

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL POR
ROTAS DE SÍNTESE ASSISTIDAS POR MICRO-ONDAS**

Juan Pablo Yasnó Gaviria

São Carlos
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL POR
ROTAS DE SÍNTESE ASSISTIDAS POR MICRO-ONDAS

Juan Pablo Yasnó Gaviria

Tese apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Ruth H. G. A. Kiminami

Agência Financiadora: CNPq – Processo: 163424/2013-6.

São Carlos-SP
2018

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2013), Engenheiro Físico pela UNICAUCA (2011).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Juan Pablo Yasno Gaviria, realizada em 05/02/2018:

Profa. Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami
UFSCar

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi
UFSCar

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
UFSCar

Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan
USP

Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek
UNIFAL

AGRADECIMENTOS

A Deus por me amparar e me guiar a todo momento.

À minha família pelo imenso amor, apoio e incentivo.

À Profa. Dra. Ruth H. G. A. Kiminami pela orientação, confiança e incentivo durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Professor Marcio Daldin Teodoro pela colaboração na realização da caracterização por espectroscopia de fotoluminescência.

Aos amigos e pessoas especiais que fazem parte da minha vida.

Aos meus colegas do LaSP e LaDProMM.

Aos funcionários e professores do DEMA.

Ao PPG-CEM.

Ao CNPq pelo apoio financeiro (Processo: 163424/2013-6).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O nitreto de boro hexagonal (h-BN) é um material cerâmico atraente que combina excelentes propriedades térmicas, elétricas e químicas. A combinação delas fazem do h-BN útil na fabricação de lubrificantes, cadinhos, cosméticos, isolantes elétricos e compósitos. Os métodos industriais mais utilizados na obtenção de h-BN são a redução carbotérmica de B_2O_3 , e as reações de H_3BO_3 com CH_4N_2O ou $C_3H_6N_6$, mediante o aquecimento convencional (resistivo). No entanto, eles requerem de prolongados tempos de reação e/ou altas temperaturas, o que em alguns casos, dificulta a obtenção de nanopartículas. A importância de obter h-BN nanométrico é a possibilidade de obter propriedades diferenciadas em aplicações potenciais como emissor de luz UV, nanoveículos em medicina, armazenamento de hidrogênio e portas dielétricas. Nesse contexto, esta tese estuda o uso das micro-ondas como fonte alternativa de aquecimento nos três métodos industriais de síntese do h-BN. A síntese por micro-ondas resultou na formação do h-BN nos três métodos estudados, revelando sua potencialidade na obtenção desse material. O principal destaque do uso das micro-ondas na síntese estudada foi a obtenção da fase pura e cristalina de nanopartículas de h-BN, no método que envolveu $C_3H_6N_6$, com uma diminuição do tempo e temperatura de reação, quando comparado com o aquecimento convencional relatado na literatura. As altas taxas de aquecimento fornecidas pelas micro-ondas permitiram obter resultados inéditos como: obtenção de h-BN nanométrico com uma diminuição do tamanho, tempo e temperatura máxima de reação de: 96%, 25% e 24%, respectivamente; e obtenção de h-BN com tamanho nanométrico semelhante aos da literatura, mas com uma diminuição do tempo e temperatura máxima de reação de 58% e 19%, respectivamente. A caracterização óptica do h-BN sintetizado por micro-ondas confirmou a luminescência azul do material, associada a defeitos nativos na sua estrutura e com potencial aplicação em emissores de luz, displays e nanoespectroscopia.

Palavras-chave: h-BN; Síntese; Energia de micro-ondas; Nanopartículas.

ABSTRACT

**STUDY OF THE OBTENTION OF HEXAGONAL BORON NITRIDE BY
MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS ROUTES**

Boron nitride (h-BN) is an attractive ceramic material that combines excellent thermal, electrical and chemical properties. The combination of these properties makes h-BN useful in the manufacturing of lubricants, crucibles, cosmetics, electrical insulation and composites. The most widely used industrial methods for obtaining h-BN are carbothermal reduction of B_2O_3 and the reactions of H_3BO_3 and CH_4N_2O or $C_3H_6N_6$ by conventional heating (resistive). However, they require prolonged reaction times and/or high temperatures, which in some cases makes it difficult to obtain nanoparticles. The importance of obtaining nanometric h-BN is the possibility of obtaining differentiated properties in potential applications such as UV light emitters, nanovectors in medicine, hydrogen storage and dielectric gates. In this context, this thesis studies the use of microwaves as an alternative source of heating in the three industrial methods of h-BN synthesis. The microwave synthesis resulted in the formation of h-BN in the three studied methods, revealing its potential in obtaining this material. The main highlight of using the microwaves in the studied synthesis was to obtain the phase-pure and crystalline h-BN nanoparticles in the method involving $C_3H_6N_6$ with decreasing reaction time and temperature, when compared to conventional heating reported in the literature. The high heating rates provided by the microwaves obtained unprecedented results as: obtaining nanometric h-BN with a decrease in particle size, time and maximum reaction temperature of: 96%, 25% and 24%, respectively; and obtaining h-BN with a nanometric size similar to those of the literature, but with a decrease of time and maximum reaction temperature of 58% and 19%, respectively. The optical characterization of the h-BN synthesized by microwave confirmed the blue luminescence of the material, associated with native defects in its structure and with potential application in light emitters, displays and nanospectroscopy.

Keywords: h-BN; Synthesis; Microwave energy; Nanoparticles.

PUBLICAÇÕES

Periódicos

- YASNÓ, J. P.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave-assisted synthesis of a ZrC-SiC nanocomposite by carbothermal reduction and its effect on mean particle size. **Materials Research**, 19, p. 47-51, 2016.

- YASNÓ, J. P.; GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave synthesis of ultra-high temperature ceramics ZrC nanopowders. **Journal of Alloys and Compounds**. (Submetido)

Congresso Nacional (trabalho completo)

- YASNÓ, J. P.; KIMINAMI, R. H. G. A. Síntese por redução carbotérmica assistida por micro-ondas do composto ZrC-SiC. In: 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica. Águas de Lindóia-SP. Maio 15-18. 2016.

Congresso Nacional (resumo)

- YASNÓ, J. P.; KIMINAMI, R. H. G. A. Síntese a partir da zirconita e do negro de fumo de nanopós ZrC-SiC por redução carbotérmica assistida por micro-ondas. In: 61° Congresso Brasileiro de Cerâmica. Gramado-RS. Junho 4-7. 2017.

Congresso Internacional (resumo)

- YASNÓ, J. P.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave-assisted Synthesis by Carbothermal Reduction of ZrC-SiC Nanocomposites. In: Materials Science & Technology '16. Salt Lake City-UT-USA. October 23-27. 2016.

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Nitreto de boro hexagonal (h-BN).....	5
2.1.1 Estrutura.....	5
2.1.2 Propriedades.....	6
2.1.3 Aplicações.....	7
2.2 Métodos de síntese.....	7
2.2.1 Redução carbotérmica e simultânea nitretação de óxido de boro.....	9
2.2.2 Reação de ácido bórico/óxido de boro com uréia (CH ₄ N ₂ O).....	14
2.2.3 Reação de ácido bórico/óxido de boro com melamina (C ₃ H ₆ N ₆).....	16
2.2.4 Síntese assistida por micro-ondas.....	19
2.3 Caracterização óptica.....	27
2.3.1 Fotoluminescência.....	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 Métodos de síntese.....	33
3.1.1 Redução carbotérmica e simultânea nitretação de óxido de boro.....	33
3.1.1.1 Materiais.....	33

3.1.1.2 Metodologia.....	34
3.1.2 Reação de ácido bórico com uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$).....	36
3.1.2.1 Materiais.....	36
3.1.2.2 Metodologia.....	36
3.1.3 Reação de ácido bórico/óxido de boro com melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$).....	37
3.1.3.1 Materiais.....	37
3.1.3.2 Metodologia.....	38
3.2 Caracterização microestrutural.....	40
3.2.1 Difração de raios X.....	40
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	41
3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão.....	41
3.3 Caracterização óptica de h-BN.....	42
3.3.1 Espectroscopia de fotoluminescência.....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 O h-BN comercial.....	43
4.2 Redução carbotérmica e simultânea nitretação de óxido de boro.....	46
4.2.1 Método A (óxido de boro e negro de fumo).....	46
4.2.1.1 Mistura usando $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	46
4.2.1.2 Mistura via seca.....	56
4.2.1.3 Medição da temperatura média de reação.....	58
4.2.2 Método B (óxido de boro e carvão ativado).....	65
4.2.2.1 Mistura usando $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	65
4.2.2.2 Mistura via seca.....	69
4.2.3 Método C (óxido de boro e grafite).....	74
4.2.3.1 Mistura usando $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	74
4.2.3.2 Mistura via seca.....	78
4.3 Reação de ácido bórico com uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$).....	82
4.3.1 Método D.....	82
4.3.2 Método E.....	86
4.4 Reação de ácido bórico/óxido de boro com melamina	

(C ₃ H ₆ N ₆).....	89
4.4.1 Método F.....	89
4.4.1.1 Com pré-calcinação.....	89
4.4.1.2 Sem pré-calcinação.....	100
4.4.2 Método G.....	104
4.4.2.1 Mistura via úmida.....	104
4.4.2.2 Mistura via seca (alternativa).....	118
4.4.2.2.1 Pré-calcinação convencional.....	118
4.4.2.2.2 Pré-calcinação por micro-ondas.....	121
4.4.3 Método H.....	128
4.5 Caracterização óptica.....	133
4.5.1 Fotoluminescência.....	133
5 CONCLUSÕES.....	143
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	145
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	147

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - Reagentes utilizados na síntese por redução carbotérmica e nitreção.....	33
Tabela 3.2 - Reagentes utilizados na síntese por reação de ácido bórico com uréia.....	36
Tabela 3.3 - Reagentes usados na síntese por reação de ácido bórico/óxido de boro com melamina.....	37
Tabela 4.1 - Parâmetros da síntese de h-BN com aquecimento por micro-ondas e convencional.....	133

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 2.1 -	Representação esquemática da estrutura cristalina do h-BN [2].....	6
Figura 2.2 -	Representação do processo de formação de h-BN [21]...	16
Figura 2.3 -	Mecanismos de aquecimento convencional e por micro-ondas [43].....	24
Figura 2.4 -	Ocupação dos estados eletrônicos, em semicondutores ou isolantes, (a) antes e (b) depois de uma excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, onde tanto elétrons livres como buracos são gerados [37].....	29
Figura 2.5 -	Transições observadas em fotoluminescência: (A) transição direta, (B) recombinação de um éxciton livre, (C) transição entre um doador e a banda de valência, (D) transição entre um aceitador (receptor) e um elétron livre, e (E) transição entre um doador e um aceitador [52].....	29
Figura 3.1 -	Montagem experimental da síntese por micro-ondas: (a) saída do gás, (b) mantas de alumina, (c) ventilador (d) amostra, (e) base, (f) cavidade do forno de micro-ondas, (g) reator e (h) entrada de N ₂	35
Figura 3.2 -	Esquema por etapas da síntese por redução carbotérmica e nitretação simultânea para a obtenção de h-BN (MA: Método A, MB: Método B e MC: Método C).....	35
Figura 3.3 -	Esquema por etapas da síntese por reação de ácido bórico com uréia para a obtenção de h-BN (MD: Método D e ME: Método E).....	37
Figura 3.4 -	Esquema por etapas da síntese por reação de ácido bórico com melamina para a obtenção de h-BN (Método	

	F).....	39
Figura 3.5 -	Esquema por etapas da síntese por reação de ácido bórico com melamina para a obtenção de h-BN (Método G).....	39
Figura 3.6 -	Esquema por etapas da síntese por reação de óxido de boro com melamina para a obtenção de h-BN (Método H).....	40
Figura 4.1 -	Difratograma de raios X da amostra comercial de h-BN..	44
Figura 4.2 -	Micrografia por MEV da amostra comercial de h-BN.....	45
Figura 4.3 -	(a) Micrografia por MEV da amostra comercial de h-BN e (b)-(e) seu correspondente mapeamento elementar de: B, N, O e Al, respectivamente.....	45
Figura 4.4 -	Difratogramas de raios X da mistura de B ₂ O ₃ /C (negro de fumo) antes e após reação a 2,4 kW em diferentes tempos de reação, em fluxo de N ₂ (0,2 l/min).....	48
Figura 4.5 -	Difratogramas de raios X dos pós sintetizados em diferentes potências de micro-ondas e tempos de reação, em fluxo de N ₂ (0,2 l/min), preparados a partir da misturas de B ₂ O ₃ /C (negro de fumo) com Li ₂ CO ₃	49
Figura 4.6 -	Fotografia de um cadinho de alumina-mulita com a amostra após reação de óxido de boro com negro de fumo.....	52
Figura 4.7 -	Difratograma de raios X da mistura B ₂ O ₃ /C (negro de fumo) com 40 % de MgO após reação a 2,4 kW/30min em fluxo de N ₂ (0,2 l/min).....	54
Figura 4.8 -	Difratogramas de raios X da mistura de B ₂ O ₃ /C (negro de fumo) antes e após reação a 3 kW/40min em fluxo de N ₂ (0,2 l/min), processos de calcinação (500 °C/3 h) e lavagem ácida (HCl).....	55
Figura 4.9 -	Difratogramas de raios X da mistura de B ₂ O ₃ /C (negro de fumo) preparada com 100% de excesso de B ₂ O ₃ antes e após reação a 2,4 kW/90min em fluxo de N ₂ (0,2	

	l/min) (Amostra A1).....	57
Figura 4.10 -	Micrografia por MEV da amostra A1.....	58
Figura 4.11 -	Montagem experimental para medição da temperatura de reação usando um termopar: (a) adaptador feito de borracha com uma entrada para o termopar e uma saída para fluxo de gás, (b) adaptador com protetor cerâmico para o termopar, e (c) adaptador colocado na saída do reator do forno.....	60
Figura 4.12 -	Montagem experimental para medição da temperatura de reação usando um pirômetro infravermelho: (a) adaptador feito de borracha com uma lente de vidro e com uma saída para fluxo de gás, e (b) pirômetro infravermelho posicionado na frente do adaptador (colocado na saída do reator).....	61
Figura 4.13 -	Montagem experimental para medição da temperatura de reação usando um pirômetro infravermelho: (a) adaptador metálico com uma lente de quartzo e com uma saída para fluxo de gás, e (b) pirômetro infravermelho posicionado na frente do adaptador (colocado na saída do reator).....	61
Figura 4.14 -	Montagem experimental da síntese por micro-ondas: (a) pirômetro infravermelho, (b,c) adaptador metálico com uma lente de quartzo e uma saída para fluxo de gás, (d) mantas de alumina, (e) ventilador (f) amostra, (g) base, (h) reator, (i) cavidade do forno de micro-ondas e (j) entrada de N ₂	62
Figura 4.15 -	Temperatura em função do tempo de reação da amostra A1.....	63
Figura 4.16 -	Difratogramas de raios X da mistura de B ₂ O ₃ /C (carvão ativado) preparadas em formato pastilha antes e após reação em diferentes potências de micro-ondas durante 30 min em fluxo de N ₂ (0,2 l/min).....	66

Figura 4.17 - Difratoformas de raios X da mistura de B ₂ O ₃ /C (carvão ativado) preparadas em formato pastilha antes e após reação a 3 kW durante diferentes tempos de reação, em fluxo de N ₂ (1 l/min).....	67
Figura 4.18 - Difratoformas de raios X de misturas de B ₂ O ₃ /C (carvão ativado), pastilhas e "pellets", antes e após reação a 2,4 kW/30min em fluxo de N ₂ (1 l/min).....	68
Figura 4.19 - Difratoformas de raios X da mistura de B ₂ O ₃ /C (carvão ativado) preparadas em formato "pellet" antes e após reação a 2,4 kW/45min com diferente fluxo de N ₂	69
Figura 4.20 - Difratoformas de raios X da mistura de B ₂ O ₃ /C (carvão ativado) preparadas em formato "pellet" antes e após reação em diferentes potências e tempos, em fluxo de N ₂ (0,2 l/min).....	70
Figura 4.21 - Fotografia de um cadinho de alumina-mulita com a amostra após reação de óxido de boro com carvão ativado.....	71
Figura 4.22 - Difratoformas de raios X da mistura B ₂ O ₃ /C (carvão ativado) antes e após reação a 2,4 kW/90min em N ₂ (0,2 l/min) (Amostra B1).....	71
Figura 4.23 - Temperatura em função do tempo de reação da amostra B1.....	73
Figura 4.24 - Micrografia por MEV da amostra B1.....	73
Figura 4.25 - Difratoformas de raios X da mistura de B ₂ O ₃ /C (grafite) em formato pastilha e "pellets" antes e após reação a 2,4 kW/30min em fluxo de N ₂ (1 l/min).....	75
Figura 4.26 - Difratoformas de raios X da mistura de B ₂ O ₃ /C (grafite) antes e após reação a 2,4 kW durante diferentes tempos de reação em fluxo de N ₂ (1 l/min).....	76
Figura 4.27 - Difratoformas de raios X da mistura B ₂ O ₃ /C (grafite) antes e após reação a 1,8 e 2,4 kW durante 45 min em fluxo de N ₂ (1 l/min).....	77

Figura 4.28 - Difractogramas de raios X da mistura B_2O_3/C (grafite) antes e após reação a 1,2 kW/30min em diferentes fluxos de N_2	78
Figura 4.29 - Difractogramas de raios X de misturas de B_2O_3/C (grafite) antes e depois da reação a 2,4 kW/90min em fluxo de N_2 (0,2 l/min) (amostra C1).....	79
Figura 4.30 - Temperatura em função do tempo de reação da amostra C1.....	81
Figura 4.31 - Micrografia por MEV da amostra C1.....	82
Figura 4.32 - Difractogramas de raios X de misturas de H_3BO_3/CH_4N_2O antes e após reação a 3 kW/30min em diferentes fluxos de N_2 . *Baixa cristalinidade.....	84
Figura 4.33 - Difractogramas de raios X de mistura de H_3BO_3/CH_4N_2O antes da reação e do pó após reação a 2,4 kW/90min em atmosfera de N_2 (amostra D1). *Baixa cristalinidade.	85
Figura 4.34 - Temperatura em função do tempo de reação da amostra D1.....	85
Figura 4.35 - Micrografia por MEV da amostra D1.....	86
Figura 4.36 - Difractogramas de raios X da mistura de H_3BO_3/CH_4N_2O antes da reação e do pó resultante após reação a 3 kW/30min em diferentes fluxos de N_2	87
Figura 4.37 - Difractogramas de raios X da mistura de H_3BO_3/CH_4N_2O antes e do pó resultante após reação a 2,4 kW durante 50 min e 90 min em fluxo de N_2 (0,2 l/min).....	88
Figura 4.38 - Micrografia por MEV da amostra E1.....	88
Figura 4.39 - Difractogramas de raios X de misturas de $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ calcinadas convencionalmente a 200 °C/1h e 300 °C/2h em ar e N_2	91
Figura 4.40 - Micrografia por MEV da mistura $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ pré-calcinada convencionalmente a 200 °C/1h e 300 °C/2h em N_2 (precursor de F1).....	91
Figura 4.41 - Difractogramas de raios X de misturas de $H_3BO_3/C_3H_6N_6$	

	calcinadas convencionalmente a 200 °C/1h e 300 °C/2h em N ₂ , e após síntese a 2,4 kW durante diferentes tempos de reação.....	93
Figura 4.42 -	Difratogramas de raios X de misturas de H ₃ BO ₃ /C ₃ H ₆ N ₆ calcinadas convencionalmente a 200 °C/1h e 300 °C/2h em N ₂ , e após síntese a 2,4 kW/90min em diferentes fluxos de N ₂	95
Figura 4.43 -	Temperatura em função do tempo de reação da mistura H ₃ BO ₃ / C ₃ H ₆ N ₆ pré-calcinada convencionalmente a 200 °C/1h e 300 °C/2h e submetida a 2,4 kW/90min em N ₂ (0,2 l/min) (amostra F1).....	96
Figura 4.44 -	Micrografia por MEV da amostra F1 (h-BN).....	97
Figura 4.45 -	(a) Micrografia por MEV da amostra F1 (h-BN) e (b)-(e) seu correspondente mapeamento elementar de: B, N, O e Al, respectivamente.....	98
Figura 4.46 -	Micrografia por MET (STEM) em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra F1 (h-BN).....	99
Figura 4.47 -	(a) Micrografia por HRTEM (escala: 2 nm) e (b) padrão de difração de área seleccionada (SAD) da amostra F1 (h-BN).....	99
Figura 4.48 -	Difratogramas de raios X de misturas de H ₃ BO ₃ /C ₃ H ₆ N ₆ sem pré-calcinação antes e após a reação a 2,4 kW/90 min em diferente fluxo de N ₂	101
Figura 4.49 -	Temperatura em função do tempo de reação da mistura H ₃ BO ₃ / C ₃ H ₆ N ₆ aquecida a 2,4 kW/90min em N ₂ (0,2 l/min) (amostra F2).....	103
Figura 4.50 -	Micrografia por MEV da amostra F2.....	104
Figura 4.51 -	Difratogramas de raios X de misturas de H ₃ BO ₃ /C ₃ H ₆ N ₆ antes e após pré-calcinação convencional a 500 °C/3h em ar.....	106
Figura 4.52 -	Micrografia por MEV da mistura H ₃ BO ₃ /C ₃ H ₆ N ₆ calcinada convencionalmente a 500 °C/3h em ar	

	(precursor para G1).....	107
Figura 4.53 -	Difratogramas de raios X de misturas de $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ antes e após síntese por micro-ondas a 2,4 kW durante 30 min e 50 min em fluxo de N_2	108
Figura 4.54 -	Difratogramas de raios X de misturas de $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ antes e após reação a 2,4 kW/90min em diferente fluxo de N_2	111
Figura 4.55 -	Temperatura em função do tempo de reação da mistura pré-calcinada, submetida a 2,4 kW/90min em N_2 (0,2 l/min).....	112
Figura 4.56 -	Difratogramas de raios X dos pós sintetizados a 2,4 kW/90min em N_2 (0,2 l/min) sem e com lavagem com água.....	112
Figura 4.57 -	Micrografia por MEV da amostra G1 (h-BN).....	114
Figura 4.58 -	Micrografias por MEV da amostra G1 (a) antes e (b) após lavagem com água.....	114
Figura 4.59 -	(a) Micrografia por MEV da amostra G1L; e (b-e) seu correspondente mapeamento elementar de: B, N, O e Al, respectivamente.....	115
Figura 4.60 -	Micrografia por MET (STEM) em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra G1L (h-BN).....	116
Figura 4.61 -	(a) Micrografia por MET de alta resolução (HRTEM) (escala: 2 nm) e padrão de difração de área selecionada (SAD) da amostra G1L (h-BN).....	116
Figura 4.62 -	Difratogramas de raios X da mistura via seca de $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ calcinada convencionalmente a 500 °C/3 h, sintetizada a 2,4 kW/90min e purificada com água.....	120
Figura 4.63 -	Micrografia por MEV da amostra G2.....	120
Figura 4.64 -	Difratogramas de raios X de uma mistura de $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ calcinada a 0,6 kW/30min e após síntese a 2,4 kW/90min em N_2 (amostra G3).....	123
Figura 4.65 -	Temperatura em função do tempo de reação da amostra	

	G3.....	124
Figura 4.66 -	Micrografia por MEV da amostra G3.....	124
Figura 4.67 -	(a) Micrografia por MEV da amostra G3 e (b-e) seu correspondente mapeamento elementar de: B, N, O e Al, respectivamente.....	125
Figura 4.68 -	Micrografia por MET (STEM) em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra G3.....	126
Figura 4.69 -	(a) Micrografia por MET de alta resolução (HRTEM) (escala: 2 nm) e padrão de difração de área selecionada (SAD) da amostra G3.....	126
Figura 4.70 -	Difratogramas de raios X de uma mistura de $B_2O_3/C_3H_6N_6$ antes e após reação a 2,4 kW durante diferentes tempos de reação e fluxo de N_2	130
Figura 4.71 -	Temperatura em função do tempo de reação da mistura via seca $B_2O_3/C_3H_6N_6$ sintetizada a 2,4 kW/90min em N_2 (0,2 l/min) (amostra H1).....	131
Figura 4.72 -	Micrografia por MEV da amostra H1 (h-BN).....	132
Figura 4.73 -	Espectro de fotoluminescência em diferentes temperaturas (10-300 K) da amostra de h-BN comercial.	135
Figura 4.74 -	Espectro de fotoluminescência em diferentes temperaturas (10-300 K) da amostra D1.....	136
Figura 4.75 -	Espectro de fotoluminescência em diferentes temperaturas (10-300 K) da amostra F1L.....	137
Figura 4.76 -	Espectro de fotoluminescência em diferentes temperaturas (10-300 K) da amostra G1L.....	138
Figura 4.77 -	Espectro de fotoluminescência em diferentes temperaturas (10-300 K) da amostra G3.....	139
Figura 4.78 -	Espectro de fotoluminescência em diferentes temperaturas (10-300 K) da amostra H1.....	140

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CDD	Dispositivo de carga acoplada
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia
h-BN	Nitreto de boro hexagonal
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
kW	<i>Kilowatt</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SAD	Difração de elétrons de área selecionada
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>

1 INTRODUÇÃO

A maior motivação para o desenvolvimento de novas rotas de síntese é a necessidade contínua de métodos rápidos e eficientes em termos energéticos, que permitam a obtenção de materiais com características e propriedades importantes a nível tecnológico. O uso da energia de micro-ondas na síntese de materiais cerâmicos tem gerado grande interesse na pesquisa científica e sua aplicação industrial, devido à rapidez, simplicidade e eficiência energética. Os nitretos refratários são materiais, formados por nitrogênio e outros elementos de menor ou aproximadamente igual eletronegatividade, com um alto ponto de fusão ($>1800^{\circ}\text{C}$) e uma boa resistência química. A este grupo pertence o nitreto de boro hexagonal (h-BN), uma cerâmica com uma estrutura similar à do grafite (motivo pelo qual também é conhecido como o “grafite branco”), que apresenta uma combinação única de propriedades interessantes (elevado ponto de fusão, alta lubrificidade, alta condutividade térmica, alta resistividade elétrica, alta resistência ao choque térmico e à corrosão, inércia química e boas propriedades mecânicas) que faz dele um material de grande importância em nível industrial na fabricação de cosméticos, isolantes, lubrificantes sólidos, objetos transparentes às micro-ondas, cadinhos e refratários.

Recentemente, foi encontrado que esse nitreto pode ser potencialmente útil em outras interessantes aplicações, tais como: revestimentos protetores, capturadores de nêutrons, armazenamento de hidrogênio, suporte de catalisadores para reações em alta temperatura, carga em compósitos de alta condutividade térmica, adsorção de poluentes orgânicos no tratamento de água, purificação de gases, nanovetores em medicina (liberação de medicamentos para o tratamento do câncer), emissores de luz de ultravioleta profundo em optoeletrônica, portas dielétricas (camadas isolantes e dielétricas em transistores de efeito de campo), substratos e eletrodos em células solares sensibilizadas com corantes.

Diferentes métodos de síntese têm sido desenvolvidos para obter o h-BN, mas industrialmente são utilizadas a redução carbotérmica e simultânea nitretação de óxido de boro e as reações de ácido bórico com uréia ou com melamina, usando o aquecimento em forno convencional. No entanto, esses métodos requerem prolongados tempos de reação e/ou altas temperaturas, o que, em alguns casos, dificulta a obtenção de partículas com tamanho nanométrico. O crescente interesse da comunidade científica na obtenção de materiais nanométricos é devido ao fato de suas propriedades físico-químicas serem muito diferentes daquelas apresentadas pelo mesmo material em escalas dimensionais maiores, abrindo a oportunidade a propriedades e aplicações diferenciadas.

Diante dos desafios apresentados, a proposta desta tese visou a implementação de uma metodologia de síntese com o uso da energia de micro-ondas como fonte alternativa de aquecimento nos três métodos industriais de síntese do h-BN. Essa metodologia é inédita na literatura, considerando a obtenção da fase pura e cristalina do h-BN.

Nesse contexto, o objetivo desta pesquisa foi o estudo da obtenção de nitreto de boro hexagonal por rotas de síntese assistidas por micro-ondas. Para tanto foram estudados os métodos por: redução carbotérmica de B_2O_3 com diferentes fontes de carbono (negro de fumo, carvão ativado e grafite), a reação de CH_4N_2O com ácido bórico, e a reação de $C_3H_6N_6$ com H_3BO_3 e B_2O_3 , mas com o uso da energia de micro-ondas como fonte alternativa de aquecimento.

Desta forma, foi investigada a influência dos parâmetros de síntese, tais como o tipo de reagentes, o método de preparação do precursor (a estequiometria, tipo de mistura (úmida e a seco) e tratamentos térmicos de pré-calcinação), a potência de micro-ondas, o tempo, temperatura e atmosfera de reação. Em alguns casos foi avaliado o uso de aditivos e de processos de purificação das amostras obtidas mediante a síntese assistida por micro-ondas.

Além disso, foi utilizada a caracterização por espectroscopia de fotoluminescência para avaliar as propriedades ópticas do h-BN nanométrico sintetizado por micro-ondas, no intuito de obter uma aplicação diferenciada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nitreto de boro hexagonal (h-BN)

O h-BN é um material cerâmico constituído pelos elementos boro (B) e nitrogênio (N), os quais estão ligados alternadamente [1]. Ele é considerado um nitreto refratário covalente devido ao carácter altamente covalente da ligação eletrônica, além de seu elevado ponto de fusão e alta estabilidade química [2]. As propriedades dos materiais dependem dos elementos que o constituem e do seu arranjo atômico. Sendo assim, será feita inicialmente uma abordagem neste sentido sobre a estrutura do h-BN e suas propriedades, além de suas diversas aplicações atuais e potenciais.

2.1.1 Estrutura

O h-BN apresenta uma estrutura cristalina similar à forma grafítica do carbono, portanto, ele também é conhecido como “grafite branco”. Esta estrutura (Figura 1) resulta do empilhamento paralelo de camadas de anéis de $(\text{BN})_3$, nos quais cada átomo de B está ligado a três átomos de N (e vice-versa), formando uma série contínua de hexágonos, que resulta em um arranjo bidimensional “infinito”. A distribuição das três ligações de cada átomo no plano deriva da hibridação sp^2 dos respectivos átomos e cada ligação apresenta um carácter altamente covalente, mas parcialmente iônico. As camadas do nitreto estão ligadas fracamente entre si através de forças de Van der Waals, o qual permite um fácil escorregamento entre elas. Isso também explica a anisotropia do material [1-5]. O h-BN apresenta o grupo espacial $f43m$ com os parâmetros de rede $a_0=0,2504$ nm e $c_0=0,3615$ nm, um peso molecular de 24,82 g/mol e uma densidade de $2,25$ g/cm³ [2].

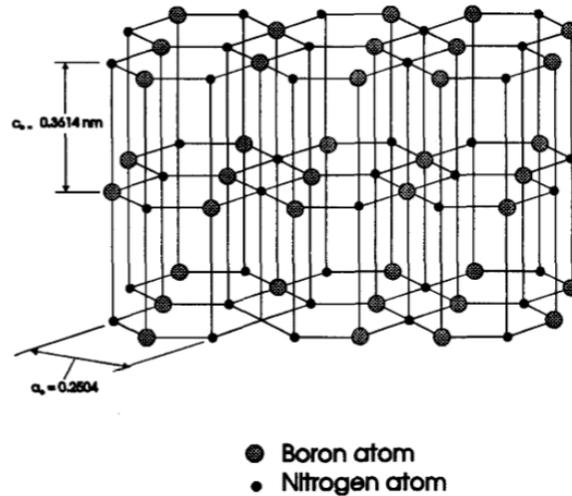


Figura 2.1 - Representação esquemática da estrutura cristalina do h-BN [2].

2.1.2 Propriedades

O h-BN é um material importante na indústria devido à combinação única de muitas propriedades interessantes [6], as quais estão regidas pela sua estrutura atômica e a natureza das suas ligações [4]. Exibe uma alta lubrificidade devido à fraca interação entre suas camadas, facilitando o escorregamento entre elas [4]. As fortes ligações covalentes sp^2 no interior das camadas fazem que apresente uma alta condutividade térmica (400 W/(m.K) [1]) e boa resistência à flexão (60-115 MPa [7]) [8]. Exibe uma alta resistividade elétrica (10^{14} - 10^{15} Ω .cm [2]) devido ao seu extenso gap de energia (5,5-6 eV) [1]. O seu elevado ponto de fusão (3000 °C) e o alto grau de estabilidade química fazem do h-BN um material refratário [2].

Além disso, o h-BN apresenta uma boa resistência à oxidação (840 °C [1]), um módulo de elasticidade na faixa de 0,81-1,3 TPa [1], um baixo coeficiente de expansão térmica ($0,45$ - $7,20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ [2]) e uma alta resistência ao choque térmico e à corrosão contra ácidos e metais fundidos, além de alta resistência dielétrica (baixa constante dielétrica: 4-5) [5,7] e

fotoluminescência UV [9]. Os dados termodinâmicos desse material foram resumidos como segue: $C_p(298\text{ K})=4,17\text{ cal}/(\text{mol.K})$; $H^\circ_{298}-H^\circ=628\text{ cal/mol}$; $S^\circ_{298}=3,53\text{ Cal}/(\text{mol.K})$ e $\Delta H^\circ(298\text{ K})=-60,38\text{ kcal/mol}$ [3].

2.1.3 Aplicações

A combinação das propriedades mencionadas anteriormente faz que o h-BN seja um material amplamente usado na indústria para a fabricação de: cosméticos, isolantes, lubrificantes sólidos, objetos transparentes às micro-ondas, cacinhos e refratários [1,6]. Recentemente, foi encontrado que esse nitreto pode ser potencialmente útil em outras interessantes aplicações, tais como: lubrificantes antioxidantes, revestimentos protetores, isolantes elétricos em condutores térmicos, capturadores de nêutrons, revestimentos para moldes, armazenamento de hidrogênio, suporte de catalisadores para reações em alta temperatura, carga em compósitos de alta condutividade térmica, adsorção de poluentes orgânicos no tratamento de água, purificação de gases, nanoveículos em medicina (liberação de medicamentos para o tratamento do câncer), emissores de luz de ultravioleta profundo em optoeletrônica, portas dielétricas (camadas isolantes e dielétricas em transistores de efeito de campo), substratos e eletrodos em células solares sensibilizadas com corantes [1,6,10-12].

2.2 Métodos de síntese

O h-BN é um material sintético obtido a partir de outras matérias-primas naturais e/ou refinadas [9]. Sua obtenção é geralmente cara e exigente, devido a sua elevada refratariedade e inércia química [2,3]. A primeira síntese de h-BN foi feita em 1842, usando a reação entre o ácido bórico (H_3BO_3) e o cianeto de potássio (KCN) [13]. Não foi possível estabilizar o material na forma de pó até o início de 1960, quando os avanços em tecnologia fizeram do h-BN um material economicamente acessível [9,14].

A partir desse momento, diferentes rotas de obtenção de pós de h-BN foram desenvolvidas. Alguns reagentes e condições representativas desses métodos de síntese incluem [3,5-7,14-17]:

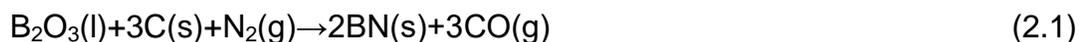
- a) Boro e N_2 ($T > 1200$ °C). Este método é limitado devido ao alto custo do boro puro e à nitretação heterogênea, mesmo em alta temperatura.
- b) Borohidretos de metal e cloreto de amônio (NH_4Cl) ($T > 900$ °C, N_2) ou com Si, Al ou outras ligas. Este método, no entanto, requer a preparação de materiais de partida e um processo tedioso de lavagem após a sua síntese, para remover as impurezas geradas durante a reação.
- c) Óxido de boro (B_2O_3), boretos de metal (ex.: CaB_6) e N_2 ($T > 1500$ °C, N_2 ou NH_3). O CaB_6 torna o processo de produção longo e complexo, uma vez que, para obter h-BN de alta pureza são necessários nesse caso, etapas de lavagem e secagem do produto resultante para remover as fases secundárias não desejadas (que contêm Ca) produzidas durante a reação. Além disso, o processo requer de alta temperatura de síntese.
- d) Ácido bórico e fosfato de cálcio ($Ca_3(PO_4)_2$) ($T > 900$ °C, NH_3). O $Ca_3(PO_4)_2$ acelera o processo de reação, mas torna-o longo e complexo, uma vez que, para obter h-BN de alta pureza são necessárias etapas de lavagem e secagem do produto resultante para remover as fases não desejadas (que contêm Ca e P) produzidas durante a reação de síntese. O grau de pureza é limitado.
- e) Óxido de boro (B_2O_3) ou bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) ($T > 900$ °C, NH_3 ou N_2). Neste caso, também são necessárias etapas de lavagem e secagem para remover o Na originado a partir do $Na_2B_4O_7$.
- f) Boranos ou borazano (BNH_6) ($T > 1300$ °C, Ar). O processo de preparação desse precursor é complexo e as matérias-primas são muito sensíveis ao oxigênio e à umidade.

- g) Redução carbotérmica de H_3BO_3 ou B_2O_3 em presença de uma fonte de C ($T > 1500\text{ }^\circ\text{C}$, N_2). A síntese requer de alta temperatura e do uso de aditivos.
- h) Ácido bórico (H_3BO_3) ou óxido de boro (B_2O_3) com uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), biureto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$), guanidina (CH_5N_3), cianamida (CH_2N_2), dicianamida ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$), tioureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) ou melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) ($T > 900\text{ }^\circ\text{C}$, NH_3 ou N_2). Pode resultar em estruturas de h-BN com ordenamento parcial entre suas camadas.

Entre os principais métodos para a produção de h-BN em escala industrial se encontram a redução carbotérmica e simultânea nitretação de óxido de boro (g) e a reação de ácido bórico com uréia ou melamina (h) [17]. Nesse contexto, esses métodos foram o foco desta tese e da revisão bibliográfica, a fim de avaliar o uso das micro-ondas na sua aplicabilidade industrial.

2.2.1 Redução carbotérmica e simultânea nitretação de óxido de boro

A redução carbotérmica é uma das rotas de síntese mais conhecidas na obtenção de cerâmicos não óxidos. A formação de h-BN a partir de óxido de boro, carbono e nitrogênio está baseada na seguinte reação [16]:



Aydoğdu *et al.* [16] sintetizaram h-BN utilizando o carvão ativado como fonte de carbono. O óxido de boro foi preparado a partir da calcinação do ácido bórico ($900\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$). O óxido obtido foi misturado com o carvão ativado em um almofariz, e a mistura foi posteriormente prensada a $58,9\text{ MPa}$ para formar um "pellet". O "pellet" foi colocado dentro de um cadinho de grafite, revestido com h-BN, e submetido ao aquecimento em atmosfera de nitrogênio ($0,02\text{ l/min}$) em um forno convencional (forno resistivo). Foram feitos testes em diferentes temperaturas e tempos de reação. A temperatura foi medida usando um termopar de Pt-Pt13%Rh com um tubo de proteção de alumina (Al_2O_3), o qual foi colocado em contato com o cadinho de grafite.

Os autores observaram que para compensar as perdas por evaporação de B_2O_3 durante a reação foi necessário preparar os pellets com um excesso do óxido (50%). Com isso, observaram incrementos na temperatura e no tempo de reação que favoreceram a formação do h-BN. Os produtos com formação parcial do h-BN apresentaram fases secundárias tais como H_3BO_3 , B_2O_3 , C (sem reagir e cinza) e/ou B_4C . Para a obtenção de h-BN de alta pureza, relatam os autores, que foi necessário utilizar um processo de purificação do produto após a síntese que consistiu de três etapas: primeiro, uma lavagem com ácido clorídrico (HCl) para remover as fases B_2O_3 e C, logo uma calcinação em $800\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ em ar para oxidar o B_4C e o C sem reagir, e finalmente, outra lavagem com HCl para remover o B_2O_3 e a cinza geradas na etapa anterior. Nesse estudo, h-BN de alta pureza foi obtido após tratamento térmico de $1500\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ em nitrogênio e seguido de purificação com uma solução 1/1 HCl/ H_2O [16]. Apesar de relatar a obtenção da fase pura do h-BN, não foi apresentada uma micrografia do produto final obtido nessa condição, além disso, esses autores não especificaram o tamanho de partícula da amostra, mas sim o valor da área superficial ($14,13\text{ m}^2/\text{g}$). Para efeito comparativo, é possível fazer uma estimativa do valor do tamanho médio de partícula a partir da área superficial BET obtida por esses autores, usando a equação (2.2):

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t \cdot S_{BET}} \quad (2.2)$$

Onde D_{BET} é o diâmetro esférico equivalente (μm), D_t é a densidade do h-BN (g/cm^3) e S_{BET} é a área específica superficial (m^2/g). O valor calculado do tamanho médio de partícula foi de $0,19\text{ }\mu\text{m}$ (190 nm). Após tratamentos a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ durante tempos de reação superiores a 2 h concluem os autores, o aumento da quantidade de h-BN formado foi favorecido. O tempo total de preparação de h-BN, considerando a melhor condição, foi superior a 2,5 h devido ao uso da lavagem ácida.

Esses autores [16] propõem que a formação de h-BN (s), a partir de uma mistura B_2O_3/C tratada termicamente em atmosfera de nitrogênio, pode acontecer por duas vias:

- (i) Evaporação de $B_2O_3(l)$ e reação de $B_2O_3(g)$ com $C(s)$ e $N_2(g)$ para formar h-BN(s) nas partículas de carbono.
- (ii) Formação de B_4C com reação de $B_2O_3(g)$ e $C(s)$ em regiões onde a pressão de $N_2(g)$ é muito baixa para a formação de h-BN, seguido da formação de h-BN a partir da reação de $B_2O_3(g)$ com B_4C em presença de $N_2(g)$.

O aumento da demanda de h-BN e exigência de altas temperaturas no seu processo de produção levaram à necessidade de procurar alternativas para aumentar a taxa de reação de formação desse material [17]. Com esse propósito foi considerado o uso de diferentes aditivos na síntese do h-BN por redução carbotérmica. Çamurlu *et al.* [17] sintetizaram h-BN por redução carbotérmica usando como reagentes o ácido bórico (H_3BO_3), o carvão ativado (C), nitrogênio (N_2) e o carbonato de cálcio ($CaCO_3$). O ácido bórico foi calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ para obter o óxido de boro (B_2O_3). A mistura foi feita de acordo com a estequiometria da equação 2.1, usando 100% de excesso de óxido de boro para compensar suas perdas por evaporação durante a reação. A mistura dos reagentes relatam os autores ter sido feita em um almofariz utilizando acetona (C_3H_6O), e posteriormente colocada dentro de um cadinho de grafite, revestido com h-BN, e submetida ao aquecimento em atmosfera de nitrogênio em um forno convencional a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ em tempos de 0,5-2 h. Devido à presença de fases secundárias (ex.: CaB_2O_4) nas amostras sintetizadas foram necessários lavagens com ácido clorídrico (HCl). De acordo com os autores, o melhor resultado obtido foi h-BN submicrométrico ($\sim 0,7\text{ }\mu\text{m}$) sintetizado a $1500\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ com 10% de $CaCO_3$, que quando comparado com o nitreto de boro sintetizado sem aditivo apresentou maior quantidade de h-BN formado (+50 %) e com maior tamanho de partícula. O formato das partículas foi do tipo placa com espessura bem fina. A função do $CaCO_3$ foi aumentar a porosidade do "pellet", facilitando assim a penetração do N_2 na mistura. O tempo total de preparação do h-BN foi superior a 19 h, considerando o tempo de purificação da amostra que foi de 15 h.

Em outra pesquisa, os mesmos autores [18] estudaram o efeito da adição de óxido de magnésio (MgO), óxido de cálcio (CaO) e óxido de bário (BaO) na síntese por redução carbotérmica de h-BN. Os reagentes usados foram o ácido bórico (H_3BO_3), carvão ativado (C), nitrogênio (N_2) e os óxidos anteriormente citados. O ácido bórico foi calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ para obter o óxido de boro. As misturas de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-C}$ sem e com cada aditivo (10% em peso) foram preparadas em um almofariz com acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), e posteriormente tratadas termicamente em um forno convencional a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ em tempos de reação de 0,5-2 h em atmosfera de nitrogênio. Devido à presença de fases secundárias foi necessária também uma lavagem ácida. As amostras preparadas com cada aditivo apresentaram maior quantidade de h-BN formado (+50%) do que as amostras preparadas sem aditivos. Os tamanhos de partícula das amostras preparadas sem aditivo, com MgO, com CaO e com BaO foram: 149, 297, 367 e 429 nm, respectivamente. Em todos os casos o formato das partículas foi tipo placa. A adição desses óxidos facilitou a penetração do N_2 na mistura, aumentando a taxa de formação de h-BN. O tempo total de preparação de h-BN foi superior a 19 h (incluindo o tempo de purificação das amostras).

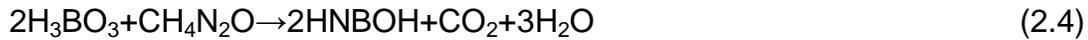
O efeito do carbonato de potássio (K_2CO_3) também foi avaliado pelos mesmos autores acima apresentados, na síntese de h-BN usando como reagentes B_2O_3 , C e N_2 [19]. As misturas de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-C}$ sem e com o aditivo foram preparadas mediante a moagem de 30 min e depois tratadas termicamente a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ em tempos de 0,7-2,7 h em atmosfera de nitrogênio em um forno convencional. Devido à presença de fases secundárias foi necessária também uma lavagem ácida. A adição de K_2CO_3 aumentou a quantidade de h-BN formado em até 40% e o tamanho de partícula passou de 150 para 292 nm quando comparado com o h-BN preparado sem o carbonato, em tempos de reação de 2,7 para 1,3 h, respectivamente. As partículas de h-BN apresentam uma morfologia irregular (placas irregulares). O tempo total de preparação de h-BN foi superior a 1,8 h (pois o tempo do processo de purificação não foi especificado).

Em uma pesquisa mais recente, Çamurlu *et al.* [20] realizaram um estudo catalítico comparativo da formação carbotérmica de h-BN com os carbonatos de Li, Na, K e Ca. Na síntese utilizaram reagentes: o óxido de boro (B_2O_3), o carbono (C) e os carbonatos catalisadores (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 ou $CaCO_3$). As misturas foram preparadas usando 100% de excesso de B_2O_3 e diferentes quantidades dos catalisadores. Cada mistura foi submetida a uma moagem de 30 min e logo colocada em um cadinho de grafite revestido com h-BN para ser aquecida em um forno convencional a 1400 °C em atmosfera de nitrogênio durante diferentes tempos de reação (40, 80, 120 e 160 min). Para a purificação das amostras foi utilizada uma lavagem ácida com HCl. De maneira geral, a quantidade, o tamanho de partícula (placas) e a cristalinidade do h-BN obtido aumentaram com a adição dos catalisadores. Os catalisadores mais efetivos foram Li_2CO_3 e Na_2CO_3 , seguidos de K_2CO_3 e $CaCO_3$. A maior quantidade em gramas de h-BN formado foi obtida usando 40% de Li_2CO_3 com um tratamento térmico de 1400 °C/80min. O tamanho médio das partículas aumentou de 150 nm para 333 nm quando comparado com a amostra preparada sem catalisador. O tempo total de preparação de h-BN foi superior a 17 h (incluindo a etapa de purificação).

De maneira geral, o uso de diferentes aditivos ($CaCO_3$, MgO, CaO, BaO, K_2CO_3 , Li_2CO_3 e Na_2CO_3) na síntese por redução carbotérmica e nitretação simultânea de óxido de boro (B_2O_3), com aquecimento convencional, favoreceu a formação de h-BN, mas aumentou em todos os casos o tamanho médio das partículas do produto formado, o qual é uma desvantagem na obtenção de nanopartículas. O crescente interesse da comunidade científica na obtenção de materiais nanométricos é devido ao fato de suas propriedades físico-químicas serem muito diferentes daquelas apresentadas pelo mesmo material em escalas maiores, abrindo a oportunidade a propriedades e aplicações diferenciadas. Além do prolongado tempo de preparação do produto final, a alta temperatura necessária para a formação do h-BN é outro fator limitante do processo.

2.2.2 Reação de ácido bórico/óxido de boro com uréia (CH₄N₂O)

A formação de h-BN a partir das reações de óxido de boro ou ácido bórico com uréia pode ser descrita pelas seguintes equações [21]:



O monômero com fórmula HNBOH é o precursor para o h-BN. Para a obtenção do nitreto de boro com alta pureza, a seguinte equação pode ser aplicada [21]:



Essa equação expressa uma etapa secundária na qual a formação de h-BN teoricamente puro é completada, portanto, as equações (2.3) e (2.4) podem ser descritas como segue:



Gomathi *et al.* [22] prepararam h-BN usando uma mistura de ácido bórico e uréia na proporção molar de 1:6. A mistura foi colocada em um cadinho de alumina e foi tratada termicamente em um forno convencional a 1000 °C de 3 a 12 h em atmosfera de N₂. O resultado foi a obtenção de nanoestruturas de h-BN com diferentes formatos segundo o tempo de reação: nanopartículas (3 h) e nanotubos (12 h).

Nag *et al.* [23] sintetizaram h-BN utilizando os mesmos reagentes que os outros autores utilizaram, com diferentes proporções molares (1:6, 1:12, 1:48 e 1:72). Cada mistura foi dissolvida em 40 ml de água e aquecida a uma temperatura de 65 °C, até evaporar completamente o líquido. Posteriormente, a mistura foi tratada termicamente a 900°C/5h em um forno convencional sob atmosfera de N₂. A formação de h-BN nesse procedimento foi explicada pelas seguintes equações:





De acordo com os autores, o incremento da quantidade de uréia na mistura inicial favoreceu o aumento da área superficial das partículas e a diminuição do número de camadas na estrutura do h-BN [23]. Usando esse mesmo método com uma relação molar 1:12 de ácido bórico:uréia, Singla *et al.* [24] sintetizaram partículas de h-BN com formato de folhas com uma espessura de 0,8-0,9 nm. O produto obtido foi lavado com água deionizada, mas ainda apresentou uma pequena quantidade de óxido de boro residual.

Em uma pesquisa mais recente, Matović *et al.* [25] sintetizaram h-BN usando o ácido bórico e a uréia em uma proporção molar de 1:5, respectivamente. Os reagentes foram dissolvidos em água destilada e a mistura foi aquecida em 70 °C/2h em agitação magnética. O produto foi submetido a tratamentos térmicos de 750 °C/16h em atmosfera de N₂ e 650 °C/2h em ar. Depois do resfriamento, a amostra foi centrifugada três vezes com água destilada e duas vezes com etanol (C₂H₆O), e logo seca em ar a 70 °C. Finalmente, o produto foi tratado a 1500 °C/1 h em atmosfera de N₂. De acordo com os autores, o resultado foram placas de h-BN com diâmetro médio de 100-150 nm e espessura de 20-30 nm.

De acordo com Hubáček *et al.* [21], a formação de h-BN pode ser representada esquematicamente de acordo como apresentada na Fig. 2.2. Esse processo, de acordo com os autores, acontece em três etapas: (A) formação do precursor linear HNBOH, (B) estabilização do precursor por trimerização na forma de núcleo hexagonal, e (C) crescimento em 2D da estrutura pela reação do trímero com monômeros lineais adicionais, portanto, o hexágono primário (I) é cercado por seis hexágonos secundários (II).

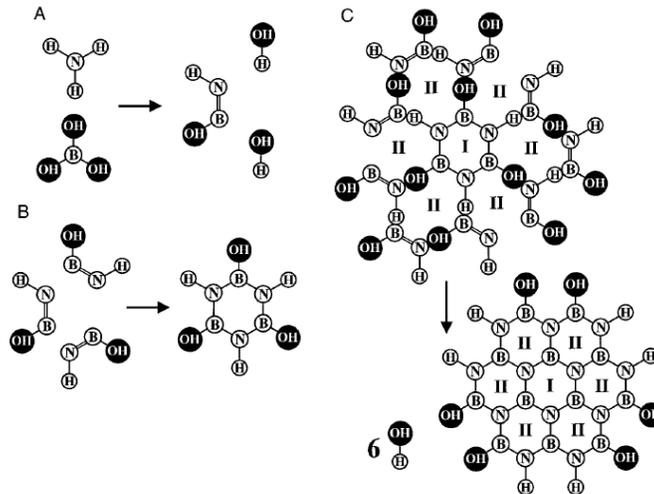


Figura 2.2 - Representação do processo de formação de h-BN [21].

De maneira geral, a reação do ácido bórico com uréia permite a obtenção de produtos de h-BN em escala nanométrica, mas com tempos de síntese prolongados (>5 h ($T_{\text{máx}}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$) [24] e >19 h ($T_{\text{máx}}=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) [25]). O aumento da temperatura de reação desempenha um papel importante no ordenamento da estrutura do h-BN, permitindo a redução de defeitos [25].

2.2.3 Reação de ácido bórico/óxido de boro com melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)

Ma *et al.* [26] usaram o ácido bórico e a melamina como reagentes para a obtenção de h-BN. Para a produção do material, foi escolhido como precursor um composto B-N-O-H formado a partir do diborato de melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 \cdot 2\text{H}_3\text{BO}_3$). Esse diborato foi preparado a partir do resfriamento de uma solução aquosa quente de ácido:melamina (2:1), a qual foi tratada termicamente a $500\text{ }^{\circ}\text{C}/3\text{ h}$ em ar e posteriormente, a $800\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ em atmosfera de N_2 . A formação do precursor intermediário B-N-O-H, com fórmula $\text{B}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{H}$, foi descrita pelos autores de acordo com a seguinte equação:



Esse precursor foi colocado em um cadinho de grafite e foi tratado termicamente a 1700 °C/2h em atmosfera de N₂ (1 l/min). Nessa temperatura, a decomposição do precursor gerou algumas espécies como o óxido de boro e clusters amorfos de B-N-O. Durante o processo, essas espécies foram levadas pelo fluxo de N₂ para regiões de menor temperatura, onde os clusters condensaram sobre as paredes do suscepter. Simultaneamente acontece a reação em fase vapor do óxido de boro e outras espécies presentes na atmosfera [26]:

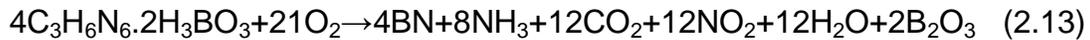


O BN obtido, de acordo com os autores, precipita ou difunde através dos clusters amorfos, formando nanotubos. Nesse modelo de reação, os clusters amorfos desempenham o papel ativo de um catalisador de metal. Esses autores consideraram esse método como deposição química em fase vapor.

Gao *et al.* [27] também usaram esse método para obter o h-BN. Eles misturaram mecanicamente o óxido de boro com a melamina, e fizeram tratamentos em temperaturas de até 1350 °C durante 1 h em atmosfera de N₂ (0,025 l/min). O resultado foram folhas de h-BN com diâmetro de 0,8-1 µm e espessura de 25-50 nm.

Zhong *et al.* [28] sintetizaram h-BN usando como reagentes o ácido bórico e a melamina em uma proporção molar de 2:1. Esses reagentes foram dissolvidos em água destilada e a mistura foi aquecida a 95 °C em contínua agitação. A solução foi resfriada até temperatura para formar um precipitado. O produto foi lavado com água destilada e seco em um forno. O precursor preparado foi colocado em um cadinho de alumina, o qual foi aquecido em temperaturas de 800-1000° C durante 6 h em ar. Depois do resfriamento, outro tratamento térmico de 950 ° C/6 h foi aplicado. O produto obtido foi submetido a um processo de lavagem com água destilada e uma solução de ácido clorídrico (HCl) para remover o óxido de boro vítreo. O resultado foram partículas de h-BN com formato "rod"

com um diâmetro médio de 15 μm . Os autores propõem que a formação de h-BN conforme descrito a seguir:

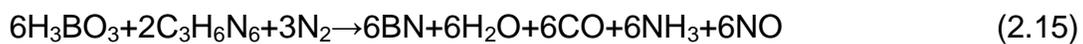


Li *et al.* [29] sintetizaram whiskers porosos de h-BN usando o ácido bórico e a melamina na mesma proporção molar. A mistura foi aquecida a 85 °C/12h em 250 ml de água destilada e resfriada até temperatura ambiente para formar um precipitado. O precipitado obtido foi lavado com água destilada e secado em 90 °C/12 h para obter o diborato de melamina. O precursor foi submetido a tratamentos térmicos consecutivos de 300 °C/1h, 1000 °C/2h e 1460 °C/4h em fluxo de N₂ (0,5 l/min). O produto final foi tratado a 550 °C em ar para remover o carbono residual. Os whiskers apresentaram um diâmetro médio de 0,5-3 μm e um comprimento de 50-100 μm . Esses autores propõem que a formação de h-BN pode ser descrito como segue:



Ansaloni *et al.* [30] sintetizaram o h-BN usando os mesmos reagentes. O ácido bórico foi dissolvido em 400 ml de água destilada a 100 °C. Depois da dissolução, a melamina foi adicionada e a mistura foi agitada continuamente. O material foi deixado em repouso durante 48 h, e posteriormente foi filtrado e secado a 37 °C. O precursor foi tratado termicamente em 500 °C/3h em ar, 800 °C/1h em N₂ e finalmente em 1600 °C/2h em N₂. Os resultados foram partículas primárias de h-BN com um diâmetro médio de 0,5 μm e um comprimento de 5 μm .

Hou *et al.* [31,32] definiram a reação de ácido bórico com melamina como um método de precursor polimérico. Esses autores sintetizaram fibras de h-BN usando uma proporção molar ácido/melamina de 3:1, de acordo com a seguinte equação:



No procedimento, um béquer com 400 ml de água destilada foi aquecido até 60 °C, momento no qual, foi adicionado o ácido bórico. Quando a temperatura atingiu 90 °C, a melamina foi adicionada e a mistura foi submetida à agitação magnética até obter uma solução uniforme. A mistura foi resfriada até temperatura ambiente e deixada em repouso durante 12 h. O produto foi filtrado e o precursor obtido foi tratado termicamente em 1600 °C/3h em atmosfera de N₂ (2 l/min). O resultado foram fibras de h-BN com um comprimento de 200-500 μm e diâmetro médio de 1-2 μm [31] e 0,4-1,5 μm [32].

Em uma pesquisa mais recente, Singla *et al.* [24] sintetizaram nanopartículas de h-BN usando uma mistura 1:1 molar de ácido bórico e melamina. Os reagentes foram macerados a seco e posteriormente tratados termicamente a 200 °C/1h e 300 °C/2h em atmosfera de N₂. O precursor obtido foi macerado e tratado termicamente a 1400 °C/2h em N₂, para transformá-lo em h-BN com a volatilização de H, O e C. O produto obtido foi lavado com água deionizada, mas ainda apresentou uma pequena quantidade de óxido de boro residual. O resultado foram partículas semiesféricas de h-BN com um diâmetro médio de 20-35 nm.

De maneira geral, a reação de ácido bórico/óxido de boro com melamina permite a obtenção de h-BN, em diferentes escalas (micrométrica, sub-micrométrica ou nanométrica), dependendo do protocolo usado na preparação da amostra. Um dos desafios desse método de síntese pode ser a obtenção de nanoestruturas de h-BN sem a presença de fases secundárias (ex: B₂O₃) e em tempos de reação menores do que os mencionados anteriormente.

2.2.4 Síntese assistida por micro-ondas

O uso da radiação eletromagnética correspondente às micro-ondas como fonte alternativa de energia na síntese de materiais (síntese assistida por micro-

ondas) tem um crescente interesse em virtude de sua eficiência e natureza ecológica [33]. Nos últimos anos, esse método tem sido considerado como um novo tipo de tecnologia de síntese devido a sua operação simples, aquecimento rápido, alta pureza, alto rendimento, melhor confiabilidade e reprodutibilidade [34]. A radiação de micro-ondas oferece vantagens quando comparada com os métodos de aquecimento convencionais, incluindo o uso de menos energia, oferecendo uma taxa de aquecimento mais alta e a capacidade de iniciar e parar o processo mais rapidamente [35]. Outra vantagem das micro-ondas é a sua fácil adaptação aos processos de aquecimento convencionais para o uso industrial [36]. O uso de micro-ondas é uma técnica viável na síntese de nanoestruturas cerâmicas [34-36].

A seguir serão abordados alguns conceitos básicos da radiação eletromagnética correspondente às micro-ondas e de sua interação com a matéria. No sentido clássico, a radiação eletromagnética é considerada um tipo de onda que consiste nos componentes de um campo elétrico e de um campo magnético, os quais são perpendiculares entre si, e a sua vez, perpendiculares à direção de propagação. Ela é caracterizada por intervalos de comprimentos de onda (λ) e por atravessar o vácuo à velocidade da luz ($c=3 \times 10^8$ m/s). O comprimento de onda da radiação eletromagnética está relacionado com a frequência (ν (Hz)) de acordo com a seguinte equação [37]:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (2.16)$$

O comprimento de onda das micro-ondas está compreendido na faixa de 1 mm para 1 m (na faixa de frequências de 0,3 a 300 GHz). Uma parte grande de seu espectro é usada para fins de comunicação e apenas faixas estreitas de frequência centradas em 915 MHz e 2,45 GHz são amplamente usadas para fins de processamento de materiais. A interação de um campo elétrico com um material pode provocar diferentes respostas, e as micro-ondas podem ser refletidas, absorvidas e/ou transmitidas pelo material. As micro-ondas são refletidas grandemente pelos materiais metálicos, portanto, o aquecimento não é

efetivo. Nos materiais isolantes, os elétrons não fluem livremente, mas as orientações eletrônicas ou distorções dos dipolos induzidos ou permanentes podem dar origem ao aquecimento [38].

O mecanismo pelo qual a matéria absorve a energia de micro-ondas é chamado aquecimento dielétrico. Neste contexto, uma propriedade importante é a mobilidade dos dipolos e a habilidade para orientá-los na direção do campo elétrico. A orientação dos dipolos muda com a magnitude e a direção do campo elétrico [39]. A absorção das ondas de micro-ondas em um material dielétrico está relacionada com a sua permissividade complexa (ϵ^*) que é composta pela constante dielétrica (ϵ') e pelo fator de perda dielétrica (ϵ''), sendo ambos, função da frequência da radiação (ω) [38,40]:

$$\epsilon^*_{(\omega)} = \epsilon'_{(\omega)} - i\epsilon''_{(\omega)} = \epsilon_0(\epsilon_r'_{(\omega)} - i\epsilon_r''_{(\omega)}) \quad (2.17)$$

Onde $i = (-1)^{1/2}$, ϵ_0 é a permissividade no vácuo ($8,86 \times 10^{-12}$ F/m), ϵ_r' é a constante dielétrica relativa (ϵ'/ϵ_0) e ϵ_r'' é o fator de perda dielétrica relativa (ϵ''/ϵ_0). A constante dielétrica é uma medida da quantidade de energia armazenada no material na forma de campo elétrico, enquanto que o fator de perda é uma medida da energia dissipada na forma de calor dentro do material. Quando as micro-ondas penetram através de um material dielétrico, o campo elétrico interno, gerado dentro do volume afetado, induz ao movimento translacional das cargas livres e ligadas, como íons ou elétrons, e rotação de cargas complexas, como os dipolos. A resistência a esses movimentos induzidos, devido à inércia elástica e forças de atrito, causa perdas e atenua o campo elétrico. Como consequência dessas perdas, ocorre o aquecimento do material. Assim, de forma geral, tem-se que a radiação de micro-ondas pode interagir com os materiais através de processos de polarização ou condução [40].

A propagação das micro-ondas no ar ou nos materiais depende das propriedades dielétricas e magnéticas do meio. Portanto, as propriedades eletromagnéticas de um meio são caracterizadas por a permissividade complexa

ϵ^* e a permeabilidade complexa μ^* (Eq. 2.18). Nos materiais magnéticos, os dipolos podem se acoplar com a componente magnética do campo eletromagnético e fornecer um mecanismo de aquecimento adicional. Similarmente às propriedades dielétricas dos materiais, devem ser consideradas a permeabilidade magnética (μ') e a perda magnética (μ'') no processamento por micro-ondas [38]:

$$\mu^*_{(\omega)} = \mu'_{(\omega)} - j \mu''_{(\omega)} \quad (2.18)$$

Outro termo geralmente usado para expressar a resposta dielétrica é a tangente de perda ($\tan \delta$) [38]:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon'' \mu' - \epsilon' \mu''}{\epsilon' \mu' + \epsilon'' \mu''} \quad (2.19)$$

Para perda magnética desprezível ($\mu''=0$) a tangente de perda é expressada como:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.20)$$

A tangente de perda indica o tempo de defasagem entre a aplicação do campo e a polarização do material, é dizer, a perda de energia devido ao tempo necessário para tal polarização. Este tempo provoca uma diferença na corrente induzida no dielétrico, a qual é definida em termos do ângulo δ . O produto da frequência da radiação (ω) e do fator de perda dielétrica (ϵ'') é equivalente a uma condutividade dielétrica (σ), que abrange todos os efeitos de dissipação de energia [40].

$$\sigma = \omega \epsilon'' \quad (2.21)$$

A potência absorvida por unidade de volume, considerando-se que o campo elétrico é uniforme em todo o volume, é dada por [38]:

$$P = 0,5(\omega \epsilon'' E_{rms}^2 + \omega \mu'' H_{rms}^2) = \omega(\epsilon'' E_{rms}^2 + \mu'' H_{rms}^2) \quad (2.22)$$

Onde E_{rms}^2 e H_{rms}^2 são os valores quadráticos médios (RMS) dos campos elétricos e magnéticos internos. Por tanto, a potência dissipada em um corpo cerâmico durante o processamento com micro-ondas está diretamente relacionado com a frequência aplicada (ω) e a condutividade do material (σ). Quando um campo

elétrico penetra e propaga-se dentro de um material sofre uma atenuação. Esta pode ser descrita pela profundidade de penetração (D), que é definida como a distância a partir da superfície onde o campo é reduzido a 0.368 do seu valor inicial [38]:

$$D = \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{2}{\varepsilon_r'(\sqrt{1+\tan^2\delta}-1)}} \quad (2.23)$$

Em geral, os materiais podem ser classificados em três categorias, com respeito a sua interação com as micro-ondas: refletores, transmissores ou absorvedores de micro-ondas. Os refletores de micro-ondas são materiais que apresentam uma profundidade de penetração próxima de zero, como os metais em bulk e ligas, os quais podem ser usados na fabricação de guias de micro-ondas. Os transmissores de micro-ondas são materiais transparentes às micro-ondas e, portanto, apresentam uma profundidade de penetração grande, como as cerâmicas que não têm qualquer elemento de transição. Eles podem ser usados na fabricação de utensílios e recipientes para reações químicas em micro-ondas. Finalmente, os absorvedores de micro-ondas são materiais que apresentam uma profundidade de penetração intermediária, e devido à alta absorção do campo eletromagnético, se aquecem muito rápido. Eles constituem a categoria mais importante de materiais para a síntese em micro-ondas [41].

Em uma situação ideal, alguns ou todos os reagentes na síntese de um material exibirão uma elevada eficiência de acoplamento com as frequências de micro-ondas e, por conseguinte, serão bons absorvedores. Isso facilitará o aquecimento rápido dos reagentes em um campo de micro-ondas e levará a uma síntese bem sucedida do material em períodos de tempo curtos. Em alguns casos, os reagentes usados podem apresentar uma baixa absorção de micro-ondas, mas muitas vezes é possível escolher precursores alternativos para a síntese com propriedades dielétricas mais favoráveis. Caso não estejam disponíveis reagentes com boa absorção de micro-ondas para a síntese, é possível encontrar outro

material que possa agir como uma fonte de calor. Esse tipo de material é conhecido como susceptor, o qual pode absorver a energia eletromagnética e convertê-la em calor. Comumente, os materiais usados como susceptores são: carbono (C: grafite ou negro de fumo), carbeto de silício (SiC) e óxido de cobre (CuO) [42].

Em geral, quando o aquecimento convencional é usado (fornos aquecidos com resistências elétricas), primeiramente, as paredes e a cavidade do forno precisam ser aquecidas para logo transferir o calor ao material, resultando em consumos de energia específicos elevados, especialmente quando a quantidade da amostra é pequena. No entanto, quando o aquecimento por micro-ondas é aplicado, o calor é gerado em todo o material (conversão de energia e aquecimento volumétrico), portanto, o material é aquecido diretamente, resultando em maior eficiência energética devido a que as perdas energéticas decorrentes no aquecimento das paredes e da cavidade do forno são diminuídas [43]. Na Fig. 2.3 são representados esquematicamente os mecanismos de aquecimento convencional e por micro-ondas de um material:

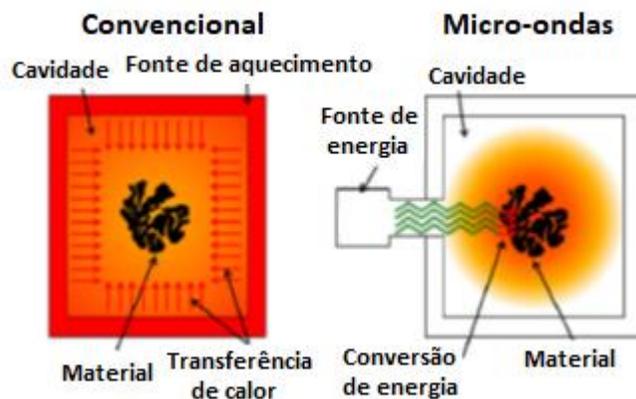


Figura 2.3 - Mecanismos de aquecimento convencional e por micro-ondas.
Adaptado da Ref. [43].

A síntese por micro-ondas tem o potencial para solucionar alguns dos problemas encontrados na síntese convencional de nitretos. Em geral, a síntese

convencional a partir de precursores óxidos requer de tempos de reação relativamente longos, e isso resulta muitas vezes em nitretação incompleta com formação de impurezas. Além disso, no aquecimento convencional, a nitretação inicial da superfície pode limitar a difusão do nitrogênio no precursor. Em uma síntese bem projetada, o uso de micro-ondas pode diminuir o tempo de reação, além de acelerar a cinética de reação, resultando em um possível aumento da pureza dos nitretos. As altas taxas de reação atribuídas à radiação de micro-ondas podem influenciar a microestrutura do material e permitir a formação de nanoestruturas [42].

A principal dificuldade na preparação dos nitretos é a não reatividade de N_2 . Com o uso da energia de micro-ondas, é esperado que os modos de rotação de N_2 sejam estimulados, ajudando com o processo de nitretação. O NH_3 também pode ser usado para introduzir nitrogênio em compostos químicos, especialmente quando se substitui O por N. Por conseguinte, a nitretação usando N_2 ou NH_3 é favorecida quando o processo é assistido por micro-ondas [41].

As vantagens que apresenta o aquecimento por micro-ondas quando comparado com o aquecimento convencional tem sido usadas com sucesso na síntese de diversos nitretos binários, tais como: nitreto de alumínio (AlN), nitreto de titânio (TiN), nitreto de vanádio (VN), nitreto de gálio (GaN), nitreto de tântalo (Ta_2N) e nitretos de manganês (Mn_4N e Mn_3N_2) [42]. No Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais em Micro-ondas (LaDProMM/DEMa/UFSCar, orientado pela Profa. Dra. Ruth H. G. A. Kiminami) foi sintetizado o nitreto de silício (Si_3N_4) a partir da redução carbotérmica e nitretação de casca de arroz. Os resultados revelaram que o processo é viável na obtenção de nanoestruturas do material [44].

Recentemente não foram encontradas publicações de pesquisas focadas à obtenção de amostras puras de h-BN (o nitreto como fase única) mediante o uso

de micro-ondas. Na literatura aparecem estudos de síntese por micro-ondas de compostos que contem o h-BN, mas como fase secundária [45,46]. Jiang *et al.* [45] usaram a redução carbotérmica e nitretação de uma escória de alto forno rica em boro para a obtenção de pós de (Ca, Mg)- α' -Sialon-AlN-BN. Essa escória continha principalmente o óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de magnésio (MgO), óxido de cálcio (CaO) e B_2O_3 junto a outros materiais em menores proporções (ex.: Fe_2O_3). O material sintetizado apresentou como um subproduto da reação alguns aglomerados de nanopartículas de h-BN com morfologia irregular (o tamanho de partícula não foi especificado pelos autores). O aquecimento por micro-ondas permitiu diminuir o tempo de reação em 2 h (de 8 para 6 h) e a temperatura de reação em 80 °C (de 1480 para 1400 °C) em comparação com os parâmetros usados no aquecimento convencional. Parece ser que a redução carbotérmica e nitretação em forno de micro-ondas pode ser um método viável na síntese de nosso material de interesse, o h-BN. Iwasaki *et al.* [46] prepararam o compósito BCNO-PVA usando como reagentes o ácido bórico, uréia/melamina, ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e álcool polivinílico $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$. Durante o procedimento foi possível sintetizar nanopartículas de BCNO (50 nm) usando as micro-ondas como fonte de aquecimento, mas o curto tempo de exposição em baixa potência de micro-ondas (800 W/120s) resultou em BCNO amorfo.

Nesse contexto, o uso da energia de micro-ondas como fonte alternativa de aquecimento nos métodos industriais de síntese de h-BN pode contribuir na diminuição de tempo e/ou a temperatura de reação, favorecendo a obtenção de nanoestruturas do material. Recentemente, os materiais nanométricos têm chamado a atenção da comunidade científica devido a que exibem um conjunto de fascinantes propriedades físicas e químicas, as quais dependem do tamanho e formato das partículas, e que são muito diferentes daquelas apresentadas pelo mesmo material em escalas maiores (*bulk*) [47], abrindo a oportunidade a novas aplicações. As nanopartículas são blocos de construção essenciais para fabricar muitos materiais novos com propriedades ópticas, magnéticas, mecânicas e

elétricas adaptadas. Essas partículas são muitas vezes de forma anisotrópica e se assemelham a discos, hastes ou elipsóides. O interesse científico em partículas de tamanho nanométrico está focado nas propriedades físicas dependentes do tamanho, que incluem: área superficial específica e confinamento quântico [48].

Nesse cenário, o uso da energia de micro-ondas como alternativa nos três principais métodos industriais de síntese de h-BN (a redução carbotérmica e simultânea nitretação de óxido de boro e as reações de ácido bórico/óxido de boro com uréia e melamina) foi o foco principal desta tese, visando à otimização do processo, com a possibilidade de obter nanoestruturas do material, a partir da avaliação de diferentes parâmetros tais como: os tipos de precursores (diferentes fontes de B, N e C), a atmosfera de reação, a potência de micro-ondas, o tempo e a temperatura de reação.

2.3 Caracterização óptica

As pesquisas do h-BN na área da óptica têm tido sucesso para algumas aplicações potenciais do material, como: emissor de luz UV e de elétrons, lâmpadas de tela plana e sensores de gás (oxigênio) baseados nas propriedades ópticas do material [49].

Os comprimentos de onda desde o ultravioleta para o infravermelho, passando pelo visível, permitem examinar diferentes aspectos dos sólidos, tais como a rede cristalina, a partir de suas vibrações quantificadas (fônons); a estrutura da banda eletrônica, incluindo o espaçamento entre elas (*gap*); elétrons livres e buracos, que também absorvem a luz enquanto se movem; e impurezas e defeitos, que interagem com a luz através de suas próprias vibrações de rede, ou por processos de ionização. A análise ótica pode medir as propriedades que determinam se o material servira para determinado uso, ou seja, os métodos ópticos podem caracterizar os materiais [50].

Entre as técnicas de caracterização óptica, a fotoluminescência é muito usada na pesquisa, no desenvolvimento de materiais e na indústria de semicondutores. Ela permite detectar defeitos pontuais e impurezas e oferece a possibilidade de uma análise quantitativa devido à sua natureza espectroscópica, na qual a intensidade é medida em relação ao comprimento de onda [50].

2.3.1 Fotoluminescência

Em um material sólido cristalino os elétrons estão agrupados em bandas de energia separadas por regiões de energia para as quais não existem elétrons orbitais, chamadas lacunas de energia ou lacunas das bandas [50]. A maneira segundo a qual as bandas mais externas são arranjadas em relação uma às outras e preenchidas por elétrons, é conhecida como estrutura de banda de energia eletrônica, a qual é diferente para: metais, semicondutores e isolantes [37,51].

Para os materiais semicondutores e isolantes, como o h-BN, os estados vazios adjacentes acima da banda de valência (banda de energia eletrônica que contém os elétrons de valência) preenchida não estão disponíveis. Para se tornarem livres, os elétrons devem ser promovidos através do espaçamento entre as bandas de energia e para os estados vazios na parte inferior da banda de condução (banda de energia eletrônica mais baixa que se encontra vazia de elétrons a -273 °C (0 K)). Isso é possível somente através do suprimento para um elétron de uma energia igual à energia do espaçamento entre as bandas, E_e [37]. Esse processo de excitação é apresentado na Fig. 2.4.

A fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material, após este ser submetido a uma excitação luminosa. A frequência do fóton emitido pela amostra está intimamente relacionada com o material que a compõe, pois é o resultado de uma transição eletrônica [52]. Há absorção de energia quando um elétron é promovido para um estado de energia excitado e, há

emissão de luz visível quando o elétron decai para um estado de menor energia [37]. Como a fotoluminescência se dá através da absorção de um fóton da luz de excitação, ocorre então a criação de um par elétron-lacuna (exciton), que depois se recombina gerando outro fóton [52]. A presença de impurezas ou outros defeitos eletricamente ativos podem introduzir níveis eletrônicos dentro do espaçamento de bandas, tais como os níveis doador e receptor. Como resultado, uma radiação luminosa, envolvendo esses níveis de energia, pode ser emitida [37]. As transições energéticas mais comuns observadas em fotoluminescência são apresentadas na Fig. 2.5.

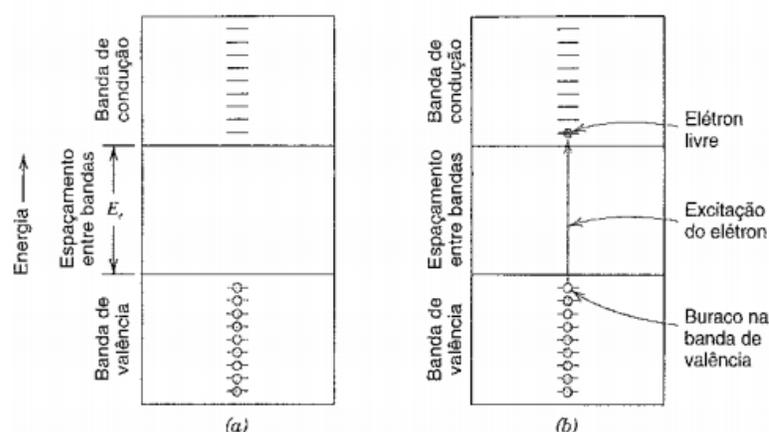


Figura 2.4 - Ocupação dos estados eletrônicos, em semicondutores ou isolantes, (a) antes e (b) depois de uma excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, onde tanto elétrons livres como buracos são gerados [37].

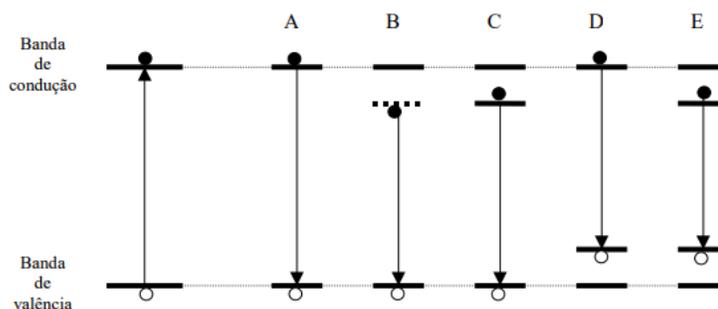


Figura 2.5 - Transições observadas em fotoluminescência: (A) transição direta,

(B) recombinação de um éxciton livre, (C) transição entre um doador e a banda de valência, (D) transição entre um aceitador (receptor) e um elétron livre, e (E) transição entre um doador e um aceitador [52].

As propriedades espectrais do h-BN, em escala macrométrica e nanométrica, fornecem informações essenciais sobre os processos de fotoluminescência que acontecem nesse material [53]. Na literatura têm sido publicados diferentes espectros de fotoluminescência do h-BN, com uma grande diversidade em formas e posições, os quais são geralmente interpretados com base na presença de impurezas e condições de preparação da amostra [54]. Devido ao uso de baixas temperaturas nos estudos de fotoluminescência encontrados na literatura, os valores de temperatura relatados são normalmente apresentados em escala Kelvin (K).

Museur *et al.* [54] estudaram a fotoluminescência de h-BN policristalino micrométrico comercial (tamanho médio de partícula: 3,1 μm) usando um excimer laser de fluoreto de criptônio (KrF, 248 nm, $t_L=15$ ns). Eles observaram diferentes bandas de fluorescência (luminescência com tempos de reemissão menores que 1 s) nos espectros. Uma banda estruturada entre 300 e 350 nm, atribuída a transições de banda de impurezas, com um formato complexo devido a réplicas de fônons, e uma banda assimétrica em 400 nm, atribuída a vacâncias de nitrogênio (V_N).

Silly *et al.* [55] usaram amostras comerciais de h-BN com tamanhos de cristalito no plano basal de 200 nm e na faixa de 20-50 nm, e na outra direção um valor constante de 90 nm. Eles usaram um laser de granada de ítrio e alumínio dopado com neodímio ($\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou Nd:YAG) com duração de pulso de 10 ns e diferentes condições de excitação. Nesse trabalho foram utilizadas excitações de 213 nm (5,82 eV) em temperaturas de 77 e 293 K, e de 266 nm (4,66 eV) em temperaturas de 10, 30, 50, 70 e 293 K. Em baixas temperaturas e a temperatura

ambiente, os espectros apresentaram uma banda larga na faixa do azul localizada em 4 eV (~310 nm) com uma subestrutura periódica notável atribuída a réplica de fônons. De acordo com pesquisas teóricas e experimentais, a banda proibida (*gap*) do h-BN deve estar na faixa de 5,5-6 eV, portanto, a origem dessa banda foi associada com a presença de defeitos, presumivelmente impurezas de carbono e oxigênio ou vacâncias, que podem induzir frequências de vibração maiores que as do hospedeiro. Em baixa temperatura aparece uma segunda banda bem definida em torno de 5,5 eV (~225 nm) na faixa do ultravioleta, a qual pode ser atribuída a éxcitons livres. Os espectros observados não apresentaram uma variação significativa quando foi mudado o tamanho de cristalito das amostras [55].

Museur *et al.* [56] estudaram a fotoluminescência relacionada a defeitos em amostras policristalinas de h-BN comercial micrométrico (tamanho médio de partícula 3,1 μm). Eles usaram radiação síncrotron na região do UV de vácuo (VUV) com uma estrutura de pulso de 130 ps e uma taxa de repetição de 5 MHz. A técnica utilizada foi a fotoluminescência resolvida no tempo e energia. Foram usadas diferentes energias de excitação (4,43; 5,21; 5,96 e 6,52 eV) em baixa temperatura (9 K). O teste com a energia de excitação de 5,96 eV foi feito também a temperatura ambiente. Os resultados revelaram uma banda fortemente estruturada na faixa de 3,3-4,1 eV, associada a replicas de fônons de uma luminescência de impurezas, e duas emissões estreitas perto do *gap* em 5,3 e 5,5 eV, associadas a pares quase-doador-aceitador (q-DAPs) e éxcitons ligados, respectivamente [56].

Korsaks [53] estudou a fotoluminescência de amostras de h-BN com diferente tamanho: micrométrico (3 μm) e nanométrico (nanotubos multi-paredes com diâmetros entre 5-30 nm e 40-100 nm). As amostras foram excitadas com uma lâmpada de deutério (400 W) ou um laser pulsado de YAG em 266 nm (4,66 eV), em diferentes temperaturas (8-300 K). Os resultados revelaram que em todos os materiais estudados, os espectros contêm bandas localizadas em 320 e 400 nm, associadas a defeitos naturais idênticos gerados na rede cristalina do h-

BN durante o processo de síntese. Esse autor concluiu que a posição dessas bandas não depende do tamanho do material.

Matović *et al.* [25] caracterizaram mediante espectroscopia de fotoluminescência de h-BN com diferente grau de cristalinidade. As amostras mais cristalinas apresentaram placas do material com tamanho diâmetro/espessura de 40/20 nm e 100-150/20-30 nm. As medidas foram realizadas usando diferentes energias de excitação (2,87 eV (432 nm) e 3,94 eV (315 nm)) a temperatura ambiente. Os resultados revelaram que com o crescimento da ordem da estrutura diminui o número de defeitos e, portanto, diminui a intensidade das bandas e os picos de excitação afiados nos espectros.

A aplicação de nanomateriais na produção de dispositivos optoeletrônicos de nova geração oferece perspectiva de aprimoramento de parâmetros e redução de seu tamanho. Uma aplicação em potencial do h-BN é determinada pelas suas propriedades ópticas, que por sua vez são determinadas não só pela estrutura, mas também pela presença de defeitos. Portanto, é importante estimar os defeitos do h-BN e seus efeitos nas propriedades ópticas do material [53].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo foi dividido em três seções: Na primeira são apresentados os materiais e a metodologia utilizada na obtenção de pós de h-BN mediante o uso da energia de micro-ondas como fonte alternativa de aquecimento em três métodos de síntese diferentes: a redução carbotérmica e simultânea nitretação de óxido de boro, e as reações usando a uréia e a melamina. A segunda seção compreende os detalhes das caracterizações microestruturais das amostras obtidas usando os métodos mencionados anteriormente, e finalmente, na última seção, são apresentados os detalhes da caracterização óptica dos pós de h-BN por espectroscopia de fotoluminescência.

3.1 Métodos de síntese

3.1.1 Redução carbotérmica e simultânea nitretação de óxido de boro

3.1.1.1 Materiais

Tabela 3.1 Reagentes utilizados na síntese por redução carbotérmica e nitretação

Reagente	Fórmula química	Marca	Pureza (%)
Óxido de boro	B ₂ O ₃	Aldrich	99,5
Negro de fumo	C	-	99,0
Carvão ativado	C	Synth	P. A.
Grafite	C	-	99,0
Nitrogênio	N ₂	White Martins	99,0
Álcool isopropílico	C ₃ H ₈ O	Synth	99,5*
Carbonato de lítio	Li ₂ CO ₃	Synth	P. A.
Óxido de magnésio	MgO	Synth	P. A.
Ácido clorídrico	HCl	Synth	37*

*Concentração

3.1.1.2 Metodologia

Na síntese por redução carbotérmica é necessária a presença de uma fonte de carbono, portanto, nesta pesquisa foram escolhidos três tipos diferentes de precursores: o negro de fumo, o carvão ativado e o grafite. Inicialmente foram pesadas as quantidades calculadas do óxido de boro e de uma das fontes de carbono em uma balança analítica, de acordo com a Eq. (2.1). A mistura dos reagentes foi feita de duas maneiras: na primeira, os pós foram solubilizados em álcool isopropílico, como solvente comum e misturados mecanicamente para atingir uma escala molecular. Nesse caso, as misturas foram "peletizadas" mediante extrusão para obter um precursor poroso. Na segunda, os pós foram misturados via seca mediante maceração.

Em cada método, o precursor sólido foi transferido a um cadinho de alumina-mulita, o qual foi colocado dentro de um tubo de alumina (reator), para ser subsequentemente reduzido carbotermicamente em atmosfera de nitrogênio, usando a energia de micro-ondas (Cober MS6K 2,45 GHz) como uma fonte alternativa de aquecimento, variando-se a energia e o tempo de reação. Esse equipamento é um forno semi-industrial no qual o controle da energia de micro-ondas aplicada no processo é feito por potência de saída do magnetron, sendo a temperatura uma variável dependente. Em todas as reações foi feito um preaquecimento da amostra a 0,6 kW durante 5 minutos, a fim de proteger o equipamento. Uma representação esquemática dessa montagem experimental é apresentada na Figura 3.1, com uma descrição dos elementos dentro da cavidade do forno de micro-ondas. Durante a preparação das amostras foram avaliados parâmetros como a estequiometria e em alguns casos o uso de aditivos e de lavagem ácida para a purificação do produto.

Por convenção, os procedimentos por redução carbotérmica e nitretação de óxido de boro usando o negro de fumo, carvão ativado e grafite foram chamados de método A, B e C, respectivamente. A Figura 3.2 apresenta um fluxograma do

esquema por etapas do método da síntese por redução carbotérmica e nitretação para a obtenção de pós de h-BN considerando esses métodos.

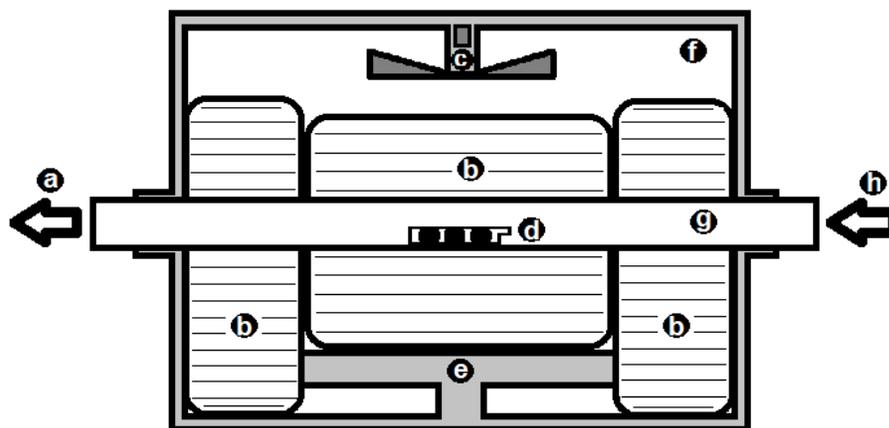


Figura 3.1 - Montagem experimental da síntese por micro-ondas: (a) saída do gás, (b) mantas de alumina, (c) ventilador (d) amostra, (e) base, (f) cavidade do forno de micro-ondas, (g) reator e (h) entrada de N_2 .

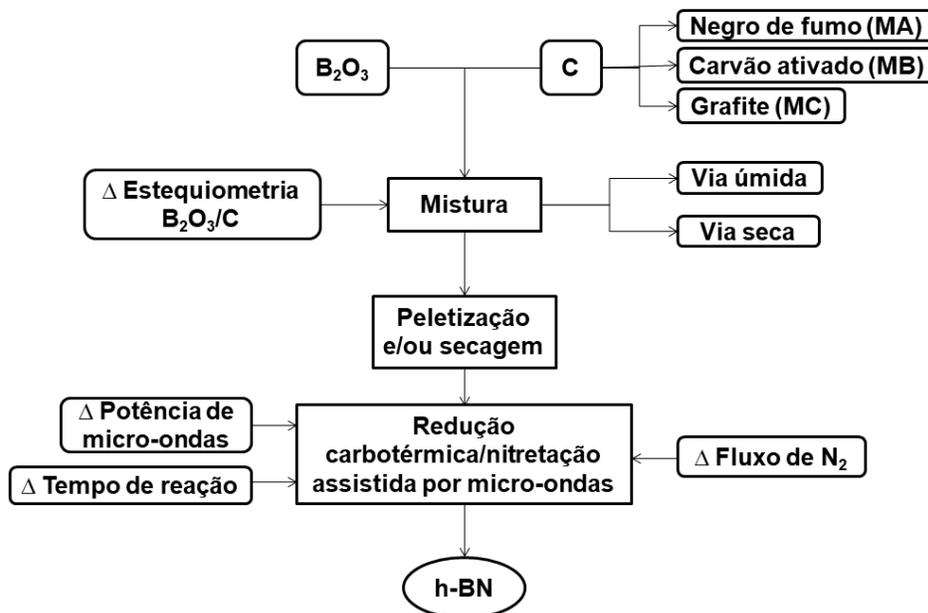


Figura 3.2 - Esquema por etapas da síntese por redução carbotérmica e nitretação simultânea para a obtenção de pós de h-BN (MA: Método A, MB: Método B e MC: Método C).

3.1.2 Reação de ácido bórico com uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)

3.1.2.1 Materiais

Tabela 3.2 Reagentes utilizados na síntese por reação de ácido bórico com uréia

Reagente	Fórmula química	Marca	Pureza (%)
Ácido bórico	H_3BO_3	Aldrich	99,5
Uréia	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Merck	P. A.
Nitrogênio	N_2	White Martins	99

3.1.2.2 Metodologia

Para preparar o precursor para o h-BN, foram utilizados dois procedimentos diferentes, chamados de método D e E, baseados nos protocolos utilizados pelos autores das referências [22] e [23], respectivamente. No método D foi feita a mistura direta de ácido bórico e uréia em uma proporção molar de 1:6. No método E foi feita a mistura dos reagentes em uma proporção molar de 1:12, a qual foi dissolvida em 40 ml de água destilada e aquecida em 65 °C até evaporar completamente o líquido.

Em cada caso, o precursor foi transferido a um cadinho de alumina-mulita, o qual foi inserido no tubo de alumina (reator), para ser subsequentemente tratado termicamente em atmosfera de nitrogênio. Neste tratamento usou-se a energia de micro-ondas (Cober MS6K 2,45 GHz) como uma fonte alternativa de aquecimento, variando-se a energia e o tempo de reação. A montagem experimental descrita anteriormente foi similar à apresentada na Figura 3.1. A Figura 3.3 apresenta um fluxograma do esquema por etapas do método da síntese por reação de ácido bórico com uréia para a obtenção de pós de h-BN.

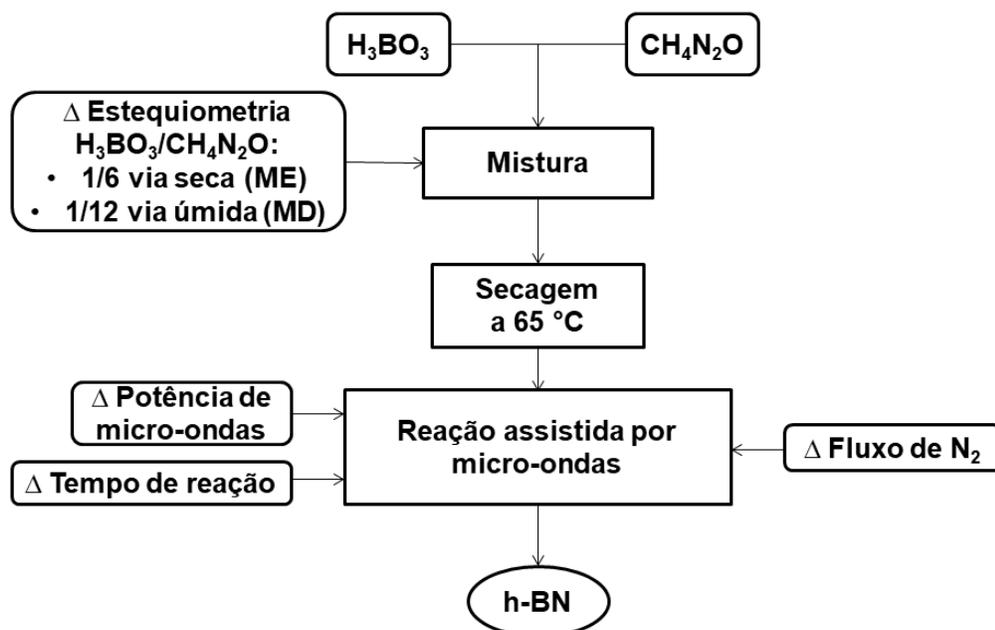


Figura 3.3 - Esquema por etapas da síntese por reação de ácido bórico com uréia para a obtenção de pós de h-BN (MD: Método D e ME: Método E).

3.1.3 Reação de ácido bórico/óxido de boro com melamina ($C_3H_6N_6$)

3.1.3.1 Materiais

Tabela 3.3 Reagentes usados na síntese por reação de ácido bórico/óxido de boro com melamina

Reagente	Fórmula química	Marca	Pureza (%)
Ácido bórico	H_3BO_3	Aldrich	99,5
Óxido de boro	B_2O_3	Merck	P. A.
Melamina	$C_3H_6N_6$	Aldrich	99
Nitrogênio	N_2	White Martins	99

3.1.3.2 Metodologia

Para preparar o precursor foram utilizados três procedimentos diferentes, denominados de método F, G e H, baseados nas pesquisas das referências [24], [26,30] e [27], respectivamente. No método F foi feita uma mistura 1:1 molar de ácido bórico e melamina. Os reagentes foram macerados a seco e posteriormente pré-calcinados usando dos tratamentos térmicos de 200 °C/1h e 300 °C/2h em atmosfera de nitrogênio e em ar, para a obtenção do precursor.

No método G, foi preparada uma dissolução de ácido bórico em 400 ml de água destilada a 100 °C. Posteriormente, a melamina foi adicionada e a mistura foi agitada continuamente. A relação estequiométrica entre o ácido e a melamina foi 2:1 M. O material foi deixado em repouso durante 48 h para formar um precipitado, o qual foi posteriormente submetido a processos de filtração e secagem a 37 °C. Nesse caso, o precursor foi transferido para um cadinho e foi tratado termicamente a 500 °C/3h em ar. Finalmente, o método H consistiu em uma mistura de óxido de boro e melamina em uma proporção estequiométrica de 1:1 M.

Em cada método, o precursor foi transferido a um cadinho de alumina-mulita, o qual foi inserido em um tubo de alumina (reator), para ser subsequentemente tratado termicamente em atmosfera de nitrogênio. Neste tratamento usou-se a energia de micro-ondas como uma fonte alternativa de aquecimento, variando-se a potência de micro-ondas e o tempo de reação, além do fluxo do gás inerte. O equipamento usado para a reação foi um forno de micro-ondas semi-industrial (Cober MS6K 2,45 GHz). A montagem experimental descrita anteriormente foi similar à apresentada na Figura 3.1.

A Figura 3.4 apresenta um fluxograma do método com as etapas de preparação do precursor e de sua reação mediante aquecimento com micro-ondas usando a metodologia descrita no método F. De maneira similar são apresentados os métodos G e H nas Figuras 3.5 e 3.6, respectivamente.

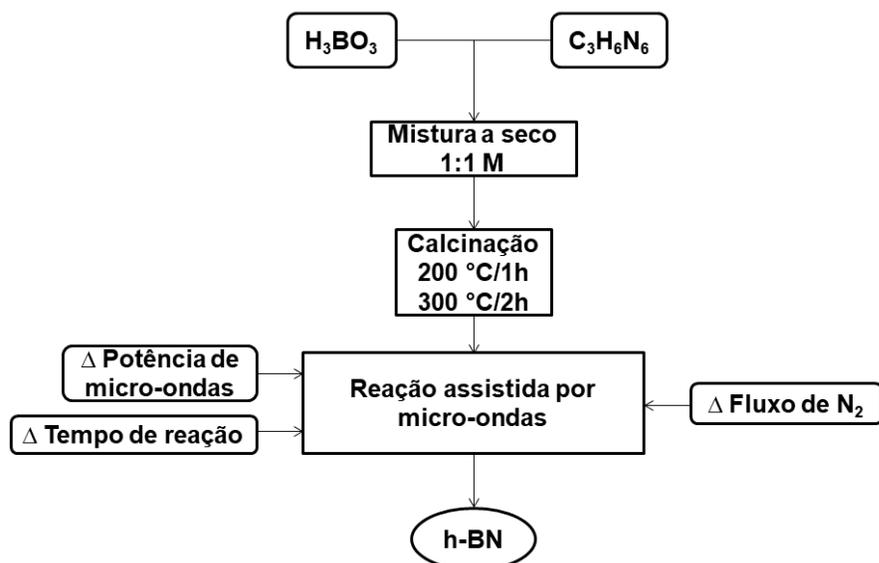


Figura 3.4 - Esquema por etapas da síntese por reação de ácido bórico com melamina para a obtenção de pós de h-BN (Método F).

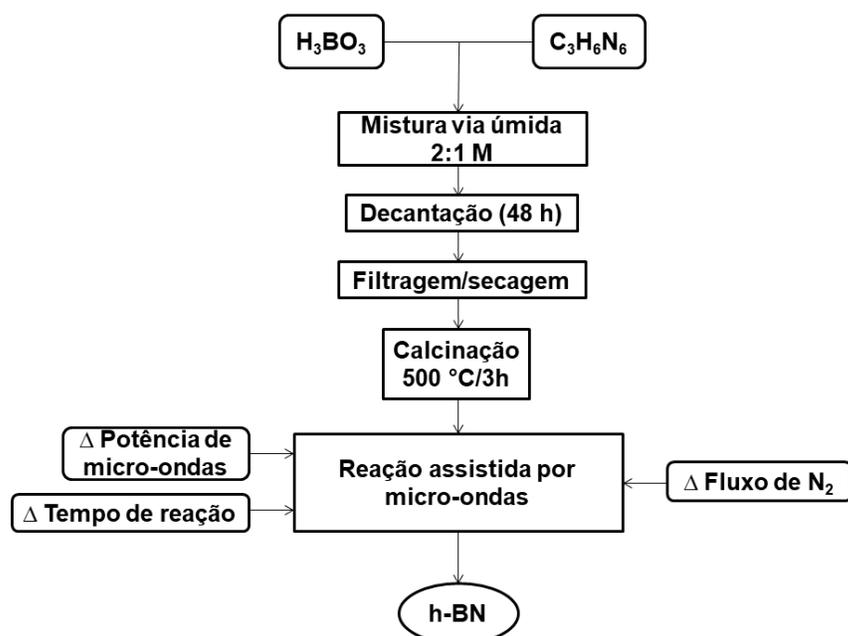


Figura 3.5 - Esquema por etapas da síntese por reação de ácido bórico com melamina para a obtenção de pós de h-BN (Método G).

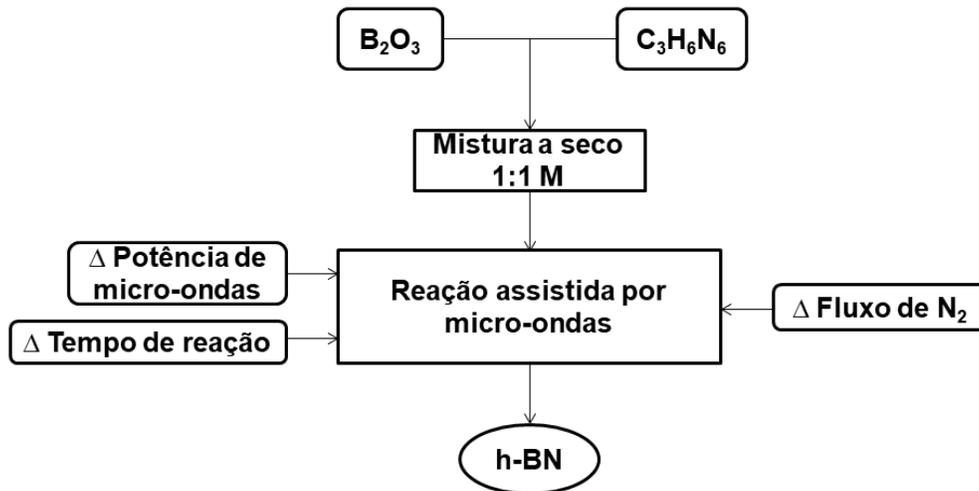


Figura 3.6 - Esquema por etapas da síntese por reação de óxido de boro com melamina para a obtenção de pós de h-BN (Método H).

3.2 Caracterização microestrutural

Os pós obtidos de h-BN foram caracterizados microestruturalmente por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Além disso, foram caracterizadas por espectroscopia de fotoluminescência.

3.2.1 Difração de raios X

A caracterização estrutural, como fases e simetria cristalina dos precursores e produtos da reação, foi realizada através da técnica de difração de raios X. O equipamento utilizado foi um difratômetro Siemens, modelo 5100, com radiação $K\alpha(\text{Cu})$, com 2θ entre 10° e 80° e velocidade do goniômetro de aproximadamente $2^\circ/\text{min}$. Esse equipamento pertence ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

A verificação qualitativa das respectivas simetrias cristalinas dos pós foi realizada a partir da indexação dos perfis de difração de raios X, usando fichas

padrões da base de dados, JCPDS-ICDD. Essa técnica permitiu avaliar a integridade das fases constituintes. Os picos de difração de raios X ocorrem quando a lei de Bragg é satisfeita:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda e θ é o ângulo de incidência dos raios X. O tamanho médio de cristalito das amostras com os melhores resultados foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X por meio da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (padrão), usando a equação de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

Onde k é o fator de correção Scherrer, λ é o comprimento de onda dos raios X, β é a largura do pico a meia altura em radianos e θ é o ângulo de difração.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia e a estimativa do tamanho de partículas, bem como a presença de aglomerados das amostras, foram analisadas no microscópio eletrônico de alta resolução, marca Phillips, modelo XL30-FEG. Esse microscópio estava equipado com um detector para espectroscopia de dispersão de energia (EDS), a qual permitiu obter a composição química e mapas de distribuição elementar das amostras. Algumas micrografias foram obtidas usando o microscópio FEI Magellan 400 L. Esses equipamentos pertencem ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Os pós foram dispersos em álcool isopropílico e depositados sobre um porta-amostra de Al previamente polido. As amostras foram recobertas com Au, que atua como meio condutivo, conforme metodologia recomendada.

3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão

As amostras de h-BN, que apresentaram elevada pureza, foram dispersas em álcool isopropílico por ultrassom, posteriormente uma gota de cada suspensão foi depositada sobre grades de cobre com filme de carbono e secas a temperatura

ambiente para observação por MET, também em modo de alta resolução (HRTEM), usando um microscópio FEI Tecnai G² F20, sob tensão de aceleração de 200 kV. Imagens de difração de elétrons de área selecionada (SAD) foram também obtidas por MET, e posteriormente analisadas utilizando o software JEMS versão 3.6907U2011. Esse microscópio pertence ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

3.3 Caracterização óptica de h-BN

3.3.1 Espectroscopia de fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência em função da temperatura ao longo do intervalo de 10 a 300 K foram realizadas com as amostras dos pós obtidos de h-BN que apresentaram alta pureza. Os pós foram colocados em um porta-amostra metálico, o qual foi inserido dentro de um microscópio confocal (Attocube - CFMI), que foi introduzido em um tubo de vácuo e inserido dentro de um criostato de ciclo fechado de hélio (Attocube - Attodry1000). A temperatura foi ajustada com um resistor localizado debaixo da amostra. Todas as amostras foram excitadas por um laser de estado sólido de 355 nm (Cobolt Zouk) acoplado a uma fibra de modo único e conectado ao braço de excitação de um microscópio confocal e fazendo foco mediante uma lente acromática. A luminescência emitida pela amostra em uma configuração de "backscatering" foi colimada pela mesma lente e projetada em uma fibra multimodo de 50 μm conectada com um espectrômetro de 75 cm (Andor - Shamrock), disperso por uma grade de 150 l/mm e detectado por um dispositivo de carga acoplada CCD (Andor - IDUS). Esta caracterização foi feita no Laboratório do Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do estudo da obtenção de h-BN por três rotas de síntese diferentes assistidas por micro-ondas, definidas como métodos não convencionais. O capítulo foi dividido em cinco seções principais, a primeira seção referente à caracterização microestrutural do h-BN comercial, feita para comparar com os resultados experimentais obtidos nesta pesquisa. As seguintes três seções referentes à obtenção e caracterização microestrutural de amostras sintetizadas via micro-ondas por redução carbotérmica/nitretação de óxido de boro, reação de ácido bórico com uréia e reação de ácido bórico/óxido de boro com melamina, respectivamente. Finalmente, a quinta seção apresenta a caracterização óptica por espectroscopia de fotoluminescência dos produtos de h-BN. Em cada uma de essas seções foram discutidos os resultados apresentados.

4.1 O h-BN comercial

Inicialmente, foi definida como referência uma amostra comercial em pó de h-BN da empresa "Saint-Gobain", a fim de compará-la com as amostras de h-BN obtidas neste trabalho. Essa amostra foi caracterizada microestruturalmente mediante DRX, MEV e EDS. A Figura 4.1 apresenta os resultados de DRX do h-BN comercial. Por meio do difratograma, pode-se observar que a única fase presente foi o nitreto de boro hexagonal, segundo a base de dados JCPDS 34-421. O valor do tamanho de cristalito dessa amostra foi de aproximadamente 67 nm, e foi estimado usando a equação 3.2 (Eq. de Scherrer), no pico de maior intensidade da fase, correspondente ao plano (002). O valor medido de área superficial específica (S_{BET}) do h-BN comercial foi de $6,31 \text{ m}^2/\text{g}$, e foi usado para estimar o valor do tamanho médio de partícula mediante a equação 2.2, resultando em um tamanho de aproximadamente 425 nm.

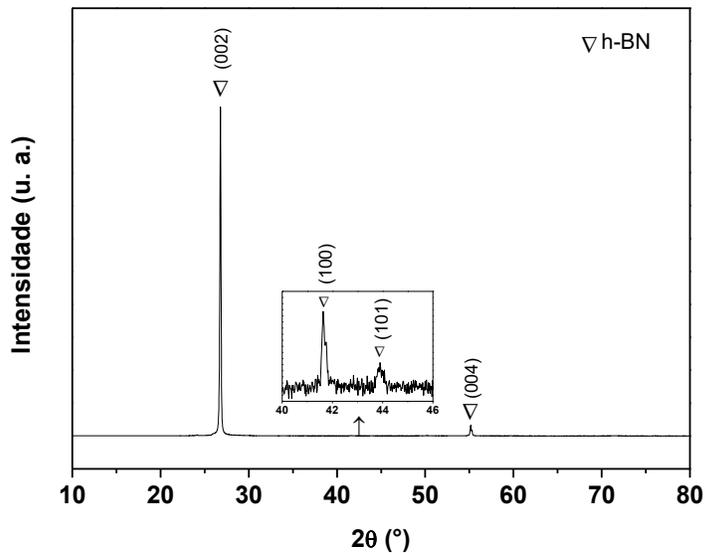


Figura 4.1 - Difratoograma de raios X da amostra comercial de h-BN.

As Figuras 4.2 e 4.3(a) apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de h-BN comercial. Através das imagens, pode-se observar que essa amostra apresenta partículas primárias com tamanho médio em escala submicrométrica, corroborando o resultado de tamanho médio de partículas calculado anteriormente. Nessas imagens também é possível observar partículas secundárias (aglomerados e/ou agregados) com tamanho micrométrico. As partículas observadas apresentam uma morfologia irregular com formato tipo placa (2D). A Figura 4.3(b-e) apresenta o mapeamento elemental realizado sobre a micrografia por MEV da Figura 4.3(a). É possível verificar que as concentrações mais elevadas de B (Figura 4.3(b)) e N (Figura 4.3(c)) coincidem com as regiões das partículas da amostra, apresentando uma distribuição homogênea. Na Figura 4.3(d) é possível identificar a presença de O na amostra, que pode ser explicada considerando que esse elemento é um defeito intrínseco comum no h-BN, o qual é incorporado na rede cristalina durante o processo de síntese do material [53]. Também é possível verificar que as concentrações mais elevadas de Al (Figura 4.3(e)) coincidem com as regiões fora da amostra, que correspondem ao porta-

amostra metálico de Al. As porcentagens dos elementos em uma região do material, indicada pela análise EDS, foram: B (47,88%), N (48,05%), O (0,85%) e Al (3,22%). Esse resultado corrobora a alta pureza da amostra comercial de h-BN.

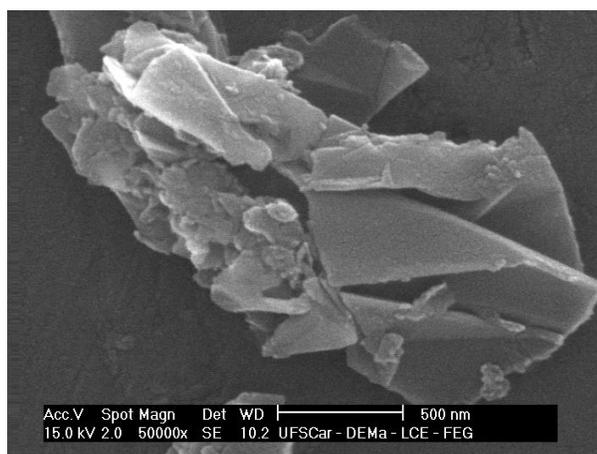
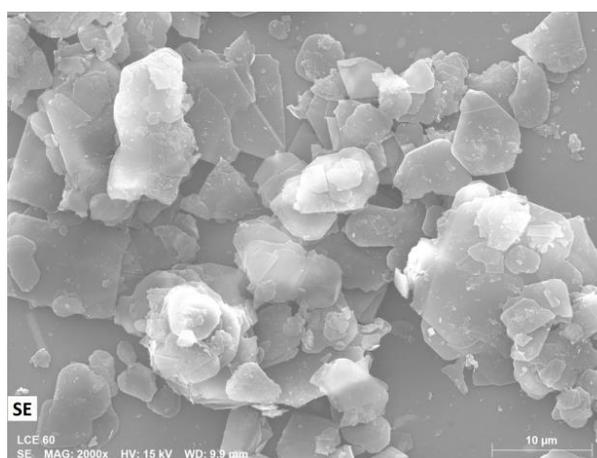


Figura 4.2 - Micrografia por MEV da amostra comercial de h-BN.



(a)

Figura 4.3 - (a) Micrografia por MEV da amostra comercial de h-BN e (b)-(e) seu correspondente mapeamento elemental de: B, N, O e Al, respectivamente.

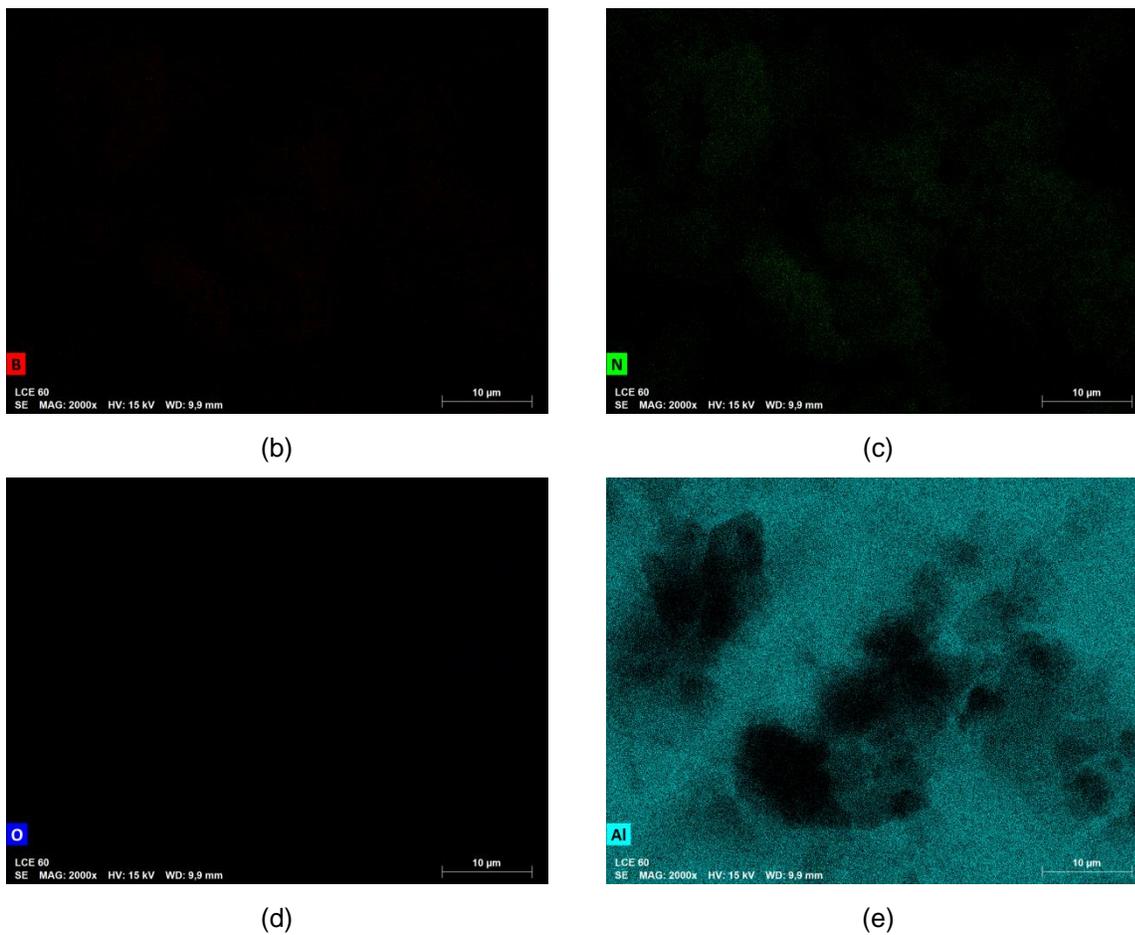


Figura 4.3 - (a) Micrografia por MEV da amostra comercial de h-BN e (b)-(e) seu correspondente mapeamento elemental de: B, N, O e Al, respectivamente. (Continuação Figura 4.3)

4.2 Redução carbotérmica e simultânea nitretação de óxido de boro

4.2.1 Método A (óxido de boro e negro de fumo)

4.2.1.1 Mistura usando C_3H_8O

A Figura 4.4 apresenta os difratogramas de raios X de misturas de óxido de boro e negro de fumo, com relação estequiométrica teórica de $B_2O_3/C:1/3$ (equação 2.1), submetidas a uma potência de micro-ondas de 2,4 kW durante 0, 15, 30 e 45 min. A mistura inicial foi preparada com 100% de excesso de óxido de boro para compensar suas perdas durante a reação por redução carbotérmica assistida por micro-ondas. Essa quantidade de excesso foi determinada por Çamurlu *et al.* [17-20] após a síntese do h-BN por redução carbotérmica em forno convencional. Esses autores também encontraram que um fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min foi apropriado para a formação de h-BN [17-20], assim, esse valor de fluxo foi utilizado como parâmetro de partida durante a síntese por micro-ondas usando a redução carbotérmica. Para garantir uma boa homogeneidade no precursor, os reagentes foram misturados mecanicamente em álcool isopropílico. Nota-se, na Figura 4.4, que a mistura inicial só apresentou picos característicos do ácido bórico (JCPDS 30-620), esse fato por ser explicado devido a que o reagente óxido de boro ser higroscópico e poder reagir com a umidade do ambiente, transformando-se em ácido bórico. Esse fenômeno também pode acontecer na mistura após reação, considerando a presença de óxido de boro residual [16]. A ausência de picos de difração do negro de fumo na mistura inicial foi devido à estrutura amorfa que ele apresenta.

Na Figura 4.4, pô obtido após reação por redução carbotérmica assistida por micro-ondas utilizando uma potência de 2,4 kW durante 15 minutos, apresentou picos de difração do óxido de boro (JCPDS 6-297). Esse fato por ser explicado devido à desidratação do ácido bórico presente na mistura inicial e da energia aplicada ao sistema, de acordo com a equação 4.1.



Com o aumento do tempo de reação para 30 e 40 minutos, o padrão de difração foi similar, e não houve evidências de formação de h-BN. De acordo com a literatura [17], em condições de síntese similares, mas com aquecimento convencional, o h-BN é sintetizado a 1500 °C durante 2 horas. Isso indica que

nessas condições de potência de micro-ondas e tempo de reação, a energia aplicada ao sistema não foi suficiente para desestabilizar os precursores e iniciar a reação por redução carbotérmica, isto é, a temperatura atingida não foi suficiente para ativar o processo de formação do h-BN. É importante ressaltar que na configuração do forno de micro-ondas semi-industrial Cober MS6K (2,45 GHz), para a síntese do h-BN, o controle da energia aplicada ao sistema foi feito pelo ajuste da potência do forno de micro-ondas e não pela temperatura. Esse foi um dos maiores desafios desta pesquisa inédita no assunto, pois, segundo as informações encontradas na literatura, os resultados são apresentados em função da temperatura e não da potência. Além disso, não foram encontrados resultados da síntese assistida por micro-ondas do h-BN como fase única, portanto, as referências utilizadas foram os resultados por síntese convencional do h-BN.

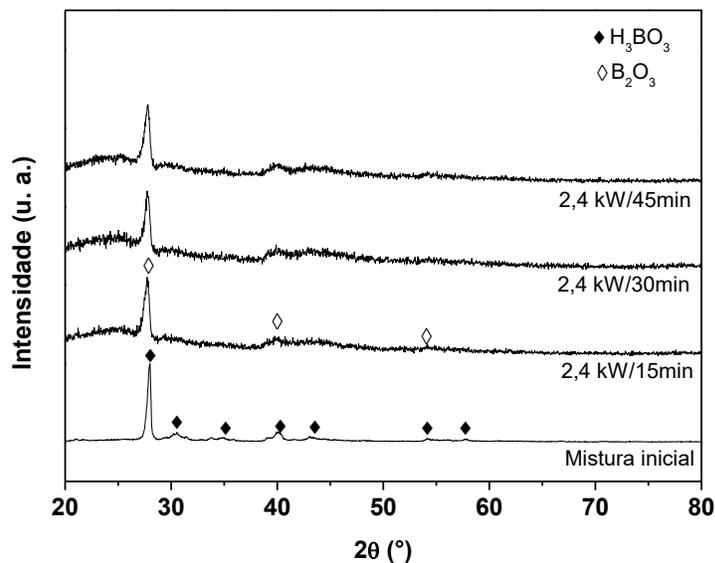


Figura 4.4 - Difratogramas de raios X da mistura de B_2O_3/C (negro de fumo) antes e após reação a 2,4 kW em diferentes tempos de reação, em fluxo de N_2 (0,2 l/min).

Como foi descrito na seção 2.2.1, o uso de catalisadores na síntese por redução carbotérmica é uma alternativa para aumentar a cinética de formação do

h-BN. Um dos trabalhos encontrados com esse foco foi o de Çamurlu *et al.* [20] que concluíram que o carbonato de lítio foi um dos catalisadores mais apropriados para esse propósito. Esses autores relataram que usando 40% de carbonato de lítio na síntese convencional, foi possível aumentar a eficiência da reação e que além, a adição desse catalisador, foi necessário purificação do pó resultante utilizando lavagem ácida com HCl e tratamentos térmicos posteriores para assim obter a fase pura do h-BN. Nesse contexto, foi usado o carbonato de lítio para avaliar seu efeito na síntese assistida por micro-ondas. Para isso, a mistura inicial foi preparada seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém com adição do carbonato de lítio. A Figura 4.5 apresenta os resultados por difratometria de raios X após reação por redução carbotérmica assistida por micro-ondas a partir do óxido de boro, negro de fumo e carbonato de lítio (em diferente porcentagem), submetidas a diferente potência de micro-ondas durante 30 e 45 minutos.

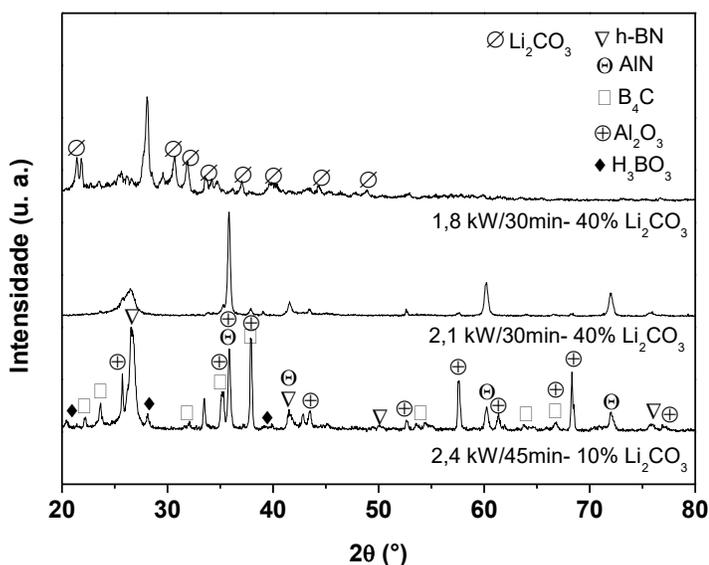


Figura 4.5 - Difrátogramas de raios X dos pós sintetizados em diferentes potências de micro-ondas e tempos de reação, em fluxo de N_2 (0,2 l/min), preparados a partir da misturas de $\text{B}_2\text{O}_3/\text{C}$ (negro de fumo)

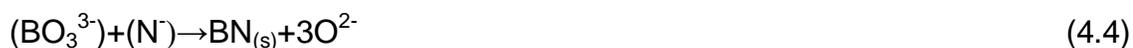
com Li_2CO_3 .

Observa-se na Figura 4.5 que a mistura preparada com 10% de carbonato de lítio e sintetizada a 2,4 kW/45 min apresenta picos de difração correspondentes às fases: h-BN (JCPDS 34-421), Li_2CO_3 (JCPDS 87-729), H_3BO_3 (JCPDS 30-620), B_4C (JCPDS 35-798), Al_2O_3 (JCPDS 73-1512) e AlN (JCPDS 88-2363). Comparando esse resultado com o difratograma obtido a 2,4 kW/45 min sem a adição do carbonato de lítio (Figura 4.4), ficou evidente o efeito do carbonato de lítio no aumento da eficiência da reação para formar o h-BN. Essa formação de h-BN pode ter acontecido devido à desidratação do ácido bórico (presente na mistura inicial) para formar óxido de boro sólido, o qual funde e se evapora, interagindo com as partículas de carbono e o gás nitrogênio, para finalmente formar o h-BN. Um outro aspecto a ser considerado é que nas regiões internas dos "pellets", onde provavelmente a pressão do gás nitrogênio é mais baixa, pode acontecer a formação de carbeto de boro devido à reação do óxido de boro gasoso e o carbono sólido (de acordo com a equação 4.2). A reação do óxido de boro gasoso e o carbeto de boro em presença do gás de nitrogênio pode resultar também na formação de h-BN (equação 4.3). Nas duas equações considera-se a transformação $\text{B}_2\text{O}_3(\text{l}) \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$, já que as reações prosseguem através de intermediários gasosos. Esses mecanismos de reação foram baseados nos mecanismos estudados e descritos a partir da redução carbotérmica do mesmo sistema sob aquecimento convencional [16,17].



A formação de h-BN mediante a adição do carbonato de lítio pode ser explicada da seguinte forma: durante o aquecimento do precursor ocorre a formação de um borato de lítio fundido (o qual pode estar composto por ânions borato: BO_3^{3-} ou $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$), e a dissolução de N_2 nesse borato, na forma de íons N^{3-}

ou N^- . Assim, a reação entre os íons borato e nitrogênio ocorre por mecanismo iônico na formação de h-BN, conforme descrita na equação 4.4 [20].



De maneira geral, a formação de h-BN usando o carbonato de lítio pode acontecer tanto pela redução carbotérmica quanto pelo mecanismo iônico, descrito anteriormente [20]. Acredita-se que durante a síntese assistida por micro-ondas, a formação do h-BN usando esse catalisador acontece de maneira similar.

A presença de carbonato de lítio e de ácido bórico nos difratogramas da Figura 4.5 indica que a reação por redução carbotérmica em forno de micro-ondas e simultânea nitretação do óxido de boro não foi completa. A formação de B_4C , presente nesses difratogramas, pode ter acontecido devido à reação entre o óxido de boro e o carbono em regiões onde a pressão de N_2 foi muito baixa para formar o h-BN, da mesma maneira como aconteceu em estudos na redução carbotérmica convencional [16]. A presença de fases que contêm Al foi devido à contaminação durante a reação com o cadinho. A reação química foi energeticamente intensa, conforme demonstrado na Figura 4.6, que apresenta uma foto do cadinho com a amostra após reação. Esse fenômeno pode ter acontecido devido às as propriedades de absorção de micro-ondas que carbono apresenta e à capacidade de gerar microplasma quando interage com essa radiação eletromagnética. Durante o aquecimento com micro-ondas, alguns elétrons podem emigrar do material devido ao aumento na energia cinética. Isso resulta na ionização da atmosfera circundante, a qual é visualizada como faíscas ou arcos elétricos, que localmente são chamados de microplasma. Durante a reação por carbotérmica assistida por micro-ondas usando o carbono, o microplasma tende a gerar arcos, os quais podem danificar o suporte [57], neste caso o cadinho.



Figura 4.6 - Fotografia de um cadinho de alumina-mulita com a amostra após reação de óxido de boro com negro de fumo.

Foi realizada uma tentativa de reação a 2,4 kW/45min da mistura com 40% de carbonato de lítio, mas a reação foi energeticamente intensa e resultou na fratura do cadinho e do reator de alumina. Esse foi o motivo pelo qual foi usada uma porcentagem de carbonato de lítio menor (10%). Para avaliar o efeito da alta concentração de carbonato de lítio (40%) relatado na literatura [20], foram feitos testes a 1,8 e 2,1 KW durante 30 minutos (Figura 4.5). Esses resultados revelaram a formação de h-BN em menor proporção do que na condição anterior, o qual indica que a diminuição na potência de micro-ondas e no tempo de reação diminuiu a energia aplicada ao sistema, dificultando atingir uma temperatura apropriada para ativar esse processo, mesmo usando maior quantidade de catalisador na mistura. De acordo com esses resultados, a melhor condição para preparar o h-BN foi sintetizando a 2,4 kW/45min uma mistura de óxido de boro e negro de fumo com 40% de carbonato de lítio. No entanto, a formação de várias fases secundárias sugere o uso de processos de purificação (lavagem ácida, com água destilada e tratamentos térmicos adicionais), os quais são muito comuns em esse tipo de reação, mas tornam a síntese mais complexa.

Outro dos aditivos usados na síntese por reação por redução carbotérmica de óxido de boro é o MgO [18]. Foi realizado também um teste com o óxido de magnésio para avaliar seu efeito na síntese assistida por micro-ondas. Para isso,

a mistura inicial foi preparada seguindo um procedimento similar ao descrito anteriormente, mas adicionando o MgO. A Figura 4.7 apresenta o resultado após a reação por micro-ondas submetida a 2,4 kW/30min. Observa-se na Figura 4.7 a presença das fases: h-BN, H₃BO₃, B₄C, Al₂O₃ e Mg_{0,388}Al_{2,408}O₄ (JCPDS 48-528). A formação de h-BN neste caso indicou que a reação por redução carbotérmica do óxido de boro foi favorecida pela presença do óxido de magnésio. Isso pode ser explicado considerando-se que a presença do óxido de magnésio favorece a formação de uma estrutura mais porosa na mistura inicial, favorecendo a penetração do N₂ nos "pellets" durante a reação, conforme também observado por Çamurlu *et al.* [18] na mesma síntese convencional. Além disso, a reação entre o óxido de boro e o óxido de magnésio pode resultar em formação de ânions boratos, que ao reagir com o nitrogênio podem formar o h-BN [18]. Portanto, acreditasse que a formação do h-BN pode acontecer pela redução carbotérmica, com consumo de carbono, e pelo mecanismo iônico em presença do catalisador. A presença de ácido bórico nos indica que a reação por redução carbotérmica e simultânea nitreção do óxido de boro não foi completa. A formação de B₄C acredita-se que aconteceu devido à reação entre o óxido de boro e o carbono em regiões onde a pressão de N₂ foi muito baixa para formar o h-BN, da mesma maneira como aconteceu em estudos do mesmo sistema por redução carbotérmica convencional [16]. A presença de Al₂O₃ e Mg_{0,388}Al_{2,408}O₄ no difratograma indica que a mistura interagiu com o cadinho durante o aquecimento com micro-ondas, causando contaminação da amostra, pois a reação foi energeticamente intensa.

A adição de óxido de magnésio na mistura inicial favoreceu a formação de h-BN durante a reação em forno de micro-ondas da mesma maneira como aconteceu na reação por redução carbotérmica em forno convencional. No entanto, a presença de fases secundárias implica no uso de processos de purificação normalmente utilizados nesse caso (por lavagem ácida, com água destilada e/ou outro tipo de tratamentos adicionais), para a obtenção de h-BN

como fase única na amostra, o qual acredita-se que torna o método de síntese mais complexo.

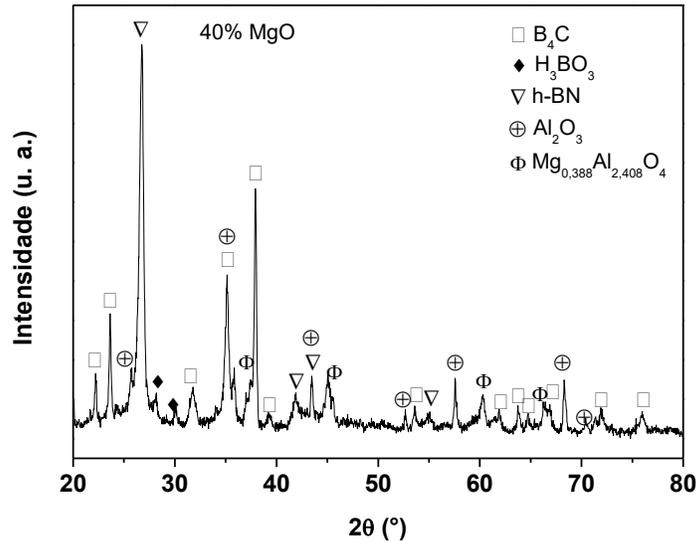


Figura 4.7 - Difratoograma de raios X da mistura B_2O_3/C (negro de fumo) com 40 % de MgO após reação a 2,4 kW/30min em fluxo de N_2 (0,2 l/min).

Outro procedimento comum na síntese convencional por redução carbotérmica de óxido de boro em presença de carbono e nitrogênio, é aplicar ao produto sintetizado uma lavagem ácida com uma solução 1:1 de HCl, a fim de obter amostras de h-BN com elevada pureza [16-20]. Para avaliar o efeito da lavagem ácida, primeiro foi preparada uma mistura de B_2O_3/C (1:3) com 100% de excesso do óxido e sem nenhum catalisador. A Figura 4.8 apresenta os difratogramas da mistura antes e após reação a 3 kW/40min, com tratamentos de purificação posteriores. Observa-se que a mistura submetida a 3 kW/40min não foi evidente a formação de h-BN, indicando que a energia aplicada ao sistema não foi suficiente para desestabilizar os precursores e favorecer a formação do nitreto. Após reação, foi aplicado um tratamento térmico em ar a 500 °C/3h, com o propósito de eliminar o carbono residual, possivelmente presente na amostra. Depois desse tratamento, o padrão de difração foi muito similar ao padrão antes da calcinação. Isso pode ter

acontecido ou porque a amostra tinha pouco carbono residual e/ou porque esse carbono estava em estado amorfo, portanto, mediante DRX não foi possível determinar se houve eliminação do carbono na amostra. Entretanto, na mesma Figura 4.8 observa-se que, após lavagem ácida a amostra sintetizada a 3 kW/40 min apresentou uma pequena formação de h-BN quase amorfo. Esse resultado indicou duas evidências. Primeiro: a lavagem com HCl foi eficiente na eliminação de óxido de boro e de outras fases secundárias na amostra, de modo idêntico à lavagem de amostras obtidas por redução carbotérmica convencional [16]. Segundo: é provável que exista formação de h-BN amorfo durante a reação submetida a 3 kW/40min, portanto, aumentos na energia aplicada ao sistema (potência) pode resultar em aumentos de temperatura e conseqüentemente em maior formação de h-BN. Diante disso, foram realizados testes em 3 KW durante tempos maiores a 40 minutos, mas a reação foi energeticamente intensa e resultou na fratura do reator de alumina, dificultado manter a atmosfera inerte durante a reação (vazamento de nitrogênio e entrada de oxigênio ao sistema).

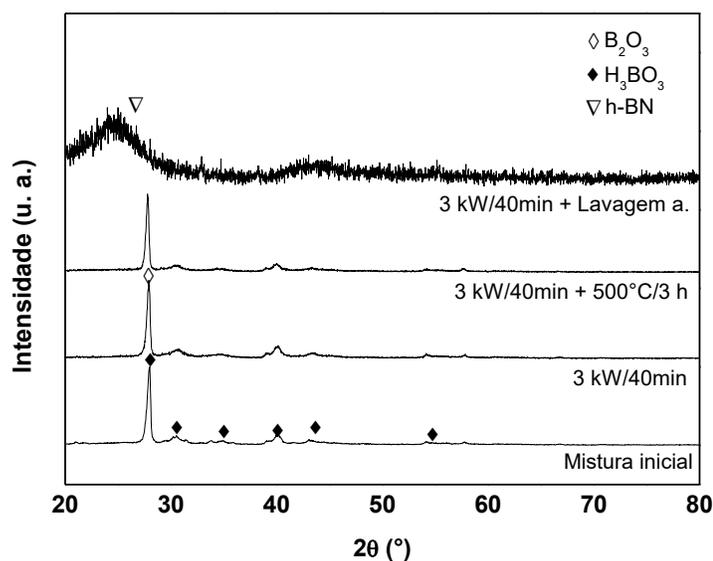


Figura 4.8 - Difratomogramas de raios X da mistura de B_2O_3/C (negro de fumo) antes e após reação a 3 kW/40min em fluxo de N_2 (0,2 l/min),

processos de calcinação (500 °C/3h) e lavagem ácida (HCl).

4.2.1.2 Mistura via seca

Outra tentativa de obtenção do h-BN puro foi variando os parâmetros de preparação da mistura, que neste caso foi via seca. Assim, o precursor foi preparado por via seca mediante maceração direta dos pós de óxido de boro e negro de fumo, em uma relação estequiométrica de $B_2O_3/C:1/3$ (equação 2.1), com excesso de óxido de boro (100%). A Figura 4.9 apresenta os difratogramas do precursor, antes e depois de ser submetido a 2,4 kW/90min em atmosfera de nitrogênio. Para este teste foi aumentado o tempo de reação visando aumentar a formação do h-BN devido à maior exposição do precursor à energia de micro-ondas. O difratograma da mistura inicial apresentou picos característicos do óxido de boro devido a esse reagente estar em estado cristalino, diferente do negro de fumo que se encontra em estado amorfo. Após reação em micro-ondas, o difratograma apresenta as fases: h-BN, B_2O_3 , B_4C e $Al_5(BO_3)O_6$ (JCPDS 34-1039). Como descrito anteriormente, a formação de h-BN pode ter acontecido devido que, durante o aquecimento com micro-ondas, as partículas de óxido de boro fundem e evaporam para reagir com as partículas de carbono e o gás de nitrogênio para formar o h-BN. Durante esse aquecimento foi possível a formação de carbeto de boro como resultado da reação entre o óxido gasoso e o carbono, mas acredita-se que esse carbeto possa reagir com o óxido de boro e formar também o h-BN. O aumento do tempo de reação permitiu uma maior interação das micro-ondas com os precursores, favorecendo às reações de formação e nucleação de partículas de h-BN. A presença de óxido de boro e carbeto de boro indica que a reação não foi completa. A presença de $Al_5(BO_3)O_6$ no difratograma indicou que a mistura reagiu com o cadinho de alumina-mulita durante o aquecimento com micro-ondas, causando contaminação da amostra. A Figura 4.10 apresenta uma micrografia por MEV da amostra sintetizada. Observa-se que a morfologia é uniforme e que os tamanhos de partícula estão na faixa nanométrica-submicrométrica.

Mesmo que foi possível formar a fase h-BN, a presença de óxido de boro e carbeto de boro após reação indicou que a reação por redução carbotérmica e simultânea nitretação não foi completa. Convencionalmente, a formação de h-BN mediante redução carbotérmica e simultânea nitretação de óxido de boro, sem o uso de aditivos, requer uma temperatura de aproximadamente 1500 °C durante 2 ou mais horas [16], portanto, provavelmente a potência de micro-ondas e o tempo de reação utilizados neste estudo, não foram suficientes para completa formação de h-BN. Nesse contexto, um dos desafios deste estudo foi determinar a temperatura de reação da síntese assistida por micro-ondas.

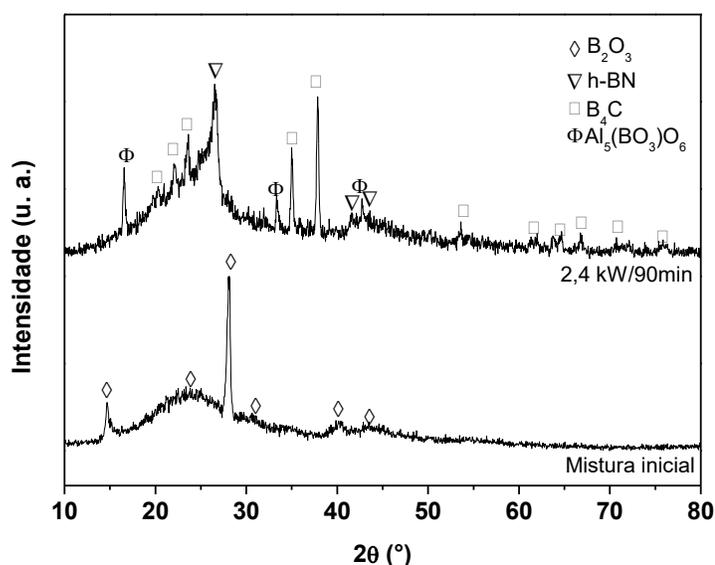


Figura 4.9 - Difratogramas de raios X da mistura de B₂O₃/C (negro de fumo) preparada com 100% de excesso de B₂O₃ antes e após reação a 2,4 kW/90 min em fluxo de N₂ (0,2 l/min) (Amostra A1).

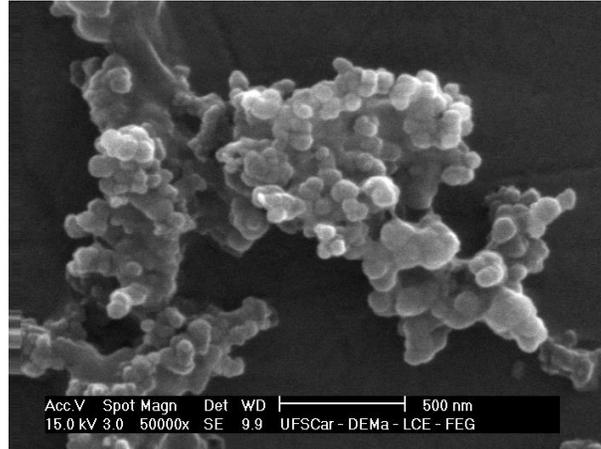


Figura 4.10 - Micrografia por MEV da amostra A1.

4.2.1.3 Medição da temperatura média de reação

Na configuração do forno de micro-ondas semi-industrial Cober MS6K (2,45 GHz), usado para as sínteses de h-BN até agora relatadas, o controle da energia aplicada ao sistema foi feito pela potência de micro-ondas e não pelo controle da temperatura. Assim, considerou-se primordial ter esse controle e avaliação da temperatura de formação do h-BN. A montagem experimental do sistema desenvolvida nessa etapa de pesquisa foi descrita na seção 3.1.1.2 e apresentada na Figura 3.1. Esse desafio se tornou imprescindível, pois os dados na literatura da síntese por redução carbotérmica convencional, os resultados são normalmente apresentados em função da temperatura e não da potência. Além disso, outro desafio nesta pesquisa foi o controle da atmosfera, sendo necessário um sistema fechado (reator de alumina), dificultando o contato direto com a amostra.

De acordo com a literatura, existem três dispositivos mais utilizados para medir a temperatura em presença de micro-ondas: termopar especial, sensor infravermelho e fibra óptica [39]. Por motivo de necessidade de registro de altas temperaturas foram escolhidos os dois primeiros dispositivos para medição

durante a reação assistida por micro-ondas. Considerando o uso desses dispositivos e o formato da cavidade do forno Cober, foi feita a seguinte análise: A cavidade desse forno tem um orifício na sua base que permite introduzir um termopar nela, mas seu uso só permitiria medir a temperatura da manta que reveste o reator ou da parte externa dele, e não da amostra que está no seu interior. A cavidade também tem uma saída lateral com uma janela transparente que pode ser usada para medir a temperatura com um sensor infravermelho, mas como o reator dentro da cavidade é fechado, só permitiria também medir a temperatura da manta ou da superfície externa do reator, e não da amostra. Portanto, a medição da temperatura em ambos os casos seria da manta e não da amostra em si.

Para contornar esse problema, uma alternativa foi colocar um termopar na saída do reator. Para isso, foi desenvolvido um adaptador que permitiu simultaneamente a entrada do termopar dentro do reator e a saída do gás de reação, evitando a entrada de ar ao sistema. Os materiais utilizados para fazer o adaptador foram: uma peça de borracha, cujo tamanho foi adaptado ao diâmetro interno da saída do reator (~24 mm), e um tubo de alumina de proteção para termopar (diâmetro ~7 mm). Foram feitos dois orifícios na peça, um para a entrada do termopar e outro para a saída do gás. A Figura 4.11 apresenta essa montagem experimental. O sistema foi testado durante a reação usando um termopar tipo K com protetor cerâmico, mas infelizmente o sistema apresentou vazamento de micro-ondas para o exterior da cavidade através do metal do termopar (efeito antena). Assim, o uso de um termopar dentro do reator, foi descartado para medir a temperatura da reação assistida por micro-ondas.

Outra tentativa para a medição da temperatura de reação foi feita usando o mesmo adaptador (com saída para fluxo de gás), mas colocando uma lente de vidro transparente em lugar do termopar. O propósito dessa configuração foi medir a temperatura usando um pirômetro infravermelho (Raytek, RAYMA2SCSFL),

posicionado diretamente sobre a amostra, através da lente de vidro colocada na saída do reator. Mediante essa montagem (Figura 4.12) foi possível detectar com o pirômetro parte da radiação térmica emitida pela amostra durante a reação.

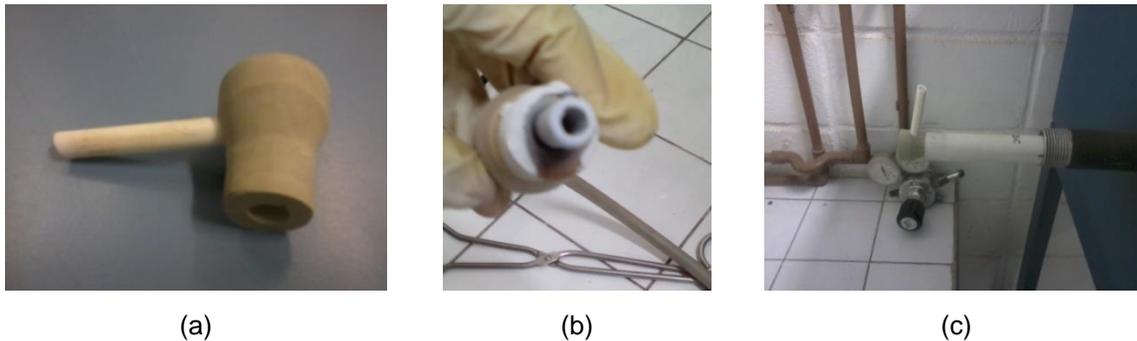


Figura 4.11 - Montagem experimental para medição da temperatura de reação usando um termopar: (a) adaptador feito de borracha com uma entrada para o termopar e uma saída para fluxo de gás, (b) adaptador com protetor cerâmico para o termopar, e (c) adaptador colocado na saída do reator do forno.

Em virtude da viabilidade desse método de medição de temperatura, foi proposta uma nova versão do adaptador para resolver os problemas apresentados na versão preliminar. Para isso foi usada uma peça metálica (adaptada ao tamanho da saída do reator) que contém um vidro de quartzo, através do qual o pirômetro infravermelho detectou a radiação térmica da amostra, e uma saída lateral, para o fluxo de gás. O vidro de quartzo é um material apropriado para esse tipo de aplicações, pois apresenta alta transparência para a radiação infravermelha e boa resistência química e térmica. O diâmetro dessa lente foi aproximadamente igual ao diâmetro interno do reator, a fim de detectar a maior quantidade de radiação térmica emitida dentro do reator. A distância entre a amostra e o pirômetro foi de aproximadamente 60 cm. A Figura 4.13 apresenta as fotos do adaptador usado para medir a temperatura.

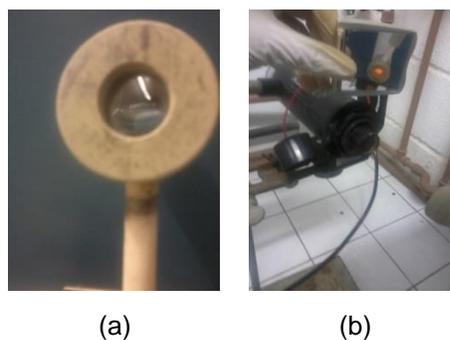


Figura 4.12 - Montagem experimental para medição da temperatura de reação usando um pirômetro infravermelho: (a) adaptador feito de borracha com uma lente de vidro e com uma saída para fluxo de gás, e (b) pirômetro infravermelho posicionado na frente do adaptador (colocado na saída do reator).

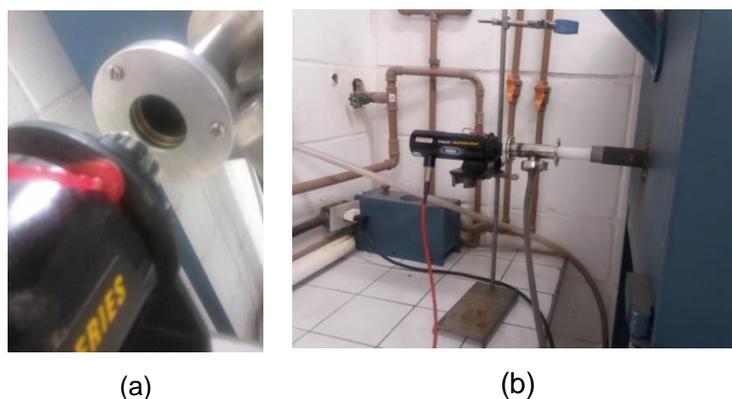


Figura 4.13 - Montagem experimental para medição da temperatura de reação usando um pirômetro infravermelho: (a) adaptador metálico com uma lente de quartzo e com uma saída para fluxo de gás, e (b) pirômetro infravermelho posicionado na frente do adaptador (colocado na saída do reator).

A Figura 4.14 apresenta a versão modificada da montagem experimental apresentada na Figura 3.1. Observa-se que foi adicionado o sistema de medição de temperatura, que inclui o adaptador metálico com a lente de quartzo e a saída

de gás, e o pirômetro infravermelho. O formato do cadinho que contem a amostra foi modificado para garantir a medição da temperatura diretamente na superfície da amostra, ficando aberto na extremidade mais próxima ao pirômetro.

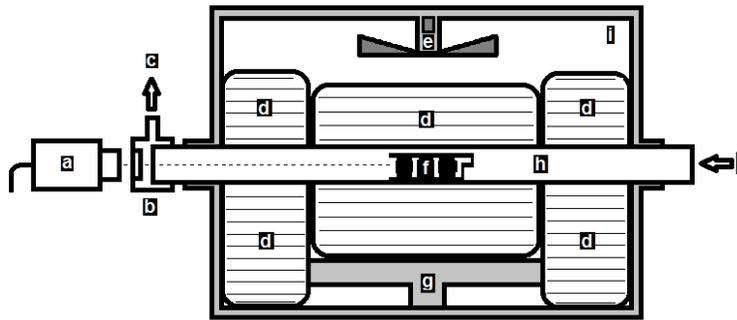


Figura 4.14 - Montagem experimental da síntese por micro-ondas: (a) pirômetro infravermelho, (b,c) adaptador metálico com uma lente de quartzo e uma saída para fluxo de gás, (d) mantas de alumina, (e) ventilador (f) amostra, (g) base, (h) reator, (i) cavidade do forno de micro-ondas e (j) entrada de N_2 .

A Figura 4.15 apresenta um gráfico de temperatura em função do tempo de reação durante a reação carbotérmica de óxido de boro em presença de negro de fumo, usando uma potência de micro-ondas de 2,4 kW durante 90 minutos em atmosfera de nitrogênio (0,2 l/min). A medição da temperatura de reação foi feita usando a montagem experimental descrita nas Figuras 4.13 e 4.14, mediante um pirômetro infravermelho. Observa-se que são registrados valores de temperatura acima de 300 °C, devido à faixa de medição do pirômetro usado (~350-2000 °C). Além disso, no gráfico foi incluído o preaquecimento do precursor (0,6 kW/5min), mencionado na seção 3.1.1.2. Durante os primeiros 20 minutos de aquecimento com micro-ondas, a temperatura chega rapidamente a ~1100 °C. A partir desse tempo, o aumento da temperatura foi menor, até se estabilizar em ~1230 °C. Esse rápido aumento de temperatura pode ser atribuído à interação entre o campo eletromagnético e a mistura inicial (B_2O_3+C), que gera uma corrente elétrica

(induzida pelas micro-ondas) nas partículas de carbono, devido a suas propriedades de absorção. Esse processo gera calor nas partículas de carbono (causado principalmente por perdas por efeito Joule), o qual é subsequentemente transferido para o óxido de boro, resultando em uma taxa de aquecimento rápida. Esse comportamento é típico na redução carbotérmica assistida por micro-ondas de outros óxidos em presença de negro de fumo [58]. O aquecimento do precursor resulta na fusão do óxido de boro sólido, e posterior evaporação do óxido de boro líquido. Essa espécie gasosa intermediária pode reagir com o carbono e o nitrogênio para formar o h-BN, tal como ocorre na redução carbotérmica convencional [16,17]. O difratograma dessa mistura após reação, apresentado na Figura 4.9, confirma a formação de h-BN, mas a presença de carbeto de boro indica que a reação foi incompleta. Talvez sejam necessários maiores tempos e temperaturas de reação para conseguir maior formação de h-BN, considerando que convencionalmente esse material é preparado a 1500 °C/2h. Após esse controle de temperatura, ficou evidente o melhor ajuste dos parâmetros da síntese.

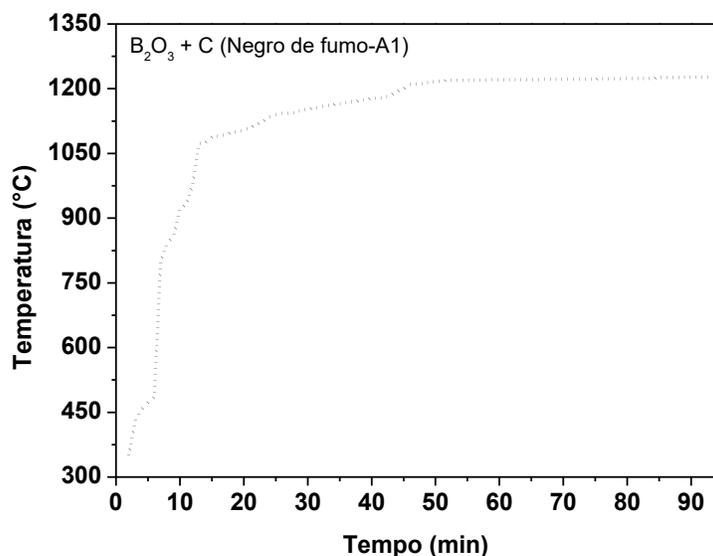


Figura 4.15 - Temperatura em função do tempo de reação da amostra A1.

De maneira geral, a redução carbotérmica assistida por micro-ondas de óxido de boro e negro de fumo foi favorecida pelo aumento da potência de micro-ondas e o tempo de aquecimento, que resultou no aumento da temperatura de reação. Mediante a montagem experimental de medição de temperatura foi possível determinar a temperatura de reação da amostra e verificar as altas taxas de aquecimento das micro-ondas.

Por meio desse método foi possível obter uma formação parcial da fase h-BN, devido a que nas condições estudadas, limitadas pelo equipamento, os valores máximos de temperatura (1230 °C) e o tempo de reação (90 min) foram insuficientes para completar a reação. Nesse contexto, é importante lembrar que na literatura relatam que a obtenção de h-BN mediante a redução carbotérmica convencional dos mesmos reagentes precisou de temperaturas de 1500 °C, durante duas ou mais horas de reação e de processos de purificação. Portanto, aumentos na potência e o tempo de reação podem resultar em maior formação de h-BN, mas sua execução neste estudo foi dificultada pelos arcos gerados durante a reação, que resultaram danificando o cadinho e o reator, impedindo manter a atmosfera de reação controlada. A lavagem com HCl permitiu remover as fases secundárias dos produtos obtidos, mas sua aplicação tornou o processo mais complexo.

Se bem que os resultados obtidos usando a mistura preparada via seca foram favorecidos pelo uso de maiores tempos de aquecimento do que os usados na síntese via líquida, foi observado que a reatividade do precursor com a umidade do ambiente também diminuiu, portanto, o primeiro método foi mais favorável para manter a estequiometria.

O uso de catalisadores como o carbonato de lítio e o óxido de magnésio favoreceu a formação do h-BN, devido ao aumento de porosidade na mistura e à combinação do mecanismo de redução carbotérmica com o mecanismo iônico.

Mas, esse procedimento implica processos complexos de purificação para remover as fases secundárias geradas durante a reação.

4.2.2 Método B (óxido de boro e carvão ativado)

4.2.2.1 Mistura usando C_3H_8O

Antes de descrever os resultados utilizando o sistema desenvolvido para o controle da temperatura, será apresentado a seguir outro estudo realizado utilizando o carvão ativado ao invés do negro de fumo, na premissa dele favorecer mais rapidamente à formação do h-BN.

A Figura 4.16 apresenta os difratogramas de raios X de misturas de óxido de boro e carvão ativado, com relação estequiométrica teórica de $B_2O_3/C:1/3$ (equação 2.1), submetidas a diferentes potências de micro-ondas durante 30 min. A mistura inicial foi preparada com 100% de excesso de óxido de boro para compensar suas perdas durante a reação por redução carbotérmica. Essa quantidade de excesso foi determinada por Çamurlu *et al.* [17-20]. Esses autores também encontraram que um fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min foi apropriado para a formação de h-BN [17-20], portanto, esse valor de fluxo foi utilizado durante a síntese por micro-ondas usando a redução carbotérmica com o carvão ativado. Para garantir uma boa homogeneidade no precursor, os reagentes foram misturados mecanicamente em álcool isopropílico. A mistura foi compactada em formato pastilha. Esse procedimento foi baseado no trabalho de Aydoğdu *et al.* [16], no qual usando os mesmos reagentes, prepararam pastilhas do precursor usando uma pressão de 58,9 MPa.

Na Figura 4.16, observa-se que a mistura inicial só apresenta picos característicos do óxido de boro devido a sua alta cristalinidade. A ausência de picos de difração de carbono (carvão ativado) na mistura inicial foi devido à estrutura amorfa desse material. Aumentos na potência de micro-ondas resultaram em padrões de difração similares à mistura inicial, mas com uma tendência à

formação de h-BN (plano (002)). O mecanismo de formação de h-BN a partir de óxido de boro e carvão ativado foi similar ao descrito anteriormente utilizando o negro de fumo. Neste caso, a quantidade de h-BN formado foi muito pequena, indicando que provavelmente a temperatura e o tempo de reação não foram suficientes para completar a reação. Quando foram preparadas essas amostras, o sistema de medição de temperatura estava em desenvolvimento.

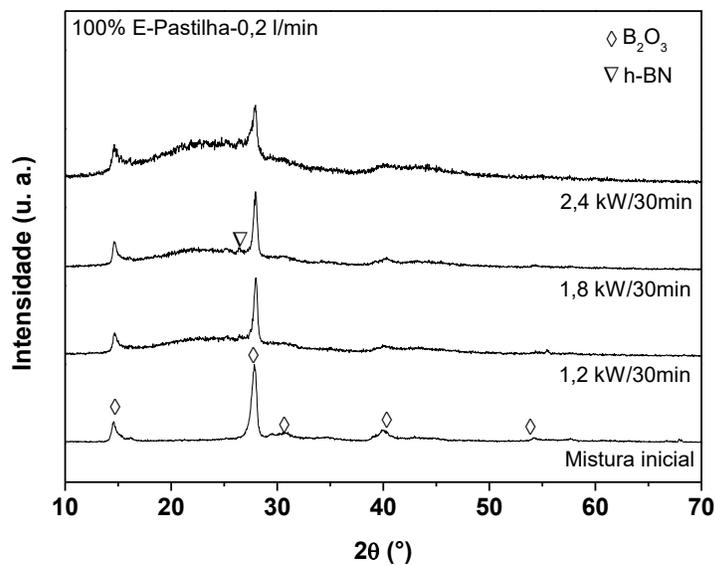


Figura 4.16 - Difractogramas de raios X da mistura de B₂O₃/C (carvão ativado) preparadas em formato pastilha antes e após reação em diferentes potências de micro-ondas durante 30 min em fluxo de N₂ (0,2 l/min).

Para avaliar o efeito do processamento do precursor avaliado anteriormente ser em pastilhas, também foram preparados "pellets" do precursor, sem prensar a mistura, tal como fizeram Çamurlu *et al.* [17], usando os mesmos reagentes. A Figura 4.18 apresenta os resultados do precursor, por diferentes processos de conformação (pastilhas e "pellets"), sintetizados a 2,4 kW/30min em um fluxo de 1 l/min. Os resultados revelaram que o precursor preparado em formato de "pellet"

favoreceu a formação de h-BN, isso pode estar atribuído a que o pellet apresenta maior porosidade do que a pastilha (mais compacta), facilitando a penetração de nitrogênio na mistura, aumentando a taxa de formação de h-BN, pois a redução carbotérmica do óxido de boro envolve a formação de espécies gasosas [16,17]. A presença de $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ (JCPDS 53-1233) indicou que durante a reação a amostra reagiu com o cadinho.

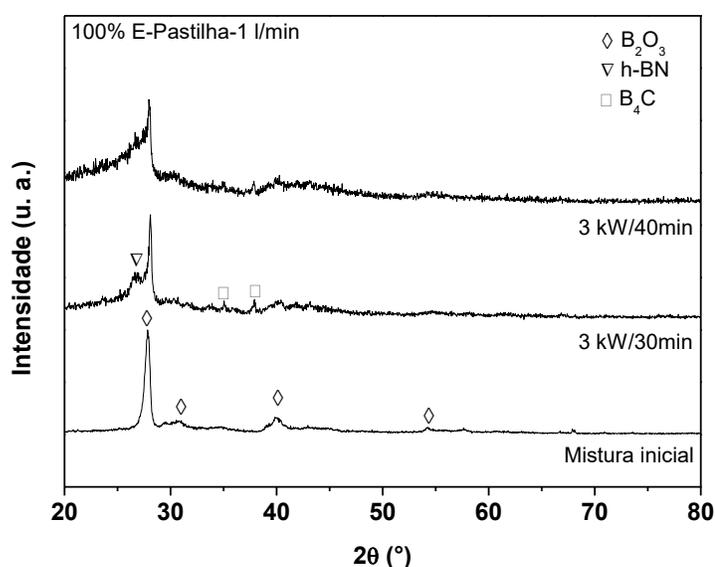


Figura 4.17 - Difratoogramas de raios X da mistura de $\text{B}_2\text{O}_3/\text{C}$ (carvão ativado) preparadas em formato pastilha antes e após reação a 3 kW durante diferentes tempos de reação, em fluxo de N_2 (1 l/min).

Outra questão foi novamente avaliar a influência do fluxo de nitrogênio na reação para este novo sistema, comparando os difratogramas das amostras sintetizadas a 2,4 kW/30min em 0,2 e 1 l/min, apresentados nas Figuras 4.16 e 4.18, respectivamente. Observa-se que houve uma tendência de maior formação do h-BN no fluxo menor, provavelmente porque permite uma maior interação entre as espécies gasosas envolvidas na reação.

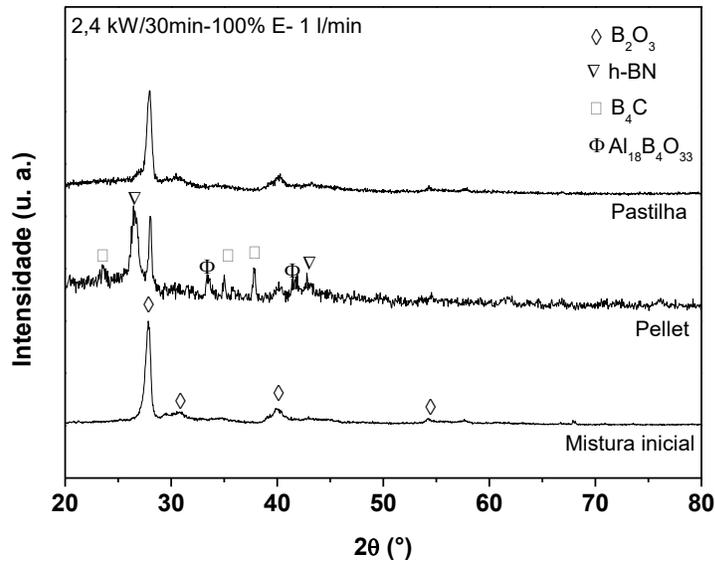


Figura 4.18 - Difratomogramas de raios X de misturas de B_2O_3/C (carvão ativado), pastilhas e "pellets", antes e após reação a 2,4 kW/30min em fluxo de N_2 (1 l/min).

Os resultados anteriores, obtidos a partir de amostras preparadas com carvão ativado, apresentaram uma quantidade significativa de óxido de boro residual após reação, por tanto foi preparado um precursor sem excesso desse óxido em formato de "pellet" e sintetizado a 2,4 kW/45min. Para avaliar o efeito do fluxo de nitrogênio foi usado um valor intermediário entre 0,2 e 1 l/min (testados anteriormente). Esse valor foi de 0,6 l/min. A Figura 4.19 apresenta esses resultados, os quais confirmaram que um fluxo menor de gás de nitrogênio favoreceu a formação do h-BN. A presença de $Al_4B_2O_9$ (JCPDS 29-10) na mistura sintetizada em 0,2 l/min indica que há contaminação da amostra com o cadinho. A presença do h-BN e do óxido de boro indica que a reação foi incompleta, e que precisa de maior temperatura e/ou tempo de reação para aumentar a formação de h-BN. Uma comparação entre as amostras preparadas em formato de "pellet", com e sem excesso de óxido de boro, e sintetizadas a 2,4 kW durante 30 e 40

minutos (Figuras 4.18 e 4.19, respectivamente), indica que o excesso de óxido de boro favorece a formação de h-BN em menor tempo de reação.

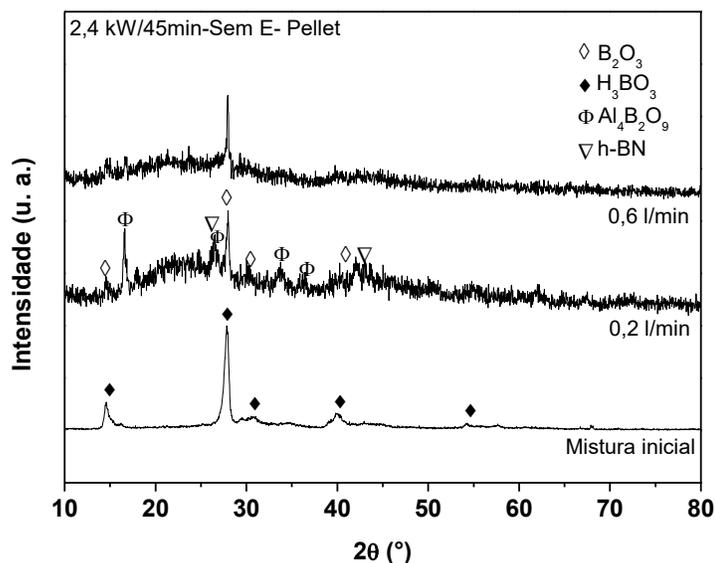


Figura 4.19 - Difrátogramas de raios X da mistura de B_2O_3/C (carvão ativado) preparadas em formato "pellet" antes e após reação a 2,4 kW/45 min com diferente fluxo de N_2 .

4.2.2.2 Mistura via seca

O precursor também foi preparado via seca mediante a maceração dos pós de óxido de boro e carvão ativado, em uma relação estequiométrica de $B_2O_3/C:1/3$ (equação 2.1), com excesso de óxido de boro (100%). A Figura 4.20 apresenta os difratogramas do precursor sintetizado a 1,8 kW/60min e 2,4 kW/30min. Esses resultados confirmam que maiores potências de micro-ondas favorecem a formação de h-BN, a qual acontece por redução carbotérmica de acordo aos mecanismos explicados anteriormente. A presença do óxido de boro e do carbeto de boro após reação indicam que a reação foi incompleta, talvez porque necessita de maior temperatura e/ou tempo de exposição às micro-ondas. A presença de

$\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ indica que houve contaminação da amostra com o cadinho, como pode ser verificado nas fotos apresentadas na Figura 4.21. Essa reação torna-se energeticamente intensa devido ao microplasma gerado a partir da reação entre o carbono (carvão ativado) e as micro-ondas, resultando em arcos elétricos que podem danificar o cadinho [57].

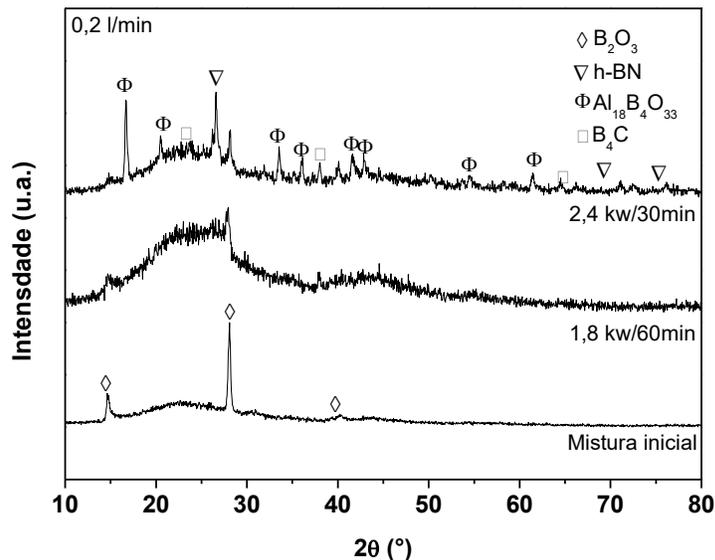


Figura 4.20 - Difratomogramas de raios X da mistura de $\text{B}_2\text{O}_3/\text{C}$ (carvão ativado) preparadas em formato "pellet" antes e após reação em diferentes potências e tempos, em fluxo de N_2 (0,2 l/min).

A Figura 4.22 apresenta os difratogramas do precursor, antes e depois da reação a 2,4 kW/90min em nitrogênio (0,2 l/min). Para este estudo foi aumentado o tempo de reação visando aumentar a formação do h-BN devido à maior exposição do precursor à energia de micro-ondas. O difratograma da mistura inicial só apresenta picos característicos do óxido de boro devido a que esse reagente está em estado cristalino, diferente do carvão ativado que se encontra em estado amorfo. Após reação em micro-ondas, o difratograma apresenta as fases: h-BN, B_2O_3 e $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$. A presença de $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ como fase principal indica

que houve contaminação da amostra com o cadinho, como foi verificado nas fotos apresentadas na Figura 4.21. Um dos picos característicos dessa fase coincide com o pico principal do h-BN, portanto, pode ser que exista uma pequena formação de h-BN. A ausência de óxido de boro após reação indica que foi consumido na formação do $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$.



Figura 4.21 - Fotografia de um cadinho de alumina-mulita com a amostra após reação de óxido de boro com carvão ativado.

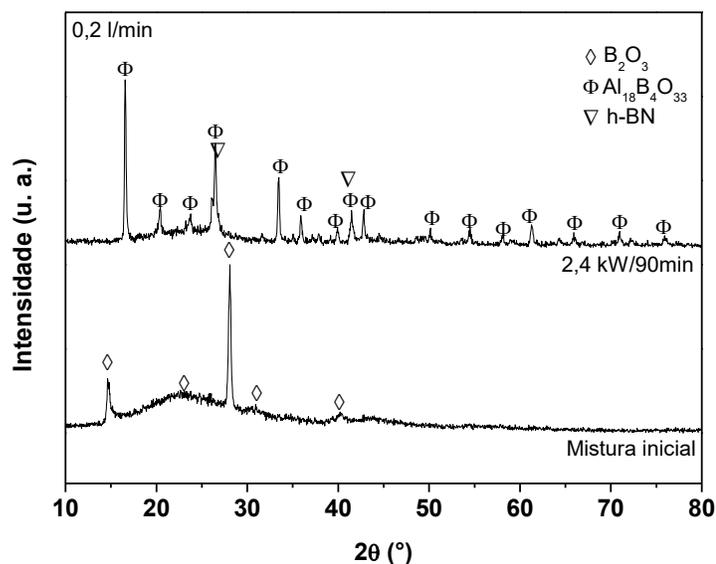


Figura 4.22 - Difratogramas de raios X da mistura $\text{B}_2\text{O}_3/\text{C}$ (carvão ativado) antes e após reação a 2,4 kW/90min em N_2 (0,2 l/min) (Amostra B1).

Nesta etapa do trabalho, no mesmo sistema foi avaliado a temperatura e tempo de reação. Assim, a Figura 4.23 apresenta um gráfico de temperatura em função do tempo de reação durante a reação carbotérmica de óxido de boro em presença de carvão ativado, usando uma potência de micro-ondas de 2,4 kW durante 90 minutos em atmosfera de nitrogênio (0,2 l/min). A medição da temperatura de reação foi feita usando a montagem experimental descrita nas Figuras 4.13 e 4.14, mediante um pirômetro infravermelho. Observa-se que são registrados valores de temperatura acima de 300 °C, devido à faixa de medição do pirômetro usado (~350-2000 °C). Além disso, no gráfico foi incluído o preaquecimento do precursor (0,6 kW/5min), mencionado na seção 3.1.1.2. Durante os primeiros 20 minutos de aquecimento com micro-ondas, a temperatura atingiu rapidamente ~1170 °C. A partir desse tempo, a taxa do aumento da temperatura foi menor, até se estabilizar em ~1270 °C. Esse rápido aumento de temperatura pode ser atribuído à interação entre o campo eletromagnético e o carvão ativado presente na mistura inicial, que gera uma corrente elétrica (induzida pelas micro-ondas) nas partículas de carbono, devido a suas propriedades de absorção. Esse processo gera calor nas partículas de carbono (causado principalmente por perdas por efeito Joule), o qual é subsequentemente transferido para o óxido de boro, resultando em uma taxa de aquecimento rápida. O aquecimento do precursor resultou na fusão do óxido de boro sólido, e posterior evaporação do óxido de boro líquido. Aparentemente, o óxido reagiu com o cadinho e com o nitrogênio para formar um borato de alumínio (Figura 4.22). De acordo com a literatura, normalmente o borato de alumínio é preparado a partir da mistura de ácido bórico com sulfato de alumínio em fluxo de sulfato de potássio, em temperatura de reação de aproximadamente 1100 °C [59].

Apesar da obtenção do borato de alumínio nas condições utilizadas nesta pesquisa ser muito interessante, seu estudo pode ser considerado como um trabalho futuro, pois o foco desta tese é a obtenção de h-BN. A Figura 4.24

apresenta uma micrografia obtida por MEV da amostra sintetizada. Observa-se que a morfologia foi irregular com a presença de partículas pre-sinterizadas.

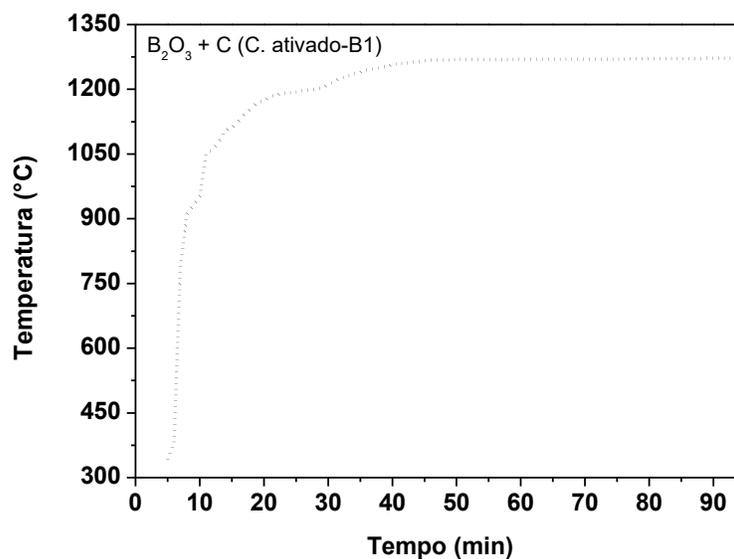


Figura 4.23 - Temperatura em função do tempo de reação da amostra B1.

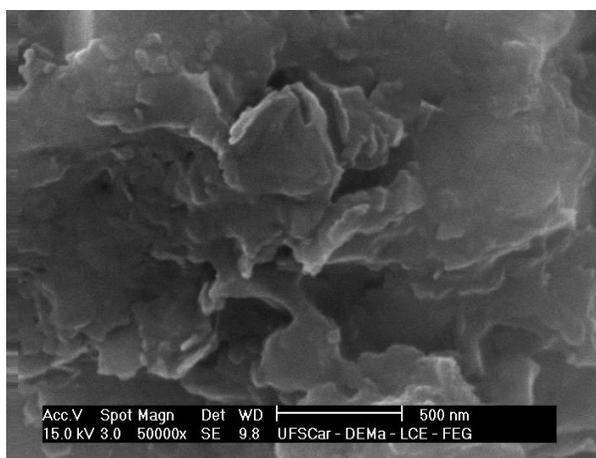


Figura 4.24 - Micrografia por MEV da amostra B1.

De maneira geral, a redução carbotérmica assistida por micro-ondas de óxido de boro e carvão ativado permitiu uma formação parcial da fase h-BN, mas a

presença de fases secundárias nos produtos obtidos indicou que a reação foi incompleta devido aos valores estudados de temperatura e tempo de aquecimento serem insuficientes, e porque houve reação da amostra com o cadinho, resultando em sua contaminação. Como explicado anteriormente, a interação das micro-ondas com o carbono gera uma reação energeticamente intensa em um sistema fechado.

Foi verificado que o formato do precursor que favoreceu mais a reação foi o "pellet", pois nesse caso, o precursor apresentou maior porosidade, favorecendo a difusão do N_2 na sua estrutura e o fluxo das espécies gasosas geradas durante a reação.

Aumentos no fluxo de N_2 na reação assistida por micro-ondas resultaram em menor reatividade entre os componentes da mistura, pois houve um maior arraste das espécies gasosas envolvidas na reação para fora do cadinho, diminuindo sua possível interação. Mesmo que os resultados obtidos da síntese a partir de misturas preparadas via seca foram favorecidas pelo uso de maiores tempos de reação, esse procedimento foi mais simples e diminuiu a reatividade do precursor com o ambiente quando comparada com a mistura preparada com álcool.

4.2.3 Método C (óxido de boro e grafite)

4.2.3.1 Mistura usando C_3H_8O

A Figura 4.25 apresenta os difratogramas de raios X de misturas de óxido de boro e grafite com relação estequiométrica teórica de $B_2O_3/C:1/3$ (equação 2.1), em pastilhas e "pellets", submetidas a 2,4 kW/30min em nitrogênio (1 l/min). A mistura inicial foi preparada com 100% de excesso de óxido de boro para compensar suas perdas durante a reação por redução carbotérmica. Essa quantidade de excesso foi determinada por Çamurlu *et al.* [17-20]. Para garantir

uma boa homogeneidade no precursor, os reagentes foram misturados mecanicamente em álcool isopropílico. Para avaliar o efeito do processamento do precursor, foram preparados "pellets" e pastilhas da mistura, de maneira similar como foram preparadas para o precursor com carvão ativado. Na Figura 4.25, a mistura inicial apresentou picos característicos do óxido de boro e do grafite (JCPDS 41-1487), devido a que esses reagentes apresentam uma alta cristalinidade. Observa-se que após a reação por redução carbotérmica em micro-ondas, os difratogramas continuam apresentando as fases grafite e óxido de boro, mas essa última em menor proporção. O que confere que a potência utilizada não foi suficiente para iniciar a reação entre os reagentes. A diminuição do óxido de boro após o tratamento térmico pode ser devido à evaporação do óxido de boro durante o aquecimento, o qual pode ter sido arrastado pelo elevado fluxo de nitrogênio. A quantidade de óxido de boro nos "pellets" foi menor do que nas pastilhas. Isso aconteceu porque o precursor em formato de "pellet" é mais poroso do que a pastilha, portanto, permitiu maior penetração do gás nitrogênio no precursor, o qual arrasta o óxido de boro gasoso para fora da amostra.

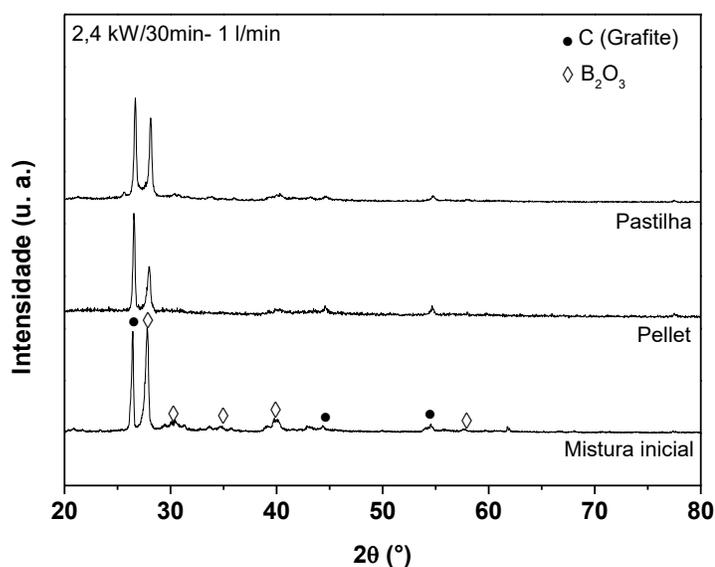


Figura 4.25 - Difratogramas de raios X da mistura de B₂O₃/C (grafite) em

formato pastilha e "pellets" antes e após reação a 2,4 kW/30min em fluxo de N₂ (1 l/min).

Para avaliar o efeito do tempo de reação, foram preparadas misturas B₂O₃/C (grafite) em formato "pellet", e sintetizadas aplicando uma potência de micro-ondas fixa de 2,4 kW de 0 a 45 minutos (Figura 4.26). Observou-se que com o aumento do tempo de aquecimento para 15 minutos, as fases grafite e óxido de boro ainda estão presentes na amostra, mas aconteceu uma diminuição na quantidade de óxido de boro. Nessas condições, parece ser que a temperatura e o tempo de aquecimento não foram suficientes para iniciar a reação. A redução da quantidade de óxido de boro aconteceu devido a sua evaporação durante o aquecimento por micro-ondas e, provavelmente, foi arrastado pelo fluxo de nitrogênio.

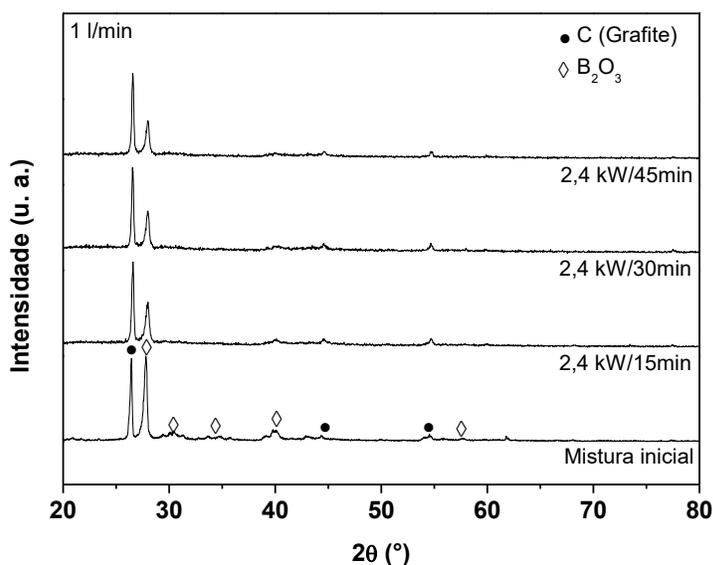


Figura 4.26 - Difratomogramas de raios X da mistura de B₂O₃/C (grafite) antes e após reação a 2,4 kW durante diferentes tempos de reação em fluxo de N₂ (1 l/min).

Para avaliar o efeito da potência de micro-ondas, a mistura de óxido de boro e grafite, em formato de "pellet", foi submetida a diferentes potências de micro-ondas durante 45 minutos em um fluxo de nitrogênio de 1 l/min. Esses resultados são apresentados na Figura 4.27. Nessas condições, observou-se que o aumento da potência de 1,8 para 2,4 kW não resultou em uma alteração significativa, tal como foi explicado nos resultados anteriores.

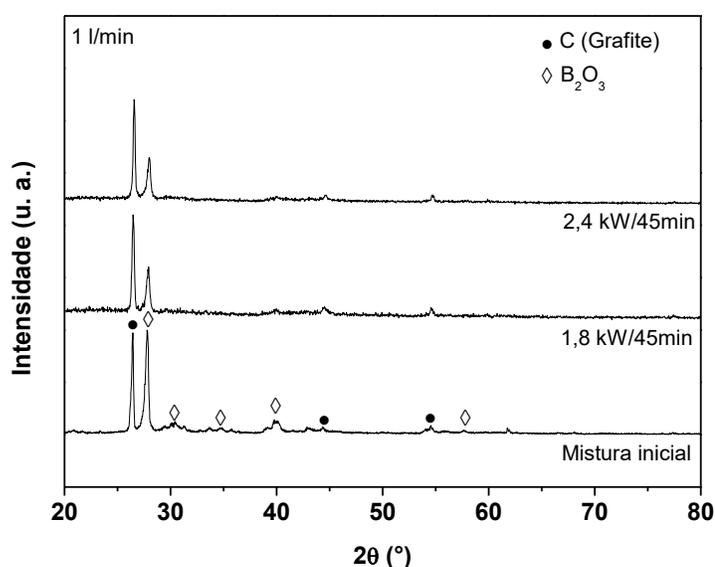


Figura 4.27 - Difratogramas de raios X da mistura B₂O₃/C (grafite) antes e após reação a 1,8 e 2,4 kW durante 45 min em fluxo de N₂ (1 l/min).

Para avaliar o efeito do fluxo de nitrogênio, a mistura de óxido de boro e grafite, em formato de "pellet", foi submetida a 1,2 kW/30min em fluxo de nitrogênio de 0,2 e 0,6 l/min. A Figura 4.28 apresenta esses resultados. Observa-se que, um aumento do fluxo resultou na diminuição do óxido de boro, tal como foi explicado anteriormente.

De acordo com os resultados apresentados anteriormente da síntese por redução carbotérmica e simultânea nitretação de óxido de boro em presença de

grafite, não houve indícios de formação do h-BN. Isso pode ter acontecido ou porque a potência e o tempo de reação não foram suficientes ou porque o grafite e o óxido de boro foram pouco reativos entre si. No caso da síntese assistida por micro-ondas das misturas de óxido de boro com negro de fumo e com carvão ativado, discutidas anteriormente, em ambos os casos foi evidenciada a formação em diferentes proporções de h-BN, isso porque segundo a literatura [60], o carbono amorfo apresenta maior absorção às micro-ondas do que o carbono grafítico e maior perda dielétrica [60]. Além disso, o grafite apresenta uma reduzida energia superficial, que o torna não-molhável por uma variedade de óxidos fundidos [61]. Essa característica pode ter comprometido a reação entre o grafite e o óxido de boro durante o aquecimento.

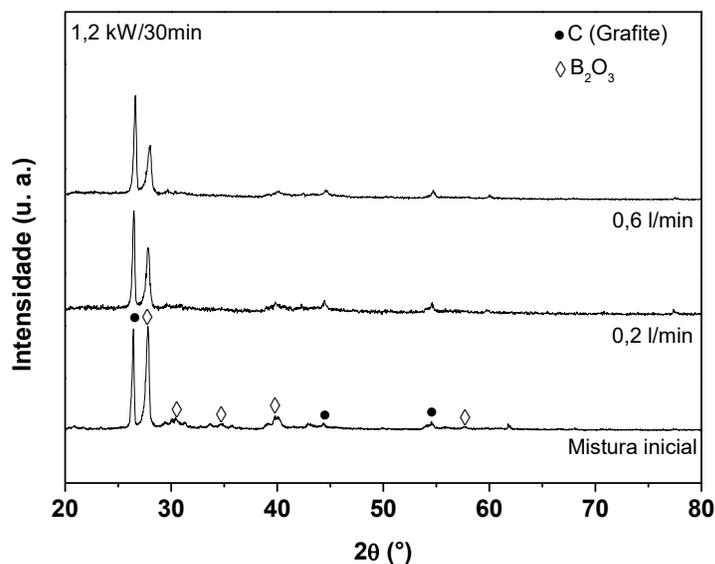


Figura 4.28 - Difratomogramas de raios X da mistura B_2O_3/C (grafite) antes e após reação a 1,2 kW/30min em diferentes fluxos de N_2 .

4.2.3.2 Mistura via seca

O precursor também foi preparado via seca mediante a maceração dos pós de óxido de boro e grafite, em uma relação estequiométrica de $B_2O_3/C:1/3$ (equação

2.1), com excesso de óxido de boro (100%). Essa mistura foi submetida a 2,4 kW/90 min em um fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min. Esse resultado está apresentado na Figura 4.29. Observa-se que a mistura inicial apresenta os picos característicos das fases óxido de boro e grafite. Após reação por redução carbotérmica e nitretação em micro-ondas, a amostra apresentou as fases grafite e $\text{Al}_5(\text{BO}_3)\text{O}_6$ (JCPDS 72-1931). A ausência do óxido de boro indicou que durante o aquecimento aconteceu sua evaporação, e posterior reação com o cadinho para formar o $\text{Al}_5(\text{BO}_3)\text{O}_6$. Essa reação pode ter sido favorecida pelo microplasma gerado pelo grafite durante o aquecimento com as micro-ondas [57], que por sua vez gerou arcos elétricos que tornaram a reação energeticamente intensa, e nessa condição foi possível novamente a interação da amostra com o cadinho.

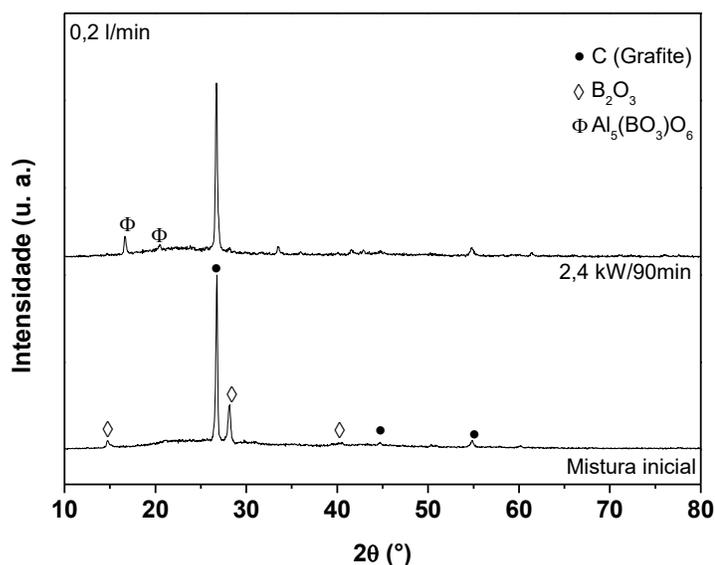


Figura 4.29 - Difrátogramas de raios X de misturas de $\text{B}_2\text{O}_3/\text{C}$ (grafite) antes e depois da reação a 2,4 kW/90min em fluxo de N_2 (0,2 l/min) (amostra C1).

A Figura 4.30 apresenta um gráfico de temperatura vs. tempo de reação durante a reação carbotérmica de óxido de boro em presença de grafite, usando

uma potência de micro-ondas de 2,4 kW durante 90 minutos em atmosfera de nitrogênio (0,2 l/min). A medição da temperatura de reação foi feita usando a montagem experimental descrita nas Figuras 4.13 e 4.14, mediante um pirômetro infravermelho. Observa-se que são registrados valores de temperatura acima de 300 °C, devido à faixa de medição do pirômetro usado (~350-2000 °C). Além disso, no gráfico foi incluído o preaquecimento do precursor (0,6 kW/5min), mencionado na seção 3.1.1.2. Só a partir de 25 minutos de aquecimento com micro-ondas, a temperatura foi superior a ~300 °C. Comparando esse resultado com os gráficos de temperatura apresentados nas Figuras 4.15 e 4.23, das misturas com negro de fumo e carvão ativado, respectivamente, observa-se que no caso das fases amorfas do carbono, a reação ocorre mais rapidamente do que no caso quando se usa o carbono cristalino. Fato esse explicado pela diferença de absorção das fases amorfas e gráficas do carbono e da alta perda dielétrica do carbono amorfo, conforme já discutido anteriormente.

Durante os primeiros 50 minutos de aquecimento com micro-ondas, a temperatura atingiu rapidamente a ~1170 °C. A partir desse tempo, o aumento da temperatura foi menor, até se estabilizar em ~1270 °C. Esse rápido aumento de temperatura pode ser atribuído à interação entre o campo eletromagnético e o grafite presente na mistura inicial, que gera uma corrente elétrica (induzida pelas micro-ondas) nas partículas de carbono, devido a suas propriedades de absorção. Esse processo gera calor nas partículas de carbono (causado principalmente por perdas por efeito Joule), o qual é subsequentemente transferido para o óxido de boro, resultando em uma taxa de aquecimento rápida. A Figura 4.31 apresenta resultados obtidos por MEV da amostra sintetizada. Observa-se que a morfologia é irregular, e que de acordo com o difratograma apresentado na Figura 4.29, corresponde à fase grafite.

De acordo com os resultados apresentados anteriormente da síntese por redução carbotérmica e simultânea nitretação de óxido de boro em presença de grafite (via seca), não houve indícios de formação do h-BN. Isso pode ter

acontecido porque a mistura preparada com grafite requer mais tempo para absorver as micro-ondas e aquecer-se do que as misturas preparadas com o carbono amorfo, sendo necessário um maior tempo de exposição a 2,4 kW para que a reação possa acontecer.

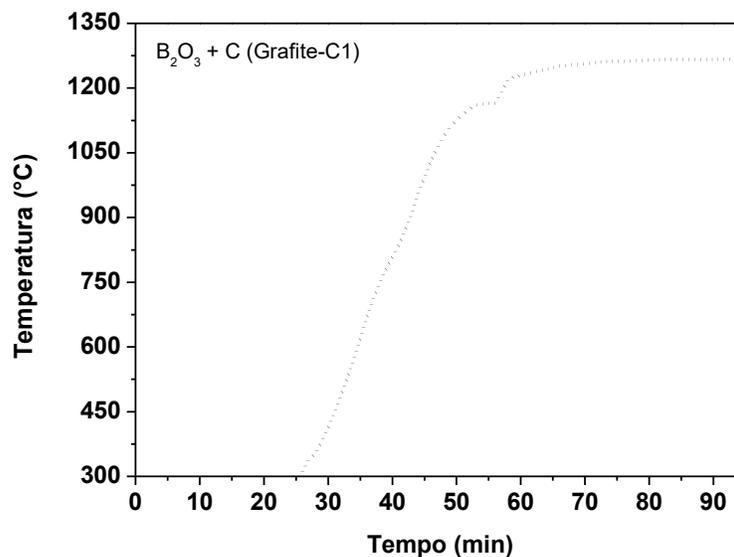


Figura 4.30 - Temperatura em função do tempo de reação da amostra C1.

De maneira geral, a reação por redução carbotérmica assistida por micro-ondas de óxido de boro e grafite foi dificultada pela pouca reatividade entre esses reagentes, devido a que a temperatura, atingida nos valores estudados de potência de micro-ondas e tempo de aquecimento, foi insuficiente para iniciar a reação. O precursor preparado com grafite demorou maior tempo em aquecer-se do que os precursores preparados com negro de fumo e carvão ativado. Isso está associado com a diferença de absorção de micro-ondas do carbono em estado amorfo (negro de fumo e carvão ativado) e cristalino (grafite) e da alta perda dielétrica do carbono amorfo.

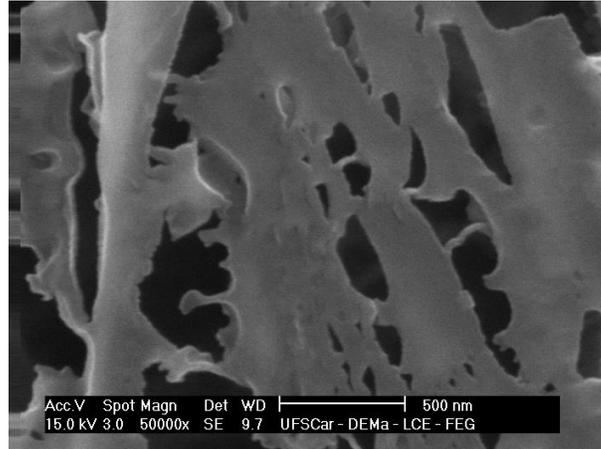


Figura 4.31 - Micrografia por MEV da amostra C1.

4.3 Reação de ácido bórico com uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)

4.3.1 Método D

O método D descreve a reação de ácido bórico com uréia, sendo neste caso substituído o óxido de boro pelo ácido bórico seguindo a mesma metodologia anteriormente discutida (mistura via seca: $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (1/6)) utilizando 3 kW/30min em fluxo de nitrogênio de 0,2 e 1 l/min. Assim, os resultados antes e após reação estão apresentados na Figura 4.32. Observa-se que, a mistura inicial apresentou os picos característicos das fases H_3BO_3 e $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (JCPDS 83-1436), e da mistura: H_3BO_3 e $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (JCPDS 83-1436). Após reação, o pó resultante sintetizado em fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min apresentou uma fase sem picos de difração bem definidos, indicando seu estado amorfo, mas com forte tendência à formação da fase h-BN esperada. Essa fase, de acordo com alguns autores, pode ser definida como h-BN amorfo, ou corresponder ao precursor HNBOH, que de acordo com a equação 2.5, como já discutido, pode se transformar em h-BN e água. Acredita-se que durante a formação das fases sob aquecimento por micro-ondas, o ácido bórico perde água e transforma-se em óxido de boro, simultaneamente, a uréia se decompõe e forma amônia. A reação entre ambos

resultou na formação da fase amorfa do h-BN. Esse mecanismo foi baseado na reação convencional de ácido bórico com uréia [21,23]. De acordo com esses resultados, foi possível formar fase em estado amorfo sob aquecimento com micro-ondas, mas o tratamento a 3 kW/30 min não foi suficiente para cristalizar essa fase em h-BN. Além disso, o aumento do fluxo de nitrogênio não resultou em uma alteração significativa, tal como observado na Figura 4.32. A Figura 4.33 apresenta o difratograma da mistura $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (1/6) antes e após reação a 2,4 kW/90min em fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min. Neste caso a potência de 3 kW foi reduzida para 2,4 kW porém em tempo maior, passando de 30 para 90 min. A partir desses resultados observou-se resultado similar ao anteriormente discutido. Apesar de ter aumentado o tempo de reação a cristalização do h-BN não foi observada. Um fator determinante pode ter sido a temperatura atingida durante o aquecimento por micro-ondas dessa mistura tenha sido insuficiente. Nesse contexto, foi feita a medição da temperatura da reação usando a montagem experimental descrita anteriormente (Figuras 4.13 e 4.14), mediante um pirômetro infravermelho. A Figura 4.34 apresenta um gráfico de temperatura vs. tempo de reação durante a reação de ácido bórico com uréia, usando uma potência de micro-ondas de 2,4 kW durante 90 minutos em atmosfera de nitrogênio (0,2 l/min). Observa-se que são registrados valores de temperatura acima de 300 °C, devido à faixa de medição do pirômetro usado (~350-2000 °C). Além disso, no gráfico foi incluído o preaquecimento do precursor (0,6 kW/5 min), mencionado na seção 3.1.1.2. A partir de 15 minutos de aquecimento a temperatura foi superior a 300 °C. De acordo com a literatura [62], a decomposição de uréia em amônia e ácido isocianico ($\text{HNCO}(\text{g})$) inicia a 152 °C. Até 250 °C pode acontecer a formação de outros compostos como: biureto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$), ácido cianúrico ($\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$), "ammelide" ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$) e melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$). Na faixa de 250-360 °C acontece a sublimação e decomposição dos produtos gerados [62]. Isso implica que durante os primeiros 15 minutos de aquecimento em micro-ondas pode ter iniciado a reação da amônia com o ácido bórico/óxido de boro. Como a reação é exotérmica, a temperatura aumenta com o tempo de aquecimento até atingir 1250 °C. Um

estudo similar, porém em forno convencional foi realizado por Gomathi *et al.* [22], que utilizaram os mesmos reagentes e mesma estequiometria utilizada neste estudo sob aquecimento convencional a 1000 °C na faixa de tempo de 3-12 h, e nessas condições obtiveram após a síntese o pó de h-BN com maior cristalinidade do que o apresentado na Figura 4.33. Diante esses resultados acredita-se que neste caso o tempo tenha sido insuficiente no micro-ondas (1 hora) para se obter um pó com maior cristalinidade. Por limitações técnicas da montagem usada na síntese, não foram possíveis estudos usando maiores tempos de exposição às micro-ondas. A Figura 4.35 apresenta uma micrografia por MEV da amostra sintetizada a 2,4 kW/90min, correspondente ao h-BN amorfo.

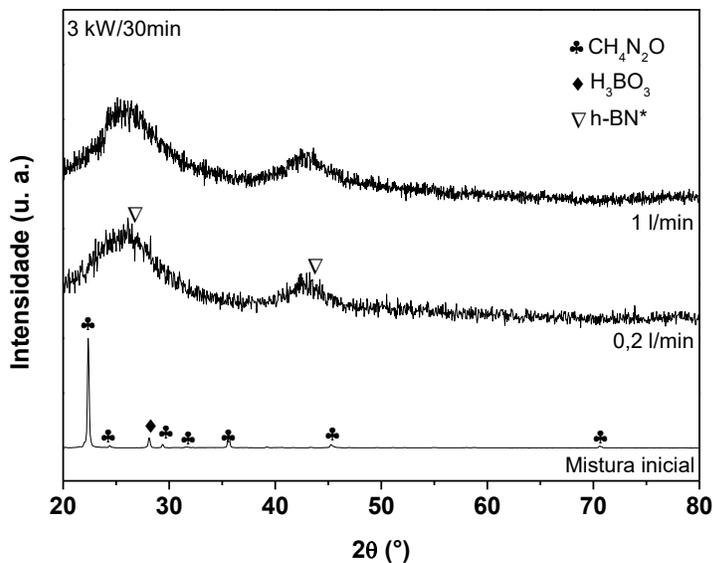


Figura 4.32 - Difractogramas de raios X de misturas de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ antes e após reação a 3 kW/30min em diferentes fluxos de N_2 . *Baixa cristalinidade.

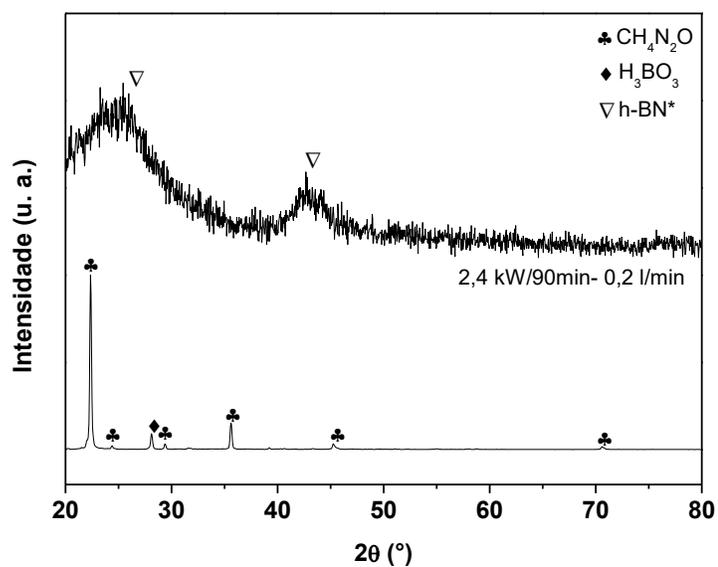


Figura 4.33 - Difratogramas de raios X de mistura de H₃BO₃/CH₄N₂O antes da reação e do pó após reação a 2,4 kW/90min em atmosfera de N₂ (amostra D1). *Baixa cristalinidade.

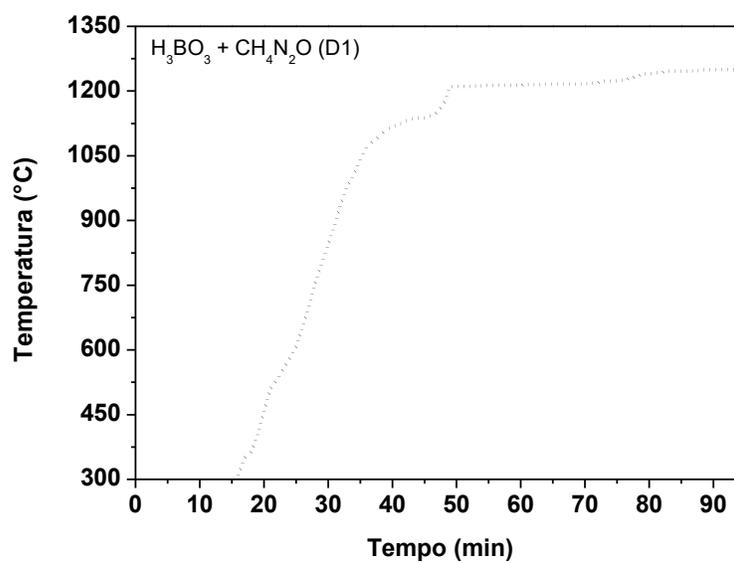


Figura 4.34 - Temperatura em função do tempo de reação da amostra D1.

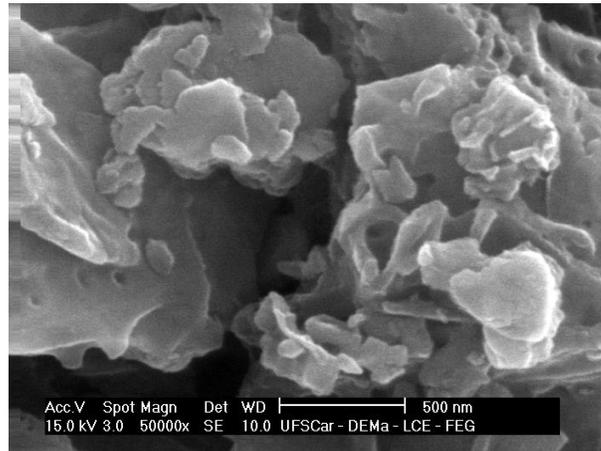


Figura 4.35 - Micrografia por MEV da amostra D1.

4.3.2 Método E

O método E foi similar ao anteriormente apresentado e discutido, porém a mistura dos precursores H_3BO_3 e $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ foi feita via úmida com uma estequiometria de 1:12 M. A Figura 4.36 apresenta os resultados da mistura antes e após reação a 3 kW/30min em fluxo de nitrogênio de 0,2 e 1 l/min. Observa-se que, a mistura inicial apresentou as fases H_3BO_3 e $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (JCPDS 83-1436), conforme era esperado. Após reação, o pó sintetizado em fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min apresentou novamente a fase amorfa de h-BN. A formação dessa fase durante o aquecimento por micro-ondas a partir do ácido bórico e da uréia acontece de maneira similar à descrita na seção 4.3.1. De acordo com esses resultados, foi possível formar a fase amorfa de h-BN sob aquecimento por micro-ondas, mas o tempo da síntese a 3 kW/30min não tenha sido suficiente para cristalizar a fase amorfa em h-BN cristalino. O aumento do fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min para 1 l/min não alterou significativamente esse estado amorfo, tal como apresentado na Figura 4.36.

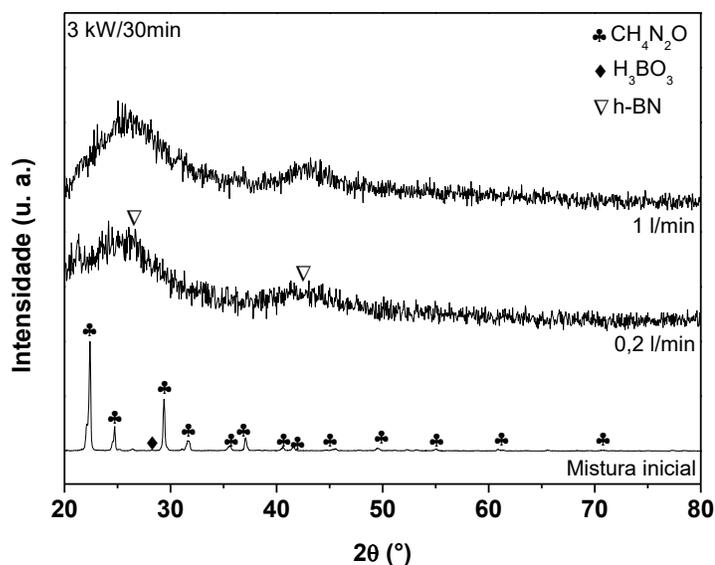


Figura 4.36 - Difratoogramas de raios X da mistura de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ antes da reação e do pó resultante após reação a 3 kW/30min em diferentes fluxos de N_2 .

Como realizado com a mistura preparada por via seca o tempo da reação de 30 min foi aumentado para 50 e 90 min em fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min. Os resultados desse aumento de tempo de reação estão apresentados na Figura 4.37. Observa-se nessa Figura a formação do precursor do h-BN como resultado da reação do óxido de boro e a amônia, gerados durante o aquecimento por micro-ondas a partir do ácido bórico e a uréia, respectivamente. Os tempos estudados foram insuficientes para cristalizar o h-BN. Comparando as Figuras 4.33 e 4.37, observa-se que o excesso de uréia não afetou em mudança significativa na cristalização do h-BN, pois os difratogramas das amostras sintetizadas a 2,4 kW/90 min são bem similares. Nessa condição, o fator mais determinante na cristalização do h-BN acredita-se ser a temperatura de reação, comparada com o excesso de uréia. Devido à similaridade desses difratogramas, se assumiu que o perfil de temperatura no método E foi parecido ao apresentado na Figura 4.34.

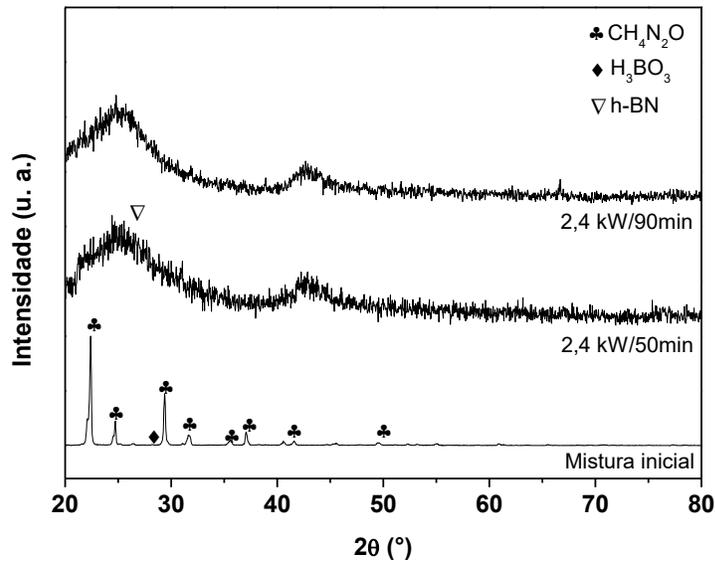


Figura 4.37 - Difractogramas de raios X da mistura de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ antes e do pó resultante após reação a 2,4 kW durante 50 min e 90 min em fluxo de N_2 (0,2 l/min).

A Figura 4.38 apresenta um resultado obtido por MEV da amostra sintetizada a 2,4 kW/90min, correspondente ao h-BN amorfo. Essa micrografia é muito semelhante à apresentada na Figura 4.35.

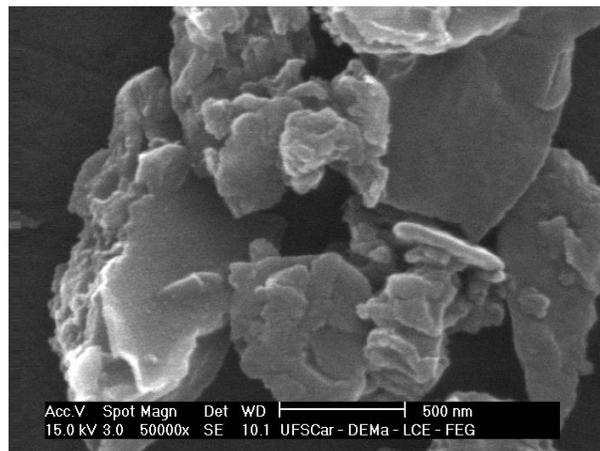


Figura 4.38 - Micrografia por MEV da amostra E1.

De maneira geral, a reação assistida por micro-ondas da uréia com o ácido bórico permitiu a formação do h-BN com pouca cristalinidade. Isso pode ter acontecido devido a que a temperatura e o tempo de reação usados nesse estudo, foram insuficientes para completar a cristalização do nitreto. Alterações na estequiometria da mistura e no tipo de mistura (via seca e úmida) não resultaram em uma variação significativa na formação do h-BN.

4.4 Reação de ácido bórico/óxido de boro com melamina ($C_3H_6N_6$)

4.4.1 Método F

4.4.1.1 Com pré-calcinação

De acordo com a literatura, verificou-se outra forma de preparar a mistura por via seca dos pós de ácido bórico e melamina, em uma proporção molar de 1:1, seguido de uma pré-calcinação consecutiva a 200 °C/1h e 300 °C/2h em gás de nitrogênio, em forno convencional [24]. Os mesmos estudos foram realizados e a pré-calcinação foi em duas atmosferas diferentes ar e em nitrogênio (0,2 l/min) em forno convencional. A Figura 4.39 apresenta a difratogramas de raios X da mistura inicial antes e após pré-calcinação em ar e nitrogênio. Observam-se os picos de difração característicos das fases H_3BO_3 e $C_3H_6N_6$ (JCPDS 39-1950). Após pré-calcinação em ar, a mistura apresentou as fases melamina e do óxido de boro. A presença de óxido de boro pode ser explicada pela desidratação do ácido bórico durante o aquecimento nessa faixa de temperatura. De acordo com a literatura, na faixa de temperatura de 60-100 °C ocorre uma desidratação parcial do ácido bórico. Durante o aquecimento na faixa de temperatura de 100-200 °C o ácido bórico forma o ácido metabórico (HBO_2) e em seguida o óxido de boro. Essas reações estão representadas pelas equações 4.5 e 4.6 [63].



Mesmo que a mistura após pré-calcinação apresentou os picos de difração da melamina, observa-se uma pequena alteração nas suas intensidades, quando comparados com os picos da mistura inicial. Isso pode ter acontecido devido a que durante o aquecimento na faixa de temperatura de 200-300 °C, a melamina sublima parcialmente e é liberada na forma de fase gasosa, condensando parcialmente em produtos poliméricos como o "melem" ($C_6H_6N_{10}$) [63]. É conhecido que durante a condensação progressiva da melamina ocorre a eliminação de amônia [64].

Na Figura 4.39 observa-se que a mistura pré-calcinada em atmosfera de nitrogênio também apresentou as fases melamina e óxido de boro. A formação do óxido de boro e a pequena alteração na intensidade dos picos de difração da melamina acontecem pelos mecanismos descritos anteriormente. A quantidade de óxido de boro na amostra pré-calcinada em nitrogênio é maior do que em ar. Isso pode ter acontecido porque a presença de atmosfera inerte garantiu a completa conversão de ácido bórico em óxido de boro, sem perdas por evaporação das espécies intermediárias durante esse processo. De acordo com a literatura, a decomposição de materiais que contêm ácido bórico e melamina na sua estrutura, como o diborato de melamina ($C_3H_6N_6 \cdot 2H_3BO_3$), apresentam mecanismos de decomposição similares em condições pirolíticas e oxidativas durante o aquecimento convencional em temperaturas de até 300 °C [63].

A Figura 4.40 apresenta uma micrografia por MEV da mistura $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ pré-calcinada convencionalmente a 200 °C/1h e 300 °C/2h em fluxo e nitrogênio (0,2 l/min). Essa micrografia apresenta partículas com formato "rod" com diâmetro médio em escala submicrométrica e comprimento médio em escala micrométrica. A morfologia é uniforme, e segundo o difratograma apresentado na Figura 4.39 do precursor tratado termicamente em nitrogênio, corresponde a uma mistura das fases melamina e ácido bórico e/ou óxido de boro. A estrutura do produto obtido neste estudo após esse tratamento térmico não foi relatada na literatura, tal como

também foi concluído por Hoffendahl *et al.* [63] no estudo do mecanismo de decomposição do diborato de melamina. Singh *et al.* [65] relatam que a reação entre o ácido bórico e a melamina em temperaturas entre 200 e 300 °C pode resultar na formação de um precursor B-C-N-O-H.

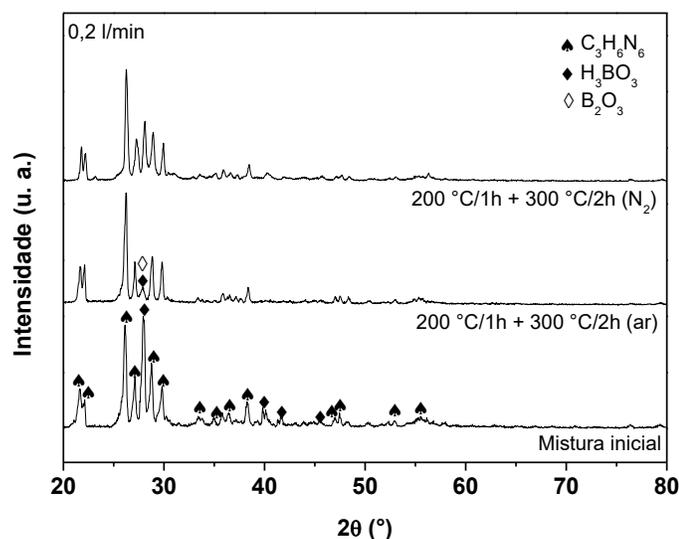


Figura 4.39 - Difrátogramas de raios X de misturas de $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ calcinadas convencionalmente a 200 °C/1h e 300 °C/2h em ar e N_2 .



Figura 4.40 - Micrografia por MEV da mistura $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ pré-calcinada convencionalmente a 200 °C/1h e 300 °C/2h em N_2 (precursor de

F1).

Para avaliar o efeito do tempo de reação durante o aquecimento por micro-ondas, foi utilizado o precursor pré-calcinado em nitrogênio. Essa escolha foi feita considerando que comparado com o precursor pré-calcinado em ar, o precursor pré-calcinado em nitrogênio apresentou maior quantidade de óxido de boro, o qual pode favorecer a formação de h-BN, devido à maior disponibilidade de boro no sistema. Esse precursor foi aquecido a 2,4 kW em um fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min durante diferentes tempos de reação (30, 50 e 60 min), tal como apresentado na Figura 4.41. Observa-se que o precursor aquecido em micro-ondas durante 30 minutos apresentou uma tendência à formação da fase h-BN, a qual incrementou sua cristalinidade com o aumento do tempo de reação para 50 e 60 minutos. Acredita-se que, a formação de h-BN foi favorecida pela pré-calcinação e a energia das micro-ondas, que pode ter acontecido devido à reação entre o óxido de boro e a amônia, gerada durante a condensação da melamina pelo aquecimento com micro-ondas. Esse mecanismo foi baseado nos estudos da decomposição térmica convencional de diborato de melamina em atmosfera de nitrogênio [63].

Segundo os resultados da Figura 4.41, o aumento do tempo de reação na potência de 2,4 kW, resultou na formação do h-BN e no aumento da sua cristalinidade. A presença do óxido de boro indica nessas condições de síntese, que a reação de formação do h-BN não foi completa. Assim, visando a obtenção de h-BN puro, foi aumentado o tempo de reação mantendo fixas as outras condições de síntese.

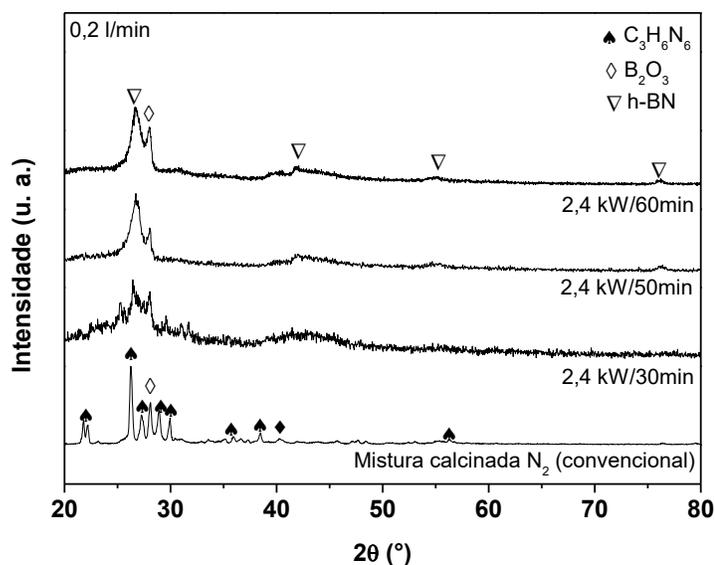


Figura 4.41 - Difratoogramas de raios X de misturas de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ calcinadas convencionalmente a 200 °C/1h e 300 °C/2h em N_2 , e após síntese a 2,4 kW durante diferentes tempos de reação.

A Figura 4.42 apresenta o difratograma de raios X do precursor pré-calcinado em nitrogênio após síntese a 2,4 kW/90 em um fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min. Observa-se nessa Figura, a presença de h-BN como única fase cristalina, corroborando que o aumento do tempo de reação na potência de micro-ondas de 2,4 kW resultou na formação do h-BN puro, provavelmente pelo aumento da temperatura de reação. Para confirmar essa hipótese, foi feita a medição da temperatura de essa reação. A Figura 4.43 apresenta um gráfico de temperatura vs. tempo de reação durante a reação do precursor (mistura $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ calcinada em N_2) usando uma potência de micro-ondas de 2,4 kW durante 90 minutos em atmosfera de nitrogênio (0,2 l/min). A medição da temperatura de reação foi feita usando a montagem experimental descrita nas Figuras 4.13 e 4.14, mediante um pirômetro infravermelho. Observa-se que são registrados valores de temperatura acima de 300 °C, devido à faixa de medição do pirômetro usado (~350-2000 °C). Além disso, no gráfico foi incluído o pré-

aquecimento do precursor diretamente no micro-ondas a 0,6 kW/5min, conforme mencionado na seção 3.1.1.2. Durante os primeiros 27 minutos de aquecimento em micro-ondas a temperatura da reação foi menor do que 300 °C. Acredita-se que, nessa faixa de tempo acontece a desidratação parcial do precursor, com sublimação e condensação parcial da melamina, que pode ter resultado na formação de "melem", mediante a liberação de amônia. O aquecimento em micro-ondas de 28 para 32 minutos resultou em temperaturas de reação de 310 para 390 °C, respectivamente. Nessa faixa de temperaturas, a desidratação do precursor foi completa e pode ter acontecido a formação de h-BN na fase condensada devido à reação entre o óxido de boro e a amônia liberada durante a condensação da melamina. Esse resultado corresponde com o difratograma apresentado na Figura 4.40, do precursor sintetizado a 2,4 kW/30 min, no qual é possível observar a formação do h-BN. O aquecimento em micro-ondas de 32 para 35 minutos resultou em temperaturas de reação de 390 para 520 °C, respectivamente. Nessa faixa de temperaturas, pode acontecer a decomposição da melamina e o "melem", e a presença de h-BN e óxido de boro em fase condensada, de maneira similar como acontece no aquecimento convencional do diborato de melamina [63]. No aquecimento por micro-ondas, as fases h-BN e óxido de boro continuam presentes em temperaturas maiores, tal como apresentado na Figura 4.40, nos tempos de reação de 50 e 60 minutos, correspondentes a 1000 e 1025 °C, segundo a Figura 4.41. Finalmente em 90 minutos (1130 °C) foi possível obter a fase pura do h-BN (Figura 4.42), e isso pode ter acontecido devido à reação completa do óxido de boro e amônia gerados durante o aquecimento com micro-ondas. Segundo esses resultados, o aumento de temperatura durante o aquecimento por micro-ondas favoreceu a completa reação entre o óxido de boro e a amônia, o que resultou em h-BN bem cristalino. O valor do tamanho de cristalito dessa amostra foi de aproximadamente 17 nm, e foi estimado usando a equação 3.2 (Eq. de Scherrer), no pico de maior intensidade da fase, correspondente ao plano (002).

Para avaliar o efeito do fluxo de nitrogênio na reação, o precursor pré-calcinado em nitrogênio foi aquecido a 2,4 kW/90min, mas em um fluxo de nitrogênio de 1 l/min. Observa-se a formação de h-BN como fase única, mas o padrão de difração do precursor após reação apresentou menor cristalinidade do que o sintetizado em 0,2 l/min. Isso pode ter acontecido devido à redução da temperatura causada pelo maior fluxo de gás, resultando em uma amostra menos cristalina.

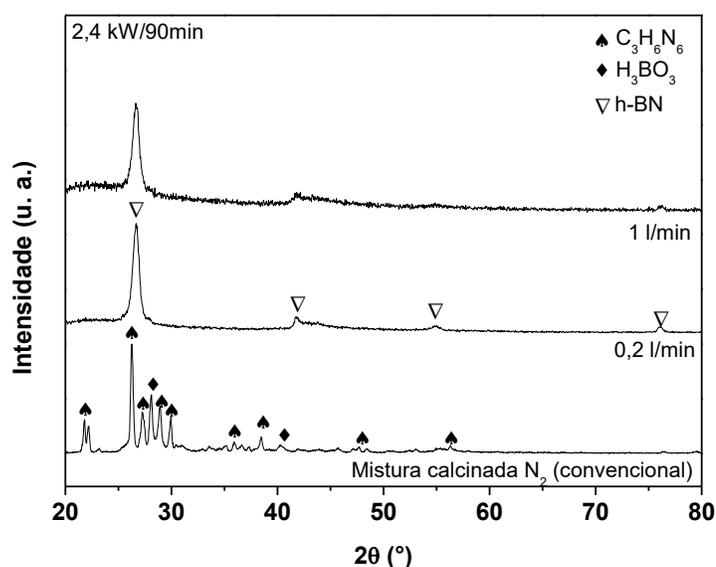


Figura 4.42 - Difrátogramas de raios X de misturas de $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ calcinadas convencionalmente a $200^\circ C/1h$ e $300^\circ C/2h$ em N_2 , e após síntese a 2,4 kW/90min em diferentes fluxos de N_2 .

A Figura 4.44 apresenta uma micrografia obtida por MEV da amostra obtida a partir da mistura de $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ pré-calcinada convencionalmente a $200^\circ C/1h$ e $300^\circ C/2h$, e sintetizada a 2,4 kW/90min em N_2 (0,2 l/min). Por convenção, o nome dessa amostra foi definido como amostra F1. Essa micrografia revela a presença de partículas tipo semiesferas, com tamanho nanométrico e morfologia uniforme. De acordo com o difratograma apresentado na Figura 4.42, essas partículas correspondem ao h-BN.

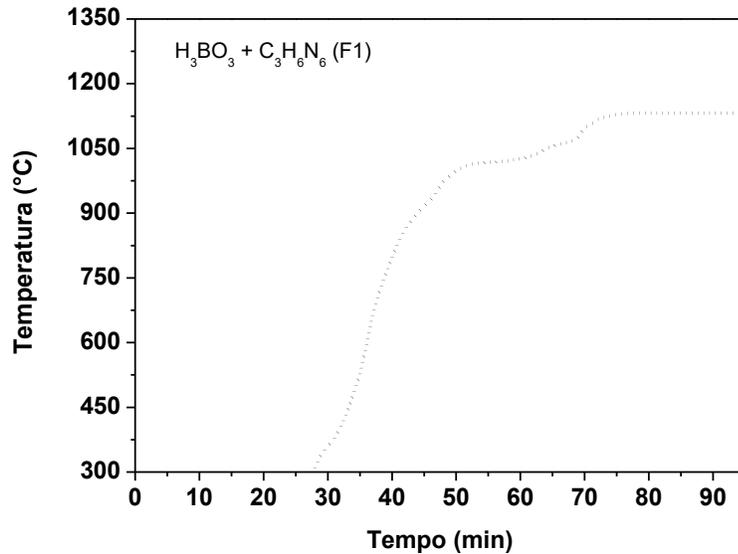


Figura 4.43 - Temperatura em função do tempo de reação da mistura $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ pré-calcinada convencionalmente a $200\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ e $300\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ e submetida a $2,4\text{ kW}/90\text{min}$ em N_2 ($0,2\text{ l/min}$) (amostra F1).

A Figura 4.45(a) apresenta uma micrografia obtida por MEV da amostra F1, mas em maior escala. Observa-se a presença de aglomerados, devido à alta reatividade das partículas primárias. A Figura 4.45(b-e) apresenta o mapeamento elemental realizado sobre a micrografia por MEV da Figura 4.45(a). É possível verificar que as concentrações mais elevadas de B (Figura 4.45(b)) e N (Figura 4.45(c)) coincidem com as regiões das partículas da amostra, apresentando uma distribuição homogênea. Na Figura 4.45(d) é possível identificar a presença de O na amostra, que pode ser explicada considerando que esse elemento é um defeito intrínseco comum no h-BN, o qual é incorporado na rede cristalina durante o processo de síntese do material [53]. Também é possível verificar que as concentrações mais elevadas de Al (Figura 4.45(e)) coincidem com as regiões fora da amostra, que correspondem ao porta-amostra metálico de Al. As porcentagens dos elementos em uma região do material, indicada pela análise EDS, foram: B (46,20%), N (46,71%), O (4,43%) e Al (2,66%). Esse resultado corrobora a alta

pureza do h-BN obtido mediante a reação assistida por micro-ondas de ácido bórico e melamina. As micrografias obtidas por MET no modo varredura (STEM) em campo claro e campo escuro para a amostra F1 podem ser visualizadas na Figura 4.46. Observa-se uma distribuição uniforme e homogênea de nanopartículas de h-BN, com um formato semiesférico e tamanho médio de 30 nm. A Figura 4.47(a) apresenta uma micrografia por MET de alta resolução (HRTEM) da amostra F1, na qual foi possível observar planos bem cristalizados de h-BN com uma distância interplanar de $\sim 0,35$ nm, característico do espaçamento d_{002} no h-BN [23,24,29]. A Figura 4.47(b) apresenta o correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD) da amostra F1. Esse resultado confirma a natureza cristalina da amostra e a fase hexagonal do h-BN.

Mediante o uso de aquecimento por micro-ondas foi possível obter pós nanométricos de h-BN, a partir de uma mistura via seca de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ (1:1 M) pré-calcinada convencionalmente ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) a $200^\circ\text{C}/1\text{h}$ e $300^\circ\text{C}/2\text{h}$ em atmosfera de nitrogênio ($0,2$ l/min), e posteriormente aquecida por micro-ondas a $2,4$ kW/90min em atmosfera de nitrogênio ($0,2$ l/min). Os resultados obtidos revelaram a formação de h-BN cristalino com um tamanho médio de partícula de 30 nm e formato semiesférico.

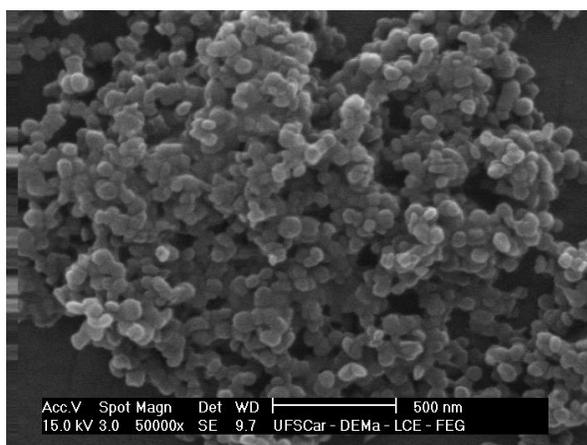
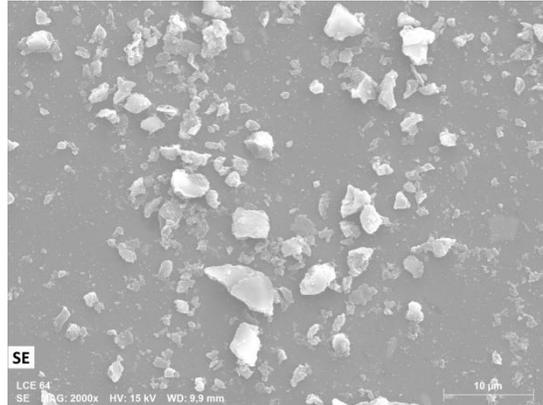


Figura 4.44 - Micrografia por MEV da amostra F1 (h-BN).



(a)



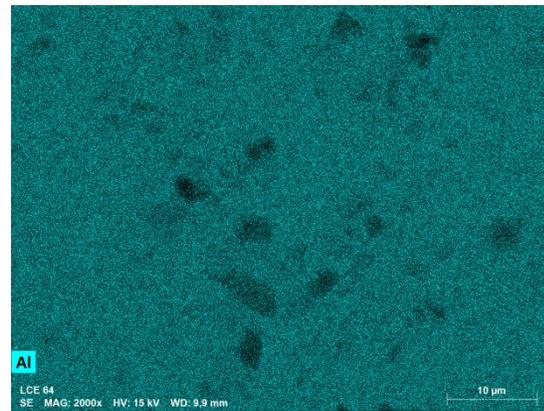
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.45 - (a) Micrografia por MEV da amostra F1 (h-BN) e (b)-(e) seu correspondente mapeamento elemental de: B, N, O e Al, respectivamente.

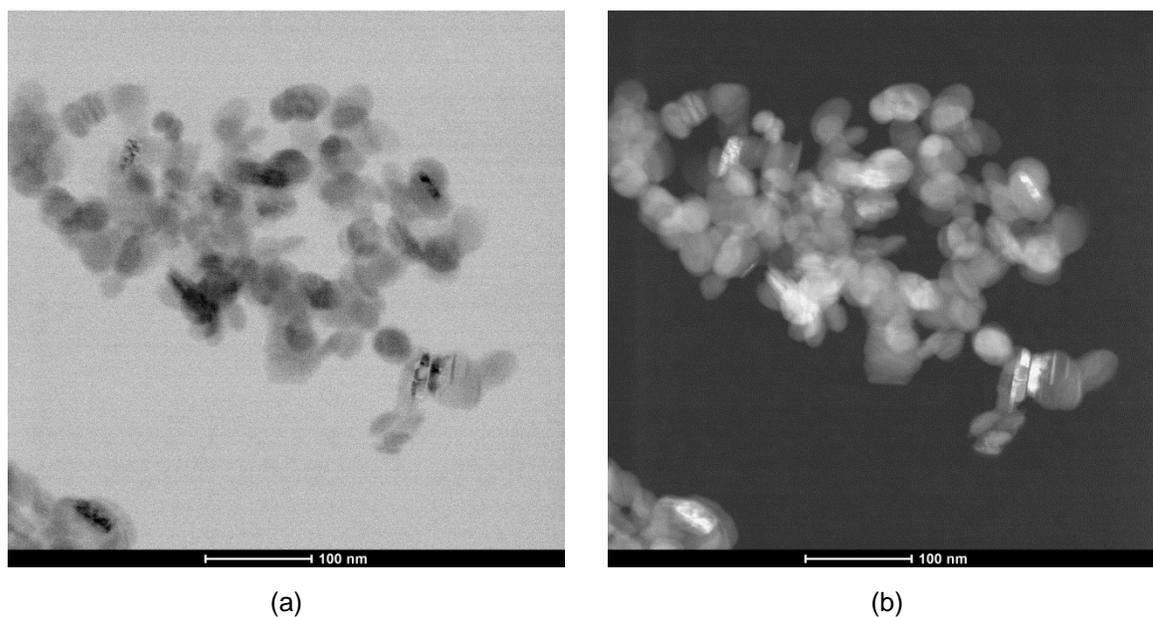


Figura 4.46 - Micrografia por MET (STEM) em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra F1 (h-BN).

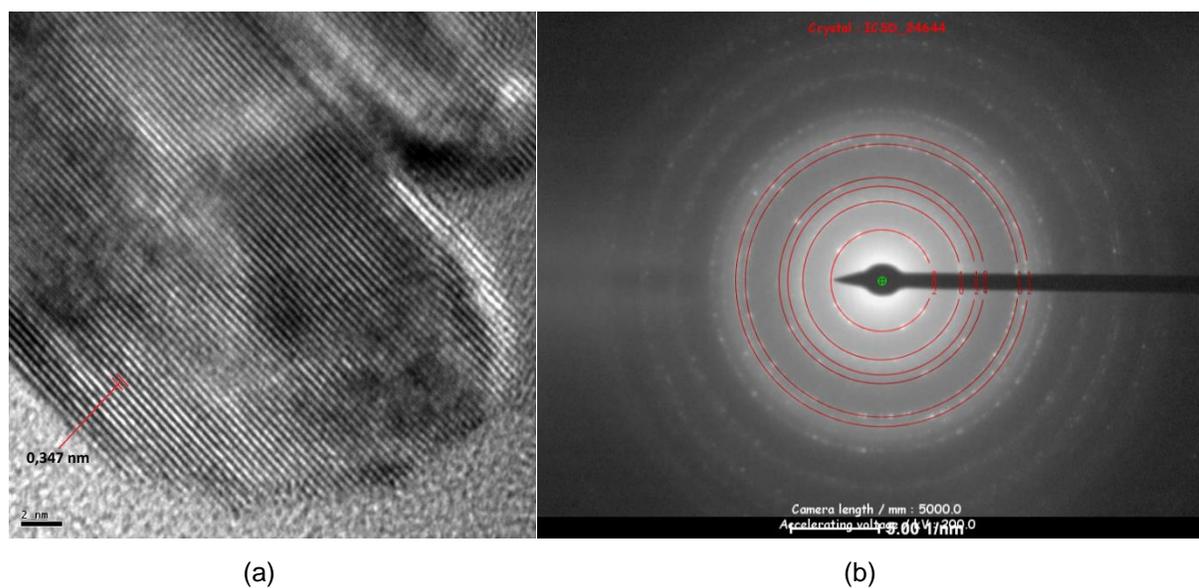


Figura 4.47 - (a) Micrografia por HRTEM (escala: 2 nm) e (b) padrão de difração de área selecionada (SAD) da amostra F1 (h-BN).

Para comparar esses resultados com os obtidos com aquecimento convencional vale a pena lembrar o estudo feito por Singla *et al.* [24]. Esses autores sintetizaram h-BN a partir de uma mistura via seca de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ (1:1 M) pré-calcinada convencionalmente a 200 °C/1h e 300 °C/2h em atmosfera de nitrogênio, e posteriormente aquecida a 1400 °C/2h (1400 °C/120min) em atmosfera de nitrogênio. Nesse estudo não foi relatado nem o valor do fluxo do gás inerte nem a taxa de aquecimento. O produto sintetizado foi submetido à lavagem com água deionizada e secagem. Esses autores relataram a obtenção de partículas de h-BN com tamanho de aproximadamente 30 nm e formato semiesférico.

Mesmo que em ambos os casos foi possível obter partículas de h-BN com tamanho médio de 30 nm e formato semiesférico, o aquecimento por micro-ondas resultou em uma diminuição do tempo de reação. No aquecimento convencional foi usada a temperatura de reação de 1400 °C/2h [24], mas para atingir essa temperatura foi necessário certo tempo, o qual depende da taxa de aquecimento. Como essa taxa não foi relatada no estudo por aquecimento convencional, foram consideradas diferentes taxas de aquecimento. Para atingir 1400 °C, as taxas de aquecimento de 5 °C/min, 10 °C/min e 15 °C/min, implicariam tempos de 4,7 h (280 min), 2,3 h (140 min) e 1,6 h (93 min), respectivamente. Nessas condições, o tempo de reação mediante o aquecimento convencional seria de 6,7 h (400 min), 4,3 h (260 min) ou 3,6 h (213 min), respectivamente. No entanto, no aquecimento por micro-ondas o tempo de reação foi só de 1,5 h (90 min), o qual representa uma diminuição significativa do tempo de síntese da reação de ácido bórico com melamina para a obtenção de nanopartículas de h-BN.

4.4.1.2 Sem pré-calцинаção

Para efeito comparativo com os resultados anteriormente apresentados, a preparação da mistura foi sem a pré-calцинаção. A Figura 4.48 apresenta os

difratogramas de raios X de uma mistura de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ (1:1 M) antes e após aquecimento a 2,4 kW/90min em diferentes fluxos de nitrogênio. A mistura inicial apresentou os picos de difração característicos do ácido bórico e da melamina, característicos das matérias-primas usadas para preparar o precursor. O pó sintetizado a 2,4 kW/90min em um fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min apresentou os picos de difração característicos do h-BN.

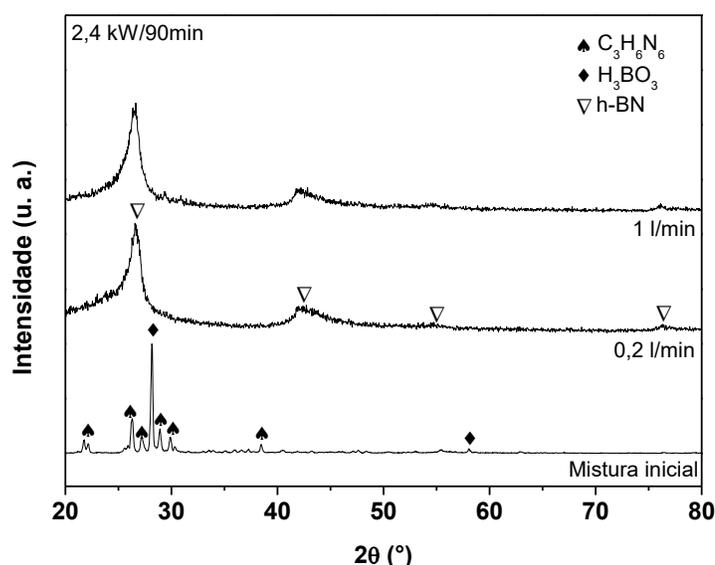


Figura 4.48 - Difratogramas de raios X de misturas de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ sem pré-calcinação antes e após a reação a 2,4 kW/90min em diferente fluxo de N_2 .

Como descrito anteriormente, a formação de h-BN desse tipo de mistura acontece pela reação entre o óxido de boro e a amônia, gerados durante o aquecimento por micro-ondas. O valor do tamanho de cristalito dessa amostra foi de aproximadamente 8 nm, e foi estimado usando a equação 3.2 (Eq. de Scherrer), no pico de maior intensidade da fase, correspondente ao plano (002). O aumento do fluxo de nitrogênio para 1 l/min não resultou em uma alteração significativamente no difratograma do pó sintetizado a 0,2 l/min, como apresentado na Figura 4.48.

A Figura 4.49 apresenta um gráfico de temperatura vs. tempo de reação durante a reação do precursor (mistura $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ sem pré-calcinação) usando uma potência de micro-ondas de 2,4 kW durante 90 minutos em atmosfera de nitrogênio (0,2 l/min). A medição da temperatura de reação foi feita usando a montagem experimental descrita nas Figuras 4.13 e 4.14, mediante um pirômetro infravermelho. Observa-se que foram registrados valores de temperatura acima de 300 °C, devido à faixa de medição do pirômetro usado (~350-2000 °C). Além disso, no gráfico foi incluído o preaquecimento do precursor (0,6 kW/5min), mencionado na seção 3.1.1.2. Durante os primeiros 17 minutos de aquecimento em micro-ondas a temperatura da reação foi menor do que 300 °C. Acredita-se que, nessa faixa de tempo acontece a desidratação parcial do precursor, com sublimação e condensação parcial da melamina, que pode ter resultado na formação de "melem", mediante a liberação de amônia. O aquecimento por micro-ondas de 18 para 23 minutos resultou em temperaturas de reação de 310 para 390 °C, respectivamente. Nessa faixa de temperaturas, a desidratação do precursor foi completa e pode ter acontecido a formação de h-BN na fase condensada devido à reação entre o óxido de boro e a amônia liberada durante a condensação da melamina. O aquecimento por micro-ondas de 23 para 26 minutos resultou em temperaturas de reação de 390 para 520 °C, respectivamente. Nessa faixa de temperaturas, pode acontecer a decomposição da melamina e o "melem", e a presença de h-BN e óxido de boro em fase condensada, de maneira similar como acontece no aquecimento convencional do diborato de melamina [63]. Finalmente em 90 minutos (1160 °C) foi possível obter a fase pura do h-BN (Figura 4.48), e isso pode ter acontecido devido à reação completa do óxido de boro e amônia gerados durante o aquecimento com micro-ondas. Segundo esses resultados, o aumento de temperatura durante o aquecimento com micro-ondas favoreceu a completa reação entre o óxido de boro e a amônia, o que resultou no h-BN. Comparando os difratogramas das Figuras 4.42 e 4.48, observa-se que o uso da pré-calcinação do precursor, resulta em amostras mais cristalinas de h-BN após reação em micro-ondas. Isso pode ter

acontecido porque esse tratamento térmico permitiu a formação de um produto intermediário B-C-N-O-H, precursor do h-BN [65]. A formação de produtos intermediários também acontece durante a decomposição térmica do diborato e melamina para a formação de h-BN [63,66].

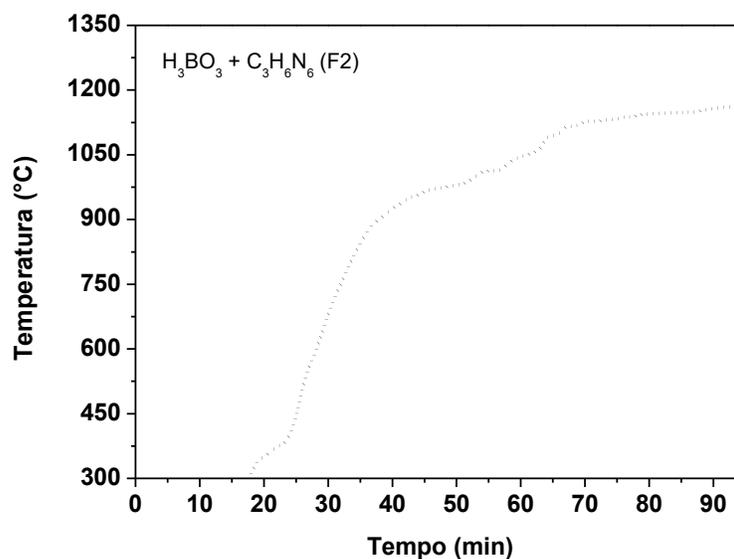


Figura 4.49 - Temperatura em função do tempo de reação da mistura $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ aquecida a 2,4 kW/90min em N_2 (0,2 l/min) (amostra F2).

A Figura 4.50 apresenta uma micrografia obtida por MEV da mistura $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ sem pré-calcinação aquecida a uma potência de micro-ondas de 2,4 kW durante 90 minutos em atmosfera de nitrogênio (0,2 l/min). Por convenção, o nome dessa amostra foi definido como amostra F2. Essa micrografia revela a presença de partículas tipo semiesferas, com tamanho nanométrico e morfologia uniforme. De acordo com o difratograma apresentado na Figura 4.48, essas partículas correspondem ao h-BN.

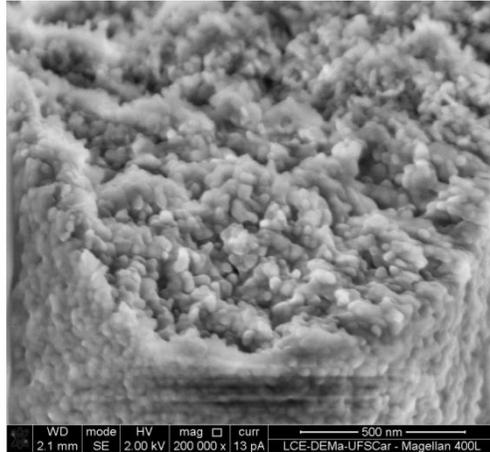


Figura 4.50 - Micrografia por MEV da amostra F2.

Em geral, a reação assistida por micro-ondas de ácido bórico e a melamina revelou as vantagens de usar esse tipo de radiação eletromagnética como fonte alternativa de aquecimento, pois foi possível diminuir o tempo e a temperatura de reação em 58% e 19%, respectivamente, quando comparado com a síntese convencional relatada na literatura para obtenção de h-BN, com tamanho nanométrico similar. Esse comportamento foi devido às altas taxas de aquecimento que apresentam as micro-ondas, como foi verificado pela montagem experimental de medição da temperatura.

Se bem pular a etapa de pré-calcinação da mistura resultou também na formação da fase do h-BN, o uso dessa etapa garantiu a obtenção do material com maior grau de cristalinidade. Isso pode acontecer devido ao tratamento que garantiu uma formação parcial do óxido de boro e a decomposição parcial da melamina, que facilitou a reação no precursor quando submetido às altas taxas de aquecimento das micro-ondas.

4.4.2 Método G

4.4.2.1 Mistura via úmida

De acordo com a literatura [26,30], existem outras formas de preparar os precursores para a síntese do h-BN. Outra forma seria a partir do diborato de melamina, o qual esse composto foi preparado a partir do resfriamento de uma solução aquosa quente de ácido bórico e melamina (2:1 M), seguido de processos de decantação (48 h), filtragem e secagem (37 °C). Estudos de pré-calcinações do diborato de melamina a 500 °C/3 h (ar) e 800 °C/1h (N₂) foram realizados por Ma *et al.* [26] e Ansaloni *et al.* [30], que resultaram na formação de um produto intermediário B₄N₃O₂H, o qual foi o precursor final para a formação do h-BN puro e cristalino após aquecimento convencional a 1700 °C/2h em atmosfera de nitrogênio [26] ou 1600 °C/2h também em atmosfera de nitrogênio estudado por outros autores [30]. Vale a pena ressaltar que esses trabalhos foram realizados em fornos convencionais. Assim, baseado nesses trabalhos, nesta tese também o precursor foi preparado da mesma forma para o estudo da síntese do h-BN utilizando forno de micro-ondas.

Assim, a mistura de ácido bórico e melamina (2:1 M) foi pré-calcinada a 500 °C/3h em ar. A Figura 4.51 apresenta os difratogramas de raios X dessa mistura antes e após pré-calcinação a 500 °C/3h em ar. Observa-se a partir desses resultados que a mistura inicial apresentou os picos de difração característicos das fases: ácido bórico, melamina e outros picos associados à fase diborato de melamina (C₃H₆N₆.2H₃BO₃ ou C₃H₁₂B₂N₆O₆*), difratograma também comparado ao apresentado na referência [66]. Após pré-calcinação em ar, a mistura apresentou um pico de difração bem definido associado ao óxido de boro. Isso pode ter acontecido durante o aquecimento, devido à desidratação do ácido bórico presente na estrutura do diborato de boro, como explicado anteriormente. Segundo a literatura, essa fase deve corresponder ao produto intermediário B-N-O-H (B₄N₃O₂H) [26,30], portanto acredita-se que o único componente cristalino desse produto foi o óxido de boro. Esse produto pode conter outros componentes em estado amorfo, associados com a melamina, pois segundo Hoffendahl *et al.* [63], durante a decomposição do diborato de melamina em temperaturas inferiores

a 800 °C pode existir melamina residual e subprodutos gerados a partir da sua condensação.

A Figura 4.52 apresenta uma micrografia por MEV mistura $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ pré-calcinada convencionalmente a 500 °C/3h em ar. Essa micrografia apresenta partículas com formato "rod" com diâmetro médio em escala submicrométrica e comprimento médio em escala micrométrica, e uma morfologia uniforme. De acordo com a literatura, essa fase pode corresponder ao produto intermediário B-N-O-H ($B_4N_3O_2H$) [26,30], o qual contém o óxido de boro, segundo o difratograma apresentado na Figura 4.51.

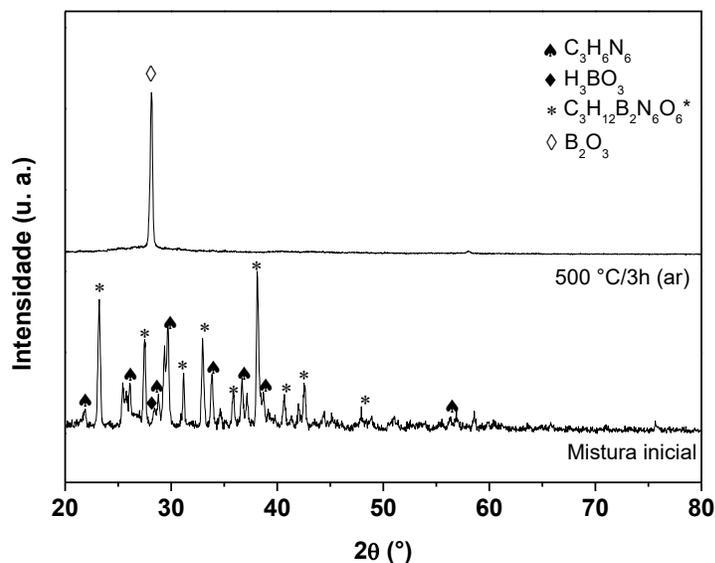


Figura 4.51 - Difratogramas de raios X de misturas de $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ antes e após pré-calinação convencional a 500 °C/3h em ar.

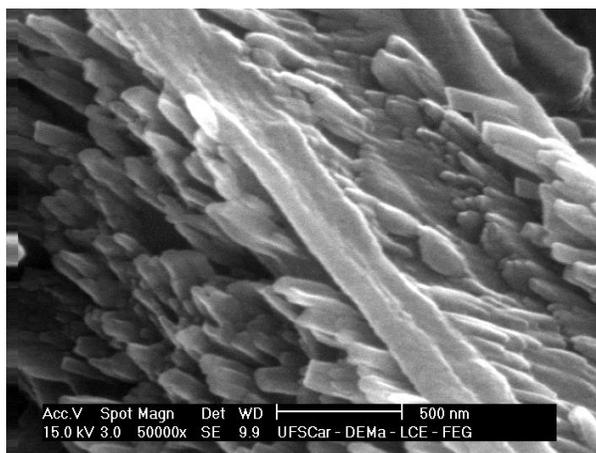


Figura 4.52 - Micrografia por MEV da mistura $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ calcinada convencionalmente a $500\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$ em ar (precursor para G1).

Essa mistura pré-calcinada foi utilizada na síntese do h-BN por micro-ondas. A Figura 4.53 apresenta os difratogramas de raios X do precursor preparado, portanto, a partir da pré-calcinação do diborato de melamina, e após síntese a 2,4 kW durante 30 e 50 minutos em atmosfera de nitrogênio (0,2 l/min).

Observa-se na Figura 4.53 que o pó após síntese por micro-ondas durante 30 minutos apresentou a formação da fase h-BN, a qual foi favorecida com o incremento do tempo de reação para 50 minutos. Neste caso, a formação de h-BN pode estar associada também com a reação entre o óxido de boro, presente no precursor, e a amônia, gerada durante a condensação do componente melamina durante o aquecimento com micro-ondas. Esse mecanismo foi baseado nos estudos da decomposição térmica convencional de diborato de melamina em atmosfera de nitrogênio [63].

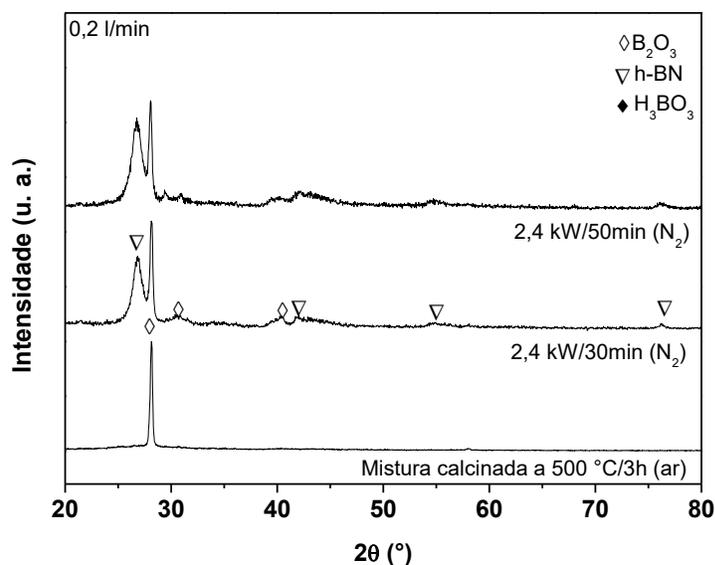


Figura 4.53 - Difratomogramas de raios X de misturas de $H_3BO_3/C_3H_6N_6$ antes e após síntese por micro-ondas a 2,4 kW durante 30 min e 50 min em fluxo de N_2 .

Segundo os resultados da Figura 4.53, o aumento do tempo de reação na potência de 2,4 kW favoreceu a formação da fase cristalina do h-BN. No entanto, a presença significativa do óxido de boro indicou que o tempo de reação foi insuficiente para a formação total do h-BN. Diante desses resultados, o tempo foi aumentado para 90 min e novas amostras foram preparadas com a mesma metodologia. A Figura 4.54 apresenta o difratograma de raios X do precursor pré-calcinado e sintetizado a 2,4 kW/90min em fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min. Observa-se no difratograma a presença de h-BN como fase cristalina principal e traços de óxido de boro, corroborando que o aumento do tempo de reação na potência de micro-ondas de 2,4 kW resultou na reação quase-completa do precursor no h-BN puro. Outra questão foi importante e que deve ser considerada é que, com o aumento do tempo de reação, a temperatura pode ter aumentado, favorecendo assim a formação do h-BN. Para confirmar essa hipótese, foi feita a medição da temperatura dessa reação. Assim, esses resultados estão

apresentados na Figura 4.55, que apresenta um gráfico de temperatura vs. tempo de reação durante a reação do precursor usando uma potência de micro-ondas de 2,4 kW durante 90 minutos em atmosfera de nitrogênio (0,2 l/min). A medição da temperatura de reação foi feita usando a montagem experimental descrita nas Figuras 4.13 e 4.14, mediante um pirômetro infravermelho. Observa-se que são registrados valores de temperatura acima de 300 °C, devido à faixa de medição do pirômetro usado (~350-2000 °C). Além disso, no gráfico foi incluído o preaquecimento do precursor (0,6 kW/5 min), mencionado na seção 3.1.1.2.

Durante os primeiros 27 minutos de aquecimento no micro-ondas a temperatura da reação foi inferior a 300 °C. Acredita-se que, nessa faixa de tempo acontece a desidratação parcial do precursor, com sublimação e condensação parcial da melamina residual, que pode ter resultado na formação de "melem", mediante a liberação de amônia. O aquecimento em micro-ondas de 28 para 31 minutos resultou em temperaturas de reação de 310 para 390 °C, respectivamente. Nessa faixa de temperatura, a desidratação do precursor foi completa e pode ter acontecido a formação de h-BN na fase condensada devido à reação entre o óxido de boro e a amônia liberada durante a condensação da melamina. Esse resultado corresponde com o difratograma apresentado na Figura 4.53, do pó após a síntese a 2,4 kW/30min, no qual foi possível observar a formação do h-BN. O aquecimento em micro-ondas de 31 para 36 minutos resultou em temperaturas de reação de 390 para 520 °C, respectivamente. Nessa faixa de temperaturas, deve ter ocorrido a decomposição da melamina e o "melem", e a presença de h-BN e óxido de boro em fase condensada, de maneira similar como no aquecimento convencional do diborato de melamina [63]. No aquecimento por micro-ondas, as fases h-BN e óxido de boro continuam presentes em temperaturas maiores, tal como apresentado na Figura 4.53, no tempo de reação de 50 minutos, correspondentes a 990 °C, segundo a Figura 4.55. Finalmente em 90 minutos (1210 °C) foi possível obter a fase pura e cristalina do h-BN com traços de óxido de boro (Figura 4.54). A presença dessa pequena

quantidade de óxido de boro poder ser explicada considerando que reação não foi completa devido à falta de maior temperatura ou tempo de reação, ou devido ao excesso de ácido bórico usado na mistura inicial. Segundo esses resultados, o aumento de temperatura durante o aquecimento por micro-ondas favoreceu a formação do h-BN bem cristalino. Para avaliar o efeito do fluxo de nitrogênio na reação, o precursor pré-calcinado foi sintetizado a 2,4 kW/90min, mas em um fluxo de nitrogênio de 1 l/min (Figura 4.54). Observa-se que o aumento do fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min para 1 l/min não resultou em uma alteração significativa no difratograma da amostra sintetizada a 2,4 kW/90min.

Na Figura 4.54 observa-se que após reação em micro-ondas, a quantidade de óxido de boro residual é muito pequena quando comparada com o h-BN. Nesse contexto, foi realizada uma lavagem com água destilada para remover o óxido. Esse tipo de lavagem é comumente realizado e já apresentado por outros autores [24,28]. Esse processo está fundamentado na solubilidade do óxido de boro em água, e é normalmente usado na purificação do h-BN. Na Figura 4.56 estão apresentados os resultados de difratometria de raios X dos pós após a síntese em micro-ondas a 2,4 kW/90min em N₂ (0,2 l/min), antes e após a lavagem com água destilada. Observa-se que o procedimento foi efetivo na purificação da amostra, resultando em um difratograma com a presença de h-BN como fase única cristalina e pura. O valor do tamanho de cristalito da amostra após a lavagem, foi de aproximadamente 16 nm, e foi estimado usando a equação 3.2 (Eq. de Scherrer), no pico de maior intensidade da fase, correspondente ao plano (002).

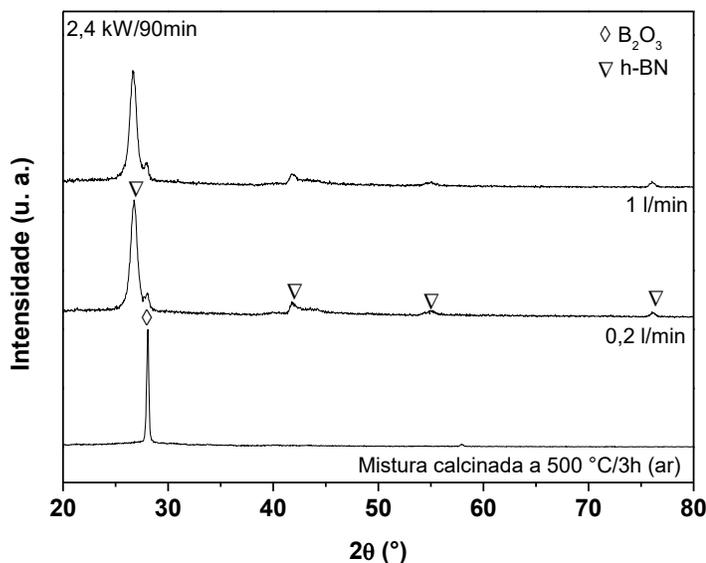


Figura 4.54 - Difratoogramas de raios X de misturas de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ antes e após reação a 2,4 kW/90min em diferente fluxo de N_2 .

A Figura 4.57 apresenta uma micrografia obtida por MEV do pó obtido a partir da mistura $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ pré-calcinado convencionalmente a 500 °C/3h, e sintetizado a 2,4 kW/90min em N_2 (0,2 l/min). Por convenção, o nome dessa amostra foi definido como amostra G1. Essa micrografia revela a presença de partículas esféricas, com tamanho nanométrico e morfologia uniforme. De acordo com o difratograma apresentado na Figura 4.54, essas partículas correspondem ao h-BN. A Figura 4.58 apresenta micrografias por MEV da amostra G1 antes e após lavagem com água destilada. Esse resultado revelou que o processo de purificação não alterou a morfologia da amostra. Por convenção, a amostra G1 após lavagem foi definida como G1L.

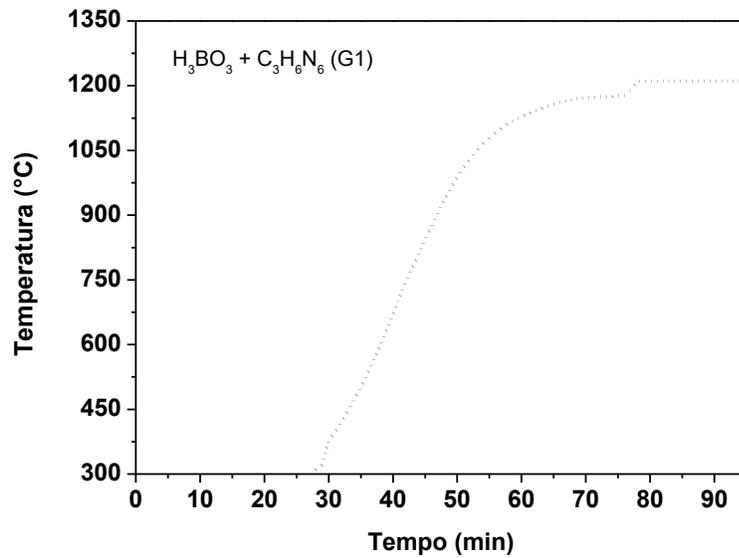


Figura 4.55 - Temperatura em função do tempo de reação da mistura pré-calcinada, submetida a 2,4 kW/90min em N_2 (0,2 l/min).

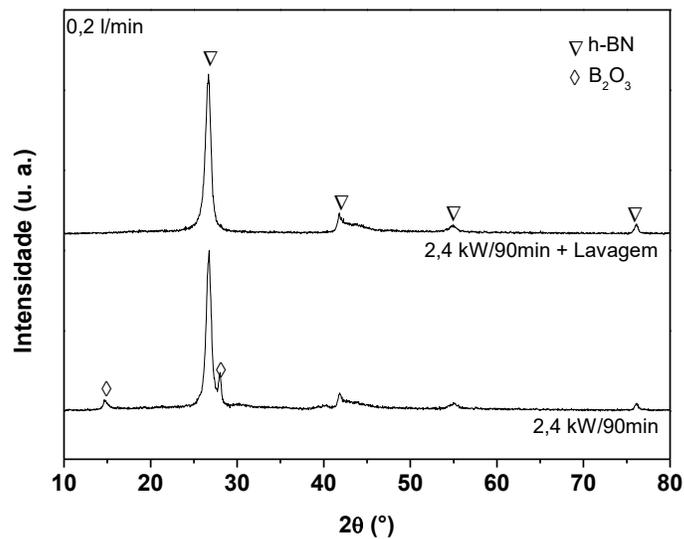


Figura 4.56 - Difratogramas de raios X dos pós sintetizados a 2,4 kW/90min em N_2 (0,2 l/min) sem e com lavagem com água.

A Figura 4.59(a) apresenta uma micrografia obtida por MEV da amostra G1L, mas em maior escala. Observa-se a presença de aglomerados com formato tipo fibra, devido ao formato inicial do precursor e o tamanho nanométrico das partículas primárias. A Figura 4.59(b-e) apresenta o mapeamento elementar realizado sobre a micrografia por MEV da Figura 4.59(a). A partir dessa Figura foi possível verificar que as concentrações mais elevadas de B (Figura 4.59(b)) e N (Figura 4.59(c)) coincidem com as regiões das partículas da amostra, apresentando uma distribuição homogênea. Na Figura 4.59(d) foi possível identificar a presença de O na amostra, que pode ser explicada considerando que esse elemento é um defeito intrínseco comum no h-BN, o qual é incorporado na rede cristalina durante o processo de síntese do material [52]. Também foi possível verificar que as concentrações mais elevadas de Al (Figura 4.59(e)) coincidem com as regiões fora da amostra, que correspondem ao porta-amostra metálico de Al. As porcentagens dos elementos em uma região do material, indicada pela análise EDS, foram: B (45,37%), N (48,89%), O (3,93%) e Al (1,80%). Esse resultado corrobora a alta pureza do h-BN obtido mediante a reação assistida por micro-ondas de ácido bórico e melamina.

As micrografias obtidas por MET no modo varredura (STEM) em campo claro e campo escuro para a amostra G1L podem ser visualizadas na Figura 4.60. Observa-se uma distribuição uniforme e homogênea de nanopartículas de h-BN, com um formato semiesférico e tamanho médio de 20 nm. A Figura 4.61(a) apresenta uma micrografia por MET de alta resolução (HRTEM) da amostra G1L, na qual foi possível observar planos bem cristalizados de h-BN com uma distância interplanar de $\sim 0,33$ nm, característico do espaçamento d_{002} no h-BN [23,24,29]. A Figura 4.61(b) apresenta o correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD) da amostra G1L. Esse resultado confirma a natureza cristalina da amostra e a fase hexagonal do h-BN.

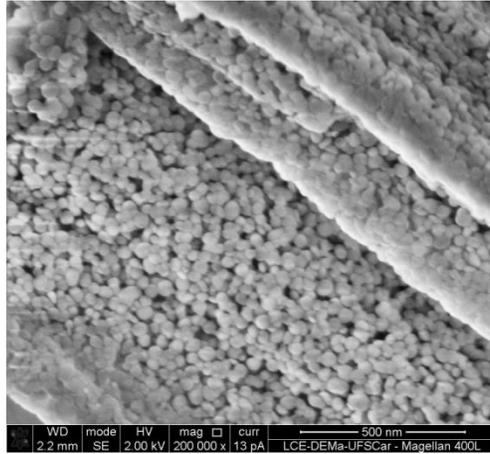


Figura 4.57 - Micrografia por MEV da amostra G1 (h-BN).

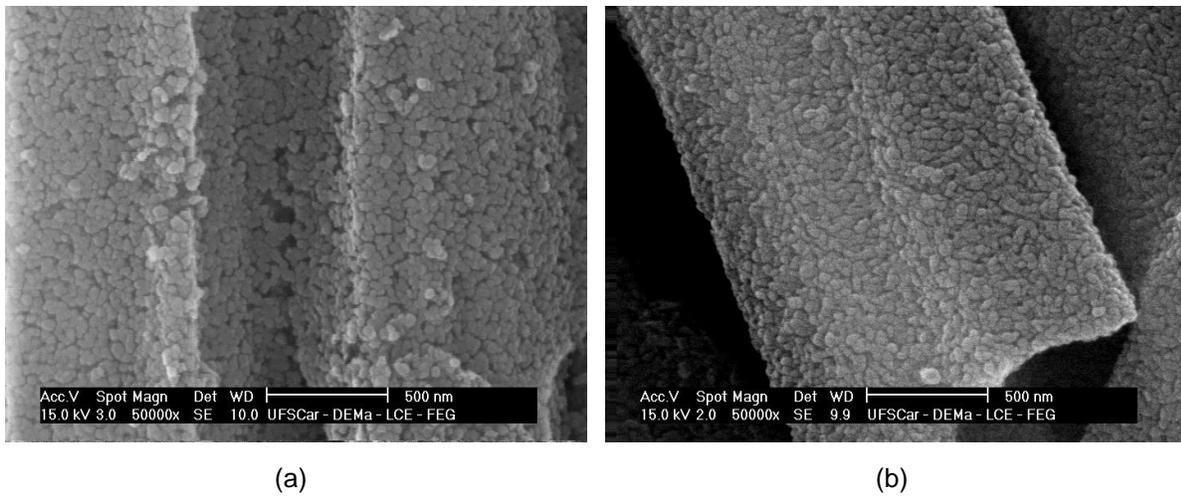


Figura 4.58 - Micrografias por MEV da amostra G1 (a) antes e (b) após lavagem com água.

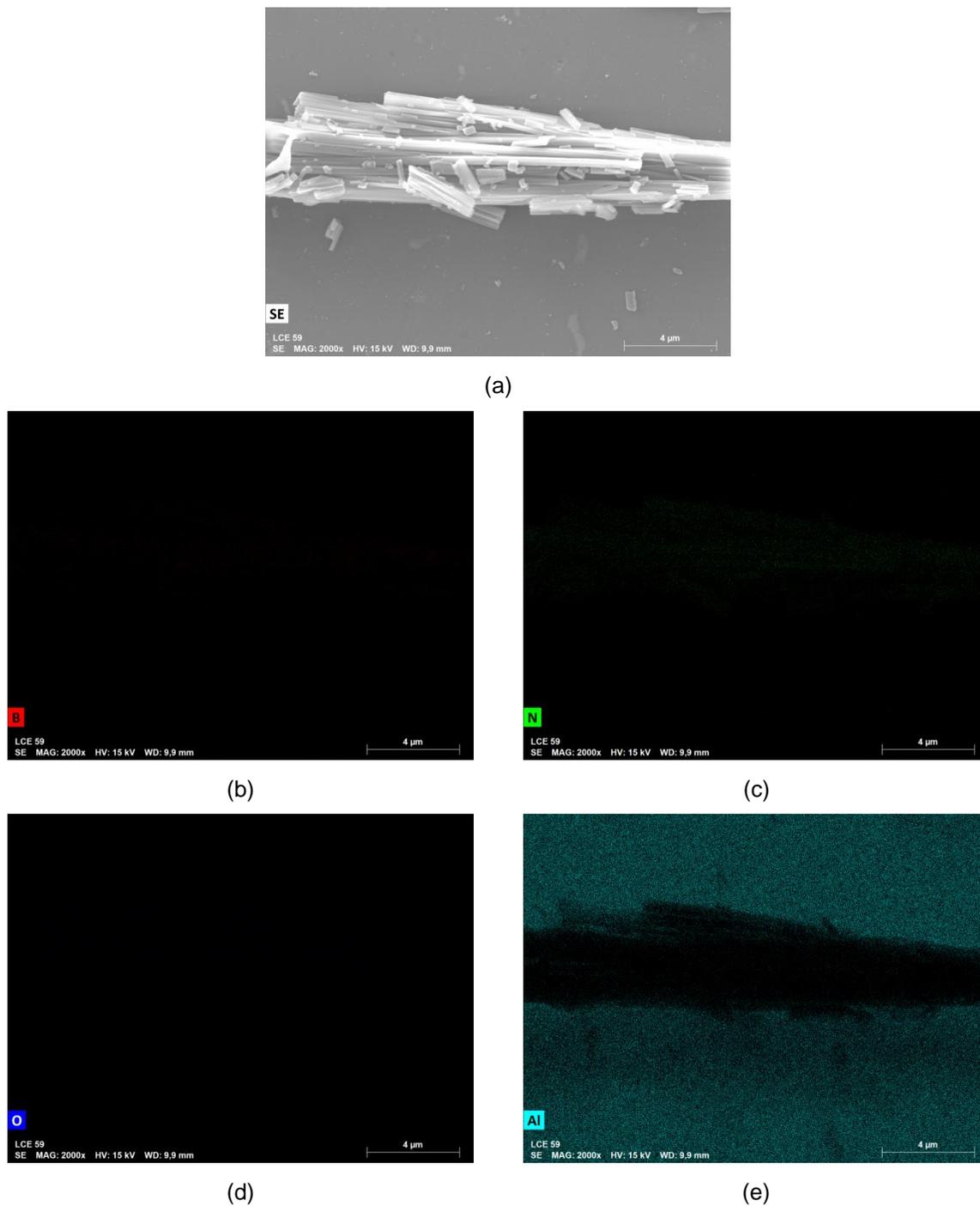


Figura 4.59 - (a) Micrografia por MEV da amostra G1L; e (b-e) seu correspondente mapeamento elemental de: B, N, O e Al, respectivamente.

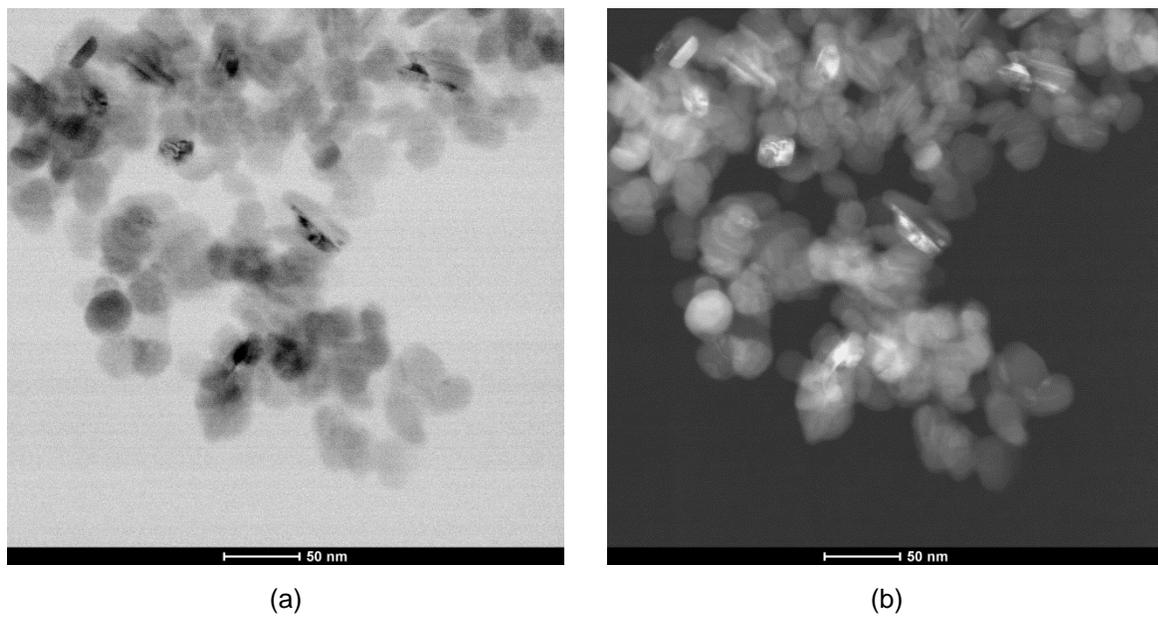


Figura 4.60 - Micrografia por MET (STEM) em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra G1L (h-BN).

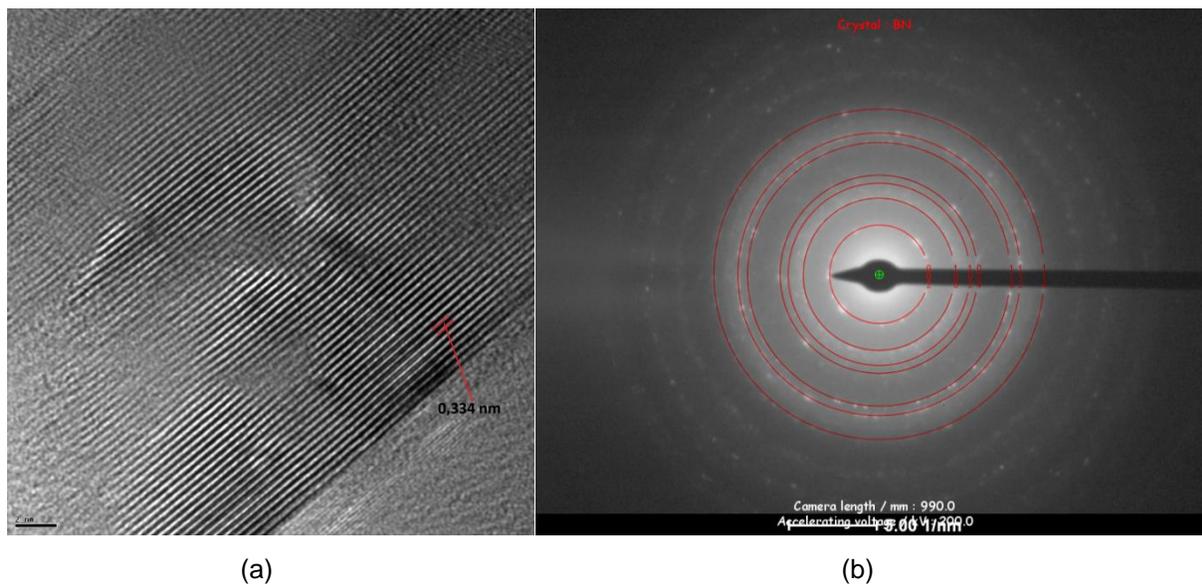


Figura 4.61 - (a) Micrografia por MET de alta resolução (HRTEM) (escala: 2 nm)

e (b) padrão de difração de área selecionada (SAD) da amostra G1L (h-BN).

Assim, com o uso de aquecimento com micro-ondas foi possível obter pós nanométricos de h-BN, a partir da uma mistura via úmida de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ (2:1 M) pré-calcinada convencionalmente (5 °C/min) a 500 °C/3h em ar, e posteriormente sintetizada com micro-ondas a 2,4 kW/90min em atmosfera de nitrogênio (0,2 l/min). Os resultados obtidos revelaram a formação de h-BN cristalino com um tamanho médio de partícula de 20 nm e formato esférico.

Para comparar esses resultados com os obtidos com aquecimento convencional vale a pena lembrar o estudo feito por Ansaloni *et al.* [30]. Esses autores sintetizaram o h-BN a partir da uma mistura via úmida de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ (2:1 M) pré-calcinada convencionalmente a 500 °C/3h em ar e a 800 °C/1h em nitrogênio (5 °C/min). Posteriormente, a mistura foi sintetizada a 1600 °C/2h (10 °C/min) em atmosfera de nitrogênio. Nesse estudo não foi relatado o valor do fluxo do gás inerte. Esses autores relataram a obtenção de aglomerados de finas partículas de h-BN com tamanho médio (diâmetro) de 500 nm.

Mesmo que em ambos os casos foi possível obter o h-BN, o aquecimento com micro-ondas favoreceu na diminuição do tamanho médio de partículas para a escala nano <100 nm e do tempo de reação. No aquecimento convencional foi usada a temperatura de reação de 1600 °C/2h (10 °C/min) [30], mas para atingir essa temperatura foi necessário certo tempo, o qual depende da taxa de aquecimento. Para atingir 1600 °C, a taxas de aquecimento de 10 °C/min implicou um tempo de 2,7 h (160 min). Nessa condição, o tempo de reação mediante o aquecimento convencional seria de 4,7 h (282 min). No entanto, no aquecimento por micro-ondas o tempo de reação foi só de 1,5 h (90 min), o qual representa uma diminuição significativa do tempo de reação (32%) para a obtenção de nanopartículas de h-BN (~20 nm).

Adicionalmente, na preparação do precursor para a reação em micro-ondas, não foi utilizada a pré-calcinação convencional a 800 °C/1h (5 °C/min) proposta por Ansaloni *et al.* [30], o qual implicou uma redução no tempo de síntese de 2,7 h. Em geral, o método G (com aquecimento convencional) permitiu a obtenção de nanopartículas de h-BN, com uma diminuição total do tempo de síntese de aproximadamente 6 h, quando comparado com os resultados relatados na literatura com aquecimento convencional [30].

4.4.2.2 Mistura via seca (alternativa)

No estudo anterior foi preparado o precursor diborato de melamina a partir da mistura via úmida de ácido bórico e melamina (2:1 M). A mistura foi aquecida a 100 °C e posteriormente resfriada até temperatura ambiente. Mediante a aplicação de processos de decantação (48 h), filtragem e secagem (37 °C), foi possível obter o diborato de melamina. Considerando os ótimos resultados obtidos com esse precursor e a possibilidade de diminuir também o tempo de preparação do diborato de melamina, foi proposto avaliar a síntese assistida por micro-ondas, a partir da mistura via seca do ácido bórico e a melamina obtida a partir da maceração direta dos pós e pré-calcinação em forno convencional e forno de micro-ondas.

4.4.2.2.1 Pré-calcinação convencional

As misturas assim preparadas foram então pré-calcinadas a 500 °C/3h em forno convencional. A Figura 4.62 apresenta os difratogramas de raios X da mistura via seca de ácido bórico e melamina (2:1) antes e após a pré-calcinação a 500 °C/3h, após a síntese em micro-ondas a 2,4 kW/90min em nitrogênio (0,2 l/min) e após lavagem com água destilada. Essas foram as mesmas condições usadas anteriormente na preparação de nanopartículas de h-BN (amostra G1L). Observa-se que, a mistura apresentou os picos de difração característicos do ácido bórico e da melamina, os quais foram as matérias-primas usadas na

preparação do precursor e os componentes do diborato de melamina ($C_3H_6N_6 \cdot 2H_3BO_3$). Após pré-calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$ em ar, a mistura apresentou picos de difração associados ao óxido de boro. Isso pode ter acontecido durante o aquecimento, devido à desidratação do ácido bórico presente na estrutura do diborato de boro, como explicado anteriormente. Segundo a literatura, essa fase deve corresponder ao produto intermediário B-N-O-H ($B_4N_3O_2H$) [26,30], portanto acredita-se que o seu único componente cristalino foi o óxido de boro. Acredita-se que o $B_4N_3O_2H$ pode conter outros componentes em estado amorfo, associados com a melamina, pois segundo Hoffendahl *et al.* [63], durante a decomposição do diborato de melamina em temperaturas inferiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$ pode existir melamina residual e subprodutos gerados a partir da sua condensação. Após reação em micro-ondas a mistura apresentou o h-BN bem cristalizado com traços de óxido de boro. Como explicado anteriormente, a formação de h-BN pode acontecer pela reação entre o óxido de boro e a amônia liberada durante a decomposição dos componentes associados à melamina no aquecimento com micro-ondas. A presença de óxido de boro residual pode ter acontecido devido ao excesso de ácido bórico na mistura inicial.

Como a quantidade de óxido de boro residual foi muito pequena quando comparada com o h-BN, foi realizada uma lavagem com água destilada para remover o óxido. Esse processo foi efetivo na purificação da amostra, como apresentado na Figura 4.62. Por convenção, a mistura pré-calcinada convencionalmente a $500\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$, e sintetizada a $2,4\text{ kW}/90\text{min}$ em N_2 ($0,2\text{ l/min}$) foi definida como amostra G2. O valor do tamanho de cristalito da amostra após a lavagem, foi de aproximadamente 15 nm , e foi estimado usando a equação 3.2 (Eq. de Scherrer), no pico de maior intensidade da fase, correspondente ao plano (002). A Figura 4.63 apresenta uma micrografia obtida por MEV da amostra G2. Essa micrografia revela a presença de partículas semi-esféricas, com tamanho nanométrico e morfologia uniforme. De acordo com o difratograma apresentado na Figura 4.62, essas partículas correspondem ao h-BN.

Os resultados demonstraram que o uso de uma mistura via seca do ácido bórico e da melamina também favoreceu na obtenção de nanopartículas de h-BN, garantindo a relação estequiométrica 2:1 molar presente no diborato de melamina. Comparado com o procedimento de preparação via úmida do diborato de melamina, o procedimento mistura via seca resultou em uma diminuição do tempo de preparação do precursor de 48 h, no mínimo.

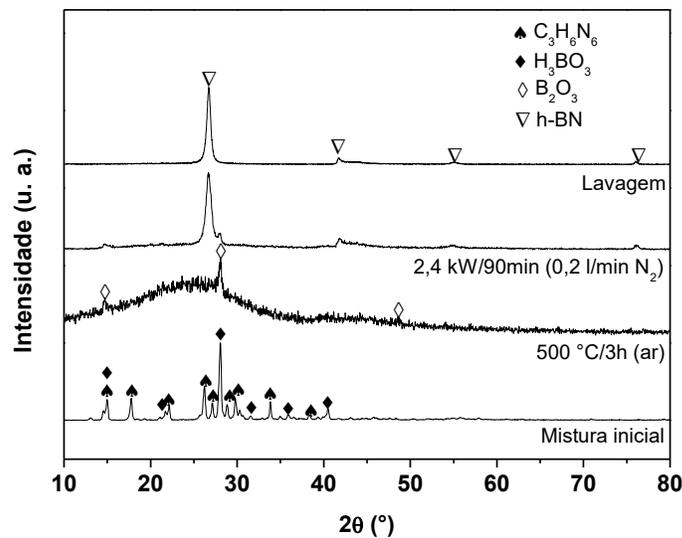


Figura 4.62 - Difratomogramas de raios X da mistura via seca de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ calcinada convencionalmente a $500\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$, sintetizada a $2,4\text{ kW}/90\text{ min}$ e purificada com água.



Figura 4.63 - Micrografia por MEV da amostra G2.

4.4.2.2 Pré-calcinação por micro-ondas

A fim de diminuir o tempo de preparação do h-BN a partir da mistura via seca de ácido bórico e melamina (2:1 M), foi feita uma pré-calcinação da mistura a 0,6 kW/30min, antes de ser aquecida a 2,4 kW/90min. Os parâmetros da pré-calcinação por micro-ondas foram escolhidos experimentalmente, neste caso, considerando-se que a reação foi controlada pela potência e não pela temperatura, e que a montagem experimental de medição da temperatura permite registrar temperaturas na faixa de ~350-2000 °C. A Figura 4.64 apresenta os difratogramas da mistura via seca de ácido bórico e melamina (2:1 M) antes e após os tratamentos consecutivos por micro-ondas a 0,6 kW/30min e 2,4 kW/90 min em um fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min. Observa-se que, após a pré-calcinação e síntese em micro-ondas do precursor, foi possível obter o h-BN como fase única no difratograma final. Para explicar a formação do h-BN usando o pré-aquecimento por micro-ondas, foi feita a medição da temperatura de essa reação. A Figura 4.65 apresenta um gráfico de temperatura vs. tempo de reação durante a reação do precursor submetido a 0,6 kW/30min e 2,4 kW/90min em um fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min. A medição da temperatura de reação foi feita usando a montagem experimental descrita nas Figuras 4.13 e 4.14, mediante um pirômetro infravermelho. Durante os primeiros 30 minutos, correspondentes à pré-calcinação, a temperatura foi inferior a 300 °C e não foi registrada devido a que a faixa de medição do pirômetro infravermelho usado é de ~350-2000 °C. Só em 50 minutos de aquecimento foi possível detectar temperaturas maiores de que 300 °C. Acredita-se que, nessa faixa de tempo aconteceu a desidratação parcial do ácido bórico, com sublimação e condensação parcial da melamina, que pode ter resultado na formação de "melem", mediante a liberação de amônia. O aquecimento por micro-ondas de 50 para 57 minutos resultou em temperaturas de reação de 310 para 390 °C, respectivamente. Nessa faixa de temperaturas, a desidratação do precursor foi completa e pode ter acontecido a formação de h-BN na fase condensada devido à reação entre o óxido de boro e a amônia liberada

durante a condensação da melamina. O aquecimento por micro-ondas de 57 para 66 minutos resultou em temperaturas de reação de 390 para 520 °C, respectivamente. Nessa faixa de temperaturas, pode ter acontecido a decomposição da melamina e o "melem", e a presença de h-BN e óxido de boro em fase condensada, de maneira similar como aconteceu no aquecimento convencional do diborato de melamina [63]. Finalmente em 120 minutos (1190 °C) foi possível obter a fase pura do h-BN (Figura 4.64).

Por convenção, a mistura via seca de ácido bórico e melamina (2:1 M) submetida a 0,6 kW/30min e 2,4 kw/90min em um fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min foi definida como amostra G3. O valor do tamanho de cristalito da amostra G3, foi de aproximadamente 12 nm, e foi estimado usando a equação 3.2 (Eq. de Scherrer), no pico de maior intensidade da fase, correspondente ao plano (002). A Figura 4.66 apresenta uma micrografia obtida por MEV da amostra G3. Essa micrografia revela a presença de partículas semiesféricas, com tamanho nanométrico e morfologia uniforme. De acordo com o difratograma apresentado na Figura 4.62, essas partículas correspondem ao h-BN.

A Figura 4.67(a) apresenta uma micrografia obtida por MEV da amostra G3, mas em maior escala. Observa-se a presença de aglomerados com formato irregular. A Figura 4.67(b-e) apresenta o mapeamento elementar realizado sobre a micrografia por MEV da Figura 4.67(a). Foi possível verificar que as concentrações mais elevadas de B (Figura 4.67(b)) e N (Figura 4.67(c)) coincidem com as regiões das partículas da amostra, apresentando uma distribuição homogênea. Na Figura 4.67(d) foi possível identificar a presença de O na amostra, que pode ser explicada considerando que esse elemento é um defeito intrínseco comum no h-BN, o qual é incorporado na rede cristalina durante o processo de síntese do material [53]. Também é possível verificar que as concentrações mais elevadas de Al (Figura 4.67(e)) coincidem com as regiões fora da amostra, que correspondem ao porta-amostra metálico de Al. As porcentagens dos elementos em uma região do material, indicada pela análise EDS, foram: B (45,40%), N (48,34%), O (5,92%)

e Al (0,33%). Esse resultado corrobora a alta pureza do h-BN obtido mediante a reação assistida por micro-ondas de ácido bórico e melamina.

As micrografias obtidas por MET no modo varredura (STEM) em campo claro e campo escuro para a amostra G3 podem ser visualizadas na Figura 4.68. Observa-se uma distribuição uniforme e homogênea de nanopartículas de h-BN, com um formato semiesférico e tamanho médio de 35 nm. A Figura 4.61(a) apresenta uma micrografia por MET de alta resolução (HRTEM) da amostra G3, na qual é possível observar planos do h-BN com uma distância interplanar de ~0,34 nm, característico do espaçamento d_{002} no h-BN [23,24,29]. No entanto, na micrografia podem ser observadas regiões com certo grau de desordem entre os planos, associado à menor cristalinidade da amostra, quando comparada com as micrografias por HRTEM das amostras anteriores. A Figura 4.61(b) apresenta o correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD) da amostra G3. Esse resultado confirma a natureza cristalina da amostra e a fase hexagonal do h-BN.

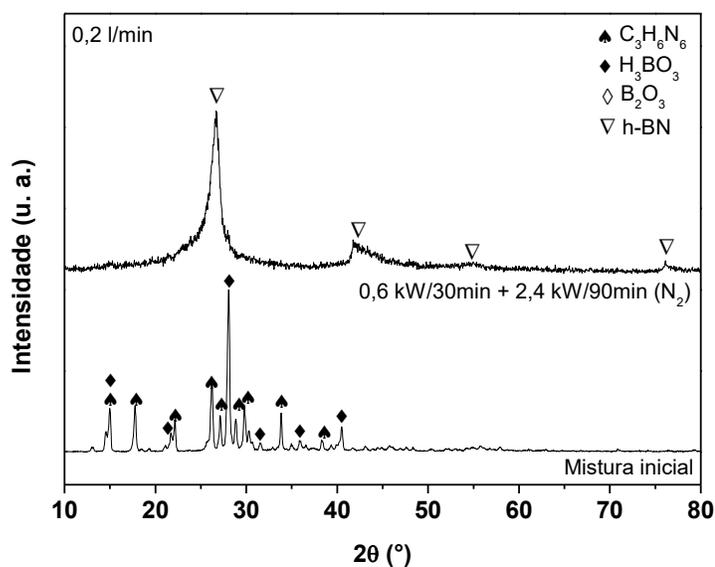


Figura 4.64 - Difratogramas de raios X de uma mistura de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$

calcinação a 0,6 kW/30min e após síntese a 2,4 kW/90min em N_2 (amostra G3).

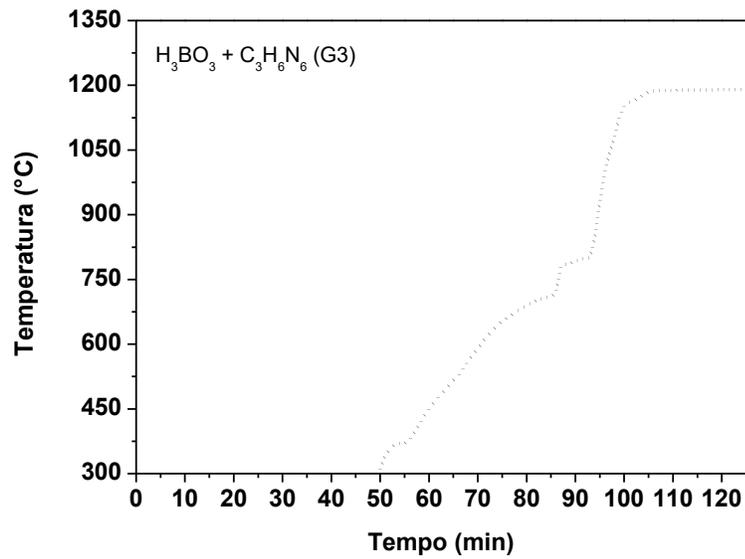


Figura 4.65 - Temperatura em função do tempo de reação da amostra G3.

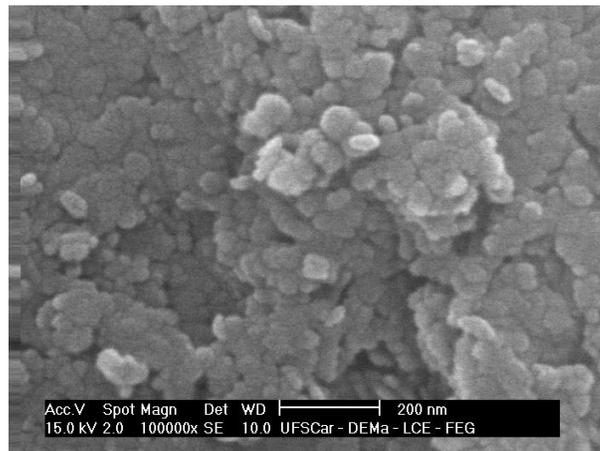
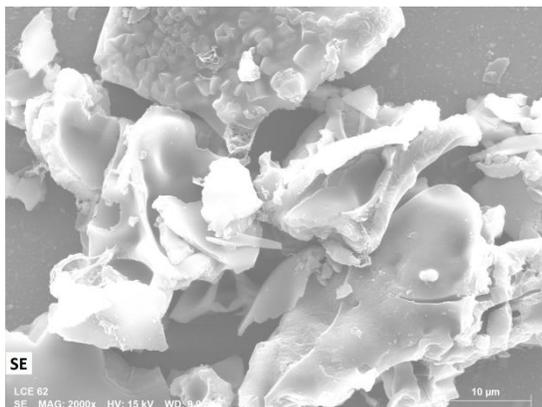


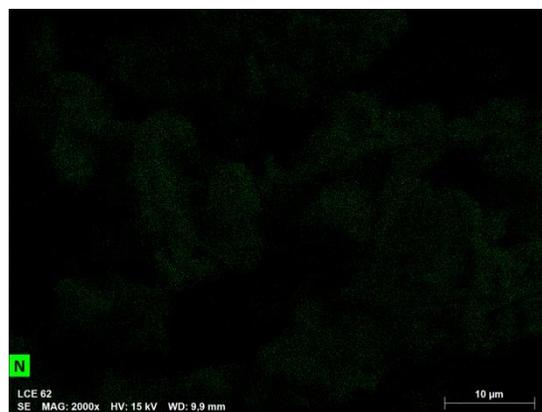
Figura 4.66 - Micrografia por MEV da amostra G3.



(a)



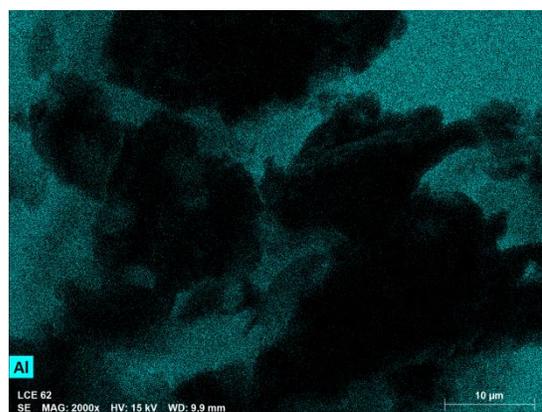
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.67 - (a) Micrografia por MEV da amostra G3 e (b-e) seu correspondente mapeamento elemental de: B, N, O e Al, respectivamente.

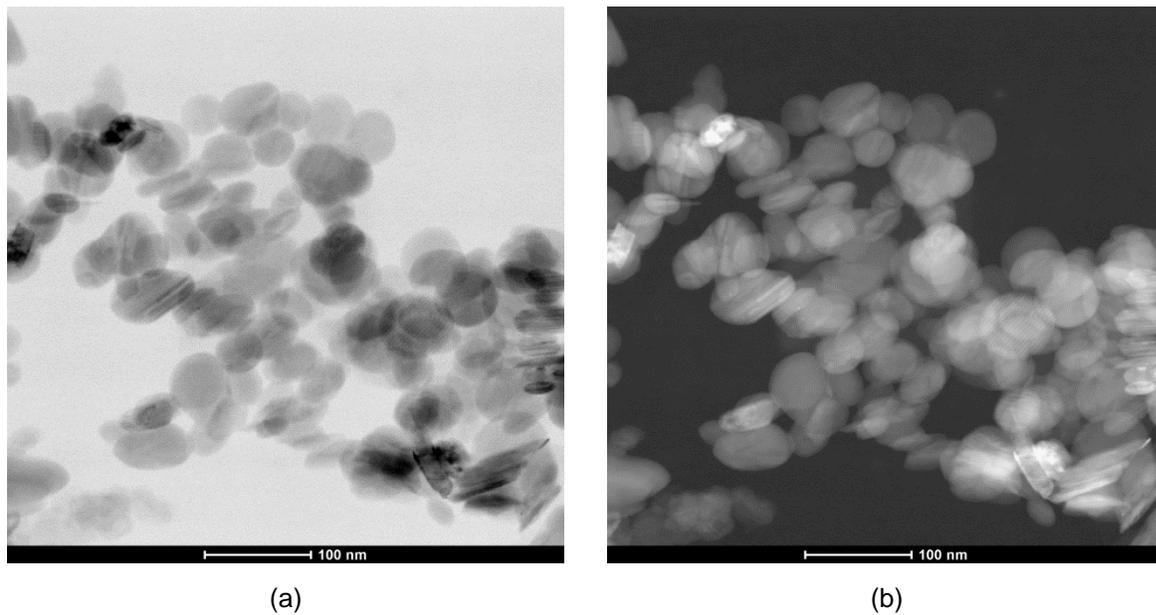


Figura 4.68 - Micrografia por MET (STEM) em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra G3.

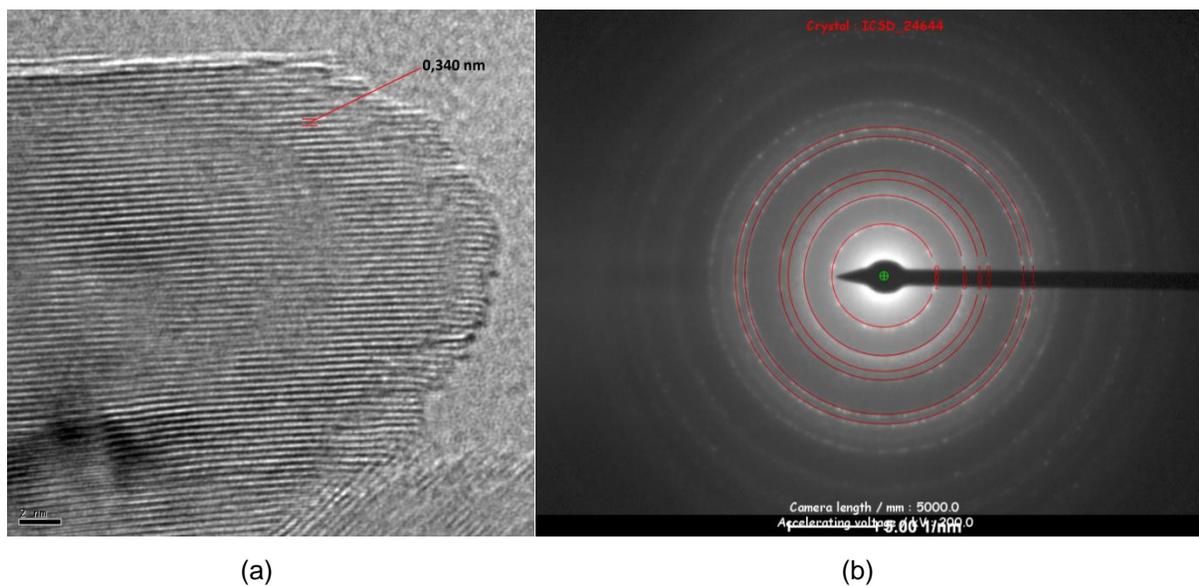


Figura 4.69 - (a) Micrografia por MET de alta resolução (HRTEM) (escala: 2 nm) e padrão de difração de área selecionada (SAD) da amostra G3.

De acordo a esse resultado, o uso de micro-ondas na pré-calcinação da mistura inicial de ácido bórico e melamina, é uma alternativa viável para substituir a pré-calcinação em forno convencional, resultando em uma diminuição do tempo de tratamento térmico de 2,5 h e na obtenção de um precursor de boa qualidade para a obtenção de nanopartículas de h-BN. No entanto, o h-BN obtido a partir do precursor pré-calcinado em micro-ondas apresentou menor cristalinidade do que o h-BN sintetizado a partir do precursor pré-calcinado em forno convencional. Um ajuste nos parâmetros (potência de micro-ondas e tempo de aquecimento) pode ser uma alternativa para melhorar a cristalinidade do produto final.

Em geral, a reação assistida por micro-ondas de ácido bórico e a melamina, usando a metodologia do método G, revelou as vantagens de usar esse tipo de radiação eletromagnética como fonte alternativa de aquecimento, pois foi possível diminuir o tamanho de partícula, o tempo e a temperatura de reação em 96%, 25% e 24%, respectivamente, quando comparado com a síntese convencional relatada na literatura na obtenção de h-BN usando uma metodologia similar. Novamente, esse fenômeno está associado com as altas taxas de aquecimento que apresentam as micro-ondas, como foi verificado pela montagem experimental de medição da temperatura.

A preparação do precursor usando a mistura via seca do ácido bórico e da melamina, mediante maceração, permitiu diminuir o tempo de preparação do precursor em até 48 h quando comparada com a preparação via úmida. Isso pode ter acontecido devido a que a homogeneidade da mistura foi mantida, garantindo resultados similares após reação em micro-ondas.

Foi verificado que o uso da energia de micro-ondas na etapa de pré-calcinação apresentou potencialidade na diminuição do tempo desse tratamento térmico. No entanto, nas condições estudadas a formação do precursor foi incompleta devido a que a temperatura e o tempo de aquecimento, por limitações

do equipamento, foram insuficientes para completar a reação entre os reagentes iniciais.

4.4.3 Método H

Neste estudo também foi avaliado o uso de óxido de boro na síntese de h-BN com melamina, porém com tempo de reação de 50 e 90 min. A Figura 4.70 apresenta os difratogramas da mistura via seca de óxido de boro e melamina (1:1 M) antes e após reação a 2,4 kW durante 50 e 90 min, em um fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min. Observa-se que a mistura inicial apresenta os picos de difração característicos das matérias-primas utilizadas. Após reação durante 50 minutos foi evidente a formação de h-BN, mas com a presença de óxido de boro. Isso pode ter acontecido porque a reação entre o óxido de boro e a amônia, liberada pela melamina durante o aquecimento com micro-ondas, não foi completa devido à falta de tempo de reação nessa potência. Essa hipótese foi confirmada quando a mistura foi submetida a 2,4 kW/90min, pois foi consumido o óxido de boro residual resultando em um difratograma com a presença do h-BN como única fase cristalina.

A Figura 4.71 apresenta um gráfico de temperatura vs. tempo de reação durante a reação do precursor submetido a 2,4 kW/90min em fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min. A medição da temperatura de reação foi feita usando a montagem experimental descrita nas Figuras 4.13 e 4.14, mediante um pirômetro infravermelho. Durante os primeiros 31 minutos, correspondentes à pré-calcinação, a temperatura foi inferior a 300 °C e não foi registrada devido a que a faixa de medição do pirômetro infravermelho usado é de ~350-2000 °C. Só em 32 minutos de aquecimento foi possível detectar temperaturas maiores de que 300 °C. Acredita-se que, nessa faixa de tempo acontece a desidratação parcial do precursor, com sublimação e condensação parcial da melamina, que pode ter resultado na formação de "melem", mediante a liberação de amônia. O aquecimento em micro-ondas de 32 para 35 minutos resultou em temperaturas de

reação de 310 para 390 °C, respectivamente. Nessa faixa de temperaturas, a desidratação do precursor foi completa e pode ter acontecido a formação de h-BN na fase condensada devido à reação entre o óxido de boro e a amônia liberada durante a condensação da melamina. O aquecimento por micro-ondas de 35 para 38 minutos resultou em temperaturas de reação de 390 para 520 °C, respectivamente. Nessa faixa de temperaturas, pode acontecer a decomposição da melamina e o "melem", e a presença de h-BN e óxido de boro em fase condensada, de maneira similar como acontece no aquecimento convencional do diborato de melamina [63]. Em 50 minutos de aquecimento em micro-ondas, a temperatura atingiu 1000 °C, e de acordo com a Figura 4.70, foi possível formar maior quantidade de h-BN, mas com presença de óxido de boro residual, o que indicou que a reação foi incompleta. Acredita-se que maiores temperaturas e tempos de aquecimento favoreceram a completa reação entre os componentes, resultando na formação de h-BN como fase única. Essa hipótese foi confirmada considerando que em 90 minutos a temperatura atingiu 1190 °C, e segundo a Figura 4.70, nessa condição foi possível obter o h-BN sem traços de óxido de boro. Para avaliar o efeito do fluxo de nitrogênio durante a reação, foi preparada uma mistura similar, mas foi submetida a 2,4 kW/90min em um fluxo de nitrogênio de 0,1 l/min. Esse valor foi escolhido considerando que na síntese em forno convencional de uma mistura de óxido de boro e melamina foi usado um fluxo de nitrogênio de 0,025 l/min [27], mas o fluxômetro usado para a reação por micro-ondas só permitiu um fluxo mínimo de 0,1 l/min. De acordo com o resultado apresentado na Figura 4.70, a diminuição do fluxo de nitrogênio de 0,2 para 0,1 l/min não resultou em uma alteração significativa no difratograma da amostra.

Por convenção, a amostra preparada a partir da mistura de óxido de boro e melamina, submetida a 2,4 kW/90 min em um fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min foi definida como amostra H1. O valor do tamanho de cristalito da amostra H1 foi de aproximadamente 15 nm, e foi estimado usando a equação 3.2 (Eq. de Scherrer), no pico de maior intensidade da fase, correspondente ao plano (002). A Figura

4.72 apresenta uma micrografia obtida por MEV da amostra H1. Essa micrografia revela a presença de partículas esféricas (~60 nm), com tamanho nanométrico e morfologia uniforme. De acordo com o difratograma apresentado na Figura 4.70, essas partículas correspondem ao h-BN.

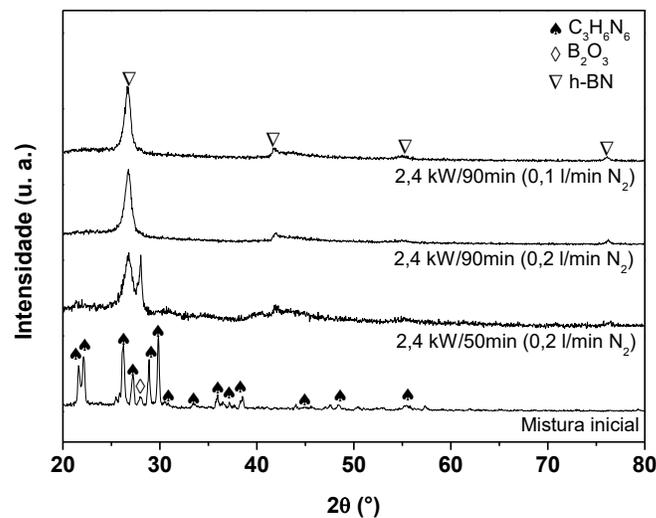


Figura 4.70 - Difratogramas de raios X de uma mistura de B₂O₃/C₃H₆N₆ antes e após reação a 2,4 kW durante diferentes tempos de reação e fluxo de N₂.

De acordo com esses resultados, foi possível obter nanopartículas esféricas de h-BN (~60 nm) a partir de uma mistura via seca de óxido de boro e melamina (1:1 M), submetida a 2,4 kW/90min em um fluxo de nitrogênio de 0,2 l/min. Gao *et al.* [27] prepararam o h-BN usando uma mistura similar mediante aquecimento convencional a 1200 °C/60 min em fluxo de nitrogênio (0,025 l/min). O resultado foram nanofolhas de h-BN com diâmetro submicrométrico (~900 nm) e espessura nanométrica (~35 nm). Como esses autores não relataram a taxa de aquecimento, foram feitas as seguintes considerações: para atingir 1200 °C, as taxas de aquecimento de 5 °C/min, 10 °C/min e 15 °C/min, implicariam tempos de 4 h (240 min), 2 h (120 min) e 1,3 h (80 min), respectivamente. Nessas condições, o tempo

de reação mediante o aquecimento convencional seria de 5 h (300 min), 3 h (180 min) ou 2,3 h (140 min), respectivamente. No entanto, no aquecimento por micro-ondas o tempo de reação foi só de 1,5 h (90 min), o qual implicou uma diminuição do tempo de síntese da reação de óxido de boro com melamina para a obtenção de nanoestruturas de h-BN.

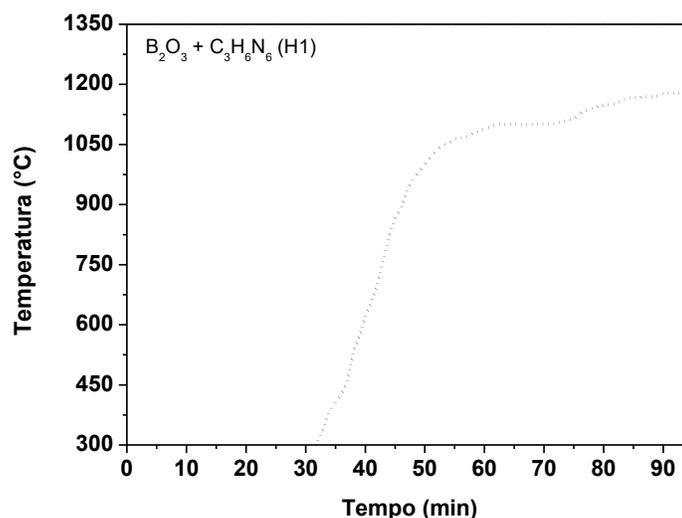


Figura 4.71 - Temperatura em função do tempo de reação da mistura via seca B₂O₃/C₃H₆N₆ sintetizada a 2,4 kW/90min em N₂ (0,2 l/min) (amostra H1).

Um aspecto interessante dessa comparação é no estudo usando aquecimento por micro-ondas com a formação de nanopartículas de h-BN (~60 nm), entretanto, na síntese por aquecimento convencional foi relatada a formação de nanofolhas de h-BN com diâmetro submicrométrico (~900 nm) e espessura nanométrica (~35 nm). A diferença no formato de partícula obtido pode estar relacionada com a alta taxa de aquecimento das micro-ondas. No aquecimento convencional, de acordo com a literatura [24,67], a geração de amônia durante a reação, favoreceu a formação de grandes bolhas do h-BN com paredes finas, as quais são aplanadas em alta temperatura formando folhas do material. Esse processo é conhecido

como "Chemical Blowing" [24,67]. Durante o aquecimento com micro-ondas pode ter acontecido que as bolhas de h-BN formadas pela amônia (gerada da decomposição da melamina) não cresceram muito devido à alta taxa de aquecimento, resultando na formação de partículas menores com formato semiesférico ou esférico.

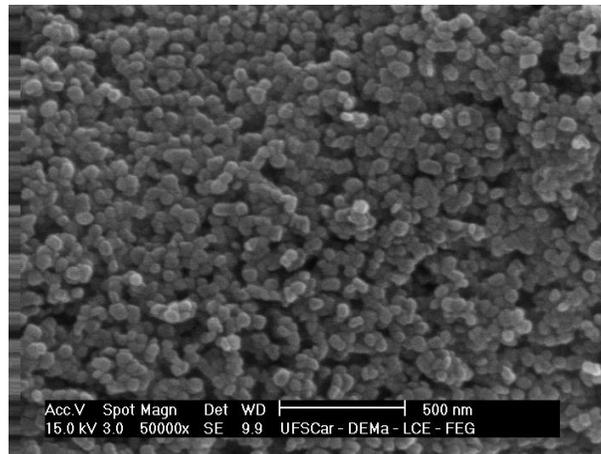


Figura 4.72 - Micrografia por MEV da amostra H1 (h-BN).

De maneira geral, o uso de micro-ondas como fonte de aquecimento é uma alternativa viável na síntese de pós bem cristalinos de h-BN. A fim de corroborar isso, a tabela 4.1 apresenta a maneira de resumo, os resultados obtidos mediante os métodos F e G.

Entre todos os métodos apresentados e discutidos neste capítulo, essa escolha foi feita considerando o alto grau de cristalinidade e pureza do h-BN sintetizado usando a energia das micro-ondas como fonte de aquecimento. Além disso, esses métodos permitiram uma comparação direta com os resultados da literatura obtidos em condições de síntese similares, mas com aquecimento convencional (em forno resistivo).

Tabela 4.1 Parâmetros da síntese de h-BN com aquecimento por micro-ondas e convencional

Reagentes	Relação molar (M)	Pré-calcinação convencional	Tipo de aquecimento	Tempo de reação (h)	Temperatura de reação (°C)	Tamanho médio de partícula do h-BN (nm)	Referência
H ₃ BO ₃ C ₃ H ₆ N ₆	1:1	200 °C/1 h 300 °C/2 h	Micro-ondas	1,5	1130*	30	Esta tese
H ₃ BO ₃ C ₃ H ₆ N ₆	1:1	200 °C/1 h 300 °C/2 h	Convencional	2	1400	30	[24]
H ₃ BO ₃ C ₃ H ₆ N ₆	2:1	500 °C/3 h	Micro-ondas	1,5	1210*	20	Esta tese
H ₃ BO ₃ C ₃ H ₆ N ₆	2:1	500 °C/3 h 800 °C/1 h	Convencional	2	1600	500	[30]

*Temperatura média máxima

4.5 Caracterização óptica

4.5.1 Fotoluminescência

A fim de avaliar uma das propriedades ópticas do h-BN obtido nesta pesquisa, foram escolhidas as amostras sintetizadas que apresentaram fase cristalina e pura do h-BN, sem a presença de fases secundárias, e foram caracterizadas mediante espectroscopia de fotoluminescência. Essas amostras foram: D1, F1L, G1L, G3 e H1. Mediante essa técnica, também foi caracterizada uma amostra comercial de h-BN, a qual foi usada como referência. Devido ao uso de baixas temperaturas nessas caracterizações, os valores de temperatura foram apresentados em escala Kelvin (K).

A Figura 4.73 apresenta o espectro de fotoluminescência da amostra de h-BN comercial na faixa de temperatura de 10-300 K, usando uma excitação laser de 355 nm (3,49 eV). Observa-se que a 10 K, o espectro apresentou bandas em 2,61 eV (475 nm), 2,80 eV (443 nm), 2,97 eV (417 nm), 3,10 eV (400 nm), 3,23 eV (384 nm) e 3,31 eV (375 nm). Essas bandas são características dos espectros de

fotoluminescência do h-BN relatados na literatura, e foram associadas com defeitos naturais gerados na rede cristalina do h-BN durante sua síntese [53,68,69]. A banda de maior intensidade, situada em 400 nm, pode ser gerada por defeitos associados aos átomos de O, substituindo átomos de N na rede cristalina do h-BN. Essa banda apresentou sub-bandas em 375, 384 e 417 nm, as quais podem estar associadas a fônons ópticos [53]. Korsaks *et al.* [68] relataram a presença no espectro de uma banda próxima a 443 nm (450 nm), a qual associaram aos defeitos naturais do h-BN. Infelizmente, não especificaram o tipo de defeito. Observa-se que, a banda de 475 nm é uma sub-banda da banda de 443 nm, o qual também foi inferido na literatura [53,68], portanto, desconhece-se o tipo de defeito que a gera. Berzina *et al.* [70] estudaram a fotoluminescência de outro nitreto cerâmico, o AlN, e relataram a presença de uma banda de 480 nm, a qual pode estar vinculado a defeitos que envolvem o O.

Na Figura 4.73 observa-se que a banda de 400 nm diminui sua intensidade com o aumento da temperatura de 10 K para a temperatura ambiente. Isso pode ter acontecido devido a que durante o aquecimento a energia dos fônons (vibrações de rede) foi cada vez maior e o número de transições sem radiação é aumentado, resultando na diminuição de transições ópticas, o que causa a diminuição da intensidade. Esse comportamento no espectro também foi relatado na literatura no estudo da dependência da intensidade da banda de 400 nm na temperatura na faixa de 8-300 K sob uma excitação de 326 nm [69] e 340 nm [53]. A diminuição da banda de 443 nm com o aumento de temperatura de 10 K para 300 K também foi relatado na literatura [68], e pode acontecer de maneira similar como explicado para a banda de 400 nm.

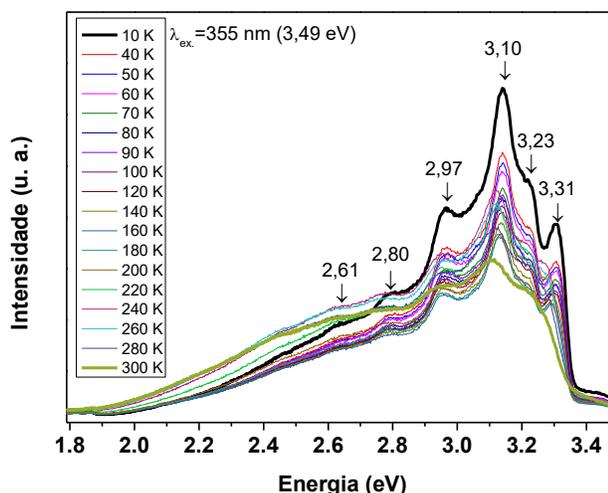


Figura 4.73 - Espectro de fotoluminescência em diferentes temperaturas (10-300 K) da amostra de h-BN comercial.

A Figura 4.74 apresenta o espectro de fotoluminescência da amostra de h-BN D1, a qual foi sintetizada a partir de uma mistura de ácido bórico e uréia, de acordo com o procedimento descrito no método D, submetida a 2,4 kW/90min em nitrogênio (0,2 l/min). Esse espectro foi obtido faixa de temperatura de 10-300 K, usando uma excitação laser de 355 nm (3,49 eV). Observa-se que a 10 K, o espectro apresentou bandas em 2,65 eV (468 nm), 2,78 eV (446 nm), 2,95 eV (420 nm), 3,10 eV (400 nm), 3,20 eV (387 nm) e 3,29 eV (382 nm). Essas bandas também foram observadas no espectro do h-BN comercial (Figura 4.73), e foram associadas aos defeitos naturais gerados na rede cristalina do h-BN durante sua síntese [53,68]. A banda de maior intensidade, situada em 400 nm, pode ter sido gerada por defeitos associados com átomos O, substituindo átomos de N na rede cristalina do h-BN. Essa banda apresentou sub-bandas em 382, 387 e 420 nm, as quais podem estar associadas a fônons ópticos (replicas de fônons). Como mencionado anteriormente, as bandas próximas a 446 e 468 nm têm sido relatadas nos estudos do h-BN, mas não foram associadas a um tipo de defeito específico, fato esse interessante para um estudo aprofundado posterior.

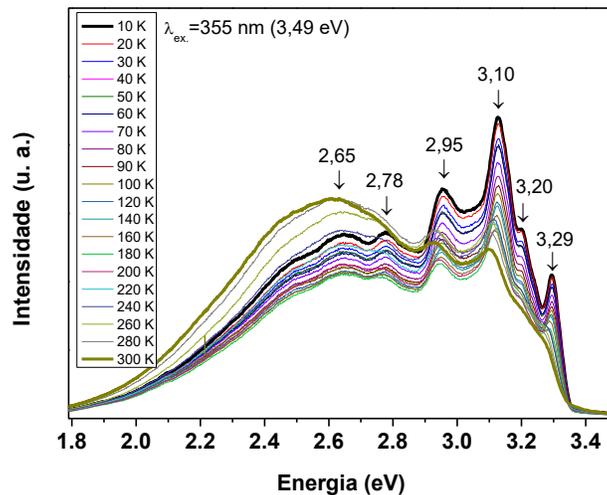


Figura 4.74 - Espectro de fotoluminescência em diferentes temperaturas (10-300 K) da amostra D1.

Na Figura 4.74 confirma-se que o aumento da temperatura de 0 K para 300 K resulta na diminuição da intensidade da banda de 400 nm, como mencionado anteriormente para o h-BN comercial, e conforme relatado na literatura [53]. Observa-se também que, a banda de 468 nm aumenta sua intensidade com o incremento da temperatura. Esse aumento foi mais evidente na amostra D1 do que no h-BN comercial. Esse comportamento pode estar associado à transferência de energia entre estados, no entanto, podem existir outros mecanismos. Na literatura não foi relatado um comportamento similar dessa banda para o h-BN (em condições parecidas às desse estudo), portanto, para tentar explicar isso, talvez sejam necessários estudos adicionais que podem envolver outro tipo de caracterizações. A similitude da forma do espectro das Figuras 4.73 e 4.74, especificamente da banda de 400 nm, permitiu concluir que defeitos naturais idênticos foram gerados na rede cristalina do h-BN comercial e do D1, o qual foi obtido da reação de ácido bórico com uréia.

A Figura 4.75 apresenta o espectro de fotoluminescência da amostra de h-BN F1L, a qual foi sintetizada a partir de uma mistura de ácido bórico e melamina,

de acordo ao procedimento descrito no método F, submetida a 2,4 kW/90 min em nitrogênio (0,2 l/min). Esse espectro foi obtido faixa de temperatura de 10-300 K, usando uma excitação laser de 355 nm (3,49 eV). Observa-se que a 10 K, o espectro apresentou bandas em 2,17 eV (571 nm), 2,32 eV (534 nm), 2,44 eV (508 nm), 2,61 eV (475 nm), 2,82 eV (440 nm), 3,01 eV (412 nm), 3,10 eV (400 nm), 3,22 eV (385 nm) e 3,30 eV (376 nm). Essas bandas são características de defeitos naturais do h-BN, ressaltando a presença das bandas próximas de 400, 450, 480 e 500 nm, relatadas na literatura e descritas anteriormente. As outras bandas podem ser consideradas sub-bandas delas, e podem ser atribuídas a replicas de fônons. O aumento da temperatura de 10 K para 300 K resultou na diminuição das intensidades dessas bandas, atribuída ao aumento da energia de fônons e à diminuição das transições ópticas. Mesmo que o espectro da Figura 4.75 apresentou as bandas características do h-BN que foram encontradas nos espectros anteriores, o formato do espectro difere um pouco. Isso pode ter acontecido devido a que as condições de síntese usadas no método F resultaram em uma alteração do tipo e/ou distribuição dos defeitos naturais presentes na rede do h-BN.

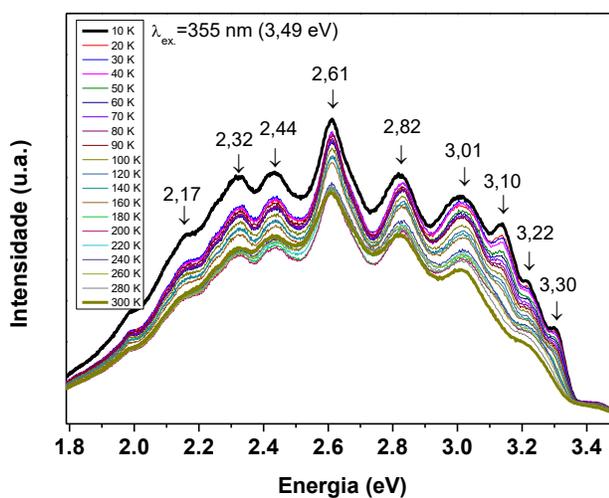


Figura 4.75 - Espectro de fotoluminescência em diferentes temperaturas (10-300

K) da amostra F1L.

A Figura 4.76 apresenta o espectro de fotoluminescência da amostra de h-BN G1L, a qual foi sintetizada a partir de uma mistura de ácido bórico e melamina, de acordo ao procedimento descrito no método G, submetida a 2,4 kW/90min em nitrogênio (0,2 l/min). Esse espectro foi obtido faixa de temperatura de 10-300 K, usando uma excitação laser de 355 nm (3,49 eV). Observa-se que a 10 K, o espectro apresentou bandas em 2,49 eV (497 nm), 2,60 eV (476 nm), 2,71 eV (457 nm), 2,95 eV (420 nm), 3,10 eV (400 nm), 3,22 eV (385 nm) e 3,31 eV (374 nm). Essas bandas são características de defeitos naturais do h-BN, ressaltando a presença das bandas próximas de 400, 450, 480 e 500 nm, relatadas na literatura e descritas anteriormente. As outras bandas podem ser consideradas sub-bandas delas, e podem ser atribuídas a replicas de fônons. Esse espectro foi parecido com o apresentado na Figura 4.74, portanto, o comportamento do espectro com o aumento da temperatura de 10 K para 300 K acontece da mesma maneira como explicado para a amostra D1. A similitude entre eles pode ser devido a que durante os métodos de síntese D e G, o tipo de defeitos e sua distribuição na rede cristalina do h-BN foi parecida.

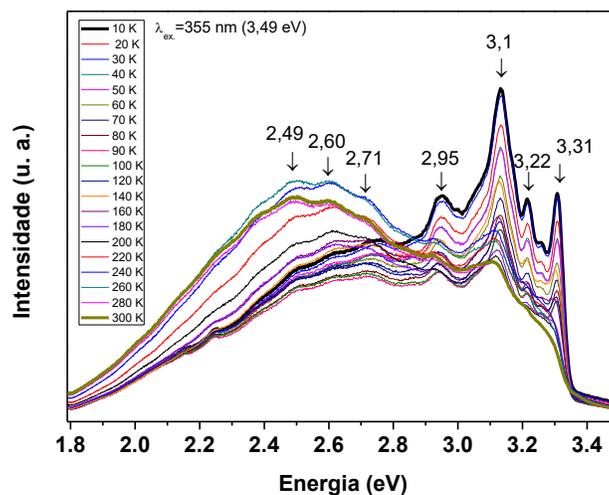


Figura 4.76 - Espectro de fotoluminescência em diferentes temperaturas (10-300

K) da amostra G1L.

A Figura 4.77 apresenta o espectro de fotoluminescência da amostra de h-BN G3, a qual foi sintetizada a partir de uma mistura de ácido bórico e melamina, de acordo ao procedimento descrito como alternativa (proposta) no método G, submetida a 2,4 kW/90 min em nitrogênio (0,2 l/min). Esse espectro foi obtido faixa de temperatura de 10-300 K, usando uma excitação laser de 355 nm (3,49 eV). Observa-se que a 10 K, o espectro apresentou bandas em 2,50 eV (495 nm), 2,62 eV (473 nm), 2,82 eV (439 nm), 2,93 eV (423 nm), 3,10 eV (400 nm), 3,20 eV (387 nm) e 3,29 eV (377 nm). Essas bandas são características de defeitos naturais do h-BN, ressaltando a presença das bandas próximas de 400, 450, 480 e 500 nm, relatadas na literatura e descritas anteriormente. As outras bandas podem ser consideradas sub-bandas delas, e podem ser atribuídas a replicas de fônons. Esse espectro foi parecido com o apresentado na Figura 4.76, portanto, a proposta de fazer uma mistura dos reagentes via seca resultou viável na obtenção de nanopartículas de h-BN por micro-ondas com uma redução do tempo de processamento considerável.

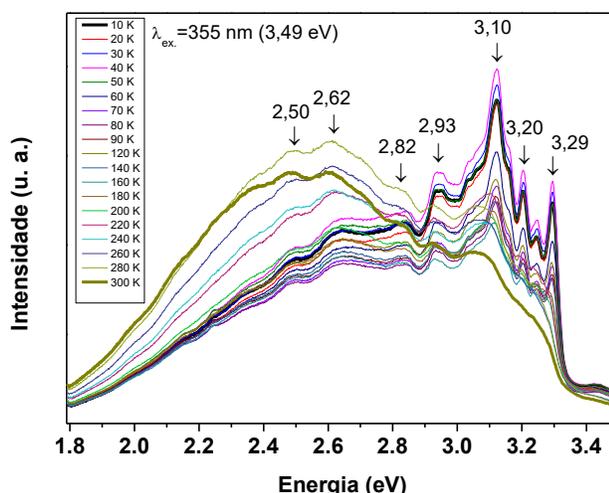


Figura 4.77 - Espectro de fotoluminescência em diferentes temperaturas (10-300 K) da amostra G3.

A Figura 4.78 apresenta o espectro de fotoluminescência da amostra de h-BN H1, a qual foi sintetizada a partir de uma mistura de óxido de boro e melamina, de acordo ao procedimento descrito no método F, submetida à síntese por micro-ondas a 2,4 kW/90min em nitrogênio (0,2 l/min). Esse espectro foi obtido faixa de temperatura de 10-300 K, usando uma excitação laser de 355 nm (3,49 eV). Observa-se que a 10 K, o espectro apresentou bandas em 2,32 eV (534 nm), 2,46 eV (504 nm), 2,63 eV (471 nm), 2,84 eV (436 nm), 3,01 eV (411 nm), 3,10 eV (400 nm), 3,22 eV (385 nm) e 3,30 eV (376 nm). Essas bandas são características defeitos naturais do h-BN, ressaltando a presença das bandas próximas de 400, 450, 480 e 500 nm, relatadas na literatura e descritas anteriormente. As outras bandas podem ser consideradas sub-bandas delas, e podem ser atribuídas a replicas de fônons. Esse espectro foi parecido com o apresentado na Figura 4.75, portanto, acredita-se que o comportamento da fotoluminescência em função da temperatura acontece da mesma maneira que para a amostra F1L. Isso pode ter acontecido devido a que o h-BN obtido pelos métodos F e H apresentou uma rede cristalina com um tipo e/ou distribuição de defeitos similar.

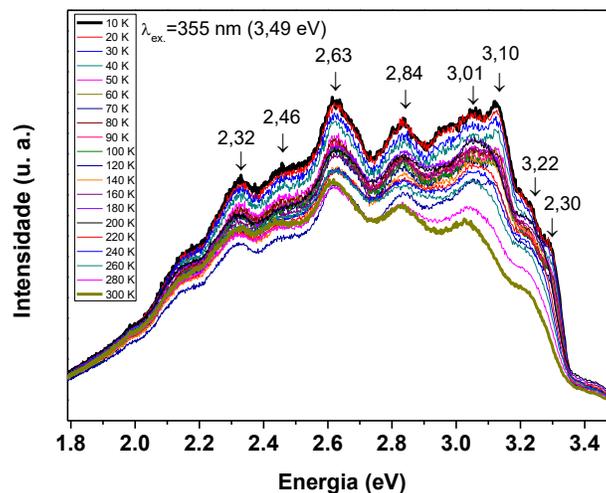


Figura 4.78 - Espectro de fotoluminescência em diferentes temperaturas (10-300 K) da amostra H1.

Em geral, as amostras de h-BN obtidas, usando diferentes tipos de preparação do precursor, utilizando para a síntese o uso da energia de micro-ondas como fonte de aquecimento, apresentaram espectros de fotoluminescência com bandas características relatadas na literatura (400, 450, 480 e 500 nm), atribuídas a defeitos naturais da rede cristalina do h-BN. Essas bandas foram encontradas em h-BN macrométrico, micrométrico, submicrométrico e nanométrico (nanotubos e nanoplacas) [25,53-56,68,69]. Portanto, pode inferir-se que as posições dessas bandas de fotoluminescência são independentes da escala de tamanho do h-BN. Isso foi confirmado comparando os espectros do h-BN comercial submicrométrico (Figura 4.73) com as amostras nanométricas do h-BN obtido mediante a síntese por micro-ondas desenvolvida nesta pesquisa (Figuras 4.74-4.77). Essa comparação permitiu observar que algumas das amostras nanométricas apresentaram um espectro com um formato parecido ao espectro da amostra submicrométrica, no entanto outras apresentaram um formato diferente. Isso pode estar associado, em maior grau, com uma alteração nos defeitos na rede cristalina do h-BN devido ao uso de métodos de preparação do precursor diferentes na síntese do material, do que com a variação da escala de tamanho do h-BN. Além disso, a caracterização por espectroscopia de fotoluminescência revelou de maneira indireta a presença de defeitos nas amostras sintetizadas do h-BN. Esses estudos não permitiram a identificação direta do tipo de defeito que causa a fotoluminescência no h-BN, no entanto, de acordo com a literatura, podem estar associados a vacâncias de nitrogênio e defeitos associados a átomos de O.

A presença de bandas na faixa do espectro visível pode resultar em aplicações potenciais do h-BN sintetizado como: fontes de iluminação (emissores de luz), displays, dispositivos optoeletrônicos e nanoespectroscopia [71,72]. Outra contribuição importante desta tese foi apresentar a caracterização de nanopartículas esféricas e semiesféricas do h-BN, abrindo o caminho para futuras aplicações e estudos deste material sintetizado por micro-ondas.

5 CONCLUSÕES

A proposta da presente tese foi estudar a obtenção do h-BN por diferentes rotas de síntese assistidas por micro-ondas. Essas rotas de síntese foram: a reação por redução carbotérmica de óxido de boro, a reação de uréia com ácido bórico e a reação de melamina com ácido bórico e óxido de boro, todas mediante o aquecimento por micro-ondas. O foco principal deste estudo foi a diminuição no tempo da síntese e/ou a temperatura de reação, visando obtenção de nanoestruturas do h-BN. Com base nas condições estudadas e nos resultados obtidos, as principais conclusões são apresentadas a seguir.

Em geral, os aumentos na potência de micro-ondas e no tempo de aquecimento da síntese de h-BN resultaram em maior temperatura de reação, devido às altas taxas de aquecimentos geradas pelas micro-ondas. Esse aumento da temperatura favoreceu a formação de h-BN em diferente grau, dependendo do método de síntese utilizado.

No caso da síntese assistida por micro-ondas via redução carbotérmica de óxido de boro ou via reação de ácido bórico com uréia, a pouca quantidade de h-BN formado e seu baixo grau de cristalinidade revelaram que a temperatura e o tempo de aquecimento usados nesta pesquisa, foram insuficientes para cristalizar completamente o h-BN. Isso indica que esses métodos de síntese são viáveis, mas que precisam de alguns ajustes limitantes do equipamento, para aumentar a quantidade e a cristalinidade do h-BN no produto final.

No caso da síntese assistida por micro-ondas via reação de melamina com ácido bórico ou óxido de boro, os resultados revelaram a obtenção bem sucedida do h-BN puro com uma diminuição significativa do tempo e da temperatura de reação, quando comparada com a síntese convencional de h-BN relatada na literatura usando aquecimento com forno resistivo. Além disso,

o aquecimento por micro-ondas permitiu a obtenção de nanopartículas do material com formato esférico.

Em geral, o uso de micro-ondas como fonte alternativa de aquecimento na síntese de h-BN apresenta grande potencialidade na diminuição do tempo e a temperatura de reação dos métodos de síntese de h-BN usados em escala industrial. As altas taxas de aquecimentos das micro-ondas favorecem a obtenção de nanoestruturas do material.

5.1 Caracterização óptica por espectroscopia de fotoluminescência

Os pós nanométricos de h-BN obtidos mediante micro-ondas apresentaram espectros de fotoluminescência com bandas em posições semelhantes às do h-BN submicrométrico (amostra comercial) e as relatados na literatura para nanotubos do mesmo material. Portanto, pode se inferir que essa propriedade óptica é pouco afetada pela escala de tamanho nanométricos das partículas, conforme também é relatado na literatura. Além disso, a presença de bandas na faixa do visível pode resultar em aplicações potenciais do h-BN, sintetizado por micro-ondas, como emissores de luz, displays, dispositivos optoeletrônicos e nanoespectroscopia.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo da redução carbotérmica e simultânea nitretação de óxido de boro e a reação de uréia com ácido bórico em uma nova configuração de revestimento do equipamento e materiais, que permitam o uso de maiores potências de micro-ondas e tempos de reação menores, sem danificar a amostra e o reator durante a síntese.

Estudo mais aprofundado da estrutura do h-BN nanométrico sintetizado por micro-ondas, que permita associar o tipo de defeito responsável por cada banda de fotoluminescência.

Estudo de outras propriedades e aplicações do h-BN nanométrico sintetizado por micro-ondas.

Estudo da sinterização do h-BN obtido visando a obtenção de corpos nanoestruturados com propriedades diferenciadas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JIANG, X., *et al.* Recent Progress on Fabrication and Applications of Boron Nitride Nanomaterials: A Review. **Journal of Materials Science & Technology**, 31, p. 589-598, 2015.
2. PIERSON, H. O. **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications**. Noyes publications, New Jersey, 1996.
3. PAINE, R. T.; NARULA, C. K. Synthetic Routes to Boron Nitride. **Chemical Reviews**, 90, p. 73-91, 1990.
4. EICHLER, J.; LESNIAK, C. Boron Nitride (BN) and BN Composites for High-Temperature Applications. **Journal of the European Ceramic Society**, 28, p. 1105-1109, 2008.
5. FUNABASHI, T., *et al.* Development and Application of High-Purity Hexagonal Boron Nitride (h-BN) powder. **Kawasaki Steel Technical Report**, 28, p. 17-25, 1993.
6. CHUNG, S., *et al.* Combustion Synthesis of Boron Nitride Via Magnesium Reduction Using Additives. **Ceramics International**, 41, p. 1457-1465, 2015.
7. LIPP, A.; SCHWETZ, K. A.; HUNOLD, K. Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, properties and Applications. **Journal of the European Ceramic Society**, 5, p. 3-9, 1989.
8. KIM, K. K., *et al.* Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition. **Nano Letters**, 12, p. 161-166, 2012.
9. CHEN, Y. **Nanotubes and Nanosheets: Functionalization and Applications of Boron Nitride and Other Nanomaterials**. CRC Press, Boca Raton, 2015.
10. MAITI, K., *et al.* Highly Efficient Adsorbent Based on Novel Cotton Flower-Like Porous Boron Nitride for Organic Pollutant Removal. **Composites Part B**, 123, p. 45-54, 2017.
11. ROOSTA, S.; HASHEMIANZADEH, S. M.; KETABI, S. Encapsulation of Cisplatin as an Anti-cancer Drug into Boron-Nitride and Carbon Nanotubes:

- Molecular Simulation and Free Energy Calculation. **Materials Science and Engineering C**, 67, p. 98-103, 2016.
12. WANG, J., *et al.* Electrical Properties and Applications of Graphene, Hexagonal Boron Nitride (h-BN), and Graphene/h-BN Heterostructures. **Materials Today Physics**, 2, p. 6-34, 2017.
13. BALMAIN, W. H., Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bor und Silicium mit Stickstoff in gewissen Metallen. **Journal für Praktische Chemie**, 27, p. 422-430, 1842.
14. ERTUĞ, B. **Powder Preparation, Properties and Industrial Applications of Hexagonal Boron Nitride**, Sintering Applications, Dr. Burcu Ertuğ (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/53325. p. 33-55, 2013. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/sintering-application/powder-preparation-properties-and-industrial-application-of-hexagonal-boron-nitride>.
15. ZHONG, B., *et al.* Boron Nitride Hollow Nanospheres: Synthesis, Formation Mechanism and Dielectric Property. **Materials Research Bulletin**, 64, p. 61-67, 2015.
16. AYDOĞDU, A.; SEVINÇ, N. Carbothermic Formation of Boron Nitride. **Journal of the European Ceramic Society**, 23, p. 3153-3161, 2003.
17. ÇAMURLU, H. E.; SEVIÇ, N.; TOPKAYA, Y. Effect of Calcium Carbonate Addition on Carbothermic Formation of Hexagonal Boron Nitride. **Journal of the European Ceramic Society**, 28, p. 679-689, 2008.
18. ÇAMURLU, H. E.; TOPKAYA, Y.; SEVIÇ, N. Catalytic Effect of Alkaline Earth Oxides on Carbothermic Formation of Hexagonal Boron Nitride. **Ceramics International**, 35, p. 2271-2275, 2009.
19. ÇAMURLU, H. E., *et al.* Catalytic Effect of Potassium Carbonate on Carbothermic Production of Hexagonal Boron Nitride. **Ceramics International**, 39, p. 8589-8595, 2013.
20. ÇAMURLU, H. E.; GENÇER, A.; BECER, B. Comparative Catalytic Study on the Carbothermic Formation of Hexagonal Boron Nitride with Li, Na, K e Ca Carbonates. **Journal of Materials Science**, 49, p. 371-379, 2014.
21. HUBÁČEK, M.; UEKI, M. Chemical Reactions in Hexagonal Boron Nitride System. **Journal of Solid State Chemistry**, 123, p. 215-222, 1996.

22. GOMATHI, A.; RAO, C. N. R. Nanostructures of the Binary Nitrides, BN, TiN, and NbN, Prepared by the Urea-Route. **Materials Research Bulletin**, 41, p. 941-947, 2006.
23. NAG, A., *et al.* Graphene Analogues of BN: Novel Synthesis and Properties. **ACS Nano**, 4, p. 1539-1544, 2010.
24. SINGLA, P., *et al.* Boron Nitride Nanomaterials with Different Morphologies: Synthesis, Characterization and Efficient Application in Dye Adsorption. **Ceramics International**, 41, p. 10565-10577, 2015.
25. MATOVIĆ, B., *et al.* Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Hexagonal Boron Nitride Powders: XRD and Luminescence Properties. **Ceramics International**, 42, p. 16655-16658, 2016.
26. MA, R.; BANDO, Y.; SATO, T. CVD Synthesis of Boron Nitride Nanotubes without Metal Catalysts. **Chemical Physics Letters**, 337, p. 61-64, 2001.
27. GAO, R., *et al.* High-Yield Synthesis of Boron Nitride Nanosheets with Strong Ultraviolet Cathodoluminescence Emission. **Journal of Physical Chemistry C**, 113, p. 15160-15165, 2009.
28. ZHONG, J., *et al.* Fabrication and Characterization of Hexagonal Boron Nitride Powder by a Precursor Conversion Method. **Journal of Ceramic Processing Research**, 14, p. 269-273, 2013.
29. LI, J., *et al.* Porous Boron Nitride with a High Surface Area: Hydrogen Storage and Water Treatment. **Nanotechnology**, 24, p. 155603-155610, 2013.
30. ANSALONI, L. M. S.; DE SOUSA, E. M. B. Boron Nitride Nanostructured: Synthesis, Characterization and Potential Use in Cosmetics. **Materials Sciences and Applications**, 4, p. 22-28, 2013.
31. HOU, X.; YU, Z.; CHOU, K. Facile Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Fibers with Uniform Morphology. **Ceramics International**, 39, p. 6427-6431, 2013.
32. HOU, X.; YU, Z.; CHOU, K. Preparation and Properties of Hexagonal Boron Nitride Fibers Used as High Temperature Membrane Filter. **Materials Research Bulletin**, 49, p. 39-43, 2014.

33. MA, Y., *et al.* Microwave-Assisted Ultrafast Synthesis of Silver Nanoparticles for Detection of Hg²⁺. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 153, p. 206-211, 2016.
34. CHEN, X., *et al.* Microwave Assisted Synthesis of Sheet-like Cu/BiVO₄ and its Activities of Various Photocatalytic Conditions. **Journal of Solid State Chemistry**, 229, p. 141-149, 2015.
35. CAO, X., *et al.* A Facile Microwave-Assisted Fabrication of Fluorescent Carbon Nitride Quantum Dots and their Applications in the Detection of Mercury Ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 151, p. 875-880, 2015.
36. SHEN, P. S., *et al.* Microwave-Assisted Synthesis of Titanium Dioxide Nanocrystalline for Efficient Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells. **Solar Energy**, 120, p. 345-356, 2015.
37. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. LTC, Rio de Janeiro, 2002.
38. MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave Fast Sintering of Ceramic Materials. **Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques**, Arunachalam Lakshmanan (Ed.), ISBN: 978-953-51-0017-1, 2012.
39. NÜCHTER, M., *et al.* Microwave Assisted Synthesis – A Critical Technology Overview. **Green Chemistry**, 6, p. 128–141, 2004.
40. MENEZES, R. R. **Desenvolvimento de Susceptores para Sinterização de Cerâmicas em Micro-ondas**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
41. RAO, K. J., *et al.* Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. **Chemistry of Materials**, 11, p. 882-895, 1999.
42. KITCHEN, H. J., *et al.* Modern Microwave Methods in Solid-State Inorganic Material Chemistry: From Fundamentals to Manufacturing. **Chemical Reviews**, 114, p. 1170-1206, 2014.
43. BERMÚDEZ, J. M., *et al.* Energy Consumption Estimation in the Scaling-Up of Microwave Heating Processes. **Chemical Engineering and Processing**, 95, p. 1-8, 2015.

44. NETO, E. F.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis of Silicon Nitride by Conventional and Microwave Carbothermal Reduction and Nitridation of Rice Hulls. **Advanced Powder Technology**, 25, p. 654-658, 2014.
45. JIAN, T.; XUE, X. X. Synthesis of (Ca, Mg)- α' -Sialon-AlN-BN Powders from Boron-Rich Blast Furnace Slag by Microwave Carbothermal Reduction-Nitridation. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 22, p. 2984-2990, 2012.
46. IWASAKI, H., *et al.* Microwave Synthesis of Homogeneous and Highly Luminescent BCNO Nanoparticles for the Light Emitting Polymer Materials. **Journal of Luminescence**, 166, p. 148-155, 2015.
47. KUMAR, C. S. S. R. **UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization**. Springer, Berlin, 2013.
48. RAHAEI, M. B., *et al.* Mechanochemical Synthesis of Nano TiC Powder by Mechanical Milling of Titanium and Graphite Powders. **Powder Technology**, 217, p. 369-376, 2012.
49. KORSAKS, V. Hexagonal Boron Nitride Luminescence Dependent on Vacuum Level and Surrounding Gases. **Materials Research Bulletin**, 70, p. 976-979, 2015.
50. PERKOWITZ, S. **Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy**. Academic Press, San Diego, 1993.
51. KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Guanabara, Rio de Janeiro, 1978.
52. DA-SILVA, I. F.; DAMIANI, F.; TATSCH, P. J. Medidas de Caracterização e Análise de Materiais: Espectroscopia de Fotoluminescência, p.1-20, 2010. Disponível em: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/PI.pdf>
53. KORSAKS, V. **Luminescence Processes in Different Structured Boron Nitride Materials**. Doctoral Thesis, Physics, University Of Latvia, Riga, 2012.
54. MUSEUR, L. Photoluminescence of Hexagonal Boron Nitride: Effect of Surface Oxidation Under UV-laser Irradiation. **Journal of Luminescence**, 127, p. 595-600, 2007.

55. SILLY, M. G., *et al.* Luminescence Properties of Hexagonal Boron Nitride: Cathodoluminescence and Photoluminescence Spectroscopy Measurement. **Physical Review B**, 75, p. 085205(5), 2007.
56. MUSEUR, L.; FELDBACH, E.; KANAIEV, A. Defect-related Photoluminescence of Hexagonal Boron Nitride. **Physical Review B**, 78, p. 155204(8), 2008.
57. CHANDRASEKARAM, S.; BASAK, T.; SRINIVASAN, R. Microwave Heating Characteristics of Graphite Based Powder Mixtures. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, 48, p. 22-27, 2013.
58. YASNÓ, J. P.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave-assisted Synthesis of a rC-SiC Nanocomposite by Carbothermal Reduction and its Effect on Mean Particle Size. **Materials Research**, 19, p. 47-51, 2016.
59. GÖNENLI, I. E.; TAS, A. C. Chemical Preparation of Aluminum Borate Whiskers. **Powders Diffraction**, 15(2), p. 104-107, 2000.
60. NETO, E. F.; KIMINAMI, R. H. G. A. Al₂O₃/mullite/SiC Powders Synthesized by Microwave-assisted Carbothermal Reduction of Kaolin. **Ceramics International**, 27, p. 815-819, 2001.
61. BITENCOURT, C. S.; PANDOFELLI, V. C. Refratários Contendo Carbono: Propriedades, Características e Variáveis em sua Composição. **Cerâmica**, 59, p. 84-114, 2013.
62. SCHABER, P. M., *et al.* Thermal Decomposition (Pyrolysis) of Urea in an Open Reaction Vessel. **Thermochimica Acta**, 424, p. 131-142, 2004.
63. HOFFENDAHL, C., *et al.* Decomposition Mechanism of Melamine Borate in Pyrolytic and Thermo-oxidative conditions. **Thermochimica Acta**, 590, p. 73-83, 2014.
64. COSTA, L.; CAMINI, G.; DI-CORTEMIGLIA, M. P. L. Mechanism of Thermal Degradation of Fire-retardant Melamine Salts. **ACS Symposium Series**, 425, p. 211-238, 1990.
65. SINGH, L.; CHOPRA, V. Effect of Preparation Conditions on the Crystallinity of Chemically Synthesized BCNO Nanophosphor. **Journal of Materials Science and Technology**, 27(11), p. 967-972, 2011.

66. HAGIO, T.; KOBAYASHI, K.; SATO, T. Formation of Hexagonal BN by Thermal Decomposition of Melamine Diborate. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, 102(11), p. 1051-1054, 1994.
67. WANG, X., *et al.* Boron Nitride Nanosheets: Novel Synthesis and Applications in Polymeric Composites. **Journal of Physics: Conference Series**, 471, 012003, p. 1-10, 2013.
68. KORSAKS, V.; BERZINA, B.; TRINKLERE, L. Low-Temperature 450 nm Luminescence of Hexagonal Boron Nitride. **Latvian Journal of Physics and Technical Sciences**, 1, p. 55-61, 2011.
69. BERZINA, B., *et al.* Defect-induced blue luminescence of hexagonal boron nitride. **Diamond & Related Materials**, 68, p. 131-137, 2016.
70. BERZINA, B., *et al.* Spectral Characterization of Bulk and Nanostructured Aluminium Nitride. **Journal of Nanophotonics**, 3, p. 0311950, p. 1-16, 2009.
71. CHEN, H., *et al.* Eu-doped Boron Nitride Nanotubes as a Nanometer-Sized Visible-Light Source. **Advanced Materials**, 19, p. 1845-1848, 2007.
72. LEI, W., *et al.* Boron Nitride Colloidal Solutions, Ultralight Aerogels and Freestanding Membranes Through One-step Exfoliation and Functionalization. **Nature Communications**, 6, 8849, p. 1-8, 2015.

