

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

**SÍNTESE DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS DE CuO/Cu<sub>2</sub>O POR SPRAY  
PIRÓLISE MICRO-ONDAS**

Igor charaba cancellieri

São Carlos-SP  
2023



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

**SÍNTESE DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS DE CuO/Cu<sub>2</sub>O POR SPRAY**  
**PIRÓLISE MICRO-ONDAS**

Igor Charaba Cancellieri

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

Orientador: Dr. Marco Aurélio Liuthevicene Cordeiro

Coorientador: Dr. Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek

Agência Financiadora: (CNPq- Processo: 130233/2021-8)

São Carlos-SP

2023



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho de conclusão de mestrado à minha família, que durante toda esta jornada estiveram comigo me dando suporte, se alegrando com cada etapa concluída com sucesso, nos momentos de cansaço, nos momentos de falta de inspiração, nos momentos vitoriosos que cominaram na conclusão desde trabalho. Ou seja, dedico este trabalho aos meus alicerces!

VITAE

Bacharel em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas

2023





**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**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Igor Charaba Cancellieri, realizada em 21/09/2023.

#### **Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro (UFSCar)

Prof. Dr. Dereck Nills Ferreira Muche (UFSCar)

Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi (UNIFAL)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## **AGRADECIMENTOS**

Inicio meus agradecimentos agradecendo a Deus por me dar forças e inspiração durante toda a jornada da minha pós graduação. Agradeço também à minha família, que acreditou no meu sonho e me deu todo suporte do início até a conclusão do presente trabalho.

Agradeço aos meus orientadores por guiarem meu trabalho do início até a conclusão, me dando todo suporte técnico necessário.

Agradeço ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, no processo 130233/2021-8.

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



## RESUMO

Com o avanço da ciência e tecnologia em nanoescala, há uma crescente aumento das possibilidades de aplicações de materiais cerâmicos nanoestruturados, desde a fabricação de componentes eletrônicos até a utilização como matrizes para ossos humanos. Em especial, o interesse em óxidos metálicos simples deve-se a ampla gama de possíveis aplicações, sendo as mais populares relacionadas às propriedades óticas, elétricas e magnéticas. Unindo suas propriedades com os efeitos quânticos relacionados a nanoescala têm-se materiais com alto desempenho (i.e., propriedades aprimoradas) ou mesmo novas aplicações (i.e., novas ou atípicas propriedades, não encontradas em seu equivalente *bulk*), encontrando importante empregabilidade na indústria moderna. Com isto surgiu uma grande demanda por técnicas de síntese mais eficientes e ecologicamente limpas, que buscam a qualidade na produção do material aliada com a velocidade e o baixo custo. Dentre estes, a *spray* pirólise é uma técnica caracterizada pelo baixo custo e alta eficiência na produção de pós e filmes nanoestruturados, sendo muito conhecida e empregada na fabricação de células fotovoltaicas, células catalíticas entre outras diversas aplicações relacionadas a fabricação de filme e nanoestruturas. Diante dessa potencialidade, a proposta deste trabalho é a utilização de micro-ondas como fonte de calor para a *spray* pirólise na síntese de CuO/Cu<sub>2</sub>O no intuito de tornar a técnica mais eficiente e econômica, devido aos efeitos térmicos e não térmicos relacionados ao uso das micro-ondas.

**Palavras-chave:** *spray* pirólise; óxidos metálicos; micro-ondas; síntese.



## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED OXIDES CuO/Cu<sub>2</sub>O BY MICROWAVE SPRAY PYROLYSIS

The advancement of science and technology at the nanoscale boosted an increase in the nanostructured ceramic materials applications, from the manufacture of electronic components to scaffolds for human bones development. Amongst these materials, metallic oxides are of particular interest due to the range of possible applications, notoriously optical, electrical, and magnetic properties. Uniting their properties with quantum effects related to the nanoscale, materials with high performance (*i.e.*, improved properties) or even new applications (*i.e.*, new or atypical properties, not found in their bulk equivalent) find important employability in the modern industry. Consequently, there is a great demand for more efficient and green synthetic techniques, combining production, speed and lowers costs. Spray pyrolysis is one of most important technique in this group by its low cost and high efficiency in the production of powders and nanostructured films, well known in the manufacture of photovoltaic cells, catalytic processes, among other diverse applications related to film formation and nanostructured material production. In face of its potential, this study focusses on the development of spray pyrolysis by using microwave as a heating source for the synthesis of CuO/Cu<sub>2</sub>O, to improve the technique efficiency and green status.

**Keywords:** spray pyrolysis; metal oxides; microwave; synthesis.



## PUBLICAÇÕES

- GUNNEWIEK, RODOLFO F.K.; PERDOMO, CLAUDIA P.F.; CANCELLIERI, IGOR C.; CARDOSO, ANDRÉ L.F.; KIMINAMI, RUTH H.G.A. Microwave sintering of a nanostructured low-level additive ZnO-based varistor. CERAMICS INTERNATIONAL, v. 46, p. 15044-15053, 2020.

CANCELLIERI, IGOR C.; PERDOMO, CLAUDIA P.F.; MUCHE, DERECK N.F.; CORDEIRO, MARCO A.L.; GUNNEWIEK, RODOLFO F.K. Synthesis of nanostructured sphere-like copper oxide by microwave spray pyrolysis. ACEITO MATERIALS LETTERS, 2023.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

|  | Pág. |
|--|------|
| FOLHA DE APROVAÇÃO.....  | i    |
| AGRADECIMENTOS .....   | iii  |
| RESUMO.....  | v    |
| ABSTRACT .....   | vii  |
| PUBLICAÇÕES.....   | ix   |
| SUMÁRIO.....   | xi   |
| ÍNDICE DE TABELAS .....  | xiii |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....  | xv   |
| SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....   | xvii |
| 1 INTRODUÇÃO .....   | 1    |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....   | 5    |
| 2.1 Nanopartículas .....   | 5    |
| 2.2 Síntese de nanopartículas .....  | 5    |
| 2.3 <i>Spray</i> pirólise .....  | 8    |
| 2.4 Síntese de ZnO por <i>Spray</i> pirólise .....                                 | 11   |
| 2.5 Síntese de óxido de cobre por <i>Spray</i> pirólise.....                       | 13   |
| 2.6 Interação micro-ondas matéria .....  | 15   |
| 2.7 <i>Spray</i> pirólise assistida por micro-ondas .....                          | 18   |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 21   |
| 3.1 Obtenção de filmes finos de ZnO.....   | 22   |
| 3.2 Obtenção de filmes finos de CuO .....  | 22   |
| 3.3 Caracterização .....   | 22   |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....   | 27   |
| 4.1 Desenvolvimento do layout do sistema de síntese.....                           | 27   |
| 4.2 Resultados da síntese por <i>spray</i> pirólise assistida por micro-ondas..... | 30   |
| 5 CONCLUSÃO .....  | 43   |
| 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....  | 45   |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....  | 47   |



## ÍNDICE DE TABELAS

|                                     | Pág. |
|-------------------------------------|------|
| Tabela 1 - Análise de Rietveld..... | 32   |



## ÍNDICE DE FIGURAS

|   | Pág. |
|---|------|
| Figura 1 - Número de publicações em revistas científicas indexadas sobre a síntese de materiais nanoestruturas .....                            | 2    |
| Figura 2 - Representação dos métodos “ <i>top-down</i> ” e “ <i>botton-up</i> ”.....  | 6    |
| Figura 3 - Evolução da gotícula de solução até a formação da partícula na técnica de spray pirólise .....                                       | 9    |
| Figura 4 - <i>Layout</i> básico da técnica de spray pirólise.....   | 10   |
| Figura 5 - Gráfico da tangente de perdas em função da temperatura e frequência para o (a) MgTeMoO <sub>6</sub> e (b) ZnTeMoO <sub>6</sub> ..... | 17   |
| Figura 6 – Desenho esquemático do sistema de síntese.....   | 23   |
| Figura 7 – Primeira versão do sistema de spray pirólise assistida por micro-ondas.....  | 28   |
| Figura 8 – Sistema de filtragem e coleta de partículas.....   | 30   |
| Figura 9 – Sistema de deposição completo.....   | 30   |
| Figura 10 – Difratoograma CuO/Cu <sub>2</sub> O 2,1 kW 20 minutos.....  | 31   |
| Figura 11 – Aumento focalizado no formato das partículas (a) Imagem dos aglomerados de partículas (b).....                                      | 33   |
| Figura 13 – Morfologia das partículas sintetizadas na condição de 2,1 kW durante 20 minutos.....  | 34   |
| Figura 14 – Morfologia das partículas sintetizadas na condição de 2,4 kW durante 10 minutos.....  | 36   |
| Figura 15 – Esquema de formação das esferas.....  | 37   |
| Figura 16 – MET de uma esfera de CuO/Cu <sub>2</sub> O com marcação da espessura da parede.....   | 38   |
| Figura 17 – FFT de uma região cristalina da amostra referente a fase CuO.....   | 39   |
| Figura 18 – FFT de uma região cristalina da amostra referente a fase Cu <sub>2</sub> O.....   | 39   |
| Figura 19 – UV-vis da lâmina de vidro na condição de 1,8 kW durante 20 minutos.....   | 40   |
| Figura 20 – UV-vis da lâmina de vidro na condição de 2,1 kW durante 20 minutos.....   | 40   |

Figura 21 – UV-vis da lâmina de vidro na condição de 2,4 kW durante 10 minutos..... 41

**SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

|             |  |
|-------------|--|
| <b>ASTM</b> | American Standard for Testing of Materials |
| $\alpha$    | alfa                                       |
| $\beta$     | beta                                       |
| $\Delta$    | delta                                      |
| $\mu$       | micron                                     |
| $\sigma$    | sigma                                      |



## 1 INTRODUÇÃO

Em decorrência das necessidades socioambientais e econômicas, a busca de novos protocolos e tecnologias de síntese e processamento de materiais de forma mais eficiente energeticamente é de extrema importância. Essa questão tornou-se permanente no cenário científico desde a década de 80, quando as expressões “Mudanças Climáticas” e “Aquecimento Global” se popularizaram<sup>1</sup>. Como resultado, políticas e ações de incentivo à pesquisa para mitigar os efeitos antrópicos das adversidades climáticas<sup>1-3</sup> foram implementadas. e diversas técnicas foram desenvolvidas ao longo dos anos visando o aprimoramento energético na produção de materiais. Dentre elas, as que aplicam radiação de micro-ondas destacam-se pelas vantagens de tempo reduzido e, conseqüentemente, redução drástica no consumo energético.

Apesar do uso da radiação micro-ondas como fonte de aquecimento em processos de síntese e processamento de materiais desde a década de 1980, <sup>4</sup>os principais estudos foram feitos apenas após o ano de 2000, juntamente com o crescente incremento dos estudos (Figura 1).

Pela interação direta entre a radiação micro-ondas e as moléculas/íons há o aquecimento do material. Ele é geralmente mais rápido, homogêneo e com maior eficiência energética quando comparado ao aquecimento convencional <sup>5</sup>por exemplo, sistemas de aquecimento por micro-ondas (domésticos ou industriais) geralmente que operam entre frequências de 915 MHz e 2,45 GHz, possuem eficiência de transformação de cerca de 85% e 50%, comparativamente ao aquecimento convencional, respectivamente<sup>6</sup> Assim, o aquecimento por radiação micro-ondas tem sido utilizado em diversos processos, como na síntese orgânica/de polímeros, catálise hetero e homogênea, secagem de materiais, processos de síntese hidro/solvotérmicos, reações enzimáticas,<sup>7-11</sup> etc.

Em vista da possibilidade do uso da radiação micro-ondas como fonte de aquecimento rápido e homogêneo, além da eficiência energética, há a grande

---

<sup>1</sup> Os principais marco dessa popularização se deu pelo depoimento do cientista da NASA James Hansen no senado dos EUA (1988) e pela Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (Eco-92, Brasil)

oportunidade do controle da síntese de materiais nanoestruturados. Essa interessante contingência nasce do controle dos processos de nucleação e crescimento de nanopartículas: o rápido e homogêneo aquecimento promove a instantânea nucleação dos nanocristais e mitiga os processos subsequentes de crescimento e/ou nucleação.<sup>12,13</sup> Em geral, tais processos são baseados em rotas coloidais de síntese, na medida em que há a maior homogeneidade de precursores reacionais e solução (condição necessária para sínteses com baixa dispersão de tamanhos de partículas).

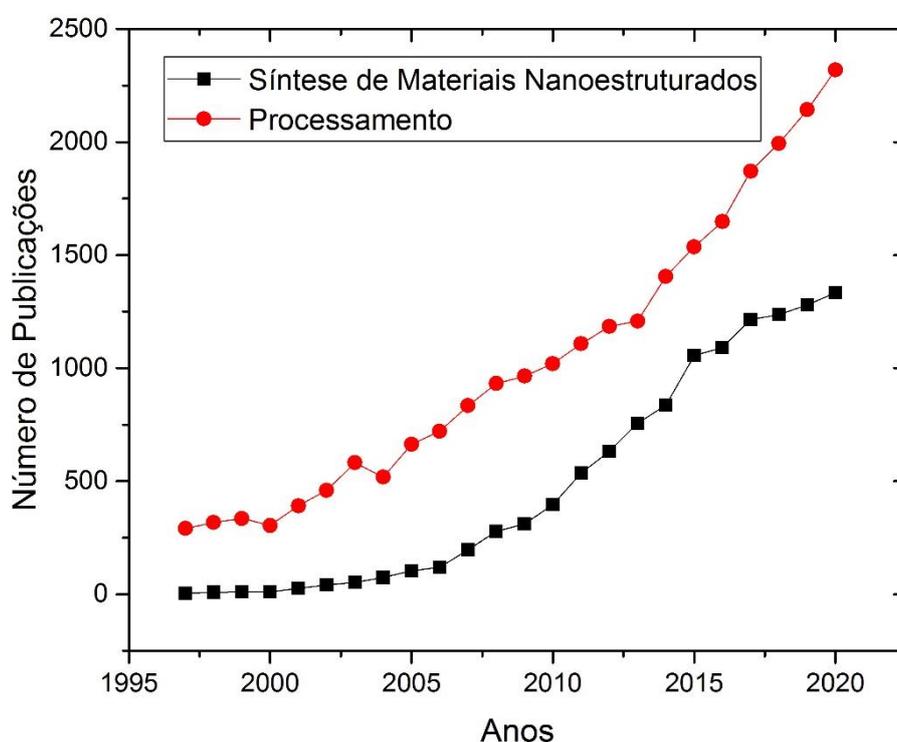


Figura 1- Número de publicações em revistas científicas indexadas sobre a síntese de materiais nanoestruturas (círculos vermelhos), incluindo nanopartículas, e processamento de materiais (quadrados pretos) relatando o uso do aquecimento por radiação micro-ondas. (Fonte: Web of Science, pesquisa realizada em 01/10/2021)

Devido as propriedades suas inerentes propriedades e de interação com a matéria, há uma grade potencial do uso da radiação micro-ondas em importantes processos de síntese de materiais nanoestruturados, como na técnica de *spray* pirólise, já que a radiação micro-ondas tem a possibilidade de

aquecer o volume das gotículas jateadas uniformemente, além da capacidade de acelerar o processo de síntese. Entretanto, apesar das vantagens, tal uso da radiação micro-ondas na síntese de materiais nanoestruturados por spray pirólise é praticamente inexplorado.

Em face desse cenário, o presente trabalho tem o objetivo de avaliar a empregabilidade do uso de micro-ondas na técnica de spray pirólise para fabricação de filmes finos e nanopós de óxido de cobre e óxido de zinco, visto o grande potencial que estes materiais têm na aplicação em dispositivos óticos, eletrônicos, fotocatalíticos e fotovoltaicos.<sup>14-17</sup> Além de avaliar a qualidade do material sintetizado e suas propriedades oriundas do método de síntese.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Nanopartículas

Nas últimas décadas os crescentes estudos envolvendo sistemas nanoestruturados têm sido impulsionados pelo seu grande potencial de aplicação na indústria moderna. Com isto, todos os anos novos protocolos de síntese desses materiais surgem ou são aprimorados visando maiores escalas de produção.

O termo *nano* surge do grego “*νάνος*” (*[nãos]*, “anão”), sendo que em unidades métricas um nanômetro corresponde a  $1 \times 10^{-9}$  metros. Para uma partícula ser considerada nanopartícula esta deve atender alguns requisitos estabelecidos por órgãos internacionais, como por exemplo Comitê Técnico da Organização Internacional de Padronizações (ISSO-TC) ou Iniciativa Nacional de Nanotecnologia dos Estados Unidos (NNI). Entre as possíveis definições, o ISO-TC expressa que nanopartículas são estruturas com tamanho abaixo de 100 nanômetros, em uma ou mais direções, e que apresentam propriedades diferentes associadas à escala nanométrica<sup>18</sup>. Esta definição evidencia a mais importante de suas características: estes materiais expressam atributos distintos daquelas encontrados em seus equivalentes em escala micrométrica. Por exemplo, nanopartículas de óxidos metálicos podem possuir maior desempenho ótico e fotocatalítico pelo controle de tamanho, forma e face cristalográfica exposta;<sup>19</sup> dependendo do ajuste da síntese de nanopartículas de óxido de ferro (magnetita), distintas relações de tamanho entre partícula-domínio magnético são possíveis, encontrando importantes aplicações biomédicas;<sup>18,20</sup> o aumento da anisotropia das propriedades térmicas (*i.e.*, controle direcional da condutividade térmica) em nanoestruturas pode proporcionar a maior vida útil de células solares de perovskitas<sup>21</sup> entre outras muitas correlações entre propriedades e aplicações dessa classe de materiais.

### 2.2 Síntese de nanopartículas

Em geral, quando se trata do processamento de materiais cerâmicos, a principal matéria prima utilizada são os pós, devido a sua facilidade de obtenção

e aplicabilidade. Entre os pós utilizados, os que possuem alguma de suas dimensões menores que 100 nm são comumente chamados de nanopós. Nesse trabalho, a referência a nanopós se distingue de nanopartículas na medida em que estas podem ser encontradas/dispersas em vários meios, como, *por exemplo, aerossóis, espumas, géis etc.* Já o sistema de nanopós se refere à um tipo de material granular, cujas unidades são as nanopartículas, porém apresentados em sistemas não líquidos (“secos”). Adicionalmente, um sistema de pós enfrenta outros desafios, como a comum aglomeração decorrente de suas forças de atração (forças de van der Waals).

Os protocolos de síntese de nanopartículas/nanopós podem ser agrupados em duas grandes classes: “*top-down*” (“de cima para baixo”) e “*bottom-up*” (“de baixo para cima”), de acordo com as abordagens de construção das partículas. (Figura 2)

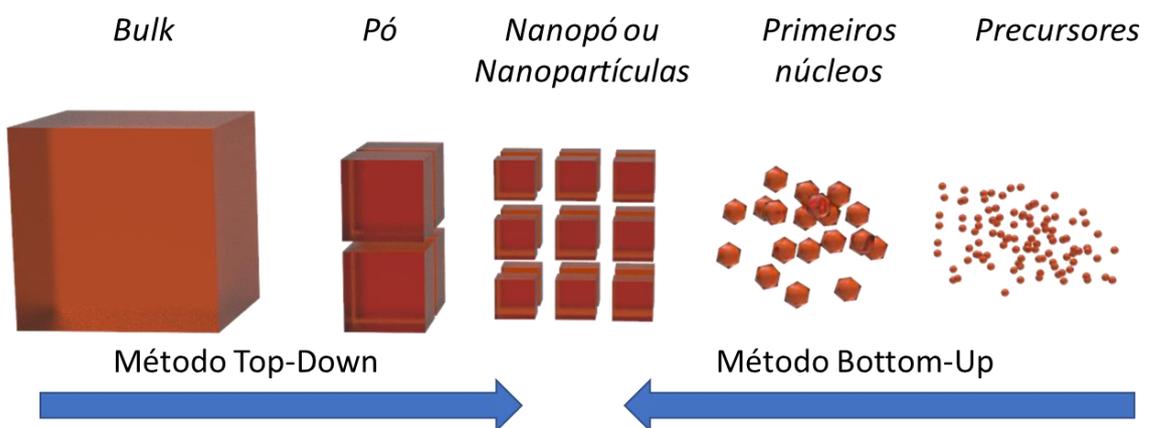


Figura 2- Representação dos métodos “*top-down*” e “*bottom-up*”<sup>22</sup>.

As sínteses do tipo “*top-down*” são preparadas por métodos físicos em que um material já preparado (geralmente em escala mili- ou micrométrica) é cominuído por moagem ou abrasão, obtendo-se o nanoparticulado. Como exemplo, a moagem de alta energia produz materiais em escala nanométrica pelo impacto/atrito mecânico entre esferas de um material de alta dureza e a matéria prima que se deseja moer (matéria prima). O processo envolve a agitação intensa do meio contendo as esferas e a matéria prima, juntamente com a aplicação de vibração de alta frequência e baixas amplitudes, de modo que o material a ser moído atinja o tamanho nanométrico desejado.<sup>22</sup> Esse tipo de

síntese tem a vantagem de produzir nanomateriais que podem ser prontamente adaptados para produção em larga escala mas, em geral, apresentam alta concentração de defeitos de superfície, grande dispersão de tamanhos e formas, além de difícil a obtenção de partículas menores que 50 nm, além de problemas de contaminação.<sup>23</sup>

Já as sínteses do tipo “*botton-up*” produzem nanoparticulados a partir de precursores moleculares ou iônicos, após processos de nucleação e crescimento. Lamer e Dinegar descreveram na década de 1950 as etapas de nucleação e crescimento de nanocristais em meio aquoso, de forma que: <sup>24</sup>

- I. A solução deve atingir o estado de supersaturação para que se inicie a nucleação. A supersaturação pode acontecer devido ao aumento da concentração do soluto e/ou redução do volume do solvente.
- II. Com o aumento da nucleação, sendo tanto pelo aumento do número de núcleos ou pela agregação de componentes no núcleo já existente, resulta na diminuição da concentração de soluto no solvente.
- III. Quando a solução atinge o estado de supersaturação um aumento expressivo da energia livre de Gibbs força a formação de núcleos para que a energia livre por unidade de volume reduza.
- IV. A formação de núcleos gera o aumento da energia superficial, que resulta no crescimento dos núcleos com a intenção de diminuir esta energia.

Por fim, a solução atinge uma concentração de equilíbrio e o processo de nucleação cessa.<sup>18,24</sup>

Na maioria das rotas sintéticas, o controle de forma e tamanho são superiores as sínteses “*top-down*”, além de controle efetivo das propriedades de superfície desses materiais por rotas sintéticas em fase líquida.<sup>23,24</sup>

No presente trabalho, em decorrência de suas vantagens e desafios, será estudado um tipo de síntese “*botton-up*” de nanomateriais, a spray pirólise, a partir de uma solução precursora contendo nitratos e acetatos para a produção das partículas, a partir da interação com a radiação micro-ondas. Tal processo

de síntese abre caminhos para a implementação dessa rota em maiores escalas, menor custo, além de poder proceder o processamento de materiais em continuidade (*i.e.*, junto à síntese), como na deposição de filmes finos com grande facilidade.

### 2.3 **Spray Pirólise**

A técnica de síntese de spray pirólise pertence ao grupo de métodos “*bottom-up*” de síntese, já que as partículas são geradas a partir de precursores em solução. Em geral a fonte precursora de cátions metálicos são sais metálicos ou soluções coloidais<sup>25</sup>.

A técnica consiste em criar um aerossol com as soluções precursoras dentro de uma fonte de calor, de modo que as gotículas da solução sejam rapidamente aquecidas, e a solução possa se decompor (pirólise) e formar o óxido ou material desejado. Devido a simplicidade da técnica vários *layouts* podem ser montados seguindo os mesmos princípios mencionados anteriormente, como, por exemplo, a deposição de filmes finos e síntese de nanopós.<sup>26</sup>

Segundo Gavrilović *et al.*<sup>26</sup> a formação das nanopartículas segue uma sequência de reações bem definidas (Figura 3):

- I. Primeiro é evaporado o solvente na superfície das gotículas de solução.
- II. Em seguida as gotículas contendo o soluto secam.
- III. Ocorre a termólise, ou recozimento do precipitado em altas temperaturas.
- IV. Formação de partículas microporosas do material desejado.
- V. Formação de partículas sólidas do material
- VI. Início do processo de sinterização.

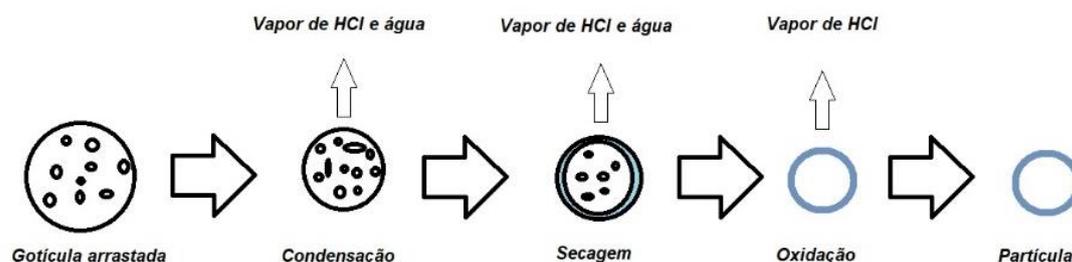


Figura 3 – Evolução da gotícula de solução até a formação da partícula na técnica de spray pirólise.

Um ponto interessante é que a técnica se baseia nos princípios estudados por Lamer e Dinegar,<sup>24</sup> já que durante o estágio de secagem da gotícula uma solução supersaturada se forma em seu interior, e com isto a nucleação é favorecida para redução da energia livre do sistema, com a formação das partículas.<sup>27</sup> O princípio de funcionamento da técnica é muito simples, porém uma grande quantidade de variáveis influencia o produto, e são cruciais no controle de tamanho de partícula. Dentre elas pode-se citar:

- Pressão interna do reator.
- Temperatura da fonte de calor.
- Taxa de aquecimento.
- Concentração da solução precursora.
- Fluxo de arraste (ou velocidade de arraste), também relacionado com o tempo de residência.
- Tamanho da gotícula gerada pelo nebulizador.

Além do grande número de variáveis, elas podem apresentar interações entre si. Por exemplo: A concentração da solução precursora e o tamanho da gotícula se interrelacionam com o que foi descrito por Lamer e Dinegar,<sup>24</sup> visto que o volume da gotícula e a fração mássica de cátions altera a concentração na gotícula, e conseqüentemente altera o estado de supersaturação.

O *layout* básico da técnica de spray pirólise convencional é formado por uma fonte de aerossol (ou uma fonte nebulizador), um sistema de arraste das partículas (gás de arraste, vácuo ou compressor), uma fonte de calor com controle de temperatura e um sistema de coleta das partículas (pode ser um

substrato para deposição) (Figura 4). Dentre os componentes básicos o sistema de nebulização apresenta grande importância, pois com ele é possível controlar o tamanho das gotículas arrastadas.

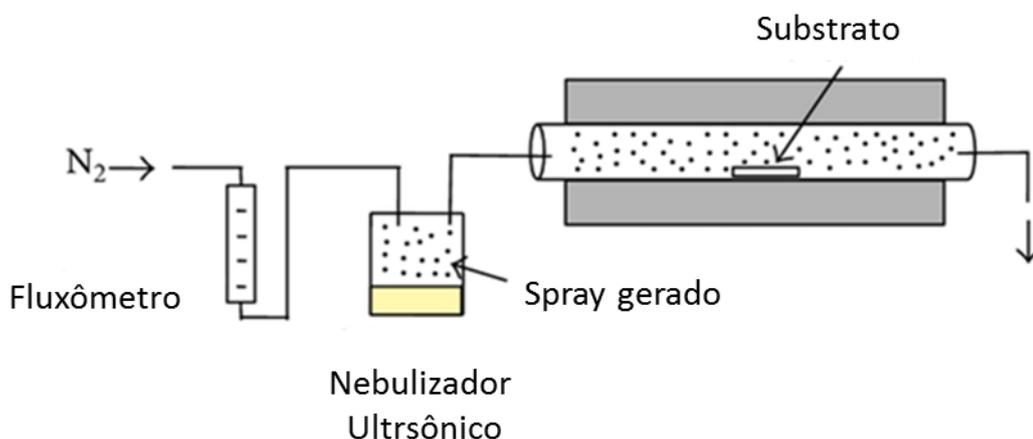


Figura 4- *Layout* básico da técnica de spray pirólise. (Adaptado)

O trabalho Muñoz *et al.*<sup>28</sup> teve como objetivo o estudo da formação das gotículas geradas pelo nebulizador ultrassônico afim de compreender os fatores que interferiam na sua formação, no tamanho e na dispersão delas, para uma melhor compreensão do processo de formação dos pós na técnica de *spray* pirólise. Com isto estabeleceu-se que os fatores principais relacionados à formação das gotículas são a tensão superficial da solução, a viscosidade e a frequência da onda gerada pelo cristal piezoelétrico. A frequência ideal para cavitação variou de 1-5 MHz, sendo que este valor dependia das propriedades do fluido<sup>28</sup>. Portanto conhecer as propriedades do fluido a ser nebulizado é de suma importância para melhor eficiência na nebulização e conseqüentemente na produção dos pós.

Foucaud *et al.*<sup>29</sup> em seus trabalhos realizaram uma avaliação de sistemas de nebulização por um sistema ultrassônico. O trabalho evidenciou que o sistema pneumático de aerossol convencional apresentou o maior fluxo mássico, porém pior controle do tamanho das gotículas, em comparação ao ultrassônico. Porém, este apresentou o menor tamanho médio das gotículas no spray, além

de possuir um melhor controle do tamanho dessas gotículas, o que interfere diretamente no tamanho da partícula do nanopó.

Kang *et al.*<sup>30</sup> avaliaram como a pressão e temperatura alteram o tamanho e o formato das partículas em óxidos sintetizados por spray pirólise com nebulização ultrassônica. No trabalho foram sintetizados óxidos de cobre, manganês e níquel, a partir do acetato de manganês e nitratos de cobre e níquel. Para efeito comparativo, sínteses foram conduzidas à pressão atmosférica ou a pressão de 60 torr. Os resultados mostraram que a pressão não interferia na cristalinidade dos óxidos formados, modificava a morfologia das partículas formadas e, em alguns casos, o estado de oxidação do composto resultante. Por fim os autores concluíram que a pressão interferiria de forma mais significativa no formato das partículas que a temperatura.<sup>27,30</sup>

Como já mencionado acima a técnica apresenta muitas vantagens devido ao seu layout simples, porém é importante mencionar alguns desafios da técnica. A spray pirólise ainda apresenta um baixo rendimento da produção de pós, o que dificulta a ampliação em escala; dificuldade de determinação de temperatura crítica de crescimento e possibilidade de formação de aglomerados.<sup>26,30</sup>

## 2.4 Síntese de ZnO por Spray Pirólise

O óxido de zinco é alvo de crescente estudos nas últimas décadas devido as suas propriedades semicondutoras, que são de grande interesse na produção de componentes eletrônicos, óticos e catalíticos.<sup>14,17</sup> O ZnO possui *bandgap* de aproximadamente 3,4 eV, e se cristaliza numa estrutura de wurtzita com célula unitária hexagonal. Este *bandgap* do ZnO chamou atenção dos pesquisadores por ser uma anomalia dentro do grupo dos calcogênios, já que teoricamente o *bandgap* do ZnO deveria ser maior que o do ZnS, por exemplo. Isto acontece porque a energia de ionização do oxigênio é a mais alta do grupo, o que faz com que haja uma forte interação entre os orbitais Zn3d e O2p. Ademais, o óxido de zinco chamou a atenção devido a sua energia de ligação de 60 meV, que levou a estudos de suas propriedades óticas e catalíticas, tornando-o um material extremamente versátil em diversas aplicações, como em (foto)catalizadores, varistores e LEDs.<sup>14,17,31</sup>

Em decorrência da demanda tecnológica, surgiu a necessidade de produzir este óxido em escala nanométrica, já que nesta escala o ZnO possui além de suas propriedades já mencionadas, outras novas, como, por exemplo, aumento significativo de área superficial e efeitos relacionados ao confinamento quântico<sup>32</sup>. Os efeitos relacionados ao confinamento quântico podem ser explorados na produção de *quantum dots* de óxido de zinco (ZDs), que apresentam propriedades óticas e elétricas de grande interesse na eletrônica moderna na produção de sensores e na utilização em microeletrônica<sup>33</sup>.

Dentre as diversas técnicas de síntese de nanopartículas de ZnO, este estudo foca-se na produção por spray pirólise, cuja técnica possui grande versatilidade, devido a possibilidade de obtenção de pós em escala nanométrica e uma fácil deposição de filmes finos.

Liu *et al.*<sup>34</sup> utilizaram com sucesso a técnica de spray pirólise com nebulização ultrassônica para construção de fototransístors (PT) a base de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), óxido de magnésio e óxido de zinco. Este tipo de dispositivo é empregado como sensor UV, sensor de chamas e na engenharia bioquímica, e funciona a partir da combinação das propriedades elétricas de cada óxido, sendo o óxido de zinco o principal atuante na movimentação de cargas através da movimentação de elétrons e buracos, além de vacâncias de oxigênio e zínco intersticiais, quando excitado por luz UV<sup>31,34</sup>. A montagem do PT foi toda realizada através de spray pirólise, sendo a técnica uma alternativa de baixo custo em relação a técnica de deposição por *sputtering*. Primeiro fez-se a deposição do FTO, utilizando um sistema de nebulização atuando a 2,4 MHz em um forno a 500 °C, com gás de arraste inerte (N<sub>2</sub>) à vazão de 3l/min. Após a deposição do FTO o MgO foi depositado da mesma maneira, seguido do ZnO<sup>34</sup>.

A técnica de spray pirólise possui uma gama muito grande de variáveis que podem ser alteradas e, conseqüentemente, as propriedades do material final, como a concentração dos precursores. Por exemplo, no trabalho de Edinger *et al.*<sup>35</sup>, quantidades entre 0,1 até 10% em volume de ácido acético foram adicionadas a solução aquosa contendo acetato de zinco para avaliar as mudanças na morfologia e nas propriedades do óxido de zinco sintetizado. Os

resultados mostraram um efeito bastante interessante da adição de ácido acético na solução. Para adição de até 6% em volume de ácido, a espessura do filme diminui significativamente, porém volta a aumentar para concentrações superiores; apontado com um possível efeito da adsorção seletiva do ácido acético em algumas direções cristalográficas do ZnO, fazendo com que o crescimento mudasse de direção. Esta adsorção seletiva também poderia estar relacionada à mudança de morfologia das partículas com concentrações de ácido superiores à 2%, que além de mudarem o formato das partículas (passando de grãos alongados para arredondados e achatados), mudaram a suas texturas<sup>35</sup>.

## 2.5 Síntese de Óxido de Cobre por *Spray Pirólise*

O óxido de cobre é um semicondutor do tipo p resultado da formação não estequiométrica, que se caracteriza pela condução através de buracos eletrônicos<sup>36</sup>. Além disto este óxido apresenta três fases cristalinas distintas decorrentes do estado de oxidação do cobre: CuO (sendo o estado de oxidação do cobre +2) com estrutura cristalina monoclinica, Cu<sub>2</sub>O (sendo o estado de oxidação do cobre +1) com estrutura cristalina cúbica e a paramelaconita Cu<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que é um mineral formado pelos dois estados de oxidação do óxido de cobre juntas<sup>36</sup>. As fases CuO e Cu<sub>2</sub>O são as de maior interesse no campo dos óxidos com empregabilidade na eletrônica moderna, sendo utilizadas na fabricação de sensores de gás, células fotovoltaicas, fotocatalise e na bioengenharia<sup>15,16</sup>. Além da diversidade de aplicações dessas fases cristalográficas do óxido de cobre, há ainda a versatilidade e oportunidade científico-tecnológico de serem utilizadas juntas a fim de aprimorar algumas propriedades, como na maior sensibilidade de detecção de diversos vapores no ar.<sup>36</sup>

Devido ao baixo custo do precursor, que no caso é o nitrato de cobre trihidratado, a síntese por spray pirólise mostra grande potencial econômico e grande versatilidade, como já mencionado anteriormente.

Sobre a produção de óxido de cobre por spray pirólise o trabalho de Chetoui e Zouaoui<sup>37</sup> aborda uma variável diferente das mostradas anteriormente sobre a técnica, variando a concentração da solução precursora e avaliando o impacto desta variação no material sintetizado. Neste trabalho utilizou-se

soluções de nitrato de cobre trihidratado dissolvido em água deionizada, nas concentrações de 0,05, 0,1, 0,2 e 0,3 M. Os resultados mostraram que a concentração de nitrato possui uma concentração ótima na qualidade da cristalinidade do material, que no caso foi de 0,2 M, evidenciando que a concentração possui relação na formação do óxido. Além disso a amostra com 0,2 M apresentou a menor quantidade da fase  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que pode estar relacionada também à formação de uma camada superficial de sílica<sup>37</sup>. Estes resultados corroboram a ideia da importância da concentração da solução precursora na técnica de spray pirólise, inferindo-se que há uma concentração ideal que otimizará o processo de produção dos pós.

O trabalho publicado por Kose *et al.*<sup>38</sup> estudou a formação de filmes finos de óxido de cobre dopados com índio por *spray* pirólise, a partir de acetato de cobre como precursor. Os resultados encontrados foram bastante promissores para aplicação em células fotovoltaicas, já que as amostras dopadas com índio apresentaram um aumento no índice de refração, e a diminuição da rugosidade da superfície do filme (mostrados pelos resultados de AFM)<sup>38</sup>. Os autores também enfatizam em seu trabalho o baixo custo para produção dos filmes.

No trabalho de Kang *et al.*<sup>30</sup> óxido de cobre foi sintetizado a 800 °C, sob diferentes condições de pressão, sendo elas 760 torr (pressão atmosférica) e 60 torr (vácuo). Os resultados mostraram que a pressão influenciou a formação de fases do óxido de cobre, sendo que para o vácuo as fases  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  coexistem em quantidades parecidas. Na pressão atmosférica a fase  $\text{CuO}$  é quase predominante. Além da formação de fases a variação na pressão alterou a morfologia das partículas, mudou seu formato e seu estado de aglomeração, fazendo com que a área superficial obtida sob vácuo fosse praticamente o dobro da obtida sob pressão atmosférica<sup>30</sup>.

## 2.6 Interação entre Micro-ondas e Matéria

As micro-ondas se situam no espectro eletromagnético e possuem comprimentos de onda que variam de 1 milímetro até 1 metro, e a faixa de frequência está entre 300 MHz e 300 GHz. Para uso doméstico e para

aquecimento a faixa de frequência de operação varia de 915 MHz até 2,45 GHz<sup>39</sup>. Como toda onda eletromagnética as micro-ondas quando atingem a matéria podem ser absorvidas, refletidas, transmitidas ou uma combinação das outras interações, com isto, o aquecimento promovido pelas micro-ondas se dá através da transferência de energia proveniente das ondas eletromagnéticas para o material, sendo uma interação direta entre onda matéria. Com isto é possível um aquecimento volumétrico através da interação com as micro-ondas<sup>39</sup>.

A interação onda-matéria se dá através de mecanismos relacionados a perdas de energia da onda para matéria, sendo essas interações: perdas dielétricas, perdas magnéticas e perdas condutivas. Estas perdas estão relacionadas com o aquecimento do material e são provenientes de alguns mecanismos de interação entre as micro-ondas e o material como: Condução de cargas devido a interação de portadores de carga com o campo elétrico oscilante, gerando corrente elétrica e aquecimento por efeito joule e polarização. A polarização acontece baseada em três princípios: Cargas espaciais decorrentes de condução elétrica localizada, rotação de dipolos e polarização iônica associada ao infravermelho distante<sup>39,40</sup>.

As perdas mencionadas acima podem ser escritas baseadas na permissividade do material, que relaciona a interação de um campo elétrico com o material. A permissividade é de natureza complexa e pode ser escrita da seguinte forma:

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' + j\varepsilon_r'' \quad (2.1)$$

A parte real da equação representa a constante dielétrica, e a parte imaginária representa todas as perdas de energia mencionadas acima. A parte imaginária pode ser escrita como  $\varepsilon_{ff}''$ , e representa a perda efetiva.

A razão entre a parte imaginária e a parte real da equação 2.1 representa a tangente de perda dielétrica ou também conhecido como fator de perda.

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon_{ff}''}{\varepsilon_r'} \quad (2.2)$$

O fator de perdas está relacionado com a quantidade de energia que o material absorve a partir da interação com as micro-ondas, ou seja, quanto maior o fator de perdas mais o material interage com a onda e por consequência mais ele aquece. Este aquecimento se dá pelo atrito entre os dipolos ou íons, que sob ação do campo elétrico são submetidos a movimentos de rotação e translação, sendo as perdas dielétricas relacionadas a resistência ao movimento destes íons ou dipolos.

A potência dissipada pelo aquecimento por micro-ondas por unidade de volume pode ser escrita segundo a equação:

$$P = \omega(\mu_0\mu''_{ff}H_{rms}^2 + \varepsilon_0\varepsilon''_{ff}E_{rms}^2) \quad (2.3)$$

Em que  $\mu''_{ff}$  representa a parte imaginária da permeabilidade magnética e  $H_{rms}^2$  representa a força do campo magnético em uma dada posição.  $\varepsilon''_{ff}$  representa a perda dielétrica efetiva e  $E_{rms}^2$  representa o campo elétrico em uma dada posição no espaço.

A distância de penetração da onda no material é dada pela equação:

$$d = \frac{\sqrt{2c}}{\omega[\varepsilon' \sqrt{1 + (\tan\delta)^2} - 1]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.4)$$

Materiais que possuem grandes distâncias de penetração em geral são transparentes as micro-ondas, já que esta variável é função do fator de perda do material.

Por fim, o último parâmetro é o quão refletivo o material é às micro-ondas. Com a distância de penetração, a potência dissipada e a reflexibilidade do material é possível identificar a possibilidade de um material ser processado por micro-ondas.

É importante ressaltar que a tangente de perda dielétrica e, conseqüentemente, a distância de penetração não são constantes em materiais cerâmicos, pois são função da temperatura. Com isto para alguns materiais

existe uma temperatura crítica, em que eles passam de transparentes às micro-ondas para susceptíveis a elas. Este comportamento é visto na figura 5, abaixo:

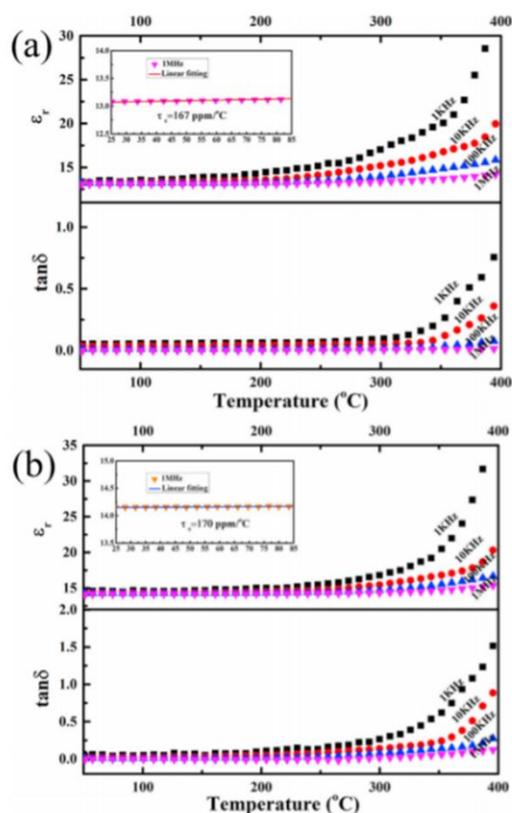


Figura 5- Gráfico da tangente de perdas em função da temperatura e frequência para o (a)  $\text{MgTeMoO}_6$  e (b)  $\text{ZnTeMoO}_6$ .<sup>41</sup>

Nestes dois materiais vemos que a tangente de perdas é função da temperatura e da frequência aplicada<sup>41</sup>.

Por fim, com base no que foi mencionado anteriormente sobre a interação onda-matéria, pode-se destacar as vantagens do uso de micro-ondas como fonte de aquecimento: seletividade no aquecimento de materiais, aquecimento rápido (possibilidade de altas taxas de aquecimento), aquecimento sem contato com a amostra (reduzindo possibilidade de contaminação), fácil operação, não possui inércia térmica<sup>39</sup>.

## 2.7 Spray Pirólise Assistida por Micro-ondas

A spray pirólise assistida por micro-ondas funciona da mesma maneira que a spray pirólise convencional, sendo o layout muito simples e formado por uma fonte de spray e uma fonte de aquecimento. A principal diferença entre as duas técnicas está na utilização de micro-ondas como fonte de calor para realização da síntese ou deposição de nanopartículas.

A utilização de micro-ondas se deve as vantagens que esta fonte de calor proporciona com a sua utilização. As principais vantagens são: aquecimento rápido e volumétrico da gotícula, não há contato entre a fonte de aquecimento e os reagentes, fácil automação e baixo consumo de energia<sup>42</sup>.

Nos fornos convencionais a transferência de calor se dá por meio dos processos de convecção e condução, sendo o processo de convecção o mais expressivo. Além disso para se trabalhar com o método convencional é preciso pré-aquecer o forno, o que resulta em um longo tempo de espera até que o forno seja posto em marcha e um gasto de energia desnecessário, já que toda energia gasta até atingir a temperatura adequada é desperdiçada. Esse processo é chamado de inércia térmica do forno e depende de vários fatores, dentre eles: tamanho do forno, temperatura de operação, sistema de isolamento e refratários e carga do forno.

O emprego das micro-ondas no aquecimento é baseado no conceito da interação onda-matéria, que como mostrado anteriormente é resultante do processo de polarização das moléculas ou íons, que oscilam com as micro-ondas e aquecem pelo atrito por movimentos rotacionais e translacionais provocados pelas ondas. Isto resulta no aquecimento volumétrico e instantâneo do material, evitando a formação de gradientes de temperatura em regiões distintas do material, ou seja, a eficiência energética é mais alta e a qualidade do processamento do material se torna superior<sup>42,43</sup>.

O fato de o aquecimento ser volumétrico proporcionou a síntese de materiais com morfologia esférica como visto no trabalho de Zhang *et al*<sup>42,43</sup>. Os autores sintetizaram de esferas ocas de óxido de estanho pelo método de spray

pirólise assistida por micro-ondas. Este material, que é um semicondutor do tipo n, apresenta propriedades óticas, eletrônicas e fotoeletrônicas, que são altamente atrativas em pesquisas. No trabalho, a montagem do sistema continha um nebulizador ultrassônico operando com frequência de 1,7 MHz, gás de arraste para empurrar as gotículas, um forno micro-ondas tubular com tubo de quartzo com 400 mm de comprimento e 80 mm de diâmetro, além de um recipiente para coletar as nanopartículas. A solução precursora utilizada foi o tetracloro de estanho pentahidratado solubilizado em água deionizada com algumas gotas de ácido clorídrico para evitar a precipitação hidrolítica. A frequência e a potência do micro-ondas foram respectivamente 2,45 GHz e 1,5 kW. O forno tubular continha controle de temperatura, então foram realizadas sínteses em temperaturas que iam de 500 a 800 °C. Após a síntese os pós foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopias eletrônicas de varredura (SEM) e de transmissão (TEM) e espectroscopia UV-Vis<sup>42,43</sup>.

Os padrões de difração de raios X mostraram que a cristalinidade do material aumentava com o aumento de temperatura. Portanto, a amostra sintetizada a 800 °C era a mais cristalina. Além disso notou-se que a direção cristalográfica com maior intensidade, que deveria ser a (110) segundo o padrão, passou a ser a direção (101), evidenciando um possível crescimento preferencial nesta direção provocado pela síntese utilizando micro-ondas. A caracterização da morfologia foi realizada para as amostras feitas a 700 e a 800 °C, e mostrou a formação de esferas ocas constituídas por partículas com menos de 50 nanômetros, com a espessura da esfera em torno de 26 nanômetros. Segundo o autor as gotas de solução funcionam como micro reatores que viajam pelo forno e se decompõe até a formação do óxido<sup>43,44</sup>.

Utilizando o mesmo layout de equipamentos é possível a deposição de filmes finos. Devido ao rápido aquecimento de todo o sistema, não é necessário aquecer o substrato previamente. No trabalho de Zhang *et al*<sup>43</sup> a deposição de filmes finos de ITO foi feita em substratos de quartzo por meio da técnica de spray pirólise por micro-ondas. Assim como na síntese a temperatura teve forte influência no crescimento preferencial em algumas direções cristalográficas, sendo isto evidenciado por meio da difração de raios X. O crescimento

preferencial, segundo o que reporta o autor, depende de átomos de alta energia, mobilidade atômica e concentração de vacâncias de oxigênio, e estes três fatores são auxiliados pela utilização de micro-ondas. A temperatura da deposição também interferiu na espessura do filme, pois com o aumento da temperatura a espessura do filme diminuiu; este efeito ocorre em altas temperaturas por conta do processo de competição entre a re-evaporação, cinética de crescimento de grão e convecção de calor. As análises das propriedades óticas e elétricas evidenciaram a alta qualidade dos filmes produzidos pela técnica, sendo assim devido ao baixo custo e a eficiência energética mostrada pelos estudos acima, a spray pirólise assistida por micro-ondas apresenta grande potencial de aplicação<sup>43</sup>.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Preparação das soluções precursoras cobre e zinco**

As soluções precursoras foram preparadas em bateladas de 1l, a partir dos respectivos acetatos: acetato de cobre (II) (*Merck* com 99,99% de pureza) e acetato de zinco diidratado (*Merck*, 99,5% de pureza). A concentração de cada solução foi escolhida com base na capacidade do nebulizador ultrassônico de gerar névoa, de modo que a solução possuísse a máxima concentração respeitando o limite do equipamento. Inicialmente fixou-se a concentração de 0,2M para cada uma das soluções, sendo este valor escolhido com base na literatura apresentada anteriormente. Para a solução de acetato de cobre a concentração de 0,2M foi cavitada com sucesso gerando a névoa. No entanto, para a solução de acetato de zinco, esta concentração não gerou névoa.

Após o primeiro teste diluiu-se a solução de acetato de zinco para concentração de 0,1M, encontrando-se então o valor ideal para cavitação. Para fins de padronização as duas soluções precursoras foram formuladas com concentração 0,1M.

#### **3.2 Preparação das lâminas de vidro para deposição**

Para deposição dos filmes dos óxidos de cobre e zinco escolheu-se lâminas de vidro de soda-cal para microscopia, por serem um material de baixo custo e fácil acesso. Estas lâminas foram cortadas com auxílio do cortador de vidro manual com largura de aproximadamente 5 mm.

Após o corte as lâminas foram lavadas em duas etapas: A primeira etapa foi a lavagem em banho ultrassônico com detergente por 30 minutos, para remoção da sujeira mais grossa. A segunda lavagem foi realizada com uma solução de etanol e acetona PA na proporção 1:1 durante 20 minutos em banho ultrassônico.

Após a lavagem as lâminas foram armazenadas em um recipiente contendo a mesma solução de acetona e etanol para proteção.

### 3.3 Montagem do sistema de pirólise por spray assistido por micro-ondas

O sistema de síntese por *spray* pirólise assistida por micro-ondas foi montado utilizando um nebulizador ultrassônico, uma cavidade com suporte para tubulação, uma fonte de radiação micro-ondas e um sistema de coleta de gases<sup>44</sup> como mostrado na figura 6. O nebulizador ultrassônico utilizado foi um umidificador de ambientes convencional operando à uma frequência de 1.7 Mhz, com seu reservatório carregado com 1L de solução precursora. A cavidade do micro-ondas possui formato quadrado com suportes nas laterais para inserção de tubulação, que no sistema foi composta por um tubo de alumina (para isolamento térmico) com um tubo de vidro de borossilicato na parte interna; o tubo interno foi conectado ao nebulizador e à saída de gases através de mangueiras de silicone para suportarem a temperatura de operação do sistema. A fonte de radiação micro-ondas utilizada foi um micro-ondas industrial Cobber (Cober Electronics MS6K, 6 kW potência máxima operando em 2.45 GHz) que possui ajuste de potência, sendo operado durante a síntese a 2.1kW. O sistema de coleta de gases foi utilizado para retenção de vapores provenientes da síntese e nanopartículas que se desprenderam do tubo, e foi montado utilizando uma bomba de vácuo e dois kitassatos em série, com o primeiro contendo algodão no seu interior e o segundo contendo água.

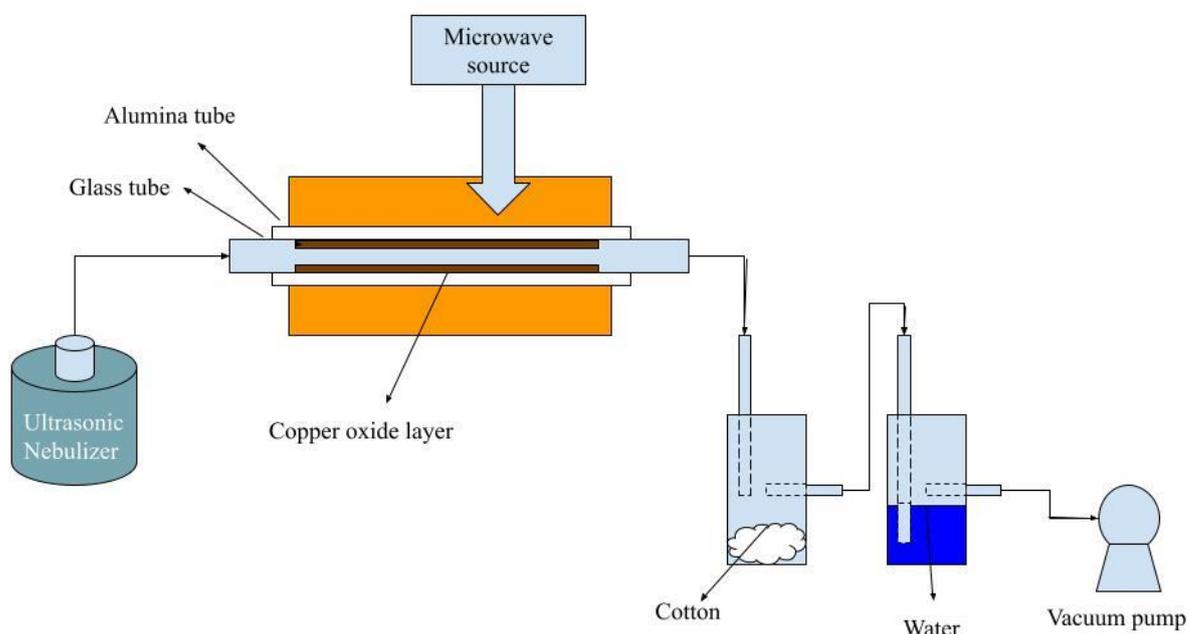


Figura 6 – Desenho esquemático do sistema de síntese

### 3.4 Síntese do nanopó de óxido de cobre

A síntese foi conduzida com a fonte de micro-ondas operando com potência de 2.1 kW durante 20 minutos em múltiplos ciclos até a formação de uma camada de material na parede do tubo interno. Os múltiplos ciclos foram necessários pois o tubo reacional não suportou longos períodos sob ação da radiação de micro-ondas na potência estabelecida. Antes do início de cada ciclo estabeleceu-se uma etapa de pré-aquecimento de 1 minuto para evitar qualquer tipo de choque térmico dentro da cavidade. Após o pré-aquecimento, o *timer* do micro-ondas foi disparado, sendo a nebulização da solução de acetato de cobre iniciada após o primeiro minuto do *timer* e parada aos 19 minutos. O primeiro minuto sem nebulização foi necessário para que o sistema aquecesse o suficiente para minimizar a quantidade de gotículas não reagidas, e o minuto final sem nebulização foi utilizado para finalizar possíveis reações.

Ao final da síntese observou-se que uma fina camada de material se formou na parede interna do tubo de vidro, este material foi raspado com bisturi e lavado em água destilada em banho ultrassônico por 30 minutos, para limpeza.

O material lavado foi levado para estufa à 120° por 24 horas para secagem. Ao final o pó obtido foi desaglomerado em almofariz, e levado para análise.

### **3.5 Deposição de óxido de cobre em lâminas de vidro**

A deposição de óxido de cobre nas lâminas de vidro utilizou o mesmo sistema anterior. As lâminas de vidro foram inseridas dentro do tubo reacional em triplicata e distribuídas de forma homogênea.

A síntese/deposição do material foi realizada em um único ciclo com variação de tempo e potência da fonte de micro-ondas, para determinação da condição ideal de deposição.

Inicialmente o tempo de 20 minutos havia sido fixado, sendo a única variável a potência da fonte de micro-ondas. No entanto quando a potência passava de 2,1 kW o tubo reacional amolecia e, conseqüentemente, inutilizava tanto ele quanto as lâminas inseridas, com isto para condições de potências maiores os tempos foram alterados para a conclusão da deposição. Apesar disso, a obtenção de esferas praticamente perfeitas foi obtida, o que representa uma grande vantagem em termos operacionais.

Para as potências de 1,8 e 2,1 kW o tempo ideal de deposição foi de 20 minutos, e para a potência de 2,4 kW apenas 10 minutos. Para potências maiores que 2,4 kW desconsiderou-se as amostras pois o tubo reacional não suportou tempos maiores que 5 minutos, não se obtendo um bom resultado de deposição.

As lâminas depositadas foram armazenadas e enviadas para análise.

### **3.6 Caracterização das amostras**

A amostra de pó foi desaglomerada em almofariz e pistilo de ágata antes de passar pelas análises. As lâminas de vidro que tiveram óxido depositado não precisaram de tratamentos preliminares às análises.

#### **3.6.1 UV-vis**

A técnica de UV-vis foi escolhida pela simplicidade da análise, já que não exige nenhum tipo de preparação para ser realizada, além da rapidez na aquisição dos dados. Com esta técnica é possível encontrar uma propriedade

muito importante do óxido de cobre (CuO/Cu<sub>2</sub>O) que é o band gap ótico, e com isto foi possível avaliar em primeira instância a qualidade do material sintetizado.

Para o cálculo do band gap do material utilizou-se o método de Kubelka-Munk (K-M ou F(R)). Assumindo a equação geral para o cálculo de E<sub>g</sub>  $\alpha(h\nu) \sim B(h\nu - E_g)^n$  e  $\alpha \sim F(R)$ , temos pelo método K-M:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.1)$$

Em que R é a reflectância e  $F(R) = \alpha$  temos:

$$F(R)(h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (3.2)$$

Sendo B a constante de proporcionalidade referente a absorção, e  $n = \frac{1}{2}$  para transição direta permitida, temos a seguinte equação:

$$F(R)(h\nu) = (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

O valor de E<sub>g</sub> é obtido através da extrapolação do ajuste linear a partir do gráfico gerado por  $(F(R)h\nu)^2$  versus  $h\nu$ .

### 3.6.2 Difração de raios X

Para determinação da cristalinidade e da presença de fases no pó sintetizado, utilizou-se a difração de raios-x.

O pó foi devidamente desaglomerado em almofariz de ágata e acondicionado no porta amostras para análise de difração de raios-x. As amostras foram analisadas no difratômetro (Bruker D8 Advance ECO), cujo comprimento de onda  $\lambda$  é de 1,5418 Å, e a varredura abrangeu 2 $\theta$  de 20° a 80°.

O difratograma proveniente do equipamento passou por refinamento de Rietveld através do software Fullprof suite, para eliminação de erros experimentais de equipamento. Com este software foi possível também a determinação das fases presentes no material e os parâmetros de rede, com auxílio do software Crystallografica Search-Match.

Com o difratograma refinado foi possível calcular o tamanho médio de cristalito utilizando a relação de Scherrer: assumindo-se k 0,89

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3.4)$$

### 3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para caracterização morfológica do material por microscopia eletrônica de varredura procedeu-se da seguinte maneira:

As amostras em lâmina de vidro foram cortadas em pequenos pedaços e que foram fixados no porta amostras em duplicata, sendo um pedaço posicionado em pé e o outro pedaço deitado. As amostras foram recobertas com ouro depositado por *sputtering*.

As amostras em pó foram dispersas em acetona em banho ultrassônico por 5 minutos, após foram gotejadas no porta amostra devidamente polido e recobertas com ouro depositado por *sputtering*.

O equipamento utilizado foi Phillips XL-30 FEG, operando a 25 kV, com distância de trabalho de 10 mm, operando com os detectores de elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).

### 3.6.4 Microscopia eletrônica de transmissão

Para caracterização morfológica e de composição química por microscopia eletrônica de transmissão (MET), escolheu-se a melhor amostra dentre as lâminas que foram depositadas com óxido. A lâmina foi raspada com auxílio de um bisturi, e o material removido foi transferido para um *ependorf* contendo acetona. Esperou-se até que o volume de acetona do *ependorf* reduzisse naturalmente até menos da metade do volume inicial.

Uma gota foi retirada do recipiente e foi depositada em malha de cobre para MET, que foi devidamente seca em temperatura ambiente.

A amostra foi condicionada no porta amostras e inserida no microscópio FEI TECNAI G2 F20. Foram feitas imagens de campo claro e campo escuro em modo HRTEM, junto com a difração de elétrons, onde pode-se atestar a cristalinidade do material depositado. Já no modo STEM, foi possível verificar a composição química por EDS.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tópico resultados e discussões é dividido em duas seções: a primeira seção apresentará um histórico da montagem do sistema passando por todas as etapas até chegar na configuração final que resultou nas amostras coletadas; a segunda parte abordará os resultados das análises das amostras.

### 4.1 Desenvolvimento do layout do sistema de síntese

A primeira versão do sistema foi desenvolvida com um layout muito simples, com a finalidade de estudar o comportamento da solução precursora durante a nebulização. Nesta etapa do projeto conseguiu-se estabelecer uma concentração ideal para solução precursora para que a nebulização fosse rápida e eficiente no equipamento que estava à disposição. O sistema de nebulização utilizou um umidificador de ambientes da marca Mondial, que em potência máxima operava a 30W e a frequência de 1,7 MHz.

Nesta etapa estabeleceu-se como padrão a solução de acetato de cobre a 0,1M como solução precursora para todas as etapas seguintes do projeto.

Em seguida iniciaram-se os testes de operação com o micro-ondas (Cober Electronics MS6K, 6 kW de potência máxima 2,45 GHz) em várias potências para testar o limite do sistema reacional. Ele é composto por um tubo de borossilicato e mangueiras de silicone que direcionava a solução nebulizada até a entrada do tubo e na saída de gases. Nesta etapa, potências acima de 2,1 kW foram descartadas já que o tubo reacional não suportou mais do que 6 minutos de operação. A utilização de potências mais altas é interessante pois é possível uma taxa de aquecimento mais alta, o que possibilita uma nucleação mais rápida das partículas presentes na gotícula de solução. Entretanto, para esta finalidade é preciso um tubo de quartzo. Porém, as potências utilizadas neste trabalho foram suficientes para sintetizar as fases almeçadas e obter morfologias com grande potencial de aplicação, como discutido em seção futura.

Após os testes de operação, iniciou-se os testes de síntese com o nebulizando-se a solução precursora no tubo reacional carregado com lâminas de vidro. Estes experimentos foram feitos em triplicata, de forma que a fluidodinâmica da solução nebulizada fosse avaliada em operação.

Como algumas dificuldades iniciais, o sistema não possuía coletor de gases nesta etapa do projeto, então a saída de gases estava sob pressão atmosférica. Além disso, o sistema não possuía nenhum tipo de compressor ou gás de arraste para impulsionar a solução nebulizada para do reator. Isso passou a ser uma dificuldade de operação pois houve uma saturação da solução precursora nebulizada dentro do reator, dificultando o fluxo de fluido até a saída do reator. Como consequência, a velocidade do fluido fosse muito baixa levando ao regime de escoamento laminar. O regime laminar não era interessante neste caso pois, no modo de deposição de filmes finos, a solução passava pelas lâminas e se acumulava somente nas arestas, fazendo com que houvesse uma deposição muito pobre na face da lâmina.

A falta de uma força motriz que proporcionasse o fluxo turbulento de fluido dentro do reator, aliado a ideia de montagem de um sistema de coleta de gases, fez com que o primeiro modelo de filtro vácuo fosse desenvolvido para o projeto, haja visto que na saída do reator, havia um fluxo da solução precursora que não reagiu, e, também, partículas de óxido que foram sintetizadas.



Figura 7 – Primeira versão do sistema de spray pirólise assistida por micro-ondas

Com a ideia da construção de um sistema de filtragem que retivesse as partículas sintetizadas e os vapores provenientes da reação, além de tornassem o fluxo dentro do reator turbulento, iniciou-se a segunda etapa do desenvolvimento do layout de síntese.

Nesta etapa foi estabelecida como metas do desenvolvimento de um sistema de filtração simples, versátil e de fácil operação, e a síntese das primeiras amostras de pó e deposição nas lâminas de vidro.

O sistema de filtração foi baseado no desenvolvido no trabalho de Zhang *et al*<sup>42</sup> que é composto por um sistema de dois kitassatos em série preenchidos com água e conectados a uma bomba de vácuo.

A montagem proposta pelo autor foi desenvolvida para coletar amostras em sínteses de longa duração, em torno de 3 a 4 horas, sendo a coleta em água mais eficiente para esta aplicação. No caso do presente trabalho, a intenção era a execução de sínteses rápidas de no máximo 20 minutos, e coletar particulado em água tornaria o processo de preparação de amostras muito mais complexos. Para solucionar esta questão foi desenvolvido um sistema de coleta em algodão, que ficava posicionado na entrada de gases do primeiro kitassato, sendo o segundo kitassato responsável por conter os vapores contendo solução precursora.

Este sistema de coleta de particulados com fibras vegetais evoluiu posteriormente para o posicionamento de um papel filtro qualitativo modificado em formato de cone, posicionado na entrada de gases do primeiro kitassato.

A modificação do sistema em relação a literatura permitiu a coleta de particulado durante a síntese, e a utilização da bomba de vácuo tornou o fluxo dentro do reator turbulento, aumentando a velocidade do fluxo de solução precursora.

Os primeiros testes com este layout revelaram a possibilidade de realizar a deposição de filmes finos em lâminas de vidro simultaneamente com a coleta de particulado, já que o sistema de coleta e filtração estava posicionado na saída do reator. A operação simultânea dos dois processos de síntese permitiu a coleta de resultados com maior eficiência e rapidez, em relação as duas operações realizadas separadamente.

Por fim a montagem deste sistema mostrou-se bastante eficiente e com baixo custo de montagem e operação. Sendo a síntese e a deposição simultâneas uma característica exclusiva do presente trabalho.

As figuras 8 e 9 ilustram o aparato montado.



Figura 8 – Sistema de filtragem e coleta de partículas



Figura 9 – Sistema de deposição completo

#### 4.2 Resultados da síntese por spray pirólise assistida por micro-ondas

A primeira etapa de síntese foi a coleta de óxido de cobre em pó para realização das análises de difração de raios X, para estudo da cristalinidade e

das fases presentes no material sintetizado. Nesta etapa, o reator operou sem as lâminas de vidro e com o nebulizador em máxima frequência.

A quantidade de material coletado no filtro não foi suficiente para a realização da difração de raios X. Porém, nas paredes do reator acumulou-se uma grande quantidade de material. Este material foi coletado, desaglomerado e submetido à análise de difração de raios X.

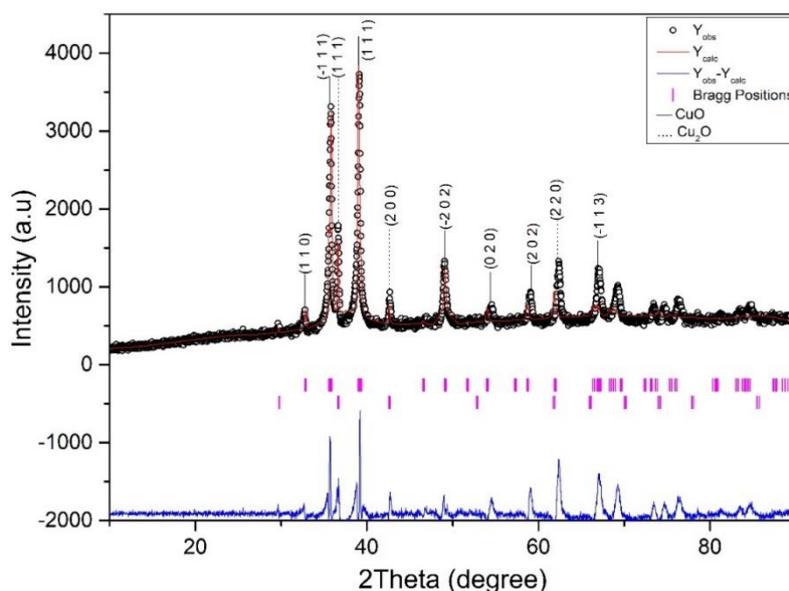


Figura 10 – Difratoograma CuO/Cu<sub>2</sub>O 2,1 kW 20 minutos

O resultado da difração de raios X na amostra revelou a presença de duas fases do óxido de cobre: CuO (tenorita), com célula unitária monoclinica e caracterizadas pelos picos (1 1 0), (-1 1 1), (1 1 1) e (-2 0 2), e a fase Cu<sub>2</sub>O (cuprita), que possui célula unitária cúbica com os picos característicos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0). Utilizando os dados da base de dados do software Crystallographica Search-Match (CSM) comparou-se os dados calculados pela análise de Rietveld com a base de dados tabela 1 <sup>45</sup>.

| hkl plane | 2Theta (degree) |              | Relative Intensity |              | d-hkl    |              |
|-----------|-----------------|--------------|--------------------|--------------|----------|--------------|
|           | Observed        | CSM database | Observed           | CSM database | Observed | CSM database |
| (1 1 0)   | 32.799          | 32.624       | 41.5               | 73           | 2.728    | 2.759        |
| (-1 1 1)  | 35.823          | 35.578       | 456.5              | 913          | 2.504    | 2.522        |
| (1 1 1)   | 39.010          | 38.892       | 615.5              | 999          | 2.307    | 2.322        |

| hkl plane | Cu <sub>2</sub> O |              |                    |              |          |              |
|-----------|-------------------|--------------|--------------------|--------------|----------|--------------|
|           | 2Theta (degree)   |              | Relative Intensity |              | d-hkl    |              |
|           | Observed          | CSM database | Observed           | CSM database | Observed | CSM database |
| (1 1 0)   | 29.732            | 36.562       | 5.4                | 52           | 3.002    | 3.012        |
| (2 0 0)   | 42.548            | 42.475       | 31.4               | 355          | 2.123    | 2.130        |
| (2 2 0)   | 61.744            | 61.639       | 38                 | 293          | 1.501    | 1.506        |

As intensidades dos picos de difração mostraram a partir da equação 4.1 uma predominância da fase CuO em relação a fase Cu<sub>2</sub>O, com a tenorita possuindo um percentual de 62,3 % e a cuprita de 37,7 %.

$$x_{CuO} = [1 + 0,8 \left( \frac{I_{Cu_2O}}{I_{CuO}} \right)]^{-1} \quad 4.1$$

Utilizando a relação de Scherrer, equação 3.4, calculou-se na direção (111) o tamanho médio de cristalito para fase CuO, sendo a mais abundante na amostra, obtendo-se o valor de 41,8 nm, evidenciando a capacidade da técnica de produzir de nanopartículas<sup>45</sup>.

As micrografias eletrônicas de varredura mostraram a formação de grandes aglomerados de partículas resultantes da deposição de partículas na parede do tubo reacional, para obtenção do particulado em pó. No entanto esses aglomerados quando submetidos à aumentos maiores mostraram a formação de partículas com formatos semiesféricos, chamando a atenção para a possibilidade da formação de esferas de material.

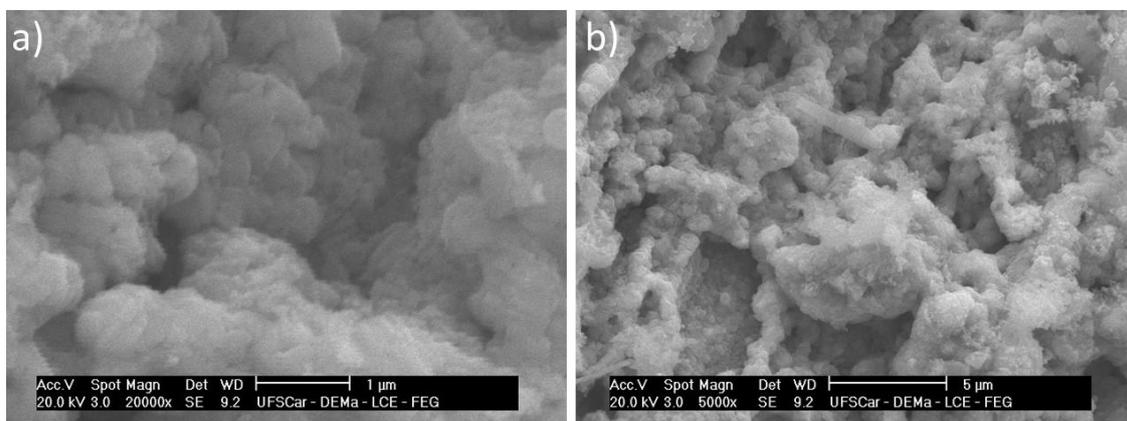


Figura 11 – Aumento focalizado no formato das partículas (a) Imagem dos aglomerados de partículas (b)

Com a possibilidade de formação de partículas esféricas iniciou-se a segunda etapa de síntese. Nesta etapa as lâminas de vidro foram inseridas no tubo reacional a fim de serem substrato para deposição de filmes finos de óxido de cobre (CuO/Cu<sub>2</sub>O).

O substrato de vidro de borossilicato foi escolhido devido ao baixo custo. Os resultados obtidos na deposição foram bastante satisfatórios.

As deposições foram conduzidas nas seguintes condições: para as potências de 1,8 e 2,1 kW e o tempo de deposição foi de 20 minutos totais (considerando 1 min de preaquecimento e 1 min sem nebulização de solução precursora), e 10 minutos para potência de 2,4 kw (tempo máximo que o substrato suportou nesta potência).

Na primeira condição observou-se a formação de esferas imperfeitas que apresentaram um aspecto “murcho” como se a partícula tivesse implodido durante a síntese, juntamente com esferas perfeitamente esféricas, apresentando tamanho médio das partículas de 0,75 µm.

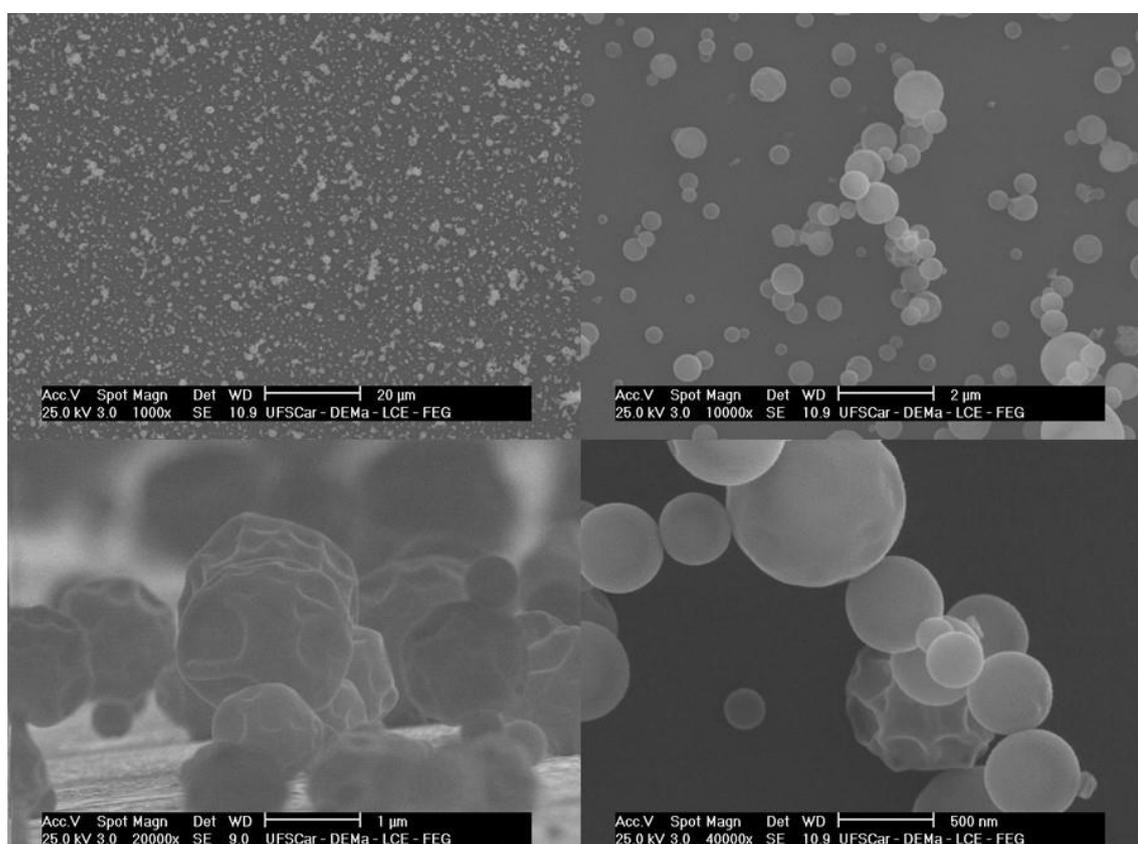


Figura 12 – Morfologia das partículas sintetizadas na condição de 1,8 kW durante 20 minutos

A segunda condição de síntese, 2,1 kW durante 20 minutos, apresentou o melhor resultado na formação de esferas perfeitas depositadas no substrato juntamente com a redução do tamanho médio das esferas, que passou de 0,75  $\mu\text{m}$  para 0,68  $\mu\text{m}$ .

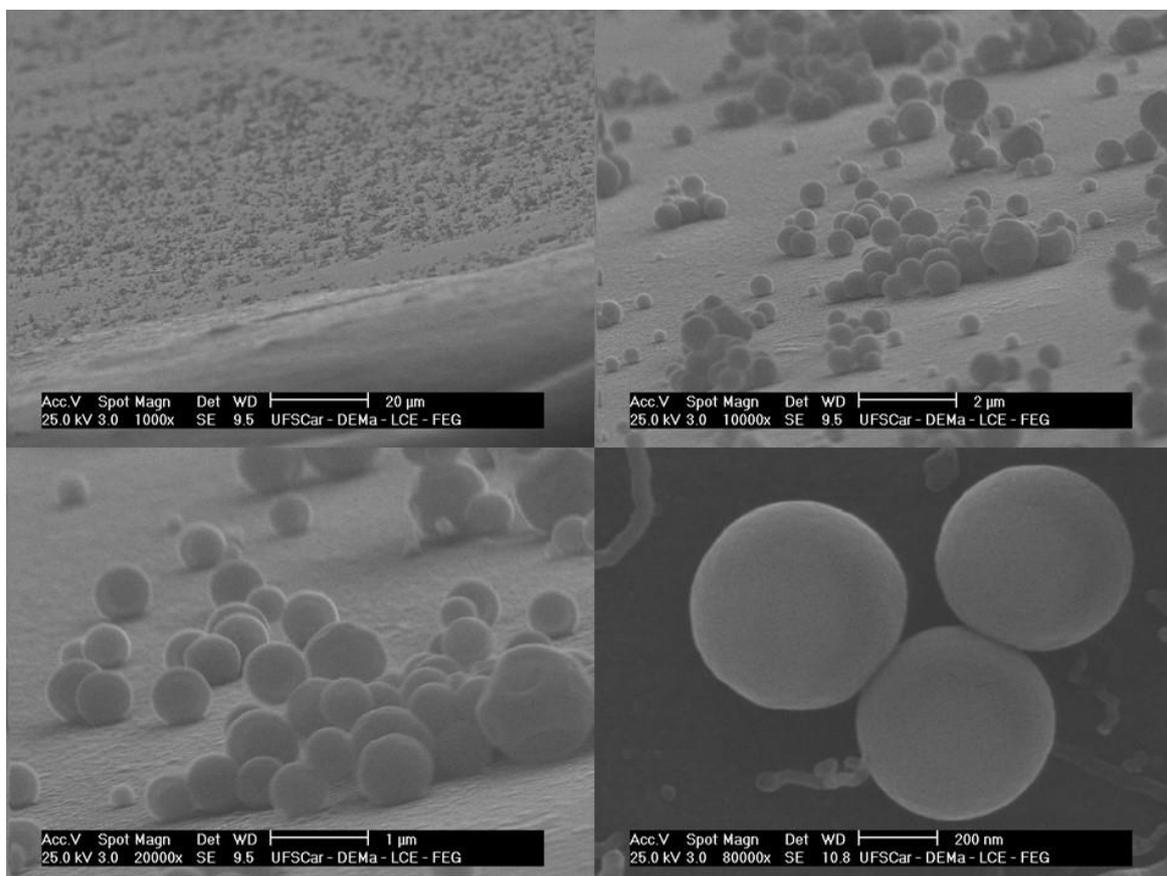


Figura 13 – Morfologia das partículas sintetizadas na condição de 2,1 kW durante 20 minutos

As mudanças na morfologia das esferas resultantes da mudança da condição de síntese trouxeram à tona a possibilidade de um mecanismo de formação das esferas diferente do usual.

A hipótese de um novo mecanismo de formação de esferas de material sólido consiste na nucleação da camada mais externa da gotícula que está em contato direto com a radiação micro-ondas, fazendo com que haja a evaporação de solvente na extremidade da gotícula, gerando um estado de supersaturação seguido da nucleação do material. Esta etapa inicial forma uma fina camada de material sólido poroso na extremidade da gotícula e uma interface sólido-vapor na porção interna. Esta interface é proveniente do líquido interno da gotícula que

também interage com a radiação e começa evaporar, aumentando a pressão o que resulta na expansão do volume interno de vapor que empurra as paredes sólidas da extremidade da gotícula. Com isto a hipótese sugere que há formação de sólido na extremidade seguida do preenchimento das paredes da esfera por dentro, resultante da nucleação da solução que permaneceu líquida.

A interação da radiação micro-ondas com a gotícula varia conforme a nucleação de partículas de óxido avança<sup>46</sup>. Isto acontece devido a mudança da constante dielétrica do óxido formado, que é maior que a da água. Sendo assim durante a síntese a interação onda-matéria aumenta com a nucleação de novas partículas, tornando o aquecimento e evaporação do solvente mais rápida.

A hipótese descrita acima permite a explicação do motivo da primeira condição de síntese apresentar um número maior de partículas implodidas em relação a segunda condição de síntese. Possivelmente a taxa de aquecimento quando a potência está em 1,8 kW não é suficiente que o vapor na parte interna se acumule e expanda, pressionando a camada de sólido de dentro para fora. Com isto a estrutura não consegue sustentar o formato esférico e para partículas maiores as paredes externas acabam cedendo.

Portanto, a formação das esferas perfeitas depende do aquecimento suficiente para que a interface sólido-vapor se forme juntamente com a consolidação da camada externa de material sólido para que haja a sustentação necessária e o vapor não escape abruptamente. Além disto o tamanho inicial das gotículas também interfere na esfericidade da partícula formada, pois gotículas muito grandes não conseguem criar paredes de material grossas o suficiente para segurar a estrutura esférica, fazendo com que haja uma espécie de implosão.

A terceira condição de síntese foi a de 2,4 kW, que, devido às limitações de equipamento precisou ser realizada por 10 minutos. O curto tempo de síntese fez com que poucas partículas fossem depositadas no substrato. O tamanho médio das partículas depositadas foi de 0,64  $\mu\text{m}$ , evidenciando uma redução no tamanho de partícula em função do tempo.

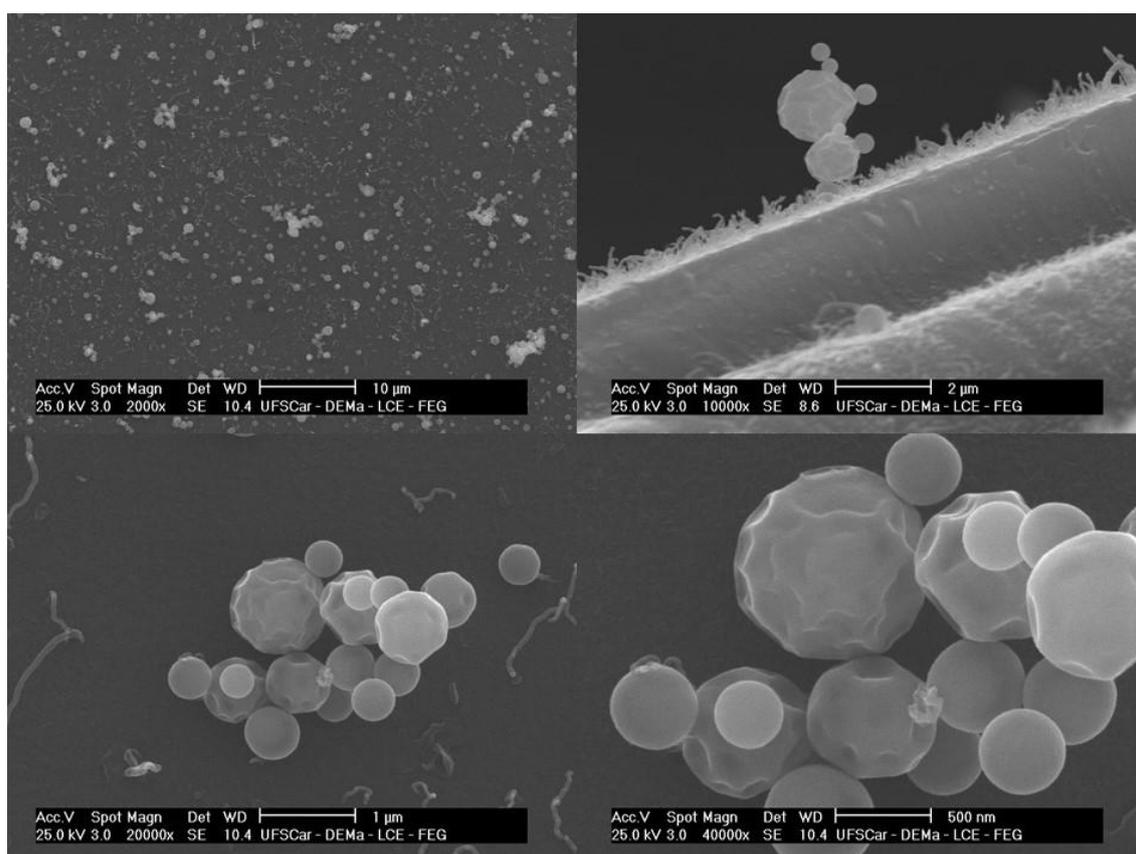


Figura 14 – Morfologia das partículas sintetizadas na condição de 2,4 kW durante 10 minutos

Nesta condição observou-se que a maior parte das esferas apresentava um aspecto deformado, como mostrado anteriormente. Esta condição revelou mais uma hipótese a respeito do mecanismo de formação das esferas: quando se aplica altas potências que resultam em altas taxas de aquecimento, a nucleação da camada externa não consegue acompanhar a perda de vapor da parte interna da esfera, já que a evaporação do solvente vai acontecer simultaneamente na parte interna e externa. Com isto a consolidação da camada sólida externa não ocorre, fazendo com que haja uma deformação da esfericidade.

Em resumo, a condição ideal para formação de uma esfera deve obedecer a alguns critérios: 1) a taxa de aquecimento não pode ser alta de forma que o interior e o exterior da gotícula aqueçam simultaneamente, 2) também não pode ser baixa de tal forma que a nucleação externa seja lenta e deixe escapar o vapor da parte interna. A condição ideal é aquela em que há formação de uma camada

sólida na extremidade da gotícula que seja capaz de aprisionar o vapor interno criando uma superfície sólido-vapor no interior da gotícula.

É possível observar que em algumas imagens são observados filamentos junto das esferas. Estes filamentos são provenientes da deposição com ouro para a realização das imagens.

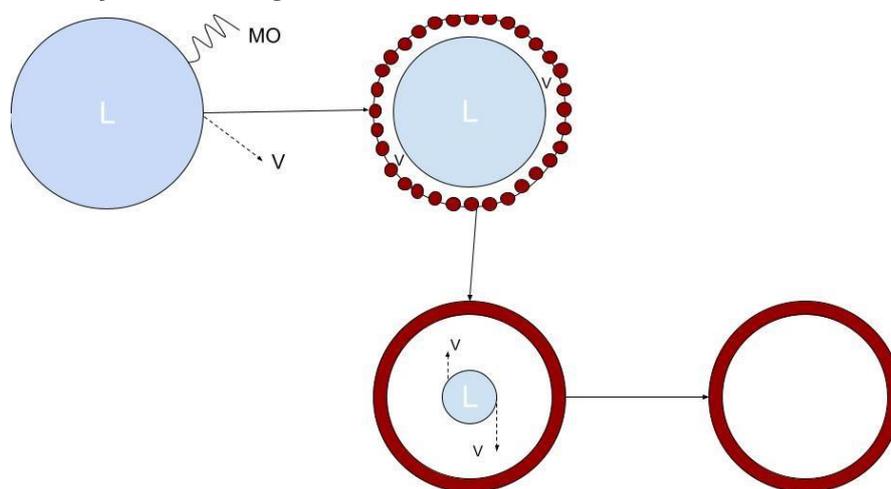


Figura 15 – Esquema de formação das esferas

Para a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) escolheu-se a melhor condição de deposição, que no caso foram as lâminas que passaram por deposição na condição de 2,1 kW durante 20 minutos. Esta condição foi escolhida devido ao formato das esferas que foram depositadas, assumindo-se que esta foi a condição ideal para a formação de particulado perfeitamente esférico.

A preparação dos porta amostras para MET consistiu na raspagem da superfície das lâminas dentro de um recipiente contendo isopropanol, ultrassonicado e seguido do gotejamento de uma gota para a deposição do material.

A figura 16 traz a microestrutura das esferas raspadas. Ainda não ficou claro se a raspagem ou a ultrassonicação acabou afetando a esfericidade delas. No entanto foi possível encontrar uma partícula que demonstrava a espessura da camada da esfera.

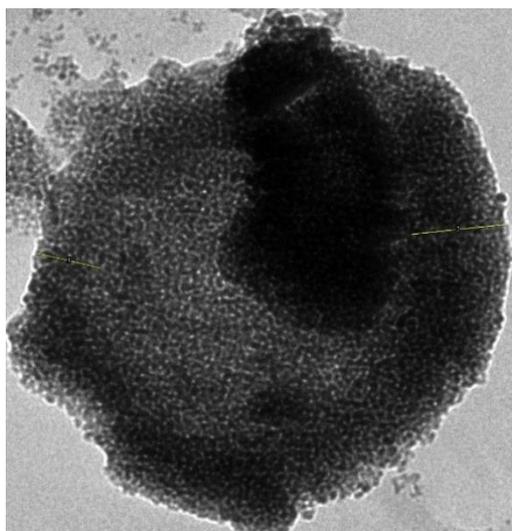


Figura 16 – MET de uma esfera de CuO/Cu<sub>2</sub>O com marcação da espessura da parede

Essa figura revelou um fato intrigante sobre a formação da esfera: a espessura da parede da esfera não é constante por toda sua extensão, sendo que o valor médio dos comprimentos das partes mais finas fica em torno de 70 nm, e a parte que possui a parede mais grossa tem um comprimento médio de 98 nm. Possivelmente isto ocorreu por conta da força da gravidade que manteve a porção líquida do interior da casca esférica na parte inferior, fazendo com que a solução precursora depositasse os núcleos de óxido nesta região. Com isto durante o voo da partícula até sua deposição a porção inferior da esfera cresceu mais que a porção superior por excesso de material.

A imagem sugere também que as esferas são ocas, assim como o esperado e reportado na literatura <sup>42</sup>.

As difrações de elétrons revelaram um padrão cristalino na amostra, o que permitiu através da transformação das imagens por transformada rápida de Fourier (FFT) a indexação dos planos cristalográficos referentes a cada fase presente no material.

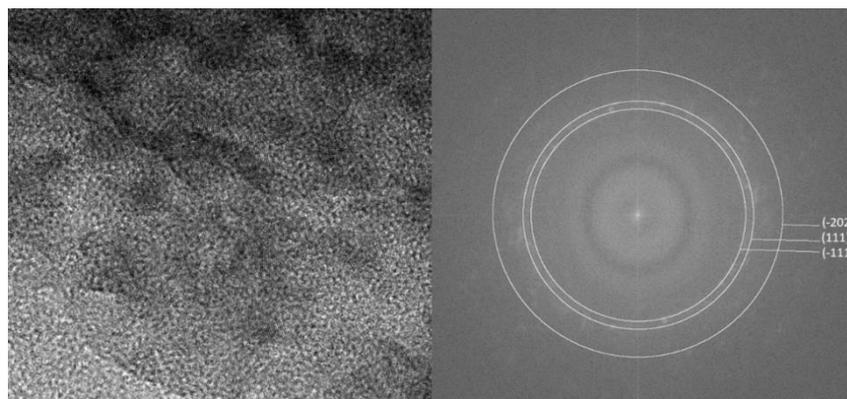


Figura 17 – FFT de uma região cristalina da amostra referente a fase CuO

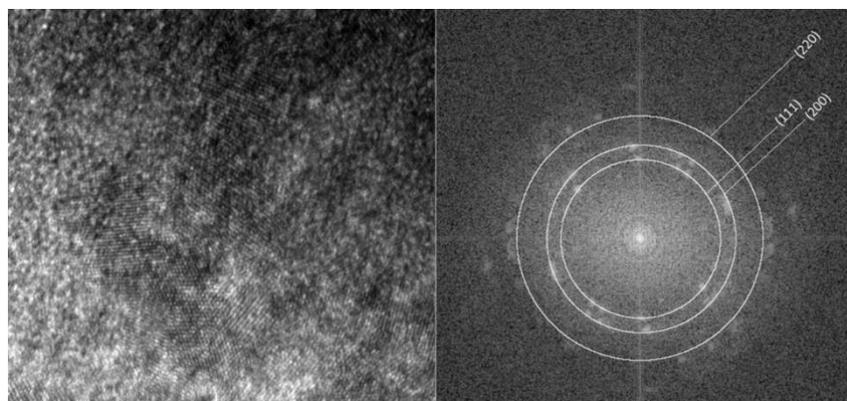


Figura 18 – FFT de uma região cristalina da amostra referente a fase Cu<sub>2</sub>O

Através do FFT foi possível determinar que o material era cristalino e que as fases formadas na deposição são as mesmas presentes no pó sintetizado por meio da deposição de camadas no tubo reacional.

Por fim as amostras foram submetidas a análise de UV-vis para determinação do band-gap ( $E_g$ ) para cada condição de síntese. O valor de  $E_g$  é obtido através da extrapolação do ajuste linear a partir do gráfico gerado por  $(F(R)hv)^2$  versus  $hv$ .

Para condição de 1,8 kW e 20 minutos de síntese obteve-se o seguinte resultado:

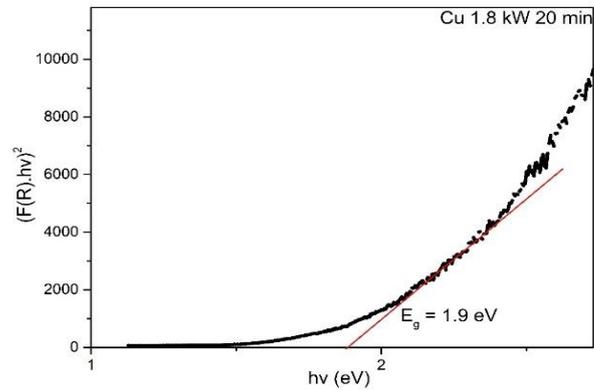


Figura 19 – UV-vis da lâmina de vidro na condição de 1,8 kW durante 20 minutos.

Para condição de 2,1 kW e 20 minutos de síntese obteve-se o seguinte resultado:

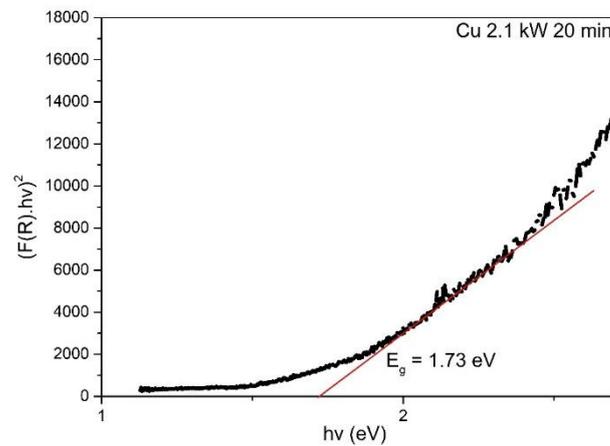


Figura 20 – UV-vis da lâmina de vidro na condição de 2,1 kW durante 20 minutos.

Por fim a última amostra foi a de 2,4 kW durante 10 minutos de síntese, sendo seu resultado o seguinte:

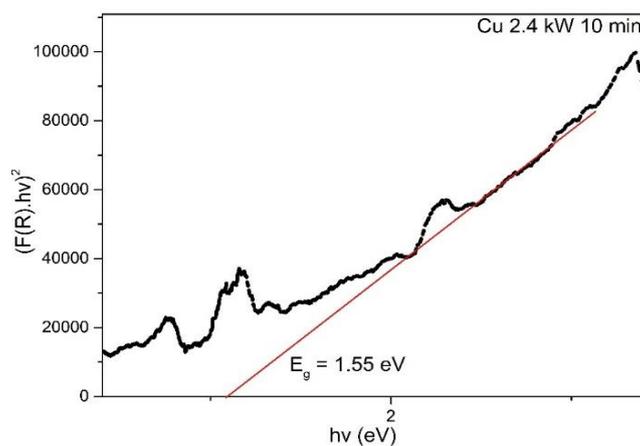


Figura 21 – UV-vis da lâmina de vidro na condição de 2,4 kW durante 10 minutos.

As energias de gap ( $E_g$ ) observadas nas análises corresponderam ao esperado segundo o que foi reportado para o óxido de cobre. O *bandgap* do CuO está em uma faixa de 1,3-2,3 eV, e o do Cu<sub>2</sub>O à uma faixa de 2,1-2,6 eV<sup>47</sup>. Os valores observados nas lâminas que passaram por deposição através a técnica de *spray* pirólise assistida por micro-ondas estão dentro da faixa de *band gap* do CuO (tenorita), sendo esta a fase presente em maior quantidade no material depositado.



## 5 CONCLUSÕES

A crescente demanda por inovações nas técnicas de síntese de materiais nanoestruturados visando a redução no consumo de energia e métodos de síntese limpos, encontra-se ao final deste projeto um grande potencial de desenvolvimento da técnica de *spray* pirólise assistida por micro-ondas. Haja vista os resultados obtidos que desmontaram o sucesso na produção de material em escala nanométrica com morfologias complexas e de grande interesse em pesquisas, utilizando uma tecnologia que apresenta baixo custo e alta eficiência energética, além da utilização de soluções precursoras a base de água.

O layout do sistema de síntese foi construído utilizando materiais de baixo custo e de fácil acesso, tornando a montagem do sistema acessível.

A produção de esferas micrométricas de óxido de cobre em morfologia esférica apresenta um resultado muito interessante e promissor na pesquisa e desenvolvimento de fotocatalisadores para reações em meio líquido.

Por fim a técnica desenvolvida no projeto uniu o melhor da técnica de *spray* pirólise com nebulização ultrassônica com a alta eficiência da utilização da radiação micro-ondas, tornando a rota de síntese energética e termicamente mais eficiente.



## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para trabalhos futuros sugere-se os seguintes tópicos:

- Estudo da fluidodinâmica da solução no reator para identificação do comprimento ideal do tubo reacional
- Estudo de um sistema de coleta das partículas mais eficiente.
- Estudo da utilização de gases de arraste para aumento da eficiência na conversão do precursor em material.
- Estudo da potência ideal para cada tipo de óxido.
- Estudo mais aprofundado do mecanismo de formação das esferas durante a reação de síntese.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) *The Public and Climate, cont.* [https://history.aip.org/climate/public2.htm#L\\_0575](https://history.aip.org/climate/public2.htm#L_0575) (accessed 2021-11-18).
- (2) NASA - What's in a Name? Global Warming vs. Climate Change.
- (3) Solorio, I.; Bocquillon, P. EU Renewable Energy Policy: A Brief Overview of Its History and Evolution. *A Guide to EU Renewable Energy Policy* **2017**, 23–42. <https://doi.org/10.4337/9781783471560.00011>.
- (4) Horikoshi, S.; Schiffmann, R. F.; Fukushima, J.; Serpone, N. Microwave Chemical and Materials Processing: A Tutorial. *Microwave Chemical and Materials Processing: A Tutorial* **2017**, 1–393. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-6466-1>.
- (5) Oghbaei, M.; Mirzaee, O. Microwave versus Conventional Sintering: A Review of Fundamentals, Advantages and Applications. *J Alloys Compd* **2010**, 494 (1–2), 175–189. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2010.01.068>.
- (6) Haque, K. E. *Microwave Energy for Mineral Treatment Processes-a Brief Review*, Vol. 57.
- (7) Gupta, S. M.; Kamble, M. P.; Yadav, G. D. Insight into Microwave Assisted Enzyme Catalysis in Process Intensification of Reaction and Selectivity: Kinetic Resolution of (R,S)-Flurbiprofen with Alcohols. *Molecular Catalysis* **2017**, 440, 50–56. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2017.06.020>.
- (8) Wang, S.; Zhu, J.; Wu, X.; Feng, L. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of NiMoO<sub>4</sub> Nanorods for High-Performance Urea Electrooxidation. *Chinese Chemical Letters* **2021**. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2021.08.042>.
- (9) Lee, S. M.; Choi, S. Y.; Nguyen, D. D.; Chang, S. W.; Kim, S. S. Sludge Drying Using Microwave Heating with Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO Materials. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, 61, 28–31. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2017.11.043>.
- (10) Chen, J.; Zhu, J.; Xu, W.; Chen, Y.; Zhou, J. Highly Efficient H<sub>2</sub> and S Production from H<sub>2</sub>S Decomposition via Microwave Catalysis over a Family of TiO<sub>2</sub> Modified MoxC Microwave Catalysts. *Fuel Processing Technology* **2022**, 226, 107069. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2021.107069>.
- (11) Li, C.; Sun, T.; Zhang, D.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Lin, X.; Liu, J.; Zhu, L.; Wang, X.; Shi, Z.; Lin, Q. Microwave Assisted-Polymerization Synthesis of 0D/2D

- CNQDs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with the Excellent Visible Light Photocatalytic Performance. *Mater Lett* **2021**, 131232. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2021.131232>.
- (12) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (1), 60–103. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200802248>.
- (13) Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem Rev* **2014**, *114* (15), 7610–7630. <https://doi.org/10.1021/CR400544S>.
- (14) Saleem, S.; Jameel, M. H.; Akhtar, N.; Nazir, N.; Ali, A.; Zaman, A.; Rehman, A.; Butt, S.; Sultana, F.; Mushtaq, M.; Zeng, J. H.; Amami, M.; Althubeiti, K. Modification in Structural, Optical, Morphological, and Electrical Properties of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles (NPs) by Metal (Ni, Co) Dopants for Electronic Device Applications. *Arabian Journal of Chemistry* **2022**, *15* (1), 103518. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2021.103518>.
- (15) Kayani, Z. N.; Aslam, H. Investigation of Structural, Optical, Antibacterial, and Dielectric Properties of V-Doped Copper Oxide Thin Films: Comparison with Undoped Copper Oxide Thin Films. *Advanced Powder Technology* **2021**, *32* (7), 2345–2358. <https://doi.org/10.1016/J.APT.2021.05.026>.
- (16) Zhang, J.; Zhai, C.; Zhao, W.; Chen, Y.; Yin, R.; Zeng, L.; Zhu, M. Insight into Combining Visible-Light Photocatalysis with Transformation of Dual Metal Ions for Enhancing Peroxymonosulfate Activation over Dibismuth Copper Oxide. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *390*, 124582. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.124582>.
- (17) Atta-Eyison, A. A.; Anukwah, G. D.; Zugle, R. Photocatalysis Using Zinc Oxide-Zinc Phthalocyanine Composite for Effective Mineralization of Organic Pollutants. *Catal Commun* **2021**, *160*, 106357. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2021.106357>.
- (18) Roz, A. L. da; Ferreira, M.; Leite, F. de L.; de Oliveira Jr, O. *Nanoestruturas. Volume 1*.
- (19) You, H.; Wu, Z.; Jia, Y.; Xu, X.; Xia, Y.; Han, Z.; Wang, Y. High-Efficiency and Mechano-/Photo- Bi-Catalysis of Piezoelectric-ZnO@ Photoelectric-TiO<sub>2</sub> Core-

- Shell Nanofibers for Dye Decomposition. *Chemosphere* **2017**, *183*, 528–535. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.130>.
- (20) Gondal, M. A.; Dastageer, M. A.; Khalil, A.; Hayat, K.; Yamani, Z. H. Nanostructured ZnO Synthesis and Its Application for Effective Disinfection of Escherichia Coli Micro Organism in Water. *Journal of Nanoparticle Research* **2011**, *13* (8), 3423–3430. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0264-8>.
- (21) Bhushan, B. Springer Handbook of Nanotechnology. **2010**, 1961.
- (22) Rajput, N. METHODS OF PREPARATION OF NANOPARTICLES-A REVIEW. *Int J Adv Eng Technol* **2015**, *7*, 1806–1811.
- (23) Wu, Z.; Yang, S.; Wu, W. Shape Control of Inorganic Nanoparticles from Solution. *Nanoscale* **2016**, *8* (3), 1237–1259. <https://doi.org/10.1039/C5NR07681A>.
- (24) Lamer, V. K.; Dinegar, R. H. *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- (25) Dubal, S. U.; Jamale, A. P.; Jadhav, S. T.; Patil, S. P.; Bhosale, C. H.; Jadhav, L. D. Yttrium Doped BaCeO<sub>3</sub> Thin Films by Spray Pyrolysis Technique for Application in Solid Oxide Fuel Cell. *J Alloys Compd* **2014**, *587*, 664–669. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.093>.
- (26) Gavrilović, T. v.; Jovanović, D. J.; Dramićanin, M. D. Synthesis of Multifunctional Inorganic Materials: From Micrometer to Nanometer Dimensions. In *Nanomaterials for Green Energy*; Elsevier, 2018; pp 55–81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813731-4.00002-3>.
- (27) Ashik, U. P. M.; Kudo, S.; Hayashi, J. An Overview of Metal Oxide Nanostructures. In *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*; Elsevier, 2018; pp 19–57. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101975-7.00002-6>.
- (28) Muñoz, M.; Goutier, S.; Foucaud, S.; Mariaux, G.; Poirier, T. Droplet Size Prediction in Ultrasonic Nebulization for Non-Oxide Ceramic Powder Synthesis. *Ultrasonics* **2018**, *84*, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2017.10.001>.
- (29) Foucaud, S.; Leconte, Y. Ultrasonic Sprayed Aerosol for Ultrafine Ceramic Powder Synthesis. In *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*; Elsevier, 2021; pp 69–82. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.12079-x>.

- (30) Chang Kang, Y.; bin Park, S.; Whan Kang, Y. *PREPARATION OF HIGH SURFACE AREA NANOPHASE PARTICLES BY LOW PRESSURE SPRAY PYROLYSIS*; 1995; Vol. 5.
- (31) Rodnyi, P. A.; Khodyuk, I. v. Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide (Review). *Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya)* **2011**, *111* (5), 776–785. <https://doi.org/10.1134/S0030400X11120216>.
- (32) Thamima, M.; Karuppuchamy, S. Microwave Assisted Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles. *Int J Chemtech Res* **2015**, *8* (11), 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.101>.
- (33) Mohamed, W. A. A.; Abd El-Gawad, H. H.; Mekkey, S. D.; Galal, H. R.; Labib, A. A. Zinc Oxide Quantum Dots: Confinement Size, Photophysical and Tuning Optical Properties Effect on Photodecontamination of Industrial Organic Pollutants. *Opt Mater (Amst)* **2021**, *118*. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111242>.
- (34) Liu, H. Y.; Yang, W. L.; Shih, S. C.; Zheng, Y. X. Investigations of Photoresponse Characteristics of Ultrasonic Spray Pyrolysis Deposited Zinc Oxide-Based Phototransistors at Different Quiescent Points. *Mater Sci Semicond Process* **2021**, *123*. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105496>.
- (35) Edinger, S.; Bekacz, J.; Richter, M.; Hamid, R.; Wibowo, R. A.; Peić, A.; Dimopoulos, T. Influence of the Acetic Acid Concentration on the Growth of Zinc Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis of Aqueous Solutions. In *Thin Solid Films*; Elsevier, 2015; Vol. 594, pp 238–244. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.027>.
- (36) Steinhauer, S. Gas Sensors Based on Copper Oxide Nanomaterials: A Review. *Chemosensors*. MDPI AG March 1, 2021, pp 1–20. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9030051>.
- (37) Chetoui, A.; Zouaoui, A. The Spray-Pyrolyzed Copper Oxide Properties Based Precursor Concentration. *Silicon* **2019**, *11* (6), 3041–3048. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-0093-4>.
- (38) Kose, S.; Ketenci, E.; Bilgin, V.; Atay, F.; Akyuz, I. Some Physical Properties of in Doped Copper Oxide Films Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Current*

*Applied Physics* **2012**, *12* (3), 890–895.  
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.12.004>.

- (39) Sun, J.; Wang, W.; Yue, Q. Review on Microwave-Matter Interaction Fundamentals and Efficient Microwave-Associated Heating Strategies. *Materials*. MDPI AG 2016. <https://doi.org/10.3390/ma9040231>.
- (40) Newnham, R. E.; Jang, S. J.; Xu, M.; Jones, F. Fundamental Interaction Mechanisms Between Microwaves and Matter. April 27, 1992. <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADP007720> (accessed 2021-11-19).
- (41) Yu, M.; Tang, Y.; Li, J.; Fang, W.; Duan, L.; Fang, L. Microwave Dielectric Properties and Chemical Compatibility with Alumina Electrode of Two Novel Ultra-Low Temperature Firing ATeMoO<sub>6</sub> (A = Mg, Zn) Ceramics. *Ceram Int* **2020**, *46* (16), 25619–25625. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.036>.
- (42) Zhang, L.; Lan, J.; Yang, J.; Guo, S.; Peng, J.; Zhang, L.; Zhou, C.; Ju, S. Facile Synthesis of Nanocrystal Tin Oxide Hollow Microspheres by Microwave-Assisted Spray Pyrolysis Method. *J Mater Sci Technol* **2017**, *33* (8), 874–878. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.10.008>.
- (43) Zhang, L.; Lan, J.; Yang, J.; Guo, S.; Peng, J.; Zhang, L.; Tian, S.; Ju, S.; Xie, W. Study on the Physical Properties of Indium Tin Oxide Thin Films Deposited by Microwave-Assisted Spray Pyrolysis. *J Alloys Compd* **2017**, *728*, 1338–1345. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.024>.
- (44) Zhang, L.; Lan, J.; Yang, J.; Guo, S.; Peng, J.; Zhang, L.; Zhou, C.; Ju, S. Facile Synthesis of Nanocrystal Tin Oxide Hollow Microspheres by Microwave-Assisted Spray Pyrolysis Method. *J Mater Sci Technol* **2017**, *33* (8), 874–878. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.10.008>.
- (45) Mandal, S.; Samanta, P. K. Electrochemical Growth of Metallic Zinc and Its Crystallographic Study Using Rietveld. In *Materials Today: Proceedings*; Elsevier Ltd, 2021; Vol. 43, pp 3091–3094. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.579>.
- (46) Chandra Rao Bitra, H.; Rao, A. V.; Babu, K. S.; Rao, G. N. Synthesis and Enhanced Dielectric Properties of Copper Oxide Nanoparticles. *Mater Chem Phys* **2020**, *254*, 123379. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.123379>.
- (47) Kayani, Z. N.; Aslam, H. Investigation of Structural, Optical, Antibacterial, and Dielectric Properties of V-Doped Copper Oxide Thin Films: Comparison with

Undoped Copper Oxide Thin Films. *Advanced Powder Technology* **2021**, 32 (7), 2345–2358. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.05.026>.