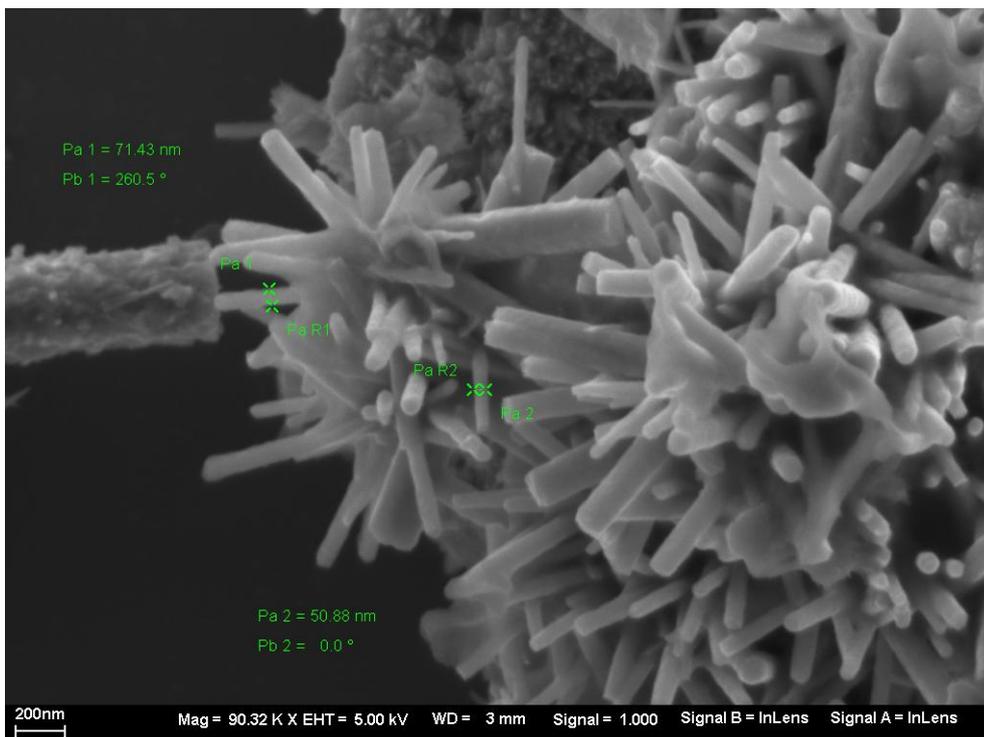
MEV-CE de Curiosas Estruturas de Óxido de Zinco



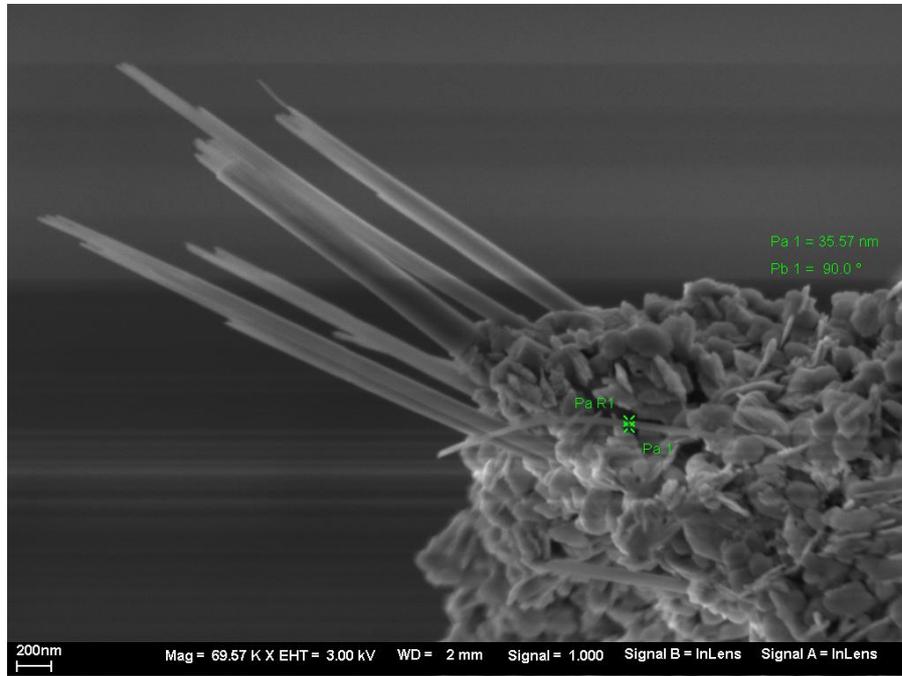
MEV-CE de Nanoflor de Óxido de Cério



MEV-CE de Nanobastonetes de Óxido de Zinco



MEV-CE de Ítrio-bário-cobre supercondutor reformado



CAPÍTULO SÉTIMO

ESTUDOS FUTUROS

6. ESTUDOS FUTUROS

Constituem-se em trabalhos futuros, originados das idéias e resultados deste trabalho o seguinte:

- Estudo mecânico-quântico da estereoquímica do intermediário meta-estável precursor das nanoestruturas de CuO esféricas (nano-ouriços), já que a morfologia destas partículas apontam para a existência de uma estereoquímica diferente da apresentada para justificar as estruturas de seção lineares mostradas neste trabalho.

- Estudo exploratório e aprofundamento do método de reforma de óxidos, aplicável não somente aos cupratos mas a todo metal que forme ligação metal-oxigênio do template.

- Síntese de outras estruturas a base de óxido cobre por métodos hidrotermais, a exemplo do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ e/ou outras famílias de cupratos supercondutores.

- Obtenção de outros óxidos metálicos de interesse usando o Método Hidrotermal de Microondas assistido por Template Orientador bem como por outras rotas.

- Síntese de Óxidos Mistos em HMO.

- Síntese e Processamento de Filmes Finos usando HMO em associação com outras técnicas.

CAPÍTULO OITAVO

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMOVITCH, R., **Organ. Preparat. Proced. Int.**, v.20, p.685, 1991.

AUBERT, P.; GARRY, G.; BISARO, R.; LOPEZ, J. G. Structural properties of LiNbO₃ thin films grown by the pulsed laser deposition technique. **Applied Surface Science**, v. 86, i. 1-4, p. 144-148, 1995.

BAO, D.; MIZUTANI, N.; YAO, X.; ZHANG, L. Structural, dielectric, and ferroelectric properties of compositionally graded (Pb,La)TiO₃ thin films with conductive LaNiO₃ bottom electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 77, i.7, p. 1041- 1043, 2000.

BAO, D.; WAKIYA, N.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N.; YAO, X. Improved electrical properties of (Pb, La)TiO₃ thin films using compositionally and structurally compatible LaNiO₃ thin films as bottom electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 78, i. 21, p. 3286-3288, 2001.

BENDNORZ, J. G. ET AL., **Phys. B: Conens. Matter**, v.64, p.189, 1986.

BOUQUET, V. ; ET AL., **Key Eng. Mater.**, v.132,p.1143,1997.

CAO, M.; HU, C.; PENG, G.; QI, Y.; WANG, E. Selected-Control Synthesis of PbO₂ and Pb₃O₄ Single-Crystalline Nanorods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 4982 – 4983, 2003.

CAO, M.; WANG, Y.; GUO, C.; QI, Y.; HU, C.; WANG, E. A Simple Route Towards CuO Nanowires and Nanorods. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, n. 7, p. 824-828(5), 2004.

DAI, P.; MOOK, H. A.; AEPPLI, G.; HAYDEN, S. M.; DOGAN, F. Resonance as a measure of pairing correlations in the high-T superconductor YBa₂Cu₃O_{6.6}. **Nature**, v.406, p.965 – 968, 2000.

DAS, R. R.; BHATTACHARYA, P.; KATIYAR, R. S.; BHALLA, A. S. Leakage current behavior of SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric thin films on different bottom electrodes. **Journal of Applied Physics**, v. 92,i. 10, p. 6160-6164, 2002.

FRIETSCH, M.; ZUDOCK, F.; GOSCHNICK, J.; BRUNS, M. CuO catalytic

membrane as selectivity trimmer for metal oxide gas sensors. **Sens. Actuators**, v.b65, p. 379-381, 2002.

GERLING, J. E.; **J. Microw. Pow.**, v.22, p.149, 1987.

GIRIDHARAN, N. V.; JAYAVEL, R. Fabrication of ferroelectric (Pb,Ba)TiO₃ thin films by sol-gel technique and their characterization. **Materials Letters**, v. 52, i. 1-2, p. 57-61, 2002.

GSELL, M.; JAKOB, P.; MENZEL, D. Effect of Substrate Strain on Adsorption. **Science**, v. 280; p.717-720, 1998.

GUDIYSEN, M. S.; LIEBER, C. M. Diameter-Selective Synthesis of Semiconductor Nanowires. **Journal of the American Chemical Society**, v.122, p.8801-8802, 2002.

GUO, L.; JI, Y. L.; XU, H.; SIMON, P.; WU, Z. Regularly Shaped, Single-Crystalline ZnO Nanorods with Wurtzite Structure. **Journal of the American Chemical Society**, v.124, p. 14864 – 14865,2002.

HU, J.; ODOM, T. W.; LIEBER, C.M. Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes. **Aac. Chem. Res.**, v.32, p.435- 445, 1999.

HU, J.; OUYANG, M.; YANG, P ; LIEBER, C. M. Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of Carbon nanotubes and silicon nanowires. **Nature**, v.399, p 48 – 51, 1999.

HUR, N. H. ; ET AL., **J. Mater. Res.**; v.9, p.980,1994.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p.56 – 58, 1991.

JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. **Chem. Commun.**, v.7, p.617- 618, 2001.

JANNEY, M. A.; KIMREY, H. D. Microwave processing of materials II, **Materials Research Society**, 215, 1991.

JIANG, X.; HERRICKS, T.; XIA, Y. CuO Nanowires Can Be Synthesized by

Heating Copper Substrates in Air. **Nano Letters**, v.2, p. 1333 – 1338, 2002.

JINGFA, D.; QI, S.; YULONG, Z.; SONGYING, C.; DONG, W. A novel process for preparation of a Cu/ZnO/Al₂O₃ ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO₂ + H₂: comparison of various preparation methods. **Applied Catalysis A: General**, v.139, I. 1-2, p.75-85, 1996.

KITAGAWA, K.; KANUMA, Y., **Journal of Microwave Power**, v.21, p.149, 1986

LEE, S.M.; JUN, Y.W.; CHO, S.N.; CHEON J. Single-Crystalline Star-Shaped Nanocrystals and Their Evolution: Programming the Geometry of Nano-Building Blocks. **Journal of the American Chemical Society**, v.124, p. 11244 – 11245, 2002.

LEE, S. Y. ET AL., **J. Cryst. Growth**, v.186, p.594, 1998.

LEE, S. Y.; FEIGELSON, R. S. Reduced optical losses in MOCVD grown lithium niobate thin films on sapphire by controlling nucleation density. **Journal of Crystal Growth**, v.186, i. 4, p. 594-606, 1998.

MARAND, E.; BAKER, K. R.; GRAYBEAL, J. D. Comparison of reaction mechanisms of epoxy resins undergoing thermal and microwave cure from in situ measurements of microwave dielectric properties and infrared spectroscopy. **Macromolecules**, v.25, p. 2243 – 2252, 1992.

MARUYAMA, T. Copper oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from copper dipivaloylmethanate. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.56, I. 1, p. 85-92, 1998.

NASHIMOTO, K. ; ET AL., **Jpn. J. Appl. Phys.** v.35, p.4936,1996.

NUNES, M. S. J.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; DUBOC, N. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Microstructural and ferroelectric properties of PbZr_{1-x}Ti_xO₃ thin films prepared by the polymeric precursor method. **Materials Letters**, v. 49, i. 6, p. 365-370, 2001.

ONO, S., ET AL., **J. Am. Ceram. Soc.** v.81, p.1749,1998.

PATZKE, G. R.; KRUMEICH, F.; NESPER, R. Oxidic Nanotubes and Nanorods - Anisotropic Modules for a Future Nanotechnology. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, i.14, p. 2446-2461,2002.

PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. Nanobelts of Semiconducting Oxides. **Science**, v.291, p.1947-1949, 2001

PECHINI, M. P., **US Patent**, No 3330697,1967.

PONTES, F. M., ET AL., **Adv. Mater. Opt. Electron.**,v.10, p.1 2000.

PONTES, F. M., ET AL., **Appl. Phys. Lett.** v.84, p.2, 2004.

PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Dielectric properties and microstructure of SrTiO₃/BaTiO₃ multilayer thin films prepared by a chemical route. **Thin Solid Films**, v.385, i 1-2, p. 260-265, 2001.

PUNTES, V. F.; KRISHNAN, K. M.; ALIVISATOS, A. P. Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt. **Science**, v.291, p. 2115-2117, 2001.

SCHWYN, S. ; ET AL., **J. Appl. Phys.** v.72, p.1154,1992.

SCHWYN, S.; LEHMANN, H. W.; WIDMER, R. Waveguiding epitaxial LiNbO₃ layers deposited by radio frequency sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 72, i. 3, p. 1154-1159, 1992.

S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; SOLEDADE, L. E. B.; PONTES, F. M.; GUILLOUX-VIRY, M.; PERRIN, A. ET AL. Epitaxial growth of LiNbO₃ thin films in a microwave oven. **Thin Solid Films**, v. 436, i.2, p. 213-219, 2003.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Applied Science and Manufacturing**, v.30, i. 9, p. 1055-1071, 1999.

VACONCELOS, J. S., ET AL., **Patente Requerida, INPI-BR**, 2004.

VASCONCELOSI, N. S. L. S.; VASCONCELOSI, J. S.; BOUQUET V.; ZANETT, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; BERNARD, M. I.; PERRIN, A.; GUILLOUX- VIRY, M.; VARELA, J. A. Sintering of LiNbO₃ thin films in microwave furnace - study of the influence of the heat flow direction. **Cerâmica**, v.50, n.314, p.128-133. 2004.

VASCONCELOSI, J. S.; VASCONCELOSI, N. S. L. S.; ZANETT, S. M.; LEITE, E. R.; GOMES, J. W.; LONGO, E.; VARELA, J. A. SrBi₂Ta₂O₉ thin films

processed in microwave oven. **Cerâmica**, v.49, n.309, p.61-65. , 2003.

VASCONCELOS, J. S.; VASCONCELOS, N. S. L. S.; ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Effect of the heat flux direction on electrical properties of SrBi₂Nb₂O₉ thin films crystallized using a microwave oven. **Applied Surface Science**, v.225, i. 1-4, p. 156- 161, 2004.

VASCONCELOS, N. S. L. S.; VASCONCELOS, J. S.; BOUQUET, V.; ZANETTI, XU, D.; GUO G.; GUI, L.; TANG, Y. ; SHI, Z.; JIN, Z.; GU, Z.; LIU, W.; LI, X.; ZHANG, G. Controlling growth and field emission property of aligned carbon nanotubes on porous silicon substrates. **Applied Physics Letters**, v. 75, i.4, p. 481-483, 1999.

WANG, X.; LI, Y. Selected-Control Hydrothermal Synthesis of - and -MnO₂ Single Crystal Nanowires. **Journal of the American Chemical Society**, v.124, p.2880-2881, 2002.

WATKINS, K. W. Heating in microwave ovens: an example of dipole moments in action. **Journal of Chemical Education.**, v.60, p.1043-1044, 1983.

ZANETTI, S. M.; ARAUJO, E. B.; LEITE, E. R.; LONGO; E.; VARELA, J. A. Structural and electrical properties of SrBi₂Nb₂O₉ thin films prepared by chemical aqueous solution at low temperature. **Materials Letters**, v. 40, i. 1, p. 33-38, 1999.

ZHU, Y.; LI, H.; KOLTYPIN, Y.; HACOHEN, Y. R.; GEDANKEN, A. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes. **Chem. Commun.**, v.24, p.2616-2617, 2001.