

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

**ESTUDO DO PROCESSAMENTO DE FILMES FINOS NANOCRISTALINOS A
PARTIR DA IRRADIAÇÃO DE LUZ ULTRAVIOLETA DE SISTEMAS DE
NANOPARTÍCULAS**

Matheus Bittencourt Wilges

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**

**ESTUDO DO PROCESSAMENTO DE FILMES FINOS NANOCRISTALINOS A
PARTIR DA IRRADIAÇÃO DE LUZ ULTRAVIOLETA DE SISTEMAS DE
NANOPARTÍCULAS**

Matheus Bittencourt Wilges

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

Agência Financiadora: CNPq (processo nº 161345/2021-2)

São Carlos-SP

2023

DEDICATÓRIA

A meu amado pai!

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia Civil pela Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (2020).



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 Matheus Bittencourt Wilges, realizada em 27/09/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro (UFSCar)

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta (UFSCar)

Prof. Dr. Bruno Henrique Ramos de Lima (nChem)

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

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Aurélio L. Cordeiro, por toda a orientação, incentivo, ensinamentos e paciência; agradeço imensamente pela oportunidade, confiança e por ter estado ao meu lado em todos os momentos no desenvolvimento do trabalho de mestrado.

A banca examinadora, Professor Doutor Marcelo Andreetta e ao Doutor Bruno Henrique Ramos de Lima por aceitarem participar da defesa de minha dissertação.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para a realização desse trabalho com bolsas de estudos, processo nº 161345/2021-2.

À Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, em especial ao Programa de Pós-graduação - PPGCEM, por propiciar condições para execução deste trabalho relativo à dissertação.

A empresa *N-Chemi* por ter disponibilizado as soluções utilizadas durante a pesquisa.

Ao Laboratório L2Nano pela disponibilidade da estrutura física e tecnológica, que permitiu a realização deste trabalho.

Aos meu grupo de pesquisa que tive o privilégio e a honra de conviver ao longo do mestrado. Agradeço imensamente por todo o carinho, incentivo, amizade e momentos que pudemos compartilhar nessa caminhada. Esse trabalho não seria possível sem vocês!

Aos meus amigos que mesmo com a distância ainda se fazem presente na minha vida.

A minha mãe Márcia e meu padrasto Miguel por todo o apoio, amor, cuidado e compreensão que tiveram comigo ao longo desses anos, me incentivando a nunca desistir.

A meus avós Wilson e Odete por serem tão presentes na minha vida e estarem comigo em todos os momentos.

A Deus pelo dom da vida.

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

RESUMO

Em geral, nanocerâmicas são produzidas a partir do processo de sinterização de sistemas compactados de pós nanométricos, cujo processo de consolidação é favorecido pela alta energia de superfície das nanopartículas. Entretanto, tal rota de processamento possui importantes desafios e para a produção de materiais nanocristalinos. Ademais, e não menos desafiador, o próprio controle microestrutural durante processo de sinterização das nanopartículas é complexo, notoriamente a preservação do tamanho nanométrico dos grãos é dificultada pelos processos de coalescência e crescimento de grão durante a sinterização. Apesar do avanço dos processos de sinterização não convencionais, tais técnicas exigem alto investimento, aumentar a complexidade do processo. Em face deste cenário, este trabalho estudou a formação de filmes nanocristalinos de óxidos metálicos (ZrO_2 e TiO_2) pela consolidação de nanopartículas, sem o auxílio de energia térmica adicional (i.e., em temperatura ambiente). A formação dos filmes foi feita a partir de coloides de nanopartículas dos materiais em estudo, depositados sobre superfícies e a consolidação promovida pela retirada dos ligantes de suas superfícies por radiação ultravioleta. Assim, o trabalho propõe a formação de nanocerâmicas (em forma de filmes finos) fazendo-se uso primordialmente da energia de superfície das nanopartículas, sem tratamento térmico, de forma a controlar o crescimento dos grãos e, conseqüentemente, preservar a nanoestrutura.

Palavras-chave: filmes finos; nanopartículas; ZrO_2 ; TiO_2 .

ABSTRACT

STUDY OF THE PROCESSING OF THIN NANOCRYSTALLINE FILMS USING ULTRAVIOLET LIGHT IRRADIATION FROM NANOPARTICLE SYSTEMS

In general, nanoceramics are produced from the sintering process of compacted systems of nanometric powders, whose consolidation process is favored by the high surface energy of the nanoparticles. However, such a processing route has important challenges for the production of nanocrystalline materials. Furthermore, and no less challenging, the microstructural control itself during the sintering process of nanoparticles is complex, notably the preservation of the nanometric size of the grains is hampered by the processes of coalescence and grain growth during sintering. Despite the advancement of unconventional sintering processes, such techniques require high investment and increase the complexity of the process. Given this scenario, this work studied the formation of nanocrystalline films of metal oxides (ZrO_2 and TiO_2) by the consolidation of nanoparticles, without the aid of additional thermal energy (*i.e.*, at room temperature). The films were formed from nanoparticles colloids from the materials under study, deposited on surfaces and consolidation promoted by the removal of ligands from their surfaces by ultraviolet radiation. Thus, the work proposes the formation of nanoceramics (in the form of thin films) using primarily the surface energy of the nanoparticles, without heat treatment, in order to control the growth of the grains and, consequently, preserve the nanostructure.

Keywords: Thin films; nanoparticles; ZrO_2 , TiO_2 .

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	I
AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1. Nanopartículas (NPs).....	7
3.2. Filmes Finos Nanoestruturados de Óxidos Metálicos	10
3.2.1. <i>Dip-Coating</i>	12
3.2.2. Microestrutura de Filmes Finos	17
3.3. Estruturas Híbridas e Auto Organização de Nanopartículas	19
3.4. Sinterização e o Desafio do Uso de Nanopartículas	24
4. MATERIAIS E METODOS	29
4.1. Materiais	29
4.2. Produção dos filmes e sinterização	29
4.3. Técnicas de caracterização.....	29
4.3.1. Caracterização Estrutural por Raios-X.....	29
4.3.2. Caracterização Estrutural por Microscopia Eletrônica	30
4.3.3. Caracterização Das propriedades mecânicas por Nanoindentação.....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1. Caracterização das Nanopartículas.....	31
5.2. Deposição das Nanopartículas para a Produção dos Filmes finos e Estudo da Consolidação de Filmes Finos Nanocristalinos por Irradiação de Luz Ultravioleta....	36

5.3. Estudo dos Filmes Finos Nanocristalinos por Nanoindentação.....	52
6. CONCLUSÕES.....	55
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	57
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1- Resumo dos valores de porcentagem dos componentes dos coloides de ZrO ₂ e TiO ₂ , e densidade de grupos oleatos nas suas superfícies, de acordo com a análise termogravimétrica.....	36
--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1- Representação dos métodos “ <i>top-down</i> ” e “ <i>bottom-up</i> ”	8
Figura 3.2- Classificação dos nanomateriais quanto a sua geometria e exemplos. “OD”- (a) Nanocubos de CeO ₂ [29] e (b) Nanoflakes de MoS ₂ [30]; “1D”- (c) Nanofios de Si [31] e (d) Nanorods de WO ₃ [32]; “2D”- (e) Folha de grafeno [33] e (d) Nanofilme de NbN em 3C-SiC [34]; “3D”- (g) Liga de CoAl nanocristalina [35] e (h) Estrutura metalorgânica [36]. ($a \leq 100$ nm).....	10
Figura 3.3- Principais métodos de produção de filmes finos [48]. (adaptado)	12
Figura 3.4- Etapas do processo de <i>dip-coating</i> : (a) imersão, (b) retirada e (c) evaporação do solvente. [51] (adaptado).....	13
Figura 3.5- Esquema dos estágios do processo de <i>dip-coating</i> , (a) fluxo do líquido; (b) processo de drenagem e evaporação. [52] (adaptado) .	14
Figura 3.6- (a) Gráfico da espessura final (h_f) versus velocidade de retirada (escala log-log) para um sistema de solução precursora consistindo de tetraetilortossilicato, metiltriethylortossilicato e o copolímero em bloco Pluronic® F 127 em etanol (FMSi-H-25) - pontos experimentais e modelos correspondentes para capilaridade independente (linha tracejada) e combinada (linha sólida) e regimes de drenagem de formação de filme (modificado após [9]). (b) Ilustração esquemática do processo de revestimento por imersão no caso do regime de capilaridade. [53] (Adaptado).....	17
Figura 3.7- (a) Esquema representando os regimes poliméricos em superfícies, com relação a sua densidade (α), tamanho (h) e raio de giro (R_g); [64] (modificado) (b) Nanocompósito Híbrido - núcleo Inorgânico mais capa orgânica.[65]	21
Figura 3.8- Imagens de microscopia eletrônica de algumas superestruturas de NPs inorgânicas formadas por SA direto. (a) nanocubos de CeO ₂ [29]; (b) superestrutura binária de NPs de Cu e Au [67]; (c) superestrutura binária de CdSe e CdS [68]; (d) poliedros de CeO ₂ [29]; (e) superestrutura monocristalina de Au [69]; (f) organização de NPs poliédricas de Ag [66].	22

Figura 3.9- (a) Processos densificantes e não densificantes. (b) Possíveis processos de transferência de massa: 1- difusão superficial; 2-difusão pela rede cristalina; evaporação; 4- difusão pelo contorno de grão; 5- difusão pela rede cristalina; 6- fluxo viscoso. Mecanismos 1,2 e 3 são não densificantes e 4,5 e 6 densificantes.	25
Figura 3.10- Esquema 2D de duas partículas em coalescência.	26
Figura 3.11- Esquema da sinterização de nanopartículas com aglomerados, e suas respectivas imagens de microscopia eletrônica de varredura.	28
Figura 5.1- Difratoograma de raios X das nanopartículas de ZrO_2	32
Figura 5.2- Difratoograma de raios X das nanopartículas de TiO_2	32
Figura 5.3- (a)-(c) imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de ZrO_2 , com destaque o FFT (inserido) da nanopartícula em (c). (d) gráfico da frequência de tamanhos das nanopartículas.	33
Figura 5.4- (a)-(c) imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de TiO_2 , com destaque o FFT (inserido) da nanopartícula em (c). (d) gráfico da frequência de tamanhos das nanopartículas.	34
Figura 5.5- Análise termogravimétrica das amostras de (a) ZrO_2 e (b) TiO_2	35
Figura 5.6- Esquema da produção dos filmes por imersão (<i>dip-coating</i>), de	37
Figura 5.7- Esquema do sistema de tratamento das amostras por irradiação por luz ultravioleta. Para conhecimento, a caixa é de formato retangular regular, de lado ~ 70 cm.....	38
Figura 5.8- Difratoograma de raios X dos filmes finos tratados com luz ultravioleta das amostras de (a) ZrO_2 e (b) TiO_2	39
Figura 5.9- Imagem de microscopia eletrônica de varredura do substrato de aço inoxidável 304 utilizado neste trabalho. (a) lado “liso”; (b) lado com ranhuras “longitudinais”.	40
Figura 5.10- (a)-(b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de ZrO_2 preparados (lado liso).	42
Figura 5.11- (a)-(b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de ZrO_2 preparados (lado liso, maior magnificação).	43
Figura 5.12- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de ZrO_2 preparados (lado com ranhuras).	44

Figura 5.13- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de ZrO_2 preparados (maior magnificação, lado com ranhuras).	45
Figura 5.14- Esquema do processo de concentração de material ao longo das ranhuras durante o processo de secagem	46
Figura 5.15- (a)-(b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de TiO_2 preparados (lado liso).	48
Figura 5.16- (a)-(b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de TiO_2 preparados (lado liso, maior magnificação).....	49
Figura 5.17- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de TiO_2 preparados (lado com ranhuras).....	50
Figura 5.18- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de TiO_2 preparados (maior magnificação, lado com ranhuras).	51
Figura 5.19- Gráfico de carga por profundidade de dos ensaios de nanoindentação	52

SÍMBOLOS E ABREVIações

SA	<i>Self-assembly</i>
CVD	Deposição química de vapor
	International Union of Pure and Applied
IUPAC	Chemistry
NPs	Nanopartículas
PB	<i>Polymer Brush</i>
PM	<i>Polymer Mushroom</i>
PVD	Deposição física de vapor

1. INTRODUÇÃO

Desde da exposição de um novo campo de conhecimento durante a palestra ministrada por Richard Feynman na Caltech em 1959 [1], bem como a introdução do termo "nanotecnologia" por Norio Taniguchi em 1974 [2], a ciência e tecnologia em escalas nanométricas têm se destacado como foco de interesse nas instituições acadêmicas e centros de pesquisa em todo o mundo. Essa área de estudo tem contribuído significativamente para os notáveis avanços tecnológicos, cujos resultados têm moldado a sociedade contemporânea.

Os estudos iniciais desse campo de conhecimento se basearam nas unidades fundamentais, as nanopartículas (NPs), cujo interesse científico tem sido fomentado pelas características distintas daquelas encontradas em suas equivalentes em escala micrométrica, como propriedades fotocatalíticas [3, 4], térmicas [5, 6] e elétricas superiores [7, 8]; propriedades óticas e magnéticas ajustáveis de acordo com a estrutura, tamanho, forma e face cristalográfica expostas nas nanopartículas [9, 10] entre outras.

Embora as propriedades individuais dessas partículas tenham grande interesse, o contínuo da síntese de NPs logo levou a outro grande desafio: utilizar tais partículas para a produção de materiais funcionais nanoestruturados. Uma das mais interessantes classes dentre estes materiais são os materiais cerâmicos nanocristalinos (ou nanocerâmicas), cuja microestrutura (em *bulk* ou filmes) é composta de grãos/cristalitos na escala nanométrica (< 100 nm). Como há maior densidade de contornos de grão, esta região possui maior influência nas características finais dos materiais, resultando em propriedades únicas ou aprimoradas como diodos com alta emissão de luz [11], baterias de estado sólido com alto desempenho [12], catalisadores de alta atividade [13], materiais com superdureza [14-17], materiais superplásticos [18-20], entre outros.

Em geral, nanocerâmicas são produzidas a partir do processo de sinterização de sistemas compactados de pós nanométricos, cujo processo de consolidação é favorecido pela alta energia de superfície das NPs. Entretanto,

tal rota de processamento possui importantes desafios para a produção de materiais nanocristalinos. Primeiramente, pós nanométricos espontaneamente aglomeraram, sendo o seu controle não trivial. Além de promover porosidade interparticular e intergranular, que favorecem heterogeneidades microestruturais no corpo sinterizado, a própria aglomeração consome parte da energia superficial que deveria ser usada no processo de densificação na sinterização. A aglomeração poderia ser controlada pela utilização de surfactantes, mas a presença destes ainda podem promover os mesmos defeitos durante a sinterização durante a sua decomposição térmica.

Outro importante desafio é a própria produção do compacto de NPs (corpo a verde). A maior força de interação as NPs diminuem a fluidez do sistema de pó, resultando em um aumento da resistência durante a compactação para a conformação do corpo a verde. Portanto, pressões maiores são requeridas, o que ocasiona heterogeneidades de compactação ao longo da corpo a verde [21, 22].

Ademais, e não menos desafiador, o próprio controle microestrutural durante processo de sinterização das NPs é complexo. Notoriamente, a preservação do tamanho nanométrico dos grãos é dificultada pelos processos de coalescência e crescimento de grão durante a sinterização. Consequentemente, processos de sinterização não convencionais têm sido explorados (e.g., sinterização por plasma, *flash sintering*, assistido por radiação micro-ondas) [23, 24], de modo a desenvolver a estrutura nanocristalina sem crescimento de grão, *i.e.*, rápida densificação de modo a não haver tempo para o transporte de massa entre partículas para o crescimento. Entretanto, os mecanismos envolvidos de transportes de massa na sinterização nestas técnicas são complexos, sendo por vezes difíceis de padronização para os diversos materiais. Adicionalmente, é necessário a aquisição de equipamentos de maior custo (comparativamente a fornos elétricos convencionais), sendo a adaptação em maiores escalas.

Em face deste cenário, este trabalho visa estudar a formação de filmes nanocristalinos de óxidos metálicos (ZrO_2 e TiO_2) pela consolidação de NPs, sem o auxílio de energia térmica adicional (*i.e.*, em temperatura ambiente). A

formação dos filmes será feita a partir de coloides de NPs dos materiais em estudo, depositados sobre superfícies e a consolidação promovida pela retirada dos ligantes de suas superfícies por radiação ultravioleta. Assim, o trabalho propõe a formação de nanocerâmicas (em forma de filmes finos) fazendo-se uso primordialmente da energia de superfície das NPs, sem tratamento térmico, de forma a controlar o crescimento dos grãos e, conseqüentemente, preservar a nanoestrutura.

2. OBJETIVOS

Em vista dos desafios e das oportunidades descritos, este estudo visa examinar a possibilidade da consolidação de sistemas de nanopartículas a temperatura ambiente, pelo uso da radiação ultravioleta. Fazendo-se uso da alta energia de superfície das nanopartículas, verificar-se-á a viabilidade da ativação da coalescência (ou sinterabilidade) de estruturas híbridas (*i.e.*, nanopartículas com ligantes/macromoléculas) pela retirada das estruturas orgânicas da superfície por radiação ultravioleta e, conseqüentemente, prover caminho necessário para a transferência de massa entre nanopartículas. Mais especificamente, é visado a produção de filmes finos nanocristalinos de óxidos metálicos, a temperatura ambiente, pela ativação da coalescência por radiação ultravioleta.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nanopartículas (NPs)

NPs têm sido usadas desde a antiguidade por artesãos que, embora não cientes de suas existências materiais, foram os primeiros a fazer uso dos atributos únicos desses materiais na criação de vitrais, cerâmicas e pigmentos [25]. No entanto, foi apenas na segunda metade do século XX que a manipulação deliberada da matéria em nanoescala emergiu como um ponto focal da investigação científica. Tem-se o marco inicial deste campo científico em 1959, com a palestra de Richard Feynman no Instituto de Tecnologia da Califórnia (*Caltech*), intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”. Neste colóquio Feynman discorreu sobre a possibilidade de manipulação da matéria em escala moléculas e o uso de máquinas para construir máquinas menores e até o nível molecular [1]. Como tais hipóteses foram concretizadas, Feynman é considerado o pai da nanotecnologia moderna. Depois de quinze anos, Norio Taniguchi foi o primeiro a usar e definir o termo “nanotecnologia” em 1974 como: “a nanotecnologia consiste principalmente no processamento de separação, consolidação e conformação de materiais por um átomo ou uma molécula” [2]. Hoje as unidades fundamentais desta ciência, as NPs, são responsáveis por uma série de avanços científicos e tecnológicos [25-27].

Segundo a IUPAC, NPs são definidas como materiais em que pelo menos uma de suas dimensões estão entre 1 e 1000 nm (embora a própria IUPAC reconheça que as propriedades originárias da escala nanométrica geralmente se fazem presentes para partículas menores que 100 nm) [28]. As propriedades únicas das NPs são decorrentes da dependência de suas características físicas e químicas em função de seu tamanho [3-10, 26, 27]. Conseqüentemente, tais propriedades podem ser finamente ajustadas de acordo com o tamanho, forma e faces cristalográficas expostas nestes materiais, o que impulsionou o desenvolvimento de diversos protocolos de síntese ao longo das últimas décadas. Em geral, os protocolos de síntese podem ser agrupados em duas classes: métodos “*top-down*” e “*bottom-up*” (Figura 3.1) [26, 27].

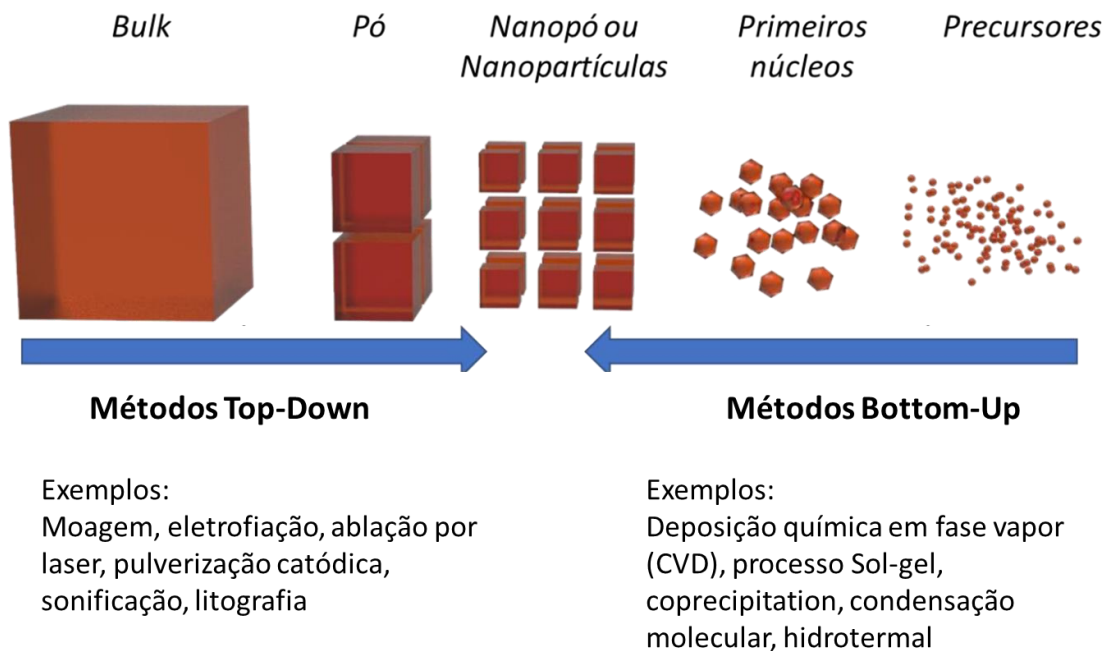


Figura 3.1- Representação dos métodos “*top-down*” e “*bottom-up*”.

Sínteses do tipo “*top-down*” são baseadas em métodos físicos, em geral a partir de um material já preparado, frequentemente em uma escala micrométrica. O material final em forma de nanopartículas é alcançado por meio de processos de abrasão ou moagem. Um exemplo desse procedimento é a moagem de alta energia, na qual materiais em escala nanométrica são obtidos por meio do impacto e atrito mecânico entre esferas feitas de um material de alta dureza e a matéria-prima a ser moída. Esse processo implica na vigorosa agitação do meio contendo as esferas e a matéria-prima, junto com a aplicação de vibrações de alta frequência e baixas amplitudes, com o objetivo de reduzir o material a ser moído ao tamanho nanométrico desejado. Esse método oferece a vantagem de produzir nanomateriais que podem ser facilmente adaptados para produção em larga escala. No entanto, em geral, esses materiais apresentam uma alta concentração de defeitos de superfície, uma ampla dispersão de tamanhos e formas, bem como dificuldades na obtenção de partículas menores que 50 nm, além de desafios relacionados à contaminação e amorfização.

Já as sínteses “*bottom-up*” de NPs compreendem os protocolos sintéticos que utilizam precursores atômicos, moleculares ou iônicos para a

produção das partículas. É chamada de "*bottom-up*" porque os precursores reacionais são as entidades químicas mais fundamentais, que se organizam para formar as NPs por processos de nucleação e crescimento. Isso é feito controlando cuidadosamente as condições de reação, como temperatura, pressão, concentração de reagentes e tempo de reação, para que os átomos, moléculas ou íons se agreguem e formem as estruturas desejadas. As sínteses "*bottom-up*" oferecem algumas vantagens significativas, como a capacidade de controlar precisamente o tamanho, a forma, características da superfície (e.g., face cristalográfica exposta, funcionalização com ligantes, etc.) e, conseqüentemente, as propriedades das NPs resultantes. Como ver-se-á adiante, o controle destas características é fundamental para a sua utilização em etapas posteriores de processamento, notoriamente para a produção de materiais nanocristalinos.

Em geral, os materiais nanométricos podem ser classificados de acordo com as suas dimensões (Figura 3.2): Materiais "0D", possuem dimensões nanométricas em todas as suas três direções (x, y, z), enquanto materiais "1D" apenas em duas de suas dimensões e, por conseguinte, materiais "2D" escala nanométrica em apenas em uma direção. Já materiais "3D" são estruturas que todas as dimensões são superiores a 100 nm, mas sua construção é composta de uma arquitetura hierárquica composta de unidades em escala nanométrica.

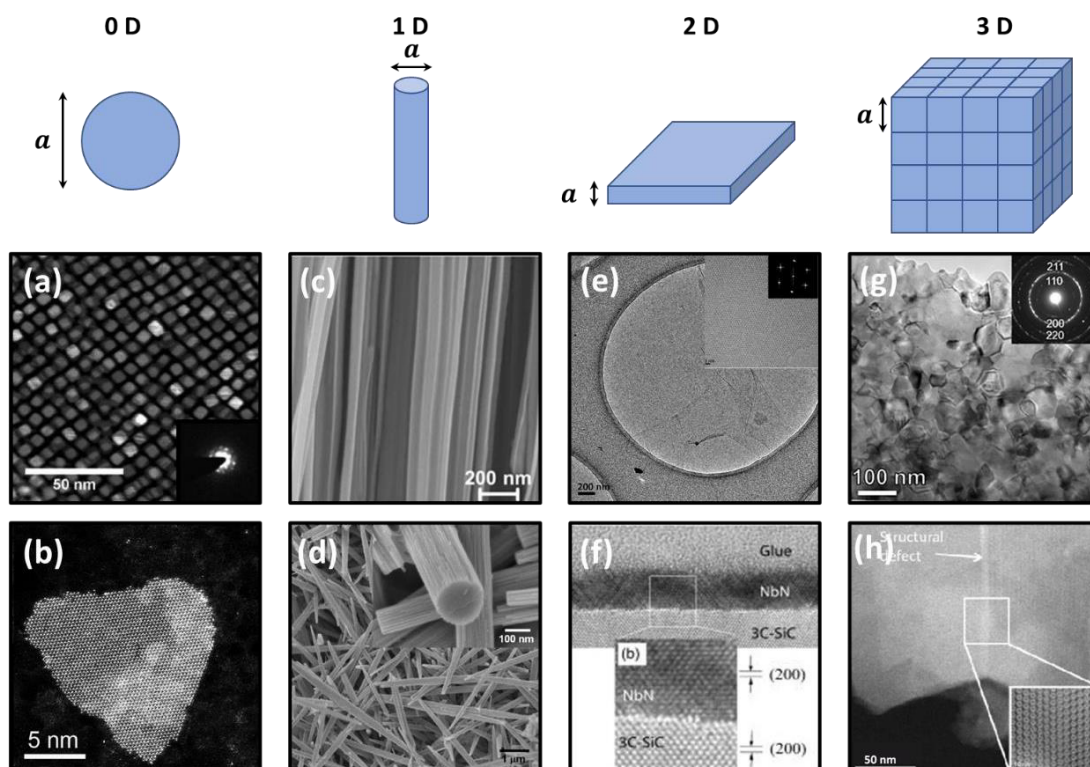


Figura 3.2- Classificação dos nanomateriais quanto a sua geometria e exemplos. “0D”- (a) Nanocubos de CeO₂ [29] e (b) Nanoflakes de MoS₂ [30]; “1D”- (c) Nanofios de Si [31] e (d) Nanorods de WO₃ [32]; “2D”- (e) Folha de grafeno [33] e (d) Nanofilme de NbN em 3C-SiC [34]; “3D”- (g) Liga de CoAl nanocristalina [35] e (h) Estrutura metalorgânica [36]. ($a \leq 100$ nm)

3.2. Filmes Finos Nanoestruturados de Óxidos Metálicos

Filmes finos são camadas de materiais com espessuras que variam de alguns nanômetros (como no caso de estruturas “2D” discutidas anteriormente) a alguns micrômetros, *i.e.*, camadas de materiais que se estendem ao longo de duas dimensões e são restritas ao longo da terceira. Estes materiais apresentam importantes aplicações tecnológicas como na produção de nanofiltros [37, 38], células combustíveis [39], células solares [40], módulos termoelétricos [41], Lentes de contatos [42, 43], elementos de corte [44], supercondutores [45], entre outros. Em todas estas aplicações o processamento é fundamental para a obtenção das propriedades desejadas.

Existem diversos métodos disponíveis para a produção de filmes finos, mas que podem ser agrupados de acordo com os precursores [46, 47]:

- Gasosos: métodos que o material de origem está no estado gasoso ou tem que ser transformado em gás/vapor, sendo depositado/condensado em um substrato. Os principais métodos são a deposição física de vapor (PVD), deposição química de vapor (CVD) e deposição assistida por feixe de íons;
- Precursores fundidos ou semifundidos: envolvem a transformação do material de origem em um estado fundido antes de ser depositado. Os métodos nesta categoria incluem fusão a laser, pulverização térmica e processos baseados em soldagem. O material fundido é geralmente atomizado através de aceleração de alta pressão na superfície do substrato (*i.e.*, *spray*).
- Soluções: deposições que envolvem líquidos/soluções para a formação dos filmes finos. Exemplos destes métodos incluem deposições por banho químico, sol-gel e deposição eletroquímica. Este método pode ser usado para depositar desde estruturas moleculares a dispersões de partículas (previamente sintetizadas, como as NPs). Em geral, faz-se necessário tratamentos térmicos posteriores para a consolidação e obtenção da fase do material desejado, notoriamente para filmes finos de óxidos e metais.

Em virtude da possibilidade do uso direto de NPs nos métodos de deposições por soluções (pelo uso do coloide com as NPs), além de rotas/protocolos mais simples e de menor custo, deposições a partir de soluções serão usadas neste trabalho. Há inúmeras possibilidades de processamento de filmes finos utilizando coloides (Figura 3.3), sendo o processamento por *dip-coating* um dos mais simples e usados protocolos [47].

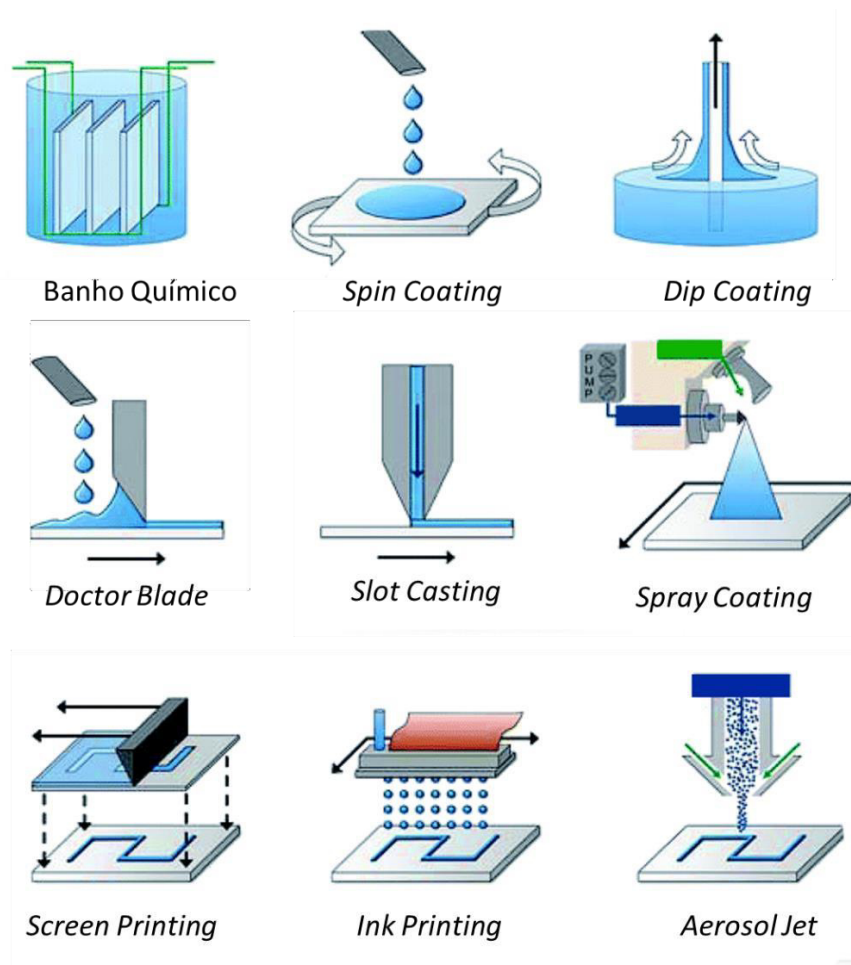


Figura 3.3- Principais métodos de produção de filmes finos [48]. (adaptado)

3.2.1. Dip-Coating

Dip-coating é considerado uma das primeiras técnicas de deposição de filmes finos por via química úmida a ser utilizada industrialmente, sendo sua patente depositada em 1939, para a produção de filmes finos de sílica [49]. Em essência, o processo de *dip-coating* pode ser dividido em três etapas técnicas principais(Figura 3,.7) [47, 50]:

- I. Imersão e tempo de permanência: o substrato é imerso na solução precursora a uma velocidade constante, seguido por um tempo de permanência, de modo a se ter tempo de interação suficiente do substrato com a solução para o molhamento máximo;

- II. Retirada: com a retirada do substrato, uma fina camada de solução precursora é arrastada, de acordo com as interações atrativas do líquido e a superfície do substrato. Durante o processo, o excesso de líquido é drenado da superfície;
- III. Evaporação: O solvente evapora do sistema, formando uma película fina sobre o substrato, que pode ser assistida por aquecimento. Subsequentemente, o revestimento pode ser submetido a tratamento térmico adicional, a fim de se retirar resíduos orgânicos e induzir a cristalização dos óxidos desejados.

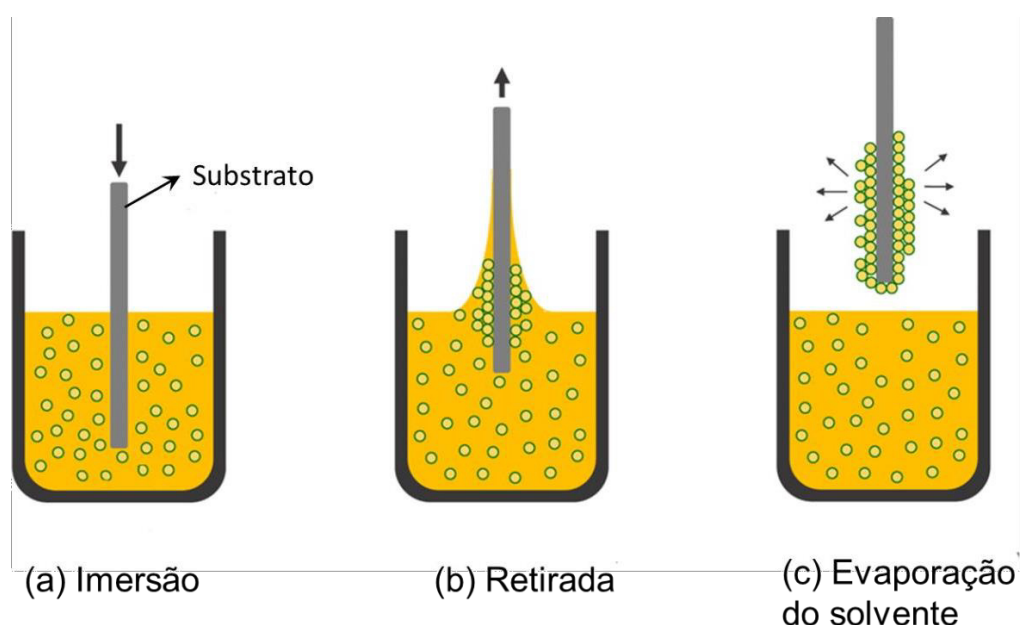


Figura 3.4- Etapas do processo de *dip-coating*: (a) imersão, (b) retirada e (c) evaporação do solvente. [51] (adaptado)

Como descrito, partes cruciais da deposição são a permanência e a retirada do substrato da solução/coloide, cujos processo de interação do substrato e líquido e o fluxo deste ditam os aspectos fundamentais da formação dos filmes. Em geral, o processo envolve a retirada vertical do substrato de um reservatório com a solução a uma velocidade constante (U_0), cujo movimento promove o arraste do líquido, de acordo com as linhas de fluxo do líquido representadas na Figura 3.5(a). Acima do ponto de estagnação S (Figura 3.5(a)), quando o fluxo ascendente é equilibrado devido à evaporação,

a posição do filme e a forma do perfil do filme permanecem estáveis em relação à superfície do banho de revestimento. Como o solvente está em evaporação e drenagem, o filme arrastado adquire um formato aproximado de cunha que termina em uma região de secagem bem definida ($x = 0$ na Figura 3.5(b)). Acima deste limite trifásico vapor-líquido-sólido (linha de secagem), as espécies não voláteis formam a camada depositada, que pode ser submetida a cura adicional. A Figura 3.5(b) mostra esquematicamente os processos microscópicos que ocorrem no filme fino em processo de secagem, com as espécies inorgânicas progressivamente concentradas. [46, 47, 50, 51]

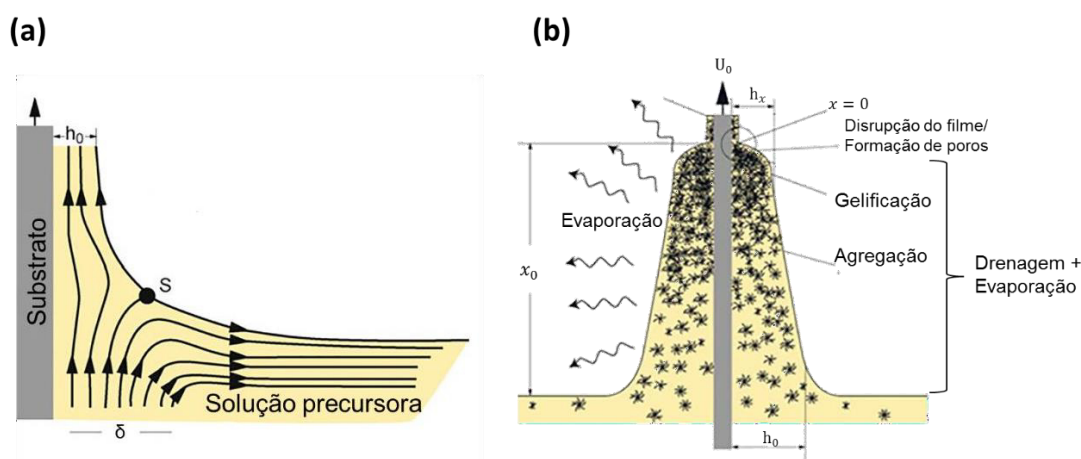


Figura 3.5- Esquema dos estágios do processo de *dip-coating*, (a) fluxo do líquido; (b) processo de drenagem e evaporação. [52] (adaptado)

Para além do ponto de estagnação representado na Figura 3.5(a) (ponto S), no qual o movimento ascendente do material é equilibrado pela evaporação, observa-se que a posição e a configuração do filme permanecem constantes em relação à superfície do banho de revestimento. À medida que o solvente passa pelo processo de evaporação e drenagem, o filme arrastado adquire uma forma que se assemelha a uma cunha, culminando em uma linha de secagem claramente definida (localizada em $x = 0$ conforme ilustrado na Figura 3.5(b)). Acima desse limite, conhecido como interface trifásica vapor-líquido-sólido ou linha de secagem, os componentes não voláteis formam a camada depositada, a qual pode ser submetida a processos adicionais de cura. À medida que a evaporação progride, os elementos inorgânicos

concentram-se progressivamente, o que pode levar à agregação, gelificação e, finalmente, à completa secagem, resultando na formação de um gel seco ou camada de xerogel [46, 47].

Há vários parâmetros envolvidos na descrição da formação do filme. De modo geral, a espessura inicial denotada como h_0 (Figura 3.5(b)) do filme depositado está relacionada à linha de fluxo que separa as camadas móveis “para cima” e “para baixo”, cuja separação superficial é o ponto S (Figura 3.5(a)). Assim, de acordo com as características de retirada do substrato e do próprio líquido, é possível descrever a formação do filme, em relação a h_0 [6] [46, 47, 52]:

- Caso 1- Quando a viscosidade do líquido (η) e a velocidade de retirada U_0 são altas (> 10 mm/s): com a diminuição da curvatura do menisco, a espessura do filme depositado h_0 é aquela que equilibra o fluxo viscoso (ηU_0) e a força da gravidade (ρg) de acordo com:

$$h_0 = c_1(\eta U_0 / \rho g)^{1/2} \quad (3.1)$$

onde ρ é a densidade do líquido, g é a aceleração da gravidade e c_1 uma constante (0,8 para líquidos newtonianos).

- Caso 2- Quando a velocidade do substrato ($\sim 1-10$ mm/s) e a viscosidade do líquido η são baixas, como é frequentemente o caso da deposição de filme sol-gel: esse equilíbrio é modulado pela razão do fluxo viscoso e a tensão superficial da interface vapor-líquido γ_{LV} , de acordo com a relação derivada por Landau e Levich para um fluido newtoniano e sem evaporação [7][46]:

$$h_0 = 0,94 \frac{(\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (3.2)$$

Em velocidades de retirada normalmente aplicadas na faixa de $\sim 1-10$ mm/s, esta abordagem de drenagem geralmente

descreve relativamente bem a evolução da espessura de filmes derivados de *dip-coating*, no entanto, recentemente,

- Caso 3- velocidades de retirada muito baixas (0,01 – 0,1 mm/s): a evaporação do solvente torna-se mais rápida que o movimento da linha de secagem levando a uma alimentação contínua da parte superior do menisco pela solução precursora através de ascensão capilar (Figura 3.6(b)). Assumindo que a taxa de evaporação E é constante e aplicando a lei de conservação de massa, a seguinte relação para a espessura final do filme h_f (isto é, após estabilização por tratamento térmico) poderia ser derivada para o regime de capilaridade:

$$h_f = \frac{c_i M_i E}{\alpha_i \rho_i L U_0} = k_i \left(\frac{E}{L U_0} \right) \quad (3.3)$$

onde c_i é a concentração da solução precursora inorgânica, M_i é o peso molar do material inorgânico, α_i a fração de material inorgânico no filme, ρ_i é a densidade do material inorgânico e L é a largura do filme. Como α_i não varia significativamente com U_0 , uma nova constante de proporção de material dependente da solução k_i é introduzida. A equação (3.3) descreve relativamente bem a espessura (final) no caso de velocidades de retirada de 0,01 mm/s a ~0,1 mm/s serem aplicadas. Este modelo é conhecido como “modelo de capilaridade”. [52]

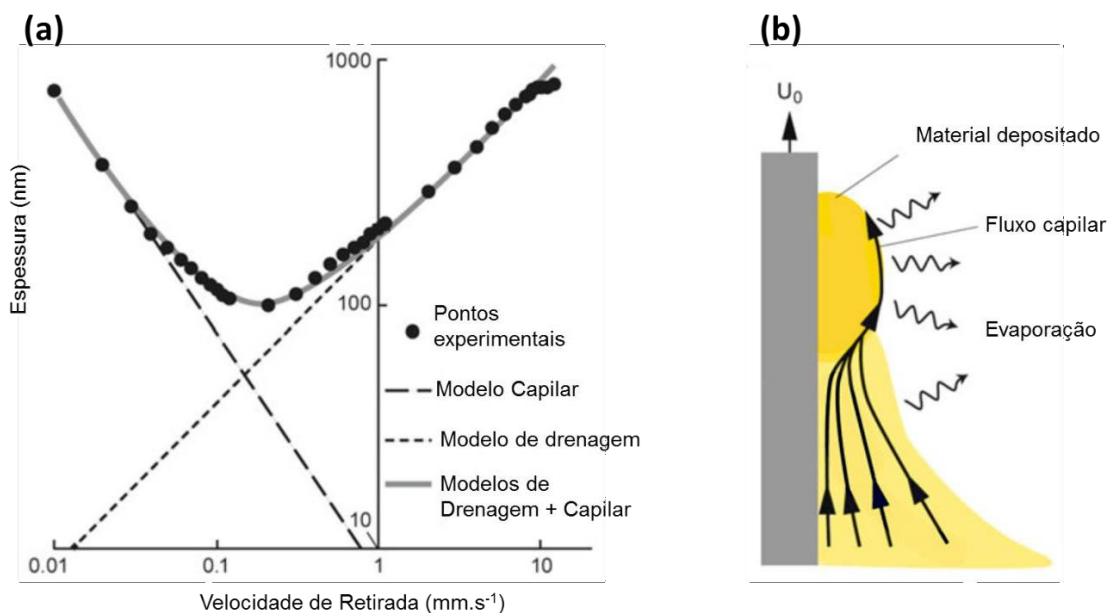


Figura 3.6- (a) Gráfico da espessura final versus velocidade de retirada para um sistema de *dip-coating* (b) Ilustração esquemática do processo de imersão no caso do regime de capilaridade. [53] (Adaptado)

- Caso 4- valores intermediários de U_0 ($\sim 0,1 - 1$ mm/s), onde a curva $h_f(U_0)$ apresenta um mínimo (Figura 3.6(a))- é levado em consideração que ambos os regimes (“drenagem” e “capilaridade”) estão sobrepostos. Antes de resumir ambas as contribuições (relacionadas na constante de proporção de material k_i). As constantes físico-químicas da solução precursora são combinadas a uma constante global D levando à Eq. (3.4) que agora descreve a espessura final do filme:

$$hf = k_i D U_0^{2/3} \quad (3.4)$$

3.2.2. Microestrutura de Filmes Finos

Basicamente, a microestrutura final do filme depositado depende de se uma série de vários fatores, como:

- Estrutura das espécies inorgânicas arrastadas no sol original (por

exemplo, tamanho e dimensão fractal);

- Reatividade dessas espécies (por exemplo, taxas de condensação ou agregação);
- Escala de tempo do processo de deposição (relacionada à taxa de evaporação e espessura do filme);
- Magnitude das forças de cisalhamento e forças capilares que acompanham a deposição do filme (relacionadas à tensão superficial do solvente ou gradientes de tensão superficial).

Apesar desta miríade de variáveis, o meio mais comum de controlar a microestrutura do filme é através do tamanho das partículas. Para coloides com particulados monodispersos e não agregados, o tamanho dos poros diminui e a área superficial aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. Por outro lado, coloides particulados podem ser agregados intencionalmente antes da formação do filme para criar filmes porosos [52, 54].

Adicionalmente a porosidade, outro problema pode ocorrer durante o processo de *dip-coating*: estresse de secagem e, conseqüentemente, aparecimento de rachaduras nos filmes finos. Conforme o filme experimenta o processo de secagem, observa-se uma redução em seu volume. Dado que o filme se encontra aderido ao substrato e, conseqüentemente, não é capaz de contrair-se nessa dimensão, a diminuição de volume é inteiramente contrabalanceada por uma redução em sua espessura. À medida que o filme atinge o estado de maior solidificação e as tensões não podem mais ser dissipadas por meio do fluxo, surgem, então, tensões no plano do substrato. Esta tensão durante a secagem ($\sigma_{secagem}$) pode ser descrita como [46]:

$$\alpha = \left(\frac{-E}{(1-\nu)} \right) \left(\frac{f_s - f_r}{3} \right) \quad (3.5)$$

onde E é o módulo de Young (Pa), ν é a razão de Poisson, f_s é a fração volumétrica do solvente no ponto de solidificação e f_r é a fração volumétrica do solvente residual no filme “seco”.

Adicionalmente, as fissuras podem ser propagadas no filme pelo aumento de sua espessura. Por outro lado, é observado que a fissuração tende

a não progredir se a espessura do filme estiver abaixo de uma certa espessura crítica (h_c), geralmente entre 0,5 e 1 μm . Para filmes que aderem bem ao substrato, a espessura crítica para propagação de trincas é dada por:

$$h_c = \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma\Omega} \right)^2 \quad (3.6)$$

onde K_{Ic} é a de tensão crítica ou “resistência à fratura” e Ω é uma função que depende da razão entre o módulo de elasticidade do filme e do substrato (para filmes de gel $\Omega \approx 1$). Para filmes mais finos que h_c , a energia necessária para estender a trinca é maior que a energia obtida com o alívio das tensões próximas à trinca, portanto a trinca não é propagada. Quando a espessura do filme excede h_c , ocorrem fissuras, e os padrões de fissuras observados experimentalmente. Por tais motivos, plastificantes são frequentemente adicionados para reduzir a rigidez do filme e assim evitar rachaduras [46, 55, 56]. Uma alternativa ao uso de plastificantes é o uso de estruturas híbridas (discutido no capítulo seguinte), fazendo uso de estruturas orgânicas sobre nanopartículas, que poderiam aliviar as tensões, evitando tais defeitos nos filmes.

3.3. Estruturas Híbridas e Auto Organização de Nanopartículas

Conforme definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), materiais híbridos são caracterizados como composições que consistem em uma íntegra combinação de componentes inorgânicos e orgânicos, frequentemente interagindo em escalas de dimensão inferiores a 1 μm .

A vantagem intrínseca dos materiais híbridos inorgânicos-orgânicos reside na habilidade de combinar de forma sinérgica as características distintas dos componentes inorgânicos e orgânicos em uma única substância. Devido à vasta gama de possíveis combinações entre esses constituintes, este campo de estudo apresenta uma notável diversidade, oferecendo a oportunidade de

conceber novos materiais dotados de um amplo espectro de propriedades superiores e, até mesmo, inovadoras. Como resultado dessa abordagem, inúmeras pesquisas estão sendo conduzidas em diversas áreas de estudo, como elastômeros, catálise, células solares, biossensores, transporte de medicamentos, filmes finos, aplicações ópticas e em campos afins. [57-61].

A interação covalente entre moléculas, oligômeros ou polímeros e superfícies inorgânicas é o aspecto crucial na modulação das características físico-químicas e/ou bioquímicas dos nanocompósitos híbridos inorgânicos-orgânicos. Neste âmbito, o conceito de "*polymer brushes*" (PB) inicialmente introduzido por de Gennes para descrever a configuração altamente entrelaçada das cadeias poliméricas, é usada para descrever tais interações. De maneira geral, as propriedades dos PB estão estreitamente relacionadas à disposição e à distribuição das macromoléculas fixadas à superfície das NPs.[62, 63]

Basicamente há dois regimes de relativos as macromoléculas, dependendo da densidade de ancoragem (α) e do tamanho das macromoléculas (Figura 3.7(a)): (i) cenário de baixa densidade e o (ii) cenário de alta densidade ($< \alpha$). No primeiro contexto, as cadeias adotam uma conformação relaxada comumente referida como a "*polymer mushroom*" (PM) ou "configuração semelhante a um cogumelo". Por contrapartida, no cenário de alta densidade, devido às interações de exclusão de volume, as cadeias se esticam, assemelhando-se a um "pincel" (PB).

Por outro lado, macromoléculas que estão covalentemente ancoradas à superfície de NPs inorgânicas representam um caso singular de estrutura semelhante as estruturas tipo PB. Devido à curvatura convexa da superfície das NPs, as cadeias ligadas experimentam uma alteração em sua estrutura. Quando próximas à superfície, as cadeias se esticam mais, enquanto à medida que se afastam, adquirem maior mobilidade, conforme ilustrado na Figura 3.7(b). Esse tipo de sistema oferece uma valiosa oportunidade para a criação de novos materiais funcionais, devido à habilidade de controle preciso sobre diversos parâmetros, incluindo:

- I) A natureza, o tamanho e a geometria do núcleo inorgânico (quando

adicionados durante a própria síntese das NPs);

III) A conformação e a composição da camada orgânica;

IV) A densidade da camada orgânica, o peso molecular, o grau de polimerização e a distribuição espacial das cadeias ancoradas;

V) A morfologia das cadeias quando no estado sólido.

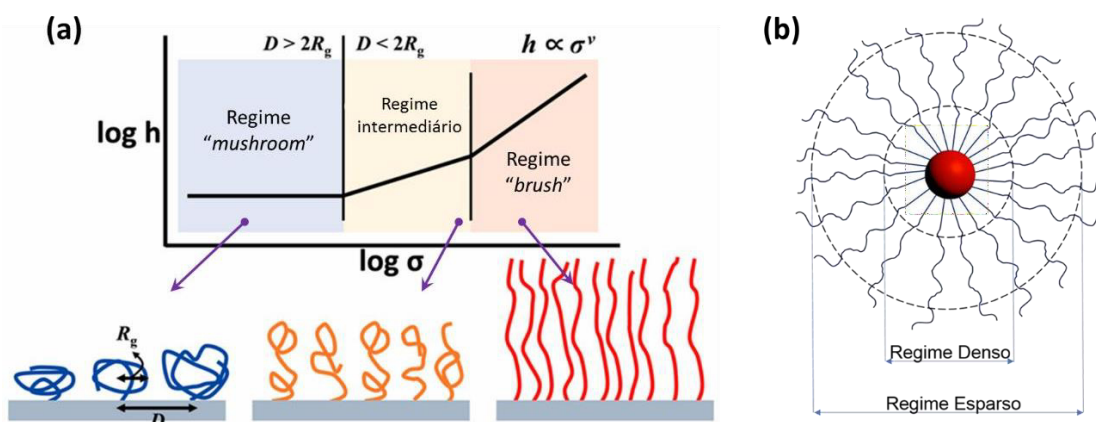


Figura 3.7- (a) Esquema representando os regimes poliméricos em superfícies, com relação a sua densidade (α), tamanho (h) e raio de giro (R_g); [64] (modificado) (b) Nanocompósito Híbrido - núcleo Inorgânico mais capa orgânica.[65]

Com a oportunidade de incorporar moléculas orgânicas na superfície das nanopartículas, surge a perspectiva de desenvolver novos materiais através da ordenação dessas estruturas, notavelmente por meio do processo de auto-organização.

A auto-organização, também conhecida como “*self-assembly*” (SA), é um processo no qual elementos individuais, como átomos, moléculas ou partículas, organizam-se de forma periódica em uma estrutura ordenada. Para estes “blocos de construção”, a formação de estruturas ordenadas não é resultante de ligações covalentes, mas sim de interações intermoleculares [62, 66]. Exemplos de estruturas geradas por meio da automontagem incluem o DNA, proteínas, copolímeros de blocos e nanopartículas coloidais, conforme ilustrado na Figura 3.8.

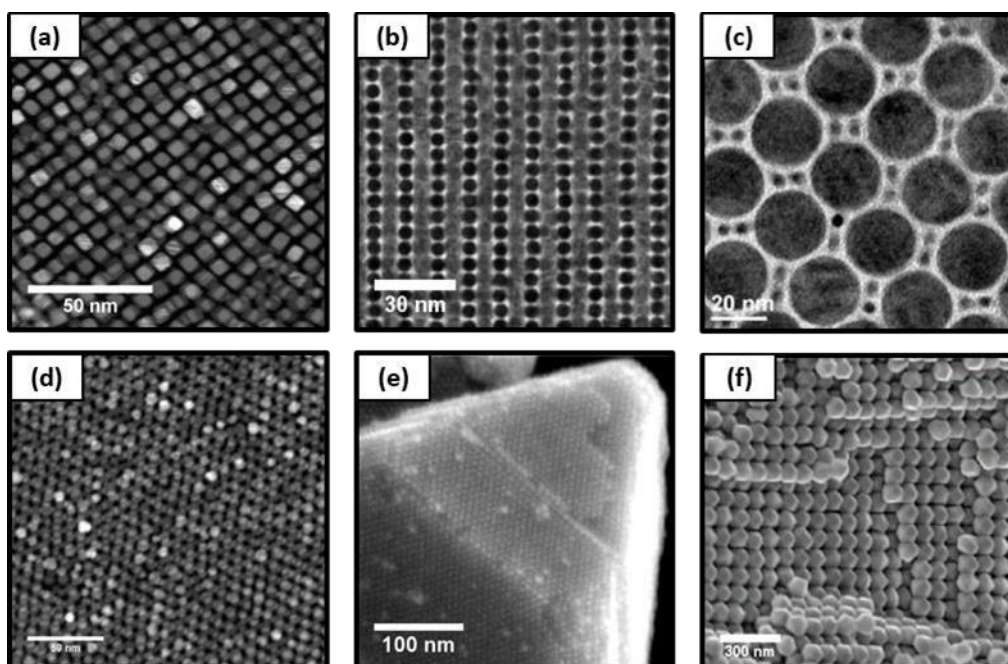


Figura 3.8- Imagens de microscopia eletrônica de algumas superestruturas de NPs inorgânicas formadas por SA direto. (a) nanocubos de CeO_2 [29]; (b) superestrutura binária de NPs de Cu e Au [67]; (c) superestrutura binária de CdSe e CdS [68]; (d) poliedros de CeO_2 [29]; (e) superestrutura monocristalina de Au [69]; (f) organização de NPs poliédricas de Ag [66].

A produção destas estruturas envolve a combinação das propriedades únicas das NPs com aquelas que emergem das interações entre NPs adjacentes. Ao exercer controle sobre as características destes componentes (e.g., afinidade entre o ligante e a nanopartícula e relações entre ligantes e solventes), torna-se possível ajustar, direcionar e otimizar as características destes materiais. O método de SA confere a estes materiais um elevado potencial na produção de nanocompósitos com uma estrutura altamente regular.

O SA orienta partículas dispersas em um solvente em direção a um estado em que essas partículas estabelecem proximidade com suas contrapartes mais próximas. Portanto, é de suma importância considerar as interações que ocorrem entre o ligante e as NPs, bem como entre ligantes, e também entre o ligante e o solvente durante todo o processo de automontagem.

As dispersões coloidais permanecem em um estado de estabilidade contínua, contanto que as forças de repulsão superem as forças de atração. Tal estabilidade é mantida por meio dos mecanismos de estabilização eletrostática (em que cargas são adsorvidas na superfície das nanopartículas) ou estericamente (quando moléculas ou polímeros estão ancorados à superfície das nanopartículas). Entretanto, é importante ressaltar que a agregação das nanopartículas pode ser induzida por meio da evaporação do solvente, como no processo de SA e na formação de filmes finos. Durante esse processo, quando as nanopartículas atingem um estado de secagem, as interações entre as partículas mudam de repulsivas para atrativas. Nesse cenário, a separação entre as partículas é determinada pelo equilíbrio entre três principais forças:

- I. Forças de atração de Van der Waals- surgem em função das flutuações eletromagnéticas devido ao movimento contínuo de cargas positivas e negativa nos átomos, nas moléculas e mesmo nos sólidos estendidos;
- II. Repulsão osmótica - resulta da exclusão de moléculas do solvente da região de interação entre os ligantes, ou seja, quando começa haver sobreposição das capas orgânicas das NPs
- III. Compressão elástica do ligante- resultante da aproximação dos ligantes e sua modificação estrutural. É restrita ao tipo e densidade de ligantes na superfície das NPs.

A contribuição total destas forças garante um sutil balanço energético entre interações repulsivas e atrativas para a formação de estruturas ordenadas. Como o processo é espontâneo, há um decréscimo na energia livre de Gibbs do sistema ($\Delta G_{SA} < 0$) que pode ser representado em função da variação da entalpia (ΔH_{SA}), entropia (ΔS_{SA}) e a temperatura (T), de modo que:

$$\Delta G_{SA} = \Delta H_{SA} - T\Delta S_{SA} \quad (3.7)$$

Neste contexto, o processo de SA é espontâneo se ΔG_{SA} for negativo. No decorrer do processo, ΔH_{SA} é amplamente determinado pela energia

potencial/interações intermoleculares entre as entidades durante a montagem. Já a variação da entropia, ΔS_{SA} , está associada com a formação de um arranjo ordenado. De modo geral, embora o SA possa ocorrer por uma questão entrópica (*i.e.*, $\Delta H_{SA} \cong 0$, $\Delta S_{SA} > 0$), a espontaneidade do processo de SA é comumente garantida por valores negativos de variação de entalpia, que é correlacionada às interações interparticulares (*e.g.*, van der Waals, eletrostáticas, magnéticas, estéricas, *etc.*)

3.4. Sinterização e o Desafio do Uso de Nanopartículas

O processo de sinterização tem como força motriz a minimização da energia total da interface das partículas em pó, alcançada através da densificação (substituição das interfaces sólido/vapor por interfaces sólido/sólido) e/ou do aumento do tamanho dos grãos (redução da área superficial total). Pelas muitas variáveis relativas aos fenômenos de transferência de massa, o processo de sinterização possui grande complexidade. Tais fenômenos estão relacionados aos processos de transferência de massa densificantes ou não densificantes dos materiais (Figura 3.10).

Assim como em todos os processos irreversíveis, a sinterização é acompanhada por uma diminuição na energia livre do sistema, um procedimento que ocorre apenas por meio do transporte de massa por meio da difusão de átomos/íons. Independentemente da temperatura, sólidos cristalinos apresentam múltiplas imperfeições em suas estruturas, e a existência desses defeitos possibilita o transporte de massa. No contexto da análise do processo de sinterização, os diversos mecanismos de transporte de massa podem ser categorizados em três grupos distintos: difusão através da rede cristalina (ou "*bulk*"), difusão através dos contornos de grão e difusão superficial. A difusão através do "*bulk*" se manifesta por meio do deslocamento de defeitos pontuais dentro da estrutura cristalina, dependendo do tipo de defeito presente, que pode ser uma vacância ou um interstício. A difusão nos contornos de grão ocorre por meio do transporte de massa entre os diferentes domínios cristalinos do material. Devido à natureza constituída por defeitos dos

contornos de grão, é razoável esperar que a difusividade seja, frequentemente, maior em comparação à difusão através do "bulk". A difusão superficial ocorre devido aos defeitos superficiais, como terraços, bordas e átomos adsorvidos, entre outros. Nesse tipo de difusão, a migração de vacâncias e átomos na superfície desempenha o papel fundamental na transferência de massa, com um transporte geralmente restrito a uma fina camada na superfície das partículas, com espessura de 0,5 a 2 nanômetros. Devido ao fato de que os átomos na superfície das partículas apresentam uma menor coordenação em comparação com os átomos do "bulk", é comum antecipar que a energia de ativação para a difusão superficial seja inferior às energias de ativação associadas à difusão através do "bulk" e nos contornos de grão."

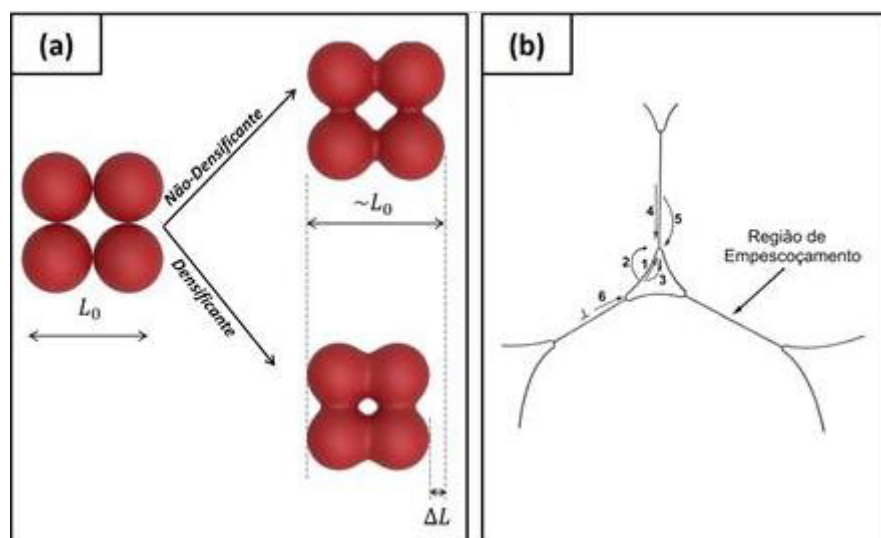


Figura 3.9- (a) Processos densificantes e não densificantes. (b) Possíveis processos de transferência de massa: 1- difusão superficial; 2- difusão pela rede cristalina; evaporação; 4- difusão pelo contorno de grão; 5- difusão pela rede cristalina; 6- fluxo viscoso. Mecanismos 1,2 e 3 são não densificantes e 4,5 e 6 densificantes.

O fenômeno de sinterização pode ser associado à alteração na energia livre do sistema (δG_s). Ao considerar um sistema de partículas que estão se unindo na sinterização, conforme ilustrado na Figura 3.10, podemos observar o seguinte:

$$\delta G_{S_{ys}} = \delta \int \gamma_{sv} dA_{sv} + \delta \int \gamma_{ss} dA_{ss} \quad (3.8)$$

onde γ_{sv} é energia das interface sólido-vapor, e γ_{ss} a energia da interface sólido-sólido, e A_{sv} e A_{ss} suas respectivas áreas específicas. Analisando sob a perspectiva termodinâmica, há uma competição entre as interfaces. Enquanto o produto $\gamma_{sv}A_{sv}$ for sempre maior que $\gamma_{ss}A_{ss}$, o processo de sinterização é termodinamicamente favorável. Porém, quando esses valores se igualam, o sistema entra em equilíbrio, com um ângulo θ de equilíbrio que pode ser expresso como:

$$\frac{\gamma_{ss}}{\gamma_{sv}} = \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (3.9)$$

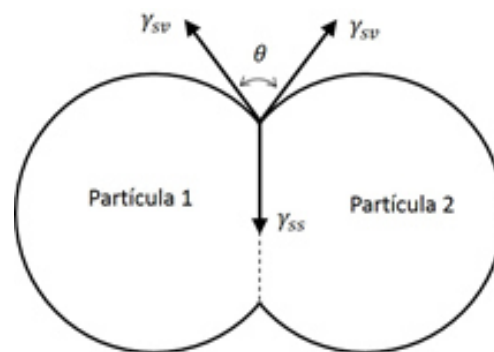


Figura 3.10- Esquema 2D de duas partículas em coalescência.

Em consequência as equações (3.8) e (3.9), quanto maior a energia superficial da partícula, maior a energia motriz para o processo de sinterização; este é um dos motivos de se usar NPs no processo de sinterização.

O maior desafio para a sinterização de pós nanométricos é a capacidade de reter tamanhos de grãos em nanoescala e, ao mesmo tempo, atingir a densificação total na produção de nanocerâmicas. O crescimento inicial do grão é o resultado do crescimento das partículas através do transporte de massa entre estas, fazendo com que o material perca as características nanocristalinas. Portanto, se pelo menos parte dos objetivos da sinterização é a retenção de tamanhos de grãos em nanoescala, o crescimento inicial dos grãos deve ser controlado e minimizado. Para tal, inúmeras técnicas de foram desenvolvidas aos longos dos anos, de modo a prover rápido

aquecimento e em menor temperatura e patamar temporal possível. Por outro lado, em geral, estes processos necessitam de equipamentos mais custos e nem sempre é possível controlar todos os parâmetros de processamento.

Outra dificuldade em sistemas de partículas nanométricos é a frequente aglomeração, cujo processo é um caminho alternativo para a diminuição da energia interfacial, também pela troca das interfaces sólido-vapor pelas sólido-sólido, mas agora por interações mais fracas (porém importantes no processo de sinterização). Quando em sinterização, tais regiões de aglomeração agem como um domínio de densificação, promovendo heterogeneidades microestruturas, notoriamente pelo aparecimento de poros inter aglomerados (Figura 3.11) [38, 39].

Um dos caminhos para o controle desse processo de aglomeração é pelo controle de interação entre as nanopartículas. Um dos passos em direção ao uso de nanopartículas é pelo processo de SA de nanopartículas inorgânicas em superestruturas ordenadas (Figura 3.8). O processo de SA fornece um método simples e rápido para a construção de estruturas ordenadas com vários graus de complexidade pelo uso de NPs. Por outro lado, aqui inicia-se um outro problema: como retirar os ligantes das superfícies das NPs de forma homogenia e controlada, de modo que as NPs não voltem a formar núcleos organizacionais heterogêneos.

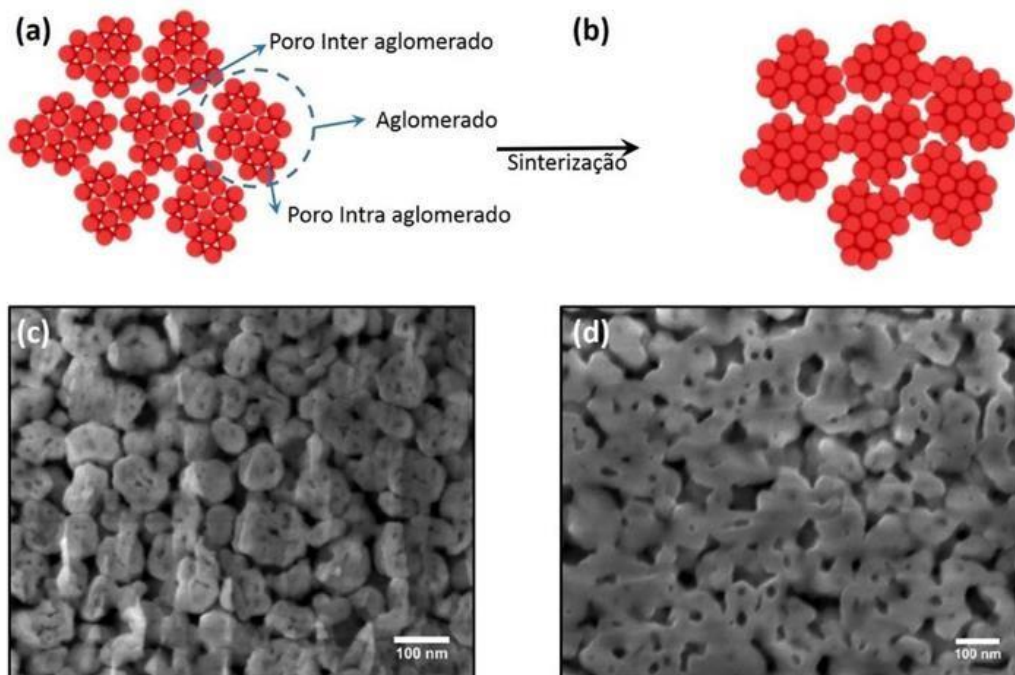


Figura 3.11- Esquema da sinterização de nanopartículas com aglomerados, e suas respectivas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

4. MATERIAIS E METODOS

4.1. Materiais

As suspensões coloidais contendo nanopartículas utilizadas no presente trabalho foram fornecidas pela empresa *nChemi*, sendo elas constituídas por ZrO_2 e TiO_2 , dispersos em tolueno. As nanopartículas são recobertas (*i.e.*, funcionalizadas) por grupos oleatos ligados covalentemente, vindos diretamente do processo de síntese.

4.2. Produção dos filmes e sinterização

A técnica utilizada para produção dos filmes finos foi o *dip-coating*, onde primeiramente foi realizada a limpeza do substrato. Após a retirada da película protetora das placas realizou-se a limpeza por ciclos de lavagem por água deionizada, etanol e acetona e banho ultrassônico.

Os filmes foram obtidos através da técnica de *dip-coating*, onde o substrato metálico foi imerso na solução contendo as suspensões de nanopartículas seguindo o protocolo de 10 segundos de imersão, mantendo o substrato no líquido por 10 segundos, e sua retirada também em 10 segundos. Posteriormente, os substratos foram secados em dessecador para a evaporação do solvente. Em seguida foram expostos de maneira controlada a radiação ultravioleta através de uma câmara escura contendo uma fonte emissora de UV-A por 5 minutos (UV HQA de 400w, Halotech).

4.3. Técnicas de caracterização

4.3.1. Caracterização Estrutural por Raios-X

As amostras de ZrO_2 e TiO_2 foram caracterizadas estruturalmente em um Difrátometro de Raio X de marca Bruker, modelo D8 Advance ECO. O equipamento é constituído de um ânodo de cobre com linha de emissão característica de $1,54 \text{ \AA} / 8,047 \text{ keV}$ ($Cu-K\alpha_1$) e opera na potência de 1,0 kW (40 kV x 25 mA). Foi empregado uma taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$ no intervalo

(2θ) de 10° a 80° . Os difratogramas resultantes das amostras foram comparados com os padrões de difração segundo as fichas cristalográficas ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

4.3.2. Caracterização Estrutural por Microscopia Eletrônica

Para verificar a microestrutura formada foram produzidas amostras para análise pelo microscópio eletrônico de varredura e de transmissão. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no equipamento. (FEG-MEV) Zeiss, modelo Supra 35; já as análises de microscopia eletrônica de transmissão, foi utilizado um equipamento FEI Tecnai G² F20, operando a 200kV.

4.3.3. Caracterização Das propriedades mecânicas por Nanoindentação

Para determinar as propriedades mecânicas dos filmes produzidos, utilizou-se um nanoindentador modelo MCT³ da marca Anton Parr. Com carregamento máximo de indentação de 30.000 mN (resolução de carga de 6 μ N) e profundidade máxima de 1000 μ m (resolução de 0,03 nm), com um indentador de diamante Vickers.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização das Nanopartículas

As Figura 5.1 e Figura 5.2 mostram as difratogramas de raios X das amostras de ZrO₂ e TiO₂, respectivamente, cujos padrões indicam ótima cristalinidade dos materiais. O difratograma do ZrO₂ é observado picos característicos nos ângulos 2θ em aproximadamente: 29,8° (101), 37,1° (110), 51,2° (112) e 62,3° (211), que são característicos à estrutura cristalina tetragonal do ZrO₂. (ICSD 1533766). Já o difratograma do TiO₂ foi observado picos característicos nos ângulos 2θ em aproximadamente 25,6° (101), 38,8° (004), 49,7° (200), 55,3° (105) e 64,6° (204), que são característicos à estrutura cristalina anatase do TiO₂ (ICSD 9161).

O tamanho médio do cristalito (*D*) foi calculado a partir da análise dos difratogramas usando a equação de Scherrer, mostrada na Equação (5.1), onde *k* é o comprimento de onda da fonte de raios X (1,5406 Å), *b* é a largura completa a meia altura (FWHM) da intensidade da linha de difração, *h* é o ângulo de Bragg para o pico medido e *K* é uma constante igual a 0,89. Os tamanhos cristalinos médios foram calculados para o ZrO₂ e para o TiO₂ foram, 4,9 nm e 5,6 nm, respectivamente.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

O tamanho, forma e cristalinidade das NPs foram também analisadas por MET. As

A Figura 5.3 (a) e (b) mostram micrografias de algumas regiões da amostra de ZrO₂, onde é possível observar uma boa dispersividade de tamanhos das partículas, com formato esferóides/poliedros, com tamanhos abaixo de 7nm. O tamanho médio determinado das partículas foi de 4,05 nm, segundo o gráfico de tamanhos das NPs (Figura 5.1 (d)). A Figura 5.1 (a) mostra uma NPs de ZrO₂ isolada, com sua Transformada Rápida de Fourier (FFT) indicando a presença dos planos cristalinos (101) e (110) da fase tetragonal.

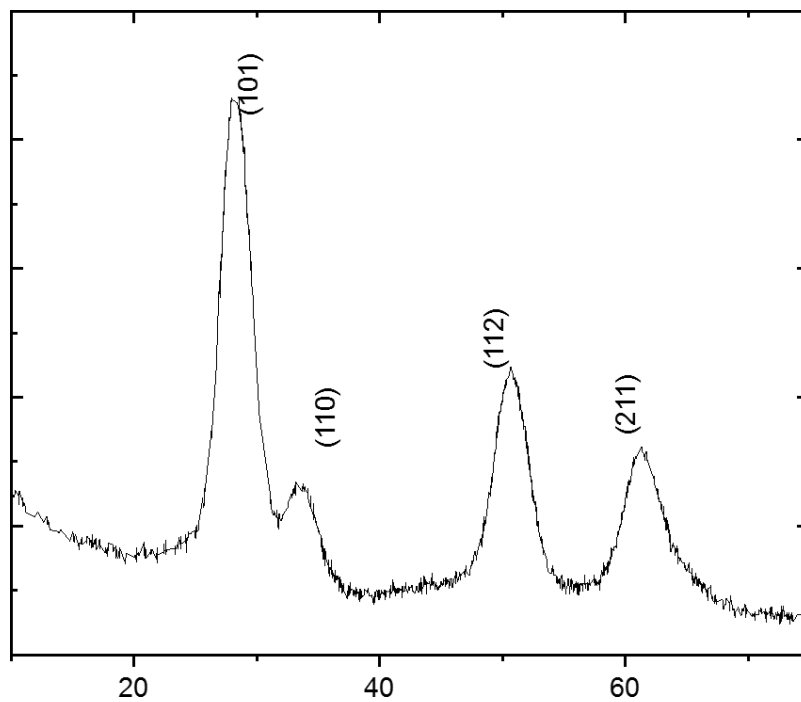


Figura 5.1- Difratoograma de raios X das nanopartículas de ZrO₂.

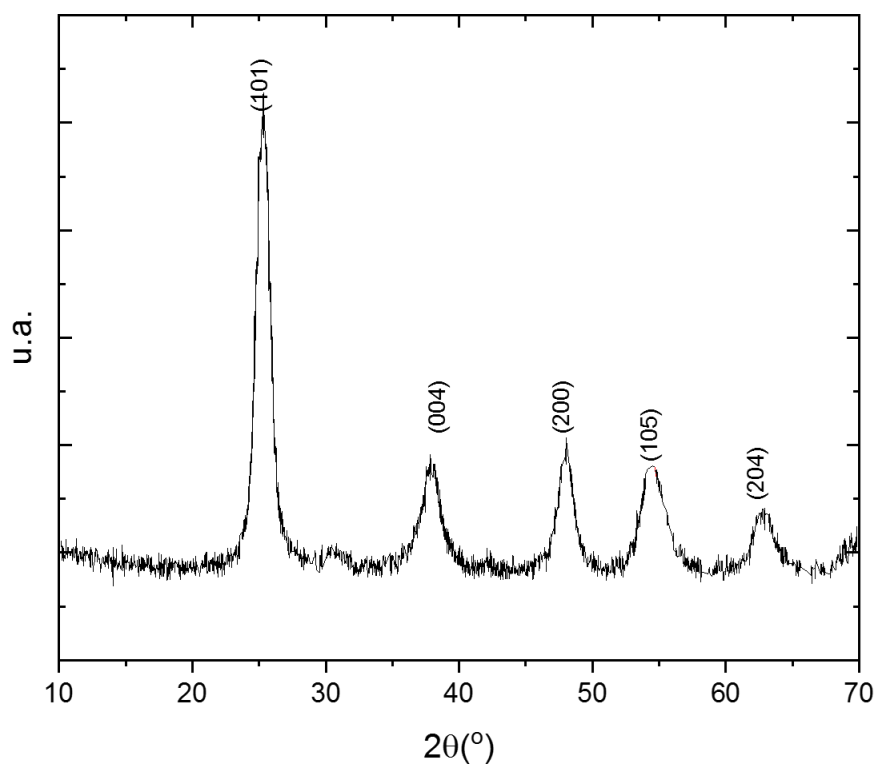


Figura 5.2- Difratoograma de raios X das nanopartículas de TiO₂.

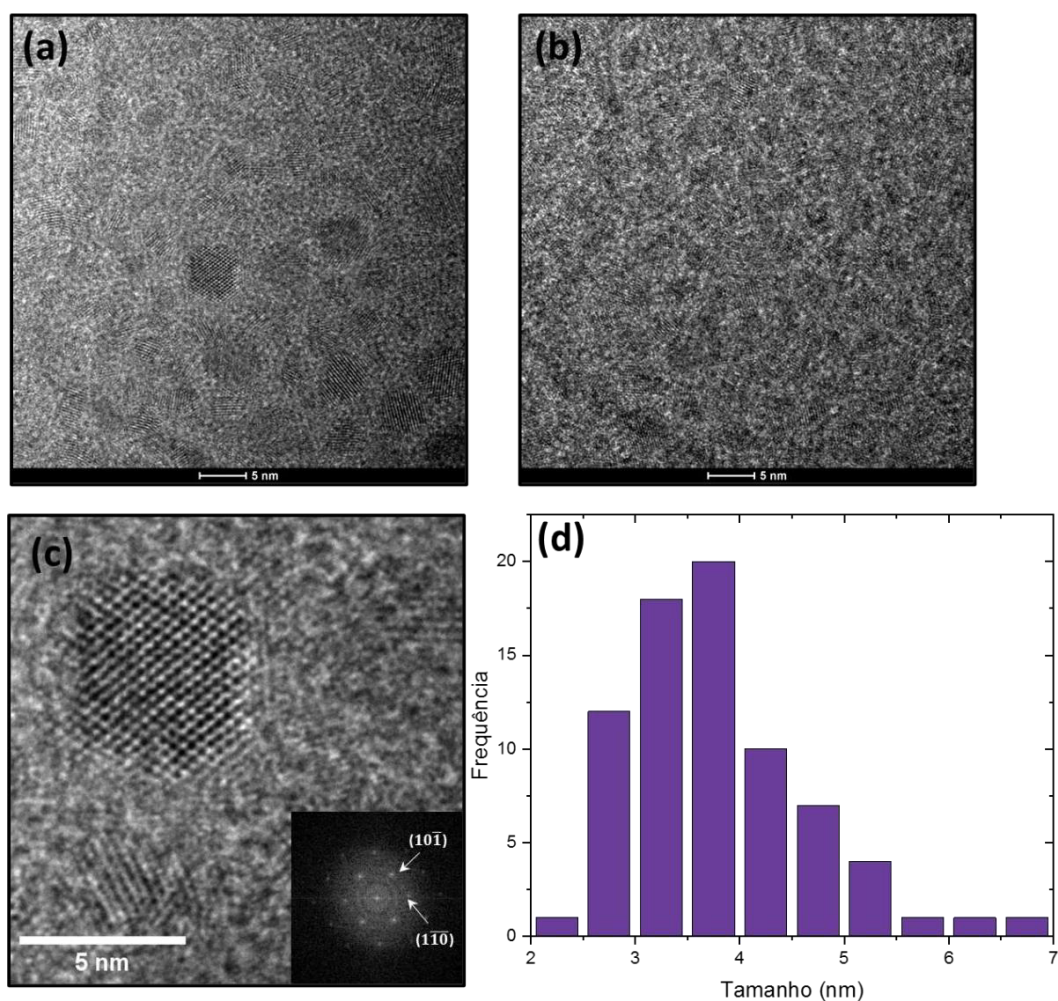


Figura 5.3- (a)-(c) imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de ZrO_2 , com destaque o FFT (inserido) da nanopartícula em (c). (d) gráfico da frequência de tamanhos das nanopartículas.

Da mesma forma, as Figura 5.2 (a) e (b) mostram as micrografias de características da amostra de TiO_2 , onde é possível observar NPs com tamanho abaixo dos 9 nm, com predominância de formatos esféroides. O tamanho médio determinado das partículas foi de 5,12 nm, segundo o gráfico de tamanhos das NPs (Figura 5.2(d)). A Figura 5.2 (a) mostra uma NPs de TiO_2 isolada, com sua FFT indicando a presença dos planos cristalinos (111) e (111) da fase tetragonal.

Nesta amostra, algumas partículas apresentam formato mais alongado (o que caracteriza a parte de maiores tamanhos no gráfico da Figura 5.2). Uma possível hipótese para o fenômeno é a natural coalescência das partículas

durante a síntese ou mesmo durante o armazenamento [70, 71]. Estes processos ainda são reforçados pelos tamanhos das partículas maiores, geralmente o dobro da média (*i.e.*, o tamanho é a soma de duas NPs)

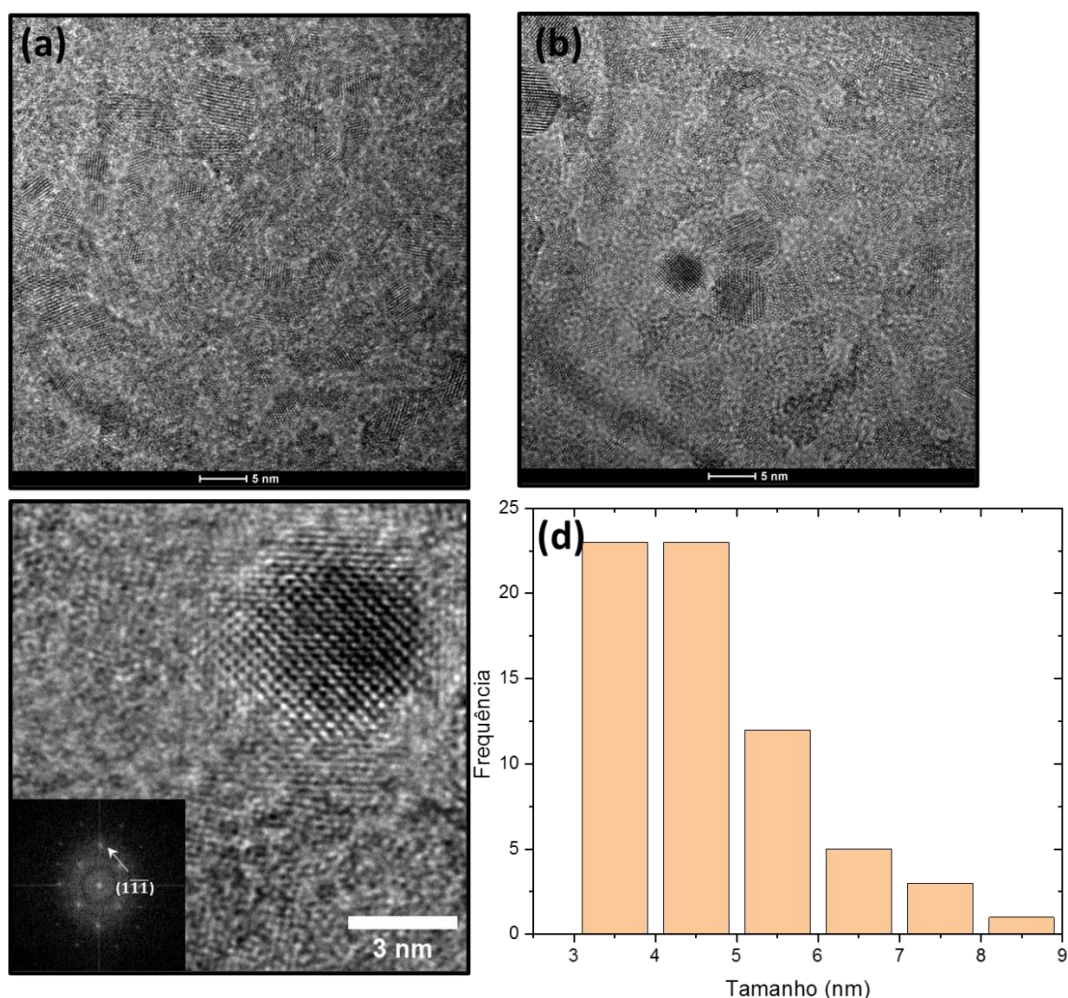


Figura 5.4- (a)-(c) imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de TiO_2 , com destaque o FFT (inserido) da nanopartícula em (c). (d) gráfico da frequência de tamanhos das nanopartículas.

Além da cristalinidade e tamanho médio de partículas e sua dispersão, os ligantes na superfície são fundamentais, pois estes irão garantir o ordenamento das partículas durante a deposição, além de evitar aglomerações indesejadas. Como a síntese destes materiais foram realizadas sob ação do surfactante ácido oleico, realizou-se a análise termogravimétrica dos coloides para determinar a quantidade e densidade de grupos oleatos na superfície das

NPs, além de determinar a concentração de partículas em cada sistema. As Figura 5.5 (a) e (b) mostram as análises termogravimétricas para os coloides de ZrO_2 e TiO_2 , respectivamente. De acordo com a Figura 5.5, o coloide de ZrO_2 apresenta 58,04% de sua massa em solvente (tolueno, com evaporação em torno de 110 °C) e 41,09% de sua massa correspondendo a estrutura híbrida (NP + ligante). A alta concentração destas estruturas é uma importante característica, pois a menor quantidade de solvente para ser evaporado durante o processo de *dip-coating* diminuirá possível defeitos de processamento, notoriamente porosidade. A análise termogravimétrica do TiO_2 mostrou uma concentração um pouco menor de estruturas híbridas, com 87,90% de tolueno e 12,1% de estruturas híbridas (Figura 5.5(b)).

Após a evaporação do solvente, os grupos oleatos das superfícies das NP começaram a se termo degradar (~ 350 °C), restando apenas os respectivos óxidos. De acordo com a quantidade de grupos oleatos encontrados, foi possível determinar a densidade destes ligantes nas superfícies das NPs de ZrO_2 e TiO_2 de 0,7 moléculas/nm² e 0,8 moléculas/nm², respectivamente. Os dados análise termogravimétrica estão reunidos na Tabela 5.1.

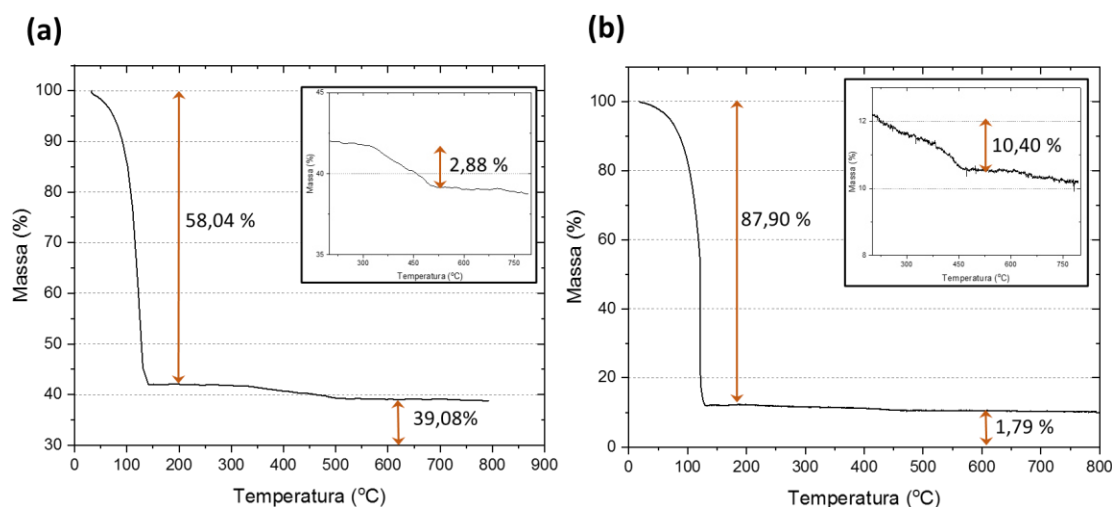


Figura 5.5- Análise termogravimétrica das amostras de (a) ZrO_2 e (b) TiO_2 .

Tabela 5.1- Resumo dos valores de porcentagem dos componentes dos coloides de ZrO_2 e TiO_2 , e densidade de grupos oleatos nas suas superfícies, de acordo com a análise termogravimétrica

NPs	Porcentagem em Massa no Coloide			Densidade de grupos oleatos na superfícies das NPs/nm ²
	Tolueno (solvente)	Grupos Oleatos	Nanopartículas	
ZrO_2	58,04	2,88	39,08	0,7
TiO_2	87,90	10,4	1,79	0,8

5.2. Deposição das Nanopartículas para a Produção dos Filmes finos e Estudo da Consolidação de Filmes Finos Nanocristalinos por Irradiação de Luz Ultravioleta

Para o estudo da deposição dos materiais em forma de filme finos, foi utilizado lâminas de aço inoxidável SAE 304 como substrato. Este aço inoxidável austenítico é um dos mais utilizados, tendo em sua composição cromo (entre 18% e 20%) e níquel (entre 8% e 10,5%) como principais constituintes não ferrosos. Sua ampla utilização se deve a sua resistência à corrosão e facilidade de conformação. Por outro lado, apresenta menor dureza em comparação a outras ligas.

Substratos de aço inoxidável SAE 304, com dimensões aproximadas de 100 mm x 20 mm x 2 mm, sendo um dos lados liso e outro com ranhuras longitudinais, foram limpos por ciclos de lavagem por água deionizada, acetonas e ultrasonificação. Os coloides dos materiais foram depositados no substrato por simples imersão (*dip-coating*).

Foram preparadas amostras com deposições em “escada” e multicamadas simples (Figura 5.6). Para cada camada, o substrato foi imerso no respectivo coloide por 10s e retirado em uma velocidade aproximada de 5 mm/s (veja o regime de forças envolvidas na Figura 3.6(a)) e levado para

secagem natural em dessecador por 10 min. Em seguida, cada amostra foi levada para tratamento sob irradiação por luz ultravioleta.

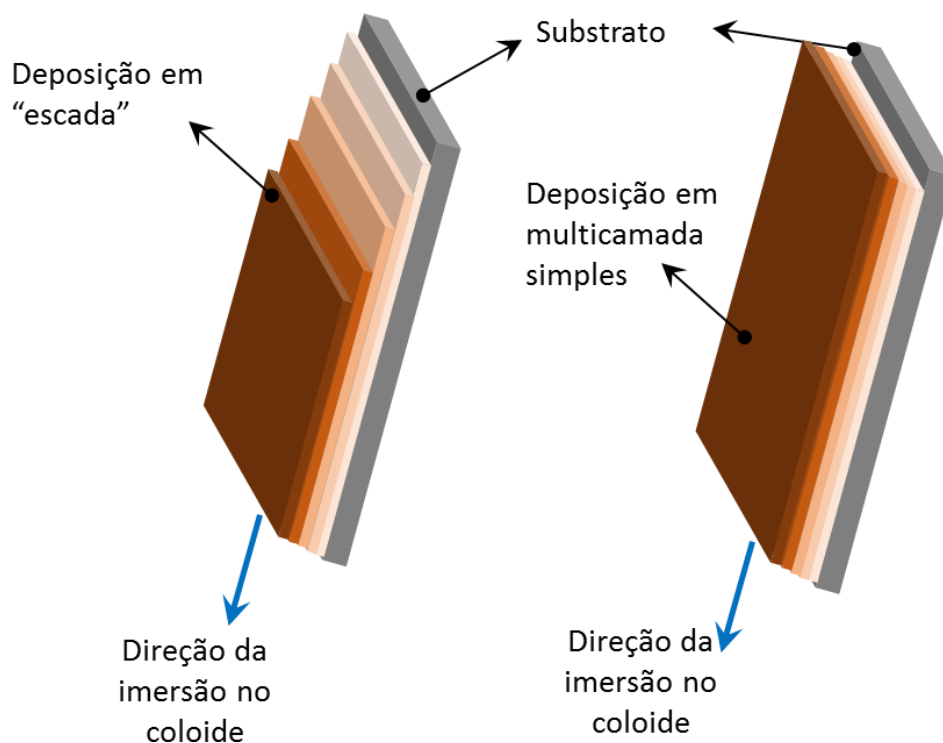


Figura 5.6- Esquema da produção dos filmes por imersão (*dip-coating*), de

Para o tratamento dos filmes preparados por *dip-coating*, foi construído um sistema para irradiação com luz ultravioleta. O sistema consiste de uma caixa com parede pintadas de preto (de modo a evitar reflexões), uma fonte de luz ultravioleta (UV HQA de 400w), um suporte para posicionamento do substrato, e controles adicionais de segurança. Para cada deposição, o substrato com o filme foi deixado 5 minutos sob ação da luz ultravioleta. Ressalta-se que, mesmo sendo usada por pouco tempo, o sistema é utilizado em uma capela com exaustão, já que há a possibilidade de formação de gás ozônio.

Como este trabalho almeja o estudo da consolidação dos filmes finos apenas pela influência da radiação ultravioleta, sem a assistência de temperatura adicional, avaliou-se primeiramente o possível aquecimento dos substratos pela irradiação UV. Para tal, foram colocados substratos sobre

termopares de forma a acompanhar a temperatura do sistema *in situ*. No experimento, o termopar não ficou sob a ação direta da luz UV, sendo usado uma proteção, com apenas a ponta livre para medida (que estava sob o substrato). Foi observado que não houve mudanças significativas de temperaturas, com variações menores que 3 °C em 5 minutos de exposição, cujo pequeno aumento de temperatura associado possivelmente ao aquecimento do próprio sistema de iluminação e reator acoplado.

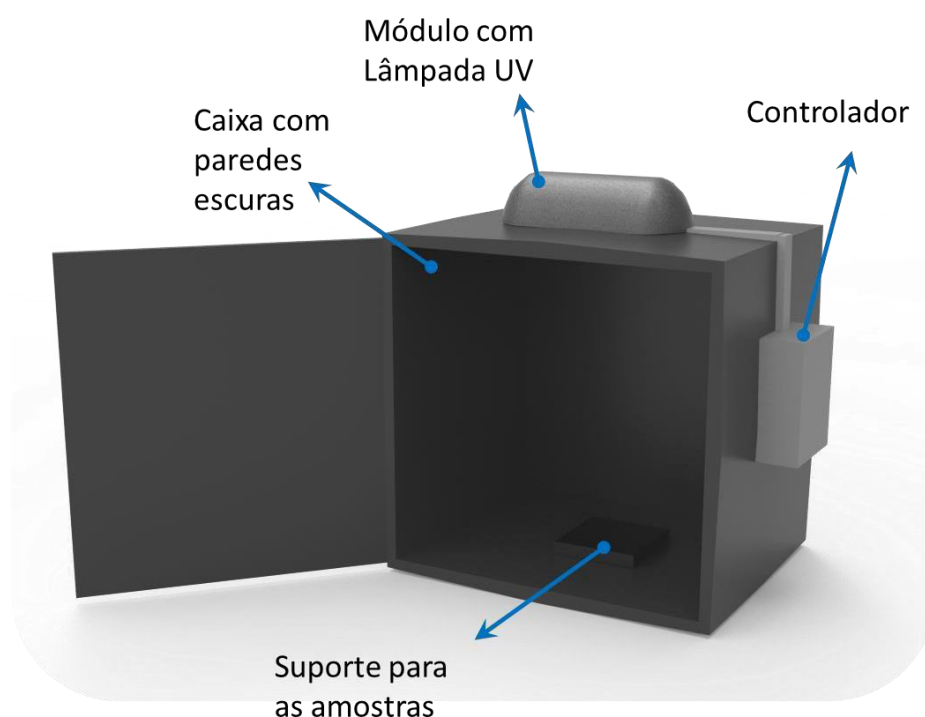


Figura 5.7- Esquema do sistema de tratamento das amostras por irradiação por luz ultravioleta. Para conhecimento, a caixa é de formato retangular regular, de lado ~ 70 cm.

Após a verificação do sistema, os substratos preparados foram submetidos a irradiação UV. Os filmes resultantes desta deposição foram levados para caracterização por difração de raios X, de modo não só verificar a deposição do filme, mas também analisar possíveis amorfizações do material depositado.

Nas análises por difração de raios X, não foram encontrados sinais característicos dos materiais para os dois sistemas estudados. Possivelmente,

esta não observância foi devido à baixa espessura das amostras e do limite de detecção do equipamento de raios X (convencionalmente até 1%). Porém, quando comandas adicionais foram depositadas e submetidas a irradiação UV, picos característicos dos materiais cristalinos foram observados. As Figura 5.8 (a) e (b) mostram os difratogramas de raios X para filmes de ZrO_2 e TiO_2 , respectivamente, para amostras com deposições de 10 camadas. É observado em ambas os difratogramas o aparecimento de pequenos picos dos materiais ((101) e (112) para o ZrO_2 e (101) para o TiO_2). Tal observação é um forte indicativo que um número menor de camadas provém filmes muito finos, de modo a não serem detectados eficazmente pela técnica em questão. Em todo caso, os difratogramas ainda inferem que a irradiação por luz UV não promove, pelo menos de modo considerável, a amorfização dos sistemas.

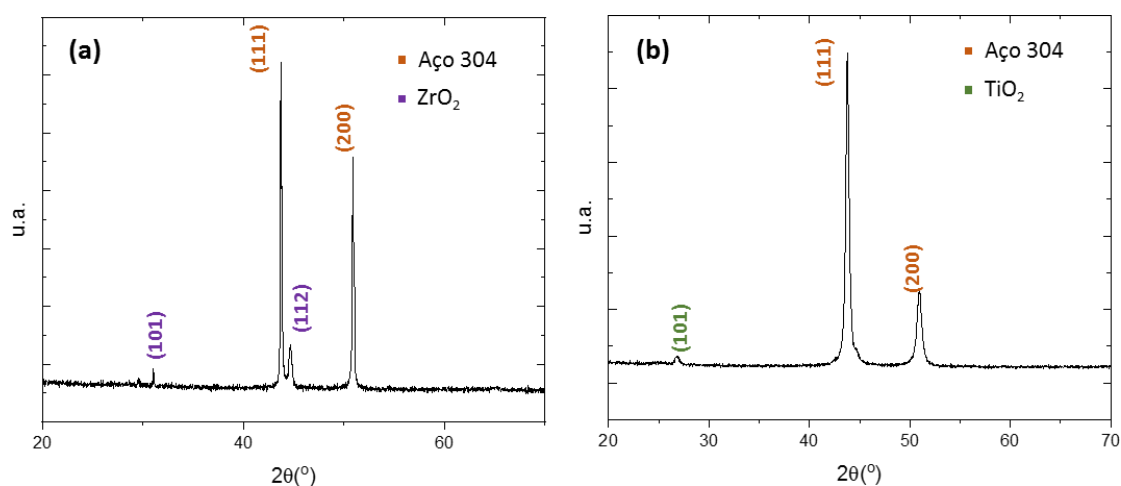


Figura 5.8- Difratograma de raios X dos filmes finos tratados com luz ultravioleta das amostras de (a) ZrO_2 e (b) TiO_2 .

Por conseguinte, as amostras preparadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. Primeiramente foi analisada o substrato sem deposições de filme, como mostrado na Figura 5.9. A Figura 5.9 (a) mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura do lado liso e Figura 5.9 (b) o lado com ranhuras longitudinais. A amostra de aço SAE 304 consiste de grãos de tamanho 6-13 μm , com porosidade superficial em decorrência da revelação da região dos contornos de grão. Já a o lado com

ranhuras, os grãos não se apresentam aparente, com cavidades lineares, cujas paredes possuem uma separação média de 5 a 15 μm .

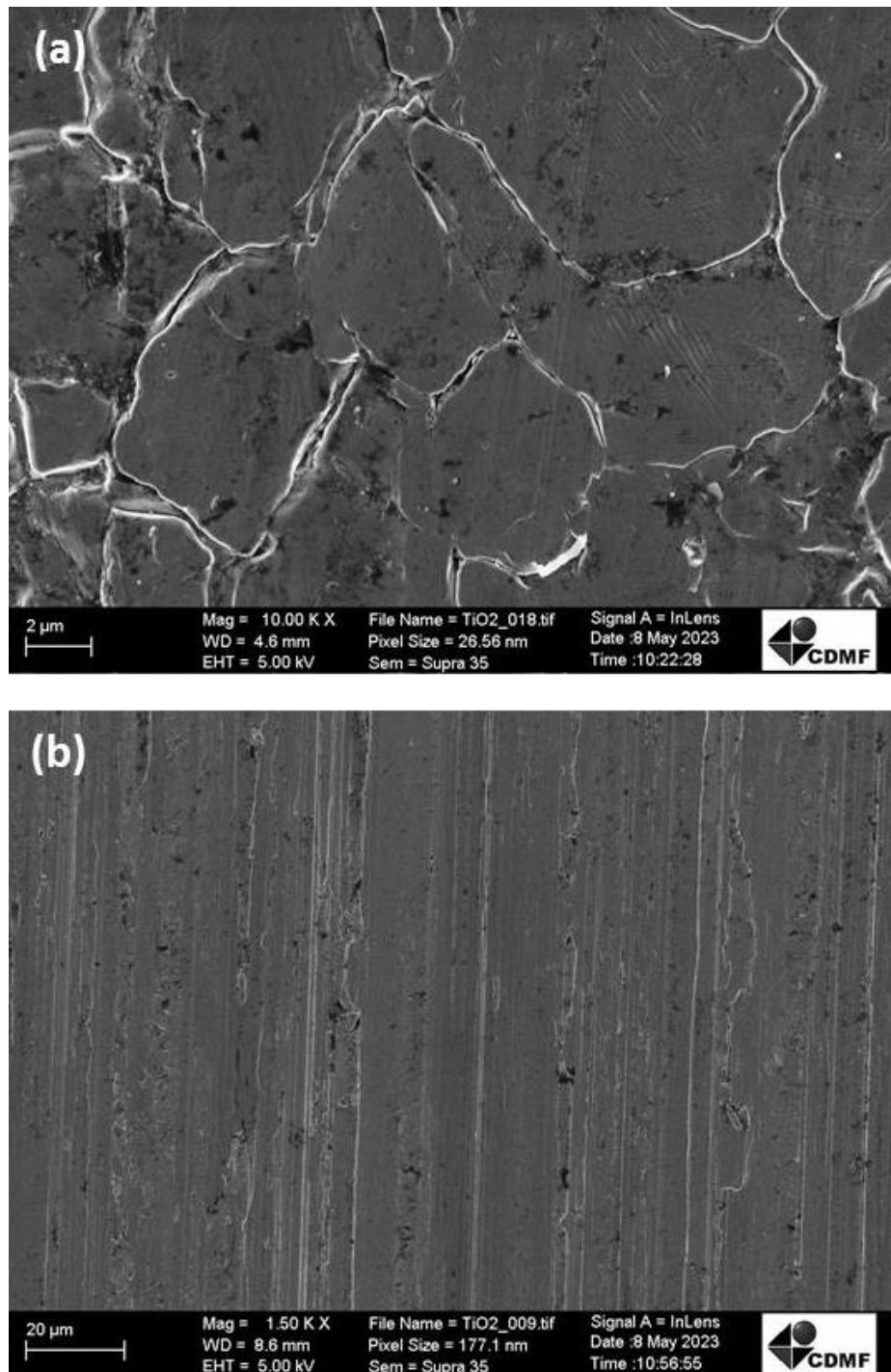


Figura 5.9- Imagem de microscopia eletrônica de varredura do substrato de aço inoxidável 304 utilizado neste trabalho. (a) lado “liso”; (b) lado com ranhuras “longitudinais”.

Em sequência, as Figura 5.10 a Figura 5.13 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de ZrO_2 (preparadas em forma de “escada”), sendo as Figuras 5.10 e Figura 5.11 das deposições no lado liso do substrato e Figura 5.12 Figura 5.13 do lado com ranhuras. Como visto na Figura 5.10, ainda é possível observar os grãos do aço inoxidável (substrato), indicando que o filme é de baixa espessura. Por outro lado, é observável que houve a incorporação de material entre as porosidades superficiais do substrato (Figura 5.10 (b)). Tal característica é de grande importância, pois filmes finos de óxidos metálicos podem atuar como recobrimentos para proteção contra corrosão, cujo processo ocorre primordialmente nas regiões intergranulares dos materiais, pois estas são regiões de maior energia [72, 73]. Quando estas amostras são observadas em maiores ampliações (Figura 5.11), é observado pequenas granulações no contraste (abaixo de 20 nm), indicando a presença de estruturas nanocristalinas no filme fino.

Já para as amostras de filmes finos de ZrO_2 depositados no lado com ranhuras, fenômenos adicionais são observados. Como líquidos possuem distinta molhabilidade quando há diferentes disposições microestruturais do substrato (mesmo sendo o mesmo material) [74], a própria deposição por *dip-coating* possivelmente foi modificada. A primeira característica é o aparecimento de linhas de concentração/menor espessura no método de deposição por “escada” (veja as linhas de maior contraste nas imagens da Figura 5.12). Como a drenagem no processo de retirada do substrato do coloide pode ter sido modificada pela presença da ranhuras (*i.e.*, mudança da molhabilidade), a formação dos filmes podem ter entrado em regime de capilar (vide Figura 3.6), onde a maior interação do coloide com o substrato promove uma frente de maior concentração (Figura 3.6 (b)).

Outra característica das amostras é a possibilidade de observação das ranhuras preenchidas com o material depositado, sendo as bordas das ranhuras ainda observáveis. Da mesma forma que a frente lisa, a deposição de óxidos metálicos provém propriedades importantes aos materiais. De fato, a presença das ranhuras proporciona regiões de maior propensão para o

deposito dos materiais (Figura 5.12).

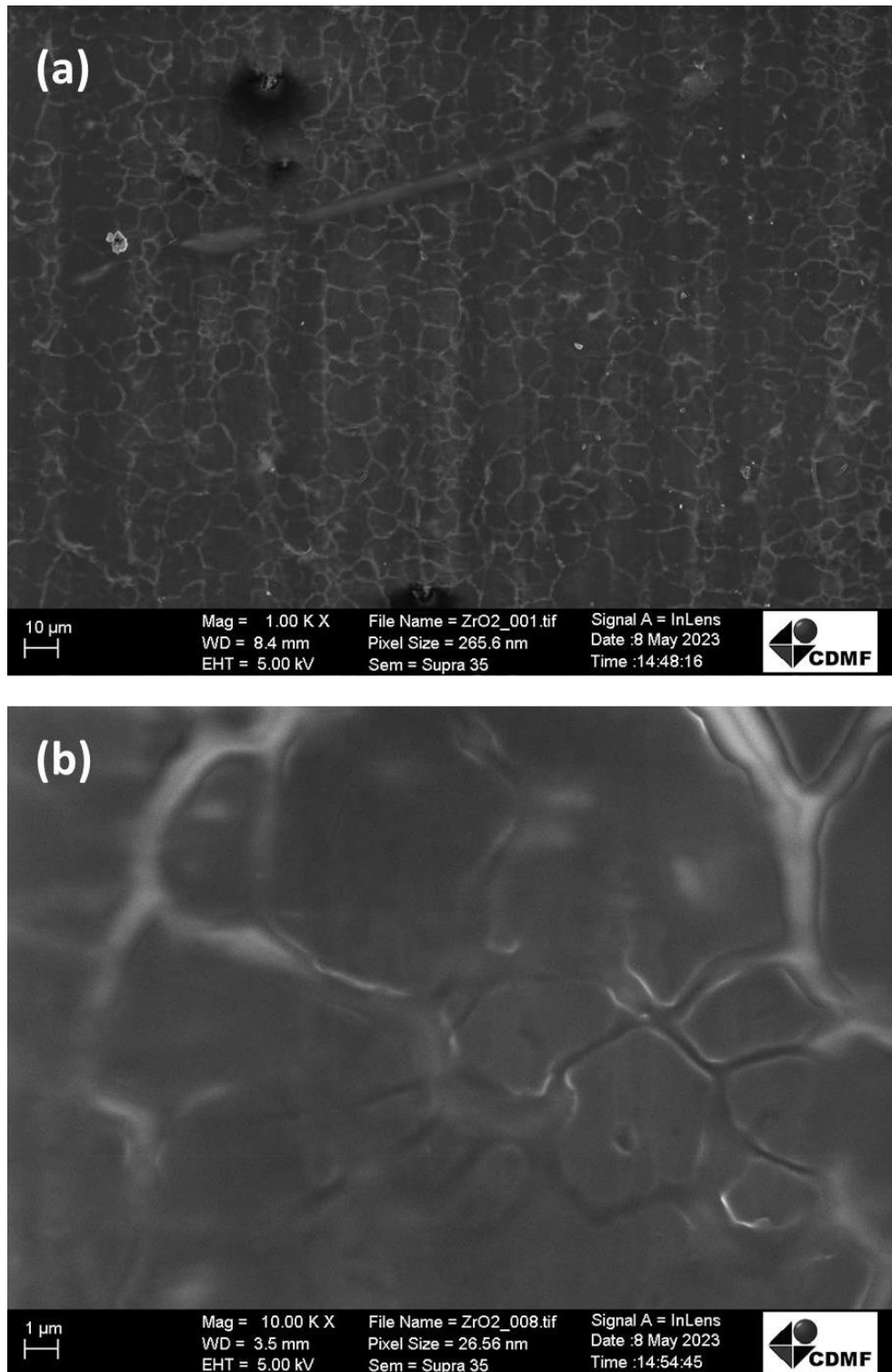


Figura 5.10- (a)-(b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de ZrO_2 preparados (lado liso).

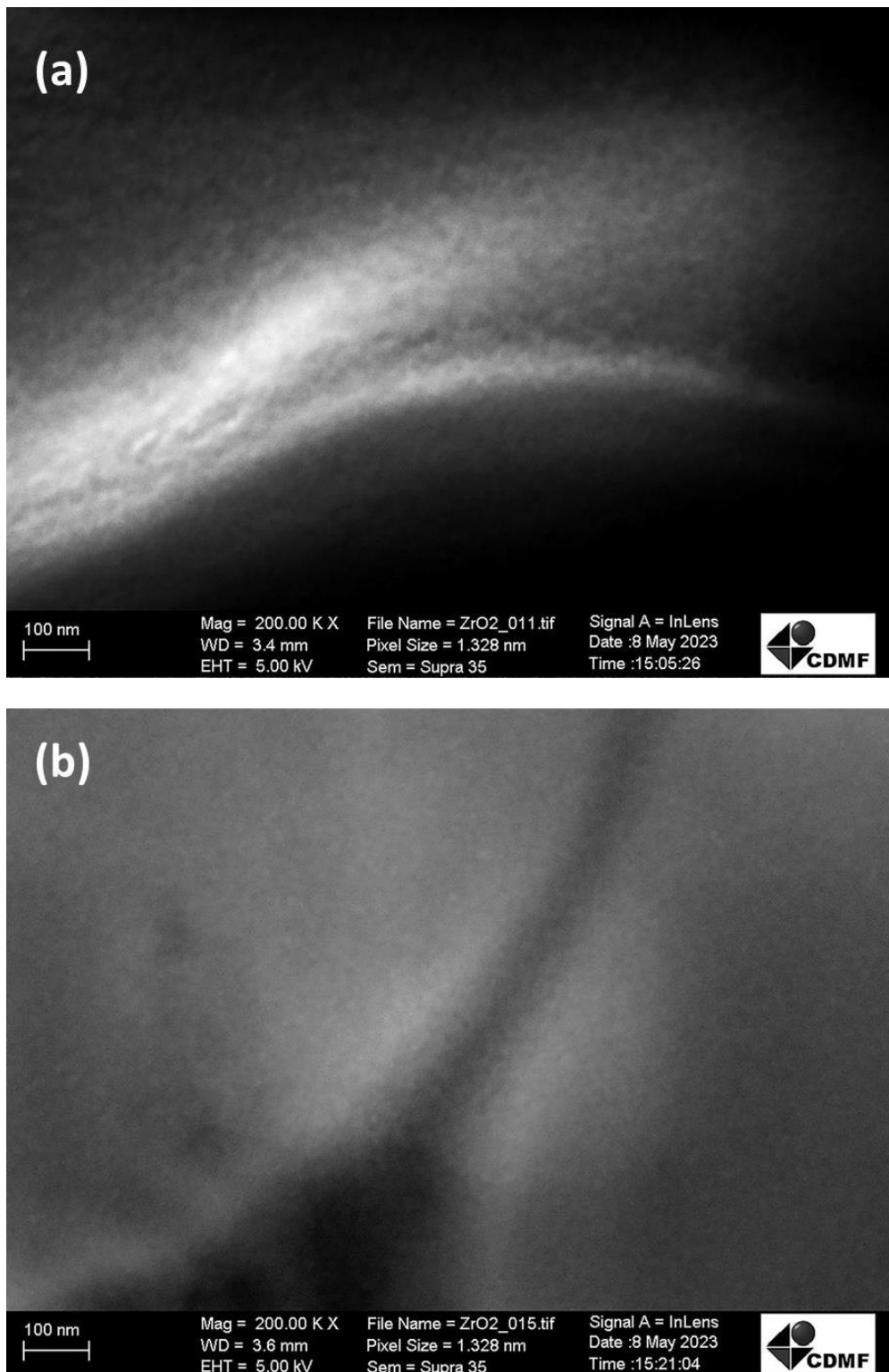


Figura 5.11- (a)-(b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de ZrO_2 preparados (lado liso, maior magnificação).

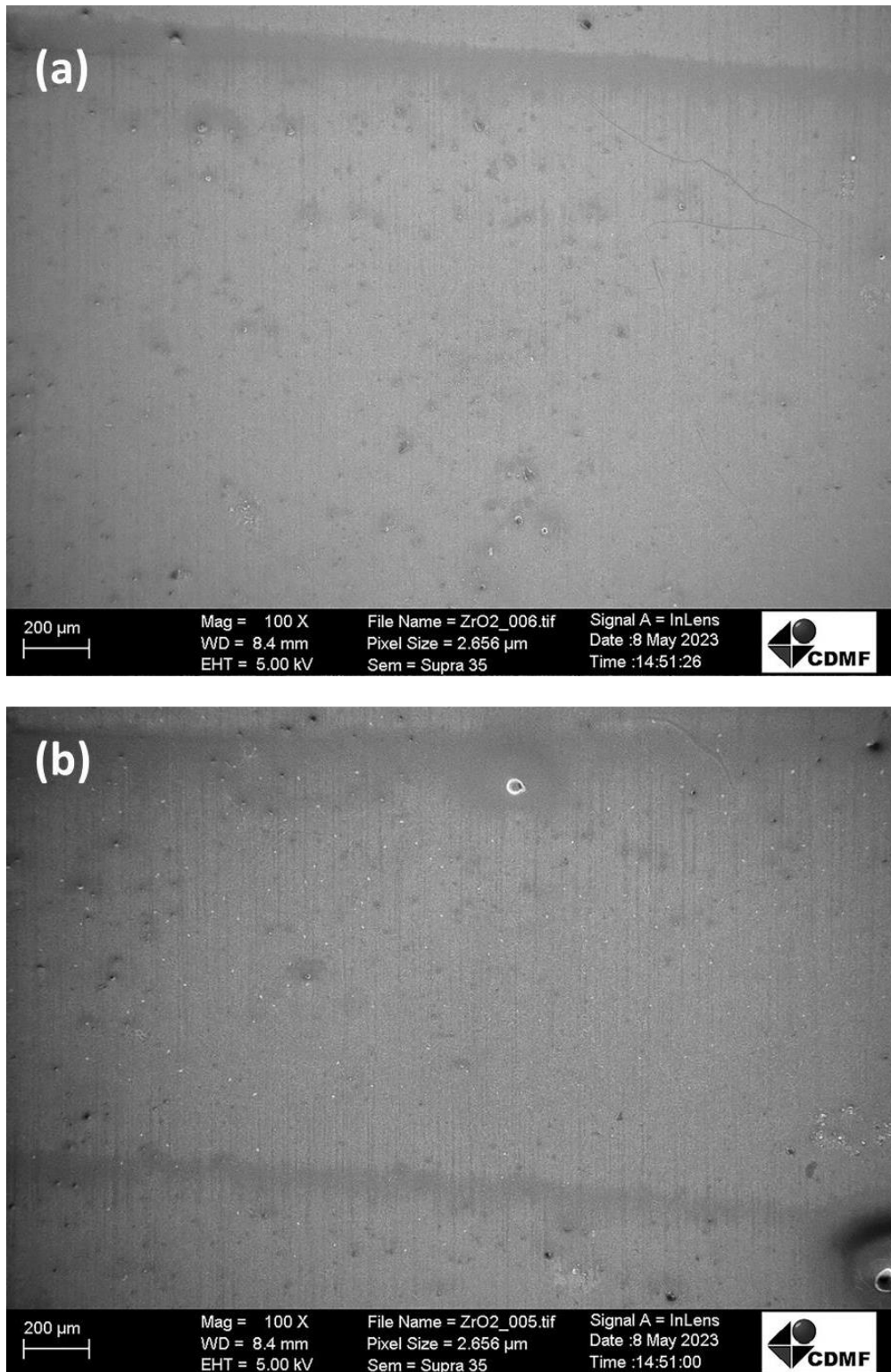


Figura 5.12- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de ZrO_2 preparados (lado com ranhuras).

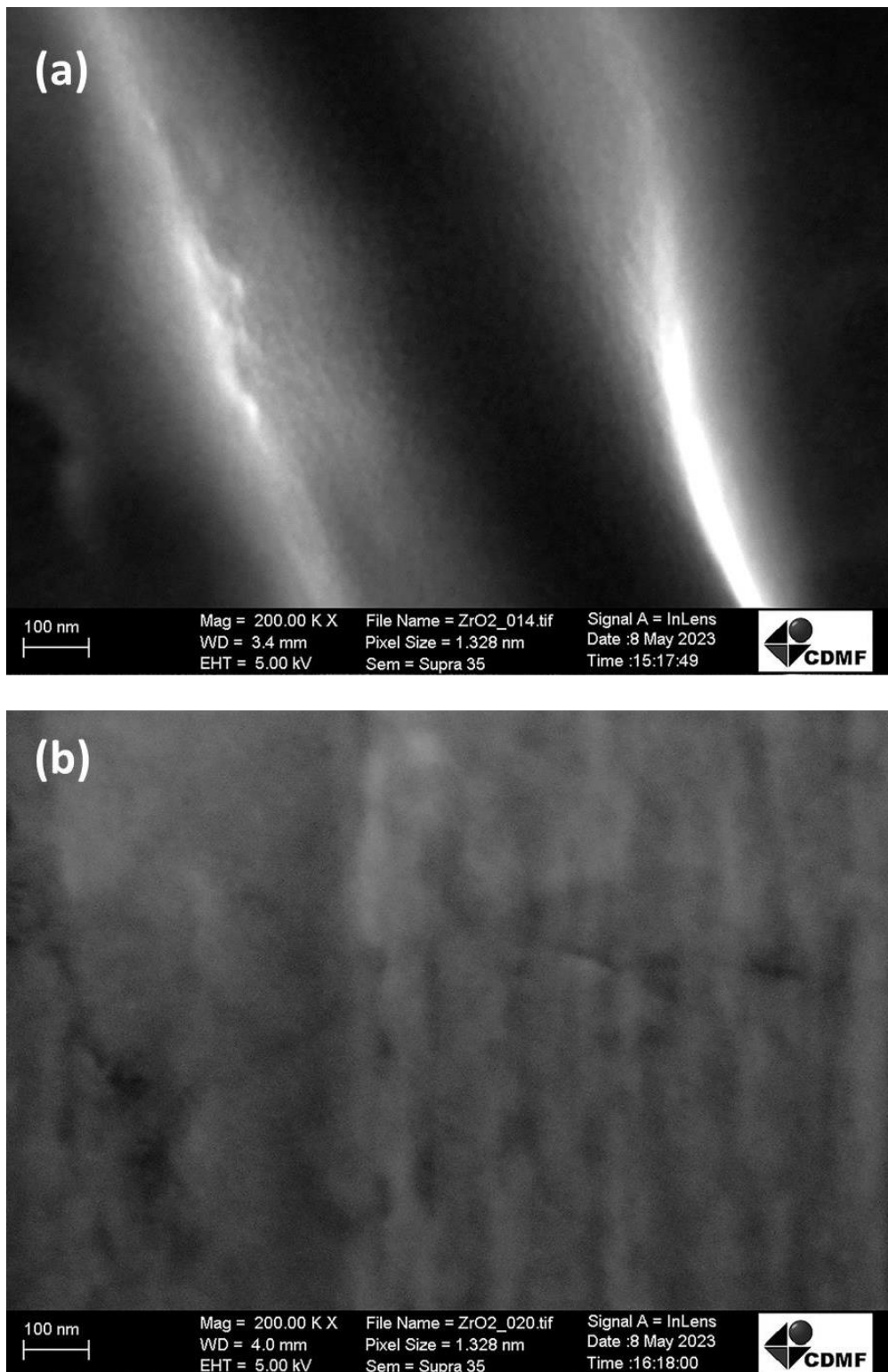


Figura 5.13- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de ZrO_2 preparados (maior magnificação, lado com ranhuras).

A Figura 5.14 mostra uma hipótese para o fenômeno de concentração de material ao longo das ranhuras. Na medida em que o solvente é evaporado, as o coloide é progressivamente acumulado no vale das ranhuras. O aumento da concentração nestes locais impede a movimentação do coloide, em vista da maior interação solvente-NP e NP-NP, acumulando-se assim nos vales.

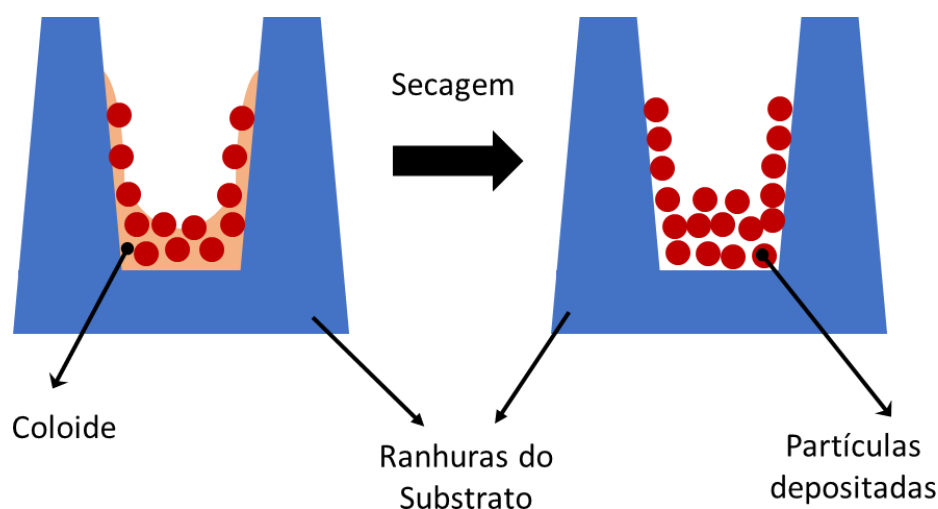


Figura 5.14- Esquema do processo de concentração de material ao longo das ranhuras durante o processo de secagem.

Com o aumento da magnificação das regiões depositas entre as ranhuras (Figura 5.13), é possível verificar, do mesmo modo que a face lisa, pequenas granulações no contraste, indicando a presença de estruturas nanocristalinas no filme fino.

Em relação às deposições de filmes finos de TiO_2 , características adicionais foram encontradas. As Figura 5.15 a Figura 5.18 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de filmes finos de TiO_2 preparadas, sendo as Figuras Figura 5.15 e Figura 5.16 para deposição em fase lisa e Figura 5.17 e Figura 5.18 para a faces com ranhuras. Como os filmes finos de ZrO_2 (face lisa) houve um recobrimento de toda o substrato, com preenchimento das regiões de porosidade superficial (região entre grãos). Entretanto, houve nestas amostras o aparecimento de algumas rachaduras, notoriamente sobre as regiões de contorno de grão (Figura 5.15

(a)). Este fenômeno pode ter ocorrido por duas razões, não excludentes. A primeira é em decorrência da deposição sobre uma região irregular (porosidade entre grãos), cujo processo de evaporação do solvente e organização da NPs induz tensões adicionais em face a anisotropia geométrica local. A segunda hipótese é em decorrência do próprio aumento da espessura do filme. Ao contrário da parte depositada sobre os grãos, o filme formado sobre a região de porosidade superficial tem maior espessura, aumentando a probabilidade de aparecimento de rachaduras (vide equações (3.6) e (3.7)). De fato, a Figura 5.15 (b) mostra uma região de rachadura do filme, exibindo regiões de grande densidade de grãos, o que colabora com o aumento das tensões com o aumento da espessura do filme e/ou anisotropia local.

As imagens de maior magnificação de áreas do filme (Figura 5.16) mostram nitidamente regiões nanocristalinas de até 50 nm. Com exceção à algumas rachaduras, o filme aparece com baixa porosidade e com interfaces granulares definidas, ou seja, houve transferência de massa entre as partículas durante a irradiação de luz ultravioleta. Adicionalmente, a presença de regiões nanocristalinas de até 50 nm é outra evidência do processo de transferência de massa entre as partículas, visto que as partículas iniciais tinham tamanho médio de 5,12 nm.

As faces com ranhuras com deposição de filmes finos de TiO_2 são mostrados nas Figura 5.17 e Figura 5.18. O processo de formação linhas de maiores concentrações (ou espessura) ao longo do substrato também é visto nestas amostras, reforçando a modificação da molhabilidade e/ou forças envolvidas na evaporação/drenagem do solvente durante a formação do filme fino. Esta modificação possivelmente é resultado da presença das ranhuras no substrato e, conseqüentemente, do processo de formação dos filmes. A observação de áreas desta amostra em maior magnificação (Figura 5.18) mostra regiões granulares pequenas (menores que 20 nm), caracterizando a nanocristalinidade do filme.

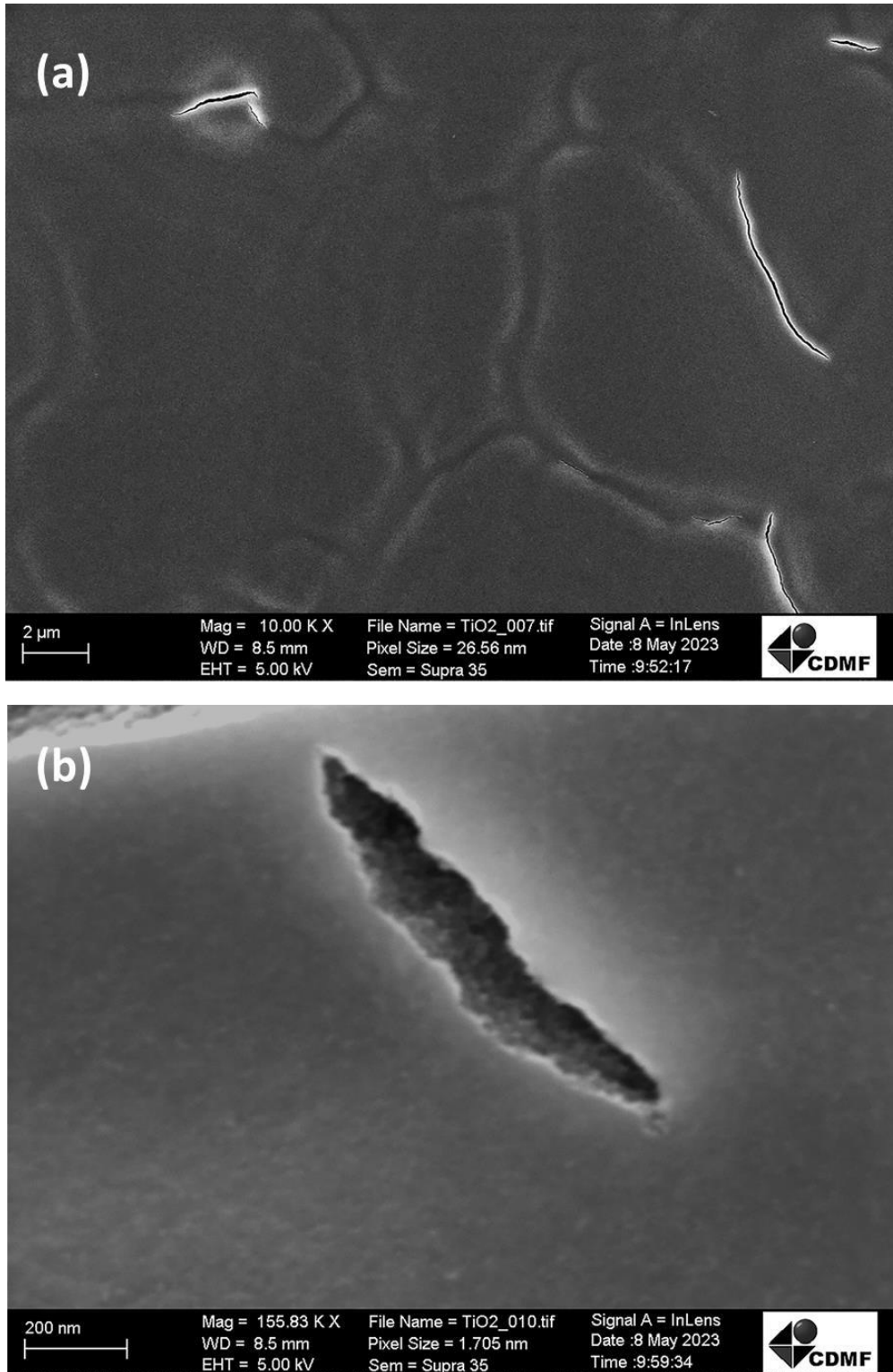


Figura 5.15- (a)-(b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de TiO₂ preparados (lado liso).

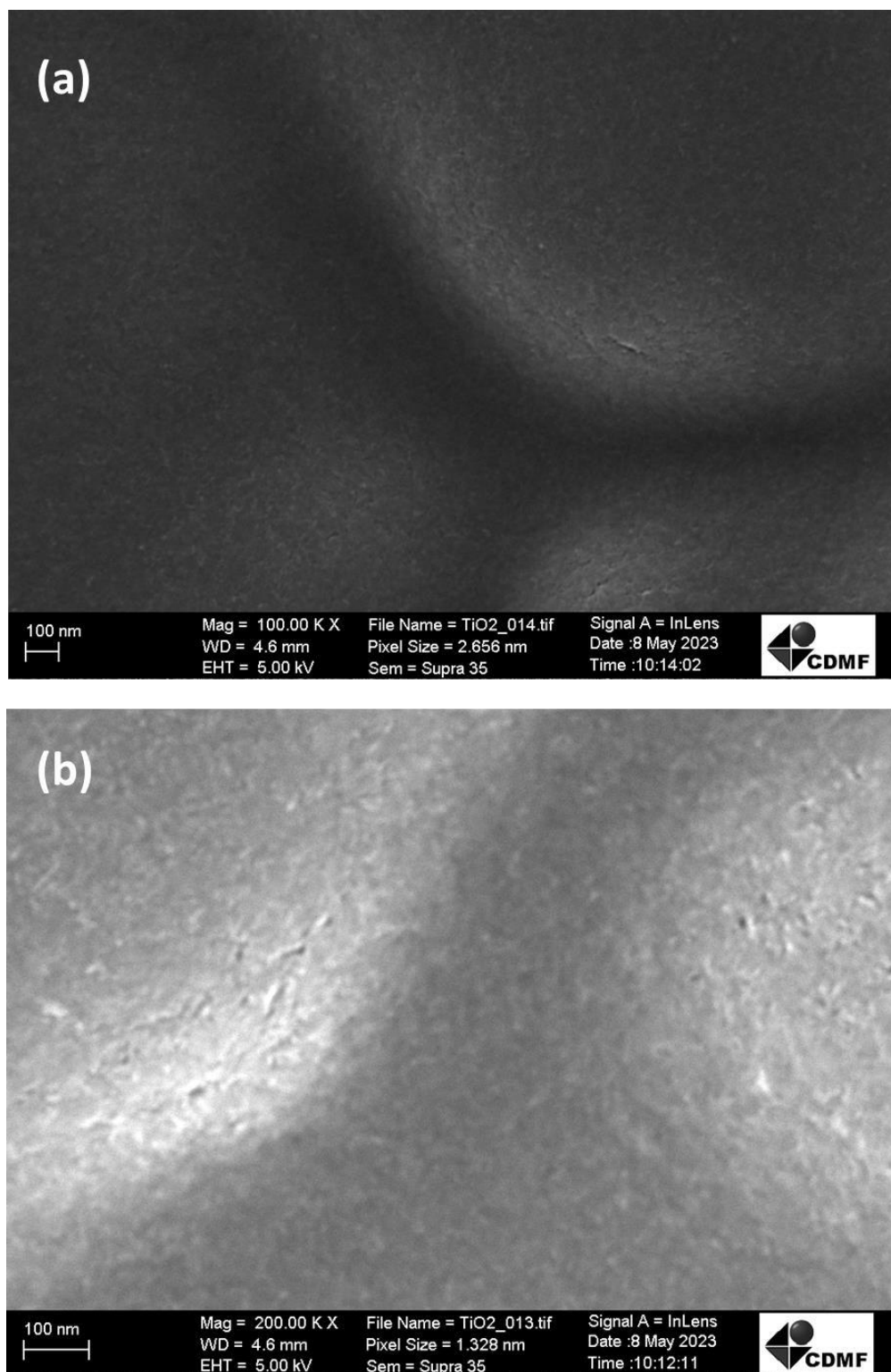


Figura 5.16- (a)-(b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de TiO_2 preparados (lado liso, maior magnificação).

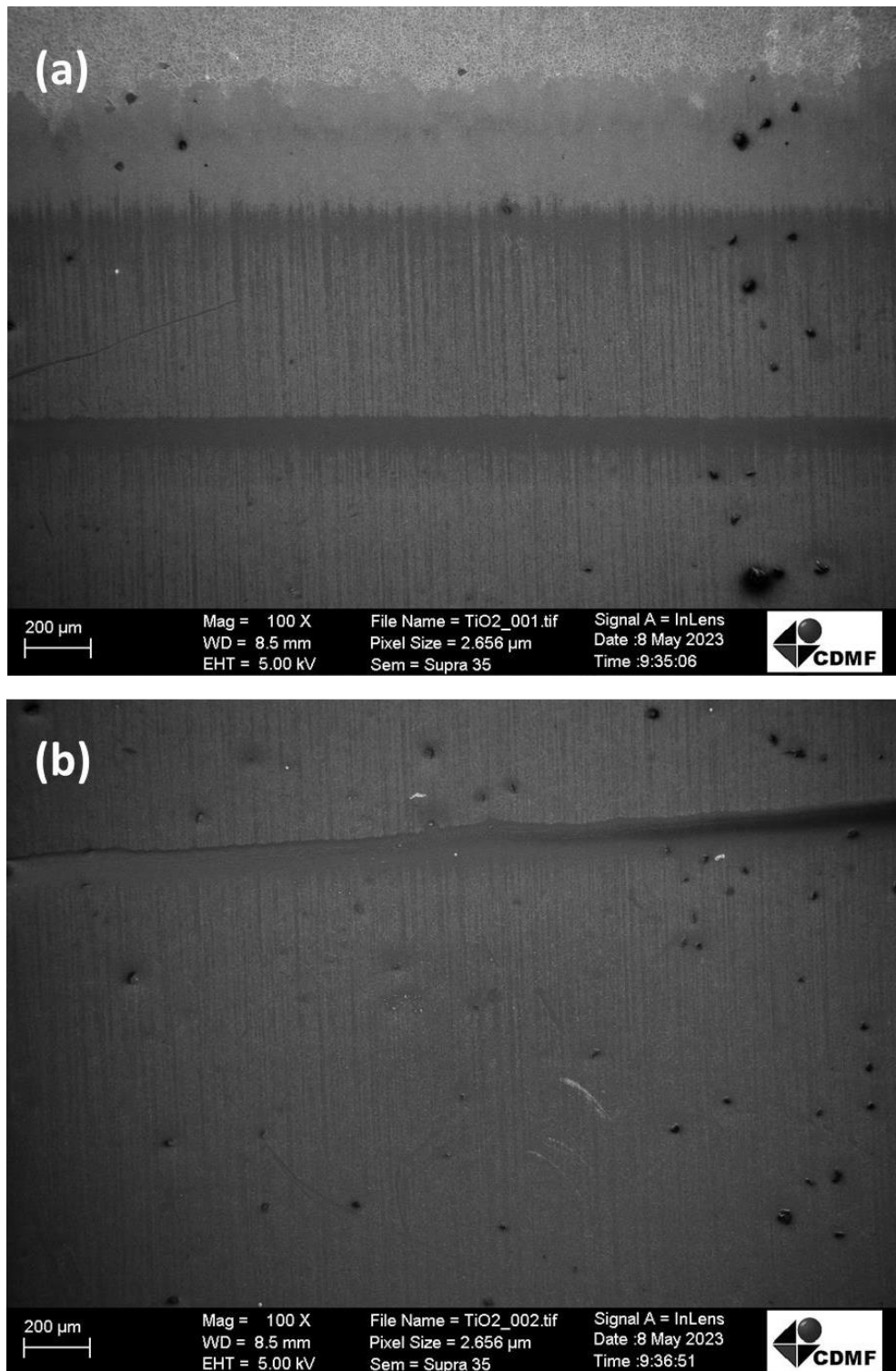


Figura 5.17- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de TiO_2 preparados (lado com ranhuras).

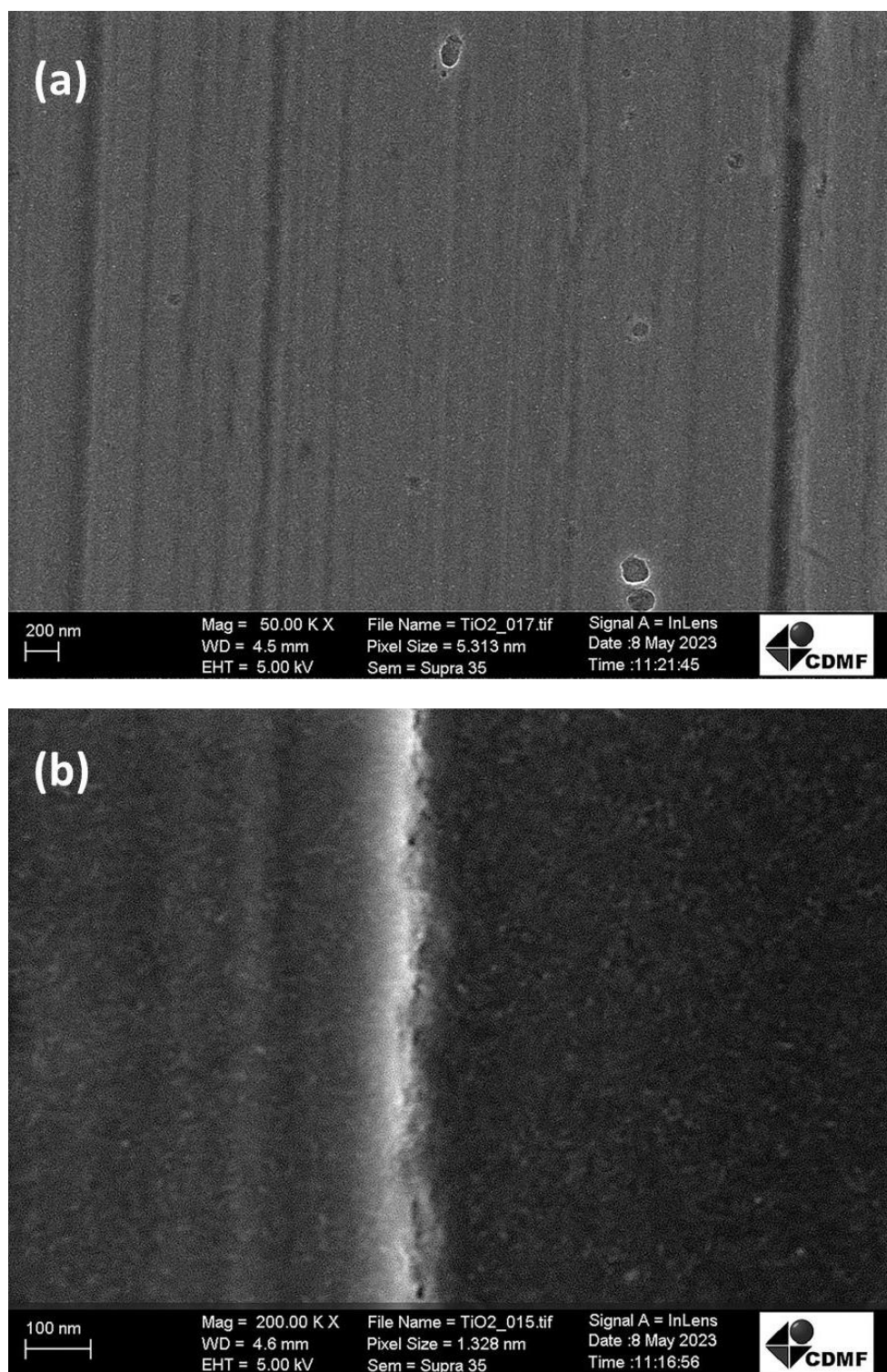


Figura 5.18- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de TiO_2 preparados (maior magnificação, lado com ranhuras).

5.3. Estudo dos Filmes Finos Nanocristalinos por Nanoindentação.

Um dos meios mais interessantes para inferir tanto sobre a coesão microestrutura dos filmes finos quanto a interação entre o filme fino formado com o substrato através da caracterização por nanoindentação (*i.e.*, determinação das propriedades mecânicas de filmes finos). Outro importante aspecto da medida é entender o como a organização do filme fino modifica as propriedades do material.

Como as amostras de TiO_2 mostraram mais evidentemente a formação de filmes finos nanocristalinos (*i.e.*, manifesto grãos nanométricos com formação de contornos de grão), com visível coesão entre os grãos e com baixa porosidade. A Figura 5.19 mostra os ensaios realizados para a amostra dos filmes finos de TiO_2 , tanto o lado liso quanto o rugoso, e do substrato sem filmes depositados.

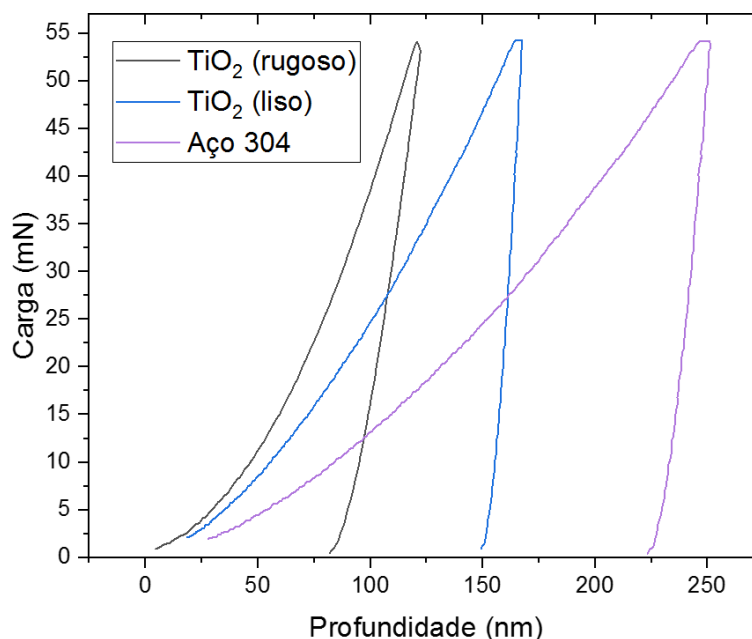


Figura 5.19- Gráfico de carga por profundidade de dos ensaios de nanoindentação.

Para o aço 304, a aplicação de 53 mN de carga proveu uma penetração do indentador de 251 nm, sendo o padrão de comparação para as próximas medidas com filmes finos. Para a mesma carga de 53 mN, mas agora para os filmes finos de TiO_2 , depositados na face lisa do substrato, houve a penetração

de ~ 167 nm pelo indentador, evidenciando que o filme fino de TiO₂ depositado proveu aumento considerável da dureza superficial do substrato. Curiosamente, para o filme fino de TiO₂ depositado na face com as ranhuras, sob os mesmos 53 mN de carga, proveu a penetração de apenas ~122 nm, demonstrando que o filme depositado neste lado uma maior dureza de superfície do substrato. Uma das hipóteses para este fenômeno é a maior quantidade de NPs depositadas entre as ranhuras, como demonstrado pela Figura 5.14. A maior deposição de NPs entre as ranhuras, e posterior coalescência pelo processo de irradiação por luz UV, provem maior espessura local do filme, aumentando a dureza do material.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho de mestrado visou o estudo da consolidação de sistemas de nanopartículas híbridas, pela ativação do processo de coalescência entre partículas pela retirada dos ligantes de suas superfícies. Esse processo ocorreu a temperatura ambiente, tendo a irradiação de luz ultravioleta como agente de retiradas destes ligantes.

Inicialmente este estudo caracterizou estruturalmente as nanopartículas dos óxidos estudados (ZrO_2 e TiO_2), verificando tamanhos médios abaixo de 10 nm e baixa dispersão de tamanhos. As análises ainda mostraram uma alta concentração de nanopartículas nos sistemas, colaborando para a integralidade dos filmes produzidos (*i.e.*, menor quantidade de solvente é necessário ser retirado no processo de deposição).

Os filmes finos de ZrO_2 e TiO_2 foram depositados em substratos de aço inoxidável SAE 304 (faces lisas e com ranhuras), e submetidos a irradiação por luz ultravioleta. Foi determinado que a técnica produziu filmes cristalinos, de acordo com a difração de raios X, e com características nanopolicristalinas, pelas caracterizações por microscopia eletrônica de varredura. Adicionalmente, observou-se dois comportamentos de deposição dos filmes, conforme a texturização do substrato. Tais comportamentos foram correlacionados com a molhabilidade e regime de deposição dos filmes.

A produção filmes finos densos dos óxidos metálicos foram promovidos pela retirada dos ligantes (grupos oleatos) da superfície das nanopartículas, através da degradação dessas moléculas por radiação ultravioleta. A saída destes ligantes garantiu meio necessário para a transferência de massa entre as partículas, a temperatura ambiente, ativadas pelo excesso de energia de superfície. O sucesso de tal processamento de filme fino ainda foi validado pela caracterização mecânica por nanoindentação. Neste experimento, filmes finos de TiO_2 promoveram expressivo aumento da dureza da superfície dos substratos, inferindo a formação de um filme nanocristalino denso.

Por fim, este trabalho proveu importantes *insights* para a produção de materiais, notoriamente na busca da produção de nanocerâmicas através de protocolos simples e economicamente viáveis,

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para futuros trabalho, é sugerido os seguintes passos:

- Estudar a produção de outros óxidos metálicos;
- Realizar estudo da influência do tempo de exposição da radiação ultravioleta na produção dos filmes.
 - Estudar profundamente as interfaces entre os (nano)grãos dos filmes produzidos por microscopia eletrônica de transmissão;
 - Estudar a deposição dessas nanopartículas outros substratos, como vidro;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Feynman, R., *There's Plenty of Room at the Bottom*, in *Miniaturization*, H. Gilbert, Editor. 1961, Reinhold. p. 306.
2. Taniguchi, N. *On the Basic Concept of Nanotechnology*. in *Proceedings of the International Conference on Production Engineering*. 1974. Tokyo.
3. Gunti, S., A. Kumar, and M.K. Ram, *Nanostructured photocatalysis in the visible spectrum for the decontamination of air and water*. *International Materials Reviews*, 2018. **63**(4): p. 257-282.
4. Candish, L., et al., *Photocatalysis in the Life Science Industry*. *Chemical Reviews*, 2022. **122**(2): p. 2907-2980.
5. Tervo, E.J., et al., *High thermal conductivity in polaritonic SiO₂ nanoparticle beds*. *Materials Horizons*, 2016. **3**(5): p. 434-441.
6. Jebasingh, B.E. and A.V. Arasu, *A comprehensive review on latent heat and thermal conductivity of nanoparticle dispersed phase change material for low-temperature applications*. *Energy Storage Materials*, 2020. **24**: p. 52-74.
7. Mechili, M., et al., *Research progress in transition metal oxide based bifunctional electrocatalysts for aqueous electrically rechargeable zinc-air batteries*. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2022. **156**.
8. Huang, Z., et al., *Large-scale preparation of electrically conducting cellulose nanofiber/ carbon nanotube aerogels: Ambient-dried, recyclable, and 3D-Printable*. *Carbon*, 2022. **194**: p. 23-33.
9. Cardoso, V.F., et al., *Advances in Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications*. *Advanced Healthcare Materials*, 2018. **7**(5).
10. Pradhan, N., et al., *Luminescence, Plasmonic, and Magnetic Properties of Doped Semiconductor Nanocrystals*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017. **56**(25): p. 7038-7054.
11. Pradhan, S., et al., *High-efficiency colloidal quantum dot infrared light-emitting diodes via engineering at the supra-nanocrystalline level*. *Nature Nanotechnology*, 2019. **14**(1): p. 72-79.
12. Schweiger, L., et al., *Ionic Conductivity of Nanocrystalline and Amorphous Li₁₀GeP₂S₁₂: The Detrimental Impact of Local Disorder on Ion Transport*. *Journal of the American Chemical Society*, 2022. **144**(22): p. 9597-9609.
13. Zhao, Q., et al., *Highly-efficient piezocatalytic performance of nanocrystalline BaTi_{0.89}Sn_{0.11}O₃ catalyst with T-c near room temperature*. *Nano Energy*, 2021. **85**.
14. Zou, Y., et al., *Nanocrystalline High-Entropy Alloys: A New Paradigm in High-Temperature Strength and Stability*. *Nano Letters*, 2017. **17**(3): p. 1569-1574.
15. Sun, R.X., et al., *Nanocrystalline Cubic Silicon Carbide: A Route to Superhardness*. *Small*, 2022. **18**(22).
16. Fu, L., et al., *Ultrastrong Translucent Glass Ceramic with Nanocrystalline, Biomimetic Structure*. *Nano Letters*, 2018. **18**(11): p. 7146-7154.
17. Jeong, B., et al., *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Superhard Lightweight Nanocrystalline Ceramics*. *Nanomaterials*, 2022.

- 12(18).
18. Fu, L.B., et al., *Ultra-high strength yet superplasticity in a hetero-grain-sized nanocrystalline Au nanowire*. Journal of Materials Science & Technology, 2022. **101**: p. 95-106.
 19. Padmanabhan, K.A. and M.R. Basariya, *A theory of steady state structural superplasticity in different classes of materials: A materials-agnostic analysis*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2019. **744**: p. 704-715.
 20. Wananuruksawong, R., et al., *High-strain-rate superplasticity in nanocrystalline silicon nitride ceramics under compression*. Scripta Materialia, 2015. **103**: p. 22-25.
 21. Khoei, A.R., A.R. Sameti, and H. Mofatteh, *Multiscale analysis of nano-powder compaction process using the FEM-MD technique*. Powder Technology, 2023. **423**.
 22. Xanthakis, E., J.R. van Ommen, and L. Ahrne, *Flowability characterization of nanopowders*. Powder Technology, 2015. **286**: p. 156-163.
 23. Chaim, R., et al., *Grain growth during spark plasma and flash sintering of ceramic nanoparticles: a review*. Journal of Materials Science, 2018. **53**(5): p. 3087-3105.
 24. Wang, D.W., et al., *Cold sintering of microwave dielectric ceramics and devices*. Journal of Materials Research, 2021. **36**(2): p. 333-349.
 25. Bayda, S., et al., *The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine*. Molecules, 2020. **25**(1).
 26. Altammar, K.A., *A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges*. Frontiers in Microbiology, 2023. **14**.
 27. Jeevanandam, J., et al., *Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2018. **9**: p. 1050-1074.
 28. Vert, M., et al., *Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)*. Pure and Applied Chemistry, 2012. **84**(2): p. 377-410.
 29. Cordeiro, M.A.L., E.R. Leite, and E.A. Stach, *Controlling the Formation and Structure of Nanoparticle Superlattices through Surface Ligand Behavior*. Langmuir, 2016. **32**(44): p. 11606-11614.
 30. Zhu, D.C., et al., *Capture the growth kinetics of CVD growth of twodimensional MoS₂*. Npj 2d Materials and Applications, 2017. **1**: p. 1-8.
 31. Chen, C.Y., et al., *Enhancing formation rate of highly-oriented silicon nanowire arrays with the assistance of back substrates*. Scientific Reports, 2017. **7**.
 32. Her, Y.-C. and C.-C. Chang, *Facile synthesis of one-dimensional crystalline/amorphous tungsten oxide core/shell heterostructures with balanced electrochromic properties*. CrystEngComm, 2014. **16**(24): p. 5379-5386.
 33. Lv, R., et al., *Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing*. Scientific Reports, 2012. **2**(1): p. 586.
 34. Gao, J.R., et al., *Monocrystalline NbN nanofilms on a 3C-SiC/Si substrate*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(6).
 35. Su, R., et al., *High-strength nanocrystalline intermetallics with room*

- temperature deformability enabled by nanometer thick grain boundaries*. Science Advances. **7**(27): p. eabc8288.
36. Liu, L., et al., *Bulk and local structures of metal–organic frameworks unravelled by high-resolution electron microscopy*. Communications Chemistry, 2020. **3**(1): p. 99.
 37. Zhang, Z., et al., *A review on polyester and polyester-amide thin film composite nanofiltration membranes: Synthesis, characteristics and applications*. Science of the Total Environment, 2023. **858**.
 38. Mansas, C., et al., *Functionalized ceramic nanofilter for wastewater treatment by coupling membrane separation and catalytic ozonation*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. **8**(4).
 39. Liang, F., et al., *A review of thin film electrolytes fabricated by physical vapor deposition for solid oxide fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2022. **47**(87): p. 36926-36952.
 40. Che Halin, D.S., et al., *Metal-Doped TiO₂ Thin Film as an Electron Transfer Layer for Perovskite Solar Cells: A Review*. Coatings, 2023. **13**(1).
 41. Lemine, A.S., et al., *Promising transparent and flexible thermoelectric modules based on p-type CuI thin films—A review*. Energy Reports, 2022. **8**: p. 11607-11637.
 42. Kareem, M., et al., *A Review of Thin Films Used in Smart Contact Lenses*. Advanced Engineering Materials, 2023.
 43. Rad, M.S., et al., *Preparation, Characterization, and Evaluation of Zinc Oxide Nanoparticles Suspension as an Antimicrobial Media for Daily Use Soft Contact Lenses*. Current Eye Research, 2020. **45**(8): p. 931-939.
 44. Aditharajan, A., N. Radhika, and B. Saleh, *Recent advances and challenges associated with thin film coatings of cutting tools: a critical review*. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2023. **101**(4): p. 205-221.
 45. Yang, X., et al., *Review on Developments and Progress in Nickelate-Based Heterostructure Composites and Superconducting Thin Films*. Advanced Quantum Technologies, 2023. **6**(1).
 46. Schneller, T., et al., *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. 2014: Springer Vienna.
 47. Klein, L., M. Aparicio, and A. Jitianu, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*. 2018: Springer International Publishing.
 48. Dalapati, G.K., et al., *Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review*. Journal of Materials Chemistry A, 2021. **9**(31): p. 16621-16684.
 49. Berger, E., W. Geffcken, and H. Schaefer, *Herstellung kratzerfreier Oberflaechenschichten auf Glas und anderen silikatischen Gegenstaenden*. 1939: Deutschland.
 50. Sankapal, B.R., et al., *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition: Synthesis and Applications*. 2023: Springer Nature Singapore.
 51. Obregon, S. and V. Rodriguez-Gonzalez, *Photocatalytic TiO₂ thin films and coatings prepared by sol-gel processing: a brief review*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2022. **102**(1): p. 125-141.

52. Grosso, D., *How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(43): p. 17033-17038.
53. Faustini, M., et al., *Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(17): p. 7637-7645.
54. Nisticò, R., D. Scalarone, and G. Magnacca, *Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings*. Microporous and Mesoporous Materials, 2017. **248**: p. 18-29.
55. Briddick, A., et al., *Surfactant and Plasticizer Segregation in Thin Poly(vinyl alcohol) Films*. Langmuir, 2016. **32**(3): p. 864-872.
56. Kunst, S.R., et al., *Effect of Diisodecyl Adipate Concentration In Hybrid Films Applied to Tinplate*. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 2017. **23**(1): p. 83-95.
57. Gu, Z., J.J. Atherton, and Z.P. Xu, *Hierarchical layered double hydroxide nanocomposites: structure, synthesis and applications*. Chemical Communications, 2015. **51**(15): p. 3024-3036.
58. Wei, H.S., et al., *Superior mechanical properties of hybrid organic-inorganic superhydrophilic thin film on plastic substrate*. Surface & Coatings Technology, 2017. **320**: p. 377-382.
59. Neumeier, B.L., et al., *Fluorescent Inorganic-Organic Hybrid Nanoparticles*. Chemnanomat, 2019. **5**(1): p. 24-45.
60. Wu, C., et al., *Hollow Gradient-Structured Iron-Anchored Carbon Nanospheres for Enhanced Electromagnetic Wave Absorption*. Nano-Micro Letters, 2023. **15**(1).
61. Wang, T.T., et al., *Self-powered photoelectrochemical/visual sensing platform based on PEDOT/BiOBr_{0.8}IO_{0.2} organic-inorganic hybrid material and MWCNTs/SnS₂ heterojunction for the ultrasensitive detection of programmed death ligand-1*. Biosensors & Bioelectronics, 2023. **237**.
62. Busseron, E., et al., *Supramolecular self-assemblies as functional nanomaterials*. Nanoscale, 2013. **5**(16): p. 7098-7140.
63. Nagarajan, R., *Self-Assembly: From Surfactants to Nanoparticles*. 2019: Wiley.
64. Kim, M., et al., *From Self-Assembled Monolayers to Coatings: Advances in the Synthesis and Nanobio Applications of Polymer Brushes*. Polymers, 2015. **7**(7): p. 1346-1378.
65. Rocha, G.D.A.d., *Desenvolvimento de nanocompósitos híbridos a partir de nanopartículas de magnetita funcionalizadas com macromoléculas de polietilenoglicol*, in *Departamento de Engenharia de Materiais*. 2019, Universidade Federal de São Carlos: São Carlos.
66. Boles, M.A., M. Engel, and D.V. Talapin, *Self-Assembly of Colloidal Nanocrystals: From Intricate Structures to Functional Materials*. Chemical Reviews, 2016. **116**(18): p. 11220-11289.
67. Boles, M.A. and D.V. Talapin, *Many-Body Effects in Nanocrystal Superlattices: Departure from Sphere Packing Explains Stability of Binary Phases*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(13): p. 4494-4502.

68. Paik, T., et al., *Binary and Ternary Superlattices Self-Assembled from Colloidal Nanodisks and Nanorods*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(20): p. 6662-6669.
69. Klajn, R., K.J.M. Bishop, and B.A. Grzybowski, *Light-controlled self-assembly of reversible and irreversible nanoparticle suprastructures*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007. **104**(25): p. 10305-10309.
70. Rassano, M., et al., *Effects of aging on structure and stability of TiO₂ nanoparticle-containing oil-in-water emulsions*. International Journal of Pharmaceutics, 2014. **461**(1-2): p. 89-96.
71. Raju, M., A.C.T. van Duin, and K.A. Fichthorn, *Mechanisms of Oriented Attachment of TiO₂ Nanocrystals in Vacuum and Humid Environments: Reactive Molecular Dynamics*. Nano Letters, 2014. **14**(4): p. 1836-1842.
72. Kumari, S., A. Saini, and V. Dhayal. *Metal oxide based epoxy coatings for corrosion protection of steel*. in *International Conference on Cutting-Edge Research in Material Science and Chemistry (CRMSC)*. 2021. Manipal Univ, Jaipur, INDIA.
73. Eskandari, M., et al., *Effect of nano-metal oxides (ZnO, Al₂O₃, CuO, and TiO₂) on the corrosion behavior of a nano-metal oxide/epoxy coating applied on the copper substrate in the acidic environment*. Applied Nanoscience, 2021. **11**(5): p. 1605-1615.
74. Junchao, L., W. Jingxia, and J. Lei, *Influence of Substrate Wettability on Colloidal Assembly*, in *Theoretical Foundations and Application of Photonic Crystals*, V. Alexander, Editor. 2017, IntechOpen: Rijeka. p. Ch. 5.