

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA

DARIO EBERHARDT

**NOVO MÉTODO DE RECOBRIMENTO
DE SUBSTRATOS EM PÓ COM
NANOPARTÍCULAS: APLICAÇÃO EM
CATÁLISE E NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS**

Tese de doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira, apresentada ao Programa de pós-graduação em microeletrônica da UFRGS como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Microeletrônica.

Porto Alegre, Março de 2014.

CIP – CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Eberhardt, Dario

Normas para Apresentação de Dissertações do Instituto de Informática e do PPGC [manuscrito] / Dario Eberhardt. – 2005.

15 f.:il.

Orientador: Sergio Ribeiro Teixeira;

Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica. Porto Alegre, BR – RS, 2013.

1.ABNT. 2.Processadores de Texto 3.Formatção eletrônica de documentos. I. Teixeira, Sergio Ribeiro, II. NOVO MÉTODO DE RECOBRIMENTO DE SUBSTRATOS EM PÓ COM NANOPARTÍCULAS: APLICAÇÃO EM CATÁLISE E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Prof. Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Prof. Rui Vicente Oppermann

Pró-Reitor de Pós-Graduação: Prof. Vladimir Pinheiro do Nascimento

Diretor do Instituto de Física: Prof^a Dr. Marcia Barbosa

Coordenador do Pgmicro: Prof. Prof. Gilson Inácio Wirth

Bibliotecário-Chefe do Instituto de Informática: Alexander Borges Ribeiro

“... a gravidade explica o movimento dos planetas,
mas não explica quem colocou eles lá....

Sir Isaac Newton”

“ Uma vida sem questionamento não vale a pena ser vivida”

Sócrates

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha esposa Graziane, pelo seu amor, compreensão e cumplicidade em todas as etapas desta tese, obrigado pela compreensão e carinho incondicional, te amo minha vida.

Aos meus pais, Leo e Terezinha, pela educação, carinho, incentivo e orações ao longo destes anos, amo vocês.

Ao meu irmão José Paulo e sua esposa Andreia, obrigado pelo carinho e incentivo nesta caminhada difícil, amo vocês.

As minhas cunhadas Grasieli e Tatiely, obrigado pelo apoio e incentivo.

Ao meu orientador Sergio Ribeiro Teixeira, querido Durão, obrigado pelo apoio e incentivo a cada momento deste doutorado.

Ao meu grande amigo Pedro, que sem sua amizade, parceria, discussões e ideias durante estes anos este trabalho não teria sido concretizado. Caro amigo, sua amizade me tornou uma pessoa mais feliz e um profissional melhor, obrigado, você é uma pessoa iluminada.

Ao meu grande amigo Tiago, obrigado pelo apoio, discussões, respeito e incentivo durante todos estes anos, ter fé é acreditar que as coisas se realizem e eu tenho fé que sua caminhada na continuação deste trabalho será imensamente superior a este trabalho. Caro amigo, é uma imensa alegria compartilhar este trabalho contigo. “Mas Bah!!”

Ao Prof. Jairton Dupont, pelo apoio incondicional abrindo seu laboratório e disponibilizando seu tempo e de seus alunos a este trabalho, muito obrigado.

Aos meus grandes mentores Delcio Basso, João Bernardes e Airton Kabral de Andrade, pelas belas conversas, orientações e incentivos incondicionais, sem vocês eu não estaria aqui.

A meus amigos Anderson e Aline Pan, obrigado pelo incentivo e apoiou a cada etapa.

Ao meu amigo Paulo Emmanuel de Grÿp da Cunha Silva Junior, Paulinho, obrigado pelas ideias, conversas e trabalhos juntos. Sua amizade e seu apoio garantiram o sucesso desta tese, obrigado amigo.

Ao meu querido amigo Adriano Feil que me incentivou e apoio este projeto nas discussões e em projetos buscando recursos para sua efetivação.

Caro amigo Guilherme Rosa, sem sua ajuda, desde cedo (5 e 40 te pegando em casa, chegando na UFRGS as 6 e 15 da matina), foi muito importante para mim, seu apoio neste trabalho foi de extrema dedicação. Fico muito feliz por ser seu amigo, sucesso caro amigo.

Ao Prof. Henry Ivanov Boudinov e Daniel Batista, pelo apoio, amizade, discussões ao longo destes anos, obrigado.

Ao amigo André, sem sua dedicação aos sábados e a noite neste laboratório, com certeza, levaríamos mais tempo nesta tese.

Caro Sílvio Kirst, obrigado pela amizade, desenhos, suor e lágrimas nestes dias juntos, valeu caro amigo.

Ao meu amigo Renato Gonçalves, pelo trabalho, amizade e fé que acompanharam estes anos e que acompanharão com certeza mais anos juntos.

Aos amigos da mecânica e elétrica, Gervaldo, Ezequiel, Mauro Finn, Manoel Ricardo Pinheiro, Leandro Lunardello Soares, Edmilson Schmidt Raupp, Paulo Roberto Borba, Agostinho Antonio Bulla, Clodomiro Fraga Castello, Paulo Kovalick e João Mauel Tessario, obrigado pelo apoio nas horas mais desesperadoras deste trabalho, valeu amigos.

Aos meus amigos e colegas Gabriel Filomena e Guilherme Sampert, obrigado pelo apoio e incentivo, grande abraço.

Aos amigos Jackson e Virginia, obrigado pelas conversas e pela confiança no trabalho.

Aos amigos Leandro e Aitor, obrigado pela parceria nos trabalhos realizados.

Aos colegas de laboratório: Jesum Fernandes, Fogão (Rodrigo Gheno), Wellington, Sherdill, Zapata, Luana, Emerson, Pablo, Flávinha, Cesar, Maurício, Ariade, Alan e todos que já peço desculpas por ter esquecido, mas que ajudaram de uma forma ou outra neste trabalho, apoiando, incentivando ou mesmo trabalhando junto, **MUITO OBRIGADO**.

Agradeço ao PGMICRO e ao CNPQ pelo apoio em acreditar e incentivar este projeto.

Agradeço a CEEE ao incentivo financeiro em boa parte dos equipamentos desenvolvidos nesta tese.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	9
LISTA DE FIGURAS.....	11
LISTA DE TABELAS	13
RESUMO.....	14
1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Nanopartículas.....	16
1.2 Nanopartículas suportadas	19
1.3 Objetivo	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Processos químicos para formação de nanopartículas suportadas.....	21
2.1.1 Impregnação	21
2.1.2 Precipitação	22
2.1.3 Co-precipitação.....	22
2.1.4 Solgel.....	23
2.1.5 Micro-emulsão.....	25
2.2 Processos físicos de formação de nanopartículas.	25
2.2.1 Processo de deposição sputtering	26
2.2.2 Formação de NPs por Sputtering.....	27
2.2.3 Processos atuais de formação de NPs sobre substrato em pó por magneto sputtering	30
3 DESENVOLVIMENTO DA EVOLUÇÃO DO CONCEITO E RESULTADOS	36
3.1 Metodologia de pesquisa para o processo de deposição.....	37
3.1.1 Deposição de partículas de Cu sobre Al ₂ O ₃ porosa.....	40

3.1.2	Deposição de NPs de Au sobre Al ₂ O ₃ porosa.....	44
3.2	Novo Sistema de vibração.	50
3.3	Conclusões.	54
4	RECUPERAÇÃO DE BIOCATALISADORES MAGNÉTICOS PREPARADOS POR SPUTTERING.	55
4.1	Introdução	55
4.2	Objetivo	56
4.3	Experimental	57
4.3.1	Processo Deposição de Níquel sobre a enzima lipase por sputtering.....	57
4.3.2	Caracterização da concentração de níquel sobre biocatalisador.....	58
4.4	Resultados e Discussões	58
4.5	Conclusões	64
5	CATALISADORES DE PALÁDIO SOBRE SBA-15	65
5.1	Objetivo	65
5.2	Introdução	65
5.3	Experimental	66
5.3.1	Funcionalização da SBA15.	66
5.3.2	Processo de formação das nanopartículas de Pd sobre a SBA15 por sputtering.	67
5.3.3	Reações de hidrogenação de cicloexeno:	68
5.3.4	Caracterização da quantidade de Pd.	68
5.3.5	Caracterização das imagens de STEM	69
5.3.6	Caracterização de TON e TOF.	70
5.3.7	Caracterização de BET	70
5.4	Resultados e Discussão	71
5.5	Conclusões	78
6	CONCLUSÕES	79
7	TRABALHOS FUTUROS	81
7.1	Projeto do novo equipamento	81
7.2	Projeto de processos futuros	84
ANEXO A	95

ANEXO B	99
ANEXO C	101
ANEXO D	105
ANEXO E	107
ANEXO F	111
ANEXO G	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ø	Diâmetro
Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Alumina
BET	Método para medir área superficial (Brunauer- Emmett-Teller)
C	Carbono
CO	Monóxido de Carbono
Cu	Cobre
CVD	Deposição química de vapor
DC	Direct Current – corrente contínua
DC	Corrente contínua
emu/g	magnetização por massa (1 Am ² /kg = 1 emu/g)
g	grama
HF	Ácido fluorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
IF	Instituto de Física da UFRGS
L3Fnano	Laboratório de Filmes Finos e Fabricação de nanoestruturas
LAMOCA	Laboratório de Catálise Molecular
LI	Líquido iônico
Ni	Níquel
Ni	Níquel
NiFe ₂ O ₄	Óxido de ferro Níquel
NPs	Nanopartículas
Oe	Oesterd (1 A/m = 4π/10 ³ Oe)
P123	Cloridrato de fenciclidina
Pd	Paládio
PVD	Deposição física de vapor
RF	Radiofrequência

SBA15	Sílica mesoporosa
STM	Microscopia de varredura por tunelamento
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TiO ₂	Óxido de Titânio
U g ⁻¹	Atividade hidrolítica
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta e visível

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1: Gráfico apresentando a evolução de artigos sobre catálise e nanopartículas desde 2000 a 2012; dados coletados do ISI 01/02/2013.</i>	17
<i>Figura 1.2:- NPs de Au em LI; (Wender, de Oliveira et al. 2010).</i>	19
<i>Figura 2.1: Representação do sistema de co-precipitação: 1-solução contendo o agente precipitante; 2-solução contendo a mistura de nitratos; 3 bombas peristálticas; 4- reator encamisado; 5- agitador mecânico; 6- banho termostatizado; 7-PHmetro; 8-válvula de saída; 9- coleta da solução.</i>	23
<i>Figura 2.2: Esquema da diversidade de processos que o método sol-gel fornece (Rath 2005).</i>	24
<i>Figura 2.3: Esquema de uma câmara de vácuo: 1 Câmara hermeticamente fechada; 2- Entrada de gases; 3- refrigeração da câmara; 4- refrigeração do sistema de ímãs; 5,6 – ímãs; 7- alvo de sputtering; 8- linhas de campo magnético originadas pelos ímãs; 9- região de maior atividade de erosão; 10- região de plasma; 11- região das amostras; 12- sistema de homogeneização das amostras; 13- saída para bomba de vácuo; 14- aquecimento da câmara; 15- visor (imagem modificada de (Kashtanov, Smirnov et al. 2007).</i>	26
<i>Figura 2.4: Canhão de sputtering e processo de ejeção de átomos, aspergindo assim o substrato com átomos do alvo (adaptado de (Kashtanov, Smirnov et al. 2007).</i>	28
<i>Figura 2.5: Formação de pequenos aglomerados (núcleos) e clusters maiores (Kashtanov, Smirnov et al. 2007, Kashtanov and Smirnov 2010).</i>	29
<i>Figura 2.6: Relação entre tamanho das NPs de titânio depositadas sobre uma bolacha de silício de acordo com tempo de deposição. FONTE (Kashtanov, Smirnov et al. 2007, Kashtanov and Smirnov 2010).</i>	30
<i>Figura 2.7: Processo Kersten realizado para depositar alumínio sobre partículas de ferro. Fonte (Kersten, Schmetz et al. 1998).</i>	31
<i>Figura 2.8: Esquema do barrel sputtering system, Fonte Hara, Hatano et al. 2003.</i>	32
<i>Figura 2.9: Esquema barrel sputtering angular e a deposição das NPs de Au. Fonte (Veith, Lupini et al. 2005).</i>	32
<i>Figura 2.10: Foto do catalisador de Al₂O₃ e Au, e na figura ao lado (a) a microscopia de transmissão (Veith, Lupini et al. 2005).</i>	32
<i>Figura 2.11: Esquema hexagonal-barrel sputtering system para a deposição uniforme de Pt. Fonte (Abe, Akamaru et al. 2005).</i>	33
<i>Figura 2.12: Imagens de transmissão de três amostras de TiO₂ com deposição de Ru, onde (a) não tem nenhum tratamento térmico, (b) tratamento a 400°C e (c) onde houve um tratamento de 220°C mas as nanopartículas de Ru foram formadas por sol-gel (Abe, Tanizawa et al. 2009).</i>	34
<i>Figura 2.13: Foto do hexagonal-barrel sputtering, fonte (Yamamoto, Hirakawa et al. 2008)</i>	34
<i>Figura 2.14: Ilustração do equipamento desenvolvido por Daemeron, fonte (Dameron, Olson et al. 2011).</i>	35
<i>Figura 3.1: Foto do experimento de figuras de pó, imagem cedida pelo fabricante do equipamento (www.cidepe.com.br).</i>	36
<i>Figura 3.4: (a) Copo de vidro desenvolvido com guias; (b) conjunto colado de cone e alto-falante (16W).</i>	39
<i>Figura 3.10: Imagens de UV-Vis, apresentado o aumento da absorbância a medida que o tempo de deposição aumenta.</i>	46
<i>Figura 3.11: Imagens de RX das amostras de Al₂O₃ variando o tempo de deposição e o aparecimento dos picos característicos de RX do Au.</i>	47
<i>Figura 3.12: Imagens de transmissão da amostra de Al₂O₃ com NPs de Au.</i>	48
<i>Figura 3.13: Análise do tamanho das partículas realizada no SAXS.</i>	49
<i>Figura 3.14: Contagem das partículas de Au pelas imagens de TEM.</i>	49
<i>Figura 3.15: Núcleo confeccionado e colado sobre uma base de latão.</i>	51

<i>Figura 3.16: Sistema de vibração; 1- copo de alumínio repuxado; 2- conector do sinal elétrico; 3a- molas superior e inferior; 3b- porca e contra porca de regulagem; 4- bobina eletromagnética; 5- Batente superior; 6 - Aranha de sustentação.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 3.17: Amplificador utilizado para o sistema de vibração.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 3.19: Câmara de sputtering utilizada com o novo sistema de vibração; A- canhão de sputtering; B- Câmara de deposição; C- Flange para conexão com a gaveta disponibilizando uma válvula borboleta (Ø20cm) de controle de vazão, medidores de pressão, passadores elétricos e válvulas de gases.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.1: Técnicas de imobilização de enzimas a partir de NPs magnéticas: enzimas ligadas quimicamente ou adsorvidas fortemente em uma superfície funcionalizada de NPs (aI) e enzimas quimicamente ligadas sobre uma superfície funcionalizada de uma cobertura de NPs com materiais poliméricos (aII). (b) Ilustração de partículas magnéticas por sputtering</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4.2: Imagens ópticas mostrando o pó de lipase antes (a) e depois (b) da deposição via sputtering de Ni. Imagem de MEV e EDS do produto depois da deposição de Ni. (c) Mapeando o Ni (d).</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.3: TEM (a) e AFM (b) imagens da lipase depois da deposição de Ni. HRTEM de uma das NPs de níquel (c).</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.4: Curva de magnetização do biocatalisador em função de um campo magnético externo (a). Biocatalisador magnético disperso em uma solução aquosa sendo reciclado para reutilização por aplicação de um campo magnético (b).</i>	<i>61</i>
<i>Figura 5.1: Gráfico que relaciona o número de artigos publicados nos últimos anos sobre silicas mesoporosas citado por Fangqiong Tag (2012).</i>	<i>66</i>
<i>Figura 5.2: Imagem de TEM da SBA-15 utilizada. O diâmetro médio dos tubos formados é de $5,00 \pm 0,52 \text{ nm}$.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 5.3: Figura do reator utilizado nas reações de hidrogenação.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 5.4: Imagens de TEM das amostras P1 e P2.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 5.5: Reação de hidrogenação de Cicloexeno para cicloexano.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 5.6: Amostras de SBA-15 com NPs de Pd, a nomenclatura de cada imagem mostra o tempo que cada uma foi depositada, 12; 7,5; 5; 2,5 e 0,5 minutos.</i>	<i>74</i>
<i>Figura 5.7 Gráficos da contagem de partículas das amostras de 0,5; 2,5; 5; 7,5 e 12 min, ressaltando que para as amostras de 7,5 e 12 min foram medidos separadamente o comprimento e largura das amostras.</i>	<i>75</i>
<i>Figura 5.8: Gráfico das reações de hidrogenação de ciclohexeno por catalisadores de Pd suportados em SBA-15 preparados por sputtering de Pd a 50W por diferentes tempos. A esquerda encontra-se o gráfico com todas as amostras e a direita, para facilitar a visualização, foi retirada a amostra 0,5 min, onde se pode ver com mais detalhe cada amostra estudada.</i>	<i>76</i>
<i>Figura 7.1: Câmara de deposição projetada.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 7.2: Câmara projetada com dupla deposição de sputtering</i>	<i>83</i>
<i>Figura 7.3: Novo sistema de vibração A) conexão da alimentação da bobina; B) bobina ; C) Flange de vedação; D) imã de acoplamento magnético; E) base para o acoplamento magnético com buchas de teflon.</i>	<i>84</i>
<i>Figura 7.4: Sistema completo desenvolvido no L3F nano: a- sistema de controle da câmara de luvas; b- Câmara de luvas; c- antecâmara para pré-vácuo; d- câmara de vácuo; e- posição do canhão de sputtering; f- bomba de vácuo difusora; g- central de comandos elétricos.</i>	<i>85</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 3.1: Amostra de Al₂O₃ com NPs de Cu.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 3.2: Amostra de Al₂O₃ com NPs de Au.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 3.3: Tabela do Valor médio e de seu desvio correlacionado com o tempo de deposição</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 4.1- Tabela da atividade de hidrólise do biocatalisador.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 4.2: transesterificação da pristina e do biocatalisador magnético reciclado</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 5.1: Primeira bateria de amostras testadas para SBA15.</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 5.2: Percentual de metal depositado sobre as amostras</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 5.3: Dados de BET das amostras de SBA15.....</i>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
<i>Tabela 5.4: Dados do percentual de Pd nas amostras de SBA15.</i>	<i>77</i>

RESUMO

A busca para obter produtos com o menor custo, sem gerar resíduos, mantendo ou melhorando suas propriedades físico-químicas, é constante do ponto de vista tecnológico. A tecnologia de revestimento/impregnação de suportes particulados é uma das áreas que busca não só novos materiais que venham atender cada vez melhor a produção de materiais mais leves e mais resistentes, mas melhorar cada vez mais as suas interfaces, possibilitando reações químicas e físicas distintas. Esta Tese de Doutorado, avaliou a produção de nanopartículas metálicas depositadas sobre substratos em pó através do método de deposição física por pulverização catódica, “sputtering”. Este método devido ao sistema de vibração ressonante apresentou grande eficiência, permitindo que o substrato revolucionasse completamente o pó, originando uma distribuição homogênea sobre todo o substrato, sobre cada cristal componente no pó. Este trabalho teve como objetivo não só desenvolver o equipamento que atenda a deposição de nanopartículas homogeneamente, mas que possa ser utilizado por outros centros de pesquisa, desde que já tenham o sistema de sputtering, não precisando da confecção de um sistema complexo, permitindo assim a investigação e o avanço na síntese de materiais avançados na comunidade científica. A vantagem deste processo, relacionado com os processos convencionais, é de poder realizar em torno de 20 amostras diferentes em apenas um dia, sem necessitar ativar a superfície e sem gerar resíduos, como acontece com processos químicos, que podem consumir 96 horas de processo e com geração de resíduos como solventes e água utilizada. Os materiais investigados, durante a evolução e testes do equipamento foram nanopartículas de Au, Cu, Ni e Pd. Para caracterização foram utilizadas várias técnicas, desde difração de RX, SAXS, MEV, TEM, STEM, BET e UV-vis. Estas técnicas foram usadas no desenvolvimento do equipamento e dos processos utilizados nas aplicações dos nanoparticulados como em catálise, recuperação de catalisadores, por exemplo. As investigações sobre a eficácia do método abordaram a formação de enzimas magnéticas, inovando na área de biocatalisadores magnéticos utilizando nanopartículas de Ni; catalisadores de Pd que foram investigados na reação de hidrogenação e um protótipo de sensor de mercúrio produzido com nanopartículas de Au. Os testes mostraram a eficácia do processo levando a um futuro promissor para todos os processos que apresentam dificuldades na formação de nanopartículas.

Palavras-Chave: Sputtering, biocatalisadores magnéticos, catalisadores e nanopartículas, sensores.

ABSTRACT

The quest to obtain products at the lowest cost, and without generate waste while maintaining or improving their physicochemical properties, is constant from a technological standpoint. The coating technology of particulate supporters, also called impregnation, is one field that aims not only to attend the production of lighter and more resistant materials, but also to help the continuing improvement of the interfaces, enabling different physical and chemical reactions. This thesis tested the production of metallic nanoparticles deposited on powder substrates by sputtering process. This process had a high efficiency due to an oscillation system added at the equipment, allowing the powder substrate to rotate completely, leading to a more homogeneous distribution of the coating over the entire substrate. Beyond the objective of confection of equipment that can allow homogeneous nanoparticle deposition, this work can help both the characterization and testing of nanoparticles developed by chemical methods. The advantage of this process, when compared to the conventional ways, is the production of approximately 20 samples of different properties, as percentage of mass and size, during one single day, neither triggering the surface nor generating waste, against the 96 hours of chemical process and generation of chemicals, as solvents and water, to test only one size of nanoparticle. The investigated materials during the development and testing of this equipment were Au, Cu, Ni and Pd nanoparticles. Several techniques of characterization were applied to test the samples as RX diffraction, SAXS, MEV, TEM, STEM, BET and UV-VIS and they were used according to the development of the equipment and based on nanoparticle processes. Research on the effectiveness of the method approached the magnetic formation of enzymes, innovating in the area of biocatalysts using Ni magnetic nanoparticles; Pd catalysts that have been investigated in the hydrogenation reaction, and a prototype mercury sensor produced with Au nanoparticles. Tests showed the effectiveness of the method leading to a promising future for all processes that have difficulties in forming nanoparticles. The process of sputtering is widely used in industry and for the production of nanoparticles on powdered substrates is very simple allowing easily large-scale implementation. The results presented during this thesis enlighten the process' speed and significantly reduction of production of waste, encouraging the application of this equipment at industry.

Keywords: Sputtering, magnetic biocatalysts, catalysts and nanoparticles, sensors.

1. INTRODUÇÃO

A busca em se obter produtos com o menor custo, sem gerar resíduos e mantendo ou melhorando suas propriedades físico-químicas é constante do ponto de vista tecnológico. O revestimento/impregnação de suportes particulados é uma das áreas que busca não só novos materiais que venham atender cada vez melhor a produção de materiais mais leves e mais resistentes, mas melhorar cada vez mais as suas interfaces, possibilitando reações físicas e químicas distintas. Existem várias aplicações para materiais em forma de pó, que vão desde as aplicações estruturais (Golovin, Voorhees et al. , 2006), itens proteicos e alimentares (Dhanalakshmi, Ghosal et al. , 2011), medicamentos e fármacos (Zhou, Qu et al., 2011), até para a geração de biodiesel (Bussamara, Eberhardt et al. , 2013) e células a combustível (Spinacé, Neto et al. 2004) dentre outros.

Materiais particulados com sua superfície modificada diversificam suas aplicações e fornecem ao mercado novos produtos (Li, 2007). Uma estratégia amplamente estudada para a melhoria de materiais particulados é a deposição de nanopartículas (NPs) sobre sua superfície. No contexto da nanotecnologia, a síntese de nanopartículas em pó tem atraído uma atenção considerável (Durrani, Hussain et al. , Kumar, Van Swygenhoven et al. 2003), podendo-se destacar os processos catalíticos. A Figura 1.1 apresenta o número de artigos publicados segundo o site ISI Web of Knowledge do ano de 2000 até 2012.

1.1 Nanopartículas.

As nanopartículas apresentam propriedades fascinantes que são bastante diferentes daquelas dos átomos individuais ou materiais massivos (*bulk*). A existência de uma grande superfície comparada ao volume destas partículas tem uma influência ainda mais importante em suas características físico – químicas (Zarbin, 2007). Os átomos na superfície estão em um ambiente diferente daqueles no interior do material e isso pode modificar as propriedades eletrônicas, químicas e magnéticas do aglomerado (Santos, 2011).

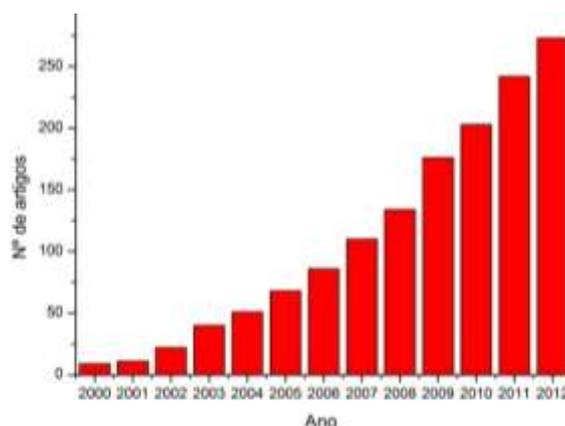


Figura 1.1: Gráfico apresentando a evolução de artigos sobre catálise e nanopartículas desde 2000 a 2012; dados coletados do ISI 01/02/2013.

As tecnologias em nano escala têm atraído considerável atenção nos últimos anos, trazendo novas expectativas nas áreas da medicina, catálise, microeletrônica, energia, dentre outros (Sarunic, Chapman et al. , 2001, Medeiros, 2007, Dupont and Scholten, 2010, Hirakawa, Inoue et al. , 2010, Ferreira, Cemlyn-Jones et al. , 2013). Há a necessidade urgente de mais estudos para a produção de nanopartículas que atendam estas diferentes áreas e que irão possibilitar uma futura melhoria da qualidade de vida e preservação do meio ambiente através do uso de materiais nanoestruturados (Sorolla, Dalida et al. , 2012, Singh and Xu, 2013). A pesquisa na escala nanométrica foi incitada na segunda metade do século XX quando o físico Richard Feynman, Prêmio Nobel de Física de 1965, afirmou: “... há *mais espaço lá embaixo*...” quando proferiu em uma palestra em 1959, numa clara referência à possibilidade de manipulação do mundo em nível atômico (Hochella Jr, 2002). A criação pela IBM de Zurich em 1981 do *Scanning tunneling microscope* (STM – Microscopia de varredura por tunelamento), começou a tornar possível a observação e a manipulação da matéria com resolução atômica (Ferreira and Rangel, 2009), além dos grandes avanços dos microscópicos eletrônicos (Santos, 2011). O avanço da nanociência e da nanotecnologia começou a estimular a exploração de novos fenômenos que começaram a ser percebidos nesta escala, por exemplo; fenômenos óticos que apresentam resultados únicos de mudança do band-gap de um semicondutor quando o mesmo é nanoestruturado em comparação com seu estado massivo, conhecidos como “*quantum dots*” ou pontos quânticos. Uma das principais características deste nanocristal semicondutor é o efeito de confinamento quântico, onde, nanocristais semicondutores em escala nanométrica exibem propriedades quânticas. Especificamente, os seus éxcitons (par elétron buraco) são confinadas em todas as três dimensões espaciais. A expressão “ponto quântico” foi cunhada por Mark Reed (Reed, Randall et al. , 1988). Esse confinamento cria efeitos quânticos quando estes nanocristais têm dimensões da ordem do raio de Bohr do éxciton criado. Estas características estão muito bem descritas nos trabalhos de Ferreira, Sanguansri e Elisângela (Santos, Sanguansri and Augustin, 2006, Ferreira, Cemlyn-Jones et al. , 2013). Atualmente os principais trabalhos realizados com “*quantum dots*”

estão em diodos emissores de luz (LED - Light Emission Diodes) e em células solares, aumentando a eficiência das células possibilitando a absorção de luz em uma ampla região do espectro solar (Mattoussi, Mauro et al. , 2000, Tessler, Medvedev et al. , 2002, Anikeeva, Halpert et al. , 2007, Kamat, Tvrdy et al. , 2010).

Outro fenômeno ótico é a ressonância de plasmon, encontrada em NPs metálicas. Este fenômeno ocorre devido às excitações eletromagnéticas acopladas a cargas livres em um meio condutor, fazendo com um material em dimensões nanométricas apresente uma coloração diferente ao do material em dimensões massivas. O ouro, por exemplo, em sua forma “bulk” apresenta coloração dourada, quando reflete luz, mas quando está em dimensões nanométricas sua cor varia do alaranjado ao azul, dependendo das dimensões do nanocristal (Santos, Daniel and Astruc 2004, Nitin, Javier et al. , 2007, Liu, Hou et al. , 2011).

Também é interessante citar o que ocorre em cristais de origem magnética que é o fato de apresentarem domínios magnéticos quando em dimensões massivas, porém se seus tamanhos diminuem até um tamanho crítico, deixam de apresentar multidomínios e passam a apresentar monodomínios magnéticos. Nestas dimensões a energia térmica é suficiente para desalinhar os momentos de dipolo dos monodomínios formados, fazendo com que estas NPs se tornem superparamagnéticas, isto é, não apresentam remanência magnética e têm alta saturação de magnetização (Kodama, Berkowitz et al. , 1996, Bang, Jeong et al. , 2009, Bussamara, Eberhardt et al. , 2013). Este fenômeno ocorre em dimensões da ordem de 4 a 20nm. Estas nanopartículas são ideais para serem usadas em separação magnética de materiais biológicos (Bang, Jeong et al. , 2009).

Foi percebido também que o uso de NPs metálicas em catalisadores aumenta a seletividade e a atividade catalítica. Uma das primeiras observações desta atividade foi na oxidação do monóxido de carbono com NPs de Au (Valden, Lai et al. , 1998). Devido ao aumento da área superficial pode-se perceber não só o aumento da atividade catalítica como a seletividade nos processos de hidrogenação e Fischer Tropsch (Witham, Huang et al. , 2009, Serp and Castillejos, 2010). As vantagens apresentadas devido ao uso de NPs alavancam e estimulam uma nova revolução industrial em diversas áreas, pretendendo tornarem-se a grande força motora do crescimento econômico neste século (Ferreira and Rangel, 2009).

A síntese de nanomateriais está ligada também ao desenvolvimento de nanopartículas em estado altamente disperso, com diâmetros de partículas da ordem nanométrica (Kristian, yan et al. , 2008). A necessidade de manter as nanopartículas dispersas, pode ser resolvida depositando-as sobre um substrato, ou mantendo-as em uma suspensão coloidal. Existem diferentes métodos de síntese de NPs por diversos processos de acordo com o tamanho, tipos desejados de NPs e origem de formação, podendo ser de um meio sólido ou líquido (Dupont and Scholten, 2010).

Atualmente a obtenção de suportes impregnados ou recobertos com outros materiais é realizada, em sua maioria, a partir de processos químicos que utilizam diversas etapas até a obtenção do produto final. Entretanto, muitos dos suportes

utilizados ficam limitados a reações químicas possíveis e por vezes, de baixa reprodutibilidade e controle, restringindo assim o seu uso. Além disso, algumas condições físicas agredem, ou até mesmo destroem os suportes, devido à incompatibilidade de diferentes suportes com os meios reacionais utilizados.

Mas um dos grandes problemas, relacionados com nanopartículas, é obtê-las dispersas. Termodinamicamente a tendência é de se aglomerarem para minimizar a energia superficial, devido a própria mistura mecânica (Pierri, Maestrelli et al. , 2005), ou pelo próprio processo químico, por exemplo, solgel, onde os artigos atuais apresentam árduos trabalhos em dispersantes para impedir a aglomeração mantendo a principal característica que é a grande área ativa (Schmidt, Jonschker et al. , 2000, Cheng, Chen et al. , 2012, Najafi, Golestani-Fard et al. , 2012, Silva, Almeida et al. , 2012).

1.2 Nanopartículas suportadas

O uso de um substrato ou de uma suspensão coloidal como dispersante para as NPs é uma necessidade para qualquer processo ou produto que envolva estes nanocristais. Um trabalho já realizado no L3Fnano é a formação de nanopartículas dispersas através do processo de pulverização catódica em líquidos iônicos (LI) e óleos vegetais (Wender, de Oliveira et al. , 2010, Wender, Gonçalves et al. , 2011, Wender, Migowski et al. , 2011) formando colóides bastante estáveis. A figura 1.2 mostra uma imagem de partículas de Au em LI obtidas por esta metodologia. Este processo possibilita a formação de NPs diretamente sobre o LI sem a necessidade de síntese química para a sua formação. Além de ser rápido, produz poucos resíduos químicos e pode garantir uma maior pureza das NPs conforme o alvo de sputtering utilizado.

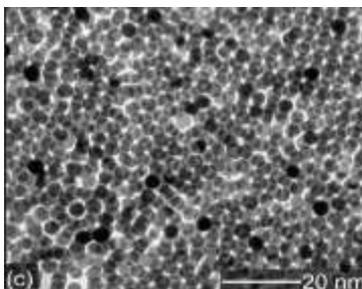


Figura 1.2:- NPs de Au em LI; (Wender, de Oliveira et al. , 2010).

A formação direta de NPs sobre um substrato (ou suporte), garante a dispersão das mesmas. As principais características que um suporte deve ter quando se trata de um catalisador ou co-catalisador são: i) produzir a maior área possível exposta para o agente ativo, ii) aumentar a estabilidade do catalisador, iii) a dissipação de calor das reações exotérmicas, mantendo os cristais ativos longe um dos outros.

As metodologias mais utilizadas até o presente momento para a obtenção de NPs suportadas são por rota química, onde se destacam a impregnação e recobrimento por meio químico. Alguns exemplos são a impregnação, co-precipitação, microemulsão,

sol-gel, troca iônica (*Ion-Exchange*); *cold spray*, *dip coating*, CVD (Chemical Vapor Deposition). Os principais serão citados neste texto. Entretanto, a necessidade de se diminuir a quantidade de sub-produtos e resíduos industriais originados por revestimentos químicos precisam de uma solução. Nos processos de deposição física a geração de resíduos é inferior aos processos químicos; a qualidade e a pureza dos materiais são mais bem controladas. A redução do número de etapas nos processos de formação de NPs por deposição física até a obtenção do produto final também é um fator favorável.

Dentre todos os métodos citados anteriormente, os métodos de deposição física são os que possibilitam a deposição de uma maior gama de materiais em praticamente qualquer suporte, possibilitando a formação até de ligas metálicas, processo já dominado há muito tempo em deposição por sputtering (Belser, 1960, Meyer, 1979, Sarunic, Champman et al. , 2001). Nanopartículas multimetálicas necessitam muitos processos e muito cuidado para se obter por rota química, mas seu interesse é muito grande na catálise (Gu, Zhang et al. , 2012, wei, Sun et al. , 2012, Singh and Xu, 2013).

1.3 Objetivo

A proposta desta tese é de desenvolver um equipamento que permita um processo para produção de nanopartículas metálicas suportadas (pós em geral), através de deposição física de material. O processo utilizado para deposição será o *sputtering* possibilitando uma distribuição homogeneia sobre toda a amostra. Além de proporcionar um equipamento versátil que possa ser utilizado em câmaras de sputtering já existentes, em um processo veloz e eficiente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A formação de NPs sobre um substrato pode ser realizada de muitas formas, sendo os processos por rota química os mais usuais. No entanto, a síntese destes nanomateriais pela rota química gera resíduos químicos e não assegura a pureza do material obtido. Os processos físicos apresentam maior rapidez e versatilidade. Esta revisão abordará os principais processos químicos como impregnação, precipitação, co-precipitação, micro-emulsão e solgel, bem como os processos físicos que utilizam pulverização catódica para a produção de NPs, citando suas vantagens e desvantagens.

2.1 Processos químicos para formação de nanopartículas suportadas.

As vantagens dos métodos químicos na síntese de nanopartículas são devidas à variedade de metodologias disponíveis, na versatilidade do planejamento de características como estruturas e composições, além da maior simplicidade operacional.

2.1.1 Impregnação

Consiste em impregnar um suporte com uma solução do componente ativo e conseqüentemente evaporar o solvente contido na mistura e, em seguida, calcinar a fim decompor o sal, assim depositando o catalisador em toda a superfície do suporte, internamente e externamente (Ciola, 1981). Normalmente o suporte, neste caso, poderá ser qualquer sólido poroso ou não, estável em relação à solução do precursor do catalisador e em relação à temperatura de trabalho.

Esta técnica, apesar de ser muito utilizada (Pierozan, Corsetti et al. , 2009), tem como primeira objeção produzir materiais não uniformes, devido a migração do material durante a evaporação de dentro do poro para a superfície. Para evitar este fenômeno é necessário secar a temperaturas muito baixas, tornando o processo muito lento. Normalmente o solvente usado é água, logo a temperatura de secagem fica em torno de 60 – 80°C (Ciola, 1981).

Alexander Junges realizou trabalhos com impregnação de paládio sobre sílica. Os catalisadores de Pd/SiO₂ foram preparados com uma solução aquosa de nitrato de paládio Pd(NO₃)₂.2H₂O. A solução foi adicionada ao suporte de Silica (SiO₂) e agitada em temperatura ambiente. Após a solução foi evaporada a uma temperatura de 60°C em um evaporador rotativo sob vácuo. Na etapa seguinte o catalisador foi secado em uma estufa a 115°C por 12 horas. Após a secagem o catalisador foi calcinado em fluxo de ar sintético a 300°C por mais 3 horas, eliminando os compostos voláteis restantes, formando a estrutura e decompondo o ânion do sal metálico (precursor) remanescente levando então à formação de óxidos de Pd. Como agente redutor, foi utilizado ácido gálico e como estabilizante o polímero polivinilpirrolidona (PVP). Junges percebeu uma aparente perda do paládio no procedimento de síntese sendo que a estabilidade das NPs

muda com o tempo já que ocorrem reações de redução do paládio e de crescimento das NPs. O ácido gálico apresentou melhores resultados atuando sozinho, sem o PVP, não só como agente redutor, mas protetor das NPs produzidas neste processo. (Junges, 2011).

2.1.2 Precipitação

No processo de precipitação o suporte é disperso em uma solução do sal metálico que, com a adição de um agente precipitante, usualmente uma base, precipita na superfície do suporte, podendo formar assim NPs de hidróxidos, oxihidratos e óxidos oriundos deste sal. Logo após ocorre a filtração e posteriormente a lavagem e a retirada do material precipitado. Assim ele é secado e calcinado. Após a calcinação, similar a impregnação, é necessário reduzir a metal o óxido formado na reação, para isso é necessário deixar a amostra sob atmosfera de hidrogênio. (Ciola, 1981).

Tagliaferro (Tagliaferro, Silva et al., 2005) afirma que a precipitação é muito utilizada para preparação de materiais inorgânicos como óxidos hidratados, possibilitando a obtenção de materiais com partículas e áreas superficiais maiores e com grãos mais homogêneos. Ele utilizou o método da precipitação em solução homogênea na preparação do óxido de nióbio (Nb) hidratado, visando aumentar o tamanho das partículas do material para posterior utilização em coluna de troca iônica, e ainda melhorar a capacidade de troca. O processo experimental foi obtido pela dissolução do Nb (produto da 4ª fusão, produzido no Departamento de Materiais da FAENQUIL) a uma mistura ácida de HNO₃ (65%) HF (40%) na relação 1:3 molar. Depois de todo o material solubilizado, adicionou o ácido bórico (20,0g) e o precursor do agente precipitante (35,0 g de uréia ou 46,0g de carbonato de amônio), gerando in situ as hidroxilas pela decomposição térmica do mesmo. As reações foram conduzidas com aquecimento entre 85-90 °C. Em seguida os precipitados foram filtrados, lavados com água desionizada e secos em sílica gel (Tagliaferro, Silva et al. , 2005).

A precipitação também foi muito utilizada nos processos Fischer Tropsch (Santos, 1986), mas atualmente utiliza-se a técnica de co-precipitação, muito mais citada em artigos, como sendo mais eficiente, pois as NPs são formadas junto com o substrato (Taís Espindola Machado, 2006).

2.1.3 Co-precipitação

Nesta técnica o suporte é formado durante a precipitação. O material é formado a partir de uma solução do sal precursor do suporte e do precursor metálico. Neste processo ambos os suporte e óxido metálico são precipitados ao mesmo tempo pela adição de um agente precipitante. Esta técnica é muito utilizada por reduzir o número de processos e conseqüentemente utilizarem um número menor de resíduos. A seguir a solução é seca e calcinada formando uma grade mista do produto calcinado junto ao catalisador. Um exemplo de catalisador formado a base do processo de co-precipitação

é o CuNiAl que foi preparado a partir de soluções de nitratos dos metais de Cu, Ni e Al, utilizando como agente precipitante o carbonato de potássio (Taís Espindola Machado, 2006).

Souza apresenta um modelo para produção contínua de catalisadores de Fe para Ficher Tropsch. O processo foi conduzido por co-precipitação contínua dos nitratos dos metais, usando como agente precipitante uma solução de carbonato de sódio para os catalisadores do grupo de Mg-Fe e uma solução equimolar de carbonato de sódio e hidróxido de sódio para as amostras do grupo Fe-Al. O sistema pode ser visto na figura 2.1 (Souza and Pérez Lopez, 2009).

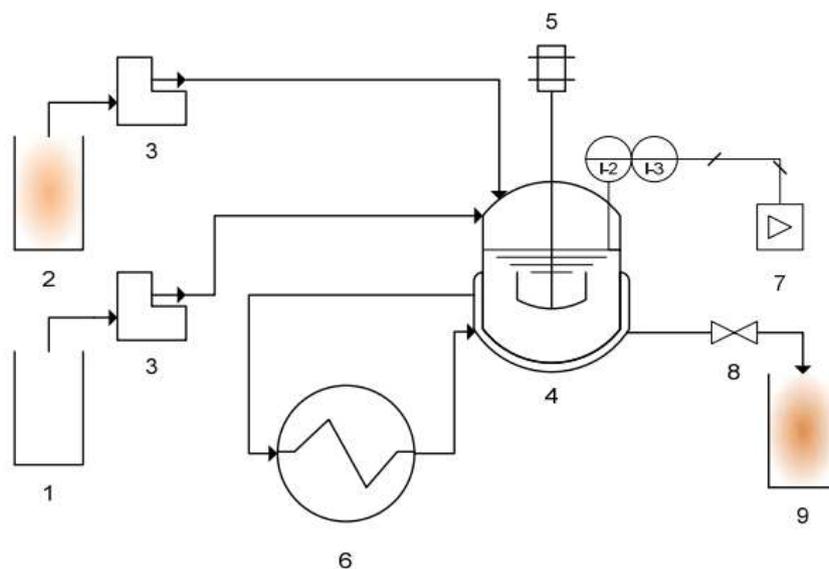


Figura 2.1: Representação do sistema de co-precipitação: 1-solução contendo o agente precipitante; 2- solução contendo a mistura de nitratos; 3 bombas peristálticas; 4- reator encamisado; 5- agitador mecânico; 6- banho termostaticado; 7-PHmetro; 8-válvula de saída; 9- coleta da solução.

2.1.4 Solgel

O método solgel envolve a síntese polimérica inorgânica por reações químicas em solução de baixa temperatura, tendo como resultado um líquido no estado sol, isto é, uma solução coloidal, que se transforma em estado de gel (Gelesky, 2008). O coloide é formado pelo sal precursor do suporte que se pretende suportar as NPs metálicas. Esta é uma técnica muito utilizada, principalmente entre materiais cerâmicos e semicondutores (Benvenuti, Moro et al. , 2009). Existem duas rotas de preparação. Uma utiliza soluções aquosas e outra, mais utilizada, tem como precursor um composto de coordenação hidrolisável, chamado de alcóxidos metálicos. Entretanto, apesar de eficiente, o método possui algumas desvantagens. Além do alto custo de seus precursores sua preparação é limitada pela solubilidade nos alcoóis, inviabilizando o processo em larga escala. (Medeiros, 2007).

As etapas na obtenção de NPs pelo método solgel são três: a) Gelificação/polimerização; b) envelhecimento e c) secagem. (Hench and West, 1990). Sua estruturação baseia-se na produção de um sol em um coloide, sol são dispersões de partículas coloidais em um líquido e coloides são partículas sólidas com um diâmetro de 1-100nm. Na segunda etapa este sol é polimerizado, formando um gel que dará as características de uma rede interligada, rígida com poros e dimensões cujo comprimento médio é maior do que um microm (1 μ m). Com o envelhecimento do solgel o coloide começa a se ligar sobre esta rede, e após o envelhecimento a amostra é seca e desidratada, apresentando como produto final um substrato com NPs distribuídas. (Hench and West, 1990, Schmidt, Jonschker et al. , 2000). O processo de obtenção de NPs através de Solgel permite uma diversidade de aplicações entre processos de acordo com a necessidade do uso destas NPs, conforme pode ser visto na figura solgel (Rath, 2005).

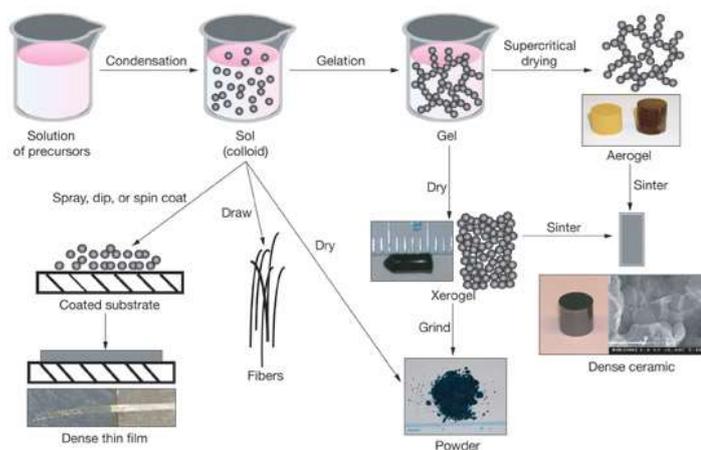


Figura 2.2: Esquema da diversidade de processos que o método solgel fornece (Rath, 2005).

Marcos Alexandre Gelesky apresentou em sua tese de doutorado o encapsulamento de nanopartículas de ródio em sílica utilizando líquidos iônicos (LI), através do processo de solgel. Os LIs são utilizados como *template* para a formação de sílica mesoporosa pela técnica solgel (Klingshim, Spear et al. , 2005). Assim o LI foi confinado em uma matriz de sílica na presença de complexos metálicos de ródio, nos poros do sólido. O solvente acrescentado como aditivo para a formação da sílica pelo método solgel foi o cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazol. Este solvente foi usado por ter uma pressão de vapor baixa podendo assim controlar a secagem durante a síntese do solgel, resultando numa alta porosidade na formação da sílica. Logo após foi realizada a síntese do sol-gel que consistiu na hidrólise e condensação de precursores inorgânicos para formar o gel em solução alcoólica. O processo de envelhecimento foi controlado pelo LI permitindo um longo período de envelhecimento e formando uma sílica estável. O gel foi envelhecido a temperatura ambiente por três semanas. O LI foi extraído com acetonitrila durante 24 horas (Gelesky, 2004).

2.1.5 Micro-emulsão

As micro-emulsões são sistemas coloidais assim como o solgel, cuja característica básica é a dispersão de uma fase em outra. No caso da micro-emulsão, estas fases são líquidas, sendo uma aquosa e uma orgânica. Para manter a estabilidade deste tipo de sistema, é necessária a presença de uma substância surfactante e, muitas vezes, de um coadjuvante para a dispersão, chamado de co-surfactante. Devido a interações intermoleculares, moléculas da fase aquosa tendem a se isolar da fase orgânica e isto ocorre com a interposição de moléculas de surfactante, possibilitando ocorrer uma reação química promovendo a geração de nanopartículas. Pode-se comparar, para melhor compreensão uma mistura de água e óleo. Ao ser agitado encontram-se pequenas gotículas de óleo na água, e no interior destas gotículas ocorrerá a reação para a formação das NPs (Lawrence and Rees, 2000).

Neste processo não há controle do tamanho das partículas e o mesmo não apresenta uma boa porosidade gerando ainda um número elevado de resíduos. Todavia, tem como vantagem a praticidade da reação, não necessitando muitos procedimentos, quando comparado com os outros métodos químicos. (Marques, 2010). O processo de síntese de NPs metálicas por micro-emulsão é citado por Kale, quando da produção de NPs magnéticas de Ferrita (ferrita é um termo de ciência dos materiais para o ferro puro, com uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, também conhecida como ferro alfa). Este processo baseia-se em um sistema de micro-emulsão com uma fase oleosa de micro-emulsão que usa iso-octano e surfactante diso-octisulfocianato. A solução de sal de reagente é constituída por sulfato de ferro hidratado e sulfato de níquel hidratado em quantidades estequiométricas de acordo com o produto, NiFe_2O_4 . Microemulsão de hidróxido de amônio foi o agente de precipitação. A micro-emulsão foi submetida à agitação mecânica rápida, durante 25 min. Os hidróxidos de metal são precipitados nos pools de micelas invertidas de água e oxidado a ferrite de níquel. Isto foi seguido por separação do produto sólido por centrifugação. O produto sólido resultante foi lavado várias vezes com metanol, seguido por secagem em vácuo. (Kale, Gubbala et al, 2004).

2.2 Processos físicos de formação de nanopartículas.

Os processos de deposição física também abrangem uma vasta área da indústria, sendo os mais importantes: aspersão térmica, evaporação por aquecimento resistivo, DC magnetron sputtering, RF (radio frequency) magnetron sputtering, electron beam, DVD (Direct Vapour Deposition), Cryo-melting, ablação a laser, dentre outros. É comum encontrarmos os processos de evaporação resistivo, ablação a laser e *electron-beam* serem citados como PVD (Physical Vapour Deposition). Em sua maior parte os processos citados são utilizados para a formação de um filme, recobrando a superfície da amostra. Entretanto, se houver o controle durante a deposição, pode-se cessar o processo de crescimento do filme antes que todas as partículas se juntem para formar um filme contínuo. Pode-se obter NPs através da variação do tempo de deposição ou

pela revolução constante da posição das amostras através de vários processos conhecidos que serão abordados neste capítulo.

2.2.1 Processo de deposição *sputtering*

O trabalho desenvolvido utilizou o processo de deposição por *sputtering* para a formação das nanopartículas. O *sputtering* já é conhecido há mais de 70 anos (Kashtanov, Smirnov et al. , 2007) e foi refinado durante este tempo. *Sputtering* é um processo em que se aplica um campo elétrico entre o substrato e o alvo, região onde um plasma é criado. Esse campo faz com que íons colidam diretamente no alvo e, com isso, arranquem átomos ou moléculas do alvo que serão depositadas sobre o substrato (processo de pulverização catódica). Este processo pode ser realizado utilizando-se, para a formação do plasma, uma fonte de tensão com corrente contínua ou também por uma fonte de radiofrequência (RF), apresentando um comportamento oscilante da corrente. Os processos DC e RF são utilizados de acordo com o alvo que se deseja pulverizar. Normalmente, para materiais isolantes ou magnéticos é utilizado o método RF.

A figura 2.3 apresenta o esquema básico de uma câmara de vácuo com o sistema de magnetron sputtering.

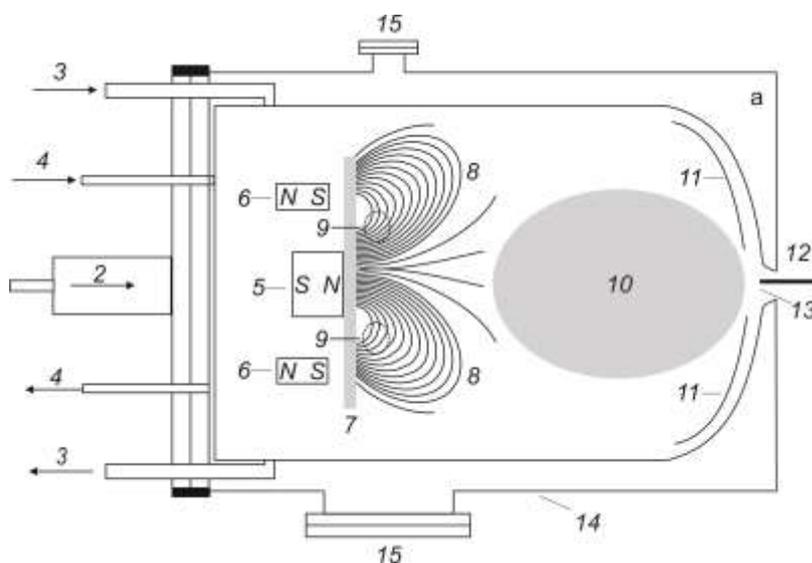


Figura 2.3: Esquema de uma câmara de vácuo: 1 Câmara hermeticamente fechada; 2- Entrada de gases; 3- refrigeração da câmara; 4- refrigeração do sistema de imãs; 5,6 – imãs; 7- alvo de sputtering; 8- linhas de campo magnético originadas pelos imãs; 9- região de maior atividade de erosão; 10- região de plasma; 11- região das amostras; 12- sistema de homogeneização das amostras; 13- saída para bomba de vácuo; 14- aquecimento da câmara; 15- visor (imagem modificada de (Kashtanov, Smirnov et al. , 2007).

Para que se possa realizar o crescimento de NPs por sputtering são necessários alguns parâmetros e instrumentos mínimos:

1. Uma câmara que suporte uma pressão de pelo menos 1×10^{-8} mbar;
 - a. Esta pressão garante um vácuo no qual a deposição catódica garanta as características de pureza do alvo.
 - b. A pressão de trabalho, pressão onde será ligado o campo elétrico entre o alvo e a amostra, fica entre 10^{-3} a 10^0 mbar, variando apenas de acordo com o tipo de material a ser evaporado ou taxa de deposição desejada.
2. Uma fonte de tensão DC ou RF que permita uma centena de volts até 1 kV e que suporte os eventuais picos de contracorrente gerados pelo plasma.
3. Um gás inerte, que na presença do campo elétrico irá ionizar ocorrendo a formação do plasma devido as colisões do gás com elétrons.
4. Uma bomba de pré-vácuo e uma de alto vácuo, além de sensores e medidores de pressão.

2.2.2 Formação de NPs por Sputtering

Atualmente a formação de NPs usa o método conhecido como magnetron sputtering, o qual utiliza parâmetros de deposição que impeçam a formação de um filme contínuo sobre a amostra. Nesta seção serão abordados brevemente os processos que ocorrem na deposição por sputtering.

- Quando o campo elétrico na região do alvo atinge a ordem de centenas de volts, ele garante a ionização do gás inerte que se choca no cátodo ejetando átomos do alvo e elétrons secundários, os íons, ao colidirem com átomos na superfície do material alvo, podem sofrer reflexão, algumas vezes sendo neutralizados no processo; os elétrons acabam ficando presos devido à ação do campo magnético, aumentando assim a probabilidade destes chocarem-se com átomos do gás inerte ionizando-os e conseqüentemente promovendo o bombardeamento do alvo, iniciando a erosão. Os campos magnéticos são gerados por ímãs permanentes ou eletroímãs colocados estrategicamente em relação ao cátodo, os quais produzem grandes modificações na descarga melhorando suas características no que diz respeito às taxas de deposição, ampliando sua faixa de operação em termos de pressão da mistura dos gases e reduzindo o bombardeamento do substrato por elétrons. O magnetron sputtering trabalha com uma configuração de campo elétrico perpendicular ao campo magnético, aprisionando os

elétrons presentes na cavidade em trajetórias helicoidais circulares. Deste modo é possível obter maiores densidades de íons positivos no plasma, já que essas espécies são geradas a partir da colisão de átomos ou moléculas com esses elétrons. O bombardeamento da superfície do alvo por íons gera uma variedade de colisões elásticas e inelásticas levando à ejeção de partículas e a emissão de radiação (efeito cascata). Por transferência de momentum, átomos neutros, assim como elétrons secundários e aglomerados de átomos são ejetados. Os átomos ejetados do alvo ganham energia cinética na direção do ânodo. A figura 2.4 apresenta um esquema do processo citado. O estudo da manutenção do plasma pode ser mais bem avaliado em trabalhos e teses distintas (Kashtanov, Smirnov et al. , 2007, da Silva, 2012).

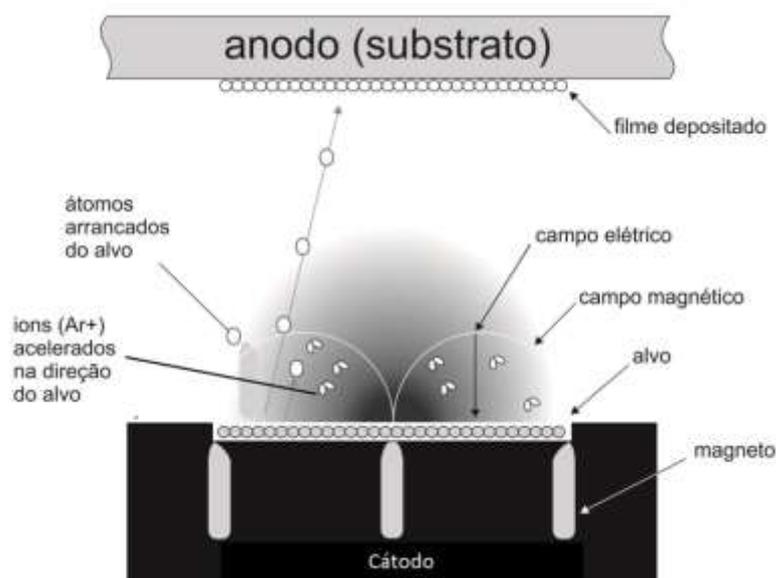


Figura 2.4: Canhão de sputtering e processo de ejeção de átomos, aspergindo assim o substrato com átomos do alvo (adaptado de(Kashtanov, Smirnov et al. , 2007).

- O conjunto de átomos ejetados do alvo, ao chocarem-se com o substrato, perde energia cinética e é adsorvido na superfície da amostra. Entretanto, estas pequenas partículas têm energia térmica excedente e acabam percorrendo a superfície do substrato (Bandyopadhyay, 2008). Neste processo acabam interagindo entre si formando pequenos clusters do material do alvo. No processo de deposição de filmes tem-se apontado três modos básicos de crescimento (Moura, 2010, da Silva, 2012): por ilhas (ou Volmer-Weber), camada por camada (ou Frank-Van der Merwe), e Stranski – Krastanov. O modo de crescimento mais apropriado e utilizado nesta tese é o modelo de Stranski – Krastanov que seria a soma dos dois outros modelos em que, no primeiro modelo ocorre a formação de núcleos estáveis que crescem no substrato em três dimensões formando ilhas. Isto acontece quando átomos ou moléculas

durante a deposição estão ligados mais fortemente entre elas do que com o substrato. O segundo modo de crescimento é de camada por camada que tem características opostas, aqui a extensão dos núcleos menores acontece fortemente em duas dimensões, resultando na formação de camadas planas. Neste modo de crescimento os átomos estão inicialmente mais fortemente ligados ao substrato que entre eles mesmos. Neste caso após a formação de uma ou mais monocamadas, o crescimento de subseqüentes camadas se torna desfavorável e as ilhas são formadas. Este modo de crescimento é bastante comum e tem sido observado em sistemas metal-metal e metal-semicondutor. Estas ilhas tendem a chegar a um tamanho crítico onde ocorre seu equilíbrio termodinâmico, conforme mostra a figura 2.5,

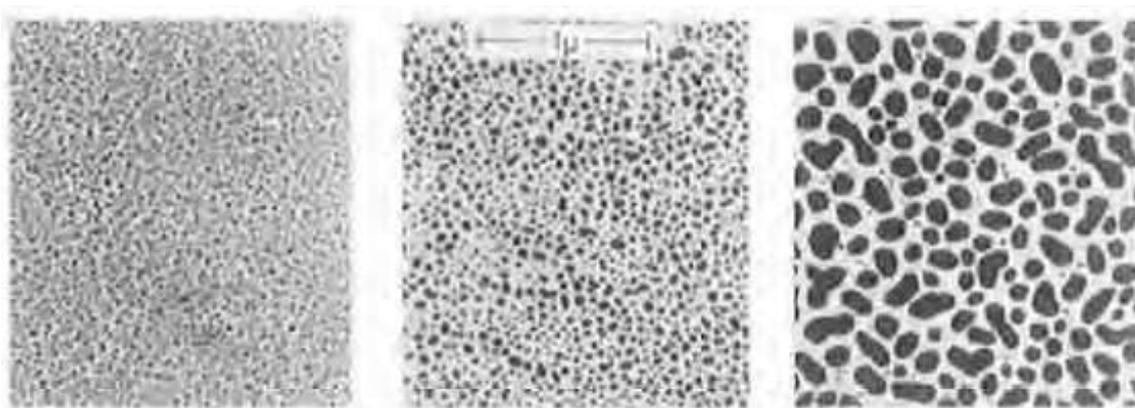


Figura 2.5: Formação de pequenos aglomerados (núcleos) e clusters maiores (Kashtanov, Smirnov et al. , 2007, Kashtanov and Smirnov, 2010).

- Se a deposição continuar, ocorrerá o aumento de clusters sobre a amostra formando ilhas até que haja uma coalescência destas pequenas ilhas formando uma camada completa apresentando assim a formação de um filme contínuo sobre o substrato. Kashtanov (Kashtanov, Smirnov et al. , 2007, Kashtanov, Smirnov, 2010) demonstrou que com o aumento do tempo de deposição este fenômeno pode ser bem percebido, como pode ser visto nos gráficos da figura 2.6. A figura apresenta a contagem de partículas de titânio e seus tamanhos de acordo com o tempo de deposição.

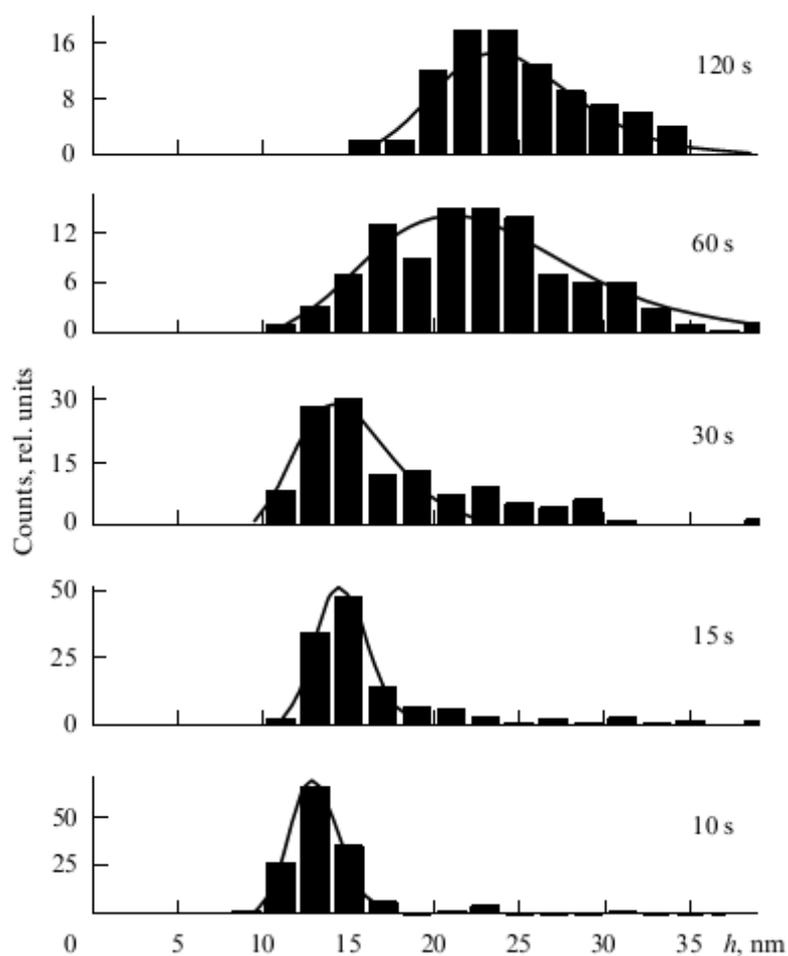


Figura 2.6: Relação entre tamanho das NPs de titânio depositadas sobre uma bolacha de silício de acordo com tempo de deposição. Fonte (Kashtanov, Smirnov et al. , 2007, Kashtanov and Smirnov et al. , 2010).

Com resultados promissores na formação de NPs, encontram-se alguns trabalhos e patentes relacionadas à evaporação direta sobre substratos em pó que será abordada no próximo subitem.

2.2.3 Processos atuais de formação de NPs sobre substrato em pó por magneto sputtering

Um dos primeiros artigos encontrados cronologicamente é de Schmetz Kersten. Foi demonstrado que é possível depositar sobre partículas de ferro em pó com diâmetro médio de $2\mu\text{m}$ uma camada de alumínio (Kersten, Schmetz et al. , 1998). O ferro pulverizado foi aprisionado em um plasma de RF e nesta “nuvem” de plasma foi realizada a deposição do alumínio através de magnetron sputtering DC. Este processo conseguiu agitar o pó através de um pequeno fluxo de gás, Ar, que passava entre as amostras, como pode ser visto na figura 2.7.

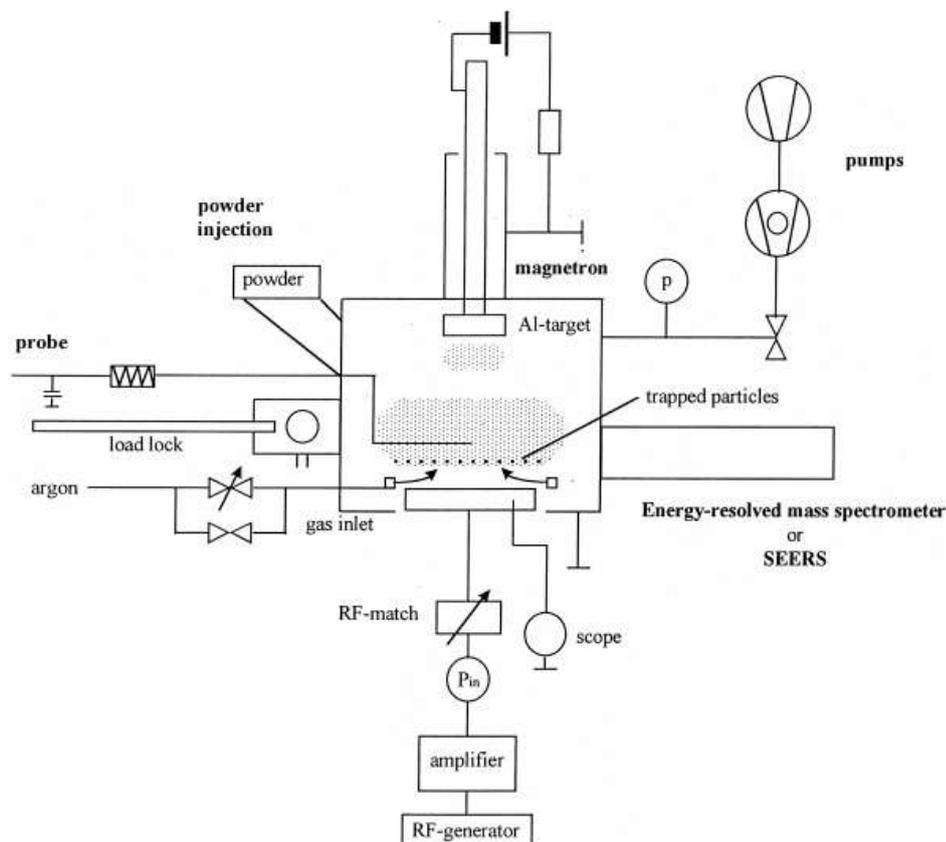


Figura 2.7: Processo Kersten realizado para depositar alumínio sobre partículas de ferro.
Fonte (Kersten, Schmetz et al. , 1998).

O grupo de Takayuki Abe, (Abe, Hamatani et al. , 2007) elaborou outro equipamento que originou excelentes trabalhos e uma gradativa evolução da metodologia desenvolvida desde 2003 (Hara, Hatano et al. , 2003). Os primeiros artigos reportam o recobrimento sobre toda a superfície, dando uma nova característica ao substrato utilizado. O processo consiste na deposição por sputtering de sobre partículas de Zircônia com dimensões de uma centena de microns, que era homogeneizado através da rotação de um barril de metal, o qual foi chamado de “Barrel-Sputtering System”. Este equipamento pode ser melhor visualizado na figura 2.8, mostrando sua disposição. O objetivo foi depositar Ni e depois Pd sobre o Zr para melhorar a durabilidade destes materiais para o armazenamento de H_2 .

O produto obtido apresentou uma distribuição uniforme de Pd sobre toda amostra e sua capacidade de adsorver o H_2 se mostrou eficiente até a temperatura de 423K, temperatura que em muitos metais não conseguem armazenar mais o H_2 , e começam a liberá-lo. Hatano diferenciou seu processo de deposição dos processos químicos devido a elevada pureza de seu alvo de Pd (99,9999%) comparada com reações de oxirredução.

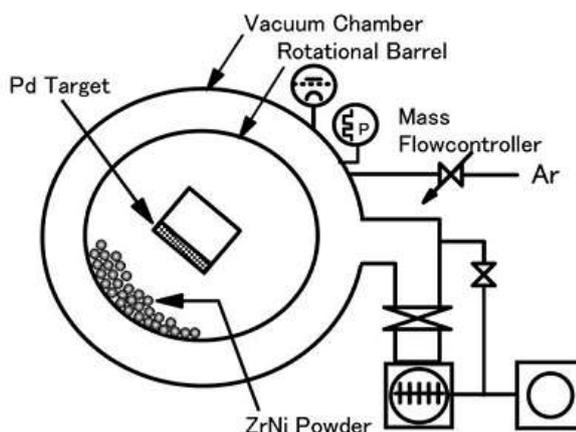


Figura 2.8: Esquema do barrel sputtering system, Fonte Hara, Hatano et al. 2003.

Em 2004 foi realizado um trabalho semelhante proposto por Abe, mas em um cilindro colocado a 45° em relação ao canhão de sputtering, conforme Figura 2.9. Neste artigo publicado por Veith e Lupini, apresenta-se pela primeira vez o uso de sputtering para produção de catalisadores de Au depositado sobre Al_2O_3 . Junto a figura 2.10 pode-se ver uma micrografia de um microscópio de transmissão com a imagem das NPs de Au e o aspecto físico do material obtido de cor avermelhada (Veith, Lupini et al. , 2005).

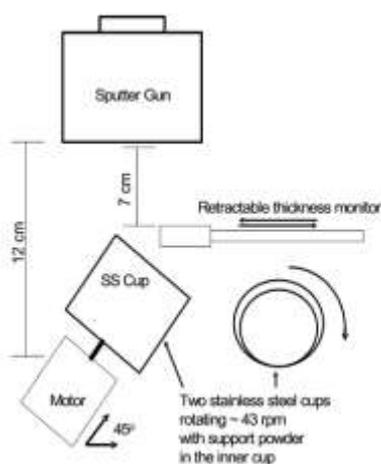


Figura 2.9: Esquema barrel sputtering angular e a deposição das NPs de Au. Fonte (Veith, Lupini et al. , 2005).

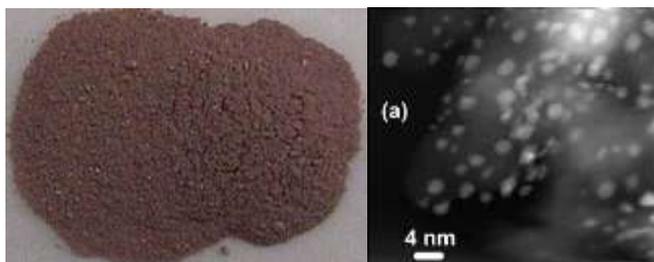


Figura 2.10: Foto do catalisador de Al_2O_3 e Au , e na figura ao lado (a) a microscopia de transmissão (Veith, Lupini et al. , 2005).

Depois de alguns anos, o grupo de T. Abe modificou o processo realizado originalmente com Hara (Abe, Akamaru et al. , 2005), trocando o barril cilíndrico por um barril hexagonal, o chamando de “hexagonal-barrel sputtering system”. O primeiro artigo utilizando o novo conceito de barril descreveu a deposição de Pt sobre esferas poliméricas com diâmetros diferentes (50, 12 e 5 μm). Foi demonstrado que a superfície mantém a mesma pureza do metal do alvo com revestimento uniforme. A Figura 2.11 apresenta o esquema deste modelo de evaporação.

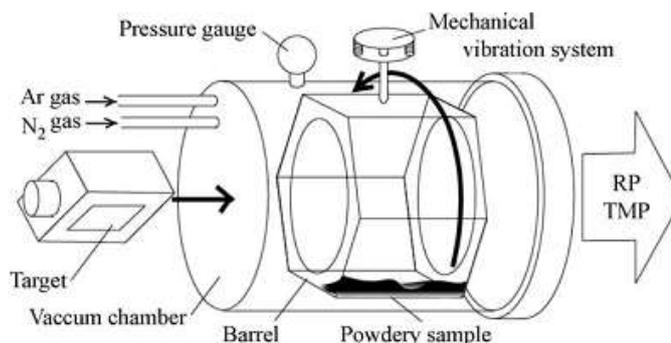


Figura 2.11: Esquema hexagonal-barrel sputtering system para a deposição uniforme de Pt. Fonte (Abe, Akamaru et al. , 2005).

Este sistema foi patenteado e modificado de 2006 a 2009, com modelos e processos novos, sendo quatro patentes no Japão: JP2006257472A, JP2006007106A, JP2008049309A, JP2009106863A, uma Americana: US2007213212A1 e no PCT, também japonês: WO2006006397A1, WO2007015380A1, WO2008018619A.

Entretanto, os trabalhos de Abe e colaboradores estavam inicialmente focados em recobrir peças com filmes finos, não retratando ainda a possibilidade de se obter nanopartículas por este método. Foram depositados SnO_2 em polímeros (Abe Higashide et al. , 2007), revestiu-se parafusos e porcas de acrílico e de aço com filmes de Au (Taguchi, Kitami et al. , 2007) mesmo nas partes internas de porcas, região onde a galvanoplastia apresenta vários defeitos. Em um segundo momento, começou também a realizar deposição de WO_3 direto com um alvo de W (Abe, Hamatani et al. , 2007) dando condições em seu equipamento de realizar oxidações *in situ*.

Porém no ano de 2008, Abe et. al. reportaram pela primeira vez a formação de NPs de Pt/Ru por sputtering utilizando o barril hexagonal giratório. As nanoestruturas preparadas foram aplicadas como eletrocatalisadores tolerantes a CO, para a diminuição do nível de envenenamento em pilhas a combustível e nas pilhas DMFC (direct methanol Fuel Cell) (Inoue, Shingen et al. , 2008, Inoue, Nishimura et al. , 2009, Hirakawa, Inoue et al. , 2010). Os resultados obtidos demonstraram que o processo é eficaz e promissor. Além disso, o mesmo grupo relatou mais alguns trabalhos sobre a deposição de Ru sobre TiO_2 e de platina sobre nanofibras de carbono e ainda estudo da morfologia na deposição de Pt sobre substratos preparados em seu equipamento (Akamaru, Yamamoto et al. , 2008, Taguchi, Inoue et al. , 2008, Yamamoto, Hirakawa et al. , 2008, Abe, Tanizawa et al. , 2009). Na Figura 2.12 são apresentadas três

micrografias de transmissão de Ru sobre TiO_2 formadas por sputtering utilizando o barril hexagonal rotatório. As figuras apresentam NPs de Ru, onde na figura 2.12 A as NPs não foram tratadas termicamente, apenas a formação direta das NPs de Ru por Sputtering, em B foi realizado um tratamento térmico de 400°C e em C a comparação com a formação de NPs pelo processo Solgel tratadas termicamente em 220°C . A Figura 2.13 mostra uma foto do equipamento utilizado nas deposições citadas acima. A figura mostra a complexidade do equipamento e sua restrição em processos desta magnitude.

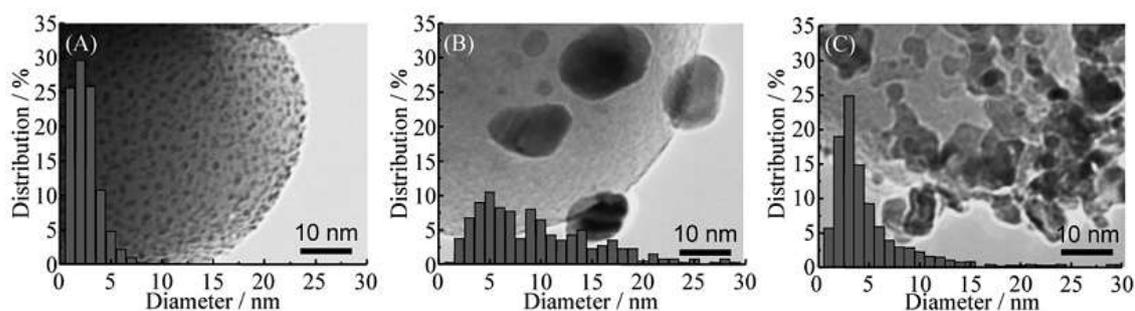


Figura 2.12: Imagens de transmissão de três amostras de TiO_2 com deposição de Ru, onde (a) não tem nenhum tratamento térmico, (b) tratamento a 400°C e (c) onde houve um tratamento de 220°C mas as nanopartículas de Ru foram formadas por solgel (Abe, Tanizawa et al. , 2009).

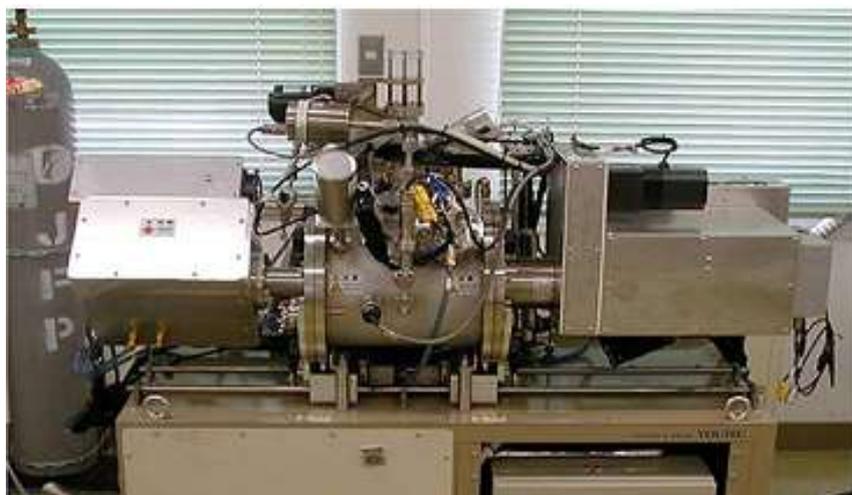


Figura 2.13: Foto do hexagonal-barrel sputtering, fonte (Yamamoto, Hirakawa et al. , 2008).

Daemoron e colaboradores publicaram um trabalho utilizando um sistema muito semelhante ao desenvolvido por Abe et. al., figura 2.14. Eles utilizaram o sistema desenvolvido para a produção de eletrocatalisadores a base de ligas de Ru/Pt para seu uso em DMFC (Dameron, Olson et al. , 2011). Os resultados obtidos demonstram a

viabilidade do uso da deposição por sputtering, as tendências dos efeitos das condições de deposição, tanto sobre a estrutura como sobre o desempenho eletroquímico quando comparado com materiais comerciais que utilizam processos químicos para produção de NPs. Na comparação da área superficial entre os catalisadores comerciais, $50 \text{ m}^2/\text{g}$, contra o desenvolvido no processo com $57 \text{ m}^2/\text{g}$, além de ter 7% a menos de metal (Pt e Ru). Os estudos neste processo inicial demonstram a necessidade de aprimorar ainda as deposições, mas a viabilidade de alterar rapidamente as quantidades de NPs, além da baixa geração de resíduos o tornam um promissor candidato na substituição de processos químicos usados atualmente em células a combustível

Entretanto, os métodos descritos até o presente momento se limitam a utilização de somente um tipo de deposição física. Por exemplo, a deposição no barril hexagonal, não permite o uso de outras técnicas de evaporação, tais como electron beam, CVD, resistivo, dentre outros, além de ser um processo fechado, que não permite alocá-lo em outros equipamentos de evaporação.

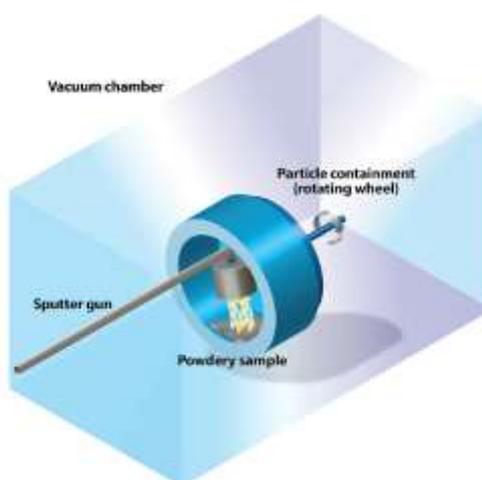


Figura 2.14: Ilustração do equipamento desenvolvido por Daemoron, fonte (Dameron, Olson et al. , 2011).

Comparando com os processos físicos, exclusivamente pela deposição por sputtering, o processo de deposição pode levar desde poucos minutos, dependendo da câmara e das NPs a serem utilizadas, até horas, sem geração de resíduos por limpeza, filtragens ou quaisquer outros processos quando comparado com as rotas químicas.

3 DESENVOLVIMENTO DA EVOLUÇÃO DO CONCEITO E RESULTADOS

Este capítulo apresentará o desenvolvimento do equipamento que permite a realização de processos de deposição homogênea de materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e materiais semicondutores sobre suportes particulados. A concepção utilizada permite a utilização de sistemas convencionais de evaporação com controle do percentual depositado na superfície do suporte a ser usado, possibilitando o uso da maioria dos processos físicos de deposição. O dito processo se diferencia do processo utilizado por deposição física de barril hexagonal em função de prover agitação e a possibilidade de utilizar outros tipos de métodos de evaporação.

A ideia de partida para o sistema de agitação do pó em vácuo é de um experimento chamado de figuras de pó, onde um prato metálico está acoplado a um alto-falante e de acordo com a frequência imposta no gerador de áudio o pó se movimenta na direção dos nós de vibração da onda mecânica que se propaga no prato metálico. Veja figura 3.1 que apresenta a imagem de uma figura de pó.

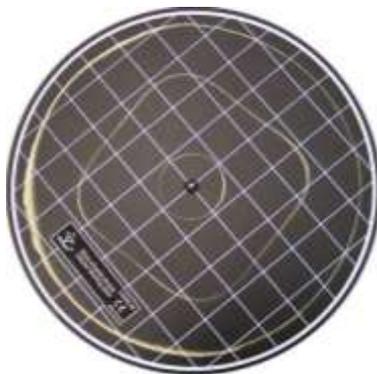


Figura 3.1: Foto do experimento de figuras de pó, imagem cedida pelo fabricante do equipamento (www.cidepe.com.br).

A estrutura do alto falante foi o ponto de partida para projetar o equipamento. Devido a sua simplicidade de funcionamento e a facilidade de uma reprodução do modelo para diversas potências é que tornou o alto falante um forte candidato a atender as

necessidades previstas neste trabalho. Para o sistema desenvolvido, o recipiente estará no vácuo, mas o som não se propaga no vácuo, mas no meio “recipiente” sim se propaga, além de ter o movimento de subida e descida do recipiente.

3.1 Metodologia de pesquisa para o processo de deposição

Com o objetivo de homogeneizar os substratos em pó, mas já percebendo esta dificuldade de acordo com a diversidade de pós que podem ter áreas superficiais entre algumas unidades até centenas de metros quadrados por grama (m^2/g) do substrato, iniciaram-se os trabalhos com alumina da marca Vetec química, modelo óxido de alumínio 90 básico (básico para cromatografia em coluna com granulação 70 a 250 mesh).

O primeiro processo de homogeneização foi realizado com um pequeno alto-falante, utilizando este como fonte de vibração, colocado dentro de uma câmara de vidro para que fosse visível o movimento do pó. A câmara tinha uma entrada para um passador de um par de fios, entrada de vácuo e suporte para o canhão de sputtering de 1,5 polegadas. O alto-falante estava adaptado a um amplificador utilizado em caixas amplificadoras de computadores e as frequências de oscilação utilizadas nesta primeira etapa foram músicas contidas no computador. A câmara era mantida a pressão de uma bomba mecânica de vácuo, marca Edwards modelo RV12, não variando muito do valor de 2×10^{-2} mbar, valor medido na câmara. O substrato era colocado diretamente sobre o alto-falante. O “som” que se imaginava ser o ideal era de “Heavy metal”, mas os resultados não foram satisfatórios. Para a alumina utilizada os sons de violoncelo, banda Apocalíptica, e sons de musica clássica com violoncelo, foram os que apresentaram uma vibração homogênea e mantinham o substrato (pó) a uma altura de 1cm acima do cone do alto-falante.

O cone de alto falante não poderia ser utilizado no processo, por ser confeccionado de papelão e resinas e, na Figura 3.2 podem ser observados alguns modelos utilizados. Trocou-se o papelão por um recipiente de alumínio, utilizado em outros modelos de alto-falante. Tentando estabelecer um processo reprodutível, utilizou-se um software, Tone Generator, de geração de áudio, possibilitando uma varredura de frequências, mudança na amplitude e mixagem de dois sons. Neste teste o cone de alumínio não mostrou ser eficaz devido a pouca concavidade, ocasionando, o movimento

de vibração a falta de paralelismo, levando ao derramamento de parte do pó para fora do cone de alumínio. Os alto-falantes utilizados eram de potências inferiores a 4W. A Figura 3.3 apresenta um dos modelos testados para a deposição com a substituição o recipiente de alumínio por um de vidro, aqui utilizando uma lâmpada cortada.



Figura 3.2: Fotos dos três alto-falantes utilizados no processo de aprendizagem.



Figura 3.3: Fotos de um dos protótipos utilizados com um cone de quartzo retirado de uma lâmpada UV de 450W.

A Figura 3.2 apresenta os três modelos de alto-falantes utilizados no processo de aprendizagem da vibração dos substratos, trocou-se este sistema por um cone de vidro onde foi utilizado o bulbo de quartzo de uma lâmpada de UV de 450W, conforme figura 3.3. Mas, devido à vibração e a altura do recipiente ser muito elevada, foi necessário

trocar de alto-falante por um modelo de 16 W e colocar sobre ele um vidro mais espesso que possibilitasse a solda de guias laterais, conforme Figura 3.4.

Um dos problemas em utilizar o alto-falante como gerador de vibrações era o aquecimento da bobina, que acarretava a queima da mesma. Como foi colocada uma massa maior do que a estrutura projetada para o alto falante foi necessário o uso da máxima potência que o equipamento poderia fornecer. Realizando testes em pressão atmosférica e utilizando as mesmas condições de vibração o alto falante funcionava normalmente. A queima da bobina era originada pela falta de troca de calor com o meio. Esta queima ocorre devido ao derretimento da resina ocasionando um curto circuito no enrolamento.



Figura 3.2: (a) Copo de vidro desenvolvido com guias; (b) conjunto colado de cone e alto-falante (16W).

O sistema de cone de vidro mostrou-se eficaz na homogeneização da vibração, para frequências que variavam entre 12Hz até 100Hz em um *looping* de 5s com uma varredura linear da menor para maior frequência, apresentando uma onda do tipo dente de serra. Este processo fazia com que o pó girasse e vibrasse no intervalo de 5s. O sistema projetado não foi prático para a troca dos substratos, bem como a limpeza do cone de vidro, por estar colado ao alto-falante seu manuseio estava comprometido, mas para os primeiros testes de deposição por *sputtering* apresentou desempenho satisfatória.

3.1.1 Deposição de partículas de Cu sobre Al₂O₃ porosa.

Foram realizadas algumas deposições para acerto do processo e preparadas quatro amostras de alumina, com massa de 1g. A tabela 3.1 apresenta o nome e condições que as amostras foram submetidas. A distância das amostras até o alvo era de uma vez e meia o alvo que era de 1,5 polegadas, aproximadamente 4 cm. A distância usada como padrão no L3Fnano é de duas vezes e meia o diâmetro do alvo, aproximadamente 7 cm. Esta distância que está acima do valor ideal foi utilizada para garantir uma boa distribuição do cone de plasma formado na deposição do sputtering, e, além disso, proteger a tela que sustentava o cone de vidro, chamada de aranha.

O pó recoberto com Cu apresentou uma boa homogeneidade na superfície, mas apenas as partículas de pó que estavam perto das bordas e na parte superior apresentavam uma coloração mais intensa que as do fundo do recipiente. As amostras de ACu10 e ACu15 estão mostradas na Figura 3.5. As amostras apresentaram uma coloração amarela mais homogênea, mas mesmo em sua retirada apresentou nas bordas um tom amarelo tendendo a marrom. Este era um sinal que algo deveria ser melhorado no sistema para uma homogeneização mais adequada durante a deposição.

Tabela 3.1: Amostra de Al₂O₃ com NPs de Cu

Amostra	Frequência (Hz)	Potência(W)	Tempo (min)
ACu1	40	100	1
ACu5	40	100	5
ACu10	40	100	10
ACu15	40	100	15

A deposição foi realizada com Ar (99,999%), um alvo de Cu da Aja (99,99%), com pressão de trabalho de 6×10^{-1} mbar.

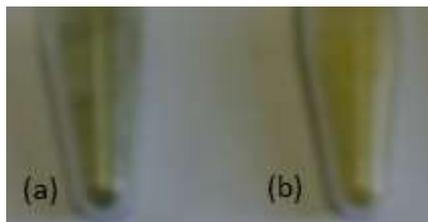


Figura 3.5: Imagem das amostras (a) ACu15, a esquerda na figura e (b)ACu10.

O primeiro passo foi analisar as amostras no microscópio eletrônico de varredura (MEV), espectrômetro de dispersão de energia (EDS) e difração de raios-X(DRX). As micrografias de MEV, Figura 3.6, foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 5800, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, as amostras foram preparadas sobre a porta amostra com uma fita condutiva e distribuída com uma pequena pinça. Não foi necessária a metalização das amostras devido a deposição de cobre sobre as mesmas. As imagens das amostras de 1 minuto e de 5 minutos não foram conclusivas em relação à formação da NPs ou mesmo do recobrimento das mesmas. A análise de EDS foi muito importante para assegurar que a distribuição sobre as amostras fosse homogênea, e que sua distribuição fosse por toda a amostra. Nas imagens da Figura 3.6 é apresentada a ampliação em MEV de uma das regiões observadas. Esta região não fica claro a presenta de NPs e também não se pode dizer com clareza que, devido ao tempo de deposição, começara a crescer um filme sobre a amostra de alumina.

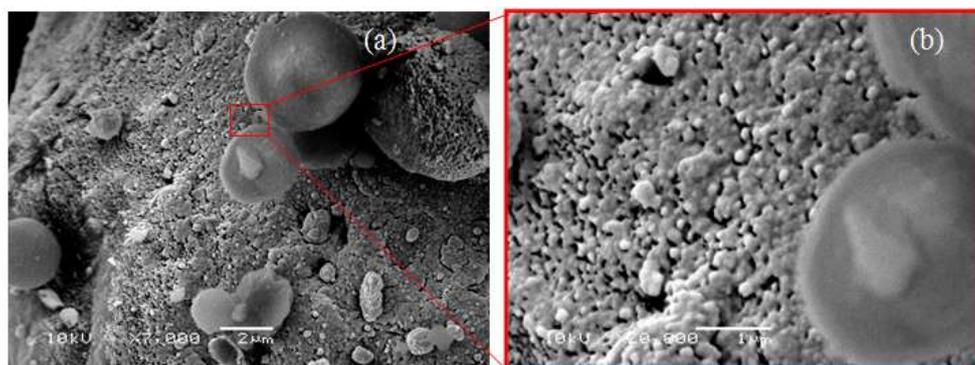


Figura 3.6: Imagens coletadas no MEV da deposição de Cu sobre Al_2O_3 , (a) imagem da amostra ACu10 com a formação de aglomerados de partículas sobre uma região da amostra;(b) ampliação da região da figura a.

As análises de EDS foram realizadas no mesmo equipamento no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (CME) e pode ser observada na figura 3.7; nelas fica

evidenciada a presença do cobre. O DRX utilizado para estas análises foi da marca Siemens, modelo D500 disponível no Instituto de Física da UFRGS. Esta análise apresentou a presença de cobre apenas na amostra ACu15, mesmo sabendo da presença de cobre nas outras amostras de tempo inferior devido a análise de EDS. Este resultado pode ser explicado devido a baixa quantidade de Cu sobre a amostra. A Figura 3.8 apresenta a análise de DRX das amostras descritas na Tabela 3.1 e da Al_2O_3 pura. Segundo a análise realizada por DRX, encontrou-se óxido de cobre, apresentando os picos para os índices de Müller (111) no ângulo de 43° e (200) no ângulo de 50° . Analisando as caracterizações, percebeu-se a homogeneidade nas amostras de maior tempo no MEV e EDS. As amostras de menor tempo apresentaram uma região sem deposição na parte inferior do recipiente e foram separadas do restante das amostras em análise. As imagens obtidas em EDS demonstram a dispersão de cobre sobre toda a amostra, destacando pontos dispersos de partículas de cobre sobre a superfície da amostra.

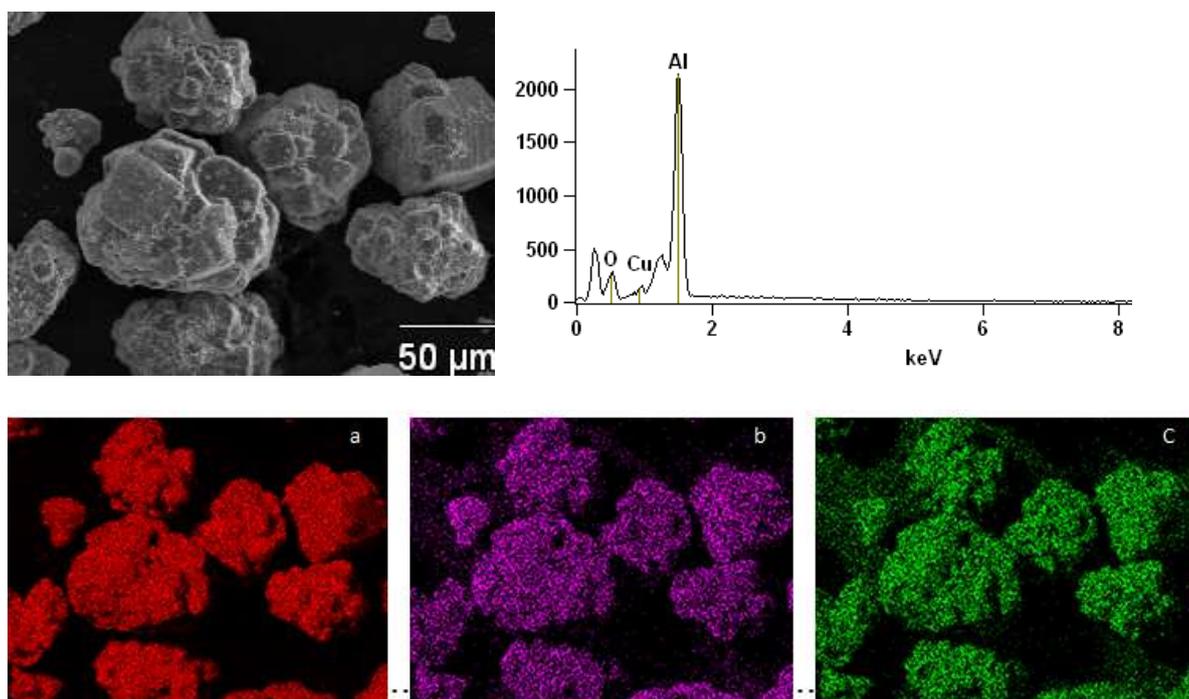


Figura 3.7: Imagens de MEV e análise de EDS ao lado da amostra ACu10. As três imagens coloridas da amostra ACu10, onde: (a) Análise superficial de Al; (b) análise superficial de Cobre e (c) análise superficial de Oxigênio.

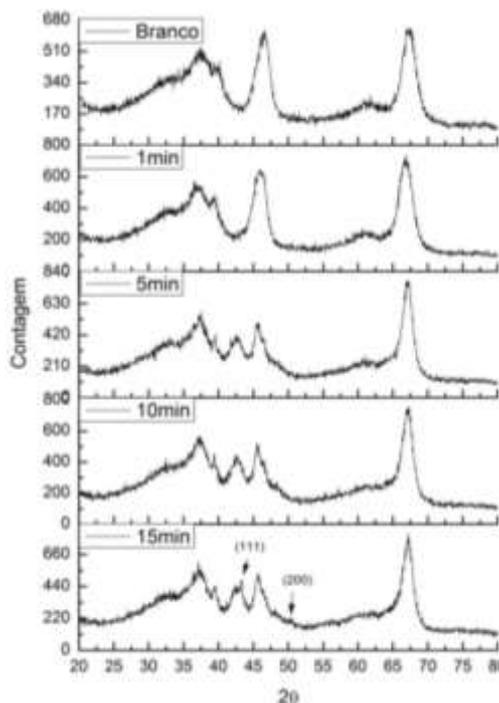


Figura 3.8: Análise dos dados de RX das amostras de Cu. Destacam-se nos ângulos de 43° e 50° os índices de Müller indicando a oxidação do cobre.

Foi desenvolvido um novo equipamento devido às necessidades que foram encontradas no sistema destacando-se:

- Possibilitar a variação das frequências de vibração, com o objetivo de agitar melhor o pó.
- Viabilizar a troca do cone de vidro por algum sistema mais prático;
- Realizar novas deposições com outros materiais e que estes materiais pudessem ser utilizados como catalisadores ou algum outro processo para o uso de NPs.
- Preparar as próximas amostras para um microscópio de transmissão, onde haveria mais possibilidades de interpretação do tamanho das NPs obtidas nas amostras, e tornando assim possível a estatística de contagem das NPs.
- Verificar possíveis vazamentos no equipamento e aprimorar o degase dos materiais utilizados na câmara de vácuo.

A oxidação do cobre não foi vista como um problema nesta primeira etapa que serviu para mostrar a homogeneidade do sistema, mas mostrou os problemas que deveriam ser observados nas próximas amostras.

3.1.2 Deposição de NPs de Au sobre Al₂O₃ porosa.

Utilizando o mesmo sistema anterior de vibração, mas inserindo um limitador, conhecido também por batente, na parte inferior do cone de vidro acima da aranha do vibrador permitiu que o pó na parte superior não ficasse mais aderido ao porta amostra, viabilizando uma distribuição mais homogênea das NPs sobre o suporte em pó. Alterou-se o substrato por Al₂O₃ porosa, HDT 07/020 PURAL SB (A0) que foi fornecida pela PETROBRAS e utilizada nos processos catalíticos no Laboratório de Catálise Molecular (LAMOCA). A substituição da alumina para o novo substrato foi devido aos trabalhos já realizados no LAMOCA com vários tipos de catalisadores, possibilitando a comparação com este tipo de substrato.

Foram preparadas cinco amostras, variando tempo e frequência de oscilação do recipiente. As condições de deposição de NPs estão descritas na tabela 3.2. A frequência usada na vibração das amostras, nesta etapa foi de 22Hz a 30 Hz continuando uma variação linear e repetindo a cada 2s. A amostra A04F50-5 foi separada das demais mantendo o mesmo tempo e variando a frequência, entre 30 a 50 Hz. Após a deposição as amostras adquiriam uma tonalidade avermelhada, sendo que a tonalidade aumentou com o tempo de deposição, Figura 3.9, indicando o aumento de NPs sobre o substrato.

Tabela 3.2: Amostra de Al₂O₃ com NPs de Au

Amostra	Frequência (Hz)	Potência(W)	Tempo (min)
A02F30-2	22-30	50	2
A03F30-5	22-30	50	5
A04F50-5	30-50	50	5
A05F30-10	22-30	50	10
A06F30-20	22-30	50	20

Uma das caracterizações das amostras produzidas foi a análise de espectroscopia de UV-Vis, realizada no espectrofotômetro Varian Cary 5000 UV-Vis, pertencente ao laboratório de Óptica e Laserdo IF-UFRGS, apresentou a diferença na absorbância entre as amostras, sendo que a amostra A06F30-20 abrange uma área espectral maior que as demais amostras, mantendo o pico característico de NPs de Au em torno dos 550nm (Grabar, Freeman et al. , 1995, Haiss, Thanh et al. , 2007). Para amostras dispersas ou coloidais Haiss relaciona o aumento do coeficiente de absorbância com o aumento do tamanho das partículas mantendo o pico característico do Au, mas alterando a largura e

meia altura do pico. As amostras foram preparadas sobre uma fita adesiva preta, utilizada no laboratório para estes processos, do tipo usado para isolar contatos elétricos. A fita foi colocada sobre um vidro de microscópio, permitindo apenas uma região para depositar as amostras em torno de 5mm^2 . As amostras foram preparadas, separando 200mg de cada amostra e depositadas sobre a região de medida com uma espátula formando uma camada bem distribuída e uniforme da amostra. Para garantir a boa distribuição, foi colocada as 200mg da amostra e nivelando sua espessura utilizando o processo conhecido por *Doctor-Blade*. O espectro de UV-Vis obtido das amostras de Au preparadas neste trabalho, Figura 3.10, mostrou o aumento da absorbância em função do tempo de deposição. Este aumento da absorbância se deve a maior densidade de partículas sobre as amostras. As amostras A05F30-10 e A06F30-20 apresentaram tonalidades similares, mais enegrecidas. Na Figura 3.10 ocorre uma derivação do fenômeno discutido, onde a amostra de 5 min (A03F50-5) foi agitada a uma frequência que variou entre 30 a 50 Hz, apresentando uma não uniformidade sobre toda a amostra. A frequência de oscilação deve estar próxima da frequência de ressonância do sistema onde apresenta as maiores amplitudes de vibração, permitindo assim uma boa distribuição sobre o substrato. Este estudo instigou-nos a utilizar métodos mais precisos para verificar o tamanho das partículas. As técnicas que foram utilizadas para que se pudessem comparar os tamanhos de NPs foram microscopia de transmissão e SAXs.

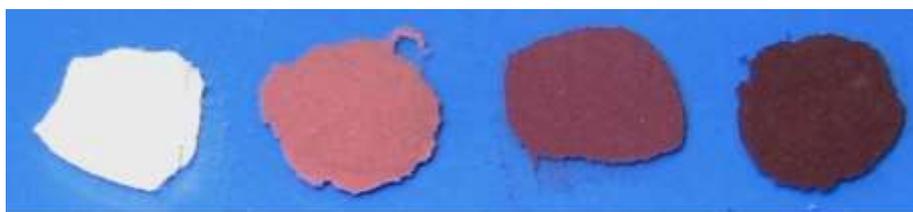


Figura 3.9: Amostras de Al_2O_3 da direita para esquerda, Alumina pura, A02F30-2, A04F30-5 e A02F30-10.

As análises de DRX, similares as análises feitas com as amostras de cobre, mostraram o aumento gradativo dos picos do Au nos ângulos de 38° , 44° , 65° e 78° , a medida que o tempo de deposição aumentava, conforme figura 3.12. A partir do tempo de 10 min ficam evidentes os planos cristalinos do Au. Nos tempos de 2 e 5 minutos, mesmo apresentando uma coloração avermelhada, não foi possível identificar os planos cristalinos do Au, devido a pouca quantidade de material na amostra e o reduzido tamanho das NPs. Este aumento do pico corrobora a análise feita com UV-vis.

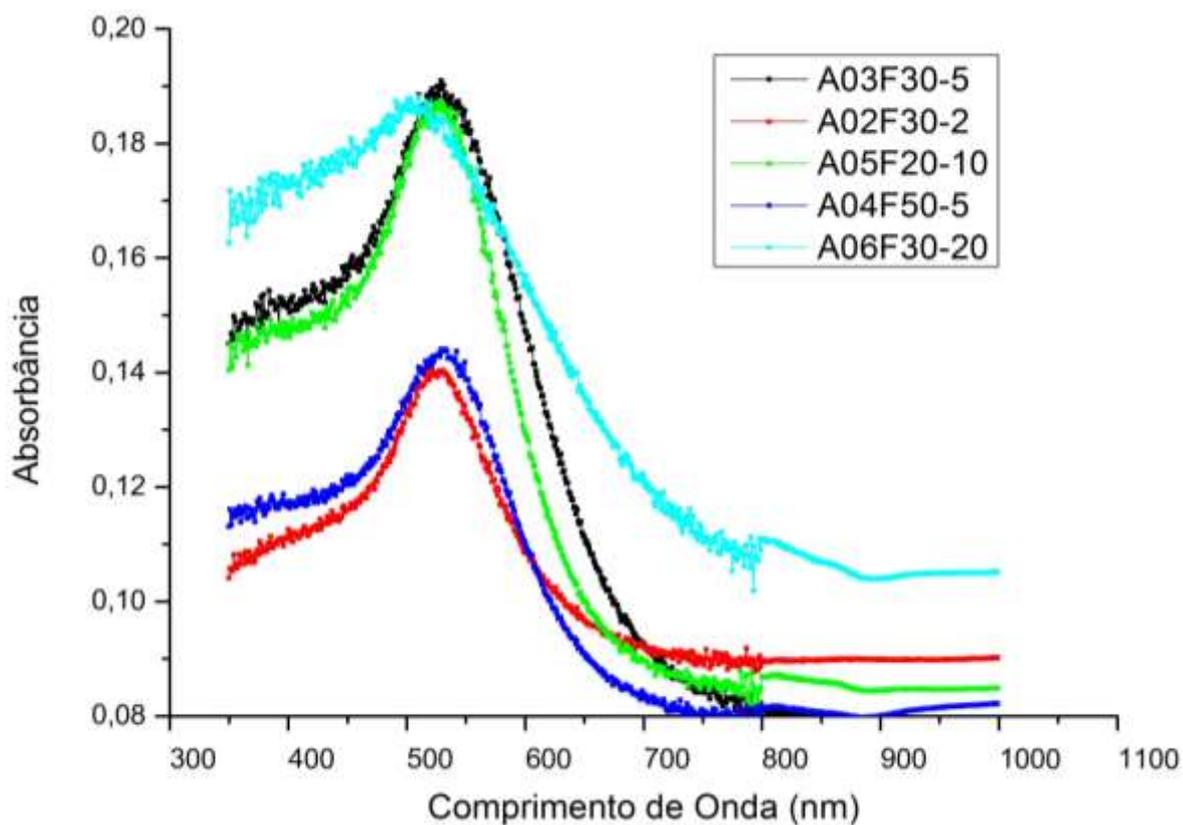


Figura 3.10: Imagens de UV-Vis, apresentando o aumento da absorvância a medida que o tempo de deposição aumenta.

As amostras foram preparadas para análise em um microscópio de transmissão no centro de microscopia da UFGRS, utilizando o microscópio Eletrônico de Transmissão JEOLJEM 1200ExII. As amostras foram preparadas retirando 1mg da amostra em 1,0 ml de acetona colocados em um eppendorf e homogeneizado em ultrassom por 15 minutos. Foram retiradas as amostras com uma pipeta de pasteur, eliminando a primeira e a segunda gota e depositando a terceira gota sobre o grid (marca Pelco, mesh 200 de cobre com cobertura de carbono). O conjunto de imagens pode ser visto na figura de 3.12. As imagens apresentaram dificuldades para análise devido ao grande tamanho do grão de alumina, impedindo a focalização na superfície da amostra. A observação é satisfatória apenas nas bordas das amostras ou em amostras com grãos muito pequenos.

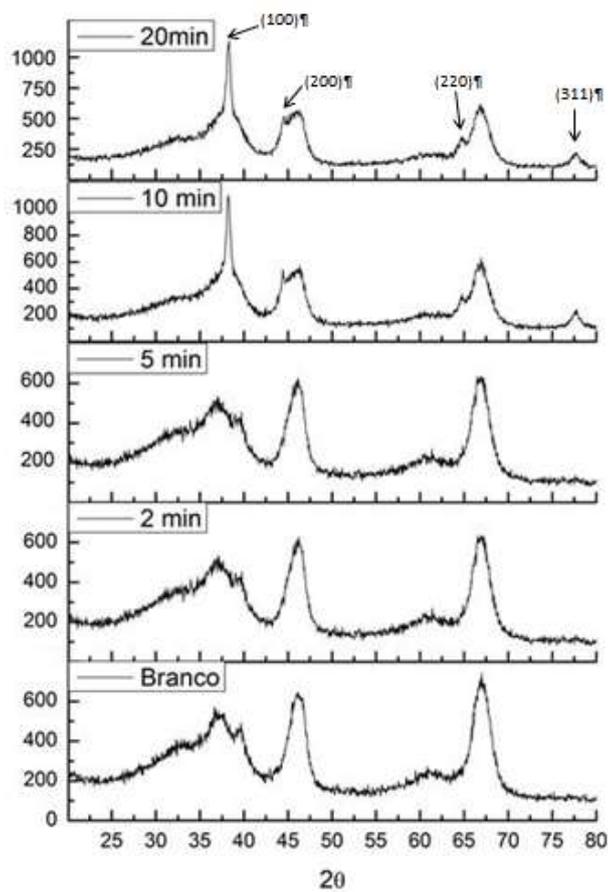


Figura 3.11: Imagens de RX das amostras de Al_2O_3 variando o tempo de deposição e o aparecimento dos picos característicos de RX do Au.

A estimativa do tamanho das amostras foi realizada através das imagens TEM, utilizando o software ImageJ (Abràmoff, Magalhães et al. 2004). Também foi utilizada a análise de espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS) realizado no Laboratório de Luz Síncrotron, LNLS em Campinas. A Figura 3.13 apresenta os valores médios das partículas medidas, obtidos pelos histogramas apresentados. Os valores médios das partículas, comparados com o tempo de deposição também pode ser visto na tabela 3.3 permitindo a comparação dos resultados apresentados na Figura 3.14. De acordo com o aumento do tempo de deposição, percebe-se um aumento na densidade de partículas sobre os substratos de mesma frequência. A não uniformidade na deposição para a amostra A04F50-5e a amostra A06F30-20 não foram conclusivas em relação ao tempo de deposição.

A variação de tamanho para estas NPs de Au necessita um estudo mais amplo sobre os parâmetros que definem a sua formação sobre o substrato em pó. Esta primeira

avaliação obedeceu a um critério de tempo de deposição em relação ao tempo que estiveram expostas a deposição. A amostra A04F50-5 teve o mesmo tempo de deposição da amostra A03F30-5, mas devido à frequência ser mais elevada, esta amostra não revolucionou por completo, comprometendo assim a análise dimensional das NPs formadas nesta etapa. Os dados obtidos pelas amostras A02F30-2, A03F30-5 e A06F30-10- analisadas por SAXS, apresentaram uma boa concordância com os dados coletados pelas micrografias de transmissão.

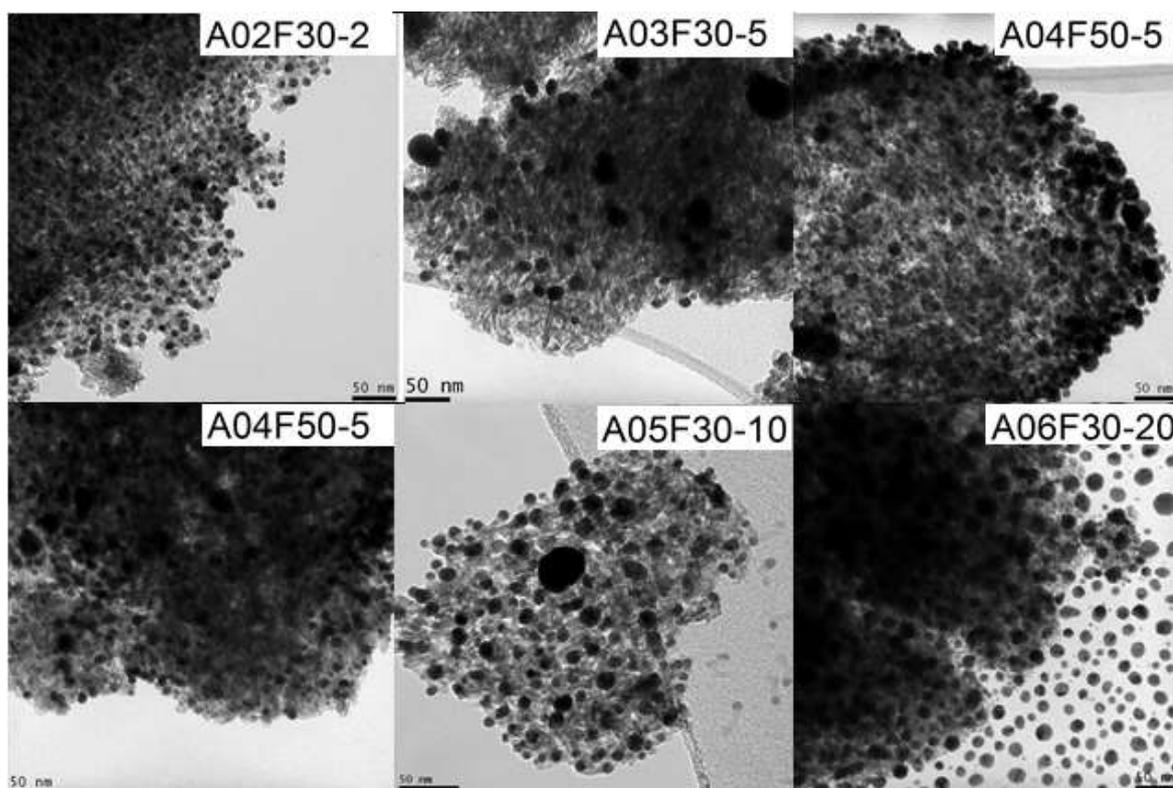


Figura 3.12: Imagens de transmissão da amostra de Al₂O₃ com NPs de Au.

Investigou-se posteriormente a análise destas amostras numa condição que atenda a máxima amplitude de vibração. Este estudo revelou que a variação da frequência entre 22 e 30 Hz não era a mais adequada, mas percebeu-se que existia uma frequência que apresentava uma vibração bem elevada entre estes valores. Esta frequência era de 23Hz para a alumina utilizada neste processo. A evolução deste processo será abordada no item 3.2.

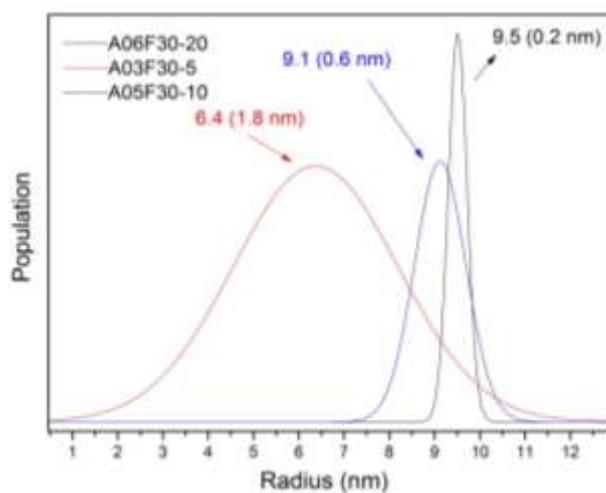


Figura 3.13: Análise do tamanho das partículas realizada no SAXS.

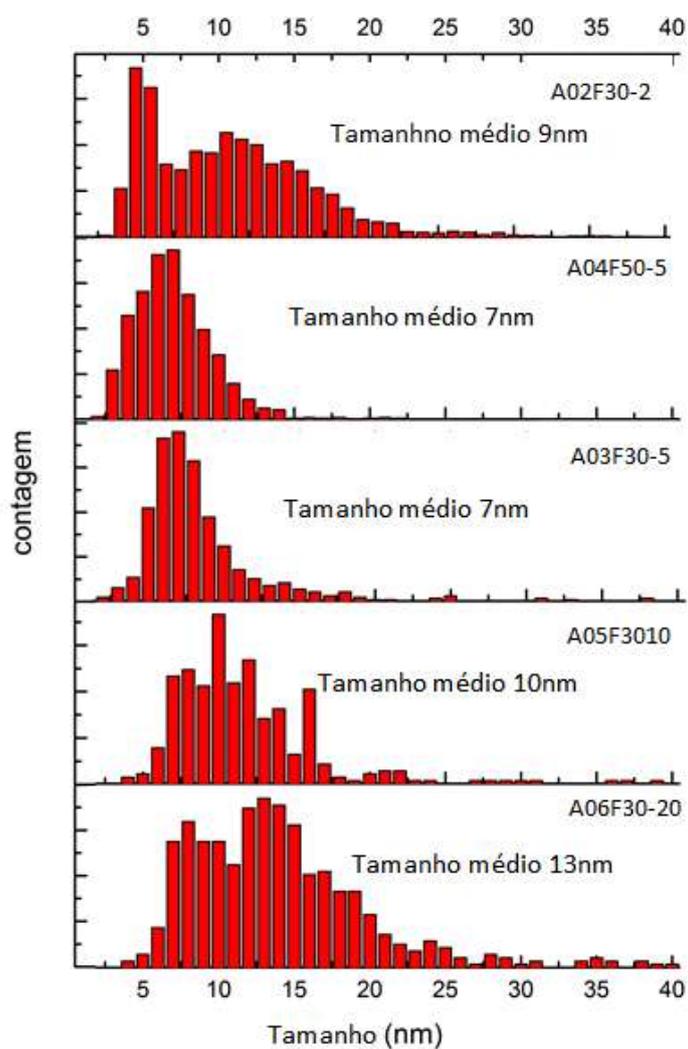


Figura 3.14: Contagem das partículas de Au pelas imagens de TEM.

Tabela 3.3: Tabela do Valor médio e de seu desvio correlacionado com o tempo de deposição

Amostra	Tempo(min)	Tamanho(nm)	Desvio (nm)	Tamanho (nm) SAXS
A02F30-10	10	9	1	9,1(0,6)
A03F50-5	5*	13	3	
A04F30-5	5	5	2	6,4(1,8)
A05F30-20	20	7	1	9,6(0,6)
A06F30-2	2	7	1	

* Frequência variando até 50Hz

O trabalho desenvolvido com as NPs de Au apresentou a necessidade de se aprimorar ainda mais o sistema de vibração, e instigou a discussão sobre qual seria o mecanismo responsável pelo tamanho das partículas? A variação do tamanho entre os valores intermediários ainda não são conclusivos em relação a formação das NPs depositadas. A variação de frequência não apresentou influência notável no tamanho ou forma das NPs, mas determinou que a frequência está diretamente relacionada com a revolução do substrato que tende a estar próximo da frequência normal do dispositivo de vibração. Esta afirmação pode ser confirmada observando-se que para frequências entre 22 e 30Hz a amplitude de vibração é máxima (frequência de ressonância do sistema levando a uma diminuição da corrente na bobina).

3.2 Novo Sistema de vibração.

Tendo em vista a praticidade para troca de amostras, começou-se a projetar um equipamento que permitisse alcançar amplitudes de vibração maiores, conforme discutido acima para amostras de Al_2O_3 com deposição de Au bem como a necessidade de tornar o sistema mais ágil para troca e manutenção dos recipientes onde o pó vibra, chamados daqui em diante de copos.

Para que a vibração fosse suficientemente “intensaintensa” e que agitasse um copo de massa maior, foi necessário projetar uma bobina de potência mais elevada. Foi projetada uma bobina sem núcleo e colada sobre uma peça de latão, possibilitando assim

sua fixação sobre outra base maior, permitindo ainda um estudo de um núcleo ferroso adequado ao sistema, conforme mostra a figura 3.15. Mas este protótipo apresentou um grave problema de aquecimento, impossibilitando seu uso por um tempo superior a 5 min. Com este resultado decidiu-se o projetar uma nova bobina.

O esquema apresentado na Figura 3.16 apresenta uma bobina eletromagnética (2) que permite correntes de até 3A e tensão de 70 V. Para resolver o problema do aquecimento da bobina o carretel foi confeccionado em cobre e sua base também, permitindo uma excelente dissipação do calor gerado pela bobina. A massa disposta neste sistema garante trabalhar com correntes de 1A por tempos superiores a 1 hora sem que a temperatura passe de 80°C, temperatura esta onde as resinas de isolamento do fio começam a se deteriorar. Outra medida adotada, para diminuir o aquecimento da bobina é um recorte longitudinal em toda a bobina, impedindo assim a formação de correntes parasitas sobre o carretel metálico, chamadas de correntes de Foucault.

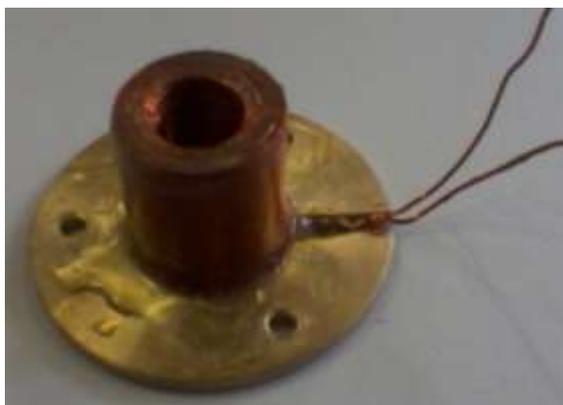


Figura 3.15: Núcleo confeccionado e colado sobre uma base de latão.

Com o estudo dos copos anteriores, decidiu-se optar por um copo de alumínio que pudesse ser moldado conforme o desenho na Figura 3.16. Percebe-se que há uma curva para dentro do copo (1), impedindo que o pó, mesmo sob agitação de grande amplitude ou de frequência elevada, seja ejetado para fora.

As linhas de campo magnético geradas pela bobina são colimadas em um núcleo ferroso torneado e afinado na sua extremidade superior de 10mm para 6mm, aumentando assim a densidade das linhas de campo. Com correntes da ordem de 300 mA o sistema começa a oscilar e já atende a pós de baixa área superficial, inferiores a 100m²/g. Como

já comentado anteriormente, os alto falantes necessitam de um sistema que garanta o movimento do cone em um sistema centrado, este sistema é chamado de aranha.

O sistema de vibração necessitou a confecção de um amplificador de tensão variável, com corrente fixa, similar às utilizadas para equipamentos que utilizam campo magnético variável. A fonte foi confeccionada no instituto de Física e atende os seguintes parâmetros: entrada de sinal de áudio gerado por um gerador de sinal ou similar, sistema de leitura digital da tensão ou corrente de saída do amplificador, regulagem manual dos parâmetros de uso, possibilidade do uso de dois canais de entrada podendo-se optar por sinal AC e DC. A Figura 3.17 apresenta o amplificador em uso. Este amplificador permite trabalhar com bobinas de até 5A, 150V.

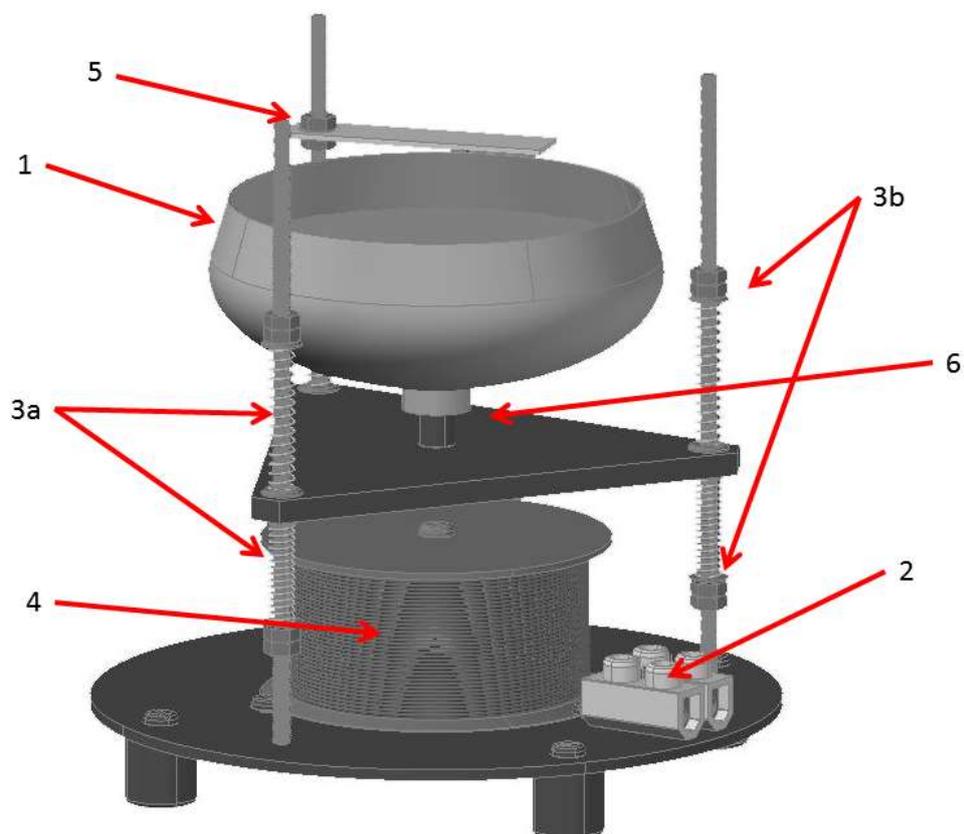


Figura 3.16: Sistema de vibração; 1- copo de alumínio repuxado; 2- conector do sinal elétrico; 3a- molas superior e inferior; 3b- porca e contra porca de regulagem; 4- bobina eletromagnética; 5- Batente superior; 6 - Aranha de sustentação.



Figura 3.17: Amplificador utilizado para o sistema de vibração.

A aranha de sustentação (6) onde comuta o sistema de vibração com o copo foi confeccionado em alumínio 4 mm, onde no centro estão acoplados dois ímãs de neodímio ($\varnothing 1/4'' \times 1/4''$), um para o acoplamento magnético do copo e outro para a oscilação.

Na substituição do copo confeccionou-se, similar ao sistema utilizado anteriormente com o copo de vidro, três guias que alinham a plataforma (6) e as molas (3a) permitem um movimento harmônico desta plataforma, impedindo que o mesmo suba demasiadamente rápido ou que toque no núcleo ferroso à medida que a tensão diminui na bobina, e impedindo assim seu funcionamento. A regulagem é realizada através de porcas e contraporcas (3b) nas extremidades superiores e inferiores do sistema de vibração. O copo (1) é facilmente trocado e retirado do sistema devido a seu acoplamento magnético.

Este sistema foi inserido em um novo protótipo que pode ser visto na Figura 3.18. Este protótipo permitiu inovações e abrangeu uma gama maior de materiais para deposição, bem como uma qualidade de vácuo muito maior, devido à instalação de uma bomba de vácuo mecânica de $30\text{m}^3/\text{h}$, Pfeifer modelo P3 e uma turbo molecular, marca Pfeifer, modelo TPH 1600 podendo chegar a 2×10^{-8} mbar como pressão de base.



Figura 3.3: Câmara de sputtering utilizada com o novo sistema de vibração; A- canhão de sputtering; B- Câmara de deposição; C- Flange para conexão com a gaveta disponibilizando uma válvula borboleta ($\varnothing 20\text{cm}$) de controle de vazão, medidores de pressão, passadores elétricos e válvulas de gases.

3.3 Conclusões.

A proposta deste equipamento apresentou bons resultados na formação de NPs, levando a uma homogeneidade perfeita na distribuição das NPs sobre os substratos em pó analisados.

Trabalhar com as frequências baixas no equipamento, não foi a meta principal na busca de melhor performance, mas devido ao estudo realizado, frequências da ordem de 20 Hz demonstraram ser ideais entre amplitude de vibração e tempo para revolucionar o pó exposto à deposição.

Ainda necessita-se de um estudo mais detalhado sobre as dimensões das NPs formadas no substrato. Neste capítulo pode-se verificar que o aumento do tempo de deposição correlaciona-se ao aumento do tamanho da NP, mas ainda é necessário modificar os substratos para poder verificar algum padrão na formação das NPs.

Diversificar os tipos de alvos de sputtering, e substratos serão os trabalhos futuros para poder viabilizar o equipamento e o processo de deposição.

4 RECUPERAÇÃO DE BIOCATALISADORES MAGNÉTICOS PREPARADOS POR SPUTTERING.

4.1 Introdução

Enzimas são versáteis biocatalisadores que controlam eficazmente reações químicas *in vivo* e *in vitro* (Torres-Salas, del Monte-Martinez et al. , 2011). Elas apresentam alta eficiência e seletividade catalítica, trabalham sob condição ambiente e produzem poucos subprodutos comparados com os catalisadores químicos tradicionais (Jin, Li et al. , 2010). Comparados com as metodologias químicas atuais, as enzimas são mais amigáveis ao meio ambiente, mais energeticamente eficientes e potencialmente mais rentáveis pela baixa demanda energética de operação e pela facilidade no processo de purificação dos produtos gerados (Zhou, Liu et al. , 2012). Entretanto, biocatalisadores compostos apenas de enzimas livres são caros, apresentando baixa estabilidade em longo prazo sobre condições de processamento, além de serem difíceis de reutilizar e reciclar a partir da mistura reacional (Jin, Li et al. , 2010, Torre-Salas, Del Monte-Martinez et al. , 2011, Zhou, Liu et al. 2012). Com o objetivo de superar essas dificuldades, várias estratégias têm sido implementadas para aprimorar a funcionalidade, estabilidade e a reutilização dos biocatalisadores a partir da imobilização de enzimas em suportes produzidos por métodos químicos.

A imobilização de enzimas sobre um suporte insolúvel orgânico ou inorgânico mantém a atividade catalítica natural e permite a separação do biocatalisador oriundo de bioreatores para reciclagem, para a redução operacional dos custos e para diminuir a contaminação por enzimas (Liu, Jia et al. , 2011). Um grande número de artigos tem mostrado que as enzimas imobilizadas podem oferecer melhor desempenho que enzimas livres em vários aspectos (Ma and Hanna, 1999, Li, Fan et al. , 2009, Jin, Li et al, 2010,

Lee, Lee et al. , 2011, Omid, Delavari H et al. , 2011, Sahoo, Sahu et al. , 2011, Ngo, Zhang et al. , 2012).

Nos últimos anos, o uso de NP's magnéticas para a imobilização de enzimas tem recebido uma considerável atenção, não somente pela possibilidade de alcançar uma alta área de superfície, mas também por proverem um método fácil de separação de enzimas de uma mistura reacional pela aplicação de um campo magnético. Esta metodologia diminui custos e aumenta a pureza dos produtos. (Ma and Hanna, 1999, Lee, Woo et al. , 2009, Li, Fan et al. , 2009, Torres-Salas, Del Monte-Martinez et al. , 2011).

A maioria das técnicas de imobilização de enzimas por NP's magnéticas envolvem modificações da superfície das NP's com o objetivo de ligá-las quimicamente ou adsorvê-las fortemente à enzima, figura 4.1(aI) (Kodama, Berkowitz et al. , 1996, Lee, Woo et al. 2009, Jin, Li et al. , 2010). Suportes magnéticos são geralmente cobertos com materiais poliméricos e estas sobre camadas são também modificadas com vários grupos funcionais como a hidroxila, amina ou sulfidril a partir de copolimerização ou modificação química de superfície ver Figura 4.1(aII) (Ma and Hanna, 1999, Lee, Lee et al. , 2011, Liu, Jia et al. , 2011, Lin, Lu et al. , 2012).

A funcionalização de suportes magnéticos pode ser prejudicial para a atividade catalítica, desde que ligações covalentes múltiplas podem promover enrijecimento da estrutura molecular de uma enzima imobilizada (Mohapatra, Panda et al. , 2009, Sahoo, Sahu et al. , 2011). A perda de atividade a partir de restrições de mudanças conformacionais depois da imobilização continua um grande desafio para ser resolvido na engenharia de enzimas, mostrando que o desenvolvimento de novos métodos de imobilização são um dos mais importantes tópicos de pesquisa neste campo.

4.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho é de depositar NPs magnéticas sobre enzimas, através do processo abordado nesta tese. O método utilizado é baseado na deposição de NPs de Ni por sputtering para a obtenção de biocatalisadores magnéticos, sem as complicações e desvantagens dos métodos baseados em funcionalização química ou revestimento de NPs magnéticas. Na Figura 4.1 (b) pode-se ver o que esta sendo proposto, depositar sobre a lipase as NPs de Ni, permitindo ainda o contato da lipase com a solução.

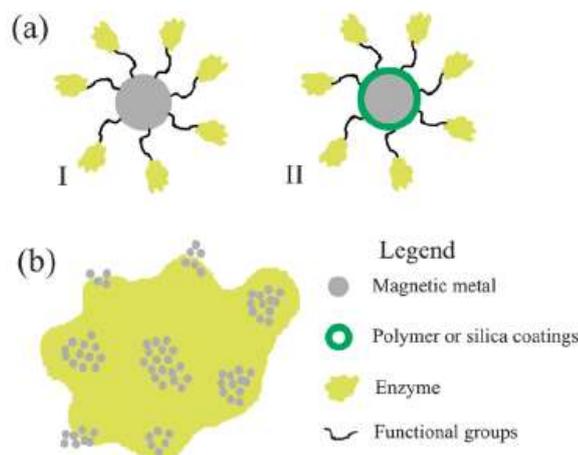


Figura 4.1: Técnicas de imobilização de enzimas a partir de NPs magnéticas: enzimas ligadas quimicamente ou adsorvidas fortemente em uma superfície funcionalizada de NPs (aI) e enzimas quimicamente ligadas sobre uma superfície funcionalizada de uma cobertura de NPs com materiais poliméricos (aII). (b) Ilustração de partículas magnéticas por sputtering

4.3 Experimental

4.3.1 Processo Deposição de Níquel sobre a enzima lipase por sputtering

A lipase vinda de *Pseudomonas cepacia* e p-nitrophenylpalmitate (p-NPP, N2752-1G) foram compradas da Sigma-Aldrich (St Louis, USA). Todos os outros químicos usados nesse trabalho foram em grau analítico. O alvo de níquel usado no sputtering vem da Angstrom Sciences, com 99,99% de pureza. Aproximadamente 5 g de enzima lipase foram colocadas em um frasco cônico de alumínio, especialmente montado para a câmara de vácuo do sputtering. A câmara foi evacuada para uma pressão de base de 4×10^{-6} mbar. A enzima em pó foi mantida a esta pressão por 4h. Posteriormente, a pressão da câmara foi aumentada a partir da inserção de argônio até atingir a pressão de trabalho (4×10^{-3} mbar). Durante a deposição, a enzima em pó foi continuamente homogeneizada pela agitação do frasco de alumínio a uma frequência vibracional de 24Hz. O Ni foi depositado sobre a lipase a 30W por 5min. Depois da deposição, a câmara foi ventilada com N_2 e o pó, de coloração cinza, como pode ser observado na figura 4.2, foi armazenado para os testes enzimáticos.

4.3.2 **Caracterização da concentração de níquel sobre biocatalisador**

A concentração de níquel no biocatalisador foi quantificada usando o espectrômetro de absorção atômica (Analyt 200, PerkinElmer, Massachusetts, USA). Com uma base de correção de deutério e calibrado para padrão analítico. A lâmpada do cátodo operou a 25mA. O comprimento de onda foi ajustado para 232nm e a banda do espectro para 1.8 (comprimento) / 1.35 (altura) nm. A absorbância integrada (pico de área) foi usada em todas as medidas. Os gases para a formação da chama foram produzidos pela mistura de 2,5L.min⁻¹ de acetileno e 10L.min⁻¹ de ar. Para digestão da lipase livre e magnética foi utilizada 100mg, aproximadamente, para cada amostra e foi adicionado 2mL de HNO₃ concentrado em uma capela e agitado por 4h. Depois da digestão, as amostras foram diluídas com 25mL de água e transferidas para um cilindro graduado de polipropileno. Entretanto, o biocatalisador magnético não era digerido completamente e, neste caso, somente a extração foi trabalhada. Para a análise da quantidade de níquel que fora solto na fase orgânica e posteriormente na solução aquosa durante o reuso do biocatalisador, um procedimento de diluição foi aplicado antes da introdução das amostras no espectrofotômetro. Neste caso, todas as amostras de solução aquosa foram diluídas 5 vezes em 2,5% (m/V) de ácido nítrico (HNO₃). Este procedimento foi necessário porque somente 500 µL de amostra estavam disponíveis para a análise. Além disso, o passo de diluição poderia ser necessário para evitar a interferência matricial da amostra.

4.4 **Resultados e Discussões**

Neste trabalho, uma nova abordagem foi desenvolvida para decorar as enzimas com NPs magnéticas (Lee, Woo et al. , 2009, Lee, Lee et al. , 2011, Lin, Lu et al. , 2012, Ngo, Zhang et al. , 2012) através um processo físico simples, permitindo a recuperação e a reutilização do biocatalisador. A técnica utilizada foi a deposição via sputtering (Kashtanov, Smirnov et al. , 2007, Bandyopadhyay, 2008) de partículas magnéticas diretamente sobre a superfície da enzima, sem a necessidade de revestimento químico ou modificação de superfície de NPs. Foi investigada a performance de biocatalisadores nanocompositos (lipase vindo da *Pseudomonas cepacia* aspergida com partículas de Ni) produzidos por este método. Foram obtidas excelente retenção de partículas nas enzimas e bons níveis de atividade funcional, mesmo depois de vários ciclos de uso, como discutido abaixo.

As figuras 4.2 a e b mostram imagens ópticas de pó de lipase antes e depois do processo de deposição de Ni via sputtering. Como pode ser visto, a cor esbranquiçada da lipase converte-se em escurecida depois da deposição de Ni. Com o objetivo de confirmar a presença de níquel na lipase, análises de MEV e EDS foram efetuadas sobre as amostras processadas. (Figura 4.2 c e d). A linha de emissão $K\alpha$ característica do Ni, por volta de 7,4keV, pode ser vista por EDS. O Ni foi uniformemente distribuído na superfície da lipase como evidencia o mapeamento químico (Fig.4.2 d).

A figura 4.3 mostra uma imagem mais detalhada da organização das NPs de Ni sobre a superfície da lipase. Ambas as imagens de TEM (Figura 4.3 a) e microscopia de força atômica (AFM) (Figura 4.3 b) indicam a presença de agregados de partículas de Ni (regiões circulares escuras na imagem de TEM e pontos brancos no AFM) de aproximadamente 50nm de diâmetro e uma distribuição de partículas menores (~10-20nm) no topo de uma enzima com matriz amorfa. Uma imagem TEM de alta resolução (HR) de uma destas partículas (Figura 4.3 c) revelou uma distancia interplanar de 0,23nm, correspondente ao plano (010) da rede do Ni, o qual foi confirmado pela transformada de Fourier da imagem de HRTEM. As micrografias nas Figuras 4.3 a e b também demonstram a dispersão uniforme de partículas de Ni, alcançadas também em uma escala submicrométrica. A quantidade de Ni depositado na lipase, determinada por espectroscopia de absorção atômica, foi de 1,1 mg de níquel para 1g de biocatalisador magnético, isto é 0,11% da massa total da amostra é níquel. Esta quantidade de níquel, permitiu que o substrato pudesse acessar a área ativa da enzima, interferindo muito pouco na reação, mas foi suficiente para a recuperação da enzima usando um campo magnético.

A curva de magnetização do catalisador medido em temperatura ambiente, usando um magnetômetro dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID), é mostrado na Figura 4.4(a). A lipase livre mostrou uma resposta diamagnética, como esperado.

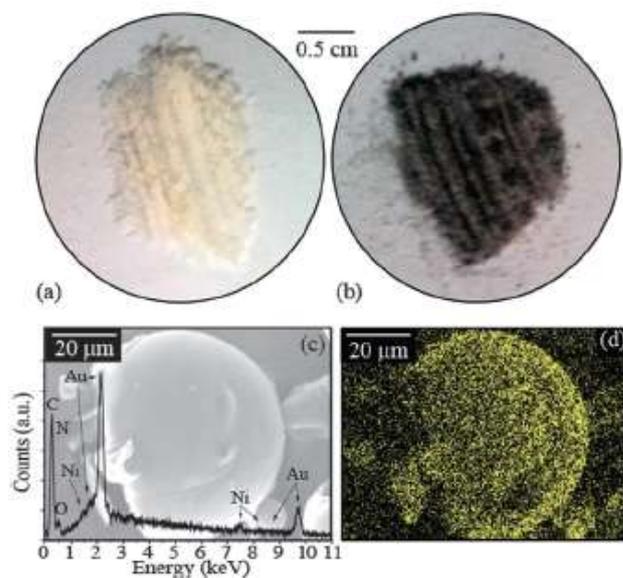


Figura 4.2: Imagens ópticas mostrando o pó de lipase antes (a) e depois (b) da deposição via sputtering de Ni. Imagem de MEV e EDS do produto depois da deposição de Ni. (c) Mapeando o Ni (d).

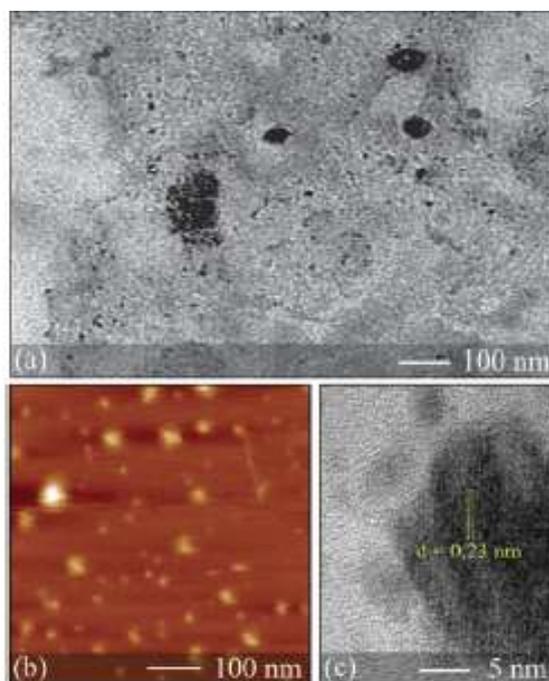


Figura 4.3: TEM (a) e AFM (b) imagens da lipase depois da deposição de Ni. HRTEM de uma das NPs de níquel (c).

A curva de magnetização do compósito lipase-Ni revelou uma típica histerese ferromagnética com um loop bem definido. Sendo que a massa da lipase não contribuiu para a magnetização, a massa de Ni determinada pela absorção atômica foi usada para estimar a saturação magnética do biocatalisador; o valor encontrado foi aproximadamente

de $4,0 \text{ emu g}^{-1}$. Para o Ni massivo a temperatura ambiente, a saturação de magnetização é de $54,4 \text{ emu g}^{-1}$. (Du, Xu et al. , 1991) Uma redução significativa na magnetização de saturação comparada com o valor do material massivo é frequentemente observada em NPs pela larga porcentagem de spins de superfície que tem uma orientação magnética desordenada, deixando a característica do material, muitas vezes, superparamagnética. (Kodama, Berkowitz et al. , 1996). Além disso, os dados mostraram uma remanência de $1,9 \text{ emu g}^{-1}$ (47% de saturação, aproximadamente) e o campo coercivo de aproximadamente 58Oe. Sendo que ambos os valores são pequenos, mas não iguais a zero, isso implica que tamanho médio das NPs de Ni estão acima do diâmetro crítico para partículas exibindo monodomínios o que levaria a um comportamento superparamagnéticos (aproximadamente 15nm para Ni) (Du, Xu et al. , 1991), de acordo com os resultados de TEM e AFM. Observa-se que a amostra teve saturação magnética com um campo magnético externo relativamente baixo (menor que 1000Oe), significando que campos magnéticos fortes não são necessários para recuperar o biocatalisador, Figura 4.4(b).

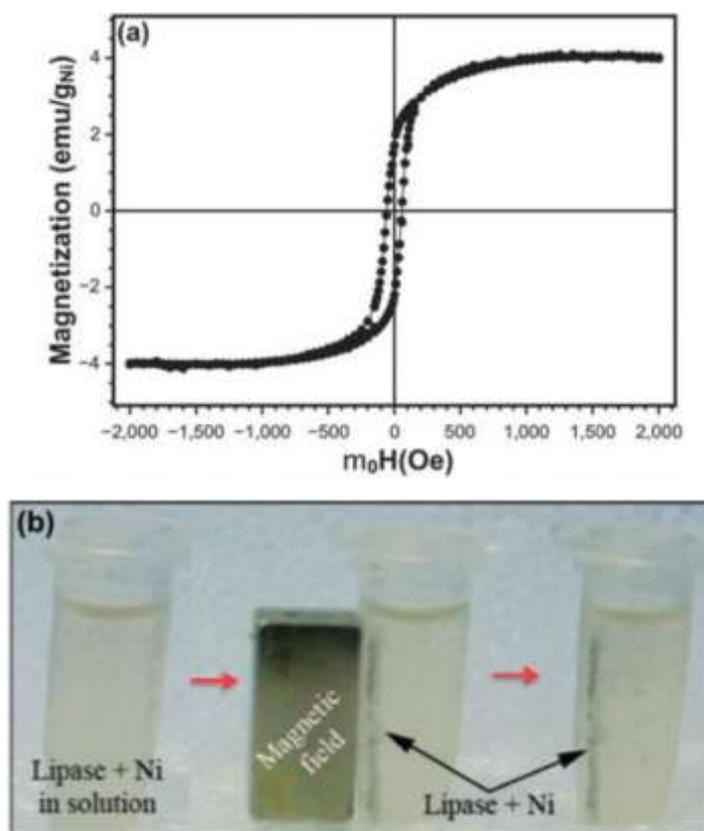


Figura 4.4: Curva de magnetização do biocatalisador em função de um campo magnético externo (a). Biocatalisador magnético disperso em uma solução aquosa sendo reciclado para reutilização por aplicação de um campo magnético (b).

O biocatalisador magnético reteve 85% de sua atividade hidrolítica, Reações 1 e 2 da Tabela 4.1, (232U g^{-1} de lipase) e 79% de atividade de transesterificação, Reações 1 e 2 da Tabela 4.2, (78% do total) comparado com uma enzima livre. Para a reação hidrolítica, mais de 60% de atividade residual foram retidas depois de oito repetições (Tabela 4.1). Já na reação de transesterificação, mais de 85% de atividade foi retida depois de 4 repetições (tabela 4.2). Além disso, somente na primeira reação uma pequena quantidade de Ni ($2.19\mu\text{g}$) foi liberada em uma solução aquosa depois da hidrólise e após nada mais foi percebido relativo a perda de Ni da amostra. (tabelas 4.1 e 4.2).

Os resultados foram também comparados com os dados da literatura nos quais as enzimas foram quimicamente imobilizadas em nanopartículas magnéticas. Por exemplo, a Lipase de origem da *Cândida rugosa* foi imobilizada em NPs magnéticas de Fe_3O_4 suportadas em líquido iônico apresentou 64% de eficiência de imobilização (Jin, Li et al. , 2010).

Tabela 4.1- Tabela da atividade de hidrólise do biocatalisador

Reação	Biocatalisador	Atividade (U g^{-1} de lipase)	Atividade relativa (%)	Quantidade de Ni (μg de Ni)*
1	Lipase livre	339	---	----
2	Lipase + Ni	232	100	2,2
3	Lipase + Ni	230	99 ± 0	<LQ
4	Lipase + Ni	224	$96,6 \pm 1,4$	<LQ
5	Lipase + Ni	220	$94,6 \pm 1,7$	<LQ
6	Lipase + Ni	203	$87,5 \pm 0,4$	<LQ
7	Lipase + Ni	189	$79,7 \pm 0,7$	<LQ
8	Lipase + Ni	150	$64,7 \pm 3,2$	<LQ
9	Lipase + Ni	139	$60,0 \pm 2,7$	<LQ
10	Lipase + Ni	102	$44,1 \pm 0,9$	<LQ
11	Lipase + Ni	63	$27,4 \pm 3,4$	<LQ
12	Ni	0	---	---

* Limite de quantificação (LQ) $0,12\mu\text{g}$ de Ni

Tabela 4.2: transesterificação da pristina e do biocatalisador magnético reciclado

Reação	Biocatalisador	Conversão Total (%)	Atividade relativa (%)	Quantidade de Ni (μg de Ni)*
1	Lipase livre	99	---	----
2	Lipase + Ni	78	100	2,2
3	Lipase + Ni	76	97,4	<LQ
4	Lipase + Ni	68	87,2	<LQ
5	Lipase + Ni	67	85,9	<LQ
6	Ni	0	---	---

* Limite de quantificação (LQ) 0,12 μg de Ni

Outro trabalho que pode ser comparado é de NPs magnéticas de Fe_3O_4 funcionalizadas e usadas para imobilizar a lipase por adsorção eletrostática e por ligação covalente, (Du, Xu et al. , 1991) retendo mais de 70% de atividade hidrolítica. Estes resultados sugerem que a formação de ligações covalentes por grupos epóxi e amino reduzem a flexibilidade conformacional. Uma diminuição de 37% na atividade enzimática de esterase imobilizada covalentemente em NPs de Fe_3O_4 através do acoplamento de grupos glutaraldeído também foi observada (Li, Fan et al. , 2009). Ligações covalentes promovem enrijecimento da estrutura molecular das enzimas imobilizadas (Shaw, Chen et al. , 2006, Sahoo, Sahu et al. , 2011).

Neste trabalho, o biocatalisador magnético reteve 85% de atividade hidrolítica e manteve uma atividade de 80% depois de cinco reusos. A quantidade de proteína total liberada nas soluções aquosas depois das reações de hidrólise foi observada somente depois das primeiras duas reciclagens (4.1%). A estabilidade térmica do sistema catalítico foi estudada e sua atividade foi mantida em incubação em temperaturas de até 70°C. Além disso, observou-se que o sistema catalítico mantém 78% de sua atividade depois de 10 meses de armazenamento a 4°C, sendo que a lipase livre mantém somente 52% de sua atividade original. Por isso, é provável que o Ni não seja o maior responsável pelo processo desativação da enzima após várias reações. Portanto, a perda de atividade da enzima detectada pode ser devida a outro fenômeno, como sugerido em sistemas

parecidos onde a inibição de atividade do sítio ativo é atribuída ao meio reacional ou até pelo desdobramento da enzima (Shaw, Chen et al. 2006, Sahoo, Sahu et al. , 2011). Finalmente, é importante observar que as propriedades de magnetização do sistema catalítico não são afetadas pelo reuso.

4.5 Conclusões

A utilização deste novo equipamento apresentou a viabilidade de realizar a formação de NPs suportadas em processos que pelas rotas químicas utilizadas atualmente inibiria a atividade de biocatalisadores. Este método permitiu formar rapidamente NPs, possibilitando realizar uma dezena de processos de diferentes tempos em apenas um dia de trabalho, não necessitando, limpar a amostra ou mesmo realizar qualquer outro processo químico ou mesmo secar a amostra.

Foi apresentado aqui um método simples de um passo único de deposição física que pode ser aplicada para a produção de biocatalisadores magnéticos, evitando as complicações e desvantagens dos métodos baseados em funcionalização química ou revestimento de NP magnéticas. Esta nova técnica proporciona altos níveis de recuperação, reutilização e atividade catalítica para um sistema de lipase-Ni em ambas as reações de hidrólise e sintetização. Tal comportamento sugere que a deposição por *sputtering* inibe, para largas extensões, endurecimento da estrutura depois da imobilização, permitindo a mudança conformacional necessária para a transição da forma inativa para a ativa de uma enzima.

Esta nova abordagem pode ser melhorada e facilmente expandida para outros tipos de NPs magnéticas e enzimas. Isso pode promover uma estratégia simples e barata para a produção de biocatalisadores magnéticos eficientes e recicláveis com grande potencial de uso em escala industrial.

5 CATALISADORES DE PALÁDIO SOBRE SBA-15

5.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho era de verificar a produção de NPs de Pd, através do processo desenvolvido nesta tese, bem como averiguar as vantagens deste processo.

5.2 Introdução

A SBA-15 é uma sílica mesoporosa muito utilizada em processos químicos e biológicos apresentando excelentes resultados devido a sua forma ordenada, com poros de mesmo diâmetro e área superficial da ordem de 1000 m²/g. Sua função nos processos químicos e biológicos é de suporte, servindo de base para o componente depositado ou funcionalizado nela.

Seu uso vem sendo intensificado nos últimos anos apresentando um crescente interesse nas áreas de fármacos (Tang, Li et al. , 2012), biossensores (Hasanzadeh, Shadjou et al. , 2012), carregador de enzimas (Gaffney, Cooney et al. 2012), catalisadores (Li, Feng et al. , 2005) e fotocatalisadores (Sorolla, Dalida et al. , 2012). O gráfico apresentado na Figura 5.1 apresenta o crescente número de publicações que utilizam sílicas mesoporosas, comentado por Fangqiong Tang (Tang, Li et al. , 2012).

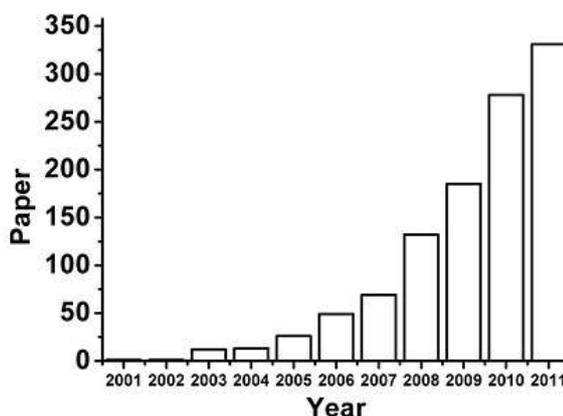


Figura 5.1: Gráfico que relaciona o número de artigos publicados nos últimos anos sobre silicas mesoporosas citado por Fangqiong Tag (2012).

A formação ordenada em nanoescala da SBA15 torna possível seu uso como molde para crescimento de nanoestruturas como, por exemplo, PbS (Gao, Lu et al. , 2001). No trabalho desenvolvido por Gao, a formação da SBA15 é realizada concomitantemente com a do PbS, possibilitando assim a formação destas nanoestruturas no interior dos tubos da SBA15.

A diversidade de possibilidades do uso da SBA15, sua inovação em artigos e processos, justifica a opção de seu uso no processo de produção de nanopartículas desta tese. Além disso, apresenta uma área superficial elevada sendo ideal para aplicações como suporte de nanocatalisadores.

5.3 Experimental

5.3.1 Funcionalização da SBA15.

A SBA-15 foi funcionalizada segundo o trabalho realizado por D. Zhao (Zhao, Feng et al. , 1998), que apresentou uma periodicidade nos poros da sílica de até 50 angstroms. A SBA15 foi preparada colocando em um bequer de 300ml 4g de P123 (cloridrato de fenciclidina), 30g de água deionizada e 120g de uma solução aquosa de 2 mol.L⁻¹ de HCl. Esta solução foi agitada e aquecida a 80°C durante 1h. Após foi adicionado 8,5g de TEOs (tetraetilortosilicato) ficando 16 horas sob agitação e mantendo a temperatura de 80°C. Este processo da adição de P123 é o que definirá os tubos no

interior da sílica, garantindo uma área superficial muito elevada. A figura 5.2, apresenta uma imagem de TEM da SBA-15 preparada neste trabalho.

Após este tratamento a solução foi passada para uma autoclave e deixada por 24 h em um forno a 353K. Ao retirar da autoclave foi necessário filtrá-la em um filtro de vidro sinterizado G3, lavá-la com água deionizada por 5 vezes, depois com álcool etílico por mais 5 vezes e por fim com éter etílico por mais 5 vezes. Esta ordem no processo, era necessária para garantir primeiro a retirada da água no processo e depois a retirada final do álcool com o éter para a secagem. Após a lavagem e filtração o material foi calcinado a 500°C por mais 24 h.

Saindo do forno as amostras foram pesadas e separadas em eppendorfs para os processos e análises posteriores, todas com a mesma massa. Foi preparada uma amostra de 100mg de SBA-15 para o microscópio de transmissão eletrônica. Esta amostra foi colocada em um eppendorf com 1mL de éter e preparada em ultrassom por 30 min. Sua imagem pode analisada na Figura 5.2, onde destaca o diâmetro de poro de 5 nm.

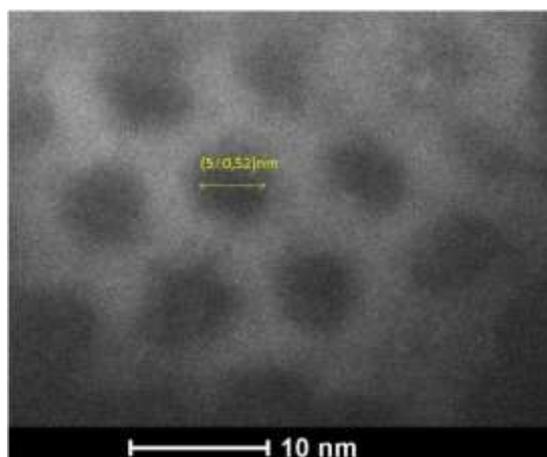


Figura 5.2: Imagem de TEM da SBA-15 utilizada. O diâmetro médio dos tubos formados é de $5,00 \pm 0,52$ nm.

5.3.2 Processo de formação das nanopartículas de Pd sobre a SBA15 por sputtering.

A deposição de Pd foi realizada pelo método de sputtering, homogeneizado pelo sistema de vibração, capítulo 3.2, oscilando em uma frequência de 23Hz. As amostras

foram separadas com massas de 100mg, ficaram a uma distância de 12cm do alvo de sputtering. A pressão de base utilizada para todas as amostras foi de 4×10^{-7} mbar e a pressão de trabalho foi de 4×10^{-3} mbar, utilizando Ar (99,999%) para a deposição. Uma fonte de tensão DC fabricada no próprio Instituto de Física da Universidade foi utilizada. Modificando as condições experimentais de potencia de sputtering e tempo de deposição as amostras de SBA15, com diferentes percentuais de Pd foram preparadas na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Primeira bateria de amostras testadas para SBA15.

Amostra	Potência (W)	Tempo (min)
P1	50	5
P2	10	20
P4	15	30
P5	15	15
P7	10	60

5.3.3 Reações de hidrogenação de cicloexeno:

O processo de hidrogenação foi realizado em um reator de vidro, figura 5.3, monitorado por um *Field Logger*, novus modelo 128k com uma aquisição de dados com intervalo de 5s e obedecendo o seguinte processo para todas as amostras: após o reator estar devidamente limpo e seco, o catalisador de Pd em SBA15 foi separado em 10 mg e misturados a 810 mg de ciclohexeno (Sigma Aldrich) no copo de vidro do reator, sendo posteriormente fechado e purgado com argônio. O sistema foi pressurizado a 4bar de H₂ e mantido a uma temperatura de 75°C com agitação. As reações foram monitoradas através da retirada de alíquotas em um cromatógrafo gasoso da *Agilent 6820 GC*. A coluna utilizada para as medidas foi DB-17, temperatura de injeção: 250 °C, temperatura do detector: 250 °C e Temperatura do forno: 40 °C.

5.3.4 Caracterização da quantidade de Pd.

As determinações do percentual de Pd sobre as amostras foram efetuadas empregando espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com introdução da solução da amostra utilizando nebulização pneumática. Foram pesados aproximadamente 50 mg de cada amostra em bombas de PTFE (politetrafluoroetileno, TEFLON®). A seguir adicionou-se 2 mL de água-régia e a mistura foi deixada em contato

por 16 h (overnight). Decorrido esse período, as bombas de PTFE foram fechadas e aquecidas a 180°C por 6h. As soluções resultantes foram postas em frascos de polipropileno e aferidos a 50 ml com água ultrapura e diluição adequada (~10x) também com água ultrapura para posterior determinação em ICP-OES



Figura 5.3: Figura do reator utilizado nas reações de hidrogenação.

5.3.5 Caracterização das imagens de STEM

As imagens foram realizadas em dois microscópios, as primeiras amostras foram preparadas para análise em um microscópio de transmissão no centro de microscopia da UFRGS, utilizando o microscópio Eletrônico de Transmissão JEOLJEM 1200ExII. As amostras foram separadas em alíquotas de 100 mg e colocadas em um eppendorf com 1mL de éter e preparadas em ultrassom por 30 min. O segundo lote de amostras foi preparado no laboratório do INMETRO no Rio de Janeiro, Microscópio FEI Titan 80/300 operado a 300 kV. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) foram obtidas utilizando detector anular de alto ângulo (HAADF), através de contraste-Z. As amostras foram preparadas retirando 10µg da amostra em 1,0ml de acetona colocados em um eppendorf e homogeneizado em ultrassom por 15 minutos. Foram retiradas as amostras com uma pipeta de pasteur, eliminando a primeira e a

segunda gota e depositando a terceira gota sobre o grid (marca Pelco, mesh 200 de cobre com cobertura de carbono). O equipamento se difere dos microscópios de transmissão desta universidade, devido à possibilidade de trabalhar no modo STEM. Este modo de visualização permite analisar toda a superfície, e até realizar um EDS sobre a amostra. A qualidade das imagens, comparando com as primeiras imagens realizadas anteriormente, são muito mais nítidas sobre toda a superfície da amostra permitindo visualizar as NPs em escalas inferiores a 1 nm. Este tipo de imagem é muito utilizada para estudo de catalisadores conforme citado por Midgley e Patrick (Patrick, Ham et al. , 2013) (Midgley, Wayland et al. , 2001).

5.3.6 **Caracterização de TON e TOF.**

A análise da quantidade de metal sobre as amostras é importante para que se possa calcular posteriormente a relação do número de mols de metal que ativam a reação e o número de mols que se catalisam nesta reação, chamado de TON (Turnover Number), o qual está relacionado com o número máximo de ciclos por unidade catalítica ativa. Para obter este valor é necessário calcular a razão entre o número de moles de moléculas transformadas pelo número de moles de locais ativos.

A velocidade com que ocorrem estas reações, correlacionando-se com o número de mols que catalisam esta reação é chamado de TOF (Turnover frequency). É normalmente calculado pela inclinação máxima de um estudo cinético da catálise. TOF corresponde formalmente à razão entre quantidade de produtos (moles) pela quantidade de locais ativos do catalisador vezes o tempo decorrente nestas reações.

5.3.7 **Caracterização de BET**

As medidas de área superficial específica das amostras de SBA15 foram realizadas com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando isotérmicas de adsorção-desorção de N₂ com um equipamento II Tristar Micromeritics 3020. Foram retiradas 80 mg de cada uma das amostras e preparadas em pré-vácuo e aquecidas a 70°C por 24 horas. Após as amostras foram inseridas no equipamento onde foram medidas por mais 8 horas.

5.4 Resultados e Discussão

A área superficial, BET, e o percentual de Pd em relação à massa total das amostras preparadas de acordo com as condições da tabela 5.1 foram analisadas. A tabela 5.2 apresenta os valores obtidos por estas diferentes técnicas de caracterização. Com o aumento do tempo da deposição de Pd percebe-se a diminuição da área superficial das amostras medidas. Isto se deve ao maior número de partículas de Pd que se alojam aos poros da SBA-15, diminuindo assim o número de poros expostos e consequentemente diminuindo assim a área superficial.

Também foram realizadas análises das micrografias obtidas por TEM destas amostras, Figura 5.4. Similarmente ao observado com as amostras de NPs de Au sobre Al_2O_3 mostradas no capítulo 3, nas imagens de TEM não foi possível definir as NPs sobre o SiO_2 devido ao baixo contraste de massa/espessura. A figura 5.4 apresenta algumas imagens das amostras P1 e P2, onde, a SBA-15 é muito espessa, não permitindo que o feixe de elétrons atravesse a amostra impossibilitando uma micrografia nítida das partículas de Pd. Apenas nas bordas ou em amostras onde as partículas de SBA-15 são finas o suficiente pode-se contrastar as NPs de Pd e o suporte. Nestas imagens fica nítida a formação de canais no SiO_2 formados devido à adição de P123 (Zhao, Sun et al. , 2000), responsável pela elevada área superficial da SBA-15 que para as amostras em questão possuem $770 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabela 5.2: Percentual de metal depositado sobre as amostras

Amostra	BET(m^2/g)	Percentual de Pd(%)
P2	760	0,18
P5	725	0,43
P4	695	0,82
P1	600	0,83
P7	560	1,8

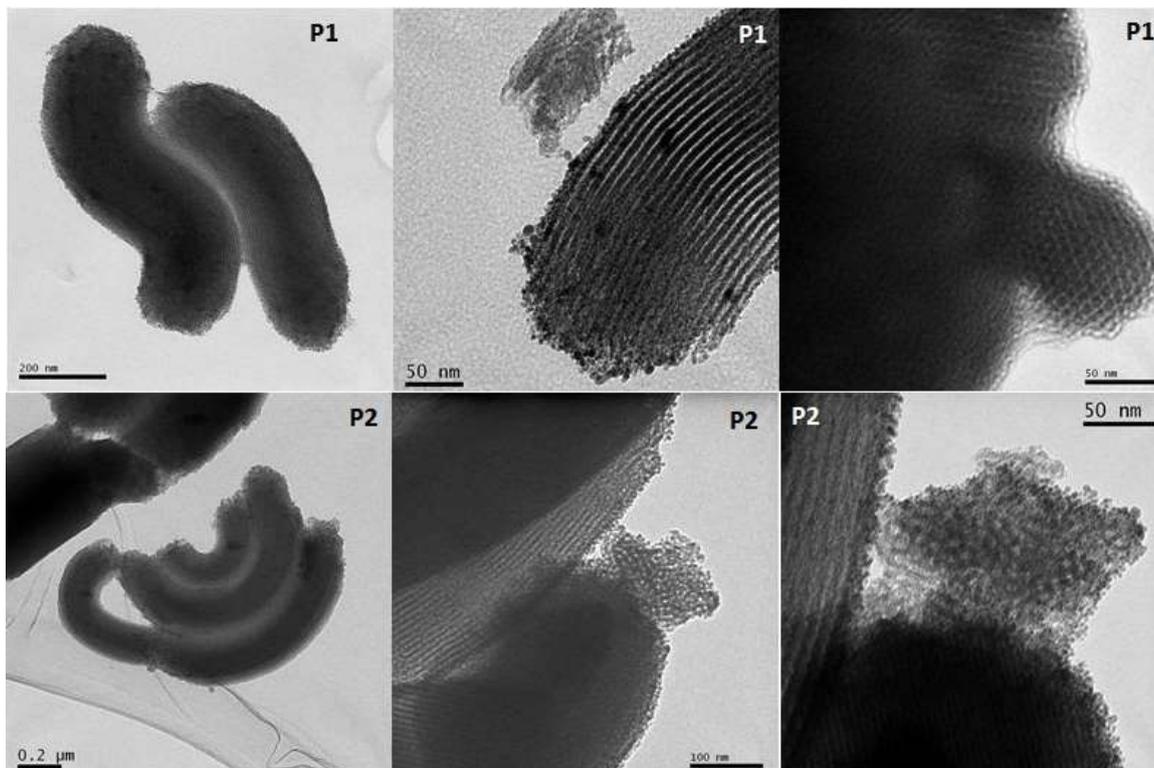


Figura 5.4: Imagens de TEM das amostras P1 e P2.

O gráfico da Figura 5.5 apresenta as primeiras reações de hidrogenação do ciclohexano das amostras P1, P2, P4, P5 e P7, como catalisadores podem ser analisados no gráfico da Figura 5.5. O gráfico apresenta as medidas do percentual da reação em relação ao tempo das reações. As medidas do percentual da reação foram realizadas coletando os dados de pressão do reator, a medida que o H_2 era consumido pela transformação do cicloexeno para cicloexano a pressão interna caía até se tornar constante. Ao final uma amostra da solução era medida em um aparelho de cromatografia líquida, confirmando 100% desta reação.

As velocidades das reações de hidrogenação do cicloexeno para cicloexano das amostras P1, P2, P4, P5 e P7, apresentaram um comportamento condizente com o tempo de deposição e a potência utilizada, isto é à medida que aumentava o percentual de paládio aumenta a declividade da reta, na reação. Percebe-se claramente na amostra P2. Mas quando o percentual de Pd diminui a área superficial da amostra, como na P7 também ocorre um diminuição na declividade da reta. As amostras P1 e P5 foram as que apresentaram a maior declividade nas reações.

Decidiu-se realizar uma segunda bateria de amostras, mantendo a potência de 50W constante e variar o tempo de deposição. Um dos pontos decisivos para optar por

esta potência, amostra P1, foi devido ao menor tempo de deposição em relação às outras amostras, mostrando uma velocidade de reação bem elevada. Esta decisão foi tomada comparando a produção industrial, onde os resultados exigem o menor tempo gasto com o menor gasto possível. Olhando as amostras P5 (15W-15min com 0,83% Pd) e P1 (50W-5min com 0,43% Pd), percebe-se uma pequena variação no tempo de reação de hidrogenização entre as duas amostras, mas o percentual de metal em P1 foi praticamente a metade do contido em P5, para um tempo de deposição da amostra três vezes menor.

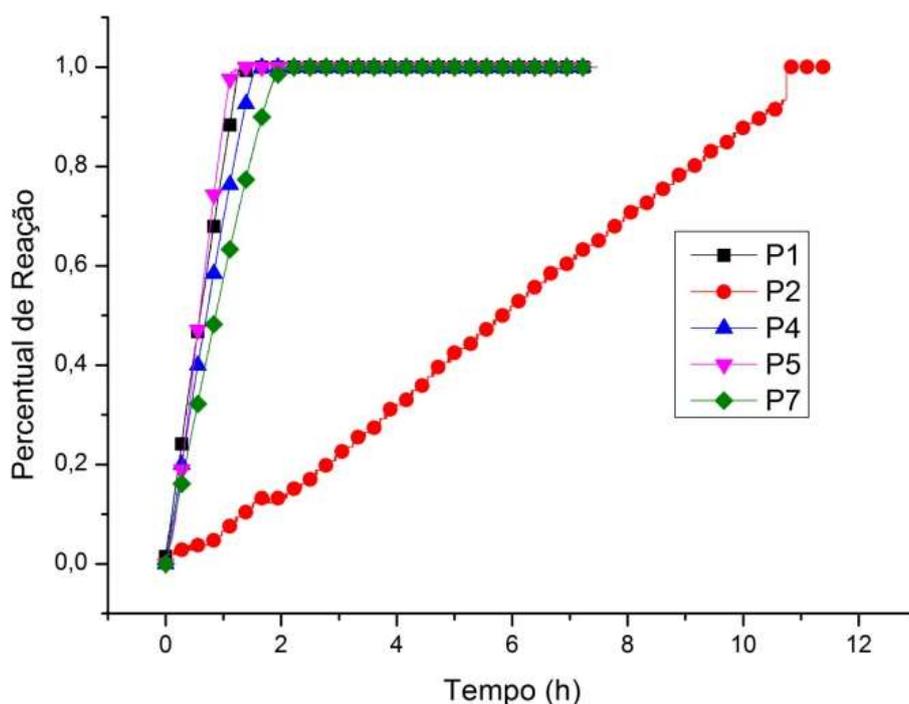


Figura 5.5: Reação de hidrogenação de Cicloexeno para cicloexano.

A tabela 5.3 apresenta os valores de área superficial das amostras de NPs de Pd preparadas pela evaporação de Pd sobre SBA-15 com uma potência de sputtering de 50W por diferentes tempos. As amostras foram nomeadas conforme o tempo de evaporação, mantendo sempre os 50W de potência; as amostras ficaram dispostas da seguinte maneira: a PdR0,5 (50W-0,5min), PdR2,5 (50W-2,5min), PdR5 (50W-5min), PdR7,5 (50W-7,5min) e PdR12 (50W-12min). A análise das imagens de STEM no modo HAADF com contraste em Z possibilitou avaliar a dispersão das NPs sobre a SBA-15, além de apresentar com maior clareza a própria estrutura da SBA-15, Figura 5.6. Com estas imagens foi possível avaliar as mudanças da morfologia das NPs obtidas por diferentes tempos de deposição e também fazer um histograma da distribuição de tamanhos, Figura 5.7 e tabela 5.3, das nanoestruturas de Pd obtidas.

Na análise da dimensão das NPs encontram-se valores de largura e comprimento para as amostras de 7,5 min e 12 min, exclusivamente nestas amostras destacou-se o alongamento das NPs, mas seu diâmetro se manteve semelhante ao das amostras com menor tempo de deposição de Pd. Como a variação entre os comprimentos encontrados foi muito grande, conforme pode ser visto na Figura 5.6, não foi apresentando o desvio padrão destas medidas, mas sim a variação entre o menor e o maior valor com o maior número de contagens.

O que chama a atenção em todas as amostras avaliadas é que, mesmo com discrepâncias entre a largura e o comprimento, a medida da largura das NPs de Pd ficam próximas da dimensão do diâmetro dos canais da SBA-15, Figura 5.2. Com a medida de BET pode-se analisar o tamanho dos poros das amostras, apresentando um valor de 5,8 nm. O aumento do tempo de deposição fez com que o Pd crescesse sobre o canal tubular superficial da SBA15, mas não lateralmente.

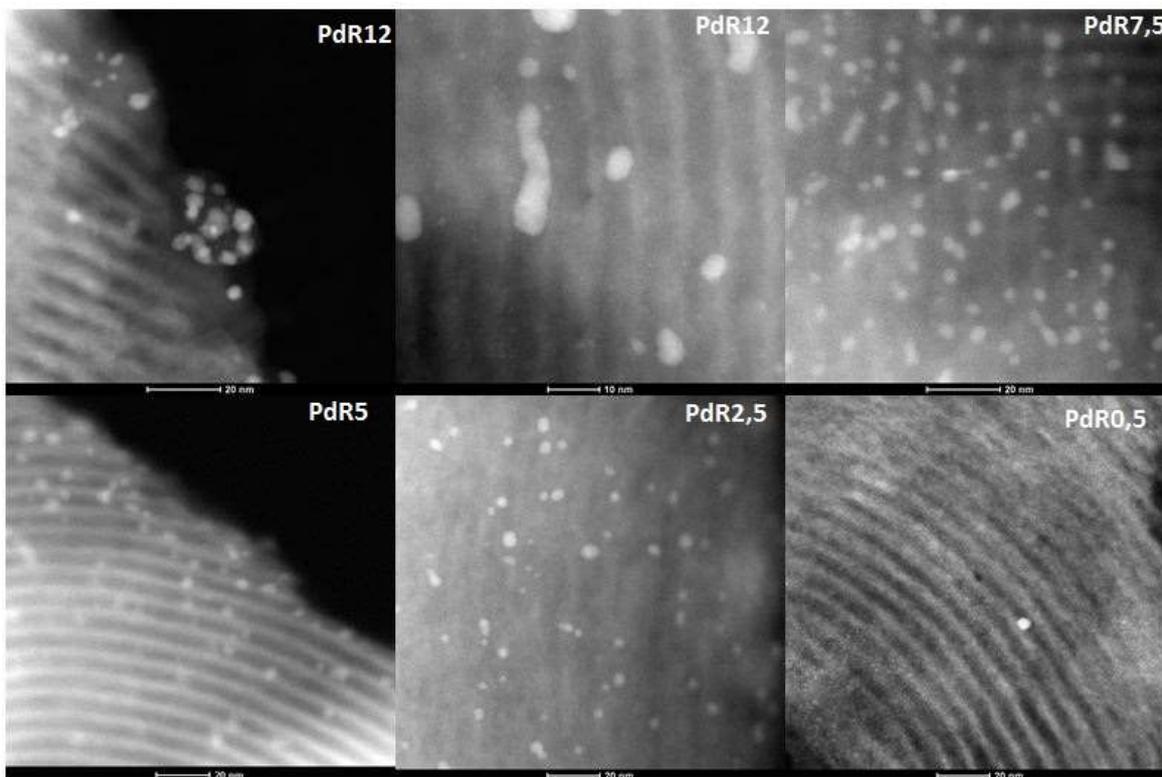


Figura 5.6: Amostras de SBA-15 com NPs de Pd, a nomenclatura de cada imagem mostra o tempo que cada uma foi depositada, 12; 7,5; 5; 2,5 e 0,5 minutos.

Tabela 5.3: Dados de BET das amostras de SBA15.

Amostra	Valor médio (nm)	BET	m/m(%)
SBA15	ND	770,47 ± 5,20 m ² /g	ND
PdR 0,5	6,0±0,7	745,14 ± 5,16 m ² /g	0,15
PdR2,5	4,0±0,6	601,65 ± 3,73 m ² /g	1,20
PdR5	5,0±0,6	585,83 ± 3,63 m ² /g	3,50
PdR7,5(largura)	4,0±0,5	581,170 ± 3,72 m ² /g	4,10
PdR7,5 (comprimento)	9,0±2	581,170 ± 3,72 m ² /g	ND
PdR12(largura)	5,0±0,6	327,48 ± 3,19 m ² /g	5,70
PdR 12 (comprimento)	21±18	327,48 ± 3,19 m ² /g	ND

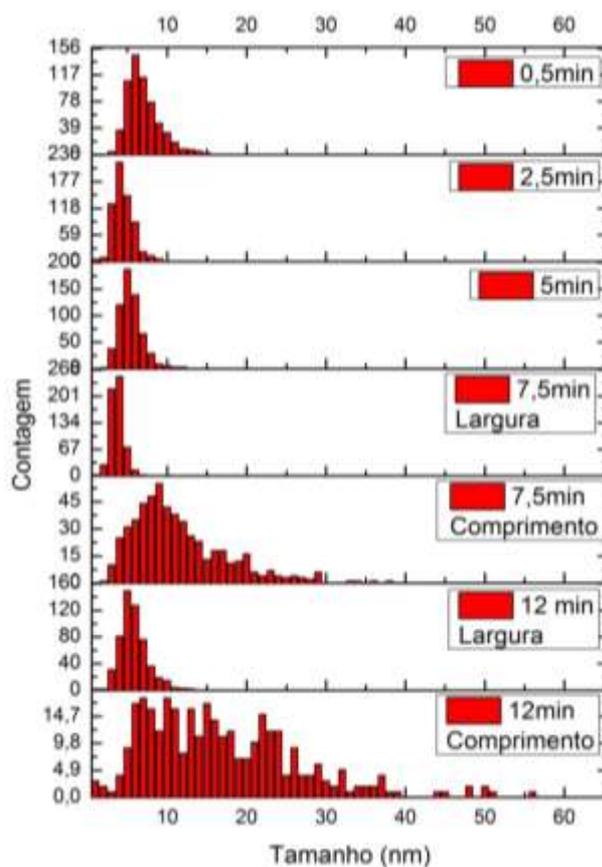


Figura 5.7 Gráficos da contagem de partículas das amostras de 0,5; 2,5; 5; 7,5 e 12 min, ressaltando que para as amostras de 7,5 e 12 min foram medidos separadamente o comprimento e largura das amostras.

As reações de hidrogenação utilizando as amostras que foram preparadas com a potência de 50W por diferentes tempos podem ser observadas na Figura 5.9. Percebe-se que o tempo de conversão total das reações é muito próximo, cerca de 20 min. Entretanto, o catalisador preparado com 0,5 min de sputtering de Pd necessitou um tempo muito mais elevado de reação do que as outras amostras, cerca de 150 min.

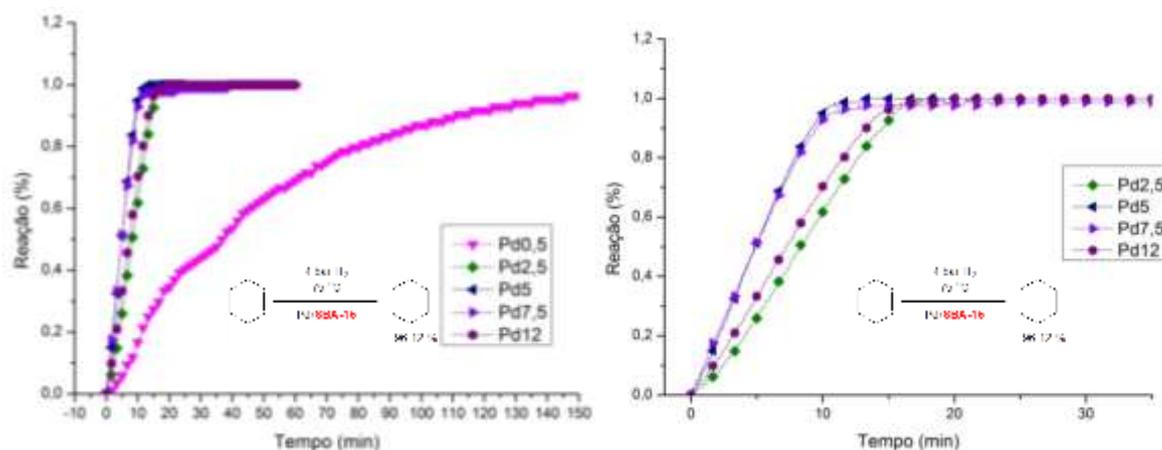


Figura 5.8: Gráfico das reações de hidrogenação de ciclohexeno por catalisadores de Pd suportados em SBA-15 preparados por sputtering de Pd a 50W por diferentes tempos. A esquerda encontra-se o gráfico com todas as amostras e a direita, para facilitar a visualização, foi retirada a amostra 0,5 min, onde se pode ver com mais detalhe cada amostra estudada.

Nos resultados apresentados na Tabela 5.4 destaca-se o valor elevado de TON da amostra PdR0,5, que apresentou o valor de 67248, mas sua conversão perdeu atividade antes de apresentar 100% da reação. Este elevado valor se deve à pouca quantidade de metal que esta amostra apresentou, 0,15% de Pd. A segunda amostra, PdR2,5 apresentou TOF e TON mais elevado do que o restante das amostras, demonstrando ser um excelente catalisador.

Uma das primeiras comparações realizadas com os catalisadores de Pd sobre SBA15 foi com os métodos convencionais e utilizaram-se dois catalisadores, um comercial da empresa Degussa (carbono com 5% de Pd), que será chamada de Carbono 5%, e outra amostra confeccionada no laboratório de Catálise Molecular pelo método de impregnação com 1,5% de Pd chamado de “luza”, sobre substrato de Al_2O_3 . Esta

comparação pode ser analisada na Figura 5.10 onde percebemos as declividades de cada curva analisada das reações pelo processo de deposição por sputtering e pelos métodos convencionais. Foram realizadas mais três reações com cada amostra e foi feita a média destas reações para uma análise mais fidedigna para o tratamento dos dados destas amostras.

Uma discussão interessante, neste trabalho, levando em consideração os resultados obtidos e sobre as reações com TON e TOF, principalmente, é a grande atividade que estes catalisadores apresentaram que podemos destacar devida a deposição do Pd ocorrer na superfície do substrato, SBA15. Isto permitiu que área ativa do catalisador seja maior, do que as NPs obtidas por processos químicos. Esta medida, ainda não pode ser realizada, mas está inserida nos trabalhos futuros desta tese.

Tabela 5.4: Dados do percentual de Pd nas amostras de SBA15.

Amostra	m/m(%)	TON	TOF(min ⁻¹)
PdR 0,5	0,15	67248	1551
PdR2,5	1,20	8406	856
PdR5	3,50	2882	350
PdR7,5	4,10	2460	270
PdR12	5,70	1770	402
Carbono 5%	5	4133	35,5
Luza	1,5	2426	9,5

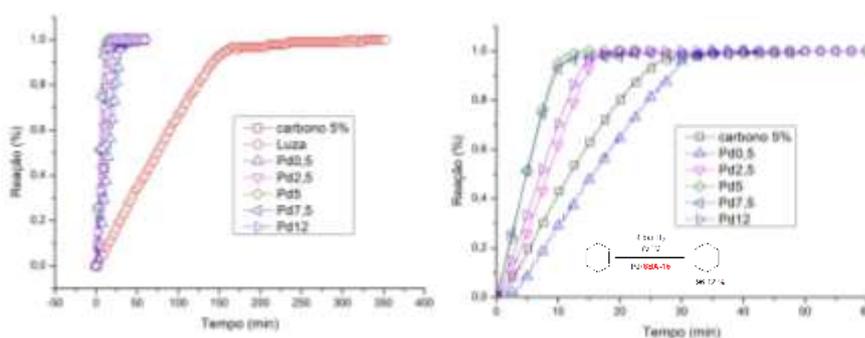


Figura 5.10: Gráfico das reações de hidrogenação de ciclohexeno por catalisadores de Pd. O gráfico a esquerda apresenta a comparação do catalisador Luza, produzido pelo processo de impregnação. O gráfico a direita apresenta a comparação dos

catalisadores produzidos pelo método de sputtering comparado com o catalisador industrial Degussa.

5.5 Conclusões

A deposição de Pd sobre SBA15 através do método de sputtering apresentou um estudo aprimorado desta técnica detalhando a escolha de uma amostra com parâmetros ideais que pudesse se assemelhar aos processos convencionais de deposição de Pd. Dentre as escolhas das amostras avaliadas o tempo de reação entre elas foi muito próximo, mesmo com percentuais de metais variando entre 0,5 a 5,7% em massa. O processo apresentado demonstrou ser rápido e eficiente, além de produzir muito menos resíduos, comparado com os processos químicos de deposição de NPs. Para síntese de NPs em laboratório, este processo apresentou uma agilidade na diversidade de amostras, possibilitando comparar amostras com o menor tempo possível.

A industrialização deste processo não apresenta dificuldades, sendo que o processo de sputtering é muito utilizado em larga escala, podendo ter alvos de 6 m². O sistema de homogeneização é de fácil acoplamento em qualquer câmara já em uso na indústria além de uma automatização do processo, tendo-o como processo contínuo, viabilizando assim a alta produção destes catalisadores na indústria atual.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou o desenvolvimento do equipamento e a produção de NPs em processos diferentes destacando a versatilidade e rapidez. O equipamento e processo proposto apresentaram maior versatilidade e eficiência nos produtos apresentados.

O equipamento desenvolvido nesta tese envolveu o estudo na produção de NPs metálicas sobre substratos em pó analisando sistema de homogeneização, variando frequências ideais de trabalho de acordo com o tipo de pó a ser utilizado no processo. Além disso, foram investigados: o tempo de deposição, a potência utilizada no canhão de sputtering, e o tamanho das NPs. Este estudo possibilitou a parceria com trabalhos de outros laboratórios, como o LAMOCA (Laboratório de Catálise Molecular) e o Laboratório de Enzimas e Biomassas da Universidade de Caxias do Sul.

Um dos pontos que se destacam na versatilidade do processo é que pode ser acoplado em câmaras de evaporação, possibilitando que qualquer laboratório possa reproduzir e comparar os processos e produtos desenvolvidos neste laboratório, não limitando a um único equipamento como citado anteriormente no capítulo 2.

O equipamento proposto mostrou-se eficaz produzindo distribuições homogêneas das NPs, além de um controle na densidade de distribuição das NPs sobre as amostras. A evolução e o aperfeiçoamento do equipamento tornaram-no mais versátil e possibilitará novos testes com alvos de sputtering diferentes e processos de deposição também diferentes como resistivo e eletron-beam.

Os resultados obtidos nas amostras de catalisadores de Pd sobre SBA15 foram comparados com NPs formadas por impregnação e com um catalisador comercial. As amostras apresentaram conversões comparáveis com catalisador comercial e mais

eficientes que a amostra preparada por impregnação. Estas condições dão vazão ao estudo em outros processos catalíticos como sensores de gases, células combustíveis, membranas catalíticas, etc.

O trabalho até aqui desenvolvido apresentou um depósito de patente, que envolve os processos que o equipamento pode atender. Sua cópia está no anexo A desta tese. Além deste depósito de patente, já foram depositadas mais uma patente, anexo B e um artigo, Anexo C, com partículas magnéticas e uma segunda patente na produção de NPs magnéticas em biocatalisadores. Na evolução dos trabalhos desenvolvidos nesta tese, foi apresentada mais uma patente na produção de nanotubos de Ta₂O₅, anexo D e dois artigos do processo de fotocatalise e de catálise de CO deste mesmo catalisador, anexo E e F Na área de catálise já foi publicado mais um artigo com catalisadores de Pd, sobre alumina que se encontra no anexo G. Atualmente estão sendo desenvolvidos mais artigos que envolvem o equipamento proposto na tese, além de auxiliar em teses de doutorado em andamento nos laboratórios L3Fnano e Lamoca.

7 TRABALHOS FUTUROS

Dentre os trabalhos futuros se pode destacar dois caminhos: a) um relacionado a um equipamento novo que atenda melhor vários processos; b) a comprovação da efetividade em processos propostos até agora.

7.1 Projeto do novo equipamento

O estudo de um equipamento mais completo que possibilitasse atender uma gama maior de NPs evoluiu para um sistema que permitiria tratar os substratos em atmosfera controlada. Este trabalho exigiu um estudo mais aprimorado de sistemas de automação, pneumáticos, eletrônico e de fluidos.

O projeto do novo equipamento compreenderia uma câmara de luvas, que possibilitaria até o tratamento dos substratos in situ, antes e depois da deposição das NPs. Começou-se uma investigação sobre os equipamentos já existentes no mercado que poderiam atender ao processo e se chegou a conclusão que deveria ser confeccionada toda a câmara e passadores no próprio IF. O primeiro esboço do equipamento foi projetado, conforme a Figura 7.1 apresenta, com a câmara de deposição, passadores, fontes de sputtering, câmara de luvas, bombas de vácuo e circuladores de gases.

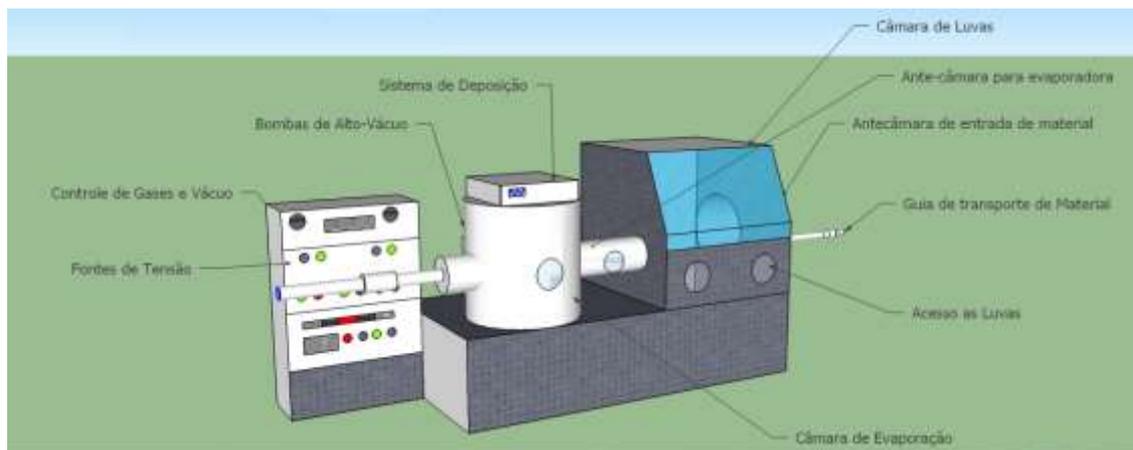


Figura 7.1: Câmara de deposição projetada.

Analisando os possíveis problemas de confecção começou-se a produção do sistema completo. Um dos primeiros problemas era o passador da amostra, como transportá-la com as dimensões que eram disponíveis dentro do laboratório. Optou-se em trabalhar com passadores e guias pneumáticos na câmara de deposição e na antecâmara. O sistema de vácuo foi alterado, em relação aos primeiros protótipos, optou-se, para o alto-vácuo, uma bomba difusora. Esta mudança levou em consideração a praticidade de manutenção da câmara e de sua vida útil ser maior do que a bomba turbo molecular anteriormente utilizada.

Este equipamento foi projetado para o uso de um ou de dois canhões de sputtering ao mesmo tempo, possibilitando trabalhos futuros com materiais bimetálicos. O uso de um único canhão ou de dois ao mesmo tempo se dará com a troca da tampa da câmara, processo rápido e de fácil manuseio. Atualmente é utilizada apenas a deposição de um canhão de sputtering, aguardando financiamento para tampa de dois canhões. A Figura 7.2 apresenta o esboço do projeto do duplo sputtering, com o sistema de vibração exposto ao centro da câmara.

Os dois canhões de sputtering serão também confeccionados, permitindo o ajuste de ângulo de deposição. Os canhões de sputtering, aqui apresentados na Figura 7.2 estão sendo estudados para depósito de patente. Estes canhões são inovadores na praticidade da troca do alvo e na proteção do mesmo para alvos que oxidem facilmente.

Para a troca de substratos o sistema de vibração deve variar sua posição no interior da câmara, para isso também foi acoplado um pistão pneumático que permitirá três posições de parada para o sistema de vibração. A posição inferior será utilizada

quando haverá a entrada de amostra no interior da câmara, a posição central para a deposição da amostra sobre o sistema de acoplamento magnético e a posição superior, onde ocorrerá a deposição das NPs. O sistema de vibração foi modificado para o pistão pneumático, deixando a bobina fora da parte interna da câmara de vácuo, garantindo assim se houver problemas com aquecimento da bobina, que esta seja facilmente trocada sem alterar as regulagens de vibração. Este modelo pode ser visto na Figura 7.3.

Para que não houvesse problemas para a entrada e retirada das amostras, caso o operador ligue dois botões juntos, foi instalado um relé programável (modelo NSR da NOVUS) que após o primeiro processo de entrada da amostra dar início, este sistema se encarrega de posicionar a amostra para a deposição de NPs, evitando assim falha humana no processo garantindo maior longevidade ao equipamento.



Figura 7.2: Câmara projetada com dupla deposição de sputtering

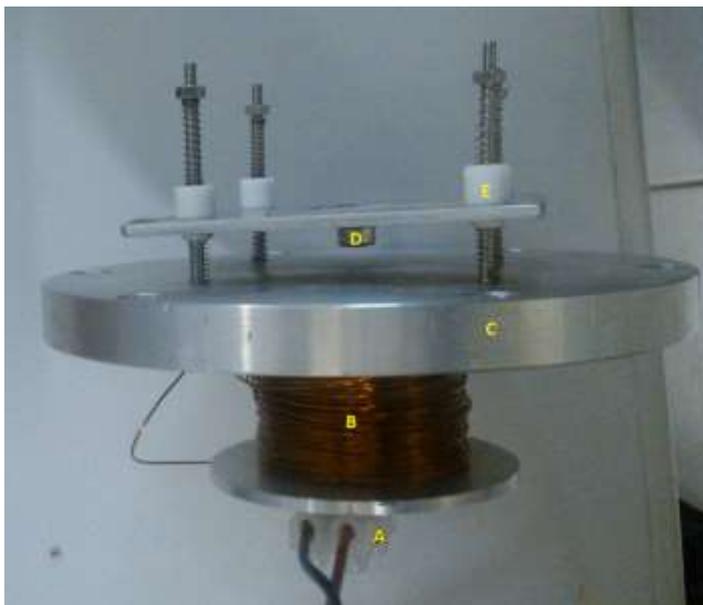


Figura 7.3: Novo sistema de vibração A) conexão da alimentação da bobina; B) bobina; C) Flange de vedação; D) imã de acoplamento magnético; E) base para o acoplamento magnético com buchas de teflon.

A Figura 7.4 apresenta a foto do equipamento como se apresenta hoje, permitindo o uso da câmara de luvas, e dos processos de deposição para um único alvo de sputtering.

Além do projeto da dupla deposição de sputtering, também o equipamento está preparado para sputtering reativo, por exemplo, para nitretar superfícies com NPs depositadas. Para os trabalhos futuros, deste equipamento, já foi projetado para atender os processos de evaporação pelo método resistivo e por electron-beam. Os trabalhos seguintes nesta tese apresentaram o sucesso das NPs desenvolvidas aqui, sem geração de resíduos, comparando com os processos químicos e sua rapidez e versatilidade não necessitando de dias de preparação de amostras.

7.2 Projeto de processos futuros

Os trabalhos que envolvem a continuidade desta tese envolvem cinco diferentes focos: o primeiro é uma comparação do capítulo 5, no uso de outro processo de catalisador, com substrato diferente podendo analisar as NPs mantendo as mesmas condições da deposição de paládio. Optou-se em trabalhar com substrato de carvão ativo comparando as áreas superficiais, percentual de metal, ton e tof.

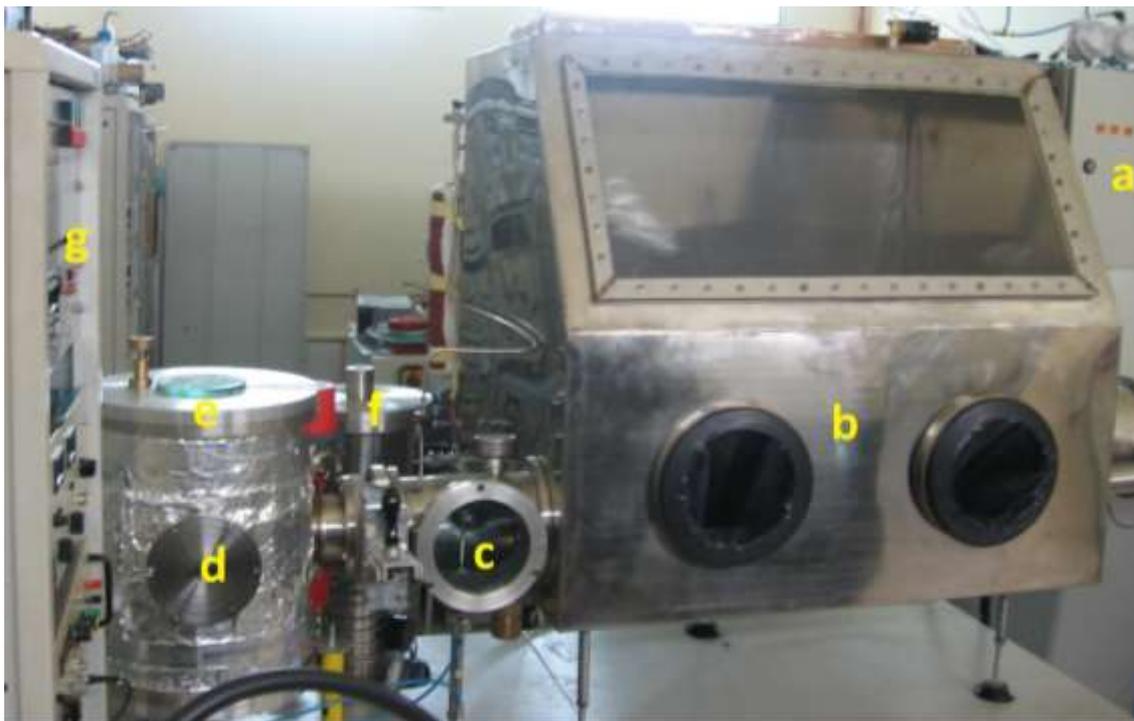


Figura 7.4: Sistema completo desenvolvido no L3Fnano: a- sistema de controle da câmara de luvas; b- Câmara de luvas; c- antecâmara para pré-vácuo; d-câmara de vácuo; e- posição do canhão de sputtering; f- bomba de vácuo difusora; g-central de comandos elétricos.

O segundo processo é um comparativo com o capítulo 4 onde foi testada a reação de um biocatalisador magnético, do tipo lipase. O L3Fnano começou uma parceria com o laboratório de enzimas e biomassas da Universidade de Caxias do Sul que trabalha com pesquisas sobre enzimas ligninolíticas e celulolíticas, diferentes na constituição, se comparada com a lipase utilizada no capítulo 4. Uma de suas principais diferenças é de ser muito mais higroscópica do que a lipase por ter uma quantidade elevada de açúcares sobre sua superfície. Este complexo enzimático pode ser utilizado nas indústrias de alimentos, polpa de papel, tecidos e principalmente na obtenção de bioetanol a partir de material lignocelulósico, mostrando a necessidade da reutilização destas enzimas, tendo como base o trabalho realizado com as lipases.

O terceiro processo é um comparativo de um catalisador também de Pd sobre substrato de alumina, Al_2O_3 , modificado com líquido iônico, comparando uma nova

condição de deposição das NPs de Pd e analisando não só uma reação de hidrogenação, mas subprodutos produzidos com os processos químicos de produção de NPs.

O quarto processo é a deposição de NPs de Ni sobre nanotubos (Nt) de Tântalo (Ta_2O_5). Este processo foi desenvolvido na tese de doutorado de Renato Vitalino Gonçalves, que apresenta o uso destes Nt como fotocatalisador para a produção de hidrogênio pela reação de *water splitting*. A deposição de NPs de Ni tem como objetivo aumentar a eficiência deste fotocatalisador. Este processo será avaliado com diferentes tempos de deposição e investigando também o tamanho médio das NPs geradas.

O quinto processo está relacionado com uma das primeiras deposições realizadas nesta tese, a formação de NPs de Au sobre alumina. O L3Fnano foi procurado pela empresa Walmlab que trabalha certificação e calibração de sensores, e sendo uma das únicas do sul do país a trabalhar na calibração e certificação de sensores de gás. Um dos sensores utilizados para medir o percentual de mercúrio na atmosfera é feito de um filme de ouro. O ouro amalgama com o mercúrio mudando a resistividade do sensor sabendo-se assim o percentual de Hg presente na atmosfera. Este tipo de sensores são monopolizados por uma empresa americana, sendo necessário a importação do aparelho e sensores periodicamente pela indústria local. Tentou-se correlacionar a deposição de NPs de Au do equipamento aqui proposto com a ideia de um novo sensor. Foi separada uma pequena quantidade das amostras depositadas anteriormente e prensadas em um padrão utilizado no laboratório de altas pressões e calcinado. Este pequeno protótipo está sendo avaliado junto à empresa Walmlab verificando a viabilidade do uso deste sensor.

Todos os processos descritos aqui estão sendo preparados como artigos e patentes quando necessário ou viável.

REFERÊNCIAS

- Abe, T., S. Akamaru, K. Watanabe and Y. Honda (2005). **"Surface modification of polymer microparticles using a hexagonal-barrel sputtering system."** Journal of alloys and compounds 402(1): 227-232.
- Abe, T., H. Hamatani, S. Higashide, M. Hara and S. Akamaru (2007). **"Surface coating of small SiO₂ particles with a WO₃ thin film by barrel-sputtering method."** Journal of alloys and compounds 441(1): 157-161.
- Abe, T., S. Higashide, M. Inoue and S. Akamaru (2007). **"Surface Modification of Fine Particles with a SnO₂ Film by Using a Polyhedral-Barrel Sputtering System."** Plasma Chemistry and Plasma Processing 27(6): 799-811.
- Abe, T., M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi (2009). **"CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering method."** Energy & Environmental Science 2(3): 315-321.
- Abràmoff, M. D., P. J. Magalhães and S. J. Ram (2004). **"Image processing with ImageJ."** Biophotonics international 11(7): 36-42.
- Akamaru, S., H. Yamamoto and T. Abe (2008). **"Surface coating of microparticles with tungsten carbide by using the barrel sputtering system."** Vacuum 83(3): 633-636.
- Anikeeva, P. O., J. E. Halpert, M. G. Bawendi and V. Bulovic (2007). **"Electroluminescence from a mixed red-green-blue colloidal quantum dot monolayer."** Nano Letters 7(8): 2196-2200.
- Bandyopadhyay, A. K. (2008). **Nano materials**, New Age International.
- Bang, J., U. Jeong, D. Y. Ryu, T. P. Russell and C. J. Hawker (2009). **"Block copolymer nanolithography: translation of molecular level control to nanoscale patterns."** Advanced Materials 21(47): 4769-4792.
- Belser, R. B. (1960). **"Alloying behavior of thin bimetal films, simultaneously or successively deposited."** Journal of Applied Physics 31(3): 562-570.
- Bussamara, R., D. Eberhardt, A. F. Feil, P. Migowski, H. Wender, D. P. de Moraes, G. Machado, R. M. Papaleo, S. R. Teixeira and J. Dupont (2013). **"Sputtering deposition of magnetic Ni nanoparticles directly onto an enzyme surface: a novel method to obtain a magnetic biocatalyst."** Chemical Communications.
- Cheng, C.-M., K.-H. Chen, Y.-T. Hsieh and F.-C. Jong (2012). **The Preparation of Flexible Substrate using BaTiO₃/Polymer Composites for Application in High Frequency Devices.** High-Performance Ceramics Vii, Pts 1 and 2. W. Pan and J. H. Gong. 512-515: 1142-1145.
- Ciola, R. (1981). **Fundamentos de catálise.**

Da Silva, E. F. (2012). **"Propriedades Magnéticas Estáticas e Dinâmicas de Tricamadas Fe/Cr/Fe."** Programa de pós-graduação em física do departamento de física teórica da universidade do Rio Grande do Norte.

Dameron, A. A., T. S. Olson, S. T. Christensen, J. E. Leisch, K. E. Hurst, S. Pylypenko, J. B. Bult, D. S. Ginley, R. P. O'Hayre and H. N. Dinh (2011). **"Pt–Ru Alloyed Fuel Cell Catalysts Sputtered from a Single Alloyed Target."** ACS Catalysis 1(10): 1307-1315.

Daniel, M.-C. and D. Astruc (2004). **"Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology."** Chemical Reviews 104(1): 293-346.

Dhanalakshmi, K., S. Ghosal and S. Bhattacharya (2011). **"Agglomeration of food powder and applications."** Critical reviews in food science and nutrition 51(5): 432-441.

Du, Y. W., M. X. Xu, W. Jian, Y. B. Shi, H. X. Lu and R. H. Xue (1991). **"Magnetic properties of ultrafine nickel particles"** Journal of Applied Physics 70(10): 5903-5905.

Dupont, J. and J. D. Scholten (2010). **"On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids."** Chemical Society Reviews 39(5): 1780-1804.

Durrani, S. K., M. A. Hussain, K. Saeed, S. Z. Hussain, M. Arif and A. Saeed (2013) **"Synthesis and Sintering Studies of Magnesium Aluminum Silicate Glass Ceramic."** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 11;

Espíndola, Taís Machado , M. A. L., W. P. L. (2006). **Obtenção de H₂ por descarbonetação de metano sobre catalisador de CuNiAl.** V -OKTOBER FORUM - PPGEQ.

Ferreira, A. J., J. Cemlyn-Jones and C. Robalo Cordeiro (2013). **"Nanoparticles, nanotechnology and pulmonary nanotoxicology."** Revista Portuguesa de Pneumologia (English Edition) 19(1): 28-37.

Ferreira, H. S. and M. C. Rangel (2009). **"Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise."** Química Nova, São Paulo 32(7): 1860-1870.

Gaffney, D., J. Cooney and E. Magner (2012). **"Modification of Mesoporous Silicates for Immobilization of Enzymes."** Topics in Catalysis 55(16-18): 1101-1106.

Gao, F., Q. Lu, X. Liu, Y. Yan and D. Zhao (2001). **"Controlled Synthesis of Semiconductor PbS Nanocrystals and Nanowires Inside Mesoporous Silica SBA-15 Phase."** Nano Letters 1(12): 743-748.

Gelesky, M. A. (2004). **"Preparação e caracterização de nanopartículas de ródio (0) imobilizadas em líquidos iônicos: novo sistema para hidrogenação de aromáticos."** Tese de doutorado do Instituto de química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Golovin, A. A., P. W. Voorhees and S. H. Davis (2006). **"Self assembly of quantum dots form thin solid films."** Advances in Sensing with Security Applications: 123-158.

- Grabar, K. C., R. G. Freeman, M. B. Hommer and M. J. Natan (1995). **"Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers."** *Analytical Chemistry* 67(4): 735-743.
- Gu, J., Y. W. Zhang and F. F. Tao (2012). **"Shape control of bimetallic nanocatalysts through well-designed colloidal chemistry approaches."** *Chemical Society Reviews*.
- Haiss, W., N. T. K. Thanh, J. Aveyard and D. G. Fernig (2007). **"Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra."** *Analytical Chemistry* 79(11): 4215-4221.
- Hara, M., Y. Hatano, T. Abe, K. Watanabe, T. Naitoh, S. Ikeno and Y. Honda (2003). **"Hydrogen absorption by Pd-coated ZrNi prepared by using Barrel-Sputtering System."** *Journal of nuclear materials* 320(3): 265-271.
- Hasanzadeh, M., N. Shadjou, M. Eskandani and M. de la Guardia (2012). **"Mesoporous silica-based materials for use in electrochemical enzyme nanobiosensors."** *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 40: 106-118.
- Hench, L. L. and J. K. West (1990). **"The sol-gel process."** *Chemical Reviews* 90(1): 33-72.
- Hirakawa, K., M. Inoue and T. Abe (2010). **"Methanol oxidation on carbon-supported Pt-Ru and TiO₂(Pt-Ru/TiO₂C) electrocatalyst prepared using polygonal barrel-sputtering method."** *Electrochimica Acta* 55(20): 5874-5880.
- Hochella Jr, M. F. (2002). **"There's plenty of room at the bottom: Nanoscience in geochemistry."** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(5): 735-743.
- Inoue, M., T. Nishimura, S. Akamaru, A. Taguchi, M. Umeda and T. Abe (2009). **"CO oxidation on non-alloyed Pt and Ru electrocatalysts prepared by the polygonal barrel-sputtering method."** *Electrochimica Acta* 54(21): 4764-4771.
- Inoue, M., H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba and M. Matsuyama (2008). **"Preparation and Physical and Electrochemical Properties of Carbon-Supported Pt-Ru (Pt-Ru/C) Samples Using the Polygonal Barrel-Sputtering Method."** *The Journal of Physical Chemistry C* 112(5): 1479-1492.
- Jin, X., J.-F. Li, P.-Y. Huang, X.-Y. Dong, L.-L. Guo, L. Yang, Y.-C. Cao, F. Wei, Y.-D. Zhao and H. Chen (2010). **"Immobilized protease on the magnetic nanoparticles used for the hydrolysis of rapeseed meals."** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322(14): 2031-2037.
- Junges, A. (2011). **"Estudo da síntese de nanopartículas metálicas de paládio para o uso em catálise heterogênea"**, Universidade de São Paulo.
- Kale, A., S. Gubbala and R. D. K. Misra (2004). **"Magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by the reverse micelle technique."** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 277(3): 350-358.
- Kamat, P. V., K. Tvrđy, D. R. Baker and J. G. Radich (2010). **"Beyond photovoltaics: semiconductor nanoarchitectures for liquid-junction solar cells."** *Chemical Reviews* 110(11): 6664-6688.
- Kashtanov, P. V. and B. M. Smirnov (2010). **"Nanoclusters: Properties and Processes."** *High Temperature* 48(6): 846-859.

- Kashtanov, P. V., B. M. Smirnov and R. Hippler (2007). **"Magnetron plasma and nanotechnology."** *Physics-Uspekhi* 50(5): 455-488.
- Kersten, H., P. Schmetz and G. Kroesen (1998). **"Surface modification of powder particles by plasma deposition of thin metallic films."** *Surface and Coatings Technology* 108: 507-512.
- Klingshirn, M. A., S. K. Spear, J. D. Holbrey and R. D. Rogers (2005). **"Ionic liquids as solvent and solvent additives for the synthesis of sol-gel materials."** *Journal of Materials Chemistry* 15(48): 5174-5180.
- Kodama, R. H., A. E. Berkowitz, J. McNiff, EJ and S. Foner (1996). **"Surface Spin Disorder in NiFe₂O₄ Nanoparticles."** *Physical Review Letters* 77(2): 394-397.
- Kristian, N., Y. Yan and X. Wang (2008). **"Highly efficient submonolayer Pt-decorated Au nano-catalysts for formic acid oxidation."** *Chemical Communications* 0(3): 353-355.
- Kumar, K., H. Van Swygenhoven and S. Suresh (2003). **"Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys."** *Acta Materialia* 51(19): 5743-5774.
- Lawrence, M. J. and G. D. Rees (2000). **"Microemulsion-based media as novel drug delivery systems."** *Advanced Drug Delivery Reviews* 45(1): 89-121.
- Lee, K. S., M. H. Woo, H. S. Kim, E. Y. Lee and I. S. Lee (2009). **"Synthesis of hybrid Fe₃O₄-silica-NiO superstructures and their application as magnetically separable high-performance biocatalysts."** *Chemical Communications*(25): 3780-3782.
- Lee, S. Y., S. Lee, I. H. Kho, J. H. Lee, J. H. Kim and J. H. Chang (2011). **"Enzyme-magnetic nanoparticle conjugates as a rigid biocatalyst for the elimination of toxic aromatic hydrocarbons."** *Chemical Communications* 47(36): 9989-9991.
- Li, K. (2007). **Ceramic membranes for separation and reaction**, Willey.
- Li, R., W. Fan, G. Tian, H. Zhu, L. He, J. Cai, Q. Huang, Q. Cai, B. Li and Y. Bai (2009). **"The sequence and de novo assembly of the giant panda genome."** *Nature* 463(7279): 311-317.
- Li, Y., Z. C. Feng, Y. X. Lian, K. Q. Sun, L. Zhang, G. Q. Jia, Q. H. Yang and C. Li (2005). **"Direct synthesis of highly ordered Fe-SBA-15 mesoporous materials under weak acidic conditions."** *Microporous and Mesoporous Materials* 84(1-3): 41-49.
- Lin, M., D. Lu, J. Zhu, C. Yang, Y. Zhang and Z. Liu (2012). **"Magnetic enzyme nanogel (MENG): a universal synthetic route for biocatalysts."** *Chemical Communications* 48(27): 3315-3317.
- Liu, Y., S. Jia, Q. Wu, J. Ran, W. Zhang and S. Wu (2011). **"Studies of Fe₃O₄ nanoparticles prepared by co-precipitation under the magnetic field for lipase immobilization."** *Catalysis Communications* 12(8): 717-720.
- Liu, Z., W. Hou, P. Pavaskar, M. Aykol and S. B. Cronin (2011). **"Plasmon resonant enhancement of photocatalytic water splitting under visible illumination."** *Nano Letters* 11(3): 1111-1116.
- Ma, F. and M. A. Hanna (1999). **"Biodiesel production: A review."** *Bioresource Technology* 70(1): 1-15.

- Marques, C. P. (2010). **"Formas farmacêuticas tópicas contendo nanopartículas lipídicas."** Monografia apresentada à Universidade Fernando Pessoa para obtenção do grau Licenciada em Ciências Farmacêuticas
- Mattoussi, H., J. M. Mauro, E. R. Goldman, G. P. Anderson, V. C. Sundar, F. V. Mikulec and M. G. Bawendi (2000). **"Self-assembly of CdSe-ZnS quantum dot bioconjugates using an engineered recombinant protein."** Journal of the American Chemical Society 122(49): 12142-12150.
- Medeiros, A. M. D. L. (2007). **"Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr₂O₃ através do método sol-gel"**, Universidade Federal do Ceará.
- Meyer, W. (1979). **"Sputter yields of bimetal mixtures."** Journal of Vacuum Science Technology 16: 808.
- Midgley, P. A., M. Weyland, J. M. Thomas and B. F. G. Johnson (2001). **"Contrast tomography: a technique in three-dimensional nanostructural analysis based on Rutherford scattering."** Chemical Communications 0(10): 907-908.
- Mohapatra, S., N. Panda and P. Pramanik (2009). **"Boronic acid functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticle as a novel tool for adsorption of sugar."** Materials Science and Engineering: C 29(7): 2254-2260.
- Moura, J.A.D.S.(2010). **"Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos pro sputtering e aplicações do efeito peltier"**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Najafi, A., F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie and N. Ehsani (2012). **"A novel route to obtain B4C nano powder via sol-gel method."** Ceramics International 38(5): 3583-3589.
- Ngo, T. P., W. Zhang, W. Wang and Z. Li (2012). **"Reversible clustering of magnetic nanobiocatalysts for high-performance biocatalysis and easy catalyst recycling."** Chemical Communications 48(38): 4585-4587.
- Nitin, N., D. J. Javier, D. M. Roblyer and R. Richards-Kortum (2007). **"Widefield and high-resolution reflectance imaging of gold and silver nanospheres."** Journal of biomedical optics 12(5): 051505-051505-051510.
- Omid, H., H. Delavari H and H. R. Madaah Hosseini (2011). **"Melting Enthalpy and Entropy of Freestanding Metallic Nanoparticles Based on Cohesive Energy and Average Coordination Number."** The Journal of Physical Chemistry C 115(35): 17310-17313.
- Patrick, B., H. C. Ham, Y. Shao-Horn, L. F. Allard, G. S. Hwang and P. J. Ferreira (2013). **"Atomic Structure and Composition of "Pt₃Co" Nanocatalysts in Fuel Cells: An Aberration-Corrected STEM HAADF Study."** Chemistry of Materials 25(4): 530-535.
- Pierozan, M. D., R. R. Corsetti, A. F. Feil, P. Migowski, G. Machado, L. Amaral and J. Dupont (2009). **"Otimização no processo de impregnação de nanopartículas de Au em nanotubos de TiO₂."** Salão de Iniciação Científica (21.: 2009 out. 19-23: Porto Alegre, RS). Porto Alegre: UFRGS, 2009.
- Pierrri, J., S. Maestrelli, E. Pallone and R. Tomasi (2005). **"Dispersão de nanopartículas de ZrO."** Cerâmica 51: 08-12.

- Rath, K. (2005). **"Novel Materials from Solgel Chemistry."** Solgel Chemistry S&TR May 2005: 24-26.
- Reed, M. A., J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore and A. E. Wetsel (1988). **"Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure."** Physical Review Letters 60(6): 535-537.
- Sahoo, B., S. K. Sahu and P. Pramanik (2011). **"A novel method for the immobilization of urease on phosphonate grafted iron oxide nanoparticle."** Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 69(3): 95-102.
- Sanguansri, P. and M. A. Augustin (2006). **"Nanoscale materials development—a food industry perspective."** Trends in Food Science & Technology 17(10): 547-556.
- Santos, E. T. "Inserção de nanopartículas metálicas em resina epoxi: estudos espectroscópicos." Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Santos, H. W. L. (2011). **"Síntese de nanopartículas metálicas por deposição física de vapor em líquidos iônicos e óleos vegetais."** Tese de doutorado do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Santos, O. A. A. t. (1986). **"Síntese de Fischer Tropsch em catalisadores de ferro"**, Tese de doutorado do Instituto de química da Universidade Estadual de Campinas
- Sarunic, M. V., G. H. Chapman and Y. Tu (2001). **"A Prototype Laser Activated Bimetallic"** Thermal Resist For Microfabrication. Proc. SPIE.
- Schmidt, H., G. Jonschker, S. Goedicke and M. Mennig (2000). **"The sol-gel process as a basic technology for nanoparticle-dispersed inorganic-organic composites."** Journal of Sol-Gel Science and Technology 19(1): 39-51.
- Serp, P. and E. Castillejos (2010). **"Catalysis in carbon nanotubes."** Chemcatchem 2(1): 41-47.
- Shaw, S.-Y., Y.-J. Chen, J.-J. Ou and L. Ho (2006). **"Preparation and characterization of Pseudomonas putida esterase immobilized on magnetic nanoparticles."** Enzyme and microbial technology 39(5): 1089-1095.
- Silva, P. R., V. O. Almeida, G. B. Machado, E. V. Benvenuti, T. M. H. Costa and M. R. Gallas (2012). **"Surfactant-Based Dispersant for Multiwall Carbon Nanotubes to Prepare Ceramic Composites by a Sol-Gel Method."** Langmuir 28(2): 1447-1452.
- Singh, A. K. and Q. Xu (2013). **"Synergistic Catalysis over Bimetallic Alloy Nanoparticles."** Chemcatchem. Volume 5, Issue 3, pages 652–676.
- Sorolla, M. G., II, M. L. Dalida, P. Khemthong and N. Grisdanurak (2012). **"Photocatalytic degradation of paraquat using nano-sized Cu-TiO₂/SBA-15 under UV and visible light."** Journal of Environmental Sciences-China 24(6): 1125-1132.
- Souza, G. d. and O. W. Pérez Lopez (2009). **"Desenvolvimento de catalisadores e sua aplicação na síntese de Fischer-Tropsch."** Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (8.: 2009 out. 20-23: Porto Alegre, RS).[Anais][recurso eletrônico]. Porto Alegre, RS: UFRGS/PPGEQ, 2009.
- Spinacé, E. V., A. O. Neto, E. G. Franco, M. Linardi and E. R. Gonzalez (2004). **"Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de"**

alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons." *Quimica Nova* 27(4): 648-654.

Tagliaferro, G. V., G. Silva and M. Silva (2005). **"Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (v) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea."** *Quim. Nova* 28(2): 250-254.

Taguchi, A., M. Inoue, C. Hiromi, M. Tanizawa, T. Kitami and T. Abe (2008). **"Study of the surface morphology of platinum thin films on powdery substrates prepared by the barrel sputtering system."** *Vacuum* 83(3): 575-578.

Taguchi, A., T. Kitami, S. Akamaru and T. Abe (2007). **"Homogeneous surface coating of bolts, nuts, and screws by barrel-sputtering technique."** *Surface and Coatings Technology* 201(24): 9512-9517.

Tang, F., L. Li and D. Chen (2012). **"Mesoporous Silica Nanoparticles: Synthesis, Biocompatibility and Drug Delivery."** *Advanced Materials* 24: 1504–1534.

Tessler, N., V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan and U. Banin (2002). **"Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes."** *Science* 295(5559): 1506-1508.

Torres-Salas, P., A. del Monte-Martinez, B. Cutiño-Avila, B. Rodriguez-Colinas, M. Alcalde, A. O. Ballesteros and F. J. Plou (2011). **"Immobilized biocatalysts: novel approaches and tools for binding enzymes to supports."** *Advanced Materials* 23(44): 5275-5282.

Valden, M., X. Lai and D. W. Goodman (1998). **"Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties."** *Science* 281(5383): 1647-1650.

Veith, G. M., A. R. Lupini, S. J. Pennycook, G. W. Ownby and N. J. Dudney (2005). **"Nanoparticles of gold on γ -Al₂O₃ produced by dc magnetron sputtering."** *Journal of Catalysis* 231(1): 151-158.

Wei, Z., J. Sun, Y. Li, A. K. Datye and Y. Wang (2012). **"Bimetallic catalysts for hydrogen generation."** *Chemical Society Reviews*.

Wender, H., L. F. de Oliveira, A. F. Feil, E. Lissner, P. Migowski, M. R. Meneghetti, S. R. Teixeira and J. Dupont (2010). **"Synthesis of gold nanoparticles in a biocompatible fluid from sputtering deposition onto castor oil."** *Chem Commun (Camb)* 46(37): 7019-7021.

Wender, H., L. F. de Oliveira, P. Migowski, A. F. Feil, E. Lissner, M. H. G. Prechtel, S. R. Teixeira and J. Dupont (2010). **"Ionic Liquid Surface Composition Controls the Size of Gold Nanoparticles Prepared by Sputtering Deposition."** *Journal of Physical Chemistry C* 114(27): 11764-11768.

Wender, H., R. V. Gonçalves, A. F. Feil, P. Migowski, F. S. Poletto, A. R. Pohlmann, J. Dupont and S. r. R. Teixeira (2011). **"Sputtering onto Liquids: From Thin Films to Nanoparticles."** *The Journal of Physical Chemistry C* 115(33): 16362-16367.

Wender, H., P. Migowski, A. F. Feil, L. F. de Oliveira, M. H. G. Prechtel, R. Leal, G. Machado, S. R. Teixeira and J. Dupont (2011). **"On the formation of anisotropic gold nanoparticles by sputtering onto a nitrile functionalised ionic liquid."** *Physical Chemistry Chemical Physics* 13(30): 13552-13557.

- Witham, C. A., W. Huang, C.-K. Tsung, J. N. Kuhn, G. A. Somorjai and F. D. Toste (2009). **"Converting homogeneous to heterogeneous in electrophilic catalysis using monodisperse metal nanoparticles."** *Nature Chemistry* 2(1): 36-41.
- Yamamoto, H., K. Hirakawa and T. Abe (2008). **"Surface modification of carbon nanofibers with platinum nanoparticles using a "polygonal barrel-sputtering" system."** *Materials Letters* 62(14): 2118-2121.
- Zarbin, A. J. G. (2007). **"Química de (nano)materiais."** *Quimica Nova* 30: 1469-1479.
- Zhao, D., J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky (1998). **"Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angström pores."** *Science* 279(5350): 548-552.
- Zhao, D., J. Sun, Q. Li and G. D. Stucky (2000). **"Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15."** *Chemistry of Materials* 12(2): 275-279.
- Zhou, Q. T., L. Qu, I. Larson, P. J. Stewart and D. A. V. Morton (2011). **"Effect of mechanical dry particle coating on the improvement of powder flowability for lactose monohydrate: A model cohesive pharmaceutical powder."** *Powder Technology* 207(1): 414-421.
- Zhou, S., R. Liu, K. Yuan, T. Yi, X. Zhao, C. Huang and Y. Wei (2012). **"Proteomics analysis of tumor microenvironment: Implications of metabolic and oxidative stresses in tumorigenesis."** *Mass Spectrometry Reviews*. 2013 Jul-Aug;32(4):267-311.

ANEXO A

< Uso exclusivo do INPI >	
 <small>INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL</small> <small>PROTEÇÃO DE MARCAS</small> 20/01/2012 01612000265 14:25 DERS  BR 10 2012 001392 4	Espaço para etiqueta

DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE OU DE CERTIFICADO DE ADIÇÃO

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas

1. Depositante (71):

- 1.1 Nome: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
 1.2 Qualificação: INST. PÚBLICA DE ENSINO SUP
 1.3 CNPJ/CPF: 92969856000198
 1.4 Endereço Completo: AV. PAULO GAMA, 110. CENTRO, PORTO ALEGRE - RS BR
 1.5 CEP: 90040-060 1.6 Telefone: 51 3308 3800 1.7 Fax: 51 3308 4237
 1.8 E-mail: sedetec@ufrgs.br

continua em folha anexa

2. Natureza: Invenção Modelo de Utilidade Certificado de Adição

Escreva, obrigatoriamente, e por extenso, a Natureza desejada: PATENTE DE INVENÇÃO

3. Título da Invenção ou Modelo de Utilidade ou Certificado de Adição(54):

EQUIPAMENTO E PROCESSO PARA DEPOSIÇÃO DE MATERIAIS PULVERIZADOS EM SUPORTES PARTICULADOS

continua em folha anexa

4. Pedido de Divisão: do pedido Nº Data de Depósito:

5. Prioridade: interna unionista

O depositante reivindica a(s) seguinte(s):

Pais ou organização de origem	Número de depósito	Data do depósito

6. Inventor (72):

Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)

- 6.1 Nome: DARIO EBERHARDT
 6.2 Qualificação: Estudante 6.3 CPF: 739.307.090-15
 6.4 Endereço completo: Rua Saldanha da Gama, 853, Apto. 417 São José Porto Alegre RS Br
 6.5 CEP: 91520-630 6.6 Telefone: 51-3308.6457 6.7 Fax:
 6.8 E-Mail: dario.eberhardt@gmail.com

continua em folha anexa

7. Declaração na forma do item 3.2 do Ato Normativo nº 127/97:

7.1 Declaro que os dados fornecidos no presente formulário são idênticos ao da certidão de depósito ou documento equivalente do pedido cuja prioridade está sendo reivindicada.

em anexo

8. Declaração de divulgação anterior não prejudicial: (Período de Graça):
(art. 12 da LPI e item 2 do AN nº 127/97)

em anexo

9. Procurador (74)

9.1 Nome:

9.2 CNPJ/CPF:

9.3 API/OAB:

9.4 Endereço completo:

9.5 CEP:

9.6 Telefone:

9.7 Fax:

9.8 E-Mail:

10. Listagem de sequências Biológicas (documentos anexados) (se houver):

- Listagem de sequências em arquivo eletrônico: n° de CDs ou DVDs (original e cópia).
- Código de controle alfanumérico no formato de código de barras: fl.
- Listagem de sequências em formato impresso: fls.
- Declaração de acordo com o artigo da Resolução INPI nº 228/09: fls.

11. Documentos anexados (assinale e indique também o número de folhas):

(Deverá ser indicado o nº total de somente uma das vias de cada documento)

<input checked="" type="checkbox"/>	11.1 Guia de Recolhimento	1 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.5 Relatório descritivo	12 fls.
<input type="checkbox"/>	11.2 Procuração	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.6 Reivindicações	5 fls.
<input type="checkbox"/>	11.3 Documentos de Prioridade	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.7 Desenhos	3 fls.
<input type="checkbox"/>	11.4 Doc. de contrato de trabalho	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.8 Resumo	1 fls.
<input checked="" type="checkbox"/>	11.9 Outros que não aqueles definidos no campo 11 (especificar) TERMOS DE CESSÃO, PORTARIA DE COMPETÊNCIA E CÓPIA D.O.U				11 fls.

12. Total de folhas anexadas (referentes aos campos 10 e 11): 33 fls.

13. Declaro, sob penas da Lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

PORTO ALEGRE, 20/01/2012

Local e Data

Raquel S. Mauler

Assinatura e Carimbo

Drª Raquel S. Mauler
Cadeira de Desenvolvimento
Tecnológico
UFRGS



EXO DE INVENTORES**Titulo: EQUIPAMENTO E PROCESSO PARA DEPOSIÇÃO DE MATERIAIS PULVER**

Página 1

Nome: JAIRTON DUPONT
Qualificação: DOCENTE
CPF: 21171688091
Endereço Completo: Rua Pedro Chaves Barcelos, 275 Ap. 301 Auxiliadora Porto Alegre RS BR
CEP: 90450-010
Telefone: 51-3332.6445
FAX:
E-mail: jairton.dupont@ufrgs.br

Nome: ADRIANO FRIEDRICH FEIL
Qualificação: ALUNO DOUTORADO
CPF: 00721268099
Endereço Completo: Rua Cel. Massot, 525 Apto. 301 Cristal Porto Alegre RS BR
CEP: 91910-530
Telefone: 51-3249.6669
FAX:
E-mail: affeil@if.ufrgs.br

Nome: PEDRO MIGOWSKI DA SILVA
Qualificação: ALUNO DOUTORADO
CPF: 01071654063
Endereço Completo: Rua Prof. Alvaro Alvim, 54 Ap. 304 Rio Branco Porto Alegre RS BR
CEP: 90420-020
Telefone: 51-3013.7932
FAX:
E-mail: pedro@iq.ufrgs.br

Nome: SÉRGIO RIBEIRO TEIXEIRA
Qualificação: DOCENTE
CPF: 10863451004
Endereço Completo: Rua Edgar Lutz Schneider, 54 Casa 05 Ipanema Porto Alegre RS BR
CEP: 91760-310
Telefone: 51-3779.8233
FAX:
E-mail: durao@f.ufrgs.br

Nome: PAULO EMMANUEL DE GRYP DA CUNHA E SILVA JR.
Qualificação: Engenheiro Mecânico
CPF: 403.809.390-53
Endereço Completo: Rua dos Guenoas, 853 Guarujá Porto Alegre RS Br
CEP: 91000-000
Telefone: 51-3246.3921
FAX:
E-mail:

Nome: RENATO VITALINO GONÇALVES
Qualificação: Estudante
CPF: 095.478.657-22
Endereço Completo: Rua Cel. Lucas de Oliveira, 2425, Apto. 305 Petrópolis Porto Alegre RS Br
CEP: 90460-001
Telefone: 51-3519.6838
FAX:
E-mail: rsvg12@gmail.com

ANEXO B

Sputtering deposition of magnetic Ni nanoparticles directly onto an enzyme surface: a novel method to obtain a magnetic biocatalyst†

Cite this: DOI: 10.1039/c2cc38737a

Received 11th November 2012,
Accepted 23rd December 2012

DOI: 10.1039/c2cc38737a

www.rsc.org/chemcomm

Roberta Bussamara,^a Dario Eberhardt,^b Adriano F. Feil,^b Pedro Migowski,^a Heberton Wender,^c Diogo P. de Moraes,^a Giovanna Machado,^d Ricardo M. Papaléo,^e Sérgio R. Teixeira^b and Jairton Dupont^{a*}

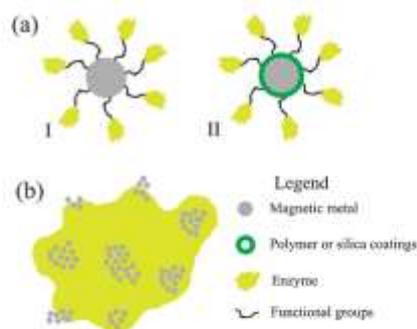
A simple one-step method based on the sputtering deposition of Ni nanoparticles (NP) has been developed for the production of magnetic biocatalysts, avoiding the complications and drawbacks of methods based on chemical functionalisation or coating of magnetic NP. This new technique provided high levels of recovery, reusability and catalytic activity for the lipase–Ni biocatalyst.

Enzymes are versatile biocatalysts that effectively control specific chemical reactions *in vivo* and *in vitro*.¹ They present high catalytic efficiency and selectivity, operate under mild conditions and produce fewer by-products than standard chemical catalysts.^{2,3} Compared with current chemical methodologies, enzymes are environmentally friendlier, more energy-efficient and potentially more cost-effective catalysts due to low energy demand operation and easier downstream processing.⁴ However, biocatalysts composed only of free enzymes are expensive, present poor long-term stability under processing conditions and are difficult to recover and recycle from the reaction mixture.^{3,3,5} In order to overcome these deficiencies, various strategies have been employed to improve biocatalyst functionality, stability and reusability by immobilizing enzymes onto carriers through chemical methods.³ Immobilization of enzymes onto insoluble organic or inorganic supports maintains the natural catalytic activity and allows biocatalyst separation from reaction systems for recycling, to reduce operational costs and to mitigate enzyme contamination.^{2,4} A large number of research reports have shown that immobilized enzymes may have better performance than free enzymes in many aspects.^{1–9}

In recent years, the use of magnetic NP for enzyme immobilization has received considerable attention not only due to the

possibility of achieving very high surface areas, but also because they provide an easy way to separate enzymes from a reaction mixture by the application of an external magnetic field. These features diminish costs and enhance the product's purity.^{3,3–7,10} Most of the techniques of enzyme immobilization onto magnetic NP involve modifications of the NP surface in order to chemically bind or strongly adsorb the enzyme [Scheme 1a].^{3,6} Magnetic carriers are generally coated with polymeric materials, and these over-layers are also modified with various functional groups such as hydroxyl, amino or sulfhydryl groups by copolymerization or chemical surface modification (Scheme 1aII).^{3,7,9}

These functional over-layers on magnetic supports can be detrimental to catalytic activity, since multipoint covalent attachments may promote rigidification of the molecular structure of the immobilized enzyme.^{5,8} Activity loss due to the restriction of conformational changes after immobilization remains a great challenge to be solved in enzyme engineering, making the development of new immobilization methods one of the main subjects of research in this field.^{6,7}



Scheme 1 Techniques of enzyme immobilization onto magnetic NP: enzymes chemically bound or strongly adsorbed on the functionalized surface of the NP (aI) and enzymes chemically bound on the functionalized surface of the NP coated with polymeric materials (aII). Decoration of magnetic particles in enzymes by sputtering (b).

^a Instituto de Química – UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil. E-mail: jairton.dupont@ufrgs.br

^b Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil

^c Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), R. Giuseppe Máximo Scalfaro, 10.000, P.O. Box 6192, 13083-970, Campinas, SP, Brazil

^d Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, Recife, PE, Brazil

^e Faculdade de Física, PUCRS, Porto Alegre, RS, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details. See DOI: 10.1039/c2cc38737a

ANEXO C

< Uso exclusivo do INPI >


 INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 11/05/2012 13:31 DERS
 016120002312

 BR 10 2012 011150 0

Espaço reservado ao protocolo

DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE OU DE CERTIFICADO DE ADIÇÃO

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas

1. Depositante (71):

- 1.1 Nome: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
 1.2 Qualificação: INST. PÚBLICA DE ENSINO SUP
 1.3 CNPJ/CPF: 92969856000198
 1.4 Endereço Completo: AV. PAULO GAMA, 110 - CENTRO, PORTO ALEGRE - RS, Brasil
 1.5 CEP: 90040-060 1.6 Telefone: 51 3308 3800 1.7 Fax: 51 3308 4237
 1.8 E-mail: sedetec@ufrgs.br

continua em folha anexa

2. Natureza: Invenção Modelo de Utilidade

Certificado de Adição

Escreva, obrigatoriamente, e por extenso, a Natureza desejada: Patente de Invenção

3. Título da Invenção ou Modelo de Utilidade ou Certificado de Adição(54):

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CATALISADOR ENZIMÁTICO MAGNÉTICO E PRODUTO OBTIDO

continua em folha anexa

4. Pedido de Divisão: do pedido N°

Data de Depósito:

5. Prioridade:

interna

unionista

O depositante reivindica a(s) seguinte(s):

Pais ou organização de origem	Número de depósito	Data do depósito

6. Inventor (72):

Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)

- 6.1 Nome: ROBERTA DA SILVA BUSSAMARA RODRIGUES
 6.2 Qualificação: Estudante 6.3 CPF: 271.269.078-85
 6.4 Endereço completo: Rua Willy Eugênio Fleck, 1500, Casa 325 - Ecoville, Porto Alegre - RS, Br
 6.5 CEP: 91150-180 6.6 Telefone: (51) 3779-9203 6.7 Fax:
 6.8 E-Mail: rbussamara@cbiol.ufrgs.br

continua em folha anexa

7. Declaração na forma do item 3.2 do Ato Normativo nº 127/97:

7.1 Declaro que os dados fornecidos no presente formulário são idênticos ao da certidão de depósito ou documento equivalente do pedido cuja prioridade está sendo reivindicada.

em anexo

8. Declaração de divulgação anterior não prejudicial: (Período de Graça):
(art. 12 da LPI e item 2 do AN nº 127/97)

em anexo

9. Procurador (74)

9.1 Nome:

9.2 CNPJ/CPF:

9.3 API/OAB:

9.4 Endereço completo:

9.5 CEP:

9.6 Telefone:

9.7 Fax:

9.8 E-Mail:

10. Listagem de seqüências Biológicas (documentos anexados) (se houver):

- Listagem de seqüências em arquivo eletrônico: n° de CDs ou DVDs (original e cópia).
- Código de controle alfanumérico no formato de código de barras: fl.
- Listagem de seqüências em formato impresso: fls.
- Declaração de acordo com o artigo da Resolução INPI nº 228/09: fls.

11. Documentos anexados (assinale e indique também o número de folhas):
(Deverá ser indicado o nº total de somente uma das vias de cada documento)

<input checked="" type="checkbox"/>	11.1 Guia de Recolhimento	1 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.5 Relatório descritivo	22 fls.
<input type="checkbox"/>	11.2 Procuração	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.6 Reivindicações	2 fls.
<input type="checkbox"/>	11.3 Documentos de Prioridade	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.7 Desenhos	2 fls.
<input type="checkbox"/>	11.4 Doc. de contrato de trabalho	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.8 Resumo	1 fls.
<input checked="" type="checkbox"/>	11.9 Outros que não aqueles definidos no campo 11 (especificar) Autorizações de cessão de invenção; Portaria de Competência; cópia Diário Oficial da União.				10 fls.

12. Total de folhas anexadas (referentes aos campos 10 e 11): 38 fls.

13. Declaro, sob penas da Lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

Porto Alegre, 07/05/2012

Local e Data

Raquel S. Mouler
Assinatura e Carimbo
Profª Raquel S. Mouler
Secretaria de Desenvolvimento
Tecnológico
UFERS

ANEXO DE INVENTORES**Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CATALISADOR ENZIMÁTICO MAGNÉTICO E
PRODUTO OBTIDO**

Página 1

Nome: DARIO EBERHARDT

Qualificação: Estudante

CPF: 739.307.090-15

Endereço Completo: Rua Saldanha da Gama, 853, Apto. 417 - São José, Porto Alegre - RS, Br

CEP: 91520-630

Telefone: 51-3308.6457

FAX:

E-mail: dario.eberhardt@gmail.com

Nome: ADRIANO FRIEDRICH FEIL

Qualificação: ALUNO DOUTORADO

CPF: 00721268099

Endereço Completo: Rua Cel. Massol, 525 Apto. 301 - Cristal, Porto Alegre - RS, BR

CEP: 91910-530

Telefone: 51-3249.6669

FAX:

E-mail: afeil@if.ufrgs.br

Nome: PEDRO MIGOWSKI DA SILVA

Qualificação: ALUNO DOUTORADO

CPF: 01071654063

Endereço Completo: Rua Prof. Alvaro Alvim, 54 Ap. 304 - Rio Branco, Porto Alegre - RS, BR

CEP: 90420-020

Telefone: 51-3013.7932

FAX:

E-mail: pedro@iq.ufrgs.br

Nome: JAIRTON DUPONT

Qualificação: DOCENTE

CPF: 21171688091

Endereço Completo: Rua Pedro Chaves Barcelos, 275 Ap. 301 - Auxiliadora, Porto Alegre - RS, BR

CEP: 90450-010

Telefone: 51-3332.6445

FAX:

E-mail: jairton.dupont@ufrgs.br

Nome: SÉRGIO RIBEIRO TEIXEIRA

Qualificação: DOCENTE

CPF: 10863451004

Endereço Completo: Rua Edgar Luiz Schneider, 54 Casa 05 - Ipanema, Porto Alegre - RS, BR

CEP: 91760-310

Telefone: 51-3778.8233

FAX:

E-mail: durao@if.ufrgs.br

ANEXO D

Ta₂O₅ Nanotubes Obtained by Anodization: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity for Hydrogen Production

Renato V. Gonçalves,[†] Pedro Migowski,[‡] Heberton Wender,[§] Dario Eberhardt,[†] Daniel E. Weibel,^{||} Flávia C. Sonaglio,[†] Maximiliano J. M. Zapata,[†] Jairton Dupont,[‡] Adriano F. Feil,^{*,†} and Sergio R. Teixeira^{*,†}

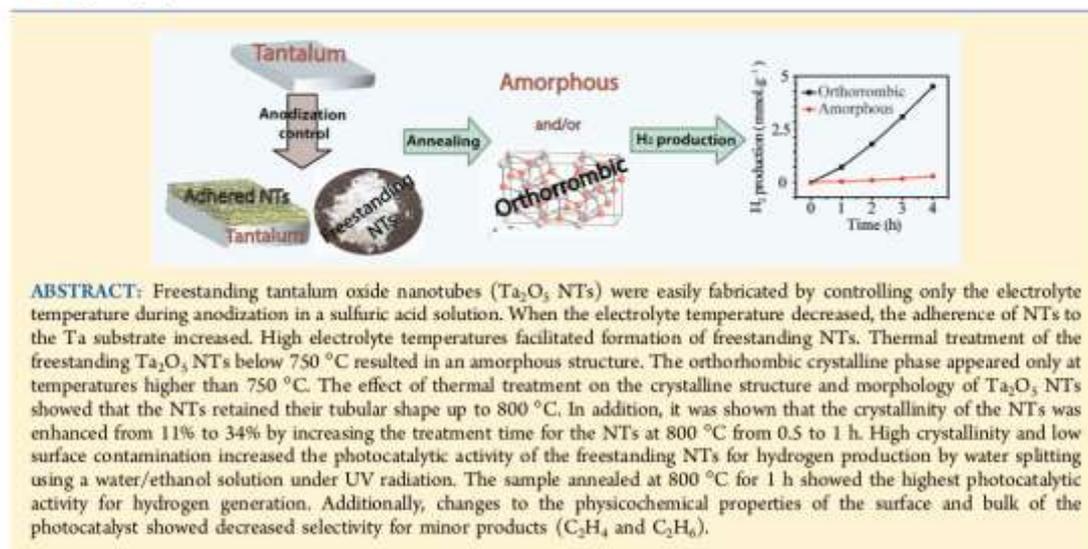
[†]Laboratório de Filmes Finos e Fabricação de Nanoestruturas (L3Fnano), UFRGS, Instituto de Física, Av. Bento Gonçalves 9500, P.O. Box 15051, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

[‡]Laboratório de Catálise Molecular (LMC), UFRGS, Instituto de Química, Av. Bento Gonçalves 9500, P.O. Box 15003, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

[§]Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Rua Giuseppe Máximo Solfaro, 10.000 P.O. Box 6192, 13083-970, Campinas, SP, Brazil

^{||}Laboratório de Fotoquímica e Superfícies (LAFOS), UFRGS, Instituto de Química, Av. Bento Gonçalves 9500, P.O. Box 15003, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

Supporting Information



ABSTRACT: Freestanding tantalum oxide nanotubes (Ta₂O₅ NTs) were easily fabricated by controlling only the electrolyte temperature during anodization in a sulfuric acid solution. When the electrolyte temperature decreased, the adherence of NTs to the Ta substrate increased. High electrolyte temperatures facilitated formation of freestanding NTs. Thermal treatment of the freestanding Ta₂O₅ NTs below 750 °C resulted in an amorphous structure. The orthorhombic crystalline phase appeared only at temperatures higher than 750 °C. The effect of thermal treatment on the crystalline structure and morphology of Ta₂O₅ NTs showed that the NTs retained their tubular shape up to 800 °C. In addition, it was shown that the crystallinity of the NTs was enhanced from 11% to 34% by increasing the treatment time for the NTs at 800 °C from 0.5 to 1 h. High crystallinity and low surface contamination increased the photocatalytic activity of the freestanding NTs for hydrogen production by water splitting using a water/ethanol solution under UV radiation. The sample annealed at 800 °C for 1 h showed the highest photocatalytic activity for hydrogen generation. Additionally, changes to the physicochemical properties of the surface and bulk of the photocatalyst showed decreased selectivity for minor products (C₂H₄ and C₂H₆).

INTRODUCTION

Modern life requires abundant and economical energy, and the sun is the best source of energy on earth. Research into materials and techniques which enable the transformation of energy from the sun has increased in recent decades due to the environmental problems associated with the use of fossil fuels. In this context, after the pioneering work of Honda and Fujishima using semiconductor photoanodes for water splitting,¹ photocatalytic hydrogen production has emerged as a low-cost alternative process for producing clean and renewable fuels. In this process, photon energy is converted into chemical energy by overcoming the positive uphill change in free energy.^{1–7} When a semiconductor is irradiated with UV

light, electrons and holes are generated. The photogenerated electrons reduce water to form H₂, while the holes oxidize it to form O₂. Two important factors that influence the photocatalytic water splitting process are the crystalline structure of the semiconductor and the number of exposed catalytic sites on its surface. Thus, the main goal in the search for new and more active photocatalysts is to fine tune all of the main factors that control the global photoredox reactions.

Received: April 5, 2012

Revised: June 4, 2012

Published: June 4, 2012

ANEXO E

 <p>INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL RECEBIDA SEM 11/11/2011 18:25 DEBS 018110006176 0000221109247782 -- valido ao protocolo</p>	Uso exclusivo do INPI >	 PI1106014--0 Espaço para etiqueta
---	-------------------------	---

DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE OU DE CERTIFICADO DE ADIÇÃO

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e nas condições abaixo indicadas

1. Depositante (71):

- 1.1 Nome: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
 1.2 Qualificação:
 1.3 CNPJ/CPF: 92986856000196
 1.4 Endereço Completo: AV. PAULO GAMA, 110. CENTRO, PORTO ALEGRE - RS BR
 1.5 CEP: 90040-050 1.6 Telefone: 51 3308 3800 1.7 Fax: 51 3306 4237
 1.8 E-mail: SEDETEC@UFRGS.BR

continua em folha anexa

2. Natureza: Invenção Modelo de Utilidade Certificado de Adição

Escreva, obrigatoriamente, e por extenso, a Natureza desejada: PATENTE DE INVENÇÃO

3. Título da Invenção ou Modelo de Utilidade ou Certificado de Adição(54):

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADOS E PRODUTO OBTIDO

continua em folha anexa

4. Pedido de Divisão: do pedido N° Data de Depósito:

5. Prioridade: interna unionista

O depositante reivindica a(s) seguinte(s):

Pais ou organização de origem	Número de depósito	Data do depósito

6. Inventor (72):

Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s)

- 6.1 Nome: RENATO VITALINO GONÇALVES
 6.2 Qualificação: ALUNO DOUTORADO 6.3 CPF: 09547865722
 6.4 Endereço completo: CEL LUCAS DE OLIVEIRA, 2425 AP 305 PETROPOLIS PORTO ALEGRE RS BR
 6.5 CEP: 90460-001 6.6 Telefone: 5133086457 6.7 Fax:
 6.8 E-Mail: rsvq12@gmail.com

continua em folha anexa

7. Declaração na forma do item 3.2 do Ato Normativo nº 127/97:

7.1 Declaro que os dados fornecidos no presente formulário são idênticos ao da certidão de depósito ou documento equivalente do pedido cuja prioridade está sendo reivindicada.

em anexo

8. Declaração de divulgação anterior não prejudicial: (Período de Graça):
(art. 12 da LPI e item 2 do AN nº 127/97)

em anexo

9. Procurador (74)

9.1 Nome:

9.2 CNPJ/CPF:

9.3 API/OAB:

9.4 Endereço completo:

9.5 CEP:

9.6 Telefone:

9.7 Fax:

9.8 E-Mail:

10. Listagem de sequências Biológicas (documentos anexados) (se houver):

- Listagem de sequências em arquivo eletrônico: n° de CDs ou DVDs (original e cópia).
- Código de controle alfanumérico no formato de código de barras: fl.
- Listagem de sequências em formato impresso: fls.
- Declaração de acordo com o artigo da Resolução INPI nº 228/09: fls.

11. Documentos anexados (assinale e indique também o número de folhas):
(Deverá ser indicado o nº total de somente uma das vias de cada documento)

<input checked="" type="checkbox"/>	11.1 Guia de Recolhimento	1 fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.5 Relatório descritivo	12 fls.
<input type="checkbox"/>	11.2 Procuração	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.6 Reivindicações	2 fls.
<input type="checkbox"/>	11.3 Documentos de Prioridade	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.7 Desenhos	2 fls.
<input type="checkbox"/>	11.4 Doc. de contrato de trabalho	fls.	<input checked="" type="checkbox"/>	11.8 Resumo	1 fls.
<input checked="" type="checkbox"/>	11.9 Outros que não aqueles definidos no campo 11 (especificar) TERMOS DE CESSÃO, PORTARIA DE COMPETÊNCIA, CÓPIA DOU				10 fls.

12. Total de folhas anexadas (referentes aos campos 10 e 11): 28 fls.

13. Declaro, sob penas da Lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

Porto Alegre, 10/11/2011

Local e Data



Assinatura e Carimbo

Profª Raquel S. Mauier
Secretaria de Desenvolvimento
Tecnológico
UFRGS

ANEXO DE INVENTORES**Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE FOTOCATALISADORES NANOESTRUTURADO**

Página 1

Nome: ADRIANO FRIEDRICH FEIL
Qualificação: ALUNO DOUTORADO
CPF: 00721268099
Endereço Completo: Rua Cel. Massot, 525 Apto. 301 Cristal Porto Alegre RS BR
CEP: 91910-530
Telefone: 51-3249.6668
FAX:
E-mail: afeil@f.ufrgs.br

Nome: PEDRO MIGOWSKI DA SILVA
Qualificação: ALUNO DOUTORADO
CPF: 01071654063
Endereço Completo: Rua Prof. Alvaro Alvim, 54 Ap. 304 Rio Branco Porto Alegre RS BR
CEP: 90420-020
Telefone: 51-3013.7932
FAX:
E-mail: pedro@iq.ufrgs.br

Nome: SÉRGIO RIBEIRO TEIXEIRA
Qualificação: DOCENTE
CPF: 10863451004
Endereço Completo: Rua Edgar Luiz Schneider, 54 Casa 05 Ipanema Porto Alegre RS BR
CEP: 91780-310
Telefone: 51-3779.8233
FAX:
E-mail: durao@if.ufrgs.br

Nome: HEBERTON WENDER LUIZ DOS SANTOS
Qualificação: ALUNO POS DOC
CPF: 01358232180
Endereço Completo: RUA SANTOS DUMOND, 60/33 CÂMBUI CAMPINAS SP BR
CEP: 13024-020
Telefone: 19-35121010
FAX:
E-mail: HEBERTON@IF.UFRGS.BR

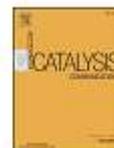
Nome: DARIO EBERHARDT
Qualificação: ALUNO DOC
CPF: 73930709015
Endereço Completo: SALDANHA DA GAMA, 853/417 SÃO JOSÉ PORTO ALEGRE RS BR
CEP: 91520630
Telefone: 5133086457
FAX:
E-mail: dario.eberhardt@gmail.com

ANEXO F



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/catcom

Short Communication

Catalytic abatement of CO over highly stable Pt supported on Ta₂O₅ nanotubes



Renato V. Gonçalves^{a,*}, Robert Wojcieszak^a, Paula M. Uberman^a, Dario Eberhardt^b, Erico Teixeira-Neto^c, Sergio Ribeiro Teixeira^b, Liane M. Rossi^{a,*}

^a Laboratory of Nanomaterials & Catalysis, Institute of Chemistry, USP, Av. Professor Lineu Prestes, 748, São Paulo 05508-000, SP, Brazil

^b Institute of Physics, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, P.O. Box 15051, Rio Grande do Sul, RS, Brazil

^c Laboratory of Analytical Electron Microscopy, Institute of Chemistry, USP, Av. Professor Lineu Prestes, 748, São Paulo 05508-000, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 December 2013

Received in revised form 20 January 2014

Accepted 22 January 2014

Available online 31 January 2014

Keywords:

CO oxidation

Pt nanoparticles

Ta₂O₅ nanotubes

Sputtering deposition

ABSTRACT

The development of active and stable catalysts has emerged as an important strategy in the catalytic abatement of CO. This article reports the use of the novel Pt-based catalyst supported on crystalline Ta₂O₅ nanotubes prepared by sputtering and anodization methods in CO oxidation reaction. Crystalline and amorphous Ta₂O₅ NTs and Pt modified sample were found active in low temperature CO oxidation. Results showed that active and highly stable Pt/Ta₂O₅ NTs catalyst could be a promising system for CO removal from gas exhaust.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

There is no perfect energy source that has no environmental impact. Nowadays, even with the best regulation concerning air pollution, industrial production cannot be done with any impact on the environment. Moreover, yet, no form of energy production can meet those standards. One of the most dangerous gas pollution is the CO emission. The largest contribution in CO emission is coming from motor vehicles. Especially in urban area this contribution can exceed 90% which turns the catalytic removal of CO as one of the most important application area in both industrial and automotive pollution control [1–4]. Over the last 20 years, the development of highly active catalysts for the catalytic oxidation of carbon monoxide has attracted much attention. An important application is the preferential oxidation of CO (PROX) in the presence of H₂ for the removal of CO traces from H₂ in proton exchange membrane (PEM) fuel cells [5,6]. In the absence of carbon monoxide these fuel cells are able to run at lower temperatures with an enhanced efficiency. Pt supported on Al₂O₃, CeO₂ [7] or Fe₂O₃ [8] showed improved performance for CO oxidation compared with the unsupported catalysts. The use of semiconductor oxides, such as TiO₂, as catalyst support for metallic NPs has emerged as an important strategy to increase their catalytic activities for CO oxidation [9–12]. Recently, Somorjai et al. found a strong correlation between the oxidation state of the oxide support and the catalytic activity at the oxide–Pt interface [8].

Tantalum pentoxide (Ta₂O₅) is a functional semiconductor oxide material widely used as a gas sensor, hot mirror coating, waveguide and photocatalyst [13,14]. However, to the best of our knowledge, Ta₂O₅ nanotubes has not yet been studied as a support for noble metal NPs (e.g., Pt, Pd, Au) in the CO oxidation reaction. The structural defects and vacancies present on the surface of Ta₂O₅ can provide enhanced rates of the diffusion of adsorbed oxygen and lead to an increase in the catalytic activity [15–17].

Recently, a modified sputtering deposition method has been employed to deposit Ni and Pd NPs directly on the surface of the solid supports [18,19]. The sputtering method has several advantages when compared to the classical bottom-up methods for the preparation of metal NPs, including no contamination from solvents or precursors, direct deposition on both liquid and solid supports, and synthesis of large amounts of NPs by the simple control of physical parameters (power and time) [20–22].

Herein, a modified sputtering deposition method [18] was chosen to produce Pt NPs directly onto Ta₂O₅ NT support. Ta₂O₅ NT support was successfully prepared by anodization method [23]. The catalytic activity of Pt NPs supported on Ta₂O₅ NTs was studied for the oxidation of carbon monoxide.

2. Experimental

2.1. Synthesis of Ta₂O₅ NTs

Ta₂O₅ nanotubes were prepared by anodizing high-purity Ta disks (3 cm of diameter, 99.99%) in an electrolyte contained 1 vol.% of

* Corresponding authors.

E-mail addresses: rvg12@iq.usp.br (R.V. Gonçalves), lrossi@iq.usp.br (L.M. Rossi).

ANEXO G

DOI: 10.1002/cctc.200(will be filled in by the editorial staff)

“Imprinting” catalytic active Pd nanoparticles on Al₂O₃ supports modified by ionic liquids**

Leandro Luza,^[a] Aitor Gual,^[a] Dario Eberhardt,^[b] Sérgio R. Teixeira,^[b] Sandra S. X. Chiaro,^[c] and Jairton Dupont^{*,[a]}

A new sputtering chamber that allows the constant mixing of the solid support during the sputtering using an electromagnetic oscillator was developed for the generation of metal nanoparticles (top down approach) uniformly distributed over solid supports. Using this new chamber small and well distributed Pd nanoparticles (Pd-NPs of 2.6 or 4.3 nm) were produced over Al₂O₃ and new imidazolium ionic liquids covalently supported on Al₂O₃ by simple sputtering from a Pd foil. The Pd-NPs uniformly distributed over the solid supports display comparable catalytic performance in the hydrogenation of 1,3-cyclohexadiene and 1,3-cyclooctadiene to those achieved using the catalyst prepared by conventional chemical methods (bottom up). Mechanistic and labelling studies show that the hydrogenation of 1,3-cyclohexadiene catalysed by Pd-NPs occurs via meta-stable π -allyl intermediates, characteristic of homogeneous-like catalytic

active sites, and disproportionation through the outer-sphere mechanism. The ratio of hydrogenation to disproportionation is dependent on the Pd-NP size and disproportionation products are more pronounced with small NPs in view of the higher affinity of dienes for this size of particle. Therefore the surface structural features of small Pd-NPs facilitate the arrangement of diene molecules in the correct geometry for the transfer of hydrogen from the donor to the acceptor sites, typical of polymeric catalytic active sites. It is proposed that the reaction of 1,3-cyclohexadiene under hydrogen can be used to probe the homogeneous/heterogeneous nature of supported metal NPs. It is demonstrated for the first time that highly active and selective nanocatalysts were obtained by using the sputtering-deposition technique (top down approach) and this opens a new window of opportunity for the preparation of size-controlled metal NPs with cleaner surfaces.

Introduction

Transition metal nanoparticles (M-NPs) are currently used as effective catalysts for hydrogenation processes in which homogeneous and traditional heterogeneous catalysts are less efficient.^{[1]–[3]} Modern soluble M-NPs are commonly synthesised by chemical methods, which involve the reduction of metallic salts or the decomposition of organometallic complexes in the presence of stabilising agents.^{[1]–[3]–[4]–[5]} Recently, the use of sputtering-deposition techniques was revealed as an interesting alternative for the synthesis of soluble M-NPs with cleaner

surfaces under mild conditions and easier control of their size and shape by the appropriate tuning of the sputtering conditions.^{[6]–[7]–[8]–[9]–[10]–[11]–[12]–[13]–[14]–[15]} This approach allows the rapid synthesis of M-NPs catalysts by deposition of metals on support surfaces or the fast generation of M-NPs in solution using low volatility liquids such as silicones, triglycerides, and ionic liquids. This method is widely applied for the formation of thin (nanosized) films onto supports,^[16] however it is limited since it is extremely difficult to prepare uniformly distributed M-NPs on solid catalytic supports.^[17]

Among various types of agents for stabilising soluble M-NPs, ionic liquids (ILs)^[18] are extensively employed owing to their higher efficiency in hydrogenation processes.^[9] Recently, the use of supported ionic liquid phase (SILP) is receiving growing interest since the ILs surface area is increased relative to its volume and the substrate can readily diffuse to the catalysts, overcoming the mass transfer limitations produced by the high viscosity of the IL.^{[19]–[20]–[21]–[22]} The SILP system uses much smaller amounts of IL than those required under liquid/liquid biphasic conditions, and this behaviour is of crucial importance for reactions involving gases with poor solubility in IL (ca. H₂ and CO). Therefore, catalysis using SILP as supports combines the positive effects of IL on the catalytic performance with the high stability of the catalysts, good diffusion of the reactants, and easy product separation displayed by heterogeneous catalysts. The most widely used ILs in SILP applications are imidazolium ILs, which combine the high solvation power of polar species with

[a] Prof. Dr. Jairton Dupont, Msc. L. Luza, Dr. A. Gual, Institute of Chemistry, UFRGS, Avenida Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre 91501-970 RS Brazil, Fax: (+55) 5133097304, E-mail: jairton.dupont@ufrgs.br

[b] Msc. D. Eberhardt, Prof. Dr. S. R. Teixeira, Institute of Physics, UFRGS, Avenida Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre 91501-970 RS Brazil

[c] Dr. S. S. X. Chiaro, Petrobras, CENPES-PETROBRAS, Rio de Janeiro 21941-915 RJ Brazil