

Glauce Warmeling Duarte

**OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MgO REVESTIDAS  
COM CARBONO: AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE  
SÍNTESE E TRATAMENTO TÉRMICO NA MORFOLOGIA DAS  
NANOESTRUTURAS OBTIDAS**

Tese de Doutorado submetida ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química da Universidade  
Federal de Santa Catarina como  
requisito para a obtenção do Grau de  
Doutor em Engenharia Química  
Orientador: Prof. Dr. Humberto  
Gracher Riella

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares  
Coorientador: Prof. Dr. Márcio Antônio  
Fiori

Florianópolis  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Duarte, Glaucea Warmeling

Obtenção de nanopartículas de MgO revestidas com carbono : avaliação dos parâmetros de síntese e tratamento térmico na morfologia das nanoestruturas obtidas / Glaucea Warmeling Duarte ; orientador, Humberto Gracher Riella, coorientadora, Cíntia Soares, coorientador, Márcio Antônio Fiori, 2018.

112 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Recobrimento com carbono. 3. Síntese de nanopartículas. 4. Estrutura core-shell. I. Riella, Humberto Gracher. II. Soares, Cíntia. III. Fiori, Márcio Antônio IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Glauce Warmeling Duarte

**OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MgO REVESTIDAS  
COM CARBONO: AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE  
SÍNTESE E TRATAMENTO TÉRMICO NA MORFOLOGIA DAS  
NANOESTRUTURAS OBTIDAS**

Esta Tese foi julgada adequado(a) para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 23 de novembro 2018

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Orientador

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares  
Coorientadora

---

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori  
Coorientador

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares,  
Coordenadora do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo

---

Prof. Dr. Luciano Luiz Silva

---

Prof. Dr.<sup>a</sup> Luciana Maccarini Schabback



Dedico este trabalho aos meus pais,  
Luiz e Terezinha, ao meu marido  
Glauco, e ao meu filho Augusto, por  
todo amor, apoio e incentivo



## AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos que tornaram possível a realização desse trabalho. Em especial:

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pela oportunidade de orientação e à Prof. Cíntia Soares pela coorientação do trabalho.

Ao Prof. Márcio Antônio Fiori pela também coorientação desta Tese, por sua orientação, desde o período de iniciação científica e pelos importantes ensinamentos, os quais foram fundamentais para elaboração deste trabalho, bem como para a minha formação acadêmica.

Aos Professores membros da banca examinadora, por gentilmente terem aceitado o convite.

Ao LCME, pela realização das análises de microscopia.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,.

À CAPES pelo suporte financeiro.

À minha grande amiga Camila Machado de Oliveira, por todo o apoio e prestatividade durante a realização deste e de vários outros projetos, pessoais e profissionais.

Por fim, gostaria de agradecer à minha família e ao meu marido pelo amor, compreensão e apoio durante todas as etapas da minha vida acadêmica.



Por vezes sentimos que aquilo que fazemos  
não é senão uma gota de água no mar. Mas o  
mar seria menor se faltasse uma gota.

(Madre Teresa de Calcutá)



## RESUMO

O crescente aumento de pesquisas relacionadas à nanomateriais tem proporcionado inovação e aprimoramento das propriedades de inúmeros materiais. As nanopartículas de estrutura híbrida, como as estruturas núcleo-casca, integram este contexto. O resultado é a combinação sinérgica de propriedades de ambos os constituintes, tornando possível a utilização de diversos materiais em aplicações antes desfavorecidas. Um dos casos que pode ser citado é o do nano-óxido de magnésio, que possui diversas aplicações tecnológicas, tendo porém sua eficiência reduzida em presença de água devido à sua elevada reatividade, que leva a formação de hidróxido de magnésio. Como alternativa tem-se a possibilidade de utilização de revestimento deste nano-óxido com um elemento de elevada estabilidade química, como o carbono. Contudo, apesar de alguns autores tratarem da síntese deste material híbrido, ainda não há um processo de síntese bem estabelecido e com propriedades definidas. Desta forma, este trabalho visa estudar a influência dos parâmetros de síntese e tratamento térmico nas propriedades microestruturais das nanoestruturas de óxido de magnésio revestidas com carbono. Nanoestruturas de óxido de magnésio e carbono foram produzidas e caracterizadas por uma rota simultânea de síntese e os efeitos dos parâmetros de síntese e tratamento térmico na homogeneidade do revestimento, no tamanho e morfologia das partículas foram analisados por meio de planejamento experimental. As amostras obtidas foram caracterizadas por DRX, FEG-EDS, MET e área superficial por BET. Os resultados indicam que, o aumento da concentração de carbono, bem como, temperaturas de síntese em torno de 60 °C e tempos pós gotejamento de 4 horas, favorecem a formação de aglomerados de nanopartículas, com maior homogeneidade de revestimento por carbono. Além disso, o aumento da concentração de carbono favorece a formação de estruturas com menor área superficial e pequeno volume de poros. Quanto avalia-se o tratamento térmico, percebe-se que temperaturas em torno de 1100°C favorecem a diminuição do tamanho de partículas formado e melhoram a homogeneidade do revestimento por carbono. Assim, os resultados deste estudo permitirão o aperfeiçoamento do processo de síntese destas nanoestruturas.

**Palavras-chave:** Estrutura núcleo-casca. Revestimento de carbono. Nanopartículas de Mg@C .



## ABSTRACT

The increasing in research related to nanomaterials has provided innovation and enhancement of the properties of numerous materials. The nanoparticles of hybrid structure, such as core-shell structures, integrate this context. The result is the synergistic combination of properties of both constituents, making it possible to use various materials in previously disadvantaged applications. One of the cases that can be cited is that of nano magnesium oxide, which has several technological applications, but its efficiency is reduced in the presence of water due to its high reactivity, which leads to the formation of magnesium hydroxide. Alternatively, it is possible to coat this nano oxide with an element of high chemical stability, such as carbon. However, although some authors study the synthesis of this hybrid material, there is still no well-established synthesis process with defined properties. Thus, this work aims to study the influence of the synthesis and calcination parameters on the microstructural properties of nanostructures of magnesium oxide coated with carbon. Nanostructures of magnesium oxide and carbon were produced and characterized by a simultaneous route of synthesis and the effects of the synthesis and calcination parameters on the coating homogeneity, particle size and morphology were analyzed by means of experimental design. The obtained samples were characterized by XRD, FEG-EDS, TEM and surface area by BET. The results indicate that the increase in carbon concentration as well as synthesis temperatures around 60 °C and post-drip times of 4 hours favor the formation of small agglomerates of nanoparticles with greater carbon homogeneity. In addition, the increase of the carbon concentration favors the formation of structures with smaller surface area and small volume of pores. When the calcination is evaluated, it is observed that temperatures around 1100 °C favor the reduction of the formed particle size and improve the homogeneity of the coating by carbon. Thus, the results of this study will allow the improvement of the synthesis process of these nanostructures.

**Keywords:** Core-shell structure. Coating of carbon. Nanoparticles of MgO@C.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fatores que interferem nas propriedades finais das nanopartículas. ...33	33
Figura 2 - Métodos de síntese utilizados para produção de nano MgO .....39	39
Figura 3 - Classificação das nanopartículas com estrutura núcleo-casca .....43	43
Figura 4 - Diferentes tipos de nanopartículas com estrutura núcleo / casca: (a) esférica; (b) hexagonal; (c) múltiplos núcleos; (d) múltiplas cascas; (e) núcleo móvel. ....44	44
Figura 5 - Quantidade de trabalhos publicados com o termo "óxido de magnésio" na base de dados Scopus. ....53	53
Figura 6 - Quantidade de publicações por ano na base de dados Scopus sobre os temas "core shell" e "nanoparticles".....55	55
Figura 7 - Número de publicações por país na base de dados Scopus sobre os temas "core shell" e "nanoparticles".....55	55
Figura 8 - Principais áreas de publicação na base de dados Scopus sobre os temas "core shell" e "nanoparticles".....56	56
Figura 9 - Fluxograma das etapas desenvolvidas na tese de doutorado. ....61	61
Figura 10 - Sistema experimental utilizado para a produção das nanoestruturas de MgO revestidas com carbono.....67	67
Figura 11 - DRX do oxalato de magnésio obtido pela rota de síntese avaliada. 71	71
Figura 12 - DRX do óxido de magnésio obtido após calcinação do oxalato de magnésio .....72	72
Figura 13 - EDS do óxido de magnésio obtido após calcinação do oxalato de magnésio. ....73	73
Figura 14 - TGA/DTA e DSC do oxalato de magnésio obtido pela rota de síntese avaliada. ....74	74
Figura 15 - TGA/DTA e DSC do óxido de magnésio obtido após calcinação do oxalato de magnésio .....75	75
Figura 16 - Imagens obtidas por FEG do óxido de magnésio com ampliação de (a) 100000x e (b) 40000x.....75	75
Figura 17 - Imagens obtidas por MET do óxido de magnésio em diferentes escalas: (a) 500 nm e (b) 100 nm .....76	76
Figura 18 - Imagens obtidas por FEG para as estruturas sintetizadas pela rota não simultânea, com ampliação de (a) 5000x e (b) 25000x .....77	77
Figura 19 - Análise de EDS das estruturas sintetizadas pela rota não simultânea. ....77	77
Figura 20 - Espectro de DRX das estruturas sintetizadas pela rota não simultânea. ....78	78
Figura 21 - Imagens obtidas por FEG da amostra sintetizada pela rota simultânea de síntese de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono .....79	79
Figura 22 - Análise de EDS da amostra obtida pela rota simultânea de síntese de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono .....79	79
Figura 23 - Espectro de DRX da amostra obtida pela rota simultânea de síntese de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono .....80	80

Figura 24 – Imagens obtidas por MET da amostra sintetizada pela rota simultânea de síntese de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono .....	81
Figura 25 – Imagens das amostras obtidas através dos experimentos desenvolvidos no planejamento experimental apresentado na Tabela 1. ....	81
Figura 26 - Imagens das amostras obtidas após tratamento térmico à 500 °C em atmosfera de argônio. ....	82
Figura 27 – Espectros de DRX das amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 3.....	83
Figura 28 – Comparação entre os espectros de DRX das amostras com presença de picos associados à presença de óxido de magnésio puro. ....	84
Figura 29 – Imagens obtidas por FEG para as amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 3: (a-b) experimento 1; (b-c) experimento 6; (d-e) experimento 7; (f-g) experimento 8. ....	87
Figura 30 - Análise de EDS para as amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 3.....	88
Figura 31 – Imagens obtidas por MET para as amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 3, com escala de 50nm: (A) experimento 1; (B) experimento 6; (C) experimento 7; (D) experimento 8.....	89
Figura 32 - Análise de MET para a amostra produzida pela condição experimental 1 em escalas de (a) e (b) 0,5 µm; (c) e (d) 100 nm.....	90
Figura 33 – Espectros de DRX das amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo planejamento experimental da etapa 4.....	93
Figura 34 – Espectros de DR das amostras produzidas com variação no tempo de tratamento térmico: (a) amostras calcinadas à 700°C e (b) amostras calcinadas à 1100°C.....	94
Figura 35 – Espectros de DRX das amostras produzidas com variação na temperatura de tratamento térmico: (a) amostras calcinadas por 1h e (b) amostras calcinadas por 3h. ....	95
Figura 36 – Imagens obtidas por FEG das amostras produzidas com temperatura de 700 °C e variação no tempo de tratamento térmico: (a) e (b) 1 h; (c) e (d) 3 h. ....	97
Figura 37 – Imagens obtidas por FEG das amostras produzidas com temperatura de 1100°C e tempo de tratamento térmico de 1h (a) com ampliação de 1000x (b) com ampliação de 10000x; e tempo de tratamento térmico de 3h (c) com ampliação de 1000x e (d) com ampliação de 10000x. ....	97
Figura 38 - Análise de EDS das amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 4.....	98

Figura 39 – Imagens obtidas por MET para a amostra calcinada à 1100 °C e 1 hora de tratamento térmico com diferentes escalas: (a) e (b) 0,2 µm; (c) e (d) 100 nm.....	99
Figura 40 – Imagens obtidas por MET para a amostra calcinada à 1100 °C e 3 horas de tratamento térmico com diferentes escalas: (a) e (b) 100 nm; (c) e (d) 20 nm.....	100



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Planejamento experimental utilizado para avaliação do efeito dos parâmetros de síntese na morfologia das nanoestruturas de MgO revestidas com carbono .....	67
Tabela 2 - Planejamento experimental utilizado para avaliação do efeito do tratamento térmico na morfologia das nanoestruturas de MgO revestidas com carbono .....	70
Tabela 3 - Parâmetros determinados com análises de Rietveld a partir dos difratogramas de DRX para as amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 3 .....	85
Tabela 4 - Resultados obtidos pela técnica de BET para as amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 3 .....	91
Tabela 5 - Parâmetros determinados com análises de Rietveld a partir dos difratogramas de DRX das amostras produzidas com variação no tempo e temperatura de tratamento térmico .....	95
Tabela 6 - Resultados obtidos pela técnica BET das amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 4 .....	102



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

BET – Brunauer, Emmett, Teller  
CTAB – Cetil trimetil amônio  
DRX – Difractometria de raios-X  
DSC – Calorimetria diferencial exploratória  
DTA – Análise térmica diferencial  
EDS – Energia dispersiva de raios-X  
FEG-MEV – Microscopia de varredura de alta resolução  
MET – Microscopia eletrônica de transmissão  
PEG – Polietileno glicol  
TGA – Análise termogravimétrica



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
1.1 OBJETIVOS .....	28
<b>1.1.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>28</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>28</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>29</b>
2.1 NANOTECNOLOGIA .....	29
2.2 NANOMATERIAIS .....	30
<b>2.2.1 Síntese de Nanomateriais.....</b>	<b>34</b>
2.3 NANO ÓXIDO DE MAGNÉSIO.....	35
<b>2.3.1 Síntese de Nano Óxido de Magnésio.....</b>	<b>37</b>
2.4 NANOPARTÍCULAS COM ESTRUTURA NÚCLEO - CASCA .....	41
<b>2.4.1 Nanopartículas núcleo / casca com casca de carbono .....</b>	<b>44</b>
2.5 SÍNTESE DE MATERIAIS COM ESTRUTURA NÚCLEO - CASCA .....	45
2.5.1 Efeito do Meio Reacional.....	48
2.5.2 Efeito da Temperatura .....	49
2.5.3 Efeito da Concentração de Reagente .....	49
2.5.4 Efeito da Concentração de Modificadores de Superfície. 50	
2.5.5 Efeito do pH.....	51
2.5.3 Efeito de Forças Externas.....	51
<b>3 ESTADO DA ARTE: ESTRUTURAS NÚCLEO-CASCA DE MAGNÉSIO E CARBONO.....</b>	<b>53</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>61</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>71</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>103</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>105</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O interesse científico e tecnológico pelo uso e desenvolvimento de materiais com estrutura nano tem sido crescente em diversas áreas do conhecimento. As propriedades diferenciadas das nanopartículas estimulam pesquisas nos mais diversos campos da ciência, como engenharia, química, biologia, medicina, eletrônica, dentre outros. Um dos principais objetivos é desenvolver técnicas simples e economicamente viáveis que permitam a produção de nanoestruturas com potencial para aplicações industriais (PATEL et al., 2013a; SHAH; QURASHI, 2009).

Atualmente, diversos materiais são estudados e produzidos em nanoescala; entretanto, os óxidos metálicos possuem expressiva notoriedade devido às suas inúmeras aplicações. Dentre estas, o nano óxido de magnésio apresenta grande importância tecnológica, sendo amplamente utilizado como catalisador, supercondutor, agente antibacteriano, remediador de resíduos tóxicos, aditivo para refratários e em tintas. Além disso, sua elevada área superficial e biocompatibilidade possibilitam a utilização na fabricação de biossensores (PILARSKA; KLAPISZEWSKI; JESIONOWSKI, 2017; SHAH; QURASHI, 2009; ZHAO et al., 2015).

Até pouco tempo, as nanopartículas produzidas eram compostas por um único material. Porém, percebeu-se que, para algumas aplicações específicas, estas nanopartículas tinham desempenho insatisfatório. No caso do nano óxido de magnésio, a utilização em ambientes em que haja presença de água na fase líquida ou de vapor apresenta problemas, já que este material possui alta reatividade, transformando-se em hidróxido de magnésio.

Desta forma, os estudos mais recentes têm focado no desenvolvimento e na caracterização de nanomateriais com estruturas híbridas, com compostos que possuam relação sinérgica de propriedades e que aumentem a possibilidade de utilização dos materiais em aplicações que anteriormente ficavam comprometidas. Um exemplo clássico de nanoestrutura híbrida são as nanopartículas núcleo-casca, que são caracterizadas pela presença de um núcleo, que é o material interno, e de uma casca, que se refere à camada externa (revestimento).

Os nanomateriais com estrutura núcleo-casca são produzidos utilizando métodos apropriados e selecionando uma combinação favorável de diferentes materiais, que aproveitam as vantagens de ambos os componentes, resultando em propriedades especiais através do reforço ou modificação um do outro (JIANG et al., 2016). Assim, pode-se dizer

que estes materiais possuem como grande vantagem a combinação sinérgica das propriedades desejáveis de dois ou mais materiais. Conseqüentemente, a sua aplicação em ambientes que antes eram desfavoráveis fica facilitada.

No caso do nano óxido de magnésio, uma das soluções para melhorar a sua aplicabilidade em ambientes com presença de água é promover o seu revestimento com um material que possua maior estabilidade química como, por exemplo, o carbono. Desta forma, com a formação de uma estrutura núcleo-casca de óxido de magnésio e carbono (MgO@C), a reatividade e a hidrofiliçidade do nano óxido de magnésio podem ser melhoradas e, além disso, outras propriedades podem ser aprimoradas como, por exemplo, a biocompatibilidade.

Sabe-se que o recobrimento de nanopartículas com outro material nem sempre é um processo fácil, visto que depende fortemente de vários fatores, como da interface entre o material do núcleo e o material da casca, do pH do meio, da temperatura de síntese, das concentrações dos precursores e outros. Embora o conhecimento de tais fatores para o controle da morfologia das nanopartículas produzidas tenha aumentando juntamente com o desenvolvimento de novas técnicas de síntese e de caracterização, muitas questões básicas ainda ficam sem resposta.

No caso específico de nanopartículas de óxido de magnésio recobertas com carbono em estrutura núcleo-casca, percebe-se que não há quantidade considerável de trabalhos desenvolvidos e que abordam ou sugerem métodos e rotas para sua síntese (BEDILO et al., 2002; HEROUX et al., 2004; KIM et al., 2014; MEL'GUNOV et al., 2003; MOTIEI; CALDERON-MORENO; GEDANKEN, 2002; NAJAFI, 2017; TALESHI; HOSSEINI, 2012; ZHANG et al., 2016; ZHOU et al., 2008).

Além disso, dentre os trabalhos existentes, apenas uma minoria avalia como a rota de síntese, ou mesmo os parâmetros de uma determinada rota, afetam a morfologia das nanopartículas produzidas. Os trabalhos encontrados avaliam apenas, de forma insuficiente, como a concentração de carbono influencia a espessura da casca formada (ZHOU et al., 2008). Ainda, grande parte dos trabalhos encontrados apresentam informação insuficiente sobre o revestimento formado, deixando de apresentar imagens que comprovam a sua existência.

Sabendo-se que as rotas de síntese do óxido de magnésio, normalmente, necessitam de uma etapa posterior de calcinação em temperaturas elevadas, e que esta temperatura influencia nas características morfológicas do óxido de magnésio obtido, também não há trabalhos que avaliem como esta etapa influencia no recobrimento das nanopartículas por carbono.

Assim, esta pesquisa fundamenta-se em detalhar aspectos ainda desconhecidos relacionados aos parâmetros de síntese e de tratamento térmico das nanopartículas de óxido de magnésio recobertas por carbono e, desta forma, determinar os parâmetros mais adequados para obtenção de nanopartículas de óxido de magnésio recobertas com carbono com propriedades satisfatórias e com possibilidade de controle sobre a morfologia e microestrutura das nanopartículas obtidas.

Outro fator que justifica o desenvolvimento do presente trabalho é o crescente número de artigos encontrados com temas específicos de síntese e aplicação de nanopartículas com estrutura núcleo-casca, como mostra o Capítulo de Estado da Arte desta Tese.

Portanto, a proposta de estudo deste trabalho está fundamentada nesta falta de informações a respeito da síntese de nanopartículas de MgO revestidas com carbono e de como a alteração de parâmetros importantes no processo de síntese pode afetar a estrutura e a homogeneidade das partículas obtidas.

Dentre os parâmetros a serem controlados, podem-se citar a concentração de reagentes, que está diretamente ligada ao tamanho do núcleo e espessura da casca, a temperatura de síntese, que permite o controle cinético de reação, o pH, assim como a utilização de forças externas que também influenciam diretamente no tamanho de partícula (CHAUDHURI; PARIA, 2012). Além disso, pode-se afirmar que a definição precisa dos melhores parâmetros, além de ser essencial para a obtenção das nanopartículas com as características adequadas, possibilita a utilização dos recursos de forma eficiente e, conseqüentemente, aumenta a viabilidade do processo e a possibilidade de aplicação industrial.

Desta forma, este trabalho está organizado nas seguintes etapas: (1) avaliação de rota de síntese para produção de nanopartículas de óxido de magnésio; (2) estudo de rotas simultânea e não simultânea para produção de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono; (3) avaliação dos efeitos dos parâmetros de síntese no tamanho e na morfologia de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono; (4) avaliação dos efeitos do tratamento térmico na otimização da morfologia das nanoestruturas de MgO revestidas com carbono. Cada uma dessas etapas será seguida por caracterizações físicas e químicas pertinentes para avaliação dos resultados.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar os efeitos dos parâmetros de síntese e tratamento térmico na morfologia de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- avaliação de rota de síntese para a produção de nano-óxido de magnésio;
- avaliação de rota não simultânea para produção de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono;
- avaliação de rota de síntese simultânea para a produção de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono;
- comparação das nanoestruturas obtidas pelas rotas simultânea e não simultânea;
- avaliação dos efeitos dos parâmetros de síntese no tamanho e morfologia de partícula, espessura de casca e homogeneidade das nanoestruturas de MgO revestidas com carbono.
- avaliação dos efeitos da temperatura e tempo de tratamento térmico no tamanho e morfologia de partícula, espessura de casca e homogeneidade nanoestruturas de MgO revestidas com carbono.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia é uma ciência multidisciplinar, que combina engenharia química e de materiais, biotecnologia e tecnologia de processamento industrial (VILLENA DE FRANCISCO; GARCÍA-ESTEPA, 2018).

Partículas de tamanhos extremamente pequenos estão presentes na natureza há milhares de anos. Apesar disso, os primórdios da nanociência são referidos à década de 1950, quando o físico americano Richard Feynman (vencedor do Prêmio Nobel de Física em 1965) sugeriu a constituição e a manipulação, átomo a átomo, de objetos em escala nanométrica (DISNER; CESTARI, 2016).

A nanotecnologia nada mais é do que explorar e aprimorar as capacidades que as nanoestruturas possuem e lhes atribuir novas finalidades. Compreende projeto, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas por meio do controle da forma e do tamanho em escala nanométrica. A nanotecnologia é a tecnologia em escala molecular.

A partir desse conceito, torna-se questionável a antiga existência de tal área da ciência, porém com outra denominação: química. Contudo, a nanotecnologia, em contraste com a química, procura construir novas moléculas e novos materiais juntando os seus constituintes, átomo a átomo, com uma individualidade e precisão que não se consegue quando se trabalha com milhares de moléculas. Essa tecnologia envolve, de fato, bastante de química, mas também física, biologia, medicina, engenharia eletrotécnica, mecânica, química, de materiais e biomédica. É interdisciplinar, uma das marcas da ciência moderna, e as diferentes interfaces são ricas de relevantes problemas científicos e oportunidades de geração de novas tecnologias. Do ponto de vista científico, um dos aspectos que tem influência sobre as aplicações dessa tecnologia reside no fato de que, na escala nanométrica, muitas propriedades fundamentais, como químicas, físicas e mecânicas dos materiais, mudam radicalmente. Na dimensão atômica, aplicam-se leis diferentes e, assim, são esperados eventos diferenciados, outros tipos de efeitos e novas possibilidades (DISNER; CESTARI, 2016).

Diante do exposto, pode-se afirmar que a nanotecnologia se refere ao campo da ciência e da tecnologia cujo tema principal é o estudo e o controle da matéria em escala atômica e molecular, envolvendo o estudo de materiais com dimensões que variam, aproximadamente, de 1

a 100 nm. Além disso, a nanotecnologia envolve a integração destes materiais em componentes macroscópicos, aprimorando o controle e a construção de materiais novos e melhorados (HAMOUDA, 2012).

A ciência e a tecnologia em nanoescala têm atraído considerável atenção nos últimos anos pela expectativa do impacto que os materiais nanoestruturados podem causar na melhoria da qualidade de vida, na preservação do meio ambiente e em diversas áreas da indústria. Espera-se que o avanço da nanociência e da nanotecnologia estimule não apenas a exploração de novos fenômenos e novas teorias, mas também conduza a uma revolução industrial, tornando-se a nova força motora do crescimento econômico neste século.

A pesquisa e o desenvolvimento em nanotecnologia visam manipular estruturas em nanoescala e integrá-las para formar componentes e sistemas maiores. As possibilidades são quase infinitas e se prevê que a nanotecnologia exerça um efeito mais profundo na sociedade do futuro, do que o impacto causado pelos automóveis, aviões, televisões e computadores no século XX.

Os investimentos em nanociência e nanotecnologia marcam presença em todas as áreas do conhecimento e representam valores da ordem de bilhões de dólares, financiados por órgãos e agências de fomento em pesquisa e desenvolvimento em todo o mundo. Espera-se que a nanotecnologia possa proporcionar a geração de novos produtos e novas oportunidades de mercado por meio da integração da ciência e da tecnologia. A maioria das indústrias atuais irá se beneficiar com as inovações da nanotecnologia. As colaborações e interações entre indústria, academia e instituições governamentais, em escala mundial, irão acelerar o desenvolvimento de novos produtos. O tradicional modelo de negócio de larga escala deverá ser revisto de modo a considerar o elevado valor agregado dos nanomateriais. Já o valor social deverá incluir menor impacto ambiental na manufatura dos produtos. Os processos deverão ser ambientalmente mais limpos, com maior eficiência no uso da energia e, possivelmente, de novas fontes renováveis. Os benefícios ao consumidor ocorrerão pela diversidade de produtos baseados na nanotecnologia, que irão melhorar a qualidade de vida das pessoas em todo o mundo (SOUSA; RANGEL, 2009).

## 2.2 NANOMATERIAIS

"Nano" é uma palavra de origem grega que significa "anão", ou seja, algo de tamanho extremamente pequeno (HAMOUDA, 2012).

Conceitualmente, existe uma tendência em considerar como nanopartícula um material ou estrutura que não exceda 100 nm de tamanho em, pelo menos, uma das dimensões. Algumas áreas de pesquisa, entretanto, utilizam a definição de que o tamanho desses materiais varia de 1 a 1000 nm para compostos químicos nanométricos, pois estes apresentam um conjunto similar de propriedades como, por exemplo, alta reatividade e biodisponibilidade. Percebe-se, assim, que essa categorização é bastante artificial e arbitrária, especialmente do ponto de vista das propriedades físicas e químicas. Portanto, essa definição é flexível e sua construção está ainda em fluxo (DISNER; CESTARI, 2016).

As nanopartículas são de interesse científico, pois são, na verdade, uma ponte entre materiais volumétricos e estruturas atômicas ou moleculares. Um material volumétrico tem propriedades físicas constantes, independentemente do seu tamanho, mas na nanoescala, propriedades dependentes de tamanho são observadas. A obtenção de estruturas em escala nanométrica permite o controle das propriedades fundamentais dos materiais, como a temperatura de fusão, as propriedades magnéticas, a capacidade de carga e até mesmo a cor, sem alterar a composição química. Fazer uso desse potencial levará a novos produtos e tecnologias de alto desempenho que antes não eram possíveis (RANE et al., 2018).

Os nanomateriais possuem inúmeras vantagens quando comparados aos materiais convencionais. Dentre essas vantagens destacam-se a grande proporção entre superfície e volume, tamanhos extremamente pequenos, alta reatividade química e a possibilidade de ajuste das propriedades com modificações no tamanho e na geometria das partículas (GANDHI et al., 2011). Devido ao aumento da razão entre a área e o volume em nanomateriais, os efeitos de superfície se tornam mais importantes, conferindo a esses materiais características específicas para determinadas aplicações (SOUSA; RANGEL, 2009). Assim, atribui-se, fundamentalmente, à elevada área de superfície o considerável interesse que a tecnologia de nanopartículas apresenta para um grande número de aplicações práticas.

De acordo com a sua morfologia, os materiais nanoestruturados podem ser geralmente classificados em:

- materiais zero-dimensionais: são os materiais de tamanhos em nanoescala em todas as três direções;

- materiais unidimensionais: são formados por duas dimensões em nanoescala e uma outra dimensão que está fora da nanoescala;
- materiais bidimensionais: são formados por materiais que possuem apenas uma dimensão em nanoescala;
- materiais tridimensionais: materiais nanoestruturados em 3-D são os nanomateriais com estrutura volumétrica. Para estes tipos de materiais, a natureza das partículas é livre (ARULMANI; ANANDAN; ASHOKKUMAR, 2018).

Recentemente, a fabricação de nanomateriais unidimensionais como, por exemplo, nanofios, nano-hastes, nanotubos, nanofolhas, entre outros, foram capazes de criar materiais com propriedades estruturais e físico-químicas novas e aprimoradas. Consequentemente, estes têm grande potencial para utilização na construção de componentes para futuros dispositivos nanotecnológicos quando comparados com os mesmos materiais em escala macroscópica (AL-HAZMI et al., 2012).

Considerando as aplicações dessa classe de materiais, pode-se dizer que a integração entre nanomateriais tem contribuído para melhorias de seletividade, versatilidade, estabilidade e, principalmente, sensibilidade em equipamentos bioeletrônicos, incluindo biossensores. Neste campo, os nanomateriais têm sido empregados como imobilizadores de enzimas, estabilizadores de enzimas, modificadores de superfície ou promotores de efeitos catalíticos individualizados (SAEI et al., 2013).

Como produto tecnológico, os nanomateriais têm uma história mais recente. Algumas de suas aplicações no setor produtivo são: energia (sistemas fotovoltaicos, células solares, baterias, pás para geradores eólicos); iluminação (LEDs em *quantum dots* para iluminação pública, domiciliar e automobilística); no setor automobilístico (pinturas especiais que não riscam ou autolimpantes, catalisadores para gases de escape); em embalagens (embalagens com propriedade de barreira, inteligentes e sensíveis a gases de decomposição); em cosméticos (protetores solares, maquiagem); em tecidos (resistência a sujidades, efeito lótus, bactericida); em fármacos (nanoemulsões, *drug-delivery*, terapia de cânceres) e no setor de esportes (roupas esportivas antitranspirantes e antibacterianas, raquetes e tacos), entre outras (DISNER; CESTARI, 2016)

Recentemente, nanoestruturas baseadas em óxidos metálicos têm recebido considerável atenção nos campos da ciência de materiais, física e química devido à presença do elemento oxigênio. Este é altamente

eletronegativo, podendo atrair os elétrons da ligação química para si, induzindo, assim, a formação de um substancial campo elétrico em escala interatômica (VERMA et al., 2014). Além disso, sua estrutura cristalina simples, as fortes ligações iônicas entre cátions e ânions e altos pontos de fusão fazem estes materiais apropriados para diversas aplicações (VERMA et al., 2014).

Nanopartículas de óxidos metálicos, como óxido de zinco (ZnO), óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>), óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de magnésio (MgO), estão sendo intensivamente estudadas devido às suas amplas oportunidades de aplicação nas áreas médica e biomédica (ROBBENS et al., 2010), de bioeletrônica, catálise, cerâmica, de supercondutores (HAMOUDA, 2012; PATEL et al., 2013a; SINGH et al., 2014; VERMA et al., 2014), equipamentos eletro-ópticos, magnetismo, entre outros (BAGHERI GH; SABBAGHAN; MIRGANI, 2015).

A alta eficiência nos nano-óxidos é causada não só pela alta área de superfície, mas também pela grande concentração de defeitos estruturais presentes na superfície, no grau de aglomeração das nanopartículas, no tamanho, na geometria, na estrutura e cristalização, dentre outros (Figura 1).

Figura 1 - Fatores que interferem nas propriedades finais das nanopartículas.



Fonte: Arulmani; Anandan; Ashokkumar (2018)

Conforme as partículas diminuem de tamanho, chegando até a escala nanométrica, os átomos possuem ambientes de coordenação altamente defeituosos. Sendo assim, a maioria destes apresenta valências insatisfeitas e reside na superfície (MESHKANI; REZAEI, 2010; REZAEI; KHAJENOORI; NEMATOLLAHI, 2011a). Esses defeitos de superfície possibilitam que mais estados estejam presentes no intervalo de banda de energia. É relatado que as propriedades físicas das nanoestruturas dependem fortemente da presença de defeitos de cristal (LI et al., 2013).

### 2.2.1 Síntese de Nanomateriais

Na natureza existem sistemas que alcançam escala de nível atômico sem a necessidade de intervenção humana. Materiais nanométricos, incluindo fulerenos ( $C_{60}$ ), ocorrem naturalmente a partir de processos de combustão, como incêndios florestais, atividades vulcânicas e, indiretamente, a partir da combustão em alta temperatura nos processos industriais. As nanopartículas naturais também incluem as partículas ultrafinas, relevantes no estudo da poluição do ar e sua epidemiologia. As nanoestruturas são constituintes naturais dos seres vivos, originando, por exemplo, as cores iridescentes das asas de borboletas ou o efeito lótus, que faz com que as folhas de algumas plantas sejam altamente hidrofóbicas. As nanopartículas fabricadas sinteticamente são aquelas deliberadamente produzidas, em contraste com as que existem na natureza, ou são subprodutos de outras atividades humanas (DISNER; CESTARI, 2016).

No caso das nanopartículas produzidas sinteticamente, as propriedades desejadas aos materiais podem ser adequadas pelo controle de dimensão, de tamanho, da microestrutura e da composição do material, o que é geralmente alcançado por modificações nos métodos de síntese (AL-HAZMI et al., 2012). As propriedades dos nanomateriais são bastante sensíveis à sua morfologia, que depende do método de processamento (BUENO et al., 2014).

Do ponto de vista tecnológico, os nanomateriais podem ser preparados segundo a abordagem *bottom up* (“de baixo para cima”), na qual os materiais são constituídos a partir de átomos ou moléculas individuais. Outra possível técnica de preparação consiste no procedimento *top down* (“de cima para baixo”). Neste último ocorre ruptura de uma porção maior do material, formando nanopartículas (SOUSA; RANGEL, 2009; TANTRA et al., 2016).

Os processos *top down* envolvem o atrito ou o desgaste das matérias-primas, enquanto os processos *bottom up* são baseados em reações químicas a partir de soluções ou vapor de átomos, moléculas ou precursores para formar os nanomateriais (TANTRA et al., 2016).

Entre os processos *top down* pode-se citar a moagem mecânica, que reduz o tamanho de partícula do material através do atrito mecânico, requerendo muita energia e horas (ou dias) para completar o processo, gerando partículas com distribuição de tamanho muito ampla. A ablação a laser, outro processo *top down*, utiliza pulsos de laser de alta energia para remover e vaporizar material de uma superfície sólida e produzir nanomateriais (TANTRA et al., 2016).

Considerando-se os processos *bottom up* podem ser citados, entre os mais importantes e comuns, a síntese hidrotérmica, o processo sol-gel, a precipitação, a pirólise por aspersão, o método surfactante e as técnicas solvotérmicas, que produzem pós nanomagnéticos de alta qualidade (BUENO et al., 2014; CHAUDHURI; PARIA, 2012). Existem ainda os métodos de deposição-precipitação, o método de co-precipitação, o método de impregnação e o método de deposição química a vapor (SOUSA; RANGEL, 2009). No entanto, estes processos são geralmente inviáveis economicamente para a produção em larga escala de materiais nanoestruturados (BUENO et al., 2014).

Ainda em relação aos processos *bottom up* é importante destacar que o controle rigoroso de variáveis, tais como pH do meio reacional, temperatura de calcinação e a dispersão das espécies químicas de interesse, é considerado crítico. Isto é especialmente relevante quando se considera o controle do tamanho de partícula (SOUSA; RANGEL, 2009).

Em ambos os procedimentos, *bottom up* e *top down*, a síntese de nanopartículas é complexa e, portanto, há uma ampla gama de técnicas disponíveis para a produção de diferentes tipos de nanopartículas. O resultado é que é impossível generalizar todas as técnicas de síntese atualmente disponíveis (CHAUDHURI; PARIA, 2012).

## 2.3 NANO ÓXIDO DE MAGNÉSIO

O óxido de magnésio é um óxido de metal alcalino (LI et al., 2014b), possui estrutura cristalina simples (como a do cloreto de sódio), alto ponto isoelétrico, alta capacidade de adsorção, além de apresentar boa estabilidade térmica e química e biocompatibilidade (KHAIRALLAH; GLISENTI, 2007; LI et al., 2014b; PATEL et al., 2013a). Pode ser produzido em diversas formas geométricas (PATEL et al., 2013b) como, por exemplo, varetas, fios, tubos e partículas (LI et al., 2013).

A nanoestrutura do MgO exibe reatividade diferente da apresentada por sua forma convencional. O óxido de magnésio possui reatividade e taxas de adsorção que dependem basicamente de duas propriedades: grande área de superfície e formas de cristal incomuns, com quantidade elevada de pontos de superfície de canto / superfície de canto insaturados, bem como defeitos que são mais reativos (KHAIRALLAH; GLISENTI, 2007). Além disso, deve-se mencionar que o MgO tem um largo intervalo de *band gap*, entre 7,3 e 7,8 eV, com campo de ruptura de 12 mV/cm, o que é alto comparado aos dielétricos comuns, que possuem normalmente até 5,7 mV/cm de campo de ruptura (DAS et al., 2014).

A maioria das propriedades do óxido de magnésio, como sua atividade e sua área superficial, depende, em grande parte, do processo de calcinação. À medida que a temperatura de calcinação aumenta, a microporosidade começa a desaparecer como resultado do crescimento progressivo dos cristais de periclásio, e há uma queda na reatividade do material, particularmente sua suscetibilidade à hidratação (PILARSKA; KLAPISZEWSKI; JESIONOWSKI, 2017).

Dentre os vários nano óxidos metálicos estudados, o nano óxido de magnésio (MgO) é conhecido por ter interessantes aplicações nas indústrias química e eletrônica. Diversos trabalhos avaliam sua utilização como agentes antimicrobianos, na remediação de águas tóxicas, como aditivo em materiais refratários (KHAIRALLAH; GLISENTI, 2007; PATEL et al., 2013a), sensores eletroquímicos, biocomponentes (PATEL et al., 2013b), material para embalagens (ZHAO et al., 2015), tintas (LI et al., 2014a), etc. Além disso, o óxido de magnésio também é conhecido por sua resistência a chamas, resistência dielétrica e resistência mecânica (PILARSKA; KLAPISZEWSKI; JESIONOWSKI, 2017).

Na forma de pó, pode-se citar sua utilização em produtos farmacêuticos, em semicondutores, em revestimentos refletores e antirreflexo, em aditivos para óleos pesados, na reutilização de resíduos tóxicos e em aplicações de catalisadores (REZAEI; KHAJENOORI; NEMATOLLAHI, 2011b).

No caso de descontaminação de águas, o nano óxido de magnésio pode ser usado como adsorvente reativo, reduzindo a presença de clorofluorcarbonos e melhorando as reações de transesterificação em temperaturas super ou subcríticas (BAGHERI GH; SABBAGHAN; MIRGANI, 2015; MEHTA et al., 2012). Este fato é explicado, entre outras coisas, pelas propriedades microestruturais únicas do óxido de magnésio: sua porosidade, sua grande área superficial e a presença (junto com defeitos na estrutura cristalina) dos chamados sítios ácido-base, que produzem uma superfície altamente reativa (PILARSKA;

KLAPISZEWSKI; JESIONOWSKI, 2017)

Em se tratando de sua aplicação em sensores, pode-se destacar sua interação com as enzimas em sensores enzimáticos de glicose (ANUSHA et al., 2015; PATEL et al., 2013a; UMAR; RAHMAN; HAHN, 2009). A utilização de um percentual de nano óxido de magnésio no eletrodo de trabalho do biossensor facilita na imobilização da enzima e, portanto, aumenta a sensibilidade do biossensor frente a este analito (BAGHERI GH; SABBAGHAN; MIRGANI, 2015).

O MgO nanoestruturado tem área superficial elevada e atua, portanto, como agente de revestimento que ajuda a aumentar a eficiência de conversão de energia. Além disso, as nanoestruturas de MgO exibem a emissão de fotoluminescência azul à temperatura ambiente, assim como também são utilizadas como indicadores e fontes de fótons (VERMA et al., 2014).

Essas inúmeras aplicações de tecnologia avançada tornam-se possíveis devido à versatilidade do óxido de magnésio que, em geometria nanométrica unidimensional (1-D), pode apresentar-se nas formas de fios, cintos, hastes e tubos (LI et al., 2015).

### **2.3.1 Síntese de Nano Óxido de Magnésio**

O método mais convencional de síntese de MgO é por decomposição térmica de vários sais de magnésio. Porém, o óxido de magnésio produzido por este método possui grãos grandes, com baixa área de superfície e com tamanho variado (REZAEI; KHAJENOORI; NEMATOLLAHI, 2011b).

Sabe-se que diferentes características estruturais, como diferentes propriedades físicas, químicas e de superfície, (GAO; ZHOU; WANG, 2018) podem ser obtidas dependendo da rota de produção de óxido de magnésio escolhida (REZAEI; KHAJENOORI; NEMATOLLAHI, 2011b). Desta forma, rotas que priorizem a produção de óxido de magnésio com tamanho e distribuição de tamanhos de partículas menores são interessantes técnica e cientificamente. Alguns fatores de síntese, como temperatura, tempo, pH, agente gelificante e atmosfera de aquecimento, afetam consideravelmente as características do produto final (KHAIRALLAH; GLISENTI, 2007).

Assim, o desenvolvimento de uma estratégia fácil e eficaz para a fabricação controlável de nano / micro MgO com morfologia específica e / ou estrutura porosa é de importância científica e tecnológica (ZHAO et al., 2011).

Muitas estratégias de síntese têm utilizado diferentes técnicas de transformações físicas e químicas para a produção de MgO com elevada área superficial (BAGHERI GH; SABBAGHAN; MIRGANI, 2015), diferentes morfologias e tamanhos de partícula, conforme mostra a Figura 2. Cada rota produz nanoestruturas de diferentes tamanhos de partículas, podendo-se citar entre elas a precipitação química, a evaporação térmica, a combustão induzida por micro-ondas (BAGHERI GH; SABBAGHAN; MIRGANI, 2015), sol-gel, hidrotermal, vaporização por laser, deposição química por fase gasosa, (MESHKANI; REZAEI, 2010; REZAEI; KHAJENOORI; NEMATOLLAHI, 2011b; VERMA et al., 2014), métodos que utilizam surfactantes, (KHAIRALLAH; GLISENTI, 2007), etc.

A maioria desses métodos de síntese é cara e envolve reagentes orgânicos tóxicos. Além disso, necessitam de instrumentação sofisticada com condições de reação complicadas e apresentam baixo rendimento do material. Alternativamente, um método químico aquoso é uma maneira fácil de produzir o material em curto tempo de reação utilizando reagentes atóxicos. Adicionalmente, essa abordagem é vantajosa comparada com outras técnicas devido à sua simplicidade, confiabilidade, tendo como resultados bom custo-benefício, produção com alto rendimento e obtenção de material com elevada pureza (VERMA et al., 2014).

Dentre esses, o método hidrotérmico revelou algumas vantagens na síntese de partículas de MgO nanoestruturadas, altamente cristalinas e homogêneas. A síntese hidrotérmica é um processo que utiliza reações químicas ocorrendo em soluções aquosas sob pressão (GAO; ZHOU; WANG, 2018) em autoclave de aço com revestimento em Teflon e a uma temperatura acima do ponto de ebulição. As principais vantagens dos pós hidrotermicamente sintetizados são o baixo grau de aglomeração, além do excelente controle do tamanho dos cristalitos e da morfologia. No caso de um processo no qual soluções aquosas são substituídas por outras soluções ou por um solvente sob condições supercríticas ou aproximadamente supercríticas, os químicos preferem usar o termo processo solvotérmico. A utilização de métodos solvotérmicos reduz frequentemente a um mínimo absoluto as impurezas que aparecem nos materiais produzidos pela síntese hidrotérmica (PILARSKA; KLAPISZEWSKI; JESIONOWSKI, 2017) Entretanto, neste processo de síntese tem-se como desvantagem a possibilidade de aglomeração de partículas, que pode ser diminuída com a utilização de surfactantes, como o brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), por exemplo (NGA et al., 2013).

Figura 2 - Métodos de síntese utilizados para produção de nano MgO



Fonte: Pilarska; Klapiszewski; Jesionowski (2017).

A rota por precipitação com surfactantes é muito utilizada por consistir em um processo simples e de baixo custo, sendo capaz de produzir propriedades únicas, tais como alta razão entre área de superfície e volume e estreita distribuição de tamanhos de partículas (REZAEI; KHAJENOORI; NEMATOLLAHI, 2011b). Um exemplo é a síntese de MgO por meio de precipitação química utilizando hidróxido de amônia como precipitador na presença do surfactante polietilenoglicol (PEG 400). Como resultado obtém-se MgO com morfologia de nanoplacas. A rota em questão possui algumas vantagens como, por exemplo, condições mais suaves, menor custo e facilidade de processamento. Além disso, ocorre melhor adequação para a produção em escala industrial, sem necessidade de qualquer equipamento especial, como reator para operação em alta temperatura e alta pressão (WANG et al., 2007).

O método de precipitação simples utilizando copolímero tribloco (Pluronic P123) como tensoativo e sob condições de refluxo produziu nano cristais de MgO com elevada área superficial. Os resultados mostraram que a adição de surfactante permitiu preparar óxido de

magnésio com alta área superficial, assim como alterou sua morfologia. A forma de placa das partículas obtidas nessa etapa do processo foi completamente diferente da morfologia da amostra preparada sem tensoativo (REZAEI; KHAJENOORI; NEMATOLLAHI, 2011b).

Outro procedimento relatado é o método sol-gel, que é considerada uma abordagem promissora devido à sua simplicidade, bom custo-benefício, alto rendimento do produto final e baixa temperatura de reação. O processo baseia-se na hidrólise de precursores metálicos reativos, geralmente alcóxidos, para produzir o hidróxido de metal e o álcool desejados. A condensação de moléculas, que é acompanhada pela remoção de água, leva à formação de uma rede estrutural na forma de um gel denso e poroso. Como resultado da separação do solvente e secagem apropriada do gel, forma-se um hidróxido de metal em pó. A decomposição térmica por combustão ou calcinação em fornos pode então ser usada para obter o óxido de metal. Nesta rota, os processos de hidrólise e secagem têm uma influência decisiva nas propriedades químicas e físicas do produto final (PILARSKA; KLAPISZEWSKI; JESIONOWSKI, 2017). No entanto, o método sol-gel, geralmente, causa aglomeração das partículas de MgO, o que dificulta a sua ampla aplicação (MASTULI et al., 2012). Desta forma, a utilização de um composto com propriedade surfactante também é necessário neste processo de síntese.

Em todas as rotas de síntese apresentadas, os parâmetros do processo têm um efeito significativo na estrutura e nas propriedades morfológicas e dispersivas do produto. Por esta razão, várias equipes de pesquisadores estão realizando experimentos focados na determinação das condições de reação que terão o efeito mais favorável no curso da reação e, conseqüentemente, nas propriedades especificadas do produto. Na maioria das vezes são analisados o efeito da taxa e direção de dosagem dos reagentes, suas concentrações e proporções por massa ou volume, a temperatura dos processos de precipitação e calcinação e o método de secagem. De acordo com a literatura, as propriedades finais dos materiais, particularmente sua morfologia, são fortemente dependentes do tipo de precursor e do agente precipitante usado (PILARSKA; KLAPISZEWSKI; JESIONOWSKI, 2017)

Utilizando estas técnicas, é possível obter MgO que satisfaça as necessidades industriais. Os principais problemas que limitam estes métodos são o elevado consumo de energia, o longo tempo de produção e o alto custo dos equipamentos necessários. No entanto, o método sol-gel é recomendado para produzir MgO com grande distribuição de tamanho de partícula e com restrições mínimas (MBARKI; MNIF; HAMZAOU, 2015).

## 2.4 NANOPARTÍCULAS COM ESTRUTURA NÚCLEO - CASCA

Com o crescente interesse no comportamento das nanopartículas, muitas pesquisas focaram-se em desenvolver novas maneiras de fabricar, caracterizar e explorar as suas propriedades. Isso inclui estudos sobre tamanho, forma, composição e funcionalização das nanopartículas, levando à fabricação de materiais sofisticados especialmente designados para determinadas aplicações (HOLT et al., 2016).

Recentemente, o foco na síntese química de nanopartículas mudou de partículas em nanoescala formadas por um único composto para nanopartículas híbridas (GAWANDE et al., 2015). A síntese e caracterização de material de nanoestrutura híbrida têm como objetivo projetar e organizar nanomateriais em estruturas funcionais complexas, resultando em propriedades físicas únicas (MAHENDIRAN et al., 2011). As nanopartículas híbridas contêm geralmente dois ou mais domínios nano diferentes, o que leva a uma combinação de propriedades sinérgicas devido às interações interfaciais entre os diferentes materiais. Portanto, as nanopartículas híbridas são promissoras devido às suas propriedades multifuncionais e projetáveis.

Historicamente, o termo núcleo - casca foi cunhado para as nanopartículas concêntricas de semicondutores multicamadas. Porém, com o avanço no campo dos nanomateriais núcleo / casca, a definição pode ser estendida à classe de nanomateriais. Como condição, estes materiais devem possuir limites bem definidos entre o núcleo e a casca que o recobre total ou parcialmente, desde que possam ser identificados separadamente (GAWANDE et al., 2015).

Dentre os vários tipos de nanoestruturas híbridas, o desenvolvimento de compósitos estruturados do tipo núcleo / casca tem recebido muita atenção. A relevância desses materiais decorre de sua estrutura bifásica constituída por um núcleo e uma casca externa produzidos com materiais diferentes. Tal configuração possibilita a obtenção de sinergia entre as propriedades dos dois componentes (MAHENDIRAN et al., 2011; NOMOEV et al., 2015). A escolha dos materiais do núcleo e da casca depende fortemente da aplicação final das nanopartículas.

As nanopartículas núcleo / casca são projetadas para que o material da casca melhore a reatividade e a estabilidade térmica e química (MAHENDIRAN et al., 2011) do núcleo. Também se aplica essa técnica com objetivo de se utilizar um material de menor custo como núcleo para carregar uma casca de baixa espessura do material mais nobre (NOMOEV et al., 2015), melhorar a dispersão e a funcionalidade (CHAUDHURI;

PARIA, 2012), a compatibilidade do material do núcleo ou, melhorar a transferência de carga (YAO et al., 2010).

Geralmente, o núcleo é o principal componente ativo com propriedades funcionais, enquanto a camada exterior tem função de proteção para reforçar o desempenho do núcleo ou para trazer novas propriedades. Além disso, as propriedades podem ser modificadas, alterando os materiais constituintes ou a relação núcleo / casca (JIANG et al., 2016).

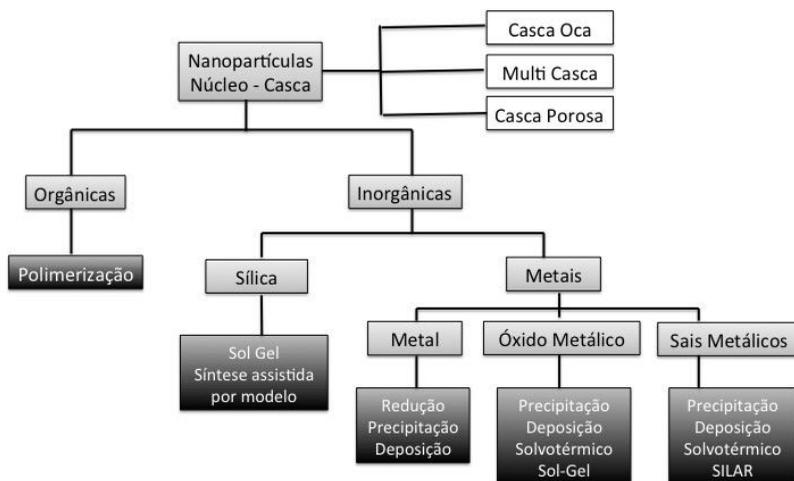
Desta forma, é possível obter estruturas, propriedades e aplicações únicas por meio da combinação de diferentes características dos componentes (MAHENDIRAN et al., 2011), desenvolvendo novas propriedades ópticas, catalíticas, magnéticas e sensoras (HOLT et al., 2016). As nanopartículas com estrutura núcleo / casca têm muitas aplicações práticas como, por exemplo, nas áreas biomédica e eletrônica, sendo utilizadas para liberação controlada de fármacos, na bioimagem, em sensores, como catalisadores (CHAUDHURI; PARIA, 2012), em equipamentos ópticos, magnéticos, eletrônicos, materiais para estocagem de energia, na engenharia genética e em células combustíveis (GAWANDE et al., 2015).

Como referido, existe, atualmente, uma ampla gama de aplicações para as nanopartículas com estrutura núcleo / casca, o que se tornou possível em consequência da existência de expressiva variedade de estruturas com essa configuração. Como resultado, a classificação de todas as nanopartículas de núcleo / casca disponíveis, por meio de suas aplicações industriais ou baseada em alguma outra propriedade, é uma tarefa desafiadora (CHAUDHURI; PARIA, 2012).

Uma forma de classificar as nanopartículas núcleo / casca é pelos materiais que as constituem, conforme Figura 3. Desta forma, as nanopartículas com estrutura núcleo / casca podem ser desenvolvidas com diversas combinações de materiais como, por exemplo, núcleo e casca inorgânicos, núcleo inorgânico e casca orgânica, núcleo orgânico e casca inorgânica e núcleo e casca orgânicos. Os materiais orgânicos são, geralmente, baseados em compostos que possuem carbono, como os polímeros, enquanto os materiais inorgânicos incluem metais, óxidos e sais metálicos. Comumente, a utilização de compostos com carbono aprimora a estabilidade e a biocompatibilidade de outros materiais (GAWANDE et al., 2015).

A escolha dos materiais do núcleo e da casca dependem fortemente da aplicação final das nanopartículas.

Figura 3 - Classificação das nanopartículas com estrutura núcleo-casca



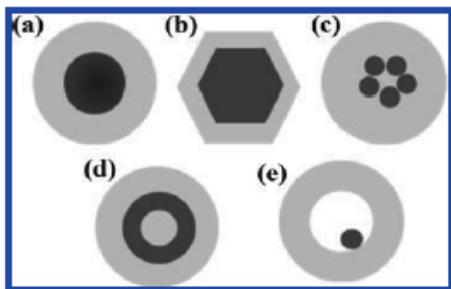
Fonte: Adaptado de Gawande et al. (2015).

As nanopartículas núcleo / casca podem ainda ser classificadas pelo tipo de estrutura que possuem. Os diferentes tipos de estruturas de núcleo / casca estão mostrados na Figura 4. Dentre estes, as nanoestruturas com núcleo e casca esféricas e concêntricas (Figura 4(a)) são as mais comuns. Nessa configuração a casca cobre completamente o material do núcleo e o sistema apresenta apenas dois tipos de materiais, ou seja, um material para o núcleo e outro diferente para a casca.

Existem também nanoestruturas concêntricas, porém, com diferentes geometrias, como mostra a Figura 4(b). Neste caso, outras geometrias podem também ser obtidas como, por exemplo, cubos, prismas, hexágonos, discos, tubos, etc. (JIANG et al., 2016). As nanoestruturas com múltiplos núcleos e uma casca (Figura 4(c)) são formadas por pequenas partículas do material do núcleo recobertas por uma única casca. Outra possível estrutura consiste em nano-cascas concêntricas que são utilizadas como alternativa para o recobrimento de um núcleo dielétrico por uma casca metálica, uma sobre a outra, formando uma estrutura do tipo A / B / A, como mostra a Figura 4(d). Ainda é possível sintetizar nanopartículas com estrutura de núcleo móvel envolto

por uma casca oca, conforme ilustra a Figura 4(e) (CHAUDHURI; PARIA, 2012).

Figura 4 - Diferentes tipos de nanopartículas com estrutura núcleo / casca: (a) esférica; (b) hexagonal; (c) múltiplos núcleos; (d) múltiplas cascas; (e) núcleo móvel.



Fonte: Chaudhuri; Paria (2012).

Para todos os tipos de nanopartículas com estrutura núcleo / casca, um dos grandes desafios relatados nas pesquisas é garantir a compatibilidade entre a casca e o núcleo e, além disso, permitir a síntese em escala industrial (GAWANDE et al., 2015).

Muitas estratégias de síntese têm sido estudadas para a preparação de nanoestruturas núcleo / casca: deposição de vapor químico, tratamento hidrotermal / solvotermal, eletrodeposição, por solução, dentre outras. (JIANG et al., 2016).

#### **2.4.1 Nanopartículas núcleo / casca com casca de carbono**

Nanopós de elementos metálicos, especialmente abaixo de um tamanho de 100 nm, são altamente reativos, sendo, portanto, necessário protegê-los, não apenas para evitar sua reação com o ar, mas também para evitar sua aglomeração. Assim, esses materiais são frequentemente passivados por vários métodos. Um dos métodos é o revestimento destes materiais com carbono (AKTEKIN; EYÖVGE; ÖZTÜRK, 2017).

O carbono é um material fascinante, podendo ser obtido em várias formas, incluindo os fulerenos, os nanotubos de carbono (CNTs), o grafeno, o diamante e em fase amorfa. Os materiais de carbono têm atraído cada vez mais interesse devido à sua alta condutividade elétrica, estabilidade química, baixo custo e formas versáteis, como fibras, pós, monólitos, tubos e compósitos, etc. (JIANG et al., 2016).

O carbono pode ser considerado como um revestimento ideal, pois é leve e altamente inerte em ambientes químicos e físicos extremos. Além disso, as propriedades superficiais dos revestimentos de carbono podem ser modificadas através de sua funcionalização química, o que é de extrema importância para diversas aplicações (BYSTRZEJEWSKI et al., 2009).

O encapsulamento de materiais em carbono tem atraído muita atenção devido às propriedades físicas intrínsecas oferecidas por este processo, resultando em uma ampla gama de aplicações, tais como: armazenamento de dados magnéticos, imagens de ressonância magnética, sistemas de liberação controlada de fármacos, etc. (DYJAK et al., 2013). Além disso, os nanomateriais recobertos com carbono são de grande interesse, pois, como recobrimento, este elemento proporciona estabilidade contra a oxidação (BAE et al., 2012) e a degradação aos materiais recobertos (MAHENDIRAN et al., 2011). Adicionalmente, recobrir materiais com camadas de carbono melhora suas propriedades eletroquímicas (BAI et al., 2014) e também a dispersividade (BAE et al., 2012).

Em contraste com as diversas vantagens oferecidas pela utilização de casca de carbono, de acordo com a revisão da literatura realizada, apenas alguns estudos têm se concentrado neste processo. Isso ocorre, especialmente, devido às dificuldades de seus procedimentos de síntese e purificação (DYJAK et al., 2013).

Entretanto, existem relatos de óxidos metálicos recobertos com carbono produzidos por diferentes métodos de síntese e para diversas aplicações. Essa configuração é interessante, pois o recobrimento de um óxido metálico com carbono hidrofóbico minimiza o problema de adsorção de água devido à superfície não polar do carbono. Desta forma, óxidos metálicos com casca de carbono como, por exemplo, ZnO, CaO, TiO<sub>2</sub> e MgO já foram produzidos por diversas rotas de síntese (BAI et al., 2014; VU; HO; LEE, 2016).

## 2.5 SÍNTESE DE MATERIAIS COM ESTRUTURA NÚCLEO - CASCA

No que diz respeito à síntese de nanopartículas com estrutura núcleo / casca, as técnicas que têm sido utilizadas para sintetizar nanomateriais podem, geralmente, ser aplicadas para preparar os componentes de núcleo / casca. É possível a utilização de abordagens *top down*, em que controles externos, como técnicas de microfabricação, estresse mecânico e outras, são utilizados para segmentar materiais,

formando, assim, os nanomateriais desejados com diferentes formas e tamanhos. Entretanto, os processos *bottom up* são, usualmente, preferidos (GAWANDE et al., 2015), principalmente pelo fato de permitirem maior controle, resultando em um recobrimento uniforme durante a formação da partícula.

Também é possível utilizar uma combinação das duas abordagens. Por exemplo, partículas do núcleo podem ser sintetizadas pela abordagem *top down* e, posteriormente, revestidas por um método *bottom up*, mantendo, assim, a espessura do invólucro uniforme e precisa (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012). Neste último caso, os materiais são sintetizados a partir de blocos moleculares ou atômicos baseando-se nas propriedades químicas inerentes dos constituintes individuais e nas suas interações mútuas para permitir o controle da forma e do tamanho dos nanomateriais. No entanto, outros procedimentos novos e modificados estão sendo continuamente desenvolvidos e relatados (GAWANDE et al., 2015).

As técnicas de síntese de nanopartículas de núcleo / casca por processos *bottom up* podem ser classificadas em dois tipos, dependendo da disponibilidade de partículas de núcleo: (I) as partículas de núcleo são sintetizadas e inseridas em outro sistema adequado para revestir o material com a casca; e, (II) as partículas do núcleo são sintetizadas e subsequentemente revestidas *in situ* por outro material, formando a casca. No primeiro método, as partículas de núcleo são sintetizadas, purificadas por lavagens sucessivas e secas. Posteriormente, são submetidas ao processo de modificação de superfície adequado para torná-las aptas ao revestimento com o material formador da casca. No segundo método, as partículas de núcleo são primeiramente sintetizadas utilizando reagentes adequados na presença de um inibidor de crescimento e / ou modificador de superfície; depois da formação do núcleo estar completa, são adicionados mais reagentes para formar a casca *in situ* (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012).

A maioria das nanoestruturas núcleo / casca é preparada com base na abordagem de síntese que utiliza duas etapas isoladas, produzindo-se o núcleo independente e, posteriormente, revestindo-o com o material da casca. Este processo precisa combinar diferentes métodos como, por exemplo, síntese hidrotermal, eletrodeposição, deposição por solução química, tratamento solvotérmico, oxidação térmica, pulverização, deposição por laser pulsado (JIANG et al., 2016), sol-gel, microemulsão, etc. (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012).

O passo mais importante durante a síntese de partículas núcleo / casca é manter o revestimento uniforme e controlar a espessura da casca.

Porém, embora vários pesquisadores tenham tentado controlar a espessura do revestimento usando os métodos citados, os procedimentos ainda não estão bem estabelecidos e o controle adequado é muito difícil. As principais dificuldades são: (I) aglomeração de partículas do núcleo no meio de reação; (II) formação preferencial de partículas separadas do material da casca em vez de revestimento do núcleo; (III) cobertura incompleta da superfície do núcleo e (IV) taxa de reação (CHAUDHURI; PARIA, 2012).

Normalmente, agentes tensoativos e polímeros são frequentemente utilizados para fins de modificação da superfície do núcleo. Estes são capazes de alterar a carga superficial e a seletividade das partículas do núcleo. Assim, o material da casca é depositado seletivamente sobre a superfície do núcleo para formar partículas núcleo / casca uniformes e completamente revestidas (CHAUDHURI; PARIA, 2012).

Tanto o tamanho quanto a distribuição das partículas são parâmetros importantes na síntese e aplicações subsequentes de nanopartículas. Com o aumento do tamanho de partícula, a área superficial específica e o intervalo de energia entre as bandas de valência e de condução diminuem. Como resultado, as propriedades das partículas também mudam. Portanto, a obtenção de partículas de tamanho menor, com distribuição de tamanho estreita e menor tendência a aglomerar são os fatores importantes a serem considerados durante o processo de síntese (CHAUDHURI; PARIA, 2012).

Em vista disso, é importante desenvolver um método simples e econômico para a produção desses materiais. Apesar de alguns resultados promissores terem sido alcançados, o desenvolvimento de nanoestruturas núcleo / casca ainda está em fase inicial e ainda há muitos desafios. Dentre eles, pode-se citar: (I) a maioria dos relatos atuais sobre a síntese de nanoestruturas núcleo / casca é por meio de métodos que envolvem mais de um processo, o que pode ser demorado e dispendioso. Assim, o desenvolvimento de processos sintéticos e de fabricação simples e econômicos para nanomateriais núcleo / casca com morfologias bem definidas e funções ajustáveis ainda é desejável; (II) o controle de muitos parâmetros estruturais, incluindo diâmetro, espaçamento, comprimento, porosidade das nanoestruturas núcleo / casca e espessura do núcleo e da casca é também um desafio; (III) a ampla compreensão da relação entre nanoestruturas núcleo / casca e o aprimoramento do desempenho eletroquímico ainda está em fase primária (JIANG et al., 2016).

Assim, a síntese de estruturas *núcleo - casca* exige o controle adequado de alguns fatores importantes, como o meio reacional e os

parâmetros físicos, como a temperatura, a concentração dos reagentes, o pH do meio, a natureza da reação e também a aplicação de alguma força externa (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012).

### 2.5.1 Efeito do Meio Reacional

O meio de síntese é um fator que tem influência significativa no tamanho e na distribuição de tamanho de partículas. No geral, em um método *bottom up*, as partículas são sintetizadas via rota química, em fase aquosa ou não aquosa, ou em microemulsão. Ambos os métodos têm vantagens e desvantagens, dependendo da situação.

A síntese de nanopartículas em fase aquosa volumétrica é um método simples devido a algumas facilidades, como no processo de separação das partículas, no aumento de escala, na etapa de purificação e para manter a concentração de reagentes necessária para obter o produto desejado. Por outro lado, o controle adequado do tamanho de partícula por alteração dos parâmetros externos é dificultado, especialmente quando o material é hidrofóbico. Como resultado, espera-se, em geral, partículas de tamanho maior, com distribuição grande de partícula. Além disso, o revestimento uniforme do núcleo com o material do invólucro para formar partículas núcleo / casca completas também é difícil. Para facilitar o revestimento uniforme, normalmente, utiliza-se um modificador de superfície (surfactante ou polímero em bloco) (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012).

A síntese de nanopartículas por microemulsão tem como vantagens o melhor controle do tamanho de partícula, a distribuição estreita de tamanho e também o revestimento uniforme do núcleo. Porém, uma microemulsão é um sistema complexo, a separação e a purificação das partículas são difíceis e também há dificuldades na produção de grandes quantidades de partículas. Em um sistema de microemulsão, os tensoativos formam micelas reversas, que atuam como centro para a nucleação e crescimento das nanopartículas. Nesse tipo de sistema, o tamanho de partícula e a morfologia dependem, principalmente, do tamanho da gota. O tamanho da gota, por sua vez, também depende do valor do equilíbrio hidrófilo-lipófilo do surfactante (HLS), do comprimento da cadeia do tensoativo e da razão água para surfactante. Esse método é usado, principalmente, para diferentes tipos de síntese de nanopartículas inorgânicas para os quais a reação química prossegue em fase aquosa (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012).

## 2.5.2 Efeito da Temperatura

A temperatura é o parâmetro de reação mais comumente usado para controlar a cinética de reação para a formação de nanopartículas. Em geral, para reações exotérmicas, a taxa de reação diminui com o aumento da temperatura, enquanto que o oposto ocorre com reações endotérmicas. Normalmente, a temperatura não é um parâmetro importante para reações de redução ou sol-gel, mas é, de fato, um parâmetro fundamental para decomposições térmicas, polimerizações ou reações de precipitação.

No caso das reações de precipitação, uma reação pode ser dividida em três etapas diferentes: (I) nucleação; (II) crescimento e (III) aglomeração. Como resultado, o tamanho das partículas depende da taxa relativa destas três etapas diferentes.

O processo de nucleação depende da natureza da reação química, seja ela endotérmica ou exotérmica. Já o processo de crescimento é mais complicado, pois depende da natureza da reação, bem como da difusão dos átomos para a superfície dos núcleos. Normalmente, são preferíveis baixas temperaturas (cerca de 100 °C) para as reações de coprecipitação, temperaturas médias (de 100 a 500 °C) para reações de decomposição hidrotérmica e térmica e temperaturas elevadas (acima de 500 °C) para as calcinações. No entanto, em geral, baixas temperaturas são favoráveis para a síntese de nanopartículas núcleo / casca. Isso ocorre, principalmente, devido à necessidade de se manter a formação do material da casca insaturado dentro da mistura reacional. Como resultado, tem-se o revestimento apropriado da superfície do núcleo em vez da formação de novos núcleos separados. Temperaturas baixas também levam a menor mistura dos átomos do núcleo e da casca na interface.

Como mencionado anteriormente, para a síntese *in situ* de partículas núcleo / casca, a modificação da superfície do núcleo é essencial para um bom revestimento. Para isso, normalmente, realiza-se a adsorção de um agente tensoativo apropriado sobre a superfície a ser modificada. Assim, essa etapa contribui para que o material da casca seja depositado seletivamente na superfície do núcleo. Em temperaturas elevadas, a densidade de adsorção do agente tensoativo na superfície do núcleo é reduzida. Como resultado, o revestimento seletivo uniforme é dificultado (CHAUDHURI; PARIJA, 2012).

## 2.5.3 Efeito da Concentração de Reagente

A concentração de reagente é outro parâmetro importante para o controle do tamanho do núcleo ou da espessura da casca.

O estabelecimento do equilíbrio da reação e, portanto, do tamanho final das partículas, consiste em dois processos: (I) reação entre os reagentes para formar núcleos; e (II) colisão entre núcleos ou difusão de moléculas para a superfície dos núcleos e deposição para chegar ao tamanho final da partícula.

Se a taxa de reação for rápida, o tamanho de partícula final dependerá totalmente do processo de crescimento. Quando houver mais do que um reagente presente, com baixa concentração de reagentes, o número de núcleos formados será menor, provavelmente devido à taxa de reação lenta. Os átomos (embriões) constituídos posteriormente irão colidir com os núcleos que já se formaram em vez de formar novos núcleos. Este processo leva à formação de partículas de maior tamanho. Quando a concentração de reagente aumenta, um número maior de núcleos será formado, o que leva a partículas de tamanho menor.

A formação de casca na presença da partícula de núcleo ocorre normalmente através do processo de nucleação heterogênea. Os embriões do material da casca são depositados diretamente sobre a superfície do núcleo e continuam formando núcleos e crescendo na própria superfície, em vez de formar novos núcleos independentes. Como resultado, taxas lentas de reação favorecem a formação de revestimentos uniformes. Por conseguinte, uma baixa concentração de reagentes é mais favorável para a síntese de nanopartículas núcleo / casca. Em geral, o tamanho de partícula de núcleo / casca ou espessura de casca aumenta com o aumento da concentração de reagente (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012).

#### **2.5.4 Efeito da Concentração de Modificadores de Superfície**

A concentração do modificador de superfície também desempenha um papel importante no controle do tamanho e da morfologia das nanopartículas núcleo / casca. Os modificadores de superfície iônicos adsorvem-se sobre a superfície do núcleo e geram uma carga uniforme na superfície da partícula. É, portanto, possível gerar partículas de núcleo de tamanho menor, reduzindo a tendência de aglomeração das mesmas. Consequentemente, o material da casca com carga oposta irá, seletivamente e uniformemente, depositar-se sobre a superfície do núcleo.

Os resultados experimentais mostram que os monômeros que constituem os modificadores desempenham um papel duplo, ou seja, no controle do tamanho e através da modificação da superfície aumentam a força motriz para a formação da casca.

A densidade de adsorção do modificador de superfície depende da sua concentração. A densidade aumenta com o aumento da

concentração até um determinado limite e torna-se, então, constante (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012).

### **2.5.5 Efeito do pH**

O efeito do pH sobre o tamanho de partícula depende, principalmente, do mecanismo de reação envolvido. Isso é especialmente verdadeiro quando os íons  $H^+$  ou  $OH^-$  estão diretamente envolvidos na reação. As reações de redução e de precipitação também são fortemente afetadas pelas mudanças no pH do meio.

Em reações redox, o composto com o maior potencial de redução é reduzido pela oxidação do composto com o menor potencial de redução. O potencial de redução de meia-célula de um par redox depende do pH do meio. Assim, um pH favorável é altamente desejável para controlar a reação.

A extensão da modificação da superfície também pode ser controlada ajustando-se o pH do meio. Quando o núcleo é hidrofílico, a carga superficial depende do pH, especialmente quando se utilizam modificadores para a alteração superficial do revestimento. Por conseguinte, o pH do meio de síntese é normalmente mantido com o objetivo de maximizar a força de acionamento (diferença de carga relativa entre o núcleo e os materiais de revestimento) para depositar o revestimento uniformemente (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012).

### **2.5.3 Efeito de Forças Externas**

Além dos parâmetros de reação mencionados, a aplicação de força externa sobre o sistema pode também ser utilizada para controlar o tamanho de partícula. Entre as diferentes forças utilizadas para a síntese de partículas, a sonicação e as forças elétricas são as mais comuns.

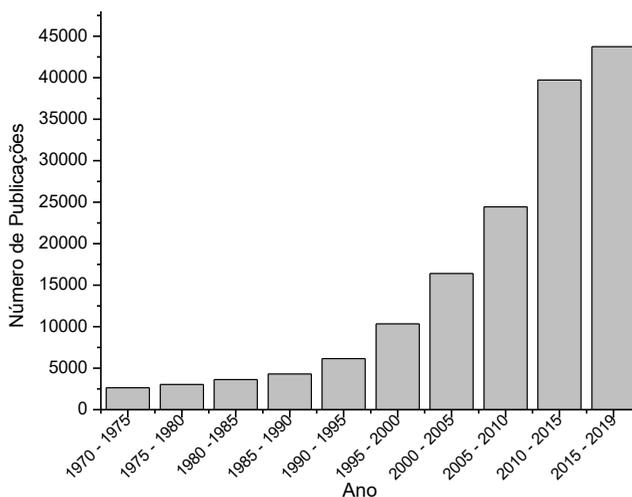
O processo de energia sonora usado para induzir alterações físicas ou químicas dentro de um meio é chamado de sonoquímica. Esta técnica de síntese utiliza a sonicação constante para melhorar a velocidade de reação, desagregar os aglomerados e aumentar a dispersão das partículas no meio reacional. A irradiação ultrassônica acelera a reação devido à formação de cavidades localizadas que duram por um curto período de tempo. Assim, a reação ocorre dentro destas cavidades, que atuam como microrreatores. O tamanho de partícula de núcleo / casca ou morfologia, sob vibração ultrassônica, dependerá da formação do material de casca se o núcleo for sintetizado separadamente e, subsequentemente, adicionado à mistura de reagentes.

A eletrodeposição é outra técnica usada para a síntese de nanopartículas núcleo / casca. A formação da casca sobre o núcleo utilizando polímeros carregados ou materiais inorgânicos pode ser realizada na presença de um potencial elétrico externo. Quando a reação ocorre em fase aquosa à temperatura ambiente, a espessura do material da casca pode ser controlada com precisão por este método. Na eletrodeposição, o componente utilizado como núcleo é depositado sobre um material que atua como suporte (matriz). Este pode ser usado como eletrodo ou meio eletrolítico. Quando ocorre a aderência entre ambos os materiais devido às forças eletrostáticas, a casca é depositada sobre a superfície do núcleo (CHAUDHURI; PARIA, 2012).

### 3 ESTADO DA ARTE: ESTRUTURAS NÚCLEO-CASCA DE MAGNÉSIO E CARBONO

O óxido de magnésio continua atraindo a atenção em diversas áreas do conhecimento em razão das suas interessantes propriedades, tanto em estrutura macro quanto nano. Através de uma pesquisa básica na Base de Dados Scopus sobre o termo “Óxido de Magnésio” em julho de 2018, é possível encontrar 155.487 artigos e, como pode ser observado na Figura 5, há um grande aumento nas publicações nesta mesma base de dados nos últimos anos, comprovando a importância de desenvolvimento de estudos nesta área.

Figura 5 - Quantidade de trabalhos publicados com o termo "óxido de magnésio" na base de dados Scopus.



Fonte: Base de dados Scopus (2018)

Devido à alta razão entre a área de superfície e o volume das nanopartículas, o óxido de magnésio reage rapidamente com água e  $\text{CO}_2$  da atmosfera, modificando, assim, as propriedades de superfície dos nanocristais (DYJAK et al., 2013). O magnésio como metal já é bastante reativo, sendo capaz de armazenar 7,6 % em peso de hidrogênio (AKTEKIN; EYÖVGE; ÖZTÜRK, 2017)

Devido a esta alta taxa de reação com a água na fase líquida ou vapor, o uso de nano óxido de magnésio para adsorção e desativação de

agentes poluentes é prejudicada (BEDILO et al., 2002). Além disso, em qualquer outra aplicação em que haja contato direto ou indireto com a água, a eficiência do óxido de magnésio é diminuída.

Desta forma, torna-se interessante modificar a superfície das nanopartículas com algum material que seja estável em condições ambientes e que melhore suas propriedades físico-químicas básicas e dispersivas-morfológicas e a química da superfície. O caminho para o sucesso, como a maioria dos estudos demonstra, é a obtenção de nanoproductos com morfologias específicas de partículas e com propriedades hidrofóbicas (PILARSKA; KLAPISZEWSKI; JESIONOWSKI, 2017)

Dentre os vários possíveis materiais, o carbono é um dos mais cotados para a encapsulação do magnésio em consequência da sua alta estabilidade química, da baixa densidade, das propriedades físicas e do baixo custo (ZHENG et al., 2018). Além disso, o revestimento de carbono pode ser facilmente removido por oxidação, quando necessário (DYJAK et al., 2013).

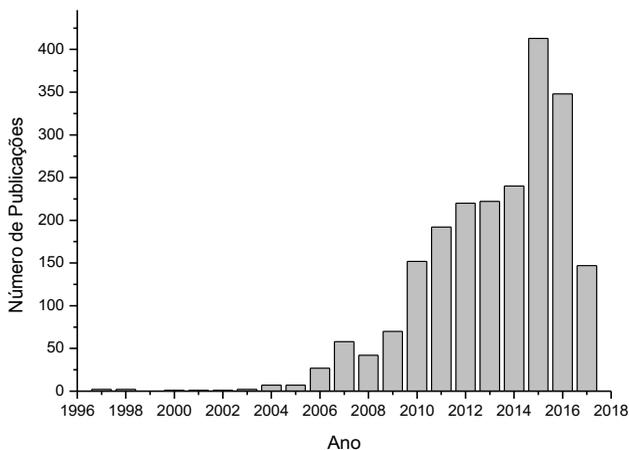
O carbono ativado é constituído, principalmente, de estruturas grafíticas, que exibem superfície menos polar, e a tendência para adsorver a água é menor em comparação com as superfícies de óxido de metal nanocristalino. Portanto, se as partículas de óxido de metal forem revestidas com um carbono poroso, o problema de reatividade com a água poderia ser minimizado, permitindo ainda a sorção destrutiva de poluentes por adsorção sobre o carbono seguido pela migração para a superfície de óxido nanocristalino (BEDILO et al., 2002).

Por uma simples análise bibliométrica dos termos “*núcleo - casca*” e “*nanoparticles*” no Scopus, base referencial da Editora Elsevier, é possível perceber que o tema é recente e que o número de pesquisas na área vem crescendo consideravelmente a partir de 2005, conforme mostra a Figura 6.

A maior parte dos trabalhos é publicada na China e nos Estados Unidos, com aproximadamente 44 % e 12 % dos trabalhos, respectivamente. O Brasil está na décima nona posição no ranking mundial, com apenas 0,87 % dos trabalhos publicados, conforme mostra a Figura 7. No Brasil, a maioria dos trabalhos foi desenvolvida na Universidade Estadual de Maringá. Dentre as universidades brasileiras, a Universidade Federal de Santa Catarina ocupa a décima posição na quantidade de publicações desenvolvidas e publicadas nesta base de dados com os temas citados. Além disso, podem-se citar parcerias de trabalhos desenvolvidos no Brasil com pesquisadores de países como Estados Unidos, Alemanha, China, França, Argentina, Índia, Japão,

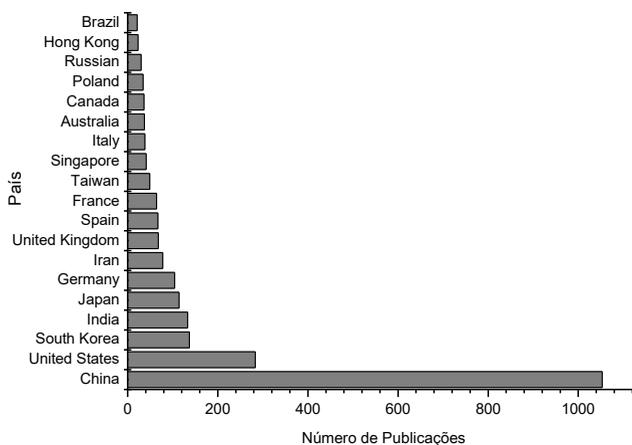
Portugal e outros.

Figura 6 – Quantidade de publicações por ano na base de dados Scopus sobre os temas “core shell” e “nanoparticles”.



Fonte: Base de dados Scopus (2018)

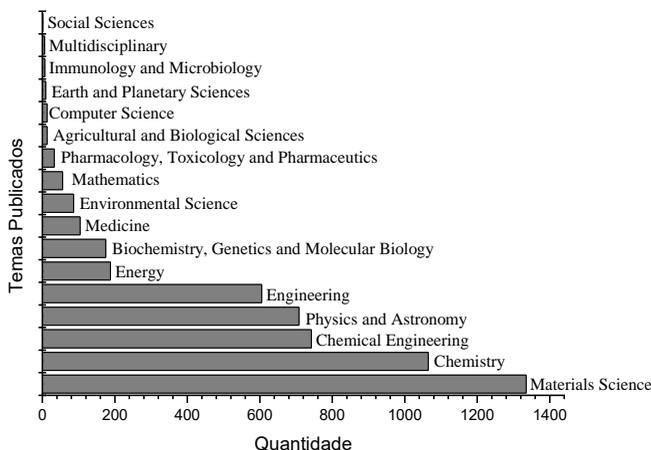
Figura 7 – Número de publicações por país na base de dados Scopus sobre os temas “core shell” e “nanoparticles”



Fonte: Base de dados Scopus (2018)

Dentre os temas mais vinculados aos termos pesquisados está Ciência dos Materiais, seguido por Química, Engenharia Química, Física e Astronomia, Engenharia e outros, conforme mostra a Figura 8.

Figura 8 – Principais áreas de publicação na base de dados Scopus sobre os temas “core shell” e “nanoparticles”.



Fonte: Base de dados Scopus (2018)

A síntese de nanopartículas núcleo / casca de magnésio e carbono pode ser feita por vários processos, incluindo a deposição química de vapor (CVD), a pirólise de aerogel de hidróxido de magnésio modificado com resorcinol, a precipitação com sucrose e a síntese em uma única etapa (VU; HO; LEE, 2016).

No estudo desenvolvido por Vo, Hu e Lee (2016), o óxido de magnésio recoberto por carbono (MgO@C) foi sintetizado por processo aerogel com o objetivo de remover eficientemente agentes de armas químicas. A síntese utilizava como precursores soluções de metóxido de magnésio e glicose em reator com fluxo de nitrogênio. Após o processo de síntese, o material obtido era calcinado com diferentes rampas de aquecimento até 500 °C em forno a vácuo. O trabalho ainda avaliou diferentes razões molares entre metóxido de magnésio e glicose. Os autores concluíram que recobrir o óxido de magnésio com carbono melhora sua reatividade e a capacidade de sorção, principalmente em condições em que há presença de umidade (VU; HO; LEE, 2016).

Kim et al. (2014) obtiveram MgO@C pela síntese entre bis(ciclopentadienil) magnésio e gelo seco puro. O produto obtido foi calcinado em atmosfera de nitrogênio a 800 °C (KIM et al., 2014).

Zhou et al. (2008) sintetizaram MgO@C pela reação entre sucrose e nitrato de magnésio dissolvidos em água e precipitado por hidróxido de amônio. Obtiveram, neste primeiro processo, Mg(OH)<sub>2</sub>/Sucrose, que foi então calcinado a 500 °C. Neste processo, pela simples mudança entre a proporção molar de sacarose e magnésio, pode-se ajustar não apenas o tamanho de cristalito do MgO@C sintetizado, mas também os conteúdos de carbono no revestimento da superfície dos óxidos (ZHOU et al., 2008).

Os trabalhos de MEL'GUNOV et al. (2003) avaliaram a síntese de MgO@C a partir de fitas de magnésio em reação com metanol, para produzir uma solução de metóxido que foi, posteriormente, misturada com tolueno para produzir um gel de hidróxido. O hidróxido foi aquecido para formar MgO e, então, o carbono foi depositado por CVD (MEL'GUNOV et al., 2003).

O MgO com estrutura tipo sanduíche foi também sintetizado via rota hidrotérmica, através da utilização de cloreto de magnésio hexahidratado, como precursor do óxido de magnésio, e dextrose monohidratado, como precursor de carbono em polivinilpirrolidona (ZHENG et al., 2018).

Alguns autores avaliaram a produção de nano partículas de óxido de magnésio recobertas com carbono em combinação com algum outro material. Este é o caso dos trabalhos de MAHENDIRAN et al. (2011) e Dyjak et al. (2013). O primeiro autor estudou a produção de estruturas núcleo / casca de NiO e MgO recobertas com carbono e MgO, enquanto o segundo utilizou o mesmo recobrimento para partículas de MgO e Fe<sub>3</sub>C (DYJAK et al., 2013; MAHENDIRAN et al., 2011).

No primeiro caso, as nanopartículas de NiO/MgO@C foram sintetizadas por um método de síntese chamado de RAPET (*Reaction under Autogenic Pressure at Elevated Temperatures*), ou seja, reação sob pressão autógena e elevadas temperaturas. A síntese ocorre pela dissociação térmica de uma solução contendo acetato de níquel e acetilacetato de magnésio em um reator de aço inoxidável. A decomposição de acetatos metálicos e acetilacetatos metálicos sob pressão autógena em temperaturas elevadas produziu dois produtos diferentes, dependendo da natureza do metal. A decomposição dos acetatos de metais nobres, ou metais com um potencial de redução positivo, origina o metal como núcleo e carbono como a casca. Estes resultados foram obtidos para acetato de prata, acetato de cobre e mesmo

para acetatos de níquel e cobalto. Por outro lado, quando a decomposição dos acetatos de metais fortes (potencial de redução padrão  $< -0,3$  V), como o zinco e o ferro, é conduzida sob pressão autógena, o núcleo obtido é composto por seus óxidos (MAHENDIRAN et al., 2011).

Já para o segundo trabalho, uma película de carbono fina em torno de nanopartículas de MgO e Fe<sub>3</sub>C foi preparada por uma reação de combustão. As nanopartículas bem cristalizadas de MgO@C e Fe<sub>3</sub>C@C foram sintetizadas em uma combustão autopropagativa de misturas de magnésio com ferro pentacarbonil. Após a síntese, as nanopartículas núcleo / casca passaram por um processo de purificação em ácido hidrocloreídrico fervente. Podem ser utilizados como agentes de redução elementos com elevada afinidade química com o oxigênio, tais como alumínio, estrôncio e cálcio (DYJAK et al., 2013).

Percebe-se que, em comparação com a quantidade de trabalhos existentes sobre a produção de outros nano óxidos metálicos com recobrimento de carbono, há poucos trabalhos que citam a produção de nanoestruturas compostas por óxido de magnésio e carbono. Além disso, a maioria dos trabalhos existentes estuda processos complexos de síntese que dificilmente serão ampliados para escala industrial.

Sendo o óxido de magnésio um composto que pode ser utilizado para as mais diversas finalidades (KHAIRALLAH; GLISENTI, 2007; LI et al., 2014a; MEHTA et al., 2012; PATEL et al., 2013a, 2013b; REZAEI; KHAJENOORI; NEMATOLLAHI, 2011b; UMAR; RAHMAN; HAHN, 2009; ZHAO et al., 2015), muitas delas ocorrendo em presença de água, poucos trabalhos exploram a possibilidade de aplicação destas nanopartículas recobertas em comparação com o uso de nanopartículas simples de óxido de magnésio.

Muitos dos trabalhos mencionados, além de não apresentar condições de síntese simples de serem desenvolvidas, impossibilitando o desenvolvimento de trabalhos com maior aplicabilidade do composto formado, ainda não comprovam por imagens de microscopia a formação dos revestimentos. Desta forma, percebe-se a necessidade de estudos aprofundados sobre a síntese de nanopartículas de óxido de magnésio recobertas com carbono a partir de processos mais simples e com maior controle da morfologia das partículas geradas e do recobrimento das mesmas.

Além disso, apesar destas nanopartículas recobertas com carbono, necessitarem de um tratamento térmico posterior a etapa de síntese para transformação do hidróxido de magnésio em óxido de magnésio, nenhum dos artigos encontrados avalia qual o efeito deste

tratamento na morfologia e na microestrutura das nanopartículas formadas.

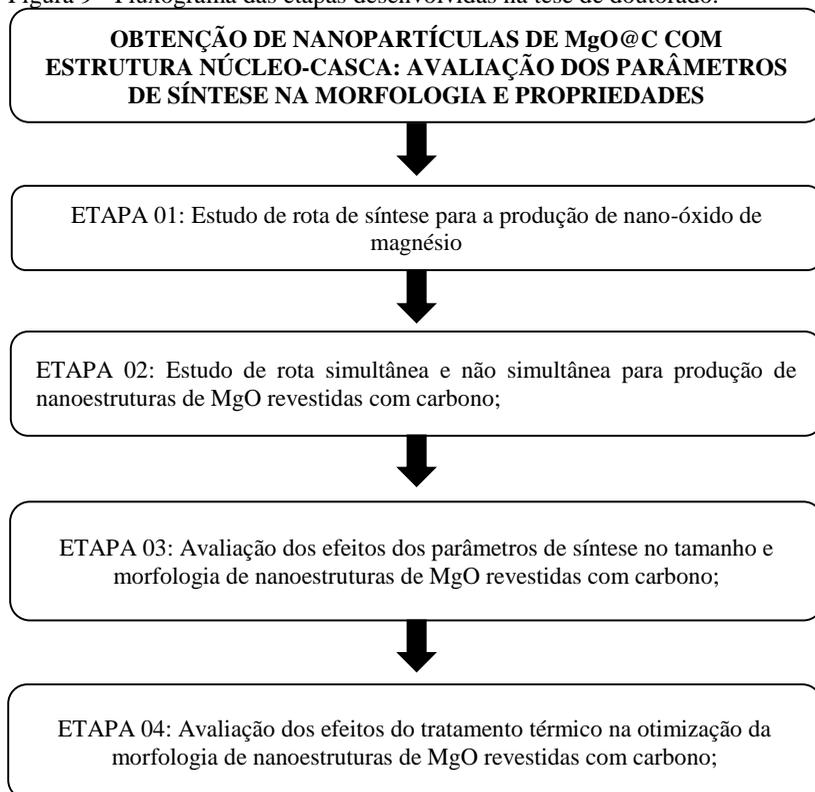


## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e as metodologias utilizadas na obtenção das nanopartículas núcleo-casca de MgO@C. São apresentadas também informações a respeito das técnicas que foram empregadas na caracterização dos materiais obtidos.

As atividades previstas para o completo desenvolvimento desta tese estão configuradas em etapas para melhor organização e visualização. O fluxograma apresentado na Figura 9 mostra as principais etapas previstas para a conclusão do trabalho. Na sequência é apresentado um detalhamento do fluxograma.

Figura 9 - Fluxograma das etapas desenvolvidas na tese de doutorado.



Fonte: a autora (2018).

## **ETAPA 1: Avaliação de rota de síntese para a produção de nano-óxido de magnésio**

A produção das nanopartículas de óxido de magnésio foi desenvolvida a partir de uma rota sol-gel utilizando 51,2 g de nitrato de magnésio hexahidratado e 25,2 g de ácido oxálico, caracterizando uma proporção molar 1:1, dissolvidos separadamente em 100 ml de etanol cada. A solução de nitrato de magnésio foi, então, gotejada na solução de ácido oxálico sob agitação constante. Depois de misturadas, as soluções foram deixadas descansar por 24 h. A partir disto, as amostras foram filtradas e lavadas com uma mistura de água e etanol, secas a 100 °C em estufa à vácuo por 24 h e calcinadas à 900 °C por 2 h (KUMAR et al., 2011).

O estudo da rota de síntese do óxido de magnésio é uma etapa importante para garantir a produção de nanopartículas de óxido de magnésio em condições regulares de síntese.

Para avaliação das propriedades físicas e químicas das nanopartículas obtidas nas quatro rotas citadas foram empregadas as técnicas de difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial exploratória (DSC), análise de área superficial (BET), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV) e espectroscopia de raios X dispersiva em energia (EDS), conforme descrito a seguir.

### ***Difração de Raios X (DRX)***

A técnica de difração de raios X foi empregada para avaliar a formação de óxido de magnésio, sua pureza e também para verificar se o tamanho de cristalito formado está na faixa de nanômetros. Além disso, a difração de raios X pode fornecer informação sobre a possível estrutura cristalográfica do composto analisado.

A formação do óxido de magnésio, sua pureza e sua estrutura foi verificada através da base de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Já o tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer, apresentada na equação 01.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (01)$$

na qual  $k$  é um coeficiente de forma geométrica (0,9 - 1,0),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $\beta$  é a largura a meia altura do pico e  $\theta$  é o ângulo de difração.

Os espectros de raios X foram obtidos no Laboratório de Caracterização de Materiais - UNESC, em um equipamento da marca Shimadzu, modelo LabX XRD-6000, usando alvo de cobre, no intervalo de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , com velocidade de varredura de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### ***Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)***

As nanopartículas de óxido de magnésio obtidas foram submetidas à análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA). A partir dos termogramas foi possível avaliar as propriedades térmicas e a estabilidade térmica das nanopartículas obtidas.

O equipamento utilizado foi um calorímetro diferencial de varredura (DSC) da marca Shimadzu DSC-60. Cada amostra foi aquecida até  $1000^\circ\text{C}$ , em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento e resfriamento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . As análises de DSC foram obtidas no Laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec), da UNESC.

### ***Análise de área superficial (Método BET)***

Através destes resultados é possível determinar a área superficial média das partículas, o que é um indicativo da reatividade e tamanho das partículas obtidas.

Os ensaios para determinação da área superficial e volume de poros pelo procedimento BET foi desenvolvido utilizando o adsorptômetro automático Autosorb 1C, Quantachrome, no modo fisissorção. As amostras foram previamente secas em temperaturas na faixa de  $100 - 300^\circ\text{C}$  sob vácuo ( $10 - 7$  torr) e, então, a adsorção de nitrogênio gasoso foi medida a  $77\text{ K}$ , em valores de pressão relativa na faixa de 0 a 1,0. A área BET foi determinada utilizando os valores de volume de gás adsorvido na faixa de pressões relativas de 0,05 a 0,25. O adsorptômetro pertence à Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC.

### ***Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)***

Os aspectos morfológicos das nanopartículas foram avaliados com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e os

resultados analisados como complementares aos resultados obtidos pelo DRX.

Foram obtidas imagens de campo claro, que são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, e de campo escuro, que são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material.

Para esta análise, as amostras foram preparadas pela dispersão do material em pó em etanol. Esta solução é colocada em banho de ultrassom por 2 minutos e posteriormente gotejada em um grid de carbono de 300 mesh.

As análises de microscopia de transmissão eletrônica foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, utilizando o equipamento JEM-1011 TEM com voltagem de aceleração máxima do feixe de 100 kV.

### ***Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FEG-MEV)***

Neste caso, para a preparação das amostras, as mesmas foram coladas em um stub sobre uma fita de carbono, retirando o excesso com jato de ar.

Com o FEG é possível analisar aspectos morfológicos de superfície, formação de aglomerados, características de interface de aglomerados, formação de falhas ou poros e formato de nanopartículas.

Os ensaios de FEG-MEV foram realizados em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6390 LV com sonda de EDS acoplada da marca Thermo, modelo 6733A-1NES-SN, pertencente ao LCME da UFSC.

### ***Espectroscopia de raios-X dispersiva em energia (EDS)***

O ensaio de EDS é realizado juntamente com as análises desenvolvidas em FEG-MEV. As informações, qualitativas e quantitativas, sobre os elementos presentes são obtidas pela captação dos raios X resultantes da interação do feixe incidente com o composto analisado.

A análise de EDS será utilizada basicamente para obter a composição química percentual do material e também a sua distribuição na amostra.

## **ETAPA 2:** Estudo de rota simultânea e não simultânea para produção de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono

Para a produção das nanoestruturas de MgO revestidas com carbono foram testadas uma rota simultânea e uma rota não simultânea.

Para a produção da nanoestrutura híbrida obtida por rota simultânea todos os reagentes são colocados de uma única vez no reator e procede-se a síntese do nano-óxido de magnésio e seu posterior revestimento por carbono. Na síntese não simultânea, primeiro procede-se com a síntese de nano-óxido de magnésio e depois, as nanoestruturas (seca e calcinada) são inseridas em reator para recobrimento com carbono.

As rotas simultâneas já existem na literatura, portanto, foram adaptadas de artigos avaliados previamente durante o desenvolvimento do estado da arte. Quanto às rotas não simultâneas, não existe nenhum artigo que as estude para o revestimento no nano óxido de magnésio com carbono. Sendo assim, os testes foram primários e devem ser adaptados de metodologias usadas para produção de outras nanopartículas com estrutura núcleo-casca. O objetivo destas tentativas foi o de poder recobrir as nanopartículas previamente produzidas, com diversas morfologias, tamanhos e propriedades.

Nesta etapa, foi testada, à priori, uma rota de cada método, detalhadas a seguir:

- na síntese não simultânea desenvolveu-se uma rota de co-precipitação hidrotermal dissolvendo 11,26 g de glicose, 3,125 g de PEG e 0,5038 g de nanopartículas de MgO, preparadas previamente pela Etapa 1, em 150 mL de água, permanecendo sob agitação por 20 minutos. Então, transferiu-se a solução obtida para um reator de aço Inox. O reator foi selado e acondicionado numa estufa, por 18 horas, na temperatura de 180°C. Quando o reator esfriou até a temperatura ambiente, os produtos foram filtrados e lavados três vezes com água e três vezes com etanol absoluto, sendo secados a 70°C numa estufa durante 2 horas.
- na síntese simultânea, o processo ocorreu pela mistura de nitrato de magnésio e de glicose em água destilada. Adicionou-se na mistura anterior hidróxido de amônio até que o pH atingisse o valor de 9,5. O precipitado obtido foi então seco a 90 °C durante 12 h para obter o precursor formado por Mg(OH)<sub>2</sub>/glicose. O precursor foi aquecido em forno com atmosfera de argônio até

500 °C a uma taxa de aquecimento constante de 2 °C/min e mantida nesta temperatura por 2 h (ZHOU et al., 2008).

É importante salientar que as rotas testadas foram apenas avaliadas previamente para verificar a formação das nanoestruturas de MgO revestidas com carbono. Portanto, nem todas as caracterizações necessárias foram desenvolvidas, para todos os testes.

Nesta etapa foram realizadas análises de DRX, MET, FEG-MEV e EDS. Estas análises tiveram como objetivos principais avaliar a morfologia das nanoestruturas obtidas, analisar se o recobrimento formado é homogêneo e comprovar a presença de magnésio, oxigênio e carbono. Além de comprovar a presença dos elementos, também foi preciso avaliar o tipo de ligação presente entre eles, analisando, assim, a formação de óxido de magnésio e carbono, separadamente.

Comprovando-se o sucesso na obtenção de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono por alguma das duas rotas avaliadas, foram aplicados planejamentos experimentais para aprimorar a eficiência da rota e também avaliar as modificações provocadas por mudanças na rota nas características das nanoestruturas obtidas.

### **ETAPA 3:** Avaliação dos efeitos dos parâmetros de síntese no tamanho e morfologia de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono

A partir dos resultados obtidos na Etapa 2, foi possível optar pela rota simultânea de síntese para produção das nanoestruturas de MgO revestidas com carbono. Desta forma, a partir de então foi desenvolvido um planejamento experimental para avaliação das influências proporcionadas pelas variações nos parâmetros de síntese na estrutura e na morfologia das nanoestruturas produzidas por esta rota.

O planejamento seguiu a metodologia  $2^k$ , com três pontos centrais, na qual o 2 representa a quantidade de níveis estudados (neste caso, um nível mínimo e um máximo) e o  $k$  representa a quantidade de variáveis analisadas.

Neste planejamento foram avaliados fatores como a razão molar entre os precursores de óxido de magnésio e carbono, a temperatura de síntese e o tempo de síntese, conforme mostra a Tabela 1.

Todas as variações nos parâmetros de síntese foram programadas em níveis superior e inferior aos já utilizados na síntese padrão testada na Etapa 2 deste trabalho.

Desta forma, foram desenvolvidos onze experimentos, nos quais a síntese foi procedida da seguinte forma: misturou-se, em um reator de vidro encamisado, nitrato de magnésio e glicose em água seguindo as

razões molares e as temperaturas especificadas na Tabela 1. A temperatura de síntese foi controlada com a utilização de um banho-maria com circulação de água, conforme mostra a Figura 10.

Tabela 1 - Planejamento experimental utilizado para avaliação do efeito dos parâmetros de síntese na morfologia das nanoestruturas de MgO revestidas com carbono

Experimento	Razão Molar Nitrato de Magnésio/Glicos e	Tempo Pós Gotejamento (h)	Temperatura de Síntese (°C)
1	0,5	4	60
2	0,5	4	20
3	0,5	0	60
4	0,5	0	20
5	2	4	60
6	2	4	20
7	2	0	60
8	2	0	20
9	1,25	2	40
10	1,25	2	40
11	1,25	2	40

Fonte: a autora (2018).

Figura 10 - Sistema experimental utilizado para a produção das nanoestruturas de MgO revestidas com carbono.



Fonte: a autora (2018).

É importante salientar que, todas as sínteses foram feitas utilizando 300 ml de água. Para os experimentos desenvolvidos com razão molar de nitrato de magnésio / glicose de 0,5 utilizou-se 51,2 g de nitrato de magnésio e 72 g de glicose. Para os experimentos com razão molar de nitrato de magnésio / glicose de 2 utilizou-se 102,4 g de nitrato de magnésio e 36 g de glicose. E para os experimentos desenvolvidos com razão molar de nitrato de magnésio / glicose de 1,25 utilizou-se 84,99 g de nitrato de magnésio e 47,88 g de glicose.

Logo após a completa solubilização da solução inicial, adicionou-se, via gotejamento, hidróxido de amônio até que o pH do meio reacional atingisse o valor de 9,5. A solução foi então mantida em repouso, após o gotejamento, pelos tempos especificados no planejamento. O precipitado obtido foi então seco a 90 °C durante 12 h para obter o precursor formado por  $Mg(OH)_2$ /glicose.

As amostras obtidas pelo planejamento experimental foram então aquecidas em forno com atmosfera de argônio até 500 °C a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min e mantida nesta temperatura por 2 h, obtendo-se as amostras finais que foram encaminhadas para as análises de DRX, MET, FEG-EDS e tamanho de partícula via BET.

Vale salientar que todas as demais variáveis que possam ter influência no processo de síntese foram mantidas constantes, podendo-se citar, a velocidade de gotejamento, a velocidade de agitação das soluções, a temperatura de secagem das amostras e o pH da reação.

Com a variação da relação entre nitrato de magnésio/glicose buscou-se avaliar se esta variável teria influência direta no recobrimento das nanopartículas de óxido de magnésio. O carbono, neste caso, é proveniente da concentração de glicose, que em altas temperaturas libera hidrogênio e oxigênio, propiciando a liberação do carbono para recobrimento das nanopartículas. Portanto, espera-se que quanto maior a quantidade de glicose existente no meio reacional, maior a concentração de carbono presente e mais efetivo será o recobrimento.

No caso das concentrações dos precursores de óxido de magnésio, sua avaliação torna-se importante devido ao fato de que maiores concentrações de precursores tendem a formar mais sítios para nucleação das nanopartículas, formando, então, nanoestruturas de menor tamanho.

Quanto à temperatura de síntese, espera-se que quanto maior a temperatura, mais fácil será a decomposição térmica da glicose e, portanto, provavelmente será mais fácil o processo de recobrimento das nanopartículas de óxido de magnésio. Além disso, alterar a temperatura pode provocar mudanças em aspectos cinéticos da reação de síntese, facilitando ou não a produção de sítios para nucleação das nanopartículas.

Sabe-se que a síntese de nanoestruturas com morfologia núcleo-casca é favorecida quando desenvolvida em temperaturas baixas. Portanto, foram avaliados dois níveis de temperatura, abaixo e acima da temperatura ambiente.

Todas as estruturas obtidas com o desenvolvimento do planejamento experimental foram analisadas quanto à composição química e estrutura cristalina formada, tamanho médio e forma geométrica das nanopartículas e dos aglomerados formados e a área de superfície. Ainda foram feitas análises qualitativas objetivando analisar a homogeneidade dos revestimentos formados nas nanoestruturas.

**ETAPA 4:** Avaliação dos efeitos do tratamento térmico na otimização da morfologia das nanoestruturas de MgO revestidas com carbono

Após finalização da Etapa 3, foi escolhido o experimento do planejamento experimental apresentado na Etapa 3 que promoveu a formação de nanoestruturas com melhores características para promover o recobrimento por carbono, neste caso, o experimento 01.

As amostras utilizadas para estudo dos efeitos do tratamento térmico foram produzidas a partir de uma mistura, em um reator de vidro encamisado, de 51,2 g de nitrato de magnésio e 72 g glicose em 300 ml água, seguindo uma proporção molar entre nitrato de magnésio e glicose igual a 0,5.

Logo após a completa solubilização da solução entre nitrato de magnésio e glicose, adicionou-se, via gotejamento, hidróxido de amônio até que o pH do meio reacional atingisse o valor de 9,5. A solução foi então mantida em repouso, após o gotejamento, por 4 horas. O precipitado obtido foi então seco a 90 °C durante 12 h para obter o precursor formado por  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{glicose}$ , que será posteriormente calcinado.

Além disso, todas as demais variáveis que possam ter influencia no processo de síntese foram mantidas constantes, podendo-se citar, a velocidade de gotejamento, a velocidade de agitação das soluções, a temperatura de secagem das amostras e o pH da reação.

O objetivo desta etapa será, a partir deste experimento, a redução do tamanho de cristalito e melhoria nas características do recobrimento obtido. Além disso, se possível, obter nanoestruturas com menor grau de aglomeração.

Nesta quarta etapa será analisada a influência da temperatura e do tempo de tratamento térmico em atmosfera de argônio na homogeneidade do recobrimento formado e na aglomeração das nanopartículas. O planejamento seguirá a metodologia 2<sup>k</sup>, com três pontos

centrais, na qual o 2 representa a quantidade de níveis estudados (neste caso, um nível mínimo e um máximo) e o k representa a quantidade de variáveis analisadas. Para este planejamento, serão utilizados como referência o tempo e temperatura padrão utilizados, conforme mostra a Tabela 2. A taxa de aquecimento utilizada em todos os experimentos foi de 10 °C/min.

Tabela 2 - Planejamento experimental utilizado para avaliação do efeito dos tratamento térmico na morfologia das nanoestruturas de MgO revestidas com carbono

Experimento	Temperatura de calcinação (°C)	Tempo (h)
1	700	1
2	700	3
3	1100	1
4	1100	3
5	900	2
6	900	2
7	900	2

Fonte: a autora (2018).

Todas as amostras obtidas com o desenvolvimento do planejamento experimental serão analisadas via de DRX, MET, FEG-EDS e tamanho de partícula via BET, para verificação da composição química, cristalinidade e fases cristalinas presentes nas amostra, tamanho médio e forma geométrica das nanoestruturas e dos aglomerados formados e análise de área de superfície e porosidade. Ainda serão feitas análises qualitativas objetivando analisar a homogeneidade dos revestimentos formados nas nanoestruturas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

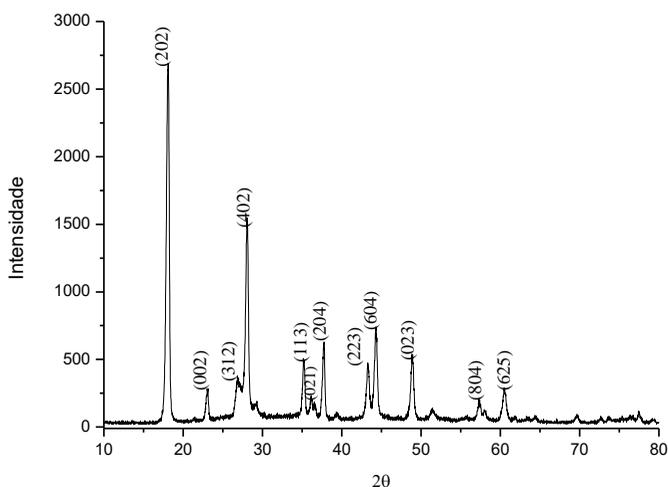
### ETAPA 1: Avaliação de rota de síntese para a produção de nano-óxido de magnésio

A produção de nanopartículas de óxido de magnésio seguindo os procedimentos descritos por KUMAR et al. (2011) leva à formação de oxalato de magnésio ( $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) para posterior calcinação e formação do óxido de magnésio. Através de cálculos de rendimento de conversão do nitrato de magnésio hexahidratado em óxido de magnésio, conclui-se que as reações mostradas abaixo possuem rendimento de 86,80%.



A Figura 11 mostra o DRX do precipitado obtido pela síntese antes do processo de tratamento térmico à 900 °C. A partir da sua análise pode-se constatar a formação de oxalato de magnésio pelos picos cristalinos identificados pelo JCPDS PDF (n.º 26-1223).

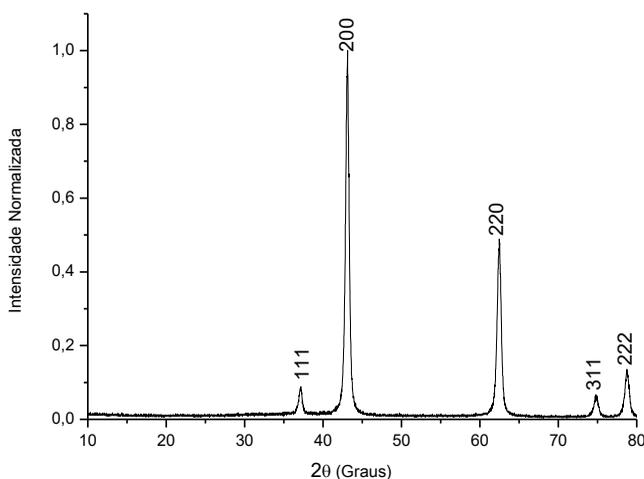
Figura 11 - DRX do oxalato de magnésio obtido pela rota de síntese avaliada.



Fonte: a autora (2018).

A Figura 12 mostra os resultados da análise de difração de raios X do precipitado obtido pela síntese avaliada após processo de calcinação à 900 °C. A partir da sua análise pode-se constatar a formação de óxido de magnésio pelos picos cristalinos identificados pelo JCPDS PDF (n.º 45-946). Para o tamanho de cristalito, calculado pela equação de Scherrer, obteve-se um valor de 17,015 nm, o que é um forte indicativo de que as partículas obtidas estejam em escala nanométrica.

Figura 12 – DRX do óxido de magnésio obtido após calcinação do oxalato de magnésio

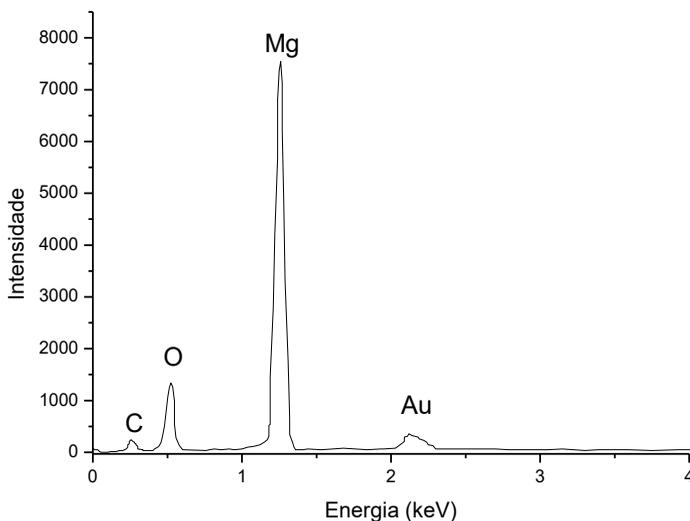


Fonte: a autora (2018).

A Figura 13 mostra os resultados da análise de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) para a amostra obtida após o tratamento térmico à 900 °C. Este resultado comprova a presença de oxigênio e magnésio, o que é esperado pela formação de óxido de magnésio mostrada pelo DRX da Figura 12, com elevado grau de pureza. Os picos existentes em aproximadamente 0,5 keV e 2,1 keV são correspondentes ao carbono da fita utilizada para colar a amostra e do ouro utilizado no recobrimento da amostra, respectivamente. Estes picos também foram identificados em todas as amostras de outras rotas que serão apresentadas posteriormente. Constatando-se que estes estão relacionados com materiais presentes no preparo das amostras e, desta

forma, não sendo relevantes ao entendimento do trabalho, os mesmos não serão mais discutidos.

Figura 13 – EDS do óxido de magnésio obtido após calcinação do oxalato de magnésio.



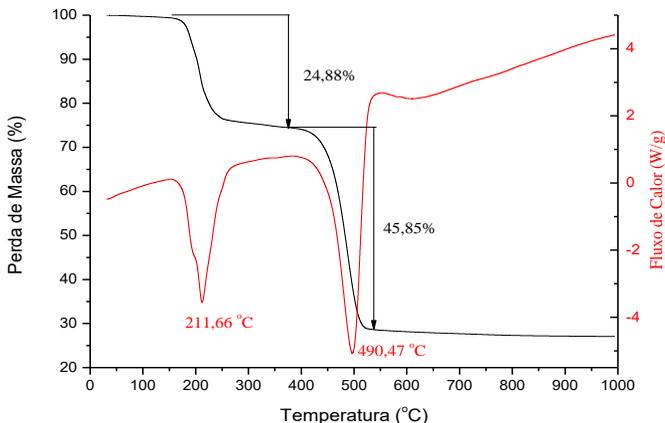
Fonte: a autora (2018).

A Figura 14 mostra o resultado das análises térmicas de TGA e de DSC obtidas para o oxalato de magnésio antes de sua calcinação. Pode-se perceber pela análise de TGA/DTA que entre as temperaturas de 169 °C e 269 °C ocorre uma perda de massa de aproximadamente 24,88 % relativa à perda da água de constituição da amostra. Esta quantidade está de acordo com o valor teórico do percentual de água da amostra, que é de 24,32 % em massa. Além disso, em 211,66 °C existe um pico endotérmico que ocorre devido à energia utilizada para liberação desta água.

Já em temperaturas próximas a 500 °C ocorre outra perda de massa, de aproximadamente 45,85 % relativa, provavelmente à decomposição do oxalato de magnésio ( $\text{MgC}_2\text{O}_4$ ), agora sem água de constituição, em óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), devido à decomposição do precursor e liberação de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ . O percentual teórico de perda de massa seria de 35,71 %, portanto percebe-se uma diferença de aproximadamente 11 % em relação ao valor obtido experimentalmente,

que pode estar associado à alguma impureza ainda presente na amostra. Nesta mesma faixa de temperatura, observa-se um pico endotérmico em 490,47 °C no DSC, indicando que estas reações de decomposição absorvem energia.

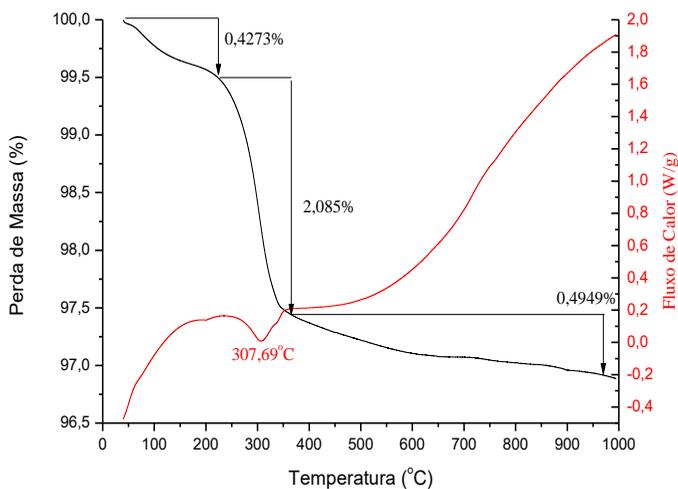
Figura 14 – TGA/DTA e DSC do oxalato de magnésio obtido pela rota de síntese avaliada.



Fonte: a autora (2018).

A Figura 15 mostra os resultados das análises térmicas de perda de massa e de fluxo de calor das amostras calcinadas a 900 °C. Pode-se concluir que a amostra calcinada a 900 °C possui perda de massa de apenas 3 %. Isto é um forte indicativo de que o processo de calcinação da amostra está praticamente completo. Além disso, a primeira perda de massa, correspondente a 0,4273 % deve estar relacionada à perda de umidade retida na amostra devido ao período de estocagem preliminar à caracterização por DSC e TG. A segunda perda de massa, com um percentual de 2,085 %, está relacionada à decomposição do hidróxido de magnésio, que ocorre em temperaturas de 350 °C. Este hidróxido provavelmente se formou durante o tempo de estocagem da amostra anterior à análise através da hidratação do óxido de magnésio. Após 350 °C, a perda de massa é de apenas 0,5 % e após esta temperatura não se observa, praticamente, outras alterações significativas, indicando que a amostra está estável.

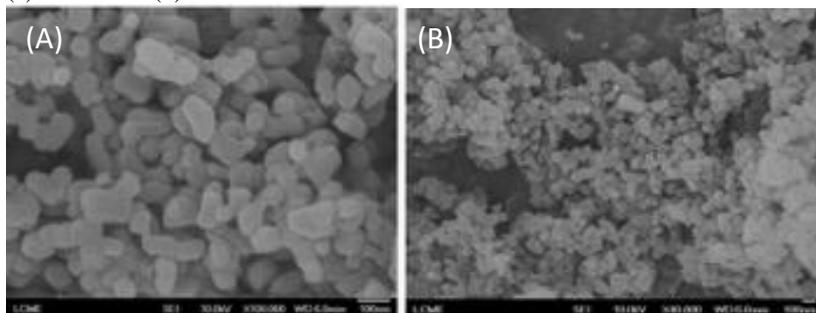
Figura 15 – TGA/DTA e DSC do óxido de magnésio obtido após calcinação do oxalato de magnésio



Fonte: a autora (2018).

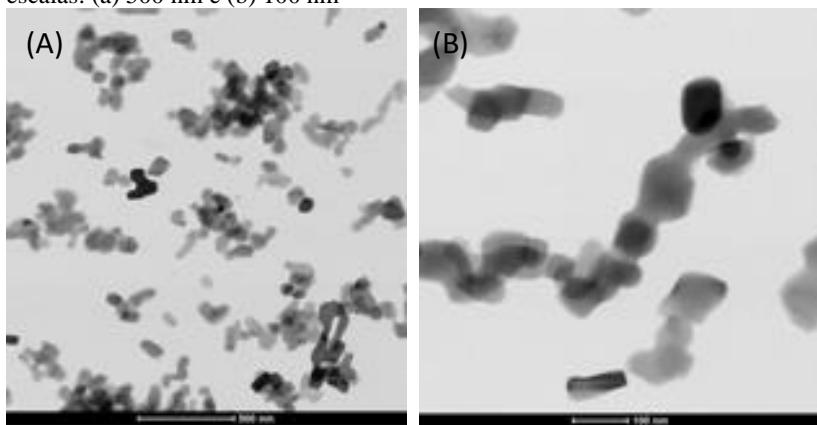
A Figura 17 mostram os resultados das análises de Microscopia de Varredura de Alta Resolução (FEG) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para o óxido de magnésio produzido.

Figura 16 – Imagens obtidas por FEG do óxido de magnésio com ampliação de (a) 100000x e (b) 40000x



Fonte: a autora (2018).

Figura 17 – Imagens obtidas por MET do óxido de magnésio em diferentes escalas: (a) 500 nm e (b) 100 nm



Fonte: a autora (2018).

Percebe-se que há formação de aglomerados constituídos por nanoestruturas facetadas, com estrutura prevalentemente cúbica. As partículas aparentam ter alto grau de cristalinidade, o que condiz com o resultado obtido pelas análises de difração de raios X. O tamanho das partículas varia entre aproximadamente 20 e 100 nm, havendo uma tendência de coalescimento devido à alta temperatura de calcinação.

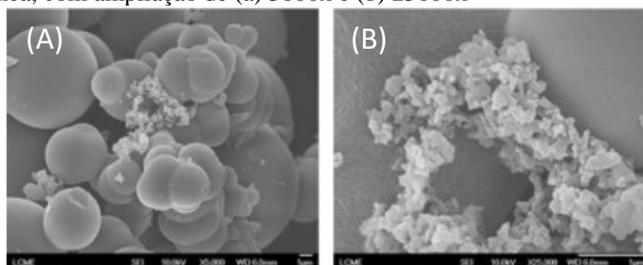
**ETAPA 2:** Estudo de rota simultânea e não simultânea para obtenção de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono

### *Estudo de rota não simultânea para a obtenção de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono*

A Figura 18 mostra os resultados das análises de FEG na tentativa de síntese de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono via rota não simultânea, na qual a nanopartícula de óxido de magnésio foi produzida previamente pela Rota 1 e depois inserida em reator com os demais reagentes para a formação do revestimento de carbono. A imagem mostra que o carbono produzido na síntese é composto por partículas amorfas, conforme Figura 18(A), e que o mesmo não recobriu o nano-óxido de magnésio, aparecendo na forma de ilhas isoladas, conforme mostrado na Figura 18(B). Além disso, pode-se concluir que o material apresentado na Figura 1(B) é o óxido de magnésio, pois a sua estrutura

morfológica é próxima à apresentada nas microscopias de FEG e MET das Figuras 16 e Figura 17, respectivamente.

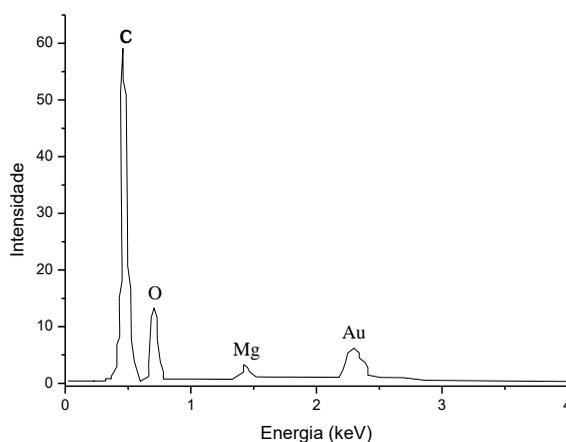
Figura 18 – Imagens obtidas por FEG para as estruturas sintetizadas pela rota não simultânea, com ampliação de (a) 5000x e (b) 25000x



Fonte: a autora (2018).

A Figura 19 apresenta os resultados das análises de EDS médio para a amostra produzida por síntese não simultânea. Percebe-se a presença de grande quantidade de carbono e, também, de oxigênio e magnésio. Estes resultados vão ao encontro do que é observado nas imagens de FEG, indicando grande quantidade de carbono (partículas esféricas) em relação às nanopartículas de óxido de magnésio inseridas na síntese (aglomerados).

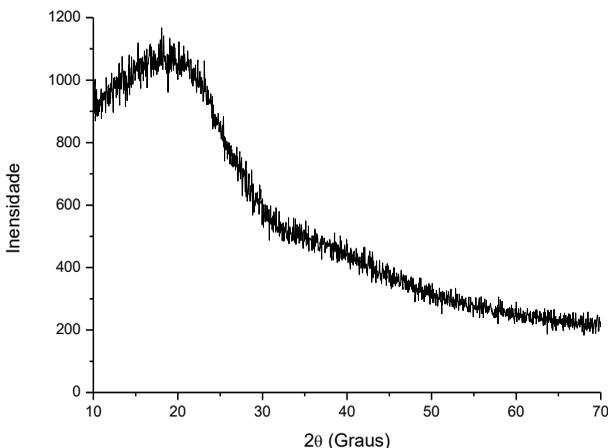
Figura 19 – Análise de EDS das estruturas sintetizadas pela rota não simultânea.



Fonte: a autora (2018).

A Figura 20 apresenta o espectro de DRX para as estruturas obtidas pela rota não simultânea adaptada para síntese das nanopartículas. O espectro mostra que os picos referentes ao óxido de magnésio não são percebidos nos resultados de difração de raios X devido ao seu baixo percentual em relação ao percentual de carbono, já indicado pelas análises de EDS da **Figura 19**. Desta forma, os picos ficam abaixo da linha base do material amorfo.

Figura 20 – Espectro de DRX das estruturas sintetizadas pela rota não simultânea.



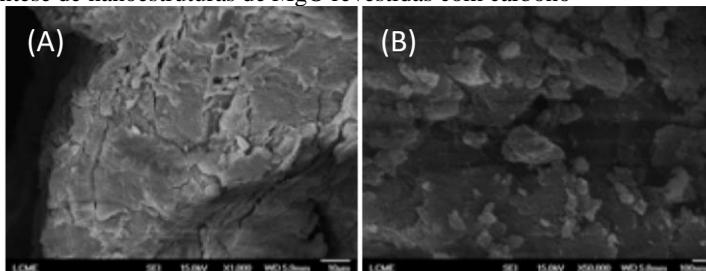
Fonte: a autora (2018).

### ***Estudo de rota simultânea para a obtenção de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono***

A Figura 21 mostra os resultados da análise de FEG da amostra obtida pela rota simultânea para produção de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono. Percebe-se que a estrutura produzida é compacta, não sendo visível a geometria e o tamanho das partículas formadas.

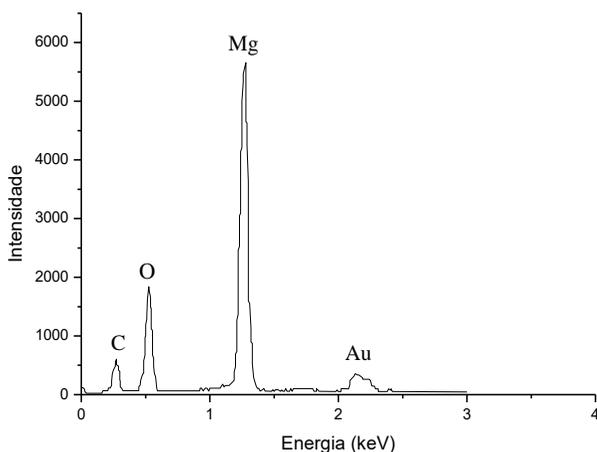
Pela análise do EDS obtido para a mesma amostra, apresentado na Figura 22, constata-se que existe grande quantidade de magnésio, oxigênio e carbono, indicando a possibilidade de formação do óxido e do revestimento de carbono.

Figura 21 – Imagens obtidas por FEG da amostra sintetizada pela rota simultânea de síntese de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono



Fonte: a autora (2018).

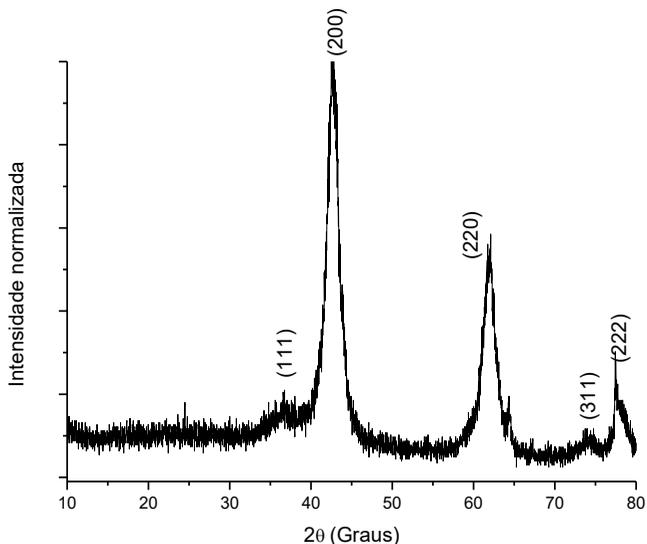
Figura 22 – Análise de EDS da amostra obtida pela rota simultânea de síntese de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono



Fonte: a autora (2018).

A Figura 23 mostra os resultados das análises por difração de raios X da amostra obtida pela rota de síntese simultânea. Os picos identificados indicam que houve formação de óxido de magnésio, com estrutura confirmada pelo JCPDS 45-0946. Além disso, o DRX mostra que a amostra apresenta percentual considerável de fases regiões amorfas, que estão relacionadas à presença de carbono na amostra, já comprovado anteriormente pelo EDS.

Figura 23 – Espectro de DRX da amostra obtida pela rota simultânea de síntese de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono

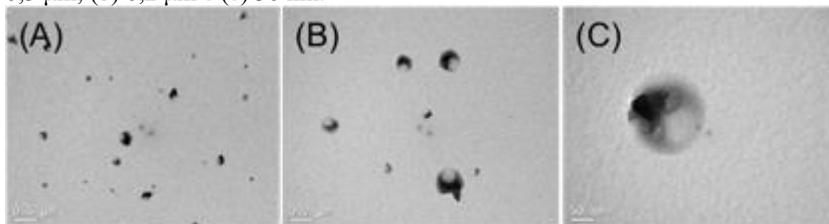


Fonte: a autora (2018).

A Figura 24 mostra o resultado das análises de microscopia por MET para a tentativa de produção de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono por rota simultânea. Pode-se verificar, pela Figura 24(A), a formação de partículas de tamanhos diferentes, porém em escala nanométrica. Pela Figura 24(B) percebe-se que as partículas são formadas por regiões claras envoltas em regiões escuras. Supõe-se que as regiões escuras sejam o óxido de magnésio e as regiões claras sejam o revestimento de carbono, devido à diferença de densidade entre os dois materiais. Na Figura 24(C) observa-se que o revestimento formado não é completo, ou seja, não há homogeneidade, o que pode ocorrer devido ao pouco tempo de reação ou quantidade insuficiente de carbono, impedindo que o revestimento se complete. Além disso, outros fatores, como a temperatura de síntese e de tratamento térmico, também podem exercer influencia significativa nas estruturas formadas.

A partir da avaliação dos resultados obtidos com o desenvolvimento da etapa 2, torna-se necessário avaliar quais dos parâmetros envolvidos na síntese destas nanoestruturas são primordiais para a melhoria e controle do revestimento observado.

Figura 24 – Imagens obtidas por MET da amostra sintetizada pela rota simultânea de síntese de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono com escalas de (a) 0,5  $\mu\text{m}$ ; (b) 0,2  $\mu\text{m}$  e (c) 50 nm.



Fonte: a autora (2018).

**ETAPA 3:** Avaliação dos efeitos dos parâmetros de síntese na morfologia de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono

A Figura 25 apresenta as amostras obtidas através das sínteses desenvolvidas com base no planejamento experimental.

Figura 25 – Imagens das amostras obtidas através dos experimentos desenvolvidos no planejamento experimental apresentado na Tabela 1.



Fonte: a autora (2018).

Levando-se em consideração, que a coloração do hidróxido de magnésio é branca, atribui-se essa nova coloração à presença de glicose na amostra. Percebe-se que, mesmo tendo sido produzidas com maior quantidade de glicose, a amostra 3 apresentou uma coloração muito clara, em relação as demais amostras produzidas, indicando que, talvez, a glicose não tenha sido ancorada às partículas de hidróxido de magnésio no momento da síntese.

As amostras dos experimentos 5 ao 11 apresentaram coloração heterogênea, indicando que, talvez, o revestimento não tenha sido adequado.

Todos estes fatos poderão ser comprovados posteriormente com as análises químicas e morfológicas.

A Figura 26 apresenta as amostras obtidas após o tratamento térmico à 500°C em atmosfera de argônio. A coloração preta das amostras indica a presença de carbono.

Figura 26 - Imagens das amostras obtidas após tratamento térmico à 500 °C em atmosfera de argônio.



Fonte: a autora (2018).

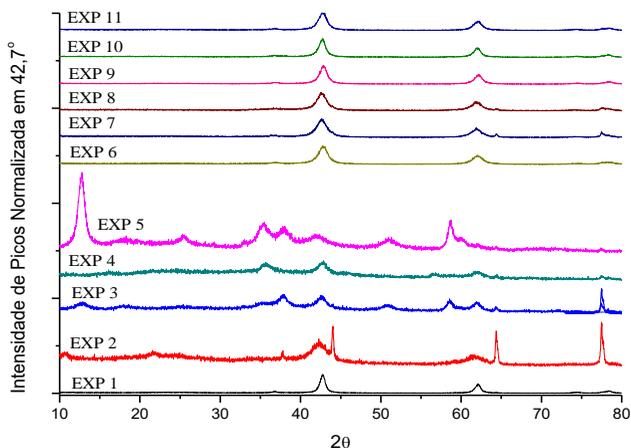
### ***Análise de DRX***

A Figura 27 mostra os difratogramas das amostras sintetizadas de acordo com os experimentos previstos pelo planejamento experimental com variação dos parâmetros de síntese.

Percebe-se uma diferença na estrutura das amostras via análise por difração de raios X, indicando formação de compostos diferentes com a variação das condições de síntese avaliadas. As amostras produzidas nas condições experimentais 2, 3, 4 e 5 mostram a formação de uma estrutura com maior fração de fases amorfa, com presença de picos em valores de  $2\theta$  diferentes dos observados em amostras que contém apenas óxido de magnésio. Amostra 2 representa um material com padrão menos cristalino, com a presença de picos nos difratogramas associados ao óxido de magnésio (JCPDS 45-0946) em  $42,13^\circ$  e em  $61,40^\circ$ , além de picos associados a outras fases cristalinas e não identificados em  $44^\circ$ ,  $64,44^\circ$  e em  $77,36^\circ$ , indicando que a amostra não é composta apenas por óxido de

magnésio. A amostra 3 apresenta um padrão bastante amorfo, com a presença de picos nos difratogramas associados ao hidróxido de magnésio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (JCPDS 44-1482), em  $18,5^\circ$ ;  $38,1^\circ$ ;  $50,9^\circ$  e em  $58,8^\circ$  e, picos de óxido de magnésio  $\text{MgO}$  (JCPDS 19-0771) em  $37,1^\circ$ ,  $42,8^\circ$ ,  $45,6^\circ$ ,  $54^\circ$  e em  $61,6^\circ$ , além de picos não identificados em aproximadamente  $13^\circ$ ;  $35^\circ$ ;  $44,2^\circ$  e em  $72,6^\circ$ , indicando que a amostra não é composta apenas por óxido de magnésio. A amostra 4 apresenta estrutura com maior fração de fase amorfa, dificultando a identificação dos picos cristalinos no difratograma. Pode-se avaliar apenas a presença de picos associados ao  $\text{MgO}$  (JCPDS 19-0771) em aproximadamente  $35,55^\circ$ ;  $42,60^\circ$  e em  $61,86^\circ$ . Os demais picos referentes ao óxido de magnésio ou outro composto formado pelos elementos magnésio, carbono e oxigênio podem estar na região  $2\theta$  coincidente à região amorfa do difratograma. E, por fim, a amostra 5 apresenta picos referentes ao tris (óxido de magnésio), bis (dióxido de carbono),  $(\text{MgO})_3(\text{CO}_2)_2$  (ICSD card), em  $13,06^\circ$ ;  $25,31^\circ$ ;  $37,91^\circ$  e em  $51,06^\circ$ , picos referentes ao hidróxido de magnésio (JCPDS 44-1482) em  $37,7^\circ$ ;  $51,22^\circ$  e em  $58,44^\circ$ , e picos referentes ao óxido de magnésio (JCPDS 19-0771) em  $35,2^\circ$  e em  $42,23^\circ$ , além de estrutura também bastante amorfa.

Figura 27 – Espectros de DRX das amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 3



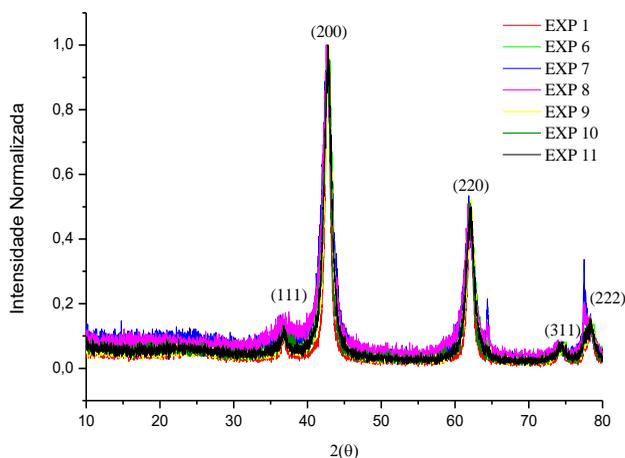
Fonte: a autora (2018).

Pela comparação dos difratogramas apresentados, é possível deduzir que há algum efeito sinérgico entre as variáveis avaliadas que justifique a formação de outros compostos, além do óxido de magnésio, nas amostras apresentadas pelos experimentos de 2 à 5.

As amostras correspondentes ao experimento 1 e dos experimentos 6 ao 11 apresentaram em seus difratogramas picos bem definidos, indicando material com alto grau de cristalinidade, referentes apenas ao óxido de magnésio com dois padrões de JCPDS, 45-0946 e 19-0771, como pode ser observado na Figura 28.

Este alto grau de cristalinidade possivelmente está relacionado à formação dos cristalitos de óxido de magnésio. Além disso, o percentual de fase amorfa observado no DRX, indica a provável formação de carbono amorfo disponível para revestimento das estruturas cristalinas de óxido de magnésio, conforme já descrito anteriormente no trabalho de Vu, Ho e Lee (2016).

Figura 28 – Comparação entre os espectros de DRX das amostras com presença de picos associados à presença de óxido de magnésio puro.



Fonte: a autora (2018).

Em um recobrimento de nanoestruturas de óxido de magnésio por carbono, que pode reduzir a reatividade do material em presença de água e melhorar a sua biocompatibilidade, o desejável é que o revestimento tenha uma espessura pequena, para não comprometer as

propriedades do material do núcleo e a sua disponibilização. Desta forma, espera-se que amostras com maior cristalinidade e, portanto, menor quantidade de carbono amorfo, como a amostra referente ao experimento 01 tenha as melhores características de revestimento.

Os difratogramas das amostras que apresentaram picos referentes ao óxido de magnésio puro foram analisados com o método de modelagem de Rietveld e os principais parâmetros estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros determinados com análises de Rietveld a partir dos difratogramas de DRX para as amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 3

Amostra	Parâmetros da célula unitária (Å)	Tamanho do cristalito (nm)	R <sub>B</sub>	X <sup>2</sup>
1	a = b = c = 4,223	86,60	6,3	2,3
6	a = b = c = 4,241	14,40	10,8	2,6
7	a = b = c = 4,249	50,05	8,6	2,4
8	a = b = c = 4,240	17,59	8,2	2,0
9	a = b = c = 4,227	16,65	8,5	2,1
10	a = b = c = 4,226	67,53	8,9	2,4
11	a = b = c = 4,225	14,03	8,6	2,4

Fonte: a autora (2018).

Percebe-se pelos dados que todas as amostras possuem estrutura cristalina cúbica, com valores de parâmetros de células unitárias  $a = b = c$  variando entre 4,223 e 4,249 Å. Além disso, percebe-se que as amostras apresentam tamanhos de cristalito variados, com valores de 14,03 nm até 86,60 nm. Estes resultados são fortes indicadores de que a variação dos parâmetros de síntese exerce influência considerável sobre a estrutura cristalina do óxido de magnésio obtido.

Além disso, nota-se que a amostra produzida no experimento 1 também possui maior tamanho de cristalito, indicando a síntese de uma amostra com estrutura mais livre de defeitos e mais organizada, o que já foi previamente observado pelo espectro de DRX da Figura 28, que

apresentou picos mais definidos relacionados à estrutura cristalina do óxido de magnésio. Isto pode ser um indicativo de que a energia térmica fornecida ao sistema é suficiente para favorecer o crescimento dos cristalitos, por aumentar a taxa de nucleação e favorecer o crescimento do grão.

Em função do planejamento experimental executado e dos resultados obtidos por modelagem de Rietveld, percebe-se que uma maior quantidade de glicose, associado com maiores tempos pós-gotejamento e maiores temperatura de síntese, favorecem a formação de estruturas com maior cristalinidade e a formação de maiores tamanhos de cristalito de óxido de magnésio, provavelmente com maior quantidade final de carbono para revestimento das nanoestruturas.

Percebe-se também que, quando avaliadas as amostras nas quais as sínteses tiveram como única diferença a temperatura, como as amostras 7 e 8, há formação de maiores tamanhos de cristalitos. No geral, amostras produzidas em temperaturas maiores (60 °C) possuem tamanho de cristalito maior do que as produzidas com temperaturas próximas a ambiente (20 °C). Isto indica que a energia fornecida ao sistema favorece a cinética de cristalização e o aumento dos tamanhos de cristalito.

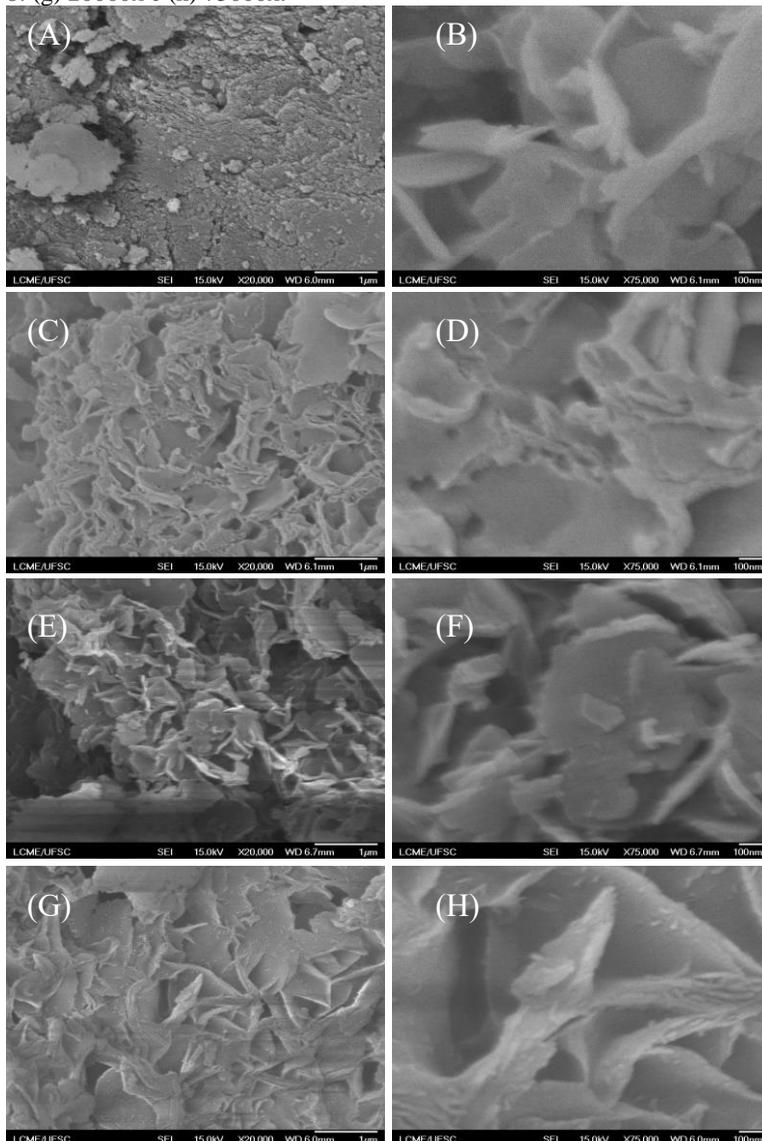
Quando comparadas as amostras que tiveram como diferença o tempo pós gotejamento, como as amostras 6 e 8, não é percebido grandes diferenças nos valores de tamanho de cristalito, indicando que, provavelmente, não há efeito significativo no crescimento dos cristalitos de óxido de magnésio

### ***Análise de FEG/EDS***

A Figura 29 mostra as micrografias obtidas por FEG com ampliação de 20.000 e 75.000 vezes das amostras produzidas de acordo com os experimentos 1, 6, 7 e 8 previstos pelo planejamento experimental com diferentes valores de razão molar entre nitrato de magnésio/glicose, tempo e temperatura de síntese.

Percebe-se pelas micrografias apresentadas que as amostras 6, 7 e 8, referentes à Figura 29(H), sintetizadas com mesma razão molar e variações em tempo e temperatura, não apresentaram diferenças significativas na morfologia das estruturas obtidas. Para as amostras avaliadas, percebe-se a formação de uma estrutura de aglomerados de morfologia folhear e bastante porosa, com presença de defeitos superficiais associados ao crescimento das estruturas.

Figura 29 – Imagens obtidas por FEG para as amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 3. Experimento 1: (a) 20000x e (b) 75000x. Experimento 6: (c) 20000x e (d) 75000x. Experimento 7: (e) 20000x e (f) 75000x. Experimento 8: (g) 20000x e (h) 75000x.



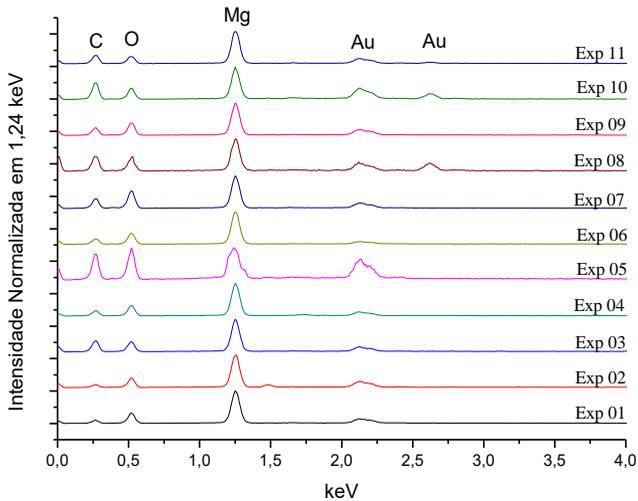
Fonte: a autora (2018).

Já a amostra 1, apresentada nas Figuras (A) e (B) apresenta morfologia mais compacta, com aglomeração entre pequenas partículas, de dimensões de dezenas de nanômetros, formando também uma estrutura folhear, porém com menos quantidade de defeitos e com cristalitas mais bem definidos.

Este resultado, em conjunto com o resultado obtido com DRX, apresentado na Figura 27 e na Figura 28, é um indicativo que condição de síntese da amostra obtida com o experimento 1 seja a mais apropriada para o a continuação dos experimentos.

A Figura 30 mostra espectros de EDS obtidos para as amostras sintetizadas de acordo com os experimentos previstos pelo planejamento experimental.

Figura 30 - Análise de EDS para as amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 3



Fonte: a autora (2018).

As análises comprovam a existência dos elementos carbono, oxigênio e magnésio em todas as amostras, de acordo com os picos em 0,27 keV, 0,52 keV e 1,25 keV, respectivamente. Estes resultados comprovam a existência de óxido de magnésio e a disponibilidade de carbono que para o recobrimento da estrutura de magnésio, para todas as condições de síntese avaliadas. Além disso, em todas as amostras

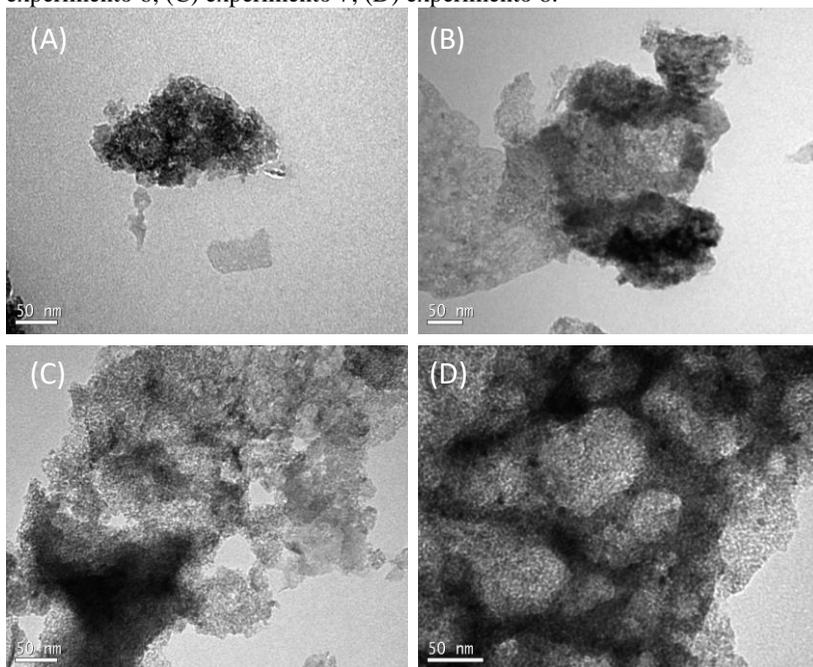
percebe-se a existência de picos associados a presença de ouro, provenientes do recobrimento da amostra para análise de microscopia, em 2,13 e 2,63 keV.

Esta análise comprova que não houve alteração química significativa nas características químicas das amostras produzidas com variação nos parâmetros de síntese.

### *Análise de MET*

A Figura 31 mostra as micrografias obtidas por MET das amostras produzidas de acordo com os experimentos 1, 6, 7 e 8 previstos pelo planejamento experimental, com diferentes valores de razão molar entre nitrato de magnésio/glicose, tempo e temperatura de síntese.

Figura 31 – Imagens obtidas por MET para as amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 3, com escala de 50nm: (A) experimento 1; (B) experimento 6; (C) experimento 7; (D) experimento 8.



Fonte: a autora (2018).

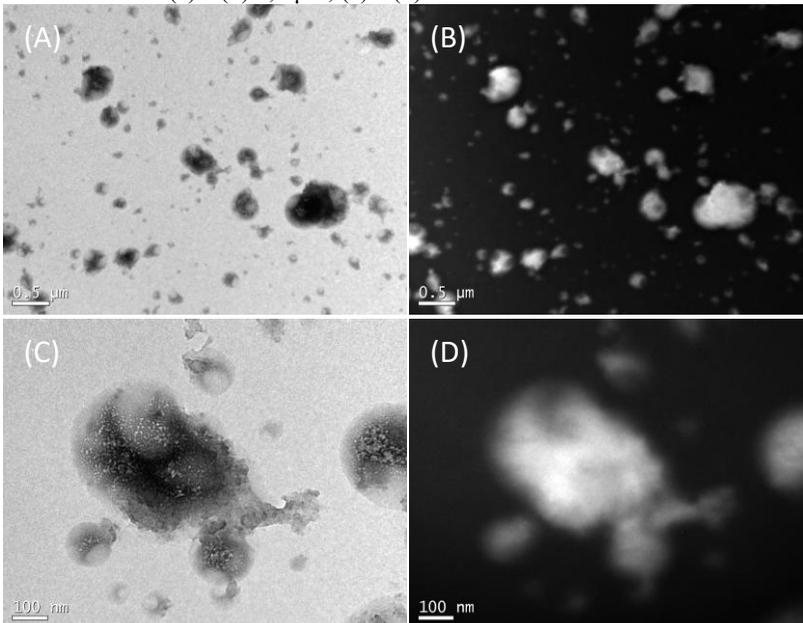
As micrografias produzidas indicam a formação de aglomerados de tamanhos variados, formados por pequenas partículas de dimensões de dezenas de nanômetros. Estes aglomerados podem ser resultantes da coalescência de nanopartículas menores devido as condições de síntese com diferentes valores de tempo e de temperatura e a polaridade das nanopartículas de óxido de magnésio.

As diferenças nas escalas de cor das micrografias de MET podem estar associadas à fatores como o revestimento por carbono, presença de diferentes fases cristalinas e densidade dos compostos presentes na amostra.

Considerando que o objetivo é formar nanoestruturas com menor tamanho e aglomeração possível, a fim de facilitar o recobrimento por carbono, a amostra sintetizada pelo planejamento 1 é a que apresenta menor tamanho de aglomerados, na ordem de 100 nm, e ainda possui a morfologia mais regular.

A Figura 32 apresenta a microscopia obtida por MET para a condição experimental 1, com imagens de campo claro e de campo escuro.

Figura 32 - Análise de MET para a amostra produzida pela condição experimental 1 em escalas de (a) e (b) 0,5  $\mu\text{m}$ ; (c) e (d) 100 nm



Fonte: a autora (2018)

As micrografias de campo claro mostram que a amostra é formada por aglomerados com tamanhos variando entre 200 e 500 nm, Figura 32(A) e (C), e que esses aglomerados são compostos por partículas de tamanho igual ou maiores a 100 nm.

Ainda, a partir das micrografias de campo escuro, Figura 32(B) e (D), percebe-se que há regiões com maior concentração de estrutura cristalina de óxido de magnésio, identificado pelas regiões mais claras, e regiões com carbono amorfo, identificado pelas regiões escuras ou cinzas. A presença de carbono amorfo comprova o recobrimento das partículas de óxido de magnésio. Porém, as partículas de óxido de magnésio recobertas por carbono amorfo ainda não estão com dimensões nanométricas.

Comparando as imagens de campo claro e de campo escuro, percebe-se que, em campo claro as regiões escuras são referentes ao óxido de magnésio e as regiões em cinza são regiões onde há presença de carbono amorfo.

### ***Análise de Superfície e Porosidade por BET***

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos pela técnica de BET para as amostras sintetizadas com base no planejamento desenvolvido na Etapa 3, obtendo-se como resposta os valores de área superficial e volume de poros

Tabela 4 - Resultados obtidos pela técnica de BET para as amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 3

Experi- mento	Nitrato de Magnésio/Glicose (Razão Molar)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g)
1	0,5	4	60	151,7	0,3169
2	0,5	4	20	93,4	0,1006
3	0,5	0	60	167,3	0,2351
4	0,5	0	20	18,4	0,0401
5	2	4	60	168,4	0,3093
6	2	4	20	191,1	0,3261
7	2	0	60	182,6	0,2834
8	2	0	20	229,8	0,3283
9	1,25	2	40	222,9	0,2557
10	1,25	2	40	176,3	0,1753
11	1,25	2	40	216,4	0,2513

Fonte: a autora (2018).

As amostras apresentam área superficial variando entre 18,4 m<sup>2</sup>/g até 229,8 m<sup>2</sup>/g e volume de poros variando entre 0,0401 cm<sup>3</sup>/g e 0,3283 cm<sup>3</sup>/g. Pode-se observar pelos resultados apresentados que a amostra que obteve maior área superficial e maior volume de poros é a amostra produzida no experimento 8, indicando a produção de um material com menor tamanho de partícula, em congruência com os dados de Rietveld, e mais poroso. A amostra que obteve menor área superficial e menor volume de poros foi a amostra produzida no experimento 4, indicando a produção de um material mais compacto e com maior tamanho de partículas. A única variação entre os dois experimentos é a razão molar entre nitrato de magnésio e glicose, mantendo-se constante todas as demais variáveis de síntese. Desta forma, percebe-se inicialmente que a razão molar pode interferir diretamente na área superficial da partícula e, portanto, no tamanho de partícula dos nanomateriais obtidos.

É importante ressaltar que as análises desenvolvidas baseando-se, nos dados apresentados na Tabela 4, são apenas indicativos dos possíveis efeitos ocasionados pela alteração nos parâmetros de síntese.

Pelo desenvolvimento de uma Análise de Variância - ANOVA – para os resultados de área superficial e volume de poros obtidos pela técnica de BET, conclui-se que, de todas as variáveis e interações analisadas, apenas a razão molar é estatisticamente significativa para a ambas as respostas. Os resultados foram analisados com um grau de confiabilidade de 95 % e coeficiente de determinação de 96,66 % e 95,55 %, para área superficial e volume de poros, respectivamente.

Pela análise dos efeitos estimados, percebe-se que em ambos os casos o efeito da variação da razão molar é positivo, indicando que aumentar a razão molar entre nitrato de magnésio e glicose aumenta a área superficial e o volume de poros das amostras dentro do intervalo de avaliado.

Isto é um indicativo de que, a partir do aumento da razão molar, é possível produzir nanopartículas com menor tamanho e, conseqüentemente, maior área superficial. Estes resultados vão ao encontro dos resultados obtidos por Rietveld, nos quais o maior tamanho de cristalito foi obtido para a amostra que possui maior quantidade de glicose, ou seja, menor razão molar entre nitrato de magnésio e glicose.

Este resultado pode ser explicado em função de que a maior razão molar entre nitrato de magnésio e glicose provê maior quantidade de sítios de nucleação para as nanopartículas de óxido de magnésio, produzindo mais partículas e, muito provavelmente, partículas menores.

Em razão do alto grau de aglomeração das estruturas apresentadas pelas microscopias feitas por FEG, este resultado pode ser

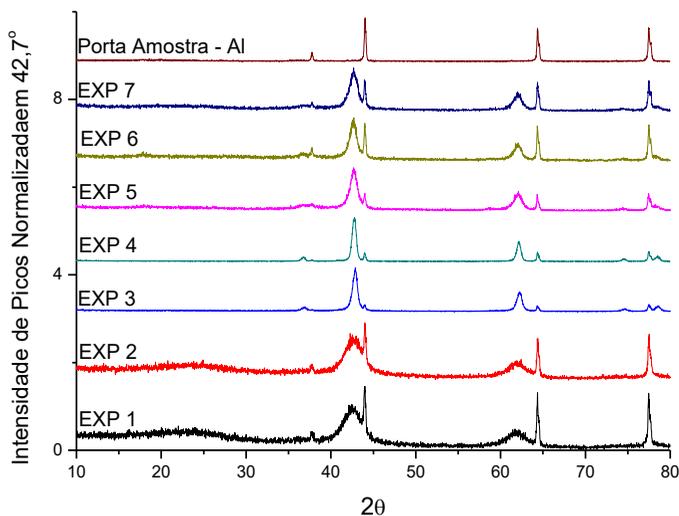
um indicativo de que com a aglomeração das partículas, há formação de muitos defeitos superficiais nos aglomerados, que levam a formação de um maior volume total de poros. Em razão disso, quanto se aumenta a razão molar entre nitrato de magnésio e glicose, diminui-se o tamanho de partículas, conseqüentemente há maior aglomeração e maior volume de defeitos ou poros na superfície.

**ETAPA 4:** Avaliação dos efeitos do tratamento térmico na morfologia de nanoestruturas de MgO revestidas com carbono

### *Análise de DRX*

A Figura 33 mostra os difratogramas das amostras sintetizadas de acordo com os experimentos previstos pelo planejamento experimental com variação dos parâmetros de tratamento térmico.

Figura 33 – Espectros de DRX das amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo planejamento experimental da etapa 4



Fonte: a autora (2018).

É importante salientar que, devido ao método de preparação de amostras utilizado para o desenvolvimento da análise de DRX, estão

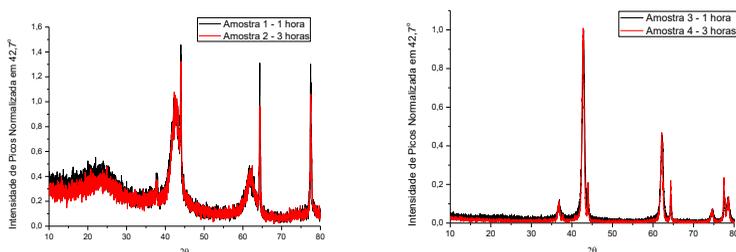
presentes em todos os espectros apresentados os picos característicos ao porta amostra de alumínio. Isto pode ser comprovado pela comparação entre o espectro de DRX do porta amostra e os demais espectros, nos quais constata-se a presença de picos em  $43,93^\circ$ ,  $64,47^\circ$  e  $77,42^\circ$ .

Além disso, percebe-se claramente uma diferença no grau de cristalinidade das amostras, indicando formação de compostos diferentes com a variação das condições tratamento térmico avaliadas. Todas as amostras apresentam picos característicos da presença de óxido de magnésio puro com padrão de estrutura cristalina referente ao JCPDS número 45-0946.

Este alto grau de cristalinidade possivelmente está relacionado à formação dos cristalitos de óxido de magnésio. Além disso, o percentual de fase amorfa observado no DRX, indica a formação de carbono amorfo disponível para revestimento das estruturas cristalinas de óxido de magnésio, conforme já descrito anteriormente no trabalho de Vu, Ho e Lee (2016).

A Figura 34 apresenta os difratogramas das amostras produzidas com diferentes tempos de tratamento térmico e temperatura constante. Percebe-se nas duas imagens apresentadas que a variação nas condições de tempo de tratamento térmico não tem efeitos significativos na estrutura cristalina das amostras produzidas, indicando que não há efeito significativo na cinética de cristalização com a variação de tempo avaliada, ou seja, entre 1 e 3 horas de tratamento.

Figura 34 – Espectros de DR das amostras produzidas com variação no tempo de tratamento térmico: (a) amostras calcinadas à  $700^\circ\text{C}$  e (b) amostras calcinadas à  $1100^\circ\text{C}$ .

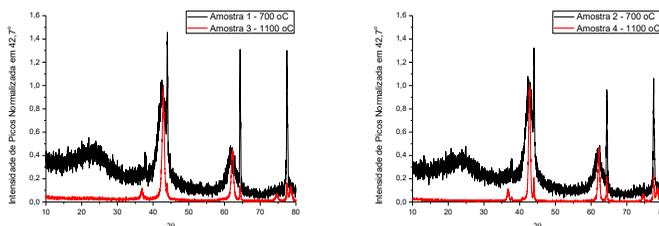


Fonte: a autora (2018).

A Figura 35 apresenta os difratogramas das amostras produzidas com diferentes temperaturas de tratamento térmico e tempo constante. Percebe-se pelas imagens apresentadas que, em ambos os casos, as

amostras produzidas a 1100 °C, amostra 3 e amostra 4, possuem maior grau de cristalinidade quando comparadas as amostras produzidas a 700 °C, amostra 1 e amostra 2. Isto indica que a variação no grau de cristalinidade das amostras está relacionada com a maior energia térmica disponível ao processo de nucleação e de crescimento dos cristalitos, que favorece a sua formação e crescimento.

Figura 35 – Espectros de DRX das amostras produzidas com variação na temperatura de tratamento térmico: (a) amostras calcinadas por 1h e (b) amostras calcinadas por 3h.



Fonte: a autora (2018).

Os difratogramas foram analisados com o método de modelagem de Rietveld e os principais parâmetros estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros determinados com análises de Rietveld a partir dos difratogramas de DRX das amostras produzidas com variação no tempo e temperatura de tratamento térmico

Amostra	Parâmetros da célula unitária (Å)	Tamanho do cristalito (nm)	R <sub>B</sub>	X <sup>2</sup>
1	a = b = c = 4.281	55.15	24.3	3.9
2	a = 4.221 b = c = 4.208	72.33	18.1	5.5
3	a = b = c = 4.203	33.60	12.6	3.4
4	NC	30.57	NC	NC

Fonte: a autora (2018).

Percebe-se pelos dados que todas as amostras possuem estrutura cristalina cúbica, com valores de parâmetros de células unitárias a = b = c variando entre 4,203 e 4,281 Å. Além disso, percebe-se que as amostras

mostram tamanhos de cristalito variados, com valores de 30,57 nm até 72,33 nm, para as amostras 4 e 2, respectivamente. A única diferença entre essas duas amostras é a temperatura de tratamento térmico. Estes resultados indicam que a temperatura de tratamento térmico influencia as características da estrutura cristalina do óxido de magnésio.

Além disso, não foi possível convergir os dados para cálculo do parâmetros de célula unitária para a amostra 4, o que não interfere no cálculo do tamanho de cristalito.

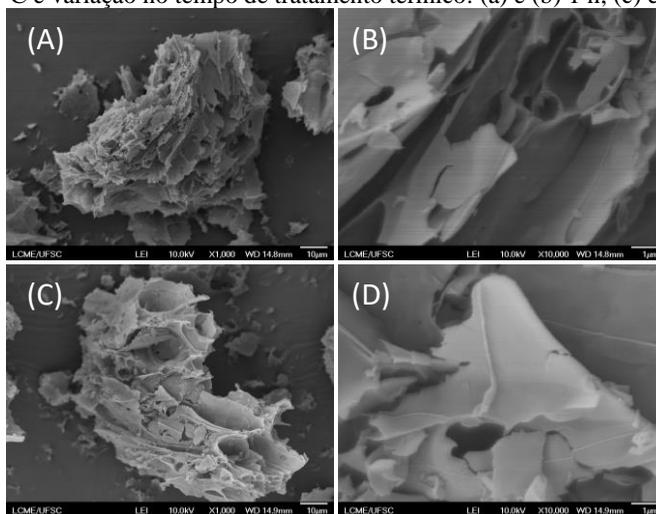
Desta forma, quando o objetivo é recobrir efetivamente as amostras com carbono amorfo, dar-se-á preferência para sínteses conduzidas em maiores temperaturas de tratamento térmico, ou seja, as amostras produzidas pelos experimentos 3 e 4, pois estas favorecem a formação de partículas nanométricas, o que facilitará o revestimento das mesmas por carbono.

### ***Análise de FEG/EDS***

A Figura 36 mostra as análises de FEG para as amostras tratadas termicamente a 700°C e diferentes tempos de tratamento térmico, com ampliação de 1.000 e 10.000 vezes. As imagens revelam a formação de grandes aglomerados de estrutura folhear, indicando a formação de uma estrutura parcialmente cristalina para os dois tempos de tratamento térmico avaliados. Além disso, é possível perceber que as amostras formadas são bastante porosas para as duas condições de tratamento térmico. A partir desta avaliação pode-se concluir que o tempo de tratamento térmico, como apresentado anteriormente pelo DRX, não tem influência significativa na estrutura cristalina formada.

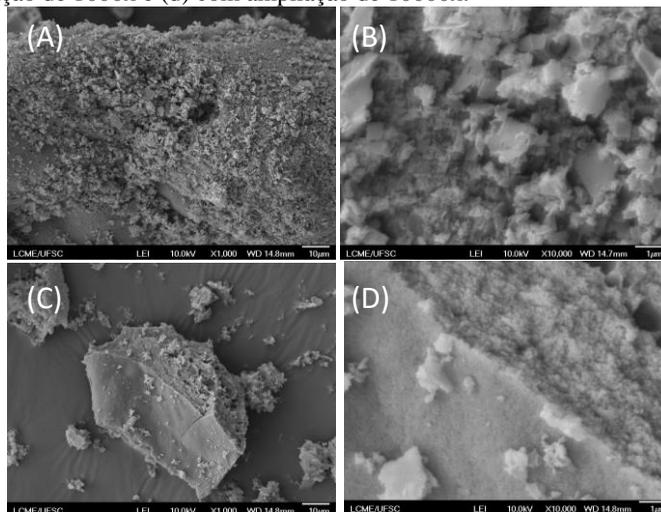
A Figura 37 mostra as análises de FEG para as amostras tratadas termicamente a 1100 °C e diferentes tempos de tratamento térmico, com ampliação de 1.000 e 10.000 vezes. As imagens revelam que os aglomerados de estrutura folhear, formados em temperaturas inferiores, deixam de existir em temperaturas de 1100 °C, dando lugar a uma estrutura mais densa, formada por grandes aglomerados de pequenas partículas, de ordem nanométrica. Além disso, nos dois tempos de tratamento térmico avaliados, para esta mesma temperatura, não há diferenças nítidas entre as estruturas cristalinas formadas.

Figura 36 – Imagens obtidas por FEG das amostras produzidas com temperatura de 700 °C e variação no tempo de tratamento térmico: (a) e (b) 1 h; (c) e (d) 3 h.



Fonte: a autora (2018)

Figura 37 – Imagens obtidas por FEG das amostras produzidas com temperatura de 1100°C e tempo de tratamento térmico de 1h (a) com ampliação de 1000x (b) com ampliação de 10000x; e tempo de tratamento térmico de 3h (c) com ampliação de 1000x e (d) com ampliação de 10000x.



Fonte: a autora (2018)

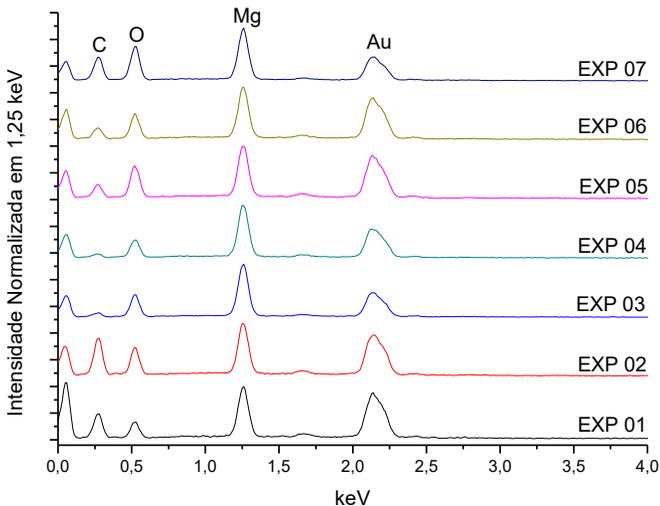
Pode-se concluir, pela análise das micrografias de FEG apresentadas, que as amostras que mais favorecem o revestimento por carbono são as que foram tratadas termicamente em temperatura de 1100 °C, pois estas formam partículas pequenas, em escala nanométrica, que facilitam o recobrimento homogêneo por carbono.

A

Figura 38 mostra as análises de EDS médio para as amostras sintetizadas pelos experimentos previstos no planejamento experimental executado. As análises comprovam a existência dos elementos carbono, oxigênio e magnésio em todas as amostras, representados pelos picos em 0,27 keV, 0,52 keV e 1,25 keV, respectivamente. Estes resultados demonstram a existência de óxido de magnésio e a disponibilidade de carbono que para recobrimento da estrutura de magnésio, para todas as avaliadas e comprova que não houve alteração químicas nas amostras tratadas termicamente em diferentes tempos e temperaturas.

Além disso, em todas as amostras percebe-se a existência de picos associados a presença de ouro, provenientes do recobrimento da amostra para análise, em 2,13 keV e outro pico em 0,05 keV.

Figura 38 - Análise de EDS das amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 4



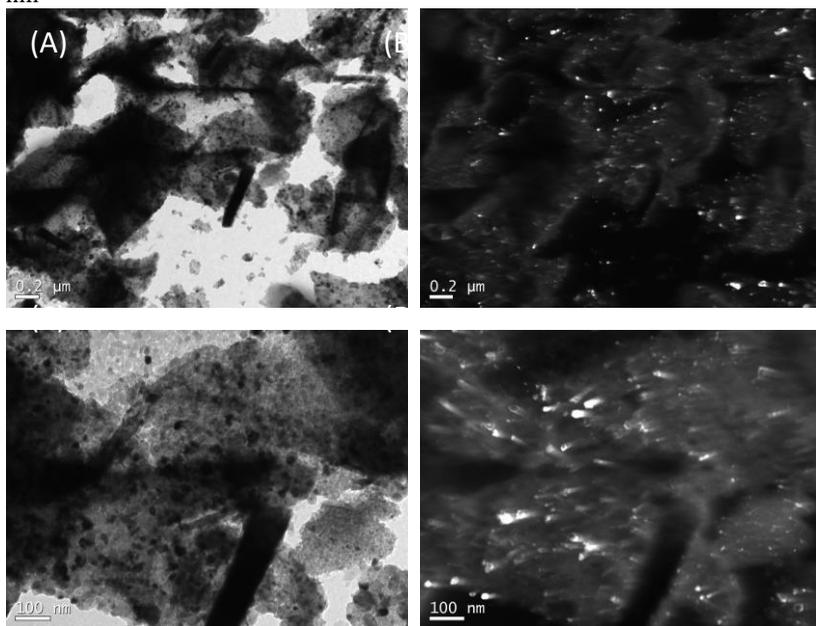
Fonte: a autora (2018)

Estas análises, em conjunto com os DRX apresentados anteriormente, indicam que, a alteração no tempo e temperatura de tratamento térmico ocasiona apenas mudanças na estrutura cristalina das amostras, não havendo quaisquer alteração química.

### *Análise de MET*

A Figura 39 mostra as micrografias obtidas por MET para a amostra 3 do planejamento experimental, produzida com temperatura de 1100 °C e tempo de tratamento térmico de 1 hora. As Figura 39(A) e (C) apresentam imagens de campo claro e as Figura 39(B) e (D), imagens de campo escuro, com escala de 0,2  $\mu\text{m}$  e 100 nm.

Figura 39 – Imagens obtidas por MET para a amostra calcinada à 1100 °C e 1 hora de tratamento térmico com diferentes escalas: (a) e (b) 0,2  $\mu\text{m}$ ; (c) e (d) 100 nm



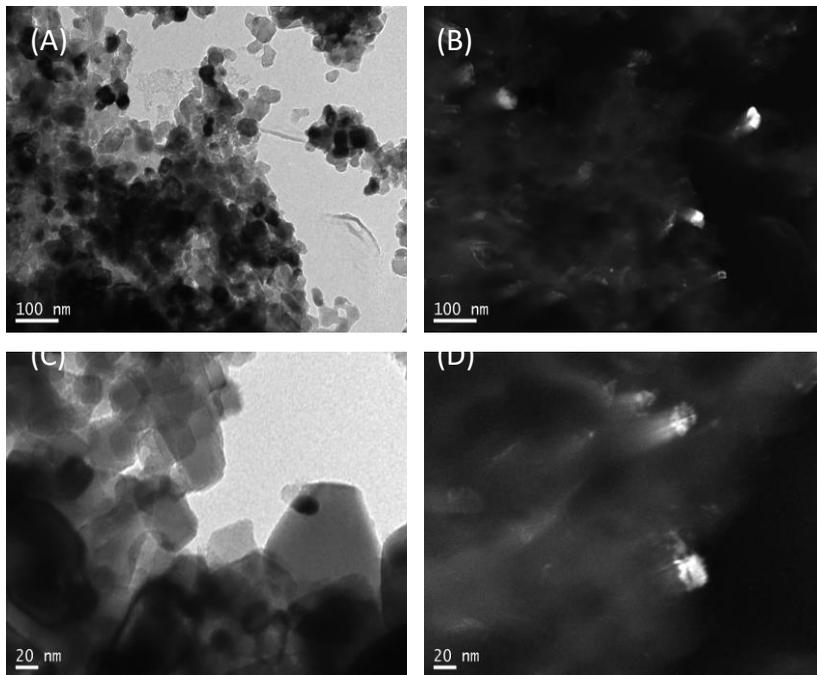
Fonte: a autora (2018).

Percebe-se pelas micrografias apresentadas nas Figura 39(A) e (C) que a amostra é formada por aglomerados de partículas com tamanhos de 20 à 30 nanômetros. As Figura 39 (B) e (D) mostram que uma pequena parte destes aglomerados são compostos por partículas cristalinas de

óxido de magnésio, mostrados pelos pontos brancos, que não foram recobertas por carbono. Ainda mostra que, grande parte da amostra, apresentada pela região cinza claro da micrografia de campo escuro, apresenta recobrimento dos aglomerados de nanopartículas por uma camada fina camada de material amorfo, no caso, o carbono.

A Figura 40 mostra as micrografias obtidas por MET para a amostra 3 do planejamento experimental, produzida com temperatura de 1100 °C e tempo de tratamento térmico de 3 horas. As Figura 40(A) e (C) apresentam imagens de campo claro e as Figura 40(B) e (D), imagens de campo escuro, com escala de 100 e 20 nm.

Figura 40 – Imagens obtidas por MET para a amostra calcinada à 1100 °C e 3 horas de tratamento térmico com diferentes escalas: (a) e (b) 100 nm; (c) e (d) 20 nm



Fonte: a autora (2018).

Em comparação com os MET apresentados para a amostra tratada termicamente por 1 hora, percebe-se que, quando aumenta-se o tempo de tratamento térmico há uma maior consolidação da estrutura cristalina, apresentada pelas imagens de campo claro. Esta micrografias

mostram a presença de nanopartículas facetadas, com estrutura predominantemente cúbica, com tamanho de partícula variando entre 20 e 50 nm, o que é condizente com os valores apresentados pela modelagem de Rietveld. Além disso, as estruturas cristalinas apresentadas, mostram a existência de poucos defeitos estruturais.

Quando comparamos as imagens de campo claro e escuro, na Figura 40, percebemos que as nanopartículas apresentadas na imagem de campo claro, aparecem recobertas por uma fina camada de material carbono, na imagem de campo escuro, apresentadas pelas regiões cinzas. Além disso, percebe-se que o revestimento formado é mais homogêneo, do que o apresentado para a amostra que foi tratada termicamente durante 1 hora, pois não há muita variação na escala de cor cinza apresentada na micrografia, além de poucas partículas sem recobrimento.

Estes resultados comprovam que, as amostras produzidas com maiores temperaturas de tratamento térmico favorecem a diminuição do tamanho de partícula da estrutura da fase cristalina, ou seja, do óxido de magnésio, favorecendo a formação de nanopartículas, e ainda favorece o recobrimento das mesmas com carbono. Este fato está associado ao maior fornecimento de energia térmica que favoreceu a cristalização da amostra.

Ainda, quando aumenta-se o tempo de tratamento térmico, melhora-se a morfologia das nanopartículas formadas, prevalecendo a estrutura cristalina padrão do óxido de magnésio, ou seja, a estrutura cúbica. Quanto ao recobrimento por carbono, o aumento no tempo favorece aspectos cinéticos do processo, melhorando a homogeneidade do recobrimento formado. Sendo assim, essas condições são ditas como preferenciais para a obtenção de nanopartículas de óxido de magnésio recobertas com carbono.

### ***Análise de Superfície e Porosidade por BET***

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos pela técnica BET para as amostras sintetizadas com base no planejamento desenvolvido na Etapa 4, obtendo-se como resposta os valores de área superficial e volume de poros.

As amostras apresentam área superficial variando entre 81,779 m<sup>2</sup>/g até 454,121 m<sup>2</sup>/g, para as amostras sintetizadas com base nos experimentos 4 e 7, respectivamente, comprovando o que foi identificado pelo FEG, de que as amostras tratadas termicamente em maiores temperaturas, possuem estruturas com menos defeitos superficiais, e portanto, menor área superficial.

O volume de poros variou entre 0,07181 cm<sup>3</sup>/g e 0,3475 cm<sup>3</sup>/g, para as amostras sintetizadas com base nos experimentos 3 e 6, respectivamente, também comprovando a maior compactação e menor presença de defeitos em amostra sintetizadas em maiores temperaturas.

Tabela 6 - Resultados obtidos pela técnica BET das amostras produzidas a partir da variação das condições experimentais apresentadas pelo Planejamento experimental da etapa 4

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g)
1	700	1	293,856	0,2135
2	700	3	266,311	0,1908
3	1100	1	92,719	0,07181
4	1100	3	81,779	0,1232
5	900	2	432,512	0,3147
6	900	2	427,668	0,3475
7	900	2	454,121	0,3425

Fonte: a autora (2018).

É importante ressaltar que as análises desenvolvidas baseando-se nos dados apresentados pela Tabela 6 são apenas indicativos dos possíveis efeitos ocasionados pela alteração nos parâmetros de tratamento térmico.

Pelo desenvolvimento de uma Análise de Variância - ANOVA – para os resultados de área superficial e volume de poros obtidos pela técnica de BET, conclui-se que, de todas as variáveis e interações analisadas, apenas a temperatura é estatisticamente significativa. Os resultados foram analisados com um grau de confiabilidade de 95 % para as duas respostas e coeficiente de determinação de 99,734 % e 99,131 %, para área superficial e volume de poros, respectivamente.

Pela análise dos efeitos estimados, percebe-se que em ambos os casos o efeito da variação da temperatura é negativo, indicando que aumentar a temperatura de tratamento térmico diminui a área superficial e o volume de poros das amostras dentro do intervalo avaliado.

Isto vai ao encontro do que foi apresentado anteriormente pelas micrografias de FEG, que mostraram que as amostras produzidas em maiores temperaturas possuem estruturas mais densas e com menos defeitos superficiais. Sendo assim, apesar destas amostras possuírem menores tamanhos de cristalito, como apresentado pela modelagem de Rietveld, e menores tamanhos de partícula, como apresentado pelas microscopias de MET, as nanopartículas estão aglomeradas, diminuindo a área superficial e o volume de poros.

## 6 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de nanopartículas com estrutura híbrida do tipo núcleo-casca pode-se dar por dois processos. O primeiro é o recobrimento de nanopartículas prontas do material desejado, ou seja, um recobrimento não simultâneo. E o segundo seria através da síntese e recobrimento do material no mesmo meio reacional, como processos simultâneos.

Neste trabalho, avaliou-se os dois métodos citados para produção de nanopartículas de óxido de magnésio revestidas com carbono.

No primeiro método de síntese, as nanopartículas de óxido de magnésio foram obtidas por uma rota sol-gel com oxalato de magnésio como precursor, obtendo-se um material altamente cristalino, composto de aglomerados de nanopartículas com tamanhos entre 20 e 100 nm.

A tentativa de recobrimento de carbono por processo não simultâneo destas nanopartículas não foi efetivo, demonstrando que este método ainda precisa ser futuramente melhor dimensionado e avaliado.

Já os estudos desenvolvidos para obtenção de nanopartículas de óxido de magnésio recobertas com carbono pela rota simultânea de síntese mostraram-se mais promissores, com resultados preliminares que indicaram revestimento parcial das nanopartículas.

Partiu-se, então, para o estudo dos parâmetros de síntese que mais influenciam nas propriedades morfológicas e microestruturais das nanopartículas, avaliando-se fatores como a relação entre a razão molar entre nitrato de magnésio e glicose, a temperatura de síntese e o tempo pós-gotejamento. Este estudo indicou que os fatores avaliados influenciam na morfologia e na microestrutura das nanopartículas, porém a composição química não é alterada.

Pela análise de DRX percebe-se que as nanopartículas produzidas com altas concentrações de glicose só são efetivas para a produção de óxido de magnésio cristalino e puro, com provável recobrimento por carbono amorfo, em maiores tempos pós-gotejamento e em temperaturas de síntese altas, indicando, assim, que tempo e temperatura influenciam diretamente na microestrutura do material obtido.

Pelas microscopias desenvolvidas percebe-se que houve a formação de aglomerados de nanoestruturas, recobertos total ou parcialmente por carbono. De todas as amostras apresentadas, percebe-se que a amostra 1 é a que obteve recobrimento mais efetivo e homogêneo, não sendo observadas grandes regiões sem carbono, ou regiões com excesso deste componente.

A análise de área superficial e porosidade por BET indica que a razão molar entre nitrato de magnésio e glicose foi estatisticamente

significativa e positiva para o aumento da área superficial e do volume de poros, indicando que amostras com maiores quantidades de glicose apresentam menores áreas superficiais, e como indica a análise de Rietveld, maiores tamanhos de cristalito, além de menor volume de poros.

Levando em consideração, que a amostra obtida com base no experimento 1 foi considerada a com melhores características de recobrimento. Avaliou-se os parâmetros de tratamento térmico com o objetivo de diminuir o tamanho de partículas e melhorar a qualidade do recobrimento por carbono.

Percebeu-se pelos resultados apresentados por DRX, Rietveld e pelas micrografias, que as amostras produzidas em maiores temperaturas de síntese possuem menores tamanhos de partícula, da ordem de 20 a 30 nm, e melhores características de recobrimento. Além disso, foi possível concluir que o tempo de tratamento tem influência na formação da estrutura cristalina, favorecendo a formação de estruturas mais definidas.

A conclusão obtida pelo desenvolvimento desta tese é que os parâmetros de síntese e de tratamento térmico, dentro dos limites avaliados, influenciam diretamente as propriedades microestruturais e morfológicas das nanoestruturas obtidas, podendo-se assim, produzir nanopartículas de óxido de magnésio recobertas com carbono com morfologia e microestrutura controlada através dos parâmetros avaliados.

Os resultados apresentados nesta tese são relevantes tanto do ponto de vista teórico quanto de metodologia utilizada e servem de partida para futuros estudos sobre as propriedades específicas de estruturas de óxido de magnésio revestidas com carbono para as mais diversas aplicações.

## REFERÊNCIAS

AKTEKIN, B.; EYÖVGE, C.; ÖZTÜRK, T. Carbon coating of magnesium particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 720, p. 17–21, 2017.

AL-HAZMI, F. et al. A new large – Scale synthesis of magnesium oxide nanowires: Structural and antibacterial properties. **Superlattices and Microstructures**, v. 52, n. 2, p. 200–209, 2012.

ANUSHA, J. R. et al. Amperometric glucose biosensor based on glucose oxidase immobilized over chitosan nanoparticles from gladius of *Uroteuthis duvauceli*. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 215, p. 536–543, 2015.

ARULMANI, S.; ANANDAN, S.; ASHOKKUMAR, M. **Chapter 1 - Introduction to Advanced Nanomaterials**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

BAE, H. et al. Carbon-coated iron oxide nanoparticles as contrast agents in magnetic resonance imaging. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n. 1, p. 44, 2012.

BAGHERI GH, A.; SABBAGHAN, M.; MIRGANI, Z. A comparative study on properties of synthesized MgO with different templates. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 137, p. 1286–1291, 2015.

BAI, Z. et al. One-step synthesis of ZnO@C nanospheres and their enhanced performance for lithium-ion batteries. **Materials Letters**, v. 119, p. 16–19, 2014.

BEDILO, A. F. et al. Synthesis of carbon-coated MgO nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 3599–3604, 2002.

BUENO, A. R. et al. Kinetics of nanocrystalline MgO growth by the sol-gel combustion method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 185, p. 86–91, 2014.

BYSTRZEJEWSKI, M. et al. Continuous synthesis of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles with a minimum production of amorphous carbon. **Carbon**, v. 47, n. 8, p. 2040–2048, 2009.

CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S. Core / Shell Nanoparticles : Classes , Properties , Synthesis Mechanisms , Characterization and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 2373–2433, 2012.

- DAS, P. S. et al. Catalyst free growth of MgO nanoribbons. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 6365–6372, 2014.
- DISNER, G.; CESTARI, M. Nanociência e Nanotecnologia. **Evidência**, v. 16, n. 1, p. 71–76, 2016.
- DYJAK, S. et al. Graphitic encapsulation of MgO and Fe<sub>3</sub>C nanoparticles in the reaction of iron pentacarbonyl with magnesium. **Materials Characterization**, v. 81, n. 0, p. 97–104, 2013.
- GANDHI, S. et al. Synthesis and characterizations of nano sized MgO and its nano composite with poly(vinyl alcohol). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 1, p. 181–185, 2011.
- GAO, W.; ZHOU, T.; WANG, Q. Controlled synthesis of MgO with diverse basic sites and its CO<sub>2</sub> capture mechanism under different adsorption conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, n. October 2017, p. 710–720, 2018.
- GAWANDE, M. B. et al. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7540–7590, 2015.
- HAMOUDA. Current perspectives of nanoparticles in medical and dental biomaterials. **Journal of Biomedical Research**, v. 26, n. 3, p. 143–151, 2012.
- HEROUX, D. S. et al. ESR and HRTEM Study of Carbon-Coated Nanocrystalline MgO. **Journal of Physical Chemistry, B**, v. 108, p. 3140–3144, 2004.
- HOLT, L. R. et al. The Electrochemical Characterization of Single Core-Shell Nanoparticles. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 1, p. 397–400, 2016.
- JIANG, L. et al. Nanostructured core-shell electrode materials for electrochemical capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 331, p. 408–425, 2016.
- KHAIRALLAH, F.; GLISENTI, A. Synthesis, characterization and reactivity study of nanoscale magnesium oxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 274, n. 1–2, p. 137–147, 2007.

KIM, T. K. et al. Multi-core MgO NPs@C core-shell nanospheres for selective CO<sub>2</sub> capture under mild conditions. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 4, p. 1606, 2014.

KUMAR, A. et al. Sol-gel synthesis of highly luminescent magnesium oxide nanocrystallites. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 4, p. 640–648, 2011.

LI, H. et al. The effect of microstructure and crystal defect on electrochemical performances of MgO nanobelts. **Electrochimica Acta**, v. 123, p. 103–110, 2014a.

LI, H. et al. Synthesis and characterization of MgO nanocrystals for biosensing applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 632, p. 639–644, 2015.

LI, M. et al. Electrochemical properties of tadpole-like MgO nanobelts. **Materials Letters**, v. 106, n. 391, p. 45–48, 2013.

LI, M. et al. Electrochemical biosensor based on one-dimensional MgO nanostructures for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 204, p. 629–636, 2014b.

MAHENDIRAN, C. et al. Synthesis of a carbon-coated NiO / MgO core / shell nanocomposite as a Pd electro-catalyst support for ethanol oxidation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, n. 3, p. 341–347, 2011.

MASTULI, M. S. et al. Effects of Cationic Surfactant in Sol-gel Synthesis of Nano Sized Magnesium Oxide. **APCBEE Procedia**, v. 3, n. May, p. 93–98, 2012.

MBARKI, R.; MNIF, A.; HAMZAOU, A. H. Structural, dielectric relaxation and electrical conductivity behavior in MgO powders synthesized by sol-gel. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 29, p. 300–306, 2015.

MEHTA, M. et al. Synthesis and characterization of MgO nanocrystals using strong and weak bases. **Powder Technology**, v. 226, p. 213–221, 2012.

MEL'GUNOV, M. S. et al. Carbon Dispersion and Morphology in Carbon-Coated Nanocrystalline MgO. **Langmuir**, v. 19, n. 24, p. 10426–10433,

2003.

MESHKANI, F.; REZAEI, M. Effect of process parameters on the synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area and plate-like shape by surfactant assisted precipitation method. **Powder Technology**, v. 199, n. 2, p. 144–148, 2010.

MOTIEI, M.; CALDERON-MORENO, J.; GEDANKEN, A. The formation of carbon-coated MgO cubes and carbon cubes. **Advanced Materials**, v. 14, n. 16, p. 1169–1172, 2002.

NAJAFI, A. A novel synthesis method of nanostructured MgO-coated hollow carbon nanofibers via CO decomposition over Mg/MgO catalyst. **Ceramics International**, v. 43, n. March, p. 9220–9225, 2017.

NGA, N. K. et al. A facile synthesis of nanostructured magnesium oxide particles for enhanced adsorption performance in reactive blue 19 removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 398, p. 210–216, 2013.

NOMOEV, A. V. et al. Structure and mechanism of the formation of core-shell nanoparticles obtained through a one-step gas-phase synthesis by electron beam evaporation. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 6, n. 1, p. 874–880, 2015.

PATEL, M. K. et al. Biocompatible nanostructured magnesium oxide-chitosan platform for genosensing application. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 45, p. 181–188, 2013a.

PATEL, M. K. et al. Nanostructured magnesium oxide biosensing platform for cholera detection. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 14, p. 144106, 2013b.

PILARSKA, A. A.; KLAPISZEWSKI, Ł.; JESIONOWSKI, T. Recent development in the synthesis, modification and application of Mg(OH)<sub>2</sub> and MgO: A review. **Powder Technology**, v. 319, p. 373–407, 2017.

RANE, A. V. et al. **Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2018.

REZAEI, M.; KHAJENOORI, M.; NEMATOLLAHI, B. Synthesis of high surface area nanocrystalline MgO by pluronic P123 triblock copolymer surfactant. **Powder Technology**, v. 205, n. 1–3, p. 112–116, 2011a.

REZAEI, M.; KHAJENOORI, M.; NEMATOLLAHI, B. Preparation of nanocrystalline MgO by surfactant assisted precipitation method. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 10, p. 1632–1637, 2011b.

ROBBENS, J. et al. Eco-, geno- and human toxicology of bio-active nanoparticles for biomedical applications. **Toxicology**, v. 269, n. 2–3, p. 170–181, 2010.

SAEI, A. A. et al. Electrochemical biosensors for glucose based on metal nanoparticles. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 42, p. 216–227, 2013.

SHAH, M. A.; QURASHI, A. Novel surfactant-free synthesis of MgO nanoflakes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 482, n. 1–2, p. 548–551, 2009.

SINGH, R. et al. Biosensors for pathogen detection: A smart approach towards clinical diagnosis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 197, p. 385–404, 2014.

SOUSA, H.; RANGEL, C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009.

TALESHI, F.; HOSSEINI, A. A. Synthesis of uniform MgO / CNT nanorods by precipitation method. **Journal Of Nanostructure in Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 3–7, 2012.

TANTRA, R. et al. Nanomaterial Syntheses. In: TANTRA, R. (Ed.). . **Nanomaterial Characterization: An Introduction**. First Edit ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc, 2016.

UMAR, A.; RAHMAN, M. M.; HAHN, Y.-B. MgO polyhedral nanocages and nanocrystals based glucose biosensor. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 7, p. 1353–1357, 2009.

VERMA, R. et al. Morphology, mechanism and optical properties of nanometer-sized MgO synthesized via facile wet chemical method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, n. 3, p. 1064–1070, 2014.

VILLENA DE FRANCISCO, E.; GARCÍA-ESTEPA, R. M. Nanotechnology in the agrofood industry. **Journal of Food Engineering**, v. 238, n. May, p. 1–11, 2018.

VU, A.; HO, K.; LEE, C. Removal of gaseous sulfur and phosphorus compounds by carbon-coated porous magnesium oxide composites.

**Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1234–1243, 2016.

WANG, W. et al. Facile synthesis of magnesium oxide nanoplates via chemical precipitation. **Materials Letters**, v. 61, n. 14–15, p. 3218–3220, 2007.

YAO, L. H. et al. Core-shell structured nanoparticles (M@SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO; M = Fe, Co, Ni, Ru) and their application in CO<sub>x</sub>-free H<sub>2</sub> production via NH<sub>3</sub> decomposition. **Catalysis Today**, v. 158, n. 3–4, p. 401–408, 2010.

ZHANG, Z. et al. Bimodal Mesoporous Carbon-Coated MgO Nanoparticles for CO<sub>2</sub> Capture at Moderate Temperature Conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 29, p. 7880–7887, 2016.

ZHAO, J. et al. Synthesis and characterization of MgO / ZnO composite nanosheets for biosensor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 166, p. 176–181, 2015.

ZHAO, Z. et al. Solvo- or hydrothermal fabrication and excellent carbon dioxide adsorption behaviors of magnesium oxides with multiple morphologies and porous structures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, n. 3, p. 348–356, 2011.

ZHENG, X. et al. One-pot synthesis of sandwich-like MgO@Carbon with enhanced sorption capacity of organic dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. October 2017, p. 1399–1409, 2018.

ZHOU, Q. et al. Preparation of nano-MgO / Carbon composites from sucrose-assisted synthesis for highly efficient dehydrochlorination process. v. 62, p. 1887–1889, 2008.