



**Universidade  
Federal de Itajubá**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Síntese e Caracterização de Nanotubos de  
Nitreto de Boro Decorados com SPION's**

Autor

**Marco Túlio Cunha Santos**

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Itajubá, Julho de 2017

Minas Gerais - Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# **Síntese e Caracterização de Nanotubos de Nitreto de Boro Decorados com SPION's**

Autor: **Marco Túlio Cunha Santos**

Orientador: **Alvaro A. A. de Queiroz**

Curso: **Mestrado em Materiais para Engenharia**

Área de Concentração: **Não Metais**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Materiais para Engenharia.

Itajubá, Julho de 2017

Minas Gerais - Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# Síntese e Caracterização de Nanotubos de Nitreto de Boro Decorados com SPION's

Autor:

**Marco Túlio Cunha Santos**

**Banca Examinadora:**

**Profa. Dra. Maria Elena Leyva**

**IFQ/UNIFEI**

**Prof. Dr. Henrique Antônio Mendonça Faria**

**IQ-UNESP/Araraquara**

## **Dedicatória**

*Aos meus pais, Augusto e Regina,  
aos meus irmãos, Luís e Aline,  
ao orientador e amigo, Alvaro . . .*

# Agradecimentos

Aos meus pais e irmãos pelo apoio e confiança depositados durante essa intensa caminhada. Pelos conselhos e suportes, tanto nos momentos de felicidade quanto de tristeza.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Alvaro A. A. de Queiroz, pelo grande enriquecimento científico e cultural proporcionado. Mas agradeço-o principalmente pela amizade e confiança, as quais viabilizaram conversas e conselhos que levarei por toda vida.

Aos professores, funcionários, estagiários e pós-graduandos do Laboratório de Alta Tensão, por serem sempre muito educados e prestativos em diversas atividades, especialmente a Profa. Dra. Maria Elena Leyva.

À todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para que tornasse possível o desenvolvimento do trabalho.

À todos os amigos, atletas e professores, do time de futsal masculino da UNIFEI, pela confiança e companheirismo nas inúmeras competições e confraternizações.

Aos eternos amigos conquistados na família Mendes, que sempre me ofertaram palavras de incentivo e momentos inesquecíveis.

À Capes pelo apoio financeiro.

Agradeço também a força maior, Deus, seja qual for sua forma de manifestação, a qual me manteve firme nessa jornada.

*A persistência é o caminho do êxito.*

**Charles Chaplin.**

## Resumo

Este trabalho insere-se na síntese e caracterização de nanotubos de nitreto de boro com grande potencial para aplicações no tratamento de tumores através da terapia de captura de nêutrons pelo boro (BNCT). Atualmente, técnicas muito efetivas podem ser encontradas para combater tumores localizados em regiões de fácil acesso, com poucos órgãos vitais no entorno, permitindo elevada probabilidade de cura ou aumentando a expectativa de vida do paciente. Contudo, o desafio em projetar novas técnicas que permitam tratar precisamente enfermidades em áreas críticas do corpo, ainda se mantém custoso. Concomitantemente, é de suma importância desenvolver sistemas de tratamento com custo reduzido, para que possa ser acessíveis à população de baixa renda. Para tanto, a presente pesquisa buscou inicialmente a produção de partículas de óxido de ferro ( $FeO$ ) superparamagnéticas (SPION's) em escala nanométrica, abaixo do diâmetro crítico  $d_c$ , para que exibam propriedades com potenciais aplicações em terapias clínicas que envolvam simultaneamente tanto a magnetohipertermia quanto a BNCT. As partículas SPION's obtidas foram caracterizadas morfológica e magneticamente com a finalidade de compreender sua distribuição de tamanhos, averiguando ao mesmo tempo a existência do caráter de superparamagnetismo. As micrografias obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram a presença de agregados sendo observado, entretanto, seu caráter superparamagnético pela técnica de magnetometria de amostra vibrante (MAV). A observação dos resultados obtidos em MAV indica a ausência de curva de histerese, sugerindo que as partículas de  $FeO$  obtidas possuem tamanho abaixo de  $d_c$ . A segunda parte deste trabalho apresenta o desenvolvimento de formulações inéditas para a produção de nanotubos de nitreto de boro (NTNB), um material com ampla possibilidade de atuar como agente transportador de  $^{10}B$  para utilização na BNCT. As metodologias de síntese de NTNB desenvolvidas nesse trabalho indicam que a formulação ideal para a obtenção de NTNB nas condições estudadas envolve como precursor o dendrímero de poli(propileno imina) (PPID). Após a síntese, as amostras de NTNB foram caracterizadas por diferentes técnicas, tais como espectroscopia por infravermelho (FTIR-ATR), difração de raios X (DRX), microscopias eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Através da análise dos resultados obtidos foi possível explicar as reações químicas envolvidas no processo e confirmar a formação de NTNB com diâmetro nanométrico.

**Palavras-chave:** Nanopartículas superparamagnéticas, hipertermia magnética, nanotubos de nitreto de boro, captura de nêutrons pelo boro, tumores, terapias.

# Abstract

This work is part of the synthesis and characterization of boron nitride nanotubes with great potential for applications in the treatment of tumors through boron neutron capture therapy (BNCT). Currently, very effective techniques can be found to treat tumors located in regions that are easily accessible, with few vital organs in the environment, allowing a high probability of cure or increasing the patient's life expectancy. However, the challenge in designing new techniques that accurately treat diseases in critical areas of the body still remain costly. At the same time, it is extremely important to develop low-cost treatment systems so that they can be accessible to the low-income population. In order to do so, the present research initially intended the production, by electrodeposition, of superparamagnetic iron oxide particles (SPION's) at nanometric scale, below the critical diameter  $d_c$ , to exhibit singular properties with potential applications in clinical therapies which simultaneously involve both magnetohyperthermia and BNCT. The obtained SPION's particles were characterized morphologically and magnetically in order to understand their size distribution, while at the same time investigating the existence of the superparamagnetism character. The micrographs obtained by scanning electron microscopy (SEM) indicated the presence of aggregates, but its superparamagnetic character was observed by the vibration sample magnetometry (VSM) technique. The observation of the results obtained in VSM indicates the absence of hysteresis curve, suggesting that the obtained FeO particles have size below  $d_c$ . The second part of this work presents the development of new formulations for the production of boron nitride nanotubes (NTNB's), a material with a broad possibility of acting as a transport agent of  $^{10}B$  for use in BNCT. The NTNB's synthesis methodologies developed in this work indicate that the ideal formulation for obtaining NTNB's in the studied conditions involves as a precursor poly (propylene imine) dendrimer (PPID). After synthesis, NTNB's samples were characterized by different techniques such as infrared spectroscopy (FTIR-ATR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM). Through the analysis of the obtained results it was possible to explain the chemical reactions involved in the process and to confirm the formation of NTNB's with nanometer diameter.

**Keywords:** Superparamagnetic nanoparticles, magnetic hyperthermia, boron nitride nanotubes, boron neutron capture, tumors, therapies.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>x</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Nanotubos . . . . .	1
1.2 Carbono e suas formas alotrópicas . . . . .	2
1.3 Propriedades dos Nanotubos de Carbono . . . . .	5
1.4 Aplicações dos Nanotubos de Carbono . . . . .	7
1.5 Nitretos de Boro: Similaridades entre Nitretos de Boro Hexagonais e a Grafite .	9
<b>2 Nanotubos de nitreto de boro (NTNB's): Revisão da literatura</b>	<b>11</b>
2.1 Descoberta do NTNB: deslocamento de carbono pelo boro . . . . .	11
2.2 Propriedades dos NTNB's . . . . .	12
2.3 Aplicações dos NTNB's . . . . .	15
2.4 Métodos de produção NTNB's . . . . .	18
2.4.1 Descarga em arco elétrico . . . . .	18
2.4.2 Ablação a laser . . . . .	20
2.4.3 Reação sólido-gás . . . . .	21
2.4.4 Deposição de Vapor Químico (CVD) . . . . .	22
2.5 Nanopartículas Superparamagnéticas de Óxido de Ferro (SPION's) . . . . .	25
<b>3 Metodologia experimental</b>	<b>29</b>
3.1 Síntese eletroquímica de SPION's . . . . .	29
3.2 Síntese dos NTNB's por pirólise . . . . .	31
3.2.1 Utilizando ureia como doador de nitrogênio . . . . .	32
3.2.2 Dendrímeros de poli(propileno imina)(PPID) como doador de nitrogênio	35
3.3 Caracterização via Magnetização dos SPION's . . . . .	37

---

3.4	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier com acessório de refletância total atenuada (FTIR-ATR) . . . . .	39
3.5	Análise termogravimétrica (TGA) . . . . .	43
3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) . . . . .	46
3.7	Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) . . . . .	48
3.8	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) . . . . .	51
3.9	Difratometria de raios X (DRX) . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>56</b>
4.1	Caracterização magnética dos SPION's e Espectrofotometria de UV-VIS . . . . .	56
4.2	Estudo cinético da decomposição térmica das substâncias doadoras de nitrogênio	58
4.3	Caracterização dos NTN'B's sintetizados . . . . .	61
4.3.1	Análise da DRX . . . . .	61
4.3.2	Caracterização microestrutural por FTIR-ATR . . . . .	63
4.3.3	Caracterização morfológica MEV e MET . . . . .	64
4.3.4	Análise por EDS . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros</b>	<b>70</b>
5.1	Conclusões . . . . .	70
5.2	Propostas para Trabalhos Futuros . . . . .	71
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>73</b>

# Lista de Figuras

1.1	Arranjo estrutural tetraédrico dos átomos de carbono para formação do diamante (esquerda); hibridização $sp^3$ do carbono (direita). (Adaptado de [7]) . . .	3
1.2	Representação da folha de grafeno e grafite (esquerda); Hibridização $sp^2$ do carbono (direita). (Adaptado de [8, 9]) . . . . .	4
1.3	Ilustração das formas alotrópicas do carbono:(a) Fulereo; (b) NCPS; (c) NCPM. (Adaptado de [1]) . . . . .	5
1.4	Representação do modo de formação do NCPS pela definição do vetor <i>chiral</i> C. (Extraído de [13]) . . . . .	6
1.5	Representação do processo de polimerização <i>in situ</i> com NTC's incorporados (esquerda); Adsorção de contaminantes orgânicos presentes água nas paredes dos NTC's (direita). (Adaptado de [17]) . . . . .	8
1.6	Circuito eletrônico flexível contendo NTC's. (Acessível em [18]) . . . . .	8
1.7	Estrutura do h-NB. (Acessível em [19]) . . . . .	10
2.1	Semelhanças entre as camadas hexagonais de C e NB. (Adaptado de [22]) . . .	11
2.2	Material fibroso composto por fios de NTNB's (Extraído [23]) . . . . .	13
2.3	Curvas TGA comparativas dos NTNB's e NTC's. (Adaptado de [24]) . . . . .	13
2.4	Resistência a chamas dos NTNB's comparados com papel puro e com NTC's (Extraído de [29]) . . . . .	14
2.5	Exemplos de potenciais aplicações dos NTNB's: Cabos de alta resistência a chamas; Componentes piezoelétricos com direcionamento aeroespacial; Compósitos a base de NTNB's para blindagens de nêutrons; Estruturas nanotexturizadas usadas em regeneração de nervos e tecido ósseo. (Adaptado de [33]) . . .	16
2.6	Imagem de TEM com moléculas biológicas de ácido desoxibonucléicos envolvidas em NTNB de parede simples. (Extraído de [36]) . . . . .	17
2.7	Ilustração do princípio de funcionamento da BNCT. (Adaptado de [37]) . . . . .	17
2.8	Representação do processo de desintegração do $^{10}B$ . (Adaptado de [38]) . . . . .	18
2.9	Representação do método de descarga em arco elétrico. (Adaptado de [43]) . . .	19
2.10	Imagem obtida via microscopia eletrônica de transmissão dos NTNB's sintetizados pelo método de descarga em arco elétrico. (Extraído de [45]) . . . . .	20
2.11	Representação do método de ablação a laser. (Adaptado de [46]) . . . . .	20

2.12	Ilustração do modelo proposto para o crescimento dos NTN <sub>B</sub> 's. (Extraído de [14]) . . . . .	21
2.13	Mecanismos de crescimento de NTN <sub>B</sub> 's; (a) átomos de B agregados às partículas de Fe, em atmosfera de N <sub>2</sub> ; (b) NTN <sub>B</sub> 's crescidos sobre o substrato metálico. (Adaptado de [48]) . . . . .	22
2.14	Exemplo de sistema de síntese pelo método CVD. (Adaptado de [49]) . . . . .	23
2.15	Modelo de crescimento de NTN <sub>B</sub> 's proposto por Lourie. (Extraído de [41]) . . . . .	23
2.16	(a) Imagem dos 2g de NTN <sub>B</sub> 's sintetizados; (b) Imagem MEV; (c) Imagem MET (Extraído de [53]) . . . . .	25
2.17	Diagrama em bloco dos tipos de CVD usados na síntese de NTN <sub>B</sub> 's. (Adaptado de [55]) . . . . .	25
2.18	Representação genérica do vínculo entre domínios e tamanhos de partículas ferromagnéticas. (Extraído de [56]) . . . . .	27
2.19	Comportamento magnético de diferentes tipos de materiais. (Extraído de [57]) . . . . .	27
2.20	Ilustração do funcionamento da terapia por hipertermia magnética. (Acessível em [58]) . . . . .	28
3.1	Imagens do processo usado para síntese de SPION's por eletrodeposição. (Fonte do próprio autor) . . . . .	30
3.2	Medidas de espectrofotometria de UV-VIS da solução utilizada na eletrodeposição. (Fonte do próprio autor) . . . . .	31
3.3	Curva de calibração em relação ao pico de maior intensidade. (Fonte do próprio autor) . . . . .	31
3.4	Pirólise de polímeros fenólicos catalisado pelo ferro. (Extraído de [63]) . . . . .	32
3.5	Fórmula química da ureia. (Fonte do próprio autor) . . . . .	32
3.6	Processamento das substâncias para formação da formulação base. (Fonte do próprio autor) . . . . .	34
3.7	Rampa de aquecimento da síntese dos NTN <sub>B</sub> 's. (Fonte do próprio autor) . . . . .	35
3.8	Dendrímeros de poli(propileno imina) de geração zero (G <sub>0</sub> ), um (G <sub>1</sub> ), dois (G <sub>2</sub> ), três (G <sub>3</sub> ) e quatro (G <sub>4</sub> ). (Acessível em [71]) . . . . .	36
3.9	Termograma do PPID (Extraído de [73]) . . . . .	37
3.10	Ciclo de histerese em materiais magnéticos.(Adaptado de [56]) . . . . .	38
3.11	Equipamento utilizado na caracterização magnética dos SPION's; A) Fonte de corrente; B) Computador; C) Vibrador 50/60Hz; D) Eletroímã. (Extraído de [75]) . . . . .	38
3.12	Espectro eletromagnético. (Extraído de [78]) . . . . .	40
3.13	Modelo intuitivo de uma molécula diatômica heteronuclear. (Fonte do próprio autor) . . . . .	40
3.14	Tipos de movimentos vibracionais. (Acessível em [79]) . . . . .	41
3.15	Equipamento utilizado nas medidas de FTIR. (Fonte do próprio autor) . . . . .	42
3.16	Esquematização do interferômetro de Michelson e do espectro resultante da aplicação da transformada de Fourier. (Extraído de [80]) . . . . .	43

3.17	Ilustração do funcionamento do acessório ATR. (Extraído de [81]) . . . . .	43
3.18	Equipamento utilizado nas medidas de TGA e síntese. (Fonte do próprio autor)	45
3.19	Diagrama genérico de um equipamento de TGA. (Extraído de [82]) . . . . .	45
3.20	Volume de interação elétron-amostra. (Extraído de [84]) . . . . .	46
3.21	Equipamento utilizado nas medidas morfológicas por MEV. (Fonte do próprio autor) . . . . .	47
3.22	Esquema ilustrativo dos componentes que formam o MEV. (Acessível em [85])	48
3.23	Esquema ilustrativo da emissão de raios X característicos. (Extraído de [86]) .	49
3.24	Espectros de raios X de freamento e característicos para alvos de W e Mo, quando aplicação uma aceleração de 35 kV aos elétrons. (Extraído de [86]) . .	50
3.25	Exemplo de análise por EDS de um material arbitrário. (Fonte do próprio autor)	50
3.26	Esquema ilustrativo dos componentes que formam o MET (esquerda); Modo de interação do feixe de elétrons com a amostra e seus possíveis produtos (direita). (Acessível em [88, 84]) . . . . .	52
3.27	Estrutura cristalina hexagonal compacta; célula unitária com modelo de esferas reduzidas (esquerda) e agregado de átomos (direita). (Extraído de [25]) . . . . .	53
3.28	Lei de Bragg. (Extraído de [89]) . . . . .	54
3.29	Equipamento utilizado nas medidas de DRX. (Fonte do próprio autor) . . . . .	54
3.30	Esquematização de um sistema composto por monocromador e detector de raios X. (Adaptado de [60]) . . . . .	55
4.1	Medidas de magnetização das amostras colhidas nas sínteses por eletrodeposição. (Fonte do próprio autor) . . . . .	56
4.2	Medidas de espectrofotometria de UV-VIS de alíquotas de solução colhidas entre cada uma das cinco sínteses de SPION's. (Fonte do próprio autor) . . . . .	57
4.3	Medidas de TGA da formulação ternária em diferentes taxas de aquecimento. (Fonte do próprio autor) . . . . .	58
4.4	Regressão linear utilizando os métodos Kissinger no cálculo da energia de ativação. (Fonte do próprio autor) . . . . .	59
4.5	Regressão linear utilizando os métodos Ozawa no cálculo da energia de ativação. (Fonte do próprio autor) . . . . .	59
4.6	Medidas de TGA da formulação ternária com PPID em diferentes taxas de aquecimento. (Fonte do próprio autor) . . . . .	60
4.7	Regressão linear utilizando os métodos Kissinger no cálculo da energia de ativação. (Fonte do próprio autor) . . . . .	61
4.8	Regressão linear utilizando os métodos Ozawa no cálculo da energia de ativação. (Fonte do próprio autor) . . . . .	61
4.9	Difratograma do material sintetizado a partir da composição ternária. (Fonte do próprio autor) . . . . .	62
4.10	Detalhe do espectro infravermelho do material sintetizado a partir da composição ternária, em escala de 1500 a 600 $cm^{-1}$ . (Fonte do próprio autor) . . . . .	63

---

4.11	Espectro infravermelho do material sintetizado a partir da composição ternária, em escala de 4000 a 600 $cm^{-1}$ . (Fonte do próprio autor) . . . . .	63
4.12	Partículas reagindo ao campo magnético do imã (esquerda); Imagem obtida por MEV dos agregados de partículas (direita). (Fonte do próprio autor) . . . . .	64
4.13	Imagens de MEV com diferentes magnificações da síntese a partir da composição ternária na presença de SPION's. . . . .	65
4.14	Imagens de MEV da síntese a partir da composição ternária e PPID, na presença de SPION's. A micrografia ampliada inserida corresponde à imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM). O tamanho da barra na figura inserida corresponde a 1 $\mu m$ . (Fonte do próprio autor)	66
4.15	Imagens da MET dos NTNB's produzidos. (Fonte do próprio autor) . . . . .	66
4.16	Imagem térmica de uma suspensão de NTNB's na concentração de 100 $mg.mL^{-1}$ em PBS pH 7,4. A imagem foi obtida com uma câmera de infravermelho (E30, FLIR) colocada a cerca de 30 cm dos tubos de <i>eppendorf</i> que continha a suspensão. (Fonte do próprio autor) . . . . .	67
4.17	Espectro EDS da amostra obtida na síntese sem o doador de N adicional. (Fonte do próprio autor) . . . . .	68
4.18	Espectro EDS da amostra obtida na síntese com PPID. (Fonte do próprio autor)	69

# Lista de Tabelas

3.1	Principais fatores que influenciam medidas de TGA. . . . .	44
4.1	Valores de $d_{hkl}$ calculados com informações do difratograma . . . . .	62

# Lista de Símbolos

## Símbolos Latinos

B	Boro
C	Carbono
O	Oxigênio
N	Nitrogênio
H	Hidrogênio
Mg	Magnésio
Li	Lítio
Co	Cobalto
Mo	Molibdênio
W	Tungstênio
Fe	Ferro
Cl	Cloro
Cu	Cobre
S	Momento Angular de Spin
L	Momento Angular Orbital
H	Intensidade do Campo Magnético
M	Intensidade de Magnetização
$B_i$	Indução Magnética
V	Volume
R	Constante Universal dos Gases
$m_o$	Constante de Permeabilidade Magnética no Vácuo
c	Velocidade da Luz no Vácuo
h	Constante de Plank
k	Constante de Força da Ligação
u	Unidade de Massa Atômica

---

$d_c$	Diâmetro Crítico
$d_{hkl}$	Distância Interplanar
$M_s$	Magnetização de Saturação
$M_r$	Magnetização Remanente
$H_c$	Campo Coercitivo
$T_m$	Temperatura Máxima do Pico

## Símbolos Gregos

$\beta$	Taxa de Aquecimento
$\theta$	ângulo de Incidência
$\lambda$	Comprimento de Onda
$\nu$	Número de Onda
$\mu_{at}$	Momento de Dipolo Magnético Atômico
$\pi$	Ligação Pi
$\sigma$	Ligação Sigma
$\chi$	Susceptibilidade Magnética

# Lista de Abreviaturas

SPION's	Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TGA	Análise Termogravimétrica
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada
EELS	Espectroscopia por Perda de Energia dos Elétrons
NTC's	Nanotubos de Carbono
NTNB's	Nanotubos de Nitreto de Boro
NCPS	Nanotubos de Carbono de Parede Simples
NCPM	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
PPID	Dendrímero de Poli(propileno imina)
CVD	Deposição Química de Vapor
BOCVD	Deposição Química de Vapor por Oxidação do Boro
BNCT	Terapia de Captação de Nêutrons pelo Boro
NB	Nitreto de Boro
PM	Materiais Paramagnéticos
FM	Materiais Ferromagnéticos
AFM	Materiais Antiferromagnéticos
FIM	Materiais Ferrimagnéticos

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Nanotubos

A nanotecnologia tem experimentado uma evolução muito acelerada nas últimas décadas acerca de sua manipulação, desenvolvimento e aplicação, devido a ferramentas de pesquisa cada vez mais avançadas e refinadas, que permitem a identificação, ou até a visualização em escala nanométrica, dos materiais que estão sendo estudados.

No enquadramento dos materiais em escala nanométrica, é de suma importância o entendimento dos arranjos estruturais, pois diversos materiais possuem propriedades singulares quando apresentados em dimensões reduzidas. Como exemplo, os nanotubos de carbono são materiais tubulares formados a partir do enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno, possuindo diâmetro na faixa de nanômetros e comprimentos variando desde micrômetros até vários centímetros [1].

Os nanotubos tiveram sua primeira aparição em 1889 em uma patente norte-americana que relatava filamentos de carbono produzidos a partir de hidrocarbonetos exposto, em suportes de metal, a altas temperaturas. Porém, com os aparatos experimentais dessa época não foi possível o estudo aprofundado desses filamentos, bem como suas excepcionais propriedades mecânica, elétrica e térmica [2].

Algumas citações sobre estruturas tubulares constituídas de carbono surgiram também na década de 50, entretanto somente anos mais tarde foram, de fato, apresentados. Em 1991, utilizando o processo de pirólise do grafite em atmosfera controlada de hélio, Iijima [3] sintetizou nanotubos de carbono e fez sua descrição química e física, sendo considerada pioneira para esses materiais. Os resultados tiveram grande impacto na química e física do carbono, pois permitiria um vasto campo de aplicações, tanto isolados quanto combinados com outros tipos de materiais, como metais e polímeros, formando os chamados materiais compósitos.

Nos dois anos seguintes, Iijima e Ichihashi [4] aperfeiçoaram as técnicas de síntese e

purificação obtendo nanotubos de carbono de parede simples (NCPS), esses com simplificada descrição computacional e predições das propriedades. Entretanto, houve um aumento na complexidade de síntese e, conseqüentemente, a elevação do custo de produção quando comparados aos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM) obtidos em 1991. As propriedades eletrônicas dos NCPS, que são as mais atrativas em aplicações na nanotecnologia, se equivalem aos dos NCPM perfeitos em decorrência do fraco acoplamento entre os nanotubos de carbonos concêntricos.

Além dos nanotubos de carbono, foram propostos teoricamente outros materiais na forma de tubos compostos por elementos da família III-V da tabela periódica. Em 1981, Ishii *et al.* [5] reportou a formação de nanotubos de nitreto de boro (NTNB's) através da oxidação do nitreto de boro em pó sob aquecimento controlado. Apenas a partir de 1995 foram sintetizados e estudados de maneira aprofundada as propriedades dos NTNB's de paredes múltiplas, sendo o primeiro relato com uma descrição mais detalhada [6].

As singulares propriedades dos NTNB's trouxeram grande interesse na aplicação em diversas áreas de conhecimento, porém rotas de síntese mais eficientes ainda necessitam ser exploradas, requerendo maior controle na formação estrutural e produção em grandes quantidades.

## 1.2 Carbono e suas formas alotrópicas

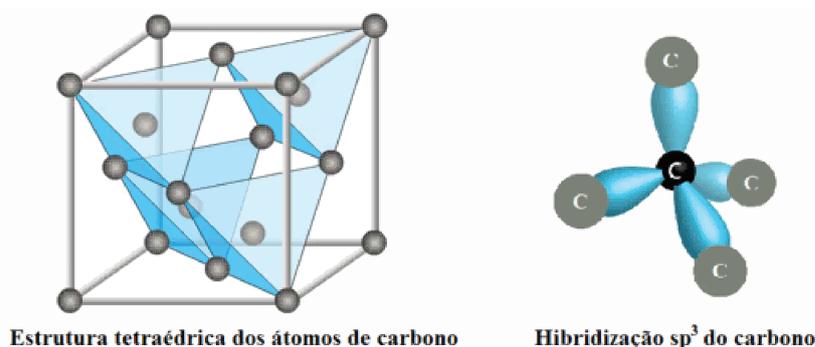
Estudos que abordam materiais a base de carbono são realizados desde muito tempo em decorrência da sua abundância na natureza, com motivação extra pela ampla capacidade de formação de compostos distintos, tanto em formas estruturais quanto em propriedades.

O carbono é o primeiro elemento químico da família IVA da tabela periódica, possuindo seis elétrons orbitando ao redor do núcleo e massa atômica  $12u$ . A distribuição eletrônica é identificada com dois elétrons permanecendo fortemente ligados ao núcleo no orbital  $1s^2$ , ou também dito primeira camada, e os outros quatro elétrons se posicionam nos níveis  $2s^2 2p^2$ , na banda de valência.

A versatilidade do carbono em realizar ligações químicas é consequência da excepcional capacidade de se hibridizar, nas formas  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , sendo o único elemento da família IVA a portar tal característica, devido à falta de elétrons internos tipo  $p$ . Substâncias com estruturas e propriedades distintas constituídas de um mesmo elemento químico, ditas alotrópicas, podem ser formadas devido esses três tipos de ligações.

O diamante, por exemplo, é um sólido formado apenas por átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ , onde cada átomo é conectado a outros quatro adjacentes através de ligações fortes do tipo  $\sigma$ , com ângulos de  $109^\circ 28'$  entre si formando uma geometria tetraédrica, conforme é possível identificar na Figura 1.1. Esse arranjo estrutural concede ao material elevadíssima dureza, alta condutividade térmica, caráter eletrônico isolante e elevado índice de refração a luz

visível. Adicionalmente, quando puros e com planos cristalinos dispostos de maneira desejável, possuem grandioso valor comercial.

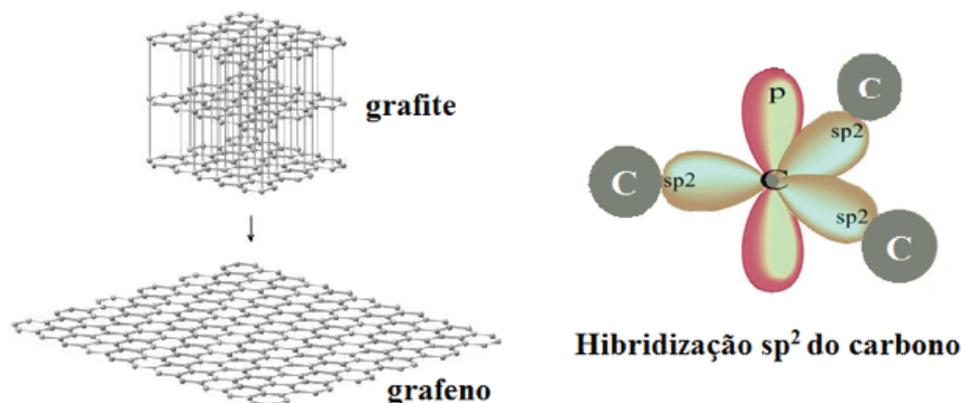


**Figura 1.1:** Arranjo estrutural tetraédrico dos átomos de carbono para formação do diamante (esquerda); hibridização  $sp^3$  do carbono (direita). (Adaptado de [7])

Ligações químicas com hibridização  $sp^2$ , Figura 1.2 (direita), do carbono permitem formações estruturais interessantes. A estrutura mais simples que possui esse modo de interação é composto por camadas hexagonais de átomos de carbono posicionados em cada vértice, tendo outros três átomos como vizinhos mais próximos, cujas ligações podem ser simples ou duplas. As mais fortes do tipo  $\sigma$  estão localizadas nas três ligações planares formando ângulos de  $120^\circ$  entre si, e a  $\pi$  compreende orbitais fora do plano, que também são responsáveis pelas interações fracas entre elétrons mais deslocalizados da superfície das camadas, mantendo-as conectadas. Por terem grandeza pequena, essas ligações secundárias de van der Waals possibilitam que planos sejam deslizados ou separados com facilidade quando há aplicações de forças externas.

Uma única camada ao ser isolada foi nomeada de grafeno e o grafite representa o empilhamento desses grafenos fracamente unidos, como mostrado na Figura 1.2 (esquerda). Em contraste com o diamante, o grafite possui boa função condutora de eletricidade e calor ao longo das camadas, baixa resistência mecânica devido ao fraco acoplamento entre os planos e valor comercial muito inferior. Nota-se a enorme discrepância entre as propriedades e valorização de materiais constituídos por um mesmo elemento químico, porém com formações estruturais distintas.

As formas alotrópicas do carbono, diamante e grafite, mantiveram-se exclusivas até o ano de 1985, quando Kroto e seus colaboradores [10] descobriram um novo material com número limitado de átomos em sua estrutura. Ele apresentava formato esferoidal em escala nanométrica com ligações exclusivamente por átomos de carbono de hibridização  $sp^2$  (Fig. 1.3 (a)). Sua fórmula química foi descrita por  $C_{60}$ , sendo chamado de buckminsterfulereno, mais conhecido por fulereno. Assim surgiu uma nova família de alotropos do carbono que, a rigor, representam uma forma molecular do carbono. Outras moléculas de fulereno com maiores quantidades de carbono também foram sintetizadas, como por exemplo, o  $C_{70}$ , que não possui boa esfericidade.



**Figura 1.2:** Representação da folha de grafeno e grafite (esquerda); Hibridização  $sp^2$  do carbono (direita). (Adaptado de [8, 9])

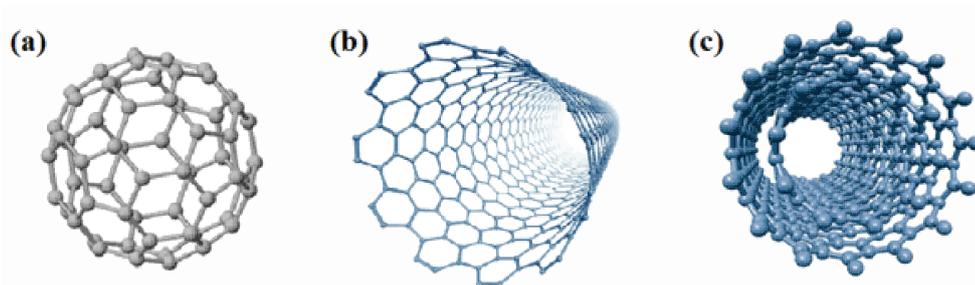
Alguns anos mais tarde, a nanociência novamente passou por um grande avanço com o surgimento de um novo campo de pesquisas e aplicações. Iijima [3] anunciou, em 1991, o sucesso na produção de um nanomaterial com formato tubular contituído apenas por átomos de carbono e possuindo excepcionais propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas.

Citações das décadas de 50 e 70 haviam afirmado o êxito na formação de estruturas com aspecto de carbono fibroso em escala nanométricas. Um artigo publicado em 1952 na Rússia, por Radushkevich e Lukyanovich [11], descreveu sobre estruturas tubulares com paredes múltiplas de diâmetro de 50 nm a partir da decomposição térmica de monóxido de carbono em substrato de ferro. Outra pesquisa apresentada em 1976 no Japão, por Oberlin *et al.* [12], relatou o crescimento de fibras de carbono com diâmetros variando entre 2 e 50 nm através da pirólise da mistura de benzeno e hidrogênio a 1100°C, também na presença de partículas catalisadoras. Entretanto, somente no trabalho de Iijima [3] foi feita a descrição detalhada desse material, tanto formas e modelo de crescimento quanto propriedades, sendo considerado o pioneiro dos nanotubos.

As pesquisas realizadas por Iijima e seus colaboradores [3, 4] trouxeram maior entendimento quanto ao mecanismo de formação dos NTC's, tipos de estruturas e variáveis que podem afetar suas propriedades. A síntese nessa ocasião foi conduzida sob pressão e atmosfera controlada, transformando o grafite dos eletrodos em plasma com o emprego do método de descarga por arco elétrico, o qual será explicado detalhadamente mais adiante.

O nascimento dos NTC's se deu com o enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno em torno de seu próprio eixo, sendo denominados nanotubos de carbono de parede simples (NCPS) ou paredes múltiplas (NCPM), respectivamente, Figura 1.3 (b) e (c). As folhas de repetições hexagonais são geradas através do aquecimento adequado de material grafítico, promovendo a ruptura das ligações secundárias de van der Waals. As distâncias entre as camadas do NCPM se aproximam da observada no grafite, na ordem de 0,34 nm, onde pode apresentar desde duas

até dezenas de camadas concêntricas.



**Figura 1.3:** Ilustração das formas alotrópicas do carbono:(a) Fulereno; (b) NCPS; (c) NCPM. (Adaptado de [1])

Os cilindros constituídos somente por uma camada eram escassos inicialmente, porém com o passar dos anos foram surgindo técnicas capazes de rendimentos muito maiores, assim como o aprimoramento de sua qualidade. Como muitas das propriedades desses materiais dependem do diâmetro, os NCPS tiveram maior interesse na comunidade científica devido a facilidade na descrição computacional, porém ainda necessitando de melhorias práticas em relação ao controle de crescimento e homogeneidade de síntese.

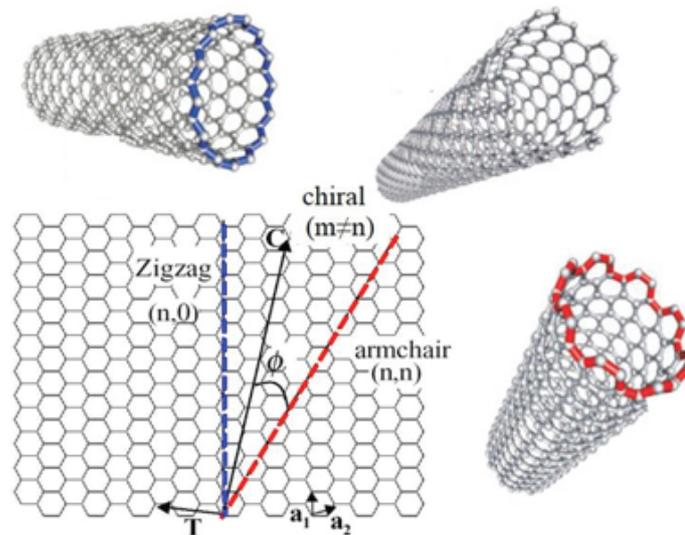
Atualmente, sistemas sofisticados são encontrados crescendo NCPS com alta pureza, qualidade e quantidade, entretanto os custos continuam muito elevados fazendo com que sua aplicação seja limitada. Por conseguinte, os NCPM se tornaram forma alternativa para utilização em escala industrial, devido à maior facilidade de obtenção e purificação.

## 1.3 Propriedades dos Nanotubos de Carbono

A enorme ênfase dada aos NTC's no início da década de 90 foi motivada pelas características singulares e excepcionais encontradas nos estudos publicados por Iijima [3]. Infinitudes de aplicações foram almejadas nas diversas áreas do conhecimento, individualmente ou em conjunto com outros materiais com a finalidade de melhoria de suas propriedades intrínsecas. Dentre as muitas qualidades dos NTC's, algumas são bastante imperativas.

Ligações entre carbonos com hibridização  $sp^2$  são as mais fortes existentes na natureza, o que proporciona elevada resistência mecânica a materiais com essa forma de interação. Como já discutido anteriormente, os nanotubos de carbono são formados por esse tipo de hibridização, concedendo valores individuais extremamente elevados de módulo de Young, na ordem de TPa, parâmetro esse que define o nível de rigidez dos materiais. Para complementar a diferenciada forma de ligação, o formato dos NTC's permite que sejam flexionados e tensionados sem que haja danos estruturais, caráter que também justifica a grande resistência alcançada.

Em relação às propriedades eletrônicas, as nanoestruturas criadas dependem de como acontece a união das duas laterais opostas da camada de grafeno, sendo possíveis três tipos de configurações diferentes, os quais definirão suas propriedades baseados no diâmetro e ângulo *chiral*. Quando são considerados os NCPS, esses dois parâmetros resultam no chamado índice de Hamada ( $n,m$ ). As informações do par ( $n,m$ ) com os vetores unitários da rede hexagonal definem o chamado vetor *chiral*  $C$ , que especifica a posição relativa entre dois sítios, como observado na Figura 1.4.



**Figura 1.4:** Representação do modo de formação do NCPS pela definição do vetor *chiral*  $C$ . (Extraído de [13])

Os tipos de formações de NCPS são dependentes dos valores do par ( $n,m$ ) que podem ser classificados como *armchair* ( $n = m$ ), *zig-zag* ( $n,m = 0$ ) ou *chiral* ( $n = m = 0$ ). Concomitantemente, o ângulo *chiral* ou helicidade  $\Phi$  define qual o tipo de tubo será manifestado quando acontecer o enrolamento do grafeno. Ângulos variando de  $0$  e  $30^\circ$  podem gerar estruturas tipo *zig-zag* até *armchair*, com o *chiral* entre eles.

A prévia introdução dos tipos de NCPS é fundamental para o entendimento das propriedades eletrônicas que esses materiais podem assumir. Utilizando como referência o índice de Hamada ( $n,m$ ) para realizar a distinção eletrônica dos nanotubos, tem-se que quando o par  $n-m$  forem múltiplo de 3, possuirão caráter metálico, e não tendo essa multiplicidade serão semicondutores. Os tipos *zig-zag* e *chiral* são capazes de originar tanto tubos com propriedades metálicas quanto semicondutoras, entretando os do tipo *armchair* são sempre metálicos [2, 14].

Os nanotubos de carbono perfeitos portando algumas ou várias camadas têm propriedades eletrônicas parecidas com os NCPS, em consequência da fraca conexão entre os tubos concêntricos.

A extraordinária condutividade térmica na direção do eixo dos NTC's também é uma

característica de grande interesse científico. Essa propriedade foi herdada do material base utilizado na formação dos tubos, o grafite, que tem o calor específico dominante por fônons em temperaturas acima de 20K. Para NCPM isolados e de grande diâmetro foram encontrados valores de condutividade térmica maiores aos do grafite (3000 W/m.K) a temperatura ambiente. Deve-se ressaltar que essa propriedade dos NTC's é uma das mais altas conhecidas, porém quando medida ao longo do eixo do tubo, sendo bom isolante na direção perpendicular.

O NTC idealizado trás grande reatividade química nas duas bases do cilindro, devido às ligações incompletas dos átomos extremos. Entretanto, em materiais obtidos experimentalmente é observada a presença de muitos defeitos em toda dimensão do nanotubo, que prejudicam as propriedades intrínsecas, mas viabiliza novas funcionalidades através de diversas modificações químicas introduzidas nas regiões defeituosas reativas.

A diversidade de características especiais dos NTC's corrobora a premissa que sua descoberta revolucionou a nanociência e nanotecnologia, estimulando a manifestação de novas possibilidades na física e química do carbono.

## 1.4 Aplicações dos Nanotubos de Carbono

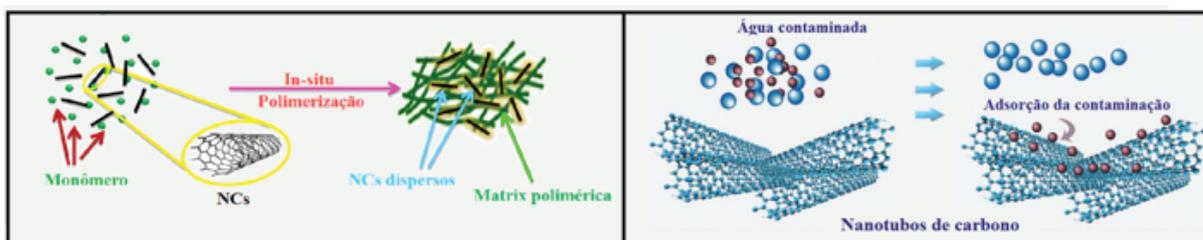
Tendo como suporte de arguição as propriedades excepcionais dos nanotubos de carbono citadas na subseção anterior, é de se esperar que essa família de alótropos do carbono encaminhe grandes avanços científicos. De fato, muitas áreas do conhecimento passaram a aproveitar essas características como forma de aperfeiçoar ou suprir necessidades até então inalcançadas.

Materiais poliméricos sintéticos são conhecidos por suportarem modestas cargas antes que ocorra o rompimento de sua estrutura. Se comparados a outras classes de materiais, como as ligas metálicas com alto teor de carbono, é trivialmente percebido que essa debilidade dos polímeros limita muito as possibilidades de utilização. Assim, a preparação de nanocompósitos torna-se muito desejável, adicionando NTC's à matriz polimérica de maneira adequada para obter maiores resistências, como exemplificado na Figura 1.5 (esquerda), ou torná-los condutores de eletricidade caso o material incorporado tenha caráter metálico [2].

O tipo de estrutura conseguida pelos NTC's faz com que atinjam resistências até dez vezes superiores a fibras de carbono, ou cem vezes mais resistentes que o aço e com densidade muito menor. Com potencial aplicação como reforços de materiais, o conjugado possuindo nanotubos de carbono pode resultar em sistemas extremamente rígidos. Essas características direcionam fortemente para utilizações na indústria aeronáutica e construção civil, possibilitando a criação de novos compósitos com estruturas mais leves e resistentes.

Os NTC's também promovem grandes avanços em dispositivos que necessitam de alto rendimento de absorção, conservação e condução de energia (calor), sendo empregados em células fotovoltaicas, atuando principalmente na camada transportadoras de elétrons [15]. Em

auxílio do meio ambiente, são utilizados como filtros em processos de descontaminação de água ou até a retirada do sal para torná-la potável, como representado na Figura 1.5 (direita) [16].



**Figura 1.5:** Representação do processo de polimerização *in situ* com NTC's incorporados (esquerda); Adsorção de contaminantes orgânicos presentes água nas paredes dos NTC's (direita). (Adaptado de [17])

A dependência das propriedades eletrônicas com diâmetro e quiralidades conferem aos NTC's posição diferenciada entre os tipos de materiais condutores e semicondutores. Devido a grande diversidade de *bandgap* que pode ser conseguida pelos NTC's semicondutores, aplicações no campo da eletrônica são utilizadas no intuito de sofisticar os circuitos eletrônicos, torná-los flexíveis (Figura 1.6), reduzir o tamanho de dispositivos e criação de poderosos nanoprocessadores que poderão substituir os atuais chips de silício. Em caráter metálico, têm a capacidade de conduzir eletricidade de forma muito mais eficiente que os fios de cobre, por exemplo, diminuindo as perdas energéticas que acontecem por efeito Joule.



**Figura 1.6:** Circuito eletrônico flexível contendo NTC's. (Acessível em [18])

No âmbito da medicina, o tamanho em escala nanométrica permite sua introdução dentro das células para agir como sensores de diagnósticos ou tratamento de enfermidades. Com elevada área superficial, moléculas alvo adsorvidas nas paredes dos NTC's conseguem ser facilmente detectadas e medidas com alta precisão. Entretanto, mesmo sendo constituído por carbono, elemento abundante no corpo humano, a citotoxicidade dos NTC's podem acarretar a morte molecular, sendo um fator limitante nesse tipo de aplicação. Uma alternativa interessante para eliminar esse inconveniente, é o revestimento dos tubos com substâncias que são invisíveis ao mecanismo de defesa celular, chamadas biocompatíveis.

As aplicações citadas de forma breve são apenas uma pequena fração do ancho potencial dos nanotubos de carbono. Embora os estudos sobre as funcionalidades desses materiais tenham

avançados muito nos últimos anos, ainda existem diversos modos de explorar as propriedades excepcionais dos NTC's.

## 1.5 Nitretos de Boro: Similaridades entre Nitretos de Boro Hexagonais e a Grafite

O grafite e o nitreto de boro possuem semelhanças estruturais muito atrativas para o emprego como material precursor no processo de síntese de nanotubos. Para relacionar esses dois materiais, primeiramente, é necessário entender melhor quais elementos químicos que os compõem, o tipo de ligação que faz a conexão entre eles e a maneira como estão ordenados.

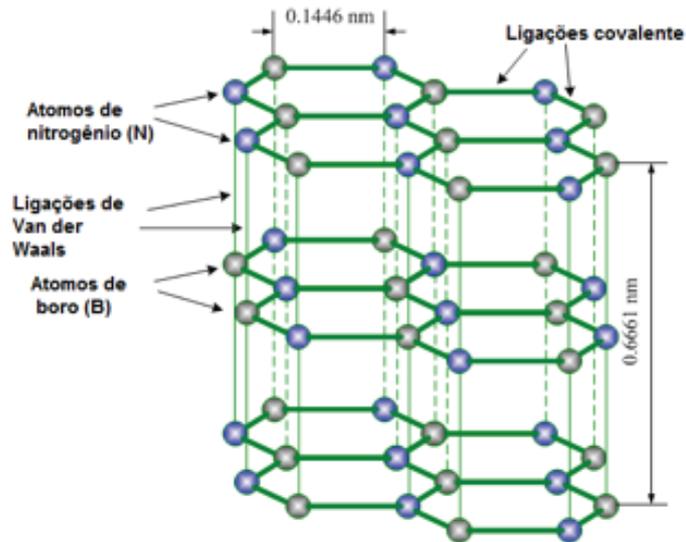
Como já descrito anteriormente, o grafite é uma substância alótropica do carbono constituído por inúmeras camadas (grafenos) conectadas por forças secundárias de van der Waals. Cada camada possui átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  ligando-se covalentemente a outros três, formando uma rede hexagonal que assemelha a uma colméia.

Diferentemente do grafite, o nitreto de boro (NB) é o composto químico binário formado por elementos da família IIIA e VA da tabela periódica. O boro, IIIA, é um elemento classificado como semimetal que possui cinco elétrons orbitando seu núcleo com configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^1$ . O nitrogênio, VA, é especificado como não-metal, igualmente ao carbono, com sete elétrons distribuídos em duas camadas eletrônicas,  $1s^2 2s^2 2p^3$ , sendo necessários mais três para se tornar estável. Pode ser observado que a proximidade entre os três elementos na tabela periódica,  ${}^5B$ ,  ${}^6C$ ,  ${}^7N$ , faz com que as características eletrônicas sejam semelhantes, bem como os tipos de ligações que podem desenvolver.

Ligações químicas entre boro e nitrogênio que dão origem as estruturas do nitreto de boro são exclusivamente de caráter covalente, sendo encontrados com hibridização tipo  $sp^2$  e  $sp^3$ , assim como acontece com o carbono. São quatro os tipos de estruturas cristalinas que o NB pode assumir baseado na hibridização das ligações: cúbica (c-NB), wurtzítica (w-NB), hexagonal (h-NB) e romboédrica (r-NB). As duas primeiras são formadas a partir de ligações  $sp^3$  e as duas últimas possuem o acoplamento interatômico muito mais forte, do tipo  $sp^2$ .

Dentre essas formas cristalinas conseguidas pelo NB, a fase hexagonal é uma das mais importantes por possuir grande estabilidade e semelhança estrutural com o grafite, sendo conhecido como grafite branco. Cada átomo de boro liga-se a três átomos de nitrogênio adjacentes, assim como cada nitrogênio é ligado a três boros vizinhos, formando um plano com inúmeros hexágonos, como pode ser observado na Figura 1.7. As camadas são conectadas via ligações de van der Waals, igualmente no grafite, que viabiliza também sua utilização como materiais lubrificantes, uma vez que deslizamento entre os planos ocorre facilmente.

Muitas das características físicas e químicas desses materiais são semelhantes, como



**Figura 1.7:** Estrutura do h-NB. (Acessível em [19])

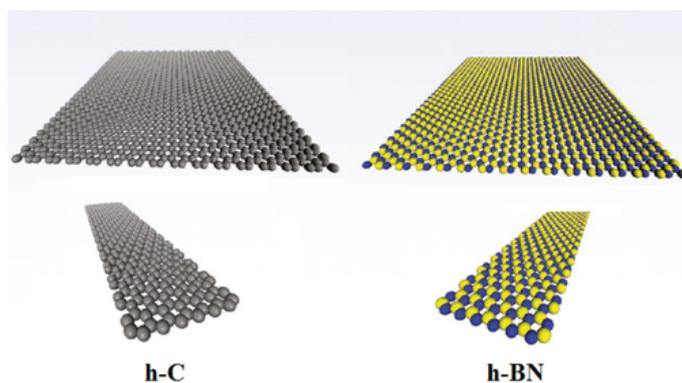
exemplos, a inércia química, condutor térmico, elevada temperatura de fusão e alta resistência a corrosão. Entretanto, embora as estruturas cristalinas do h-C e h-NB sejam iguais e os parâmetros de rede muito próximos, as propriedades eletrônicas diferem bastante. Ao contrário do grafite, o nitreto de boro hexagonal pode assumir apenas o caráter isolante, com energia entre a banda de valência e banda condução (*bandgap*) variando entre 5,3 e 5,9 eV, propiciante o crescimento de tubos com propriedades eletrônicas uniformes.

## Capítulo 2

# Nanotubos de nitreto de boro (NTNB's): Revisão da literatura

### 2.1 Descoberta do NTNB: deslocamento de carbono pelo boro

Estudos teóricos sobre as similaridades entre materiais a base de carbono e nitreto de boro (NB) foram apresentados pela primeira vez em 1994 nos trabalhos de Rubio *et al.* e Blase *et al.* [20, 21]. Nele constavam previsões de propriedades e estruturas tubulares semelhantes aos nanotubos de carbono obtidos experimentalmente por Iijima poucos anos antes, porém compostos por inúmeras parcelas primárias hexagonais provenientes do NB.



**Figura 2.1:** Semelhanças entre as camadas hexagonais de C e NB. (Adaptado de [22])

O interesse no deslocamento do carbono pelo boro surgiu devido às semelhanças químicas entre os elementos, que foram citadas de maneira sucinta no capítulo anterior, e de ambos poderem exibir materiais com estrutura cristalina hexagonal caracterizada pelas ligações  $sp^2$ , como ilustrado na Figura 2.1, os quais possuem grande potencial para criação de nanotubos,

assim como realizado e consolidado com os de carbono empregando o grafite como componente precursor de síntese.

As propriedades previstas para os nanotubos crescidos a base de NB hexagonal mostraram a ampla possibilidade de aplicações em diversos ramos da ciência e tecnologia, por possuir excepcional estabilidade térmica, química e eletrônica, bem como propriedades mecânicas superiores a dos NTC's.

Nos subcapítulos a seguir serão descritas as principais propriedades dos NTN's e suas potenciais aplicações de interesse, com destaque na biotecnologia, onde podem ser utilizados radioisótopos como materiais suporte para a técnica de Terapia de Captação de Nêutrons pelo Boro (BNCT - Boron Neutron Capture Therapy), que é designada para o tratamento de câncer.

## 2.2 Propriedades dos NTN's

O entendimento das propriedades dos materiais são extremamente importantes para o correto direcionamento de aplicação, visando à otimização de projetos ou sistemas que necessitam de melhorias de rendimento. Na busca do aperfeiçoamento, devem-se levar em consideração diversos fatores que podem ou não viabilizar o emprego do material em uma aplicação, como por exemplo, um dos mais importantes atualmente, o custo de processamento e acabamento do produto final.

Em geral, os nanotubos são incorporados a matriz de outros materiais com a finalidade de promover a melhoria de suas propriedades, sendo elas mecânica, térmicas, magnéticas, elétricas ou ópticas, dando origem a materiais com propriedades únicas, os já mencionados compósitos.

A anisotropia dos nanotubos faz com que o entendimento aprofundado das interações entre nanotubos e material base seja imprescindível, para que se atinjam as propriedades requeridas em orientações específicas. Concomitantemente, as concentrações dos elementos adicionados devem contemplar o equilíbrio entre todas as propriedades macroscópicas, visando o aperfeiçoamento das propriedades alvo de aplicação, porém sem comprometer outras que são intrínsecas e benéficas do material base.

Os NTN's são materiais de coloração branca que, ao contrário dos NTC's de cor negra, não absorvem radiação eletromagnética no espectro visível. Macroscopicamente podem apresentar-se no formato de emaranhado de fibras, redes e outros, dependendo da técnica e das condições iniciais aplicadas na síntese. Na Figura 2.2, é possível observar o material fibroso e com predominância da coloração bege, como consequência de pequenas quantidades de boro amorfo impregnadas nas fibras, que podem ser removido facilmente com um pós-tratamento de purificação [23].

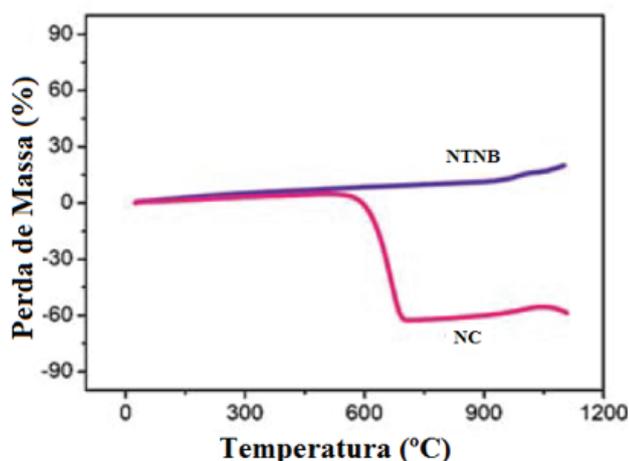
De modo inverso aos nanotubos de carbono, as propriedades eletrônicas dos NTN's são



**Figura 2.2:** Material fibroso composto por fios de NTN<sup>B</sup>'s (Extraído [23])

independentes da sua configuração geométrica, ou seja, independe da quiralidade e diâmetro dos tubos, sendo sempre semicondutores com *bandgap* largo de energia próximo a 5,5 eV, como previsto por Blase e colaboradores através de cálculos quânticos de estrutura de bandas [21]. Esse caráter eletrônico é herdado do material precursor da síntese dos nanotubos, h-NB, que é um péssimo condutor elétrico em temperatura ambiente e se que aproxima aos isolantes.

Outra característica que trás grande interesse nessas estruturas é a notável estabilidade térmica e baixa reatividade química, que possibilita o material ter elevada resistência a oxidação. Dados obtidos por Zhi *et al.* [24], em 2005, corroboraram essa estabilidade química, cujos os resultados indicaram a ausência de oxidação até temperaturas próximas a 1.100°C para NTN<sup>B</sup>'s finos (diâmetros de 20 nm) e purificados. Em comparação, os NTC's têm o processo de oxidação iniciado em temperaturas modestas, em torno de 500°C, mostrando maiores possibilidades de aplicações dos NTN<sup>B</sup>'s devido a larga faixa térmica de operação, como pode ser visualizado nas curvas de análises térmicas da Figura 2.3.



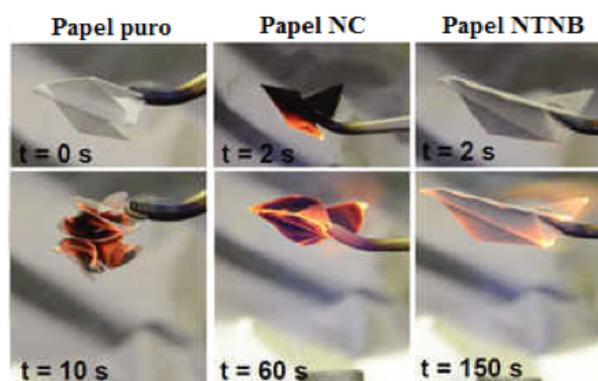
**Figura 2.3:** Curvas TGA comparativas dos NTN<sup>B</sup>'s e NTC's. (Adaptado de [24])

As nanoestruturas geradas a partir do NB são mais atraentes em vários aspectos com relação às estruturas de C. Um dos parâmetros mais importantes no domínio da ciência dos

materiais é o módulo de Young ou de elasticidade, que está associado a várias propriedades mecânicas que designa a rigidez de um sólido. Esse conceito intrínseco é direcionado a materiais isotrópicos cujas propriedades não dependem das direções que são medidas, entretanto pode ser utilizado em nanotubos em direções preferenciais que promovem maior grau de rigidez. As principais grandezas mecânicas de interesse oriundas do módulo de Young são tensão de escoamento, tensão de ruptura, deformações e deflexões elásticas, entre outros [25].

Os estudos das propriedades elásticas dos NTNB's de camadas múltiplas resultaram em números animadores. Dados coletados experimentalmente a partir da amplitude de vibração térmica observados na microscopia eletrônica de transmissão, demonstraram que medidas axiais a esses nanotubos originaram valores de módulo de Young de 1,22 TPa, superando todas as nanoestruturas fibrosas isolantes conhecidas [26]. Essa resposta mostrou-se consistente com os cálculos teóricos encontrados na literatura via método de *tight-binding*, o qual simula a aproximação entre dois átomos vizinhos e a interação dos seus elétrons mais externos [27]. Em NTC's, são estimados valores na faixa de 1,33 TPa, o que demonstra a semelhança entre as durezas dessas estruturas.

Além das características já citadas, podem-se destacar diversas outras com grande potencialidade de aplicações. Por se tratar de um material cerâmico semiconductor com banda de condução vazia, a condutividade térmica é muito baixa quando comparados aos NTC's (Figura 2.4), uma vez que os elétrons participam tanto na condução elétrica quanto na térmica. Foi observado também que a exposição à luz não polarizada promove elétrons da banda de valência para a condução, gerando corrente na direção axial dos nanotubos, preferencialmente [28]. Essa propriedade óptica é denominada efeito fotoelétrico, que ocorre quando há a emissão de elétrons a partir da exposição à radiação eletromagnética.



**Figura 2.4:** Resistência a chamas dos NTNB's comparados com papel puro e com NTC's (Extraído de [29])

Como consequência da deformação da rede hexagonal planar de NB provocada pelo enrolamento em tubos, os NTNB's ganham também a propriedade de converter uma pressão mecânica em tensões elétrica. Esse carácter foi demonstrado experimentalmente por Nakhmanson

*et al.* [30], aumentando a gama de possíveis aplicações dos materiais tubulares a base de NB como sistemas piezoelétricos.

O comportamento de inércia química é uma propriedade de grande interesse para estudos nas áreas da engenharia de biomateriais e de biomedicina. A baixa toxicidade biológica juntamente com a elevada capacidade de armazenamento de partículas no interior dos NTN<sub>B</sub>'s os tornam excepcionais para funcionalização e aplicações variadas, desde ao transporte de fármacos para tratamento de numerosos tipos de enfermidades até o armazenamento de hidrogênio [31, 32].

O conjunto diversificado de qualidades desses nanotubos torna imperativo o conhecimento aprofundado de sua estrutura para que seja explorada totalmente sua aplicabilidade. Entretanto, o que inibi a ampliação de utilização é o baixo rendimento dos métodos de síntese e custo elevado de purificação, fazendo com que os NTC's sejam ainda a opção mais atraente em muitos casos.

## 2.3 Aplicações dos NTN<sub>B</sub>'s

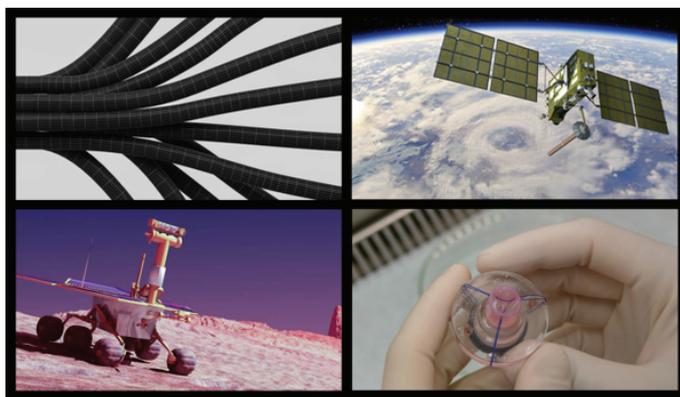
Em decorrência das excepcionais propriedades físicas e químicas apresentadas pelos nanotubos de nitreto de boro, existem grandes vantagens em sua aplicação em múltiplos campos da ciência. A corrida para o aperfeiçoamento desse material esteve sempre acelerada desde sua descoberta, tomando papel importante no estudo desses inovadores sólidos tubulares, juntamente com os de carbono.

Os materiais com propriedades semicondutores são fonte de grande interesse prático e industrial, pois seu comportamento é a base de inúmeros dispositivos eletrônicos primários, como por exemplo, os diodos e transistores. Como mencionado anteriormente, os NTN<sub>B</sub>'s são estruturas semicondutoras bem definidas com elevada uniformidade em suas propriedades eletrônicas, devido sua alta ionicidade e *gap* largo de energia. Esse fato torna os NTN<sub>B</sub>'s extremamente importantes em aplicações no campo da eletrônica.

A grandiosa rigidez dos nanotubos gerados a base de NB, os qualificam como ótimos reforços estruturais para inúmeros tipos de materiais metálicos, poliméricos e cerâmicos. Porém, devido à equivalência com a dureza dos NTC's, ainda são pouco escolhidos quando o desejo é apenas a melhoria das propriedades mecânicas. Contudo, a leveza dos NTN<sub>B</sub>'s aliada a resistência a elevados gradientes de temperatura proporcionam ampla possibilidade de utilização em materiais compósitos destinados a indústria aeronáutica.

Materiais que necessitam trabalhar em faixas de temperaturas elavadas devem possuir grande resistência térmica para que seja preservada sua estrutura, conseqüentemente suas propriedades. A incorporação de NTN<sub>B</sub>'s à matrizes de materiais que possuem déficit dessa propriedade, em particular, pode ser uma alternativa interessante para melhor conformidade e com-

pactibilidade de operação. É valoroso citar também que os NTNB's possuem baixíssimo grau de oxidação quando expostos a aquecimentos rigorosos em ambientes com ar. Em consequência disso, estima-se grande potencial em aplicações como lubrificantes de alta temperatura e, em conjunto com seu caráter eletrônico, transistores de alta temperatura. Na Figura 2.5 estão mostrados algumas das possíveis formas de utilização desses materiais.

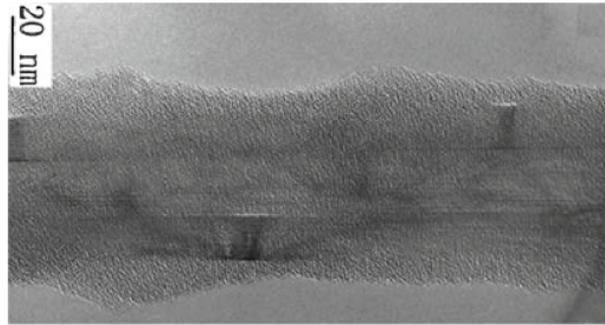


**Figura 2.5:** Exemplos de potenciais aplicações dos NTNB's: Cabos de alta resistência a chamas; Componentes piezoelétricos com direcionamento aeroespacial; Compósitos a base de NTNB's para blindagens de nêutrons; Estruturas nanotexturizadas usadas em regeneração de nervos e tecido ósseo. (Adaptado de [33])

Muitos esforços têm sido despendidos para criação de materiais capazes de armazenar quantidades significativas de gases selecionados, em especial gás hidrogênio, por se tratar de uma fonte energética limpa e com alto rendimento, podendo substituir de maneira eficaz os atuais modelos de obtenção de energia. Os nanotubos de carbono têm a capacidade de armazenar moléculas de gases em decorrência de sua alta superfície de contato, porém materiais compostos basicamente de C ligam-se fracamente com H. Estudos feitos com o NTNB mostraram que sua capacidade de aprisionar hidrogênio é muito superior ao NTC, pois os momentos de dipolo induzidos nas ligações iônicas N-B favorecem interações fortes [34].

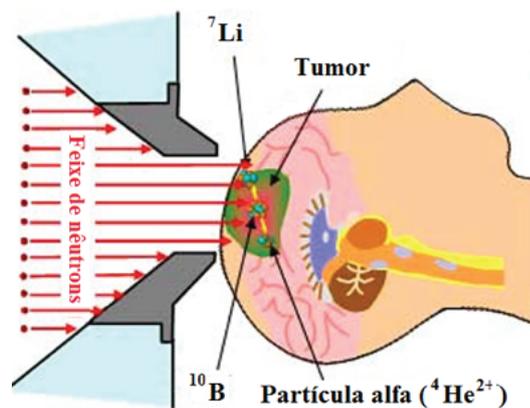
A funcionalização química de nanotubos é praticada visando alterações de suas propriedades ou potencializando-as. A inércia química e estabilidade térmica dos NTNB's fazem com que sejam exímios candidatos em aplicações diversas no campo da biomedicina. O encapsulamento de moléculas no interior de nanotubos, que combatem ou controlam enfermidades biológicas, é uma forma de funcionalização muito estudada que requer total domínio, para que sejam minimizadas ou evitadas interações prejudiciais ao organismo humano [35]. Foi detectado também que proteínas ou ácidos desoxibonucléicos interagem com NTNB's, sendo aderidos de forma empilhada nas paredes dos tubos (Figura 2.6).

As formas de tratamentos do câncer via radiação originada de aceleradores lineares ainda causam danos, mesmo que reduzidos, à células sadias no entorno dos tumores. Com a sofisticação contínua dos equipamentos e softwares utilizados na teleterapia é possível controlar o



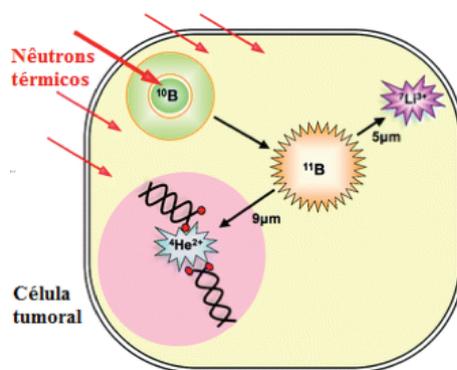
**Figura 2.6:** Imagem de TEM com moléculas biológicas de ácido desoxibonucléico envolvidas em NTN<sup>B</sup> de parede simples. (Extraído de [36])

feixe de radiação de modo a minimizar os riscos ao paciente, porém em tumores mais internos, áreas sadias do corpo recebem doses de energia não desejadas. Essa exposição inevitável pode induzir o desenvolvimento de outros tumores nas regiões que tiveram excessivo acúmulo de radiação, sendo um dos fatores limitantes dessa técnica. Quando há a necessidade do tratamento de tumores circundados por órgãos vitais da biologia humana, é necessário o emprego de terapias de tratamento localizado, para que nenhum deles seja afetado. A Terapia de Captação de Nêutron pelo Boro (BNCT) é uma técnica que satisfaz essa condição imposta por tumores de difícil alcance, que utiliza isótopos radioativos retidos no interior das células tumorais para produção de energia altamente localizada capazes de matá-las. Para isso, são necessários equipamentos e materiais sofisticados, trabalhando conjuntamente como representado de maneira trivial na Figura 2.7.



**Figura 2.7:** Ilustração do princípio de funcionamento da BNCT. (Adaptado de [37])

O  $^{10}\text{B}$  é um radioisótopo do boro que pode ser desintegrado em partícula alfa ( $^4\text{He}^{2+}$ ) muito energética e lítio ( $^7\text{Li}^{3+}$ ), quando submetidos a ação de um feixe de nêutrons térmicos de baixa energia (Figura 2.8). Os NTN<sup>B</sup>'s produzidos a partir desse elemento (NTN<sup>10</sup>B) possuem excepcional potencialidade para a utilização na técnica BNCT, pois além da possibilidade do desprendimento de energia, ainda não são citotóxicos ao organismo.



**Figura 2.8:** Representação do processo de desintegração do  $^{10}\text{B}$ . (Adaptado de [38])

## 2.4 Métodos de produção NTN<sup>B</sup>'s

Como supracitado no capítulo introdutório, os mecanismos e modos de síntese dos NTN<sup>B</sup>'s na forma hexagonal se assemelham ao dos NTC's, sendo imperativa a escolha do método mais eficiente de produção considerando sua aplicação. As técnicas mais utilizadas são descarga em arco elétrico [6], ablação a laser [39], reação sólido-gás [40] e deposição por vapor químico (CVD - Chemical Vapor Deposition) [41, 42].

Os dois primeiros métodos de síntese são realizados sob altas temperaturas promovendo a evaporação/sublimação do precursor sólido, em geral compostos possuindo alta pureza, e, em seguida, a condensação na forma de nanotubos. As temperaturas que envolvem tais processos estão em torno de 3000 a 4000°C, tanto para síntese de NTC quanto para NTN<sup>B</sup>, sendo essas temperaturas locais ou em regiões de plasma, para as técnicas de ablação a laser e descarga em arco elétrico, respectivamente.

Para a síntese empregando o método de reação sólido-gás e CVD, as temperaturas são abaixo dos 1000°C e se baseiam na dissociação e/ou reação química entre gases, ou sólido e gás, provenientes dos compostos precursores.

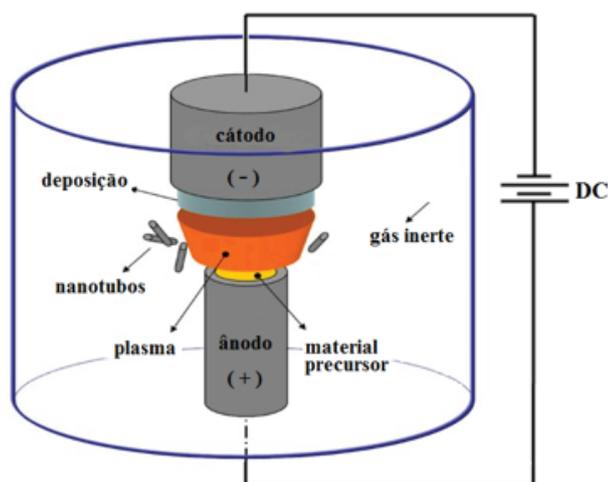
Nos itens subsequentes será descrita de forma detalhada cada uma das quatro técnicas mencionadas na síntese de NTN<sup>B</sup>'s, bem como alguns resultados encontrados na literatura das aplicações desses nanotubos.

### 2.4.1 Descarga em arco elétrico

O método de descarga em arco elétrico para síntese de nanotubos, tanto de carbono quanto de nitreto de boro, é um dos mais utilizados por possuir sistema simplificado de obtenção, entretanto existem vários fatores que limitam ou inviabilizam seu emprego.

O funcionamento dessa técnica é baseado em uma descarga por arco elétrico produzido entre dois eletrodos de formato e espaçamento conhecidos, suficiente para gerar temperaturas

extremamente altas em intervalos de tempos curtos (Figura 2.9). Em geral, a descarga ocorre no interior de uma câmara contendo gás inerte com pressão menor que a atmosférica. O material precursor, que está localizado em um dos terminais, experimenta o aumento abrupto de temperatura proveniente da região de plasma gerado na descarga elétrica, sublimando-o. O terminal oposto possui sistema de arrefecimento e comportará a deposição dos nanotubos sobre sua superfície.

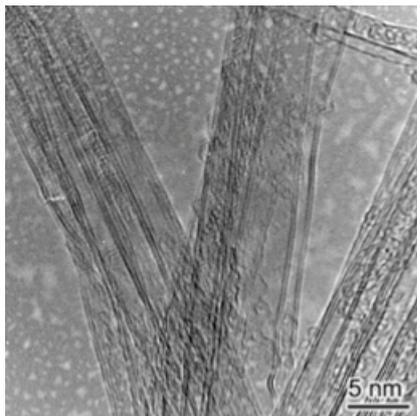


**Figura 2.9:** Representação do método de descarga em arco elétrico. (Adaptado de [43])

Esse foi o primeiro método empregado para produção de NTNB's cristalinos puros, por Chopra *et al.* [6], em 1995. Eles usaram uma haste de tungstênio carregada com nitreto de boro hexagonal prensado como ânodo e, após ser aberto o arco de descarga, coletaram numerosos nanotubos de nitreto de boro de paredes múltiplas com razão de N:B de  $\sim 1$ , como já previsto em teoria anteriormente. No ano seguinte, Loiseau *et al.* [44] conseguiram reproduzir a síntese, porém com a região de plasma livre de carbono e em atmosfera de nitrogênio, levando a formação de NTNB's com número reduzido de paredes, incluindo de parede simples e duplas.

Em 2002, a técnica foi aperfeiçoada por Cumings e Zettl [45] visando a produção de maior número de NTBN's de parede simples e duplas. Para isso, foram utilizados como eletrodos lingotes compostos de uma mistura de boro (99,5% de pureza), 1% at. de níquel e cobalto, sendo a síntese realizada numa câmara de arco de corrente contínua (DC). Os metais adicionados têm a finalidade de aumentar a condutividade dos lingotes para que suportem o arco elétrico. A preparação da câmara teve a aplicação de alto vácuo seguido do preenchimento de  $N_2$ . Com a passagem da corrente, houve o crescimento dos NTNB's sobre o topo e paredes da câmara, tanto isolados quanto na forma de rede, os quais cerca de 70% são de paredes duplas, 10% parede única e poucos de paredes múltiplas (Figura 2.10).

Apesar dos bons resultados obtidos na produção de NTNB's, a técnica de descarga por arco elétrico possui algumas limitações para aplicação industrial. No processo de síntese é

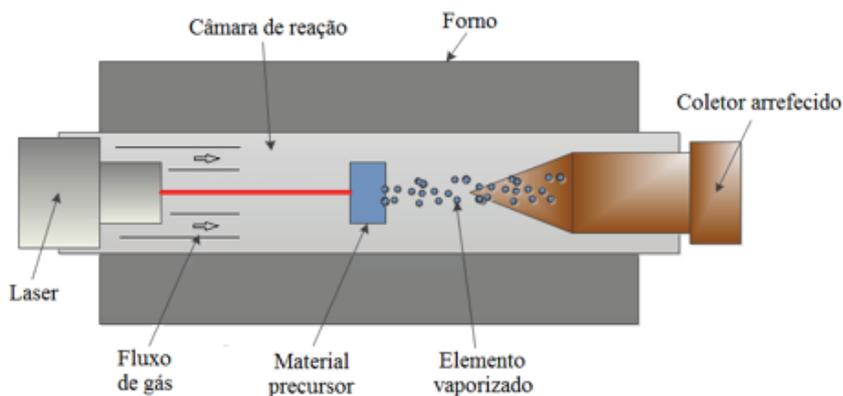


**Figura 2.10:** Imagem obtida via microscopia eletrônica de transmissão dos NTNBS's sintetizados pelo método de descarga em arco elétrico. (Extraído de [45])

requerida uma grande quantidade de energia dificultando o controle preciso de crescimento dos nanotubos. Outro inconveniente é a grande quantidade de impurezas presentes no produto gerado, como por exemplo, metais usados como catalisadores ou nos eletrodos, necessitando de processos de purificação.

### 2.4.2 Ablação a laser

A técnica de ablação a laser tem grande semelhança com o método de descarga em arco elétrico, visto que alguns mecanismos do processo de síntese são iguais. Ela consiste na vaporização do material precursor através da aplicação de um feixe altamente energético originado de laser, mantendo a câmara de síntese com contínuo fluxo de gás nitrogênio e alta temperatura, como visualizado na figura 2.11.



**Figura 2.11:** Representação do método de ablação a laser. (Adaptado de [46])

A primeira vez que esse método foi utilizado para síntese de NTNBS's está reportado no trabalho de Golberg *et al.* [39], em 1996. Nele os pesquisadores fizeram a descrição do aparato

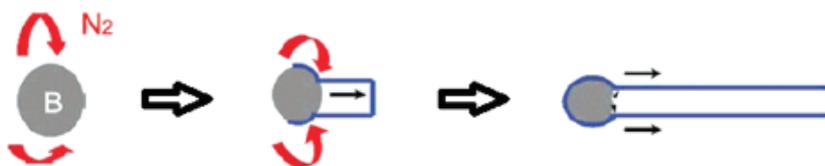
experimental de preparo, bem como os parâmetros iniciais da obtenção de nanotubos com 3 a 8 camadas, a partir do aquecimento a laser do nitreto de boro em fase cúbica.

Dois anos mais tarde, Yu *et al.* [47] tiveram sucesso na produção de NTN<sub>B</sub>'s com parede única, porém em quantidades reduzidas, através da focalização de feixe de laser em mistura de nitreto de boro em pó e nanopartículas metálicas na função de catalisadores, pré-aquecidos a 1200°C.

Anos mais tarde, em 2007, Arenal *et al.* [14] publicaram um importante resultado que descrevia a produção de NTN<sub>B</sub>'s de parede única em grandes quantidades e propuseram seu mecanismo de crescimento baseado em análises, principalmente, via microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia por perda de energia de elétrons (EPEE).

O sistema de síntese de Arenal operava com o laser contínuo de  $CO_2$  ( $\lambda = 10,6\mu m$ ) bombardeando o material precursor de h-NB, em ambiente sob pressão de gás nitrogênio, gerando temperatura superficial local no alvo variando entre 2.900 e 3.300°C, sendo posteriormente otimizada para 2.400°C ajustando a potência do laser, temperatura esta suficiente para vaporização do material. Da grande quantidade de NTN<sub>B</sub>'s coletados na câmara, 80% foram de paredes únicas e o restante de paredes múltiplas, porém com reduzido número de camadas, possuindo centenas de nanômetros em comprimento e alguns de diâmetro.

O modelo de crescimento dos nanotubos proposto por Arenal, visto na Figura 2.12, consiste primeiramente na formação de gotas de boro puro a partir da decomposição do h-NB em pó bombardeado. As gotas de boro reagem com o gás nitrogênio injetado na câmara dando origem a nitretos de boro, com ligações covalentes  $sp^2$ . Por último, há a incorporação de átomos de nitrogênio na raiz da partícula de boro a partir do qual o tubo cresce.



**Figura 2.12:** Ilustração do modelo proposto para o crescimento dos NTN<sub>B</sub>'s. (Extraído de [14])

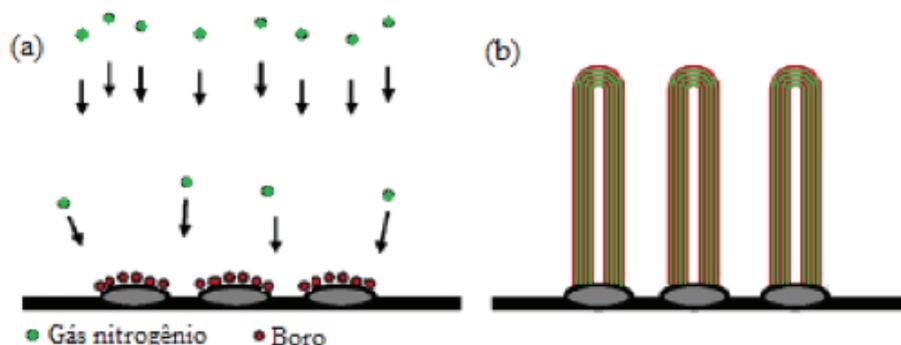
### 2.4.3 Reação sólido-gás

A produção de NTN<sub>B</sub>'s pelo método de reação sólido-gás se dá através de um processo simplificado que ocorre a partir da interação entre de materiais sólidos portadores de boro e gases doadores de nitrogênio, tendo o crescimento exercido a temperaturas relativamente baixas.

A síntese pioneira utilizando essa proposta foi realizada por Chen *et al.* [40], em 1999. Primeiramente foi feito o pré-tratamento do material base rico em boro empregando o método de

moagem em moinho de bolas, que tem a finalidade de preparar pós de baixíssima granulometria, sendo mantido por 150h na presença de gás amônia e a temperatura de 1.000°C. Em seguida fez-se o recozimento térmico do pó em atmosfera de nitrogênio na mesma temperatura. Os NTNB's obtidos por esse caminho são de grande interesse, visto o prático processo de produção e vantagens de possuir baixo custo e fácil controle.

Alguns anos mais tarde, grandes quantidades de NTNB's tiveram preparação através do recozimento de pós de  $Fe_4N/B$ , a temperatura de 1.000°C por 1h, em atmosfera de nitrogênio [17]. O mecanismo de partida ocorreu na redução do  $Fe_4N$  em Fe pelo boro a 700°C. As nanopartículas de Fe aderem-se a superfícies de boros até formarem uma solução sólida supersaturada, reagindo com o gás nitrogênio e formando nanotubos com diâmetro variando de acordo com o tamanho da aglomeração de partículas. A Figura 2.13 ilustra de forma simplificada esse processo.

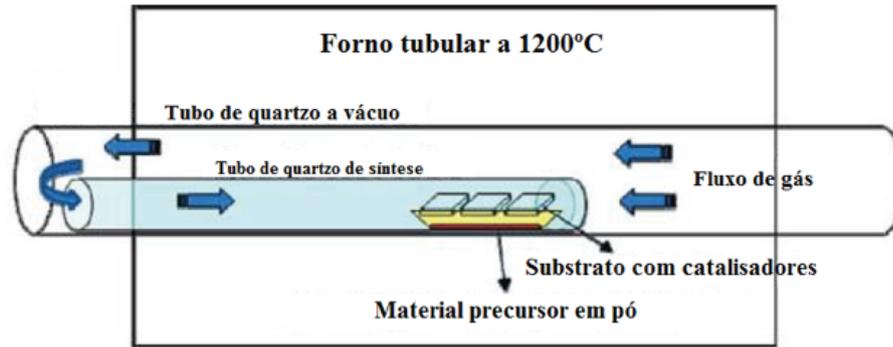


**Figura 2.13:** Mecanismos de crescimento de NTNB's; (a) átomos de B agregados às partículas de Fe, em atmosfera de  $N_2$ ; (b) NTNB's crescidos sobre o substrato metálico. (Adaptado de [48])

#### 2.4.4 Deposição de Vapor Químico (CVD)

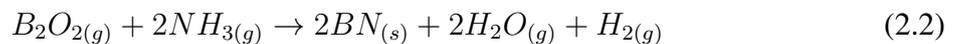
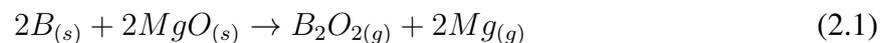
O método de deposição de vapor químico vem sendo amplamente utilizado na preparação de nanotubos, tanto de carbono quanto de nitreto de boro, por possuir rota de síntese simplificada e parâmetros principais capazes de serem controlados com facilidade. O CVD é a rota de maior sucesso na obtenção de NTC's de alta pureza e boa qualidade, motivo pelo qual se espera ter o mesmo resultado para os NTNB's.

A técnica fundamenta-se na dissociação e/ou reação química entre compostos precursores no estado físico gasoso (vapor), em temperatura e ambiente favoráveis, promovendo a formação de produtos sólidos estáveis. Para que ocorra a deposição e crescimento de partículas de forma conveniente, são empregados também substratos metálicos que atuam como catalisadores da reação química. A Figura 2.14 ilustra um formato experimental bastante utilizado nesse método.

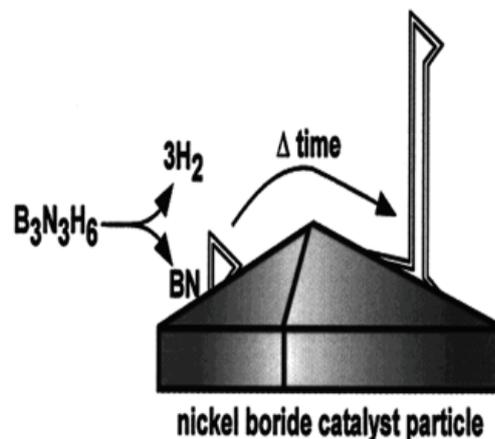


**Figura 2.14:** Exemplo de sistema de síntese pelo método CVD. (Adaptado de [49])

A primeira vez que essa técnica foi empregada na preparação de NTN<sub>B</sub>'s está reportada no trabalho de Lourie *et al.* [41], em 2000, onde utilizou um composto chamado borazina ( $B_3H_6N_3$ ) em conjunto do catalisador boreto de níquel ( $Ni_2B$ ) aquecidos a temperatura de 1100°C. O produto resultante dessa combinação foram NTN<sub>B</sub>'s com estrutura tipo bambu e de grandes diâmetros, sendo proposto o modelo de crescimento superficial ao catalisador, como representado na Figura 2.15. No mesmo ano, Tang e seus colaboradores [50] também tiveram êxito usando boro ( $B$ ) e óxido de magnésio ( $MgO$ ) como precursores interagindo com o gás amônia, segundo as equações:



A 1.300°C ocorre a reação entre o  $B$  e  $MgO$  formando  $B_2O_2$  gasoso, sendo esse último transportado para câmara de síntese na presença de gás amônia a 1.100°C.



**Figura 2.15:** Modelo de crescimento de NTN<sub>B</sub>'s proposto por Lourie. (Extraído de [41])

Estudos feitos com sínteses de NTN<sub>B</sub>'s baseados em misturas de  $MgO$  e  $B$  em pó mos-

traram a intensa dependência no parâmetro de temperatura de reação, sendo determinante para a quantidade, qualidade e pureza do produto. Os nanotubos crescidos a temperaturas abaixo de 1100°C são de grande qualidade e pureza, porém resulta em apenas alguns miligramas. Com o aumento de temperatura há também um aumento considerável no rendimento da reação, em contrapartida os diâmetros e defeitos dos tubos também aumentam drasticamente [50].

Quando adicionado metais de transição a misturas de Mg e B, a temperatura passa a ter pouca influência na qualidade e quantidade dos NTNB's sintetizados, uma vez que o crescimento ocorre a partir das partículas metálicas, variável essa que determina os diâmetros dos tubos. Com a incorporação de FeO, por exemplo, foi possível a preparação de nanotubos de alta pureza e qualidade em temperaturas entre 1.100°C e 1.700°C, tendo seu rendimento aumentado com a elevação do patamar de aquecimento [15, 16]. Com esse tipo de sistema também foram obtidos nanotubos  $^{10}BN$  e  $^{11}BN$ , através dos isótopos,  $^{10}B$  e  $^{11}B$ , respectivamente [51].

Esse tipo de abordagem experimental realizado por Tang *et al.* [15] adicionando elementos metálicos catalisadores a pós de boro para gerar  $B_xO_x$ , ficou conhecido como uma ramificação do método CVD, chamado BOCVD (Boron Oxide CVD), que tem o mecanismo de síntese a partir da obtenção de óxido de boro para posterior reação química com gases doadores de nitrogênio.

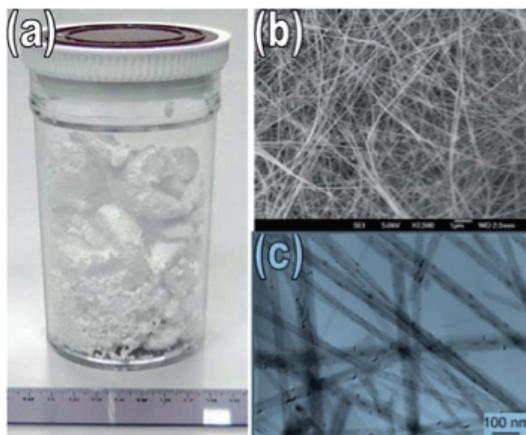
Nos últimos anos o método BOCVD tem sido bastante explorado para preparação de NTNB's através das variações dos parâmetros de síntese, interesse que vem do grande potencial para uso em nanotecnologia, produção em massa e possibilidade de custo reduzido.

Muitos tipos de materiais metálicos, como por exemplo  $Li_2O$  [52],  $MgO$ ,  $FeO$  e  $Fe_2O_3$ , foram testados como catalisadores com o objetivo de obter o aumento de rendimento e pureza dos nanotubos, assim como suas proporções ótimas em misturas com os materiais precursores pulverizados.

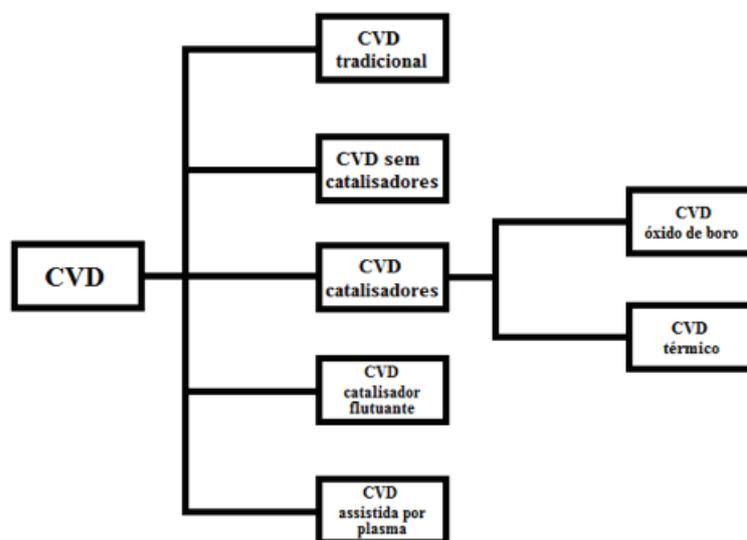
Em 2010, Goldberg *et al.* [53], aplicando a mesma técnica BOCVD, utilizou forno a indução para melhorar o gradiente de temperatura dentro da câmara, culminando na produção em grande escala (2 gramas) de nanotubos de nitreto de boro com diâmetro de aproximadamente 50 nm e comprimento de alguns micrômetros, Figura 2.16. Yamaguchi *et al.* [54], três anos mais tarde, também reportou a obtenção de grande quantidade (1 grama) desses nanotubos com pureza elevada, porém sendo necessária etapa complementar com pós-tratamento a altas temperaturas em atmosfera de ar para eliminação de resíduos.

Existem diversos outros meios de síntese derivados do CVD que são classificados de acordo com o mecanismo de obtenção dos nanotubos (diagrama da Figura 2.17). Cada um deles possui vantagens e desvantagens de manipulação ou no produto gerado, sendo necessários estudo e análise de qual empregar para lograr melhor compatibilidade na aplicação desejada.

No final de 2015, Ahmad *et al.* [55] sintetizaram filmes de NTNB's combinando método de moagem em moinho de bolas e CVD térmico usando nanopartículas de  $Fe_2O_3$  como catali-



**Figura 2.16:** (a) Imagem dos 2g de NTNB's sintetizados; (b) Imagem MEV; (c) Imagem MET (Extraído de [53])



**Figura 2.17:** Diagrama em bloco dos tipos de CVD usados na síntese de NTNB's. (Adaptado de [55])

sador. O aquecimento a 1.150°C de boro em pó em alta pureza com as nanopartículas metálicas, nas proporções de 1:4, respectivamente, em atmosfera de  $N_2$ , levaram ao crescimento de nanotubos sobre substrato de aço inoxidável, com estrutura do tipo bambu apresentando diâmetros variando entre 50 e 200 nm.

## 2.5 Nanopartículas Superparamagnéticas de Óxido de Ferro (SPION's)

Os materiais existentes na natureza podem ser divididos em duas famílias considerando o comportamento na presença campos magnéticos externos, a partir do seu momento de dipolo

magnético atômico ( $\mu_{at}$ ). A primeira classe compreende materiais que possuem  $\mu_{at}$  finito, sendo formada pelos materiais paramagnéticos (PM) com possíveis ordenamentos ferromagnéticos (FM) dos dipolos, antiferromagnético (AFM) ou ferrimagnéticos (FIM). A segunda é composta por materiais cujo  $\mu_{at}$  é zero, chamados de diamagnéticos, caracterizado por uma forma muito fraca de magnetismo que persiste apenas enquanto o campo magnético externo está atuando.

Os sistemas constituídos por domínios magnéticos portando momentos de dipolo desordenados e não interagentes estão associados ao caráter de paramagnetismo. Quando existe o acoplamento em decorrência da interação magnética, identificam-se condições de ferromagnetismo através da ordenação paralela dos domínios, antiferromagnetismo com a ordenação antiparalela e o ferrimagnetismo pela ordenação antiparalela descompensada.

Cada átomo possui um tipo de estrutura eletrônica bem definida dando origem ao momento angular total (L+S), composto pelo momento angular orbital (L) e momento angular de spin (S). Essas características intrínsecas são responsáveis pelos momentos de dipolo magnéticos dos materiais e seu efeito garante o modo de interação com campos magnéticos externos.

Partículas dispostas de multidomínios magnéticos imersas em regiões sob ação de campo magnético H, têm seus momentos de dipolo individuais alinhados na direção do campo, gerando um campo magnético induzido complementar. A descrição desse fenômeno é expressa conforme a equação,

$$B_i = m_0(H + M) \quad (2.3)$$

onde  $m_0$  é a constante de permeabilidade magnética no vácuo e  $M$  é a magnetização. A grandeza  $M$  está definida em termos da densidade de momento de dipolo magnético atômico ( $\mu_{at}$ ) por unidade de volume ( $V$ ), segundo a equação,

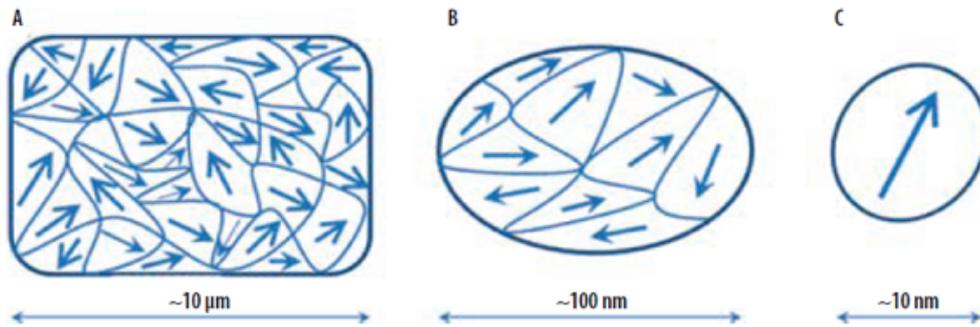
$$M = \frac{1}{V} \sum_i^N (\mu_{at})_i \quad (2.4)$$

onde  $N$  é o número de átomos integrados nesse volume. Assim, tem-se que a capacidade de um material em se magnetizar quando submetido a ação de estímulos magnéticos é mensurada pela *susceptibilidade magnética*,  $\chi$ ,

$$M = \chi H \quad (2.5)$$

As propriedades magnéticas de partículas, com exceção das diamagnéticas, estão diretamente associadas a sua dimensão e geometria. Materiais ferromagnéticos macroscópicos são formados por muitos domínios, Figura 2.18(A), cada um possuindo magnetização numa direção preferencial, sendo a soma de todas as contribuições a magnetização total do sistema [56].

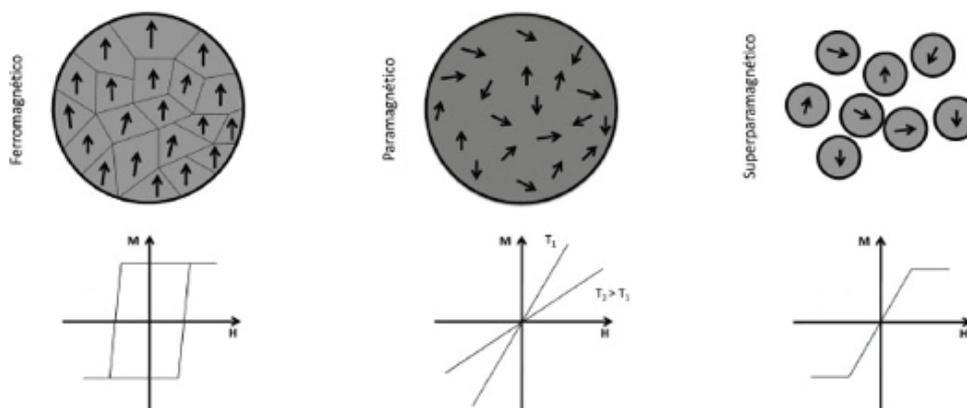
O surgimento de paredes de domínios acontece de forma espontânea nos materiais FM com a finalidade de economizar energia, devido a manifestação de uma energia desmagnetizante originadas de domínios com magnetização contínua. Assim, a formação de domínios



**Figura 2.18:** Representação genérica do vínculo entre domínios e tamanhos de partículas ferromagnéticas. (Extraído de [56])

ocorre quando a energia desmagnetizante é maior que o custo energético para criação de uma parede de domínio. De maneira semelhante, o tamanho dos domínios é governado pela relação entre as energias de troca e de anisotropia. Em materiais magnéticos de grandes dimensões prevalece a formação de multidomínios para minimização da energia total. Entretanto, em partículas suficientemente pequenas, abaixo do tamanho crítico  $d_c$ , a energia requerida para o aparecimento de domínios é maior que a energia necessária para se manter em um único domínio magnético, ou monodomínio [56], Figura 2.18(C).

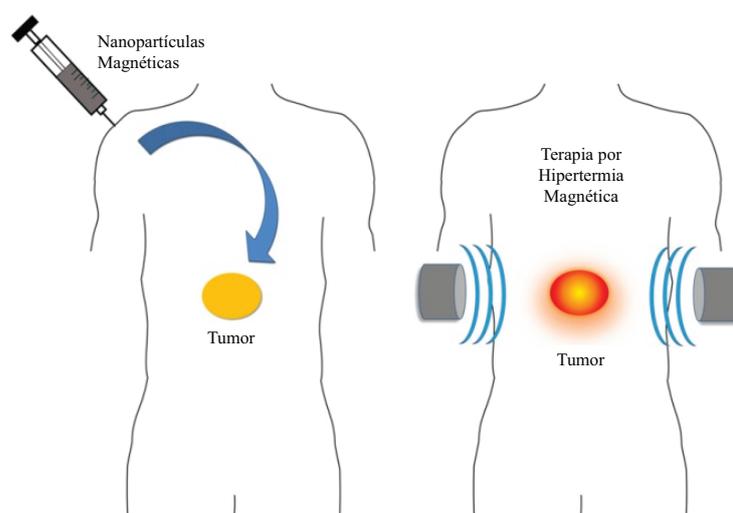
Estudos sobre as propriedades magnéticas de partículas que se comportam como ímãs permanentes, estado de monodomínio, foram iniciados por Louis Néel, em 1949, que propôs o rígido alinhamento dos momentos magnéticos de spin dos átomos em seu interior. Contudo, pequenas variações de temperatura podem alcançar a barreira de energia da nanopartícula, provocando a rotação da magnetização preferencial. Assim, cada uma delas possui o momento magnético resultante flutuando no tempo devido a atuação dos efeitos térmico, fenômeno esse que resultou na chamada teoria superparamagnética. A Figura 2.19 representa os comportamentos magnéticos de diferentes tipos de materiais, em especial do caráter superparamagnético.



**Figura 2.19:** Comportamento magnético de diferentes tipos de materiais. (Extraído de [57])

Nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (SPION's) têm despertado grande interesse na comunidade científica, devido seu potencial em aplicações na área biológica e simplicidade de síntese. Diversas formas de utilização são praticadas com esses materiais, por exemplo, em hipertermia para tratamento de tumores, em imageamento por ressonância magnética e em controle na administração de fármacos.

A hipertermia magnética é uma técnica terapêutica que promove o aumento de temperatura local com a finalidade de destruir células afetadas por uma neoplasia, uma vez que são menos resistentes ao aumento brusco de temperatura.



**Figura 2.20:** Ilustração do funcionamento da terapia por hipertermia magnética. (Acessível em [58])

O procedimento consiste em direcionar partículas magnéticas biocompatíveis para o interior do tumor e, em seguida, submetê-las a campos magnéticos alternados para induzir o aquecimento. No caso dos SPION's, o fenômeno que governa esse desprendimento de energia térmica obedece puramente os princípios da lei de Faraday, como pode ser visualizado na Figura 2.20. Quando um material condutor está sujeito a variação do fluxo magnético, proporciona a movimentação dos elétrons na banda de condução, ou seja, a indução de uma corrente elétrica. Se esse material possuir algum caráter resistivo, experimentará a geração de calor por efeito Joule [57].

Embora os resultados dessa prática terapêutica sejam animadores para tratamentos de tumores, ainda existem limitações em sua aplicação devido à morte excessiva de células saudáveis no entorno. Em casos onde tumores assumem grandes dimensões ou estão localizados em regiões com muitos órgãos vitais, a hipertermia torna-se impraticável.

# Capítulo 3

## Metodologia experimental

### 3.1 Síntese eletroquímica de SPION's

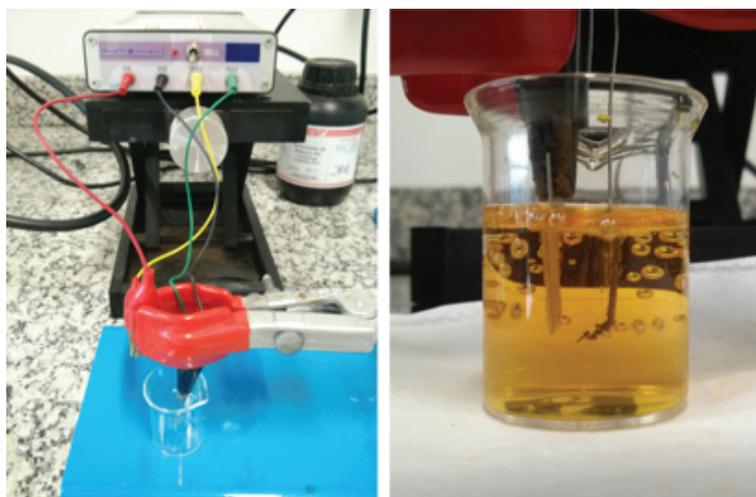
Muitos processos químicos têm sido empregados na preparação de nanopartículas coloidais de óxido de ferro, a maguemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) e magnetita ( $Fe_3O_4$ ). A precipitação química é a técnica mais antiga e simples para síntese de nanopartículas, que envolve a dissolução de metais precursores em solventes apropriados e adição de um agente precipitante para formação das nanoestruturas. Entretanto, a dificuldade de controle, grande variação de tamanho e morfologia irregular fizeram com que a aplicação desse método fosse limitada.

Um método mais recente, a eletrodeposição possui configuração muito promissora para fabricação de nanopartículas, motivada por sua capacidade de controlar a composição, cristalinidade e propriedade do material sintetizado, através do ajuste das condições iniciais de deposição.

O procedimento consiste na passagem forçada de corrente elétrica entre dois eletrodos imersos em solução, promovendo a dissociação do eletrólito dissolvido. Durante esse evento, que é chamado de eletrólise, ocorre a deposição do metal em um dos eletrodos, como consequência da redução de seu cátion. O interesse nessa técnica deve-se também a configuração simplificada, custo reduzido, rapidez de síntese e com possibilidade de trabalhar em temperatura ambiente [59].

Os SPION's produzidos neste trabalho, tipo maguemita, tiveram obtenção experimental via eletrodeposição utilizando dois eletrodos de platina ligados ao potenciostato do fabricante Omnimetra Instrumentos, em modo galvanostático, Figura 3.1 (esquerda). As nanopartículas foram eletrodepositadas catodicamente em eletrodo de formato filamental, distantes em torno de 8 mm, mantendo uma corrente elétrica constante de 100 mA, por 15 minutos e em temperatura ambiente, Figura 3.1 (direita). O eletrólito cloreto de ferro III hexahidratado ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) com pureza mínima de 99%, do fabricante Proquimios, foi adicionado ao solvente ácido clorí-

drico a 0,01 M ( $HCl$ ), ajustando as proporções para resultar em uma solução com concentração inicial de 0,1 M e pH 2. Para cada 8 mL de solução contidos no bequer, foram realizadas cinco sínteses, sendo separadas e referenciadas como SPION's 1, 2, 3, 4 e 5. Após cada ciclo experimental, o material aderido ao eletrodo foi cuidadosamente removido e macerado a seco em almofariz de ágata.



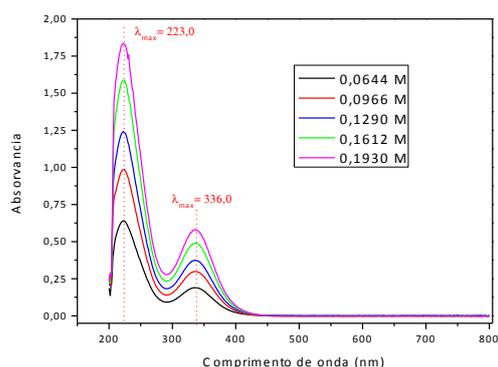
**Figura 3.1:** Imagens do processo usado para síntese de SPION's por eletrodeposição. (Fonte do próprio autor)

Medidas de espectrofotometria no UV-VIS também foram aplicadas em alíquotas da solução entre cada ciclo de síntese na finalidade de verificar a influência da diminuição de concentração. Essa técnica consiste na absorção ou emissão de radiação eletromagnética por espécies químicas na faixa do ultravioleta e visível, promovendo transições eletrônicas entre os níveis de energia. De fato, ela permite correlacionar a intensidade de luz transmitida e a concentração de uma espécie absorvedora, cujos parâmetros necessários são expressos segundo a Lei de Lambert-Beer,

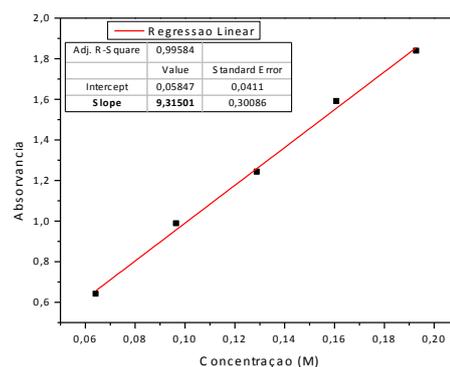
$$A = a.b.C = \alpha.C \quad (3.1)$$

onde  $A$  é a absorvância medida,  $a$  é absortividade molar,  $c$  é o caminho óptico e  $C$  a concentração [60]. Quando o caminho óptico é mantido constante, há uma relação linear entre a absorvância máxima e concentração da solução, descrito pelo coeficiente angular  $\alpha$  observado na Equação (3.1). Com isso, é possível estimar o decréscimo da concentração na solução entre cada uma das cinco eletrodeposições de SPION's, através da curva de calibração feita com concentrações conhecidas. As Figuras 3.2 e 3.3 mostram medidas de espectrofotometria para diversas concentrações da solução de  $FeCl_3.6H_2O$  e  $HCl$ , bem como a determinação do coeficiente angular que será usado no cálculo das concentrações.

Durante a síntese, duas reações eletroquímicas são passíveis de ocorrer no eletrodo que receberá a deposição. A primeira é a possível redução do oxigênio dissolvido e, posteriormente,

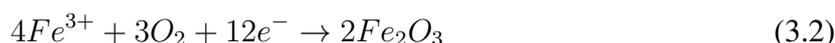


**Figura 3.2:** Medidas de espectrofotometria de UV-VIS da solução utilizada na eletrodeposição. (Fonte do próprio autor)

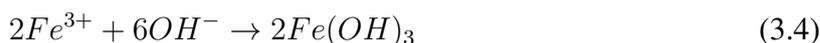
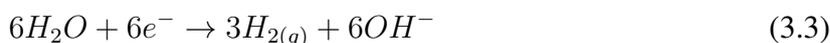


**Figura 3.3:** Curva de calibração em relação ao pico de maior intensidade. (Fonte do próprio autor)

combinado com íons de ferro para formar maguemita, como mostrado a abaixo. Todavia esse caminho é limitado pela concentração de oxigênio na solução.



A reação majoritária acontece em três etapas: a água é dissociada em gás hidrogênio e hidroxila, sendo essa segunda combinada com íons de ferro formando hidróxido de ferro III, que espontaneamente é convertido em maguemita, de acordo com a série de equações a seguir [59].

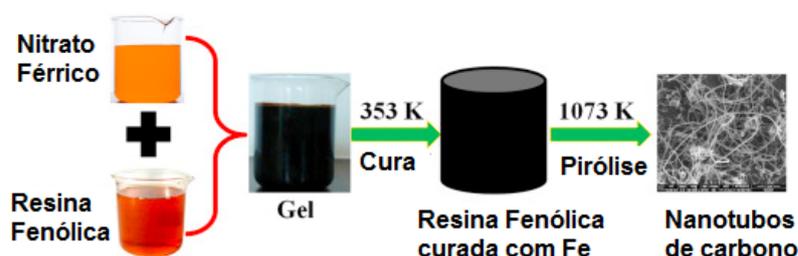


## 3.2 Síntese dos NTNB's por pirólise

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono muitas formas de síntese foram propostas e praticadas com a finalidade de aperfeiçar o processo de crescimento. A técnica mais largamente adotada nos primeiros meses da corrida de produção dos nanotubos foi a descarga em arco elétrico, que promovia a evaporação do grafite para a formação dos NTC's. Entretanto, uma nova maneira de obtenção começou a ser trabalhada utilizando a pirólise de hidrocarbonetos e polímeros como fonte de carbono na presença de pequenas partículas metálicas, que tinham a função de suportes para o crescimento [61, 62].

A pirólise consiste no rompimento da estrutura molecular de um composto quando exposto a temperaturas elevadas e em ambientes com pouco ou isentos de oxigênio. Como exem-

pl, cita-se a obtenção de NTC's a partir da pirólise de resinas fenólicas reticuladas por nitrato férrico, conforme ilustrado na Figura 3.4.

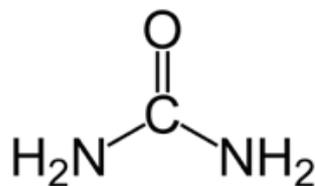


**Figura 3.4:** Pirólise de polímeros fenólicos catalisado pelo ferro. (Extraído de [63])

A interação química entre subprodutos provenientes da decomposição térmica de compostos apropriados podem proporcionar o aparecimento de novas estruturas. O interesse em materiais formados a partir de elementos com valências próximas ao carbono incitou a criação de materiais tubulares binários e ternários, NB e NCB, estendendo a esses materiais a aplicação da técnica de crescimento por mecanismo de pirólise de moléculas precursoras [64].

### 3.2.1 Utilizando ureia como doador de nitrogênio

A ureia é uma substância orgânica muito comum e abundante na natureza, podendo ser encontrada como produto do metabolismo das proteínas ou sintetizada laboratorialmente. Esse composto cristalino, cuja fórmula molecular é expressa como  $(NH_2)_2CO$ , é formado basicamente por quatro tipos de elementos químicos: carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, ligados covalentemente através de ligações *sigmas* e *pi*, conforme ilustrado na Figura 3.5. Suas aplicações são muito diversificadas, abrangendo campos extremamente importantes para as indústrias, desde complemento alimentar de animais ruminantes até o uso em medicamentos com ação diurética e antisséptica.



**Figura 3.5:** Fórmula química da ureia. (Fonte do próprio autor)

O interesse na utilização da ureia para síntese de NTNBS surgiu devido aos produtos gerados na sua decomposição pirolítica e no baixo custo. Como pode ser observada na figura de

sua estrutura química, ela possui grande quantidade de nitrogênio que favorece o crescimento dos nanotubos quando disponíveis de maneira apropriada. Em sínteses pioneiras foi adicionado gás amônia ( $NH_3$ ) na câmara de crescimento para que agisse como substância doadora de N durante as reações. De fato, a pirólise da ureia produz grandes quantidades de amônia gasosa a partir da temperatura mínima de  $152^\circ\text{C}$ , segundo a equação química:



A primeira etapa da decomposição consiste na produção de isocianato de amônio em estado aquoso. Posteriormente, esse composto é dissociado em amônia e ácido isociânico, ambos gasosos. Outros produtos podem ocorrer em temperaturas próximas, como o biureto, fruto da interação química entre ureia e ácido isociânico [65]. Sem embargo, somente a amônia obtida é importante no processo de síntese dos nanotubos de nitreto de boro, importância essa que pode ser visualizada nas reações citadas no método CVD do capítulo anterior.

Neste trabalho foi criada uma formulação básica que sugere a possibilidade do crescimento de NTNBS quando exposta a temperatura moderada, em torno de  $1000^\circ\text{C}$ . Ela consiste na junção de três substâncias fundamentais, inédita na literatura, de modo que contribuíssem para a formação de nanotubos durante as etapas de síntese. Cada composto têm uma função bem definida no processo:

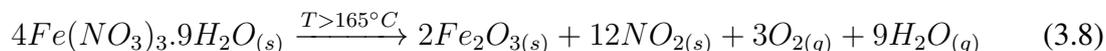
1.  $(NH_2)_2CO$  - Ureia: Participa como doador de N através de sua decomposição química em amônia gasosa ( $NH_{3(g)}$ ).
2.  $H_3BO_3$  - Ácido bórico: É utilizado para obtenção de óxido de boro sólido ( $B_2O_{3(s)}$ ), que reagirá com a amônia.
3.  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  - Nitrato férrico nonahidratado: Concede partículas metálicas, óxido de ferro III ( $Fe_2O_{3(s)}$ ), que agirão como catalisadores da reação.

Quando exposto a temperaturas inferiores a  $150^\circ\text{C}$  o ácido bórico sofre ligeira desidratação apresentando na forma de ácido metabórico ( $HBO_2$ ). Acima dessa temperatura toda água é retirada transformando-se em óxido de boro ( $B_2O_3$ ). O óxido cristalino resultante possui ponto de fusão a  $450^\circ\text{C}$ , entretanto a temperatura de transformação física em fluido da parte amorfa não está bem definida na literatura, variando entre  $325$  e  $500^\circ\text{C}$  [66].

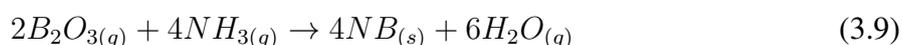


O produto final da decomposição térmica do nitrato de ferro nonahidratado são partículas de óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ) na fase alfa. Através da análise termogravimétrica, é possível observar que a perda de massa de subprodutos no estado gasoso inicia-se em baixas temperaturas,

a partir de 70°C, liberando grandes quantidades de  $NO_{2(g)}$ ,  $O_{2(g)}$  e  $H_2O_{(g)}$ . Após a perda da massa inicial em aproximadamente 80% até os 165°C, ocorre a estabilização da massa restante, todavia quando se trabalha com elevadas taxas de aquecimento a massa torna-se constante em temperaturas superiores [67, 68].



Nota-se que os principais agentes atuantes no crescimento dos NTNBS são obtidos numa faixa de temperatura estreita através da decomposição dos materiais base. Sob a ação do aumento de temperatura, o óxido de boro e a amônia interagem quimicamente formando o nitreto de boro hexagonal, que posteriormente será adsorvido sobre a superfície das partículas metálicas, dando início ao processo de crescimento dos tubos.



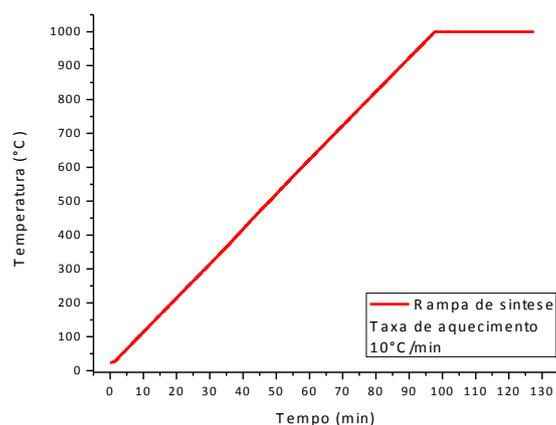
Assim, para a preparação da formulação base foram usados ureia em grãos da fornecedora CAQ - Casa da Química, ácido bórico em pó da Quimibrás Indústrias Químicas S.A. e nitrato de ferro III nonahidratado em cristais da empresa NeoN.

A ureia em cristais foi macerada cuidadosamente em almofariz de ágata com auxílio de pistilo. Em seguida, adicionaram-se montantes de ácido bórico e nitrato férrico nonahidratado ao almofariz, sendo homogeneizado durante 15 minutos em meio alcoólico, Figura 3.6 (esquerda). A proporção molar adotada entre as substâncias foi de 5:1:0,1 M para ureia, ácido bórico e nitrato férrico, respectivamente. Para a remoção do etanol, manteve-se a formulação base durante 24h na estufa a 50°C. Finalmente, a mistura sólida homogênea sofreu nova pulverização a seco em almofariz, resultando em um composto em pó de cor amarelada, Figura 3.6 (direita).



**Figura 3.6:** Processamento das substâncias para formação da formulação base. (Fonte do próprio autor)

A síntese dos nanotubos de nitreto de boro foi realizada em equipamento analítico de termogravimetria com fluxo de gás nitrogênio de 25mL/min. Depositou-se uma pequena fração da mistura dos materiais precursores em cadinho de alumina, aquecendo-os sob taxa de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 1000°C, sendo mantida durante 30 minutos. Posteriormente, a câmara foi resfriada a ar com auxílio de um ventilador acoplado ao analisador, demorando aproximadamente 30 minutos para atingir a temperatura ambiente. A Figura 3.7 mostra a rampa de aquecimento utilizada no crescimento dos nanotubos.



**Figura 3.7:** Rampa de aquecimento da síntese dos NTN<sub>B</sub>'s. (Fonte do próprio autor)

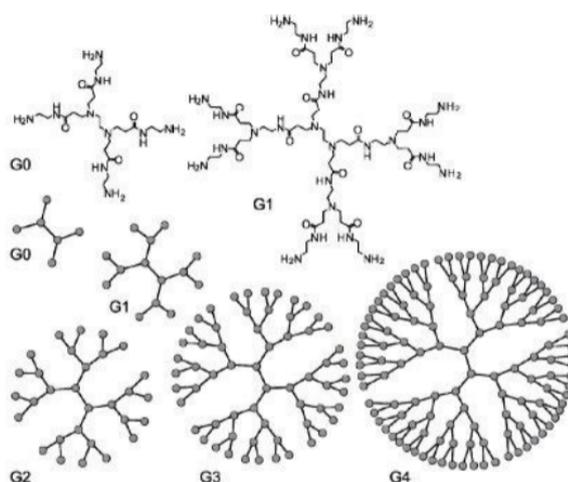
O material residual obtido após a síntese foi caracterizado pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com acessório de refletância total atenuada (FTIR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia (EDS), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), com a finalidade de corroborar ou não o sucesso no crescimento dos NTN<sub>B</sub>'s.

### 3.2.2 Dendrímeros de poli(propileno imina)(PPID) como doador de nitrogênio

Os dendrímeros são macromoléculas poliméricas altamente ramificadas que possuem estrutura ordenada em formato globular, com grande número de grupamentos funcionais reativos e espaços internos protegidos. Suas propriedades físico-químicas e dimensões nanoscópicas os fazem bastante semelhante às biomoléculas sintetizadas por seres vivos. Adicionalmente, a elevada superfície de contato desses materiais os torna de grande valor em aplicações biológicas, como por exemplo, o encapsulamento de fármacos para liberação controlada e imobilização de enzimas para desenvolvimento de biossensores.

O crescimento radial dos dendrímeros é iniciado a partir de um núcleo polifuncionalizado

que é expandido em camadas, de maneira repetitiva, cujo número de parcelas monoméricas agregadas a cada camada é duplicado ou triplicado em relação à anterior. Os dendrímeros são classificados de acordo com a ordem de reação que são submetidos durante a síntese. A molécula produzida somente com um ciclo de reações é nomeada dendrímero de primeira geração, experimentando dois ciclos é chamado de segunda geração, e assim sucessivamente. Como é possível observar na Figura 3.8, as quantidades de grupos terminais crescem em progressão geométrica com o aumento da geração dos dendrímeros, entretanto o crescimento é limitado em gerações muito altas devido ao congestionamento superficial oriundo do excesso de grupamentos [69, 70].



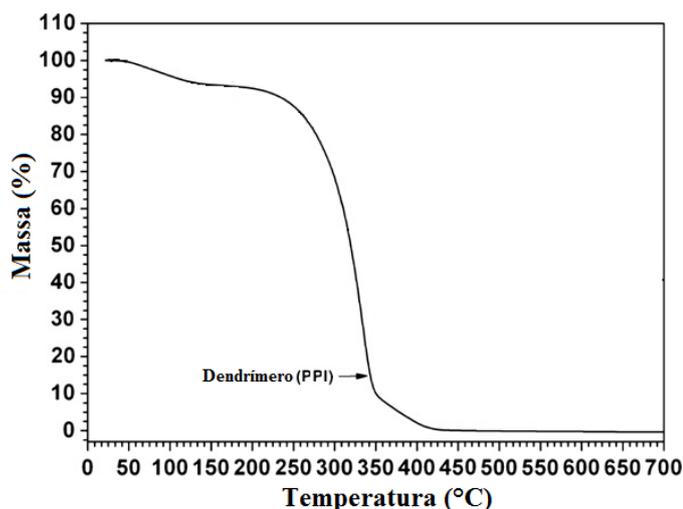
**Figura 3.8:** Dendrímeros de poli(propileno imina) de geração zero (G0), um (G1), dois (G2), três (G3) e quatro (G4). (Acessível em [71])

Dendrímeros de poli(propileno imina) (PPID) é uma interessante classe desses materiais esféricos concêntricos que possuem ramificações terminadas em grupamentos aminas ( $NH_2$ ). Em gerações que apresentam grandes quantidades dessas terminações, dentre a variada gama de aplicações, destaca-se como ótimos doadores de hidrogênio e nitrogênio, que podem agir para normalizar sistemas com deficiência desses elementos ou favorecer reações químicas de interesse [72].

De acordo com o termograma da Figura 3.9 referente ao PPID, o decréscimo de massa na faixa de temperatura de 70 a 120°C está associado a umidade e impurezas voláteis impregnadas ao dendrímero. A degradação inicia-se efetivamente em torno de 250°C, com degradação total em torno de 450°C.

Dendrímeros nitrogenados a exemplo do PPID são fortes doadores de nitrogênio e sua pirólise parece fornecer como subprodutos  $CH_3NH_2$ ,  $NH_3$  e  $NO$  [74].

Em virtude do caráter doador de nitrogênio do PPID, foram adicionadas pequenas quantidades do dendrímero na mesma formulação base supracitada, com a finalidade de fortalecer



**Figura 3.9:** Termograma do PPID (Extraído de [73])

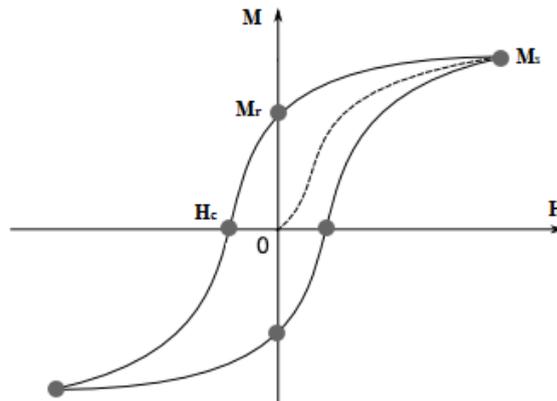
disponibilidade desse elemento e favorecer o crescimento dos NTN'B's. A síntese foi conduzida de maneira análoga à descrita anteriormente, bem como a metodologia de caracterização.

### 3.3 Caracterização via Magnetização dos SPION's

Medidas de magnetização é a prática experimental mais utilizada para identificação das propriedades magnéticas de materiais. Essa técnica consiste no alinhamento de todos os momentos magnéticos do material na direção do campo magnético, medindo uma série de parâmetros específicos gerados através do ciclo de histerese. As informações são expressas pelo gráfico magnetização (M) versus campo magnético (H).

O procedimento inicia-se com uma amostra desmagnetizada experimentando aumento gradual de um campo magnético H, alinhando os momentos de dipolo magnéticos, que por sua vez passam a contribuir para a magnetização do material. De acordo que o campo H cresce, o número de momentos desalinhados diminui até o ponto de saturação da magnetização ( $M_s$ ). Em seguida, o campo magnético é reduzido a zero para verificar a chamada magnetização remanente ( $M_r$ ). Invertendo a direção do campo externo H, o material será novamente desmagnetizado ao atingir o campo coercitivo ( $H_c$ ). Sob a ação do campo invertido, os momentos magnéticos irão se alinhar até nova saturação, sendo H reduzido a zero mais uma vez. De forma análoga, uma magnetização remanente persistirá no material, que pode ser eliminada com nova inversão do campo magnético. Assim, é formado um ciclo denominado histerese magnética, que pode ser observado na Figura 3.10 [56].

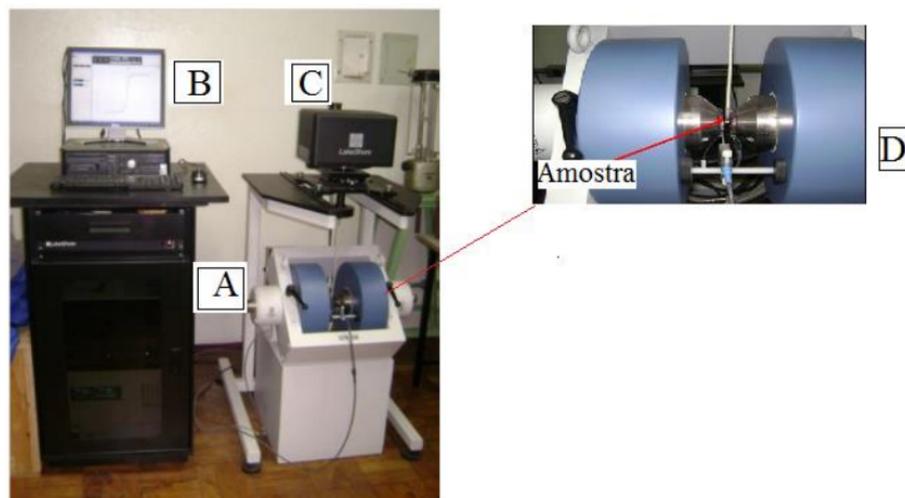
A área interna da curva obtida pelo ciclo de histerese representa a energia dissipada pelo material, no caso possuindo caráter ferromagnético, durante a realização da caracterização.



**Figura 3.10:** Ciclo de histerese em materiais magnéticos.(Adaptado de [56])

Em materiais superparamagnéticos, SPION's, é observado que a perda energética em forma de calor é praticamente zero, em virtude da ausência de área interna em ciclos de histerese. Outra importante característica é que não há o aparecimento de magnetização remanente, permitindo que o material seja magnetizado ao aplicar um campo magnético externo e desmagnetizado apenas retirando o campo.

As caracterizações magnéticas deste trabalho foram conduzidas em temperatura ambiente por um magnetômetro de amostra vibrante da marca Lake Shore, modelo 1707, do Instituto de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá, equipamento este ilustrado na Figura 3.11 [75].



**Figura 3.11:** Equipamento utilizado na caracterização magnética dos SPION's; A) Fonte de corrente; B) Computador; C) Vibrador 50/60Hz; D) Eletroímã. (Extraído de [75])

## 3.4 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier com acessório de refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR Spectroscopy - Fourier Transform Infrared Spectroscopy) é uma técnica de caracterização espectroscópica que tem por funcionamento básico a absorção de energia eletromagnética, de forma quantizada, por grupos funcionais presentes no material analisado. Essas absorções ocorrem em frequências específicas na região do espectro do infravermelho e fazem com que as ligações químicas entre átomos vibrem de diversos modos.

No campo que compreende a física clássica, a absorção ou emissão da radiação eletromagnética por um sistema é ocasionada pela variação periódica do seu momento de dipolo elétrico. Quando a frequência dessa oscilação, ou uma de suas componentes, é idêntica a da radiação incidente, esta é absorvida. De fato, o espectro de absorção no infravermelho ocorre quando essas frequências coincidem e corresponde a uma transição entre dois níveis vibracionais.

Pela mecânica quântica, a transição entre dois estados vibracionais é descrito pelo momento de transição de dipolo, que é caracterizado por funções de onda. O momento de transição é designado como a medida do dipolo associado ao movimento dos elétrons durante a variação entre dois estados envolvidos. A magnitude de absorção no espectro de infravermelho é proporcional a probabilidade de ocorrer a transição, que por sua vez é a soma dos quadrados de cada componente [76, 77].

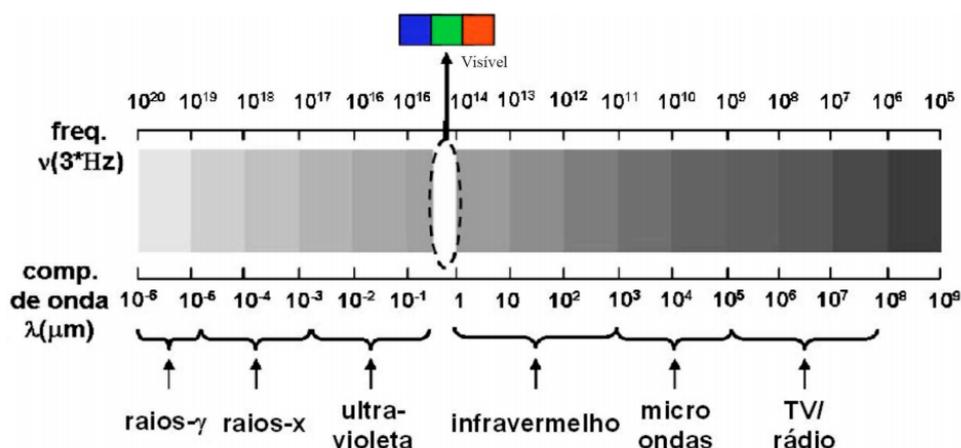
De uma forma mais simplificada, pode-se imaginar que cada ligação entre átomos seja uma mola com coeficiente de elasticidade variando de acordo com os átomos ligantes, o tipo de ligação e de sua vizinhança. Para cada tipo específico de mola presentes em um material é possível associar uma energia eletromagnética que é absorvida e capaz de fazer essa contrair e esticar (oscilar).

A Radiação Eletromagnética, segundo a mecânica quântica, é descrita como a relação entre o comprimento de onda, velocidade de propagação e energia, da seguinte maneira:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{ou} \quad E = h\nu \quad (3.10)$$

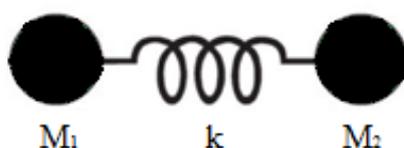
onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  a frequência da onda,  $\lambda$  o comprimento de onda e  $c$  a velocidade da luz no vácuo.

De acordo com a equação (3.10), a energia da radiação eletromagnética é proporcional a frequência da onda, assim cresce da direita para esquerda no mapa espectral mostrado na Figura 3.12.



**Figura 3.12:** Espectro eletromagnético. (Extraído de [78])

Tomando como exemplo uma molécula diatômica heteronuclear, que se comporta de modo similar a duas massas conectadas por um material elástico (Figura 3.13), como se fosse um oscilador harmônico (Lei de Hooke), é feita uma analogia para o entendimento intuitivo dessa absorção de energia em frequências específicas.



**Figura 3.13:** Modelo intuitivo de uma molécula diatômica heteronuclear. (Fonte do próprio autor)

Quando uma ligação vibra, sua energia de vibração está constantemente alternando entre energia cinética e energia potencial, e a frequência dessa oscilação é expressa de acordo com a relação:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.11)$$

onde  $k$  é a constante de força da ligação e  $\mu$  é a massa reduzida do sistema.

Para um oscilador harmônico quântico, temos que a energia associada aos níveis de energia permitidas é dado por:

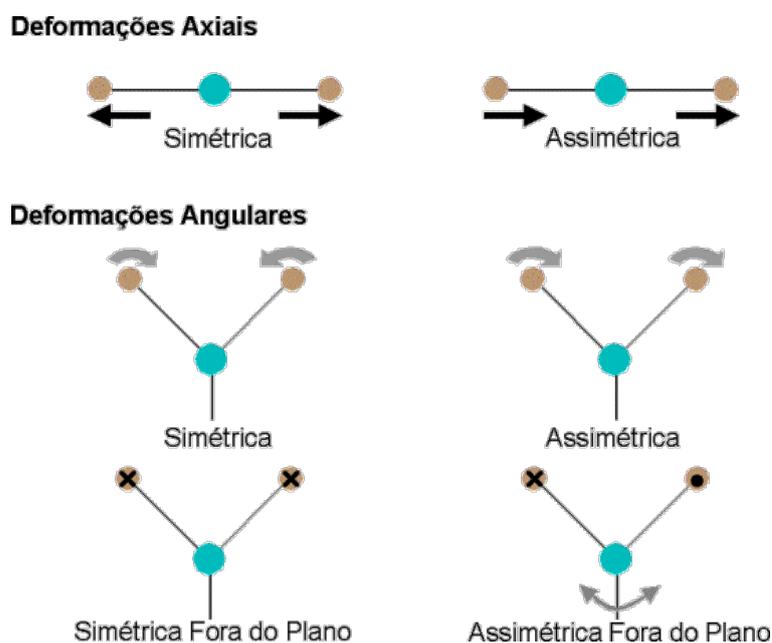
$$E = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.12)$$

Nota-se que para o oscilador harmônico não há um estado de energia vibracional nulo, mas  $E = 1/2(h\nu)$ , onde cada estado energético adjacente é espaçado pela magnitude de  $h\nu$

[76].

Com essa analogia fica evidenciada a dependência do tipo de ligação e dos elementos ligantes para a absorção de uma energia específica, porém existem também outras influências que podem modificar, de maneira ligeira ou não, a frequência de absorção.

Esse modelo ideal exemplificando uma molécula diatômica é muito simples quando comparado aos movimentos vibracionais de moléculas complexas, devido ao aumento das possibilidades de movimento (absorções de energia). Em moléculas poliatômicas existem modos de vibrações angulares no plano e fora do plano, além dos estiramentos já citados.



**Figura 3.14:** Tipos de movimentos vibracionais. (Acessível em [79])

Os modos de vibrações moleculares estão associados com a energia absorvida e são classificadas em deformações axiais e angulares. As deformações axiais podem ainda ser subdivididas em simétrica e assimétrica. Deformações ditas angulares possuem movimento no plano e fora do plano, ainda subdivididas entre forma simétrica e assimétrica. Os tipos de movimentos vibracionais são visualizados na Figura 3.14.

A faixa que ocorrem as absorções de energia no infravermelho por moléculas orgânicas compreende radiações entre  $100$  e  $10.000\text{ cm}^{-1}$ , porém as bandas vibracionais e rotacionais que caracterizam essa técnica espectroscópica se encontram entre  $400$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$  [77].

Neste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier, IRTracer-100 Shimadzu do Laboratório de Alta Tensão na Universidade Federal de Itajubá, combinado com acessório ATR (Attenuated Total Reflectance), com varredura entre  $600$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$  (Figura 3.15).

Esse aparelho consiste basicamente no interferômetro de Michelson. Nesse sistema há a



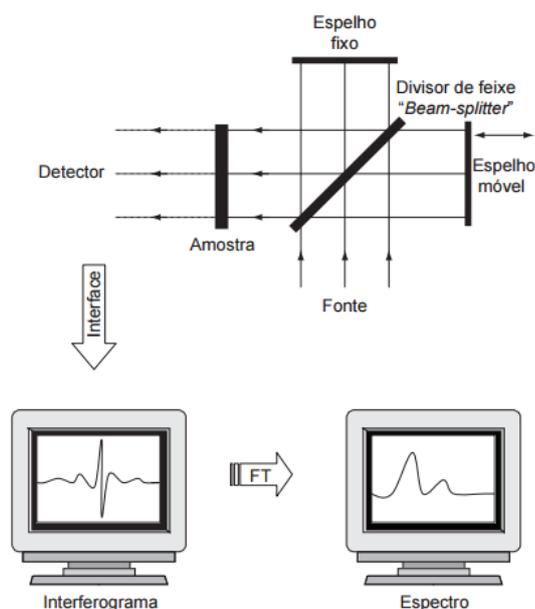
**Figura 3.15:** Equipamento utilizado nas medidas de FTIR. (Fonte do próprio autor)

divisão, em dois feixes, de uma fonte de radiação, ambas com 50% da intensidade original, com o auxílio de um *beamsplitter* (divisor de feixes). Um dos feixes (1) é encaminhado a um espelho fixo que o reflete de volta ao *beamsplitter*, sendo guiado em direção ao detector. O outro feixe (2) segue do *beamsplitter* para um espelho móvel, que também o reflete para o detector. Se a posição do espelho móvel for tal que o feixe (2) percorra a mesma distância do feixe (1) antes de ser captado pelo detector, então os feixes estarão em fase e sofrerão interferência construtiva ao se recombinarem. Assim, a energia captada pelo detector será de intensidade elevada. Se os feixes estiverem em fases opostas, estes experimentarão uma interferência destrutiva, ocasionando uma energia mínima [80].

A radiação resultante ao atravessar o interferômetro é direcionada para a amostra, onde a luz transmitida é focalizada no detector. Como a radiação infravermelha é policromática, a resultante é a soma de todas as interações construtivas e destrutivas, originando um sinal complexo. O sinal digital obtido é traduzido em um diagrama, chamado interferograma, que tem o seu eixo horizontal representado pelo caminho óptico entre o espelho fixo e móvel, e o eixo vertical é a intensidade de radiação. Finalmente, o espectro infravermelho é obtido através da aplicação da transformada de Fourier desse interferograma, Figura 3.16.

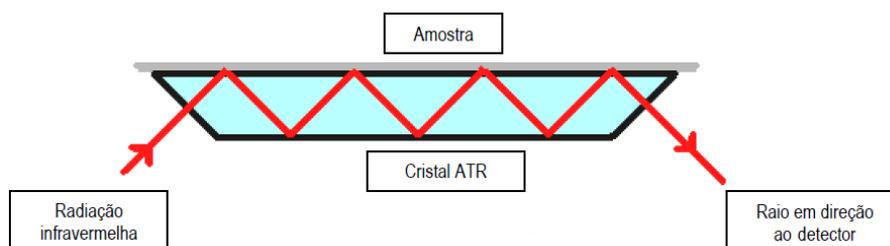
Os espectrofotômetros de infravermelho que operam com a transformada de Fourier permitem o uso do acessório para espectroscopia de refletância total atenuada (ATR), que aperfeiçoa o processo de análise de amostras sólidas e líquidas, pois não é necessário um dispendioso preparo das amostras e gera espectros reproduzíveis.

Essa técnica consiste no posicionamento da amostra sobre um cristal opticamente denso com alto índice de refração, de modo que esteja em máximo contato, como mostrado na Figura 3.17. A radiação infravermelha produzida pelo equipamento é introduzida no cristal, em um ângulo específico, em direção a amostra, que é refletida totalmente em sua superfície interna.



**Figura 3.16:** Esquematização do interferômetro de Michelson e do espectro resultante da aplicação da transformada de Fourier. (Extraído de [80])

Dessa maneira, o feixe de luz penetra em uma fina camada do material analisado (0,5 a 5,0  $\mu m$ ), sendo absorvidas energias de comprimentos de onda característicos. O feixe original é atenuado devido a diversas reflexões ao longo da superfície da amostra, que resulta em um sinal de refletância total atenuada, produzindo um espectro da superfície [81].



**Figura 3.17:** Ilustração do funcionamento do acessório ATR. (Extraído de [81])

### 3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica de caracterização térmica que consiste no monitoramento da massa de uma amostra, através de uma balança eletrônica de alta sensibilidade e precisão, quando sujeita a uma programação controlada de temperatura ou tempo. Com essa técnica também é possível fixar a atmosfera durante a realização da análise para que não ocorram interações indesejadas, como por exemplo, a injeção de um fluxo contínuo de gás nitrogênio,

também chamado de atmosfera inerte. Quando são necessárias medidas de amostras em ambientes oxidativos para que se aproxime do meio onde o material será empregado, comumente são utilizadas atmosferas de gás oxigênio ou ar.

Com a caracterização por análise termogravimétrica é possível obter informações importantes quanto a estabilidade térmica do material analisado, tempo de vida estimado e transformações físicas e químicas, como fusão, evaporação, oxidação, volatilização e cinética de decomposição.

Muitos são os fatores que influenciam nas termogravimetrias, o que justifica a necessidade do estudo aprofundado da técnica para se ponderar as escolhas adequadas na realização das medidas. Na Tabela 3.1, estão listados os principais fatores instrumentais e de amostra que podem afetar as curvas de TGA [82].

**Tabela 3.1:** Principais fatores que influenciam medidas de TGA.

Fatores instrumentais	Fatores da amostra
Atmosfera do forno	Natureza da amostra
Sensibilidade da balança	Condutividade térmica
Razão de aquecimento do forno	Quantidade de amostra
Geometria do suporte de amostra	Tamanho das partículas
Composição do suporte da amostra	Solubilidade dos gases envolvidos

A análise cinética de uma reação química, como a pirólise de algum composto presente na amostra, pode ser muito importante quando se deseja estudar a quantidade de energia envolvida nas reações acusadas em curvas de TGA. Para isso, existem parâmetros específicos que podem ser empregados e aplicados a diversos modelos cinéticos já consolidados na literatura, como o Método Dinâmico, Freeman-Carroll, Kissinger, Friedman e Ozawa [83].

Dois dos métodos citados, Kissinger e Ozawa, são de trivial aplicação, pois utilizam a taxa de aquecimento como um dos parâmetros principais no cálculo da energia de ativação ( $E_a$ ) de uma reação. Com o método de Kissinger pode-se estimar a  $E_a$  de acordo com a equação,

$$\frac{d[\ln(\frac{\beta}{T_m^2})]}{d[\frac{1}{T_m}]} = \frac{-E}{R} \quad (3.13)$$

onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento programada,  $T_m$  é a temperatura de início da reação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $E$  é a energia de ativação. No método de Ozawa, temos que,

$$\log F(\alpha) = \log \left( \frac{AE}{R} \right) - \log \beta - 2,315 - 0,4567 \frac{E}{RT_m} \quad (3.14)$$

A energia de ativação, entretanto, pode ser obtida nesse método através da curva  $\log \beta$  versus  $1/T_m$ , cujo valor de inclinação da reta corresponde a  $-0,4567E/R$ .

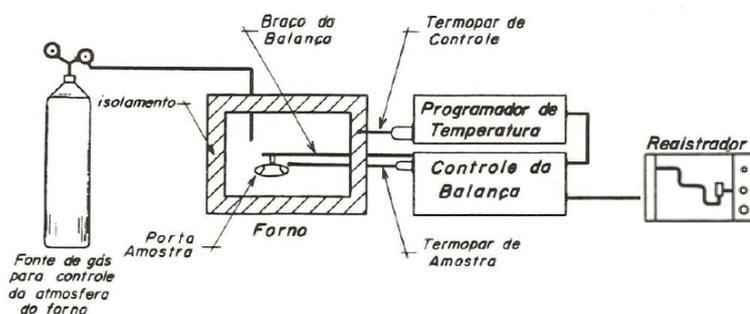
As análises termogravimétricas deste trabalho foram realizadas com o equipamento Shimadzu TG-50 do Laboratório de Alta Tensão na Universidade Federal de Itajubá, que possui configuração capaz de executar medidas na faixa de temperatura entre a ambiente e 1000°C, taxa de aquecimento de 0,1 até 99,9°C/min, sensibilidade da balança de 1  $\mu\text{g}$ , capacidade máxima da amostra de 20 mg e controle de atmosfera através da injeção de fluxo de gás (Figura 3.18).



**Figura 3.18:** Equipamento utilizado nas medidas de TGA e síntese. (Fonte do próprio autor)

Os equipamentos mais comuns de termogravimetria são compostos basicamente pela termobalança, que é um instrumento com capacidade de medir continuamente a massa de uma amostra em função da temperatura, ou seja, enquanto esta experimenta um aquecimento ou resfriamento.

De forma breve, como exemplificada de modo genérico na Figura 3.19, o sistema da termobalança é formado pela balança magnética, forno, sensor de temperatura, suporte de amostra, programador de temperatura, módulo registrador e de controle de atmosfera.



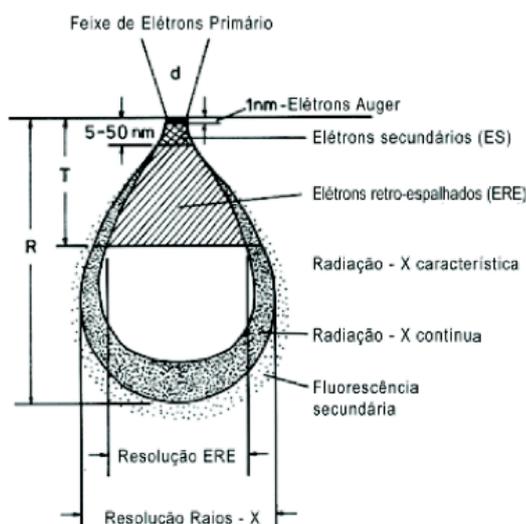
**Figura 3.19:** Diagrama genérico de um equipamento de TGA. (Extraído de [82])

## 3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização muito versátil que permite ao usuário analisar e estudar, em escala nanométrica, a microestrutura de materiais sólidos. Diferentemente dos microscópios ópticos que utilizam a luz visível ou ultravioleta para proporcionar o contraste entre diversas regiões da microestrutura de uma amostra e, assim, visualizar porções reais e reduzidas com o auxílio de um sistema de lentes, os microscópios eletrônicos de varredura geram imagens virtuais através do bombardeamento e captação de elétrons.

Muitas propriedades dos materiais podem ser explicadas pela forma com que os átomos estão arrançados no interior do sólido e o estudo microscópico da superfície sugere estas possíveis configurações. Concomitantemente, o bom entendimento dos defeitos presentes em todos os tipos de materiais, como os pontuais e em linha, faz-se necessário quando existem em grandes quantidades na superfície e no interior, pois podem ser prejudiciais às propriedades necessárias de aplicação, uma vez que não existem sólidos cristalinos perfeitos.

Os microscópios ópticos possuem ampliação máxima de duas mil vezes, já os equipamentos mais modernos de MEV possuem capacidade de ampliação superior a trezentas mil, na maioria dos materiais sólidos, preservando a profundidade e qualidade da imagem gerada. Os aparelhos comerciais usuais de MEV são facilmente manejados alcançando resoluções da ordem de 2 a 5 nm, com modo de preparação de amostras também simplificado. Outra característica importante é a imagem morfológica possuir aparência tridimensional que possibilita melhor análise de alguns materiais, fato resultante da grande profundidade do campo aplicado.



**Figura 3.20:** Volume de interação elétron-amostra. (Extraído de [84])

O princípio de funcionamento do MEV está fundamentado na aplicação de um feixe de

elétrons de diâmetro reduzido sobre a superfície do material a ser analisado, fazendo a varredura ponto a ponto em uma região retangular. O feixe de elétrons incidente interage com uma porção volumétrica da amostra, Figura 3.20, cuja profundidade depende da tensão entre o filamento e o ânodo, fornecendo elétrons e fótons que são recolhidos convenientemente por detectores, convertidos em sinais e projetados em vídeo [84].

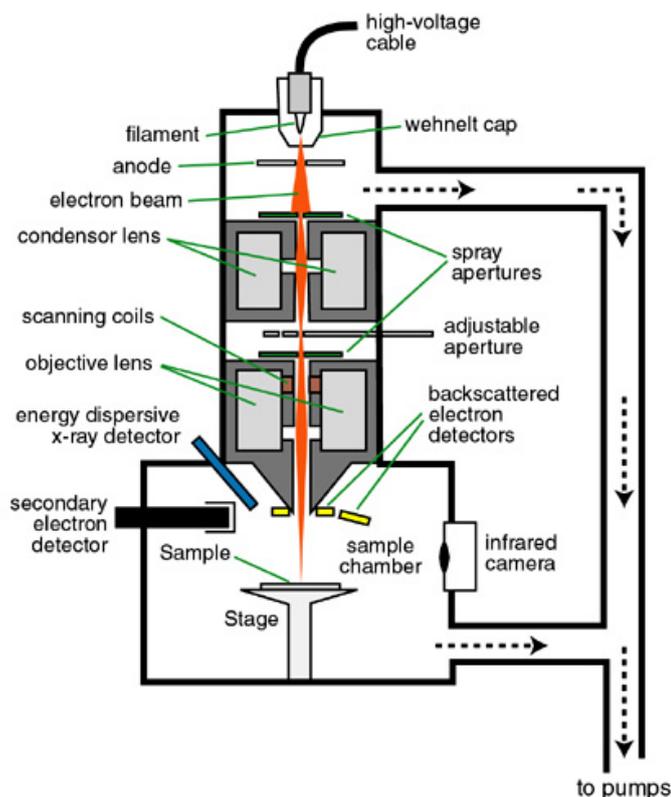
O equipamento utilizado nesse trabalho foi Carls Zeiss, modelo EVO MA15, do Laboratório de Caracterização Estrutural - CGLab UNIFEI, com detectores de elétrons secundários (SE) de alto vácuo e pressão variável e de elétrons retroespalhados (BSE), atuando com tensão de 20 kV (Figura 3.21). O auxílio do vaporizador de ouro para recobrimento de amostras não condutoras também foi requisitado.



**Figura 3.21:** Equipamento utilizado nas medidas morfológicas por MEV. (Fonte do próprio autor)

Esse equipamento não dispõe de um sistema relativamente simples como das outras técnicas de caracterização mencionadas anteriormente, pois são utilizados componentes com alta tecnologia e complexidade, sobretudo em critérios de desempenho e precisão.

A produção de elétrons é realizada pelo canhão eletrônico através do aquecimento de um material percorrido por corrente elétrica, geralmente tungstênio, combinados com um cátodo e ânodo. Após a emissão termiônica, os elétrons são acelerados com aplicação de um elevado campo elétrico entre os terminais positivo e negativo. O feixe passa por diversos dispositivos eletromagnéticos, como lentes condensadoras, bobinas de varredura e lentes objetivas, cujas funções são reduzir o diâmetro, direcionar e focalizar o feixe sobre o objeto, respectivamente. Detectores específicos atraem e capturam os elétrons secundários e retroespalhados e os convertem em imagem via microcomputador. Todos os processos ocorrem sob alto vácuo para minimizar o desvio de elétrons do feixe por colisões durante o trajeto entre canhão eletrônico e amostra [84]. A ilustração da Figura 3.22 mostra esquematicamente como é preenchido o equipamento de microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 3.22:** Esquema ilustrativo dos componentes que formam o MEV. (Acessível em [85])

### 3.7 Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

A espectroscopia de dispersão de Energia (EDS - Energy Dispersive Spectroscopy), ou também chamada de espectroscopia dispersiva de raios X, é uma importante técnica de caracterização capaz de analisar e precisar a composição química de materiais em regiões de tamanho reduzido, podendo ser acoplada ao microscópio eletrônico de varredura para realização de medidas simultâneas às micrografias.

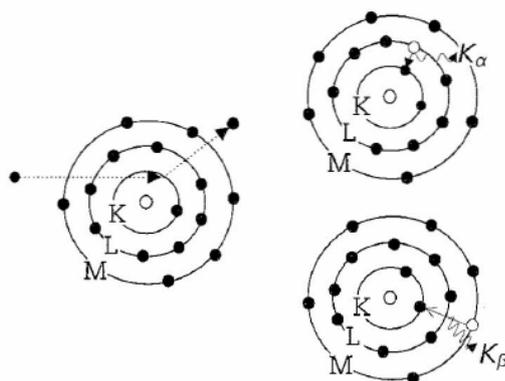
O evento da produção de raios X ocorre quando um elétron de alta energia cinética atinge um átomo do material alvo perdendo toda ou parte de sua energia, ou seja, há interação perfeitamente ou parcialmente inelástica, respectivamente. Adicionalmente, essa interação também pode suceder exclusivamente por forças eletromagnéticas, ou forças coulombianas, oriundas da atração do núcleo do átomo.

Tendo em vista essas duas formas de interação entre elétrons e átomos do material alvo, pode-se dividir a emissão de raios X em dois tipos, cuja informação de um deles será de suma importância na aplicação dessa técnica de caracterização.

Os chamados raios X de freamento são originados quando uma pequena porção dos elétrons incidentes de alta energia se aproxima dos núcleos atômicos que constituem o alvo. Esses elétrons experimentam uma brusca desaceleração devido ao intenso campo eletromagnético nu-

clear, liberando a energia armazenada na forma de fótons altamente energéticos, ou seja, com pequenos comprimentos de onda.

A radiação de freamento pode possuir qualquer quantidade de energia, resultando em um espectro contínuo de energia, uma vez que está diretamente associado ao grau de aproximação entre elétron e núcleo e da energia cinética de incidência. Concomitantemente, os fótons produzidos independem dos átomos presentes no material bombardeado, como mostrado no espectro da Figura 3.24, desabilitando seu uso para a técnica de EDS.



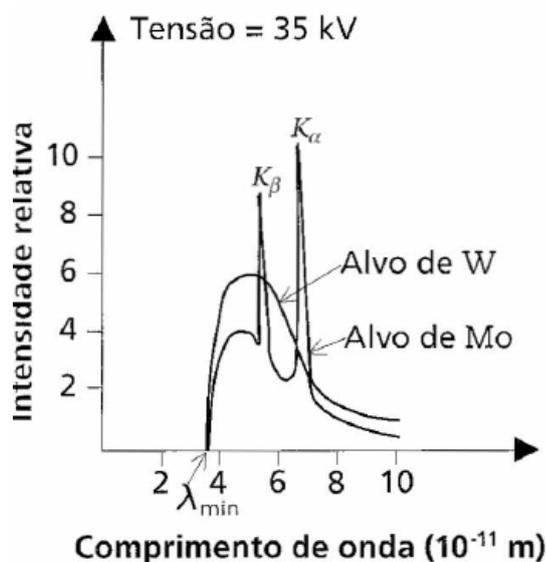
**Figura 3.23:** Esquema ilustrativo da emissão de raios X característicos. (Extraído de [86])

O outro tipo de emissão é denominado raios X característicos, que é originado pela retirada de elétrons das camadas mais internas dos átomos. Quando elétrons que constituem o feixe incidente possuem energias iguais ou superiores a energia de ligação do elétron em uma determinada camada eletrônica interna dos átomos do alvo, esse último é arrancado criando-se um buraco nesta orbita. Elétrons de camadas mais externas decaem imediatamente para preencher esse buraco, produzindo um efeito cascata, liberando na forma de fótons a diferença de energia entre duas camadas, como pode ser visto na Figura 3.23.

A Figura 3.24 mostra o espectro de comprimentos de onda de raios X para os materiais tungstênio (*W*) e molibdênio (*Mo*), quando é aplicado 35 kV como tensão de aceleração. É possível visualizar que para o *W* a radiação é puramente de freamento, uma vez que os elétrons incidentes não têm energia cinética suficiente para arrancar elétrons das camadas mais internas. Para o alvo de *Mo*, nota-se a soma dos espectros contínuo de freamento mais as raiais dos raios X característicos, apresentados como picos estreitos [86].

Como os níveis de energia possuem valores que dependem principalmente do número atômico, resulta que os fótons de raios X produzidos na transição eletrônica são específicos de cada átomo e, assim, podem ser utilizados na identificação de elementos químicos existentes em materiais via técnica de EDS.

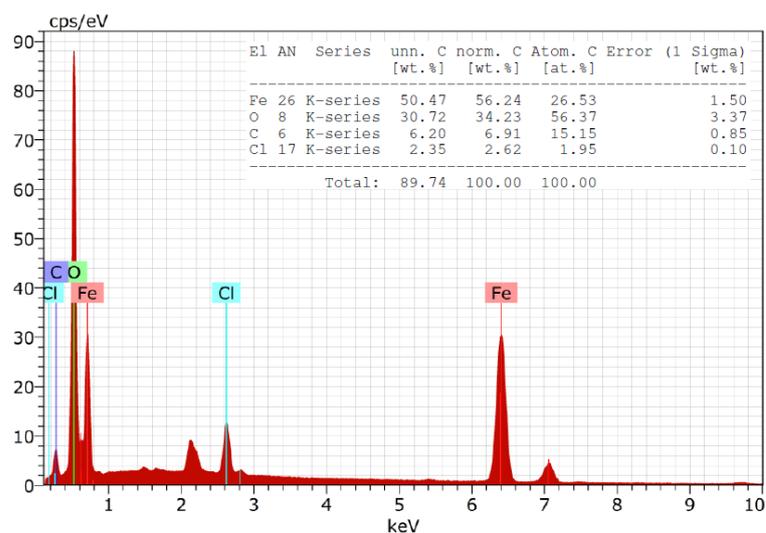
Espectros de raios X característicos podem ser obtidos para todos os elementos, com exceção do hidrogênio, embora também haja dificuldade na visualização de bandas de baixas



**Figura 3.24:** Espectros de raios X de freamento e característicos para alvos de W e Mo, quando aplicação uma aceleração de 35 kV aos elétrons. (Extraído de [86])

energias provenientes de átomos com número atômico pequeno, devido as perdas por absorção na amostra.

Quando detectores específicos de raios X estão acoplados ao MEV, habilita a utilização do EDS, os quais capturam os fótons e quantificam suas energias via *software*. Com a análise dos picos obtidos no espectro discreto de energia, é possível a identificação de um ou mais elementos químicos constituintes do material estudado.



**Figura 3.25:** Exemplo de análise por EDS de um material arbitrário. (Fonte do próprio autor)

A determinação das porcentagens de elementos existente na porção estudada é realizada através das análises das superfícies dos picos, os quais estão associados a quantidade de átomos

que produziu a raia. A Figura 3.25 exemplifica o modo que é apresentado a medida por espectroscopia de dispersão de energia, com picos bem definidos e elementos identificados, bem como suas proporções [84].

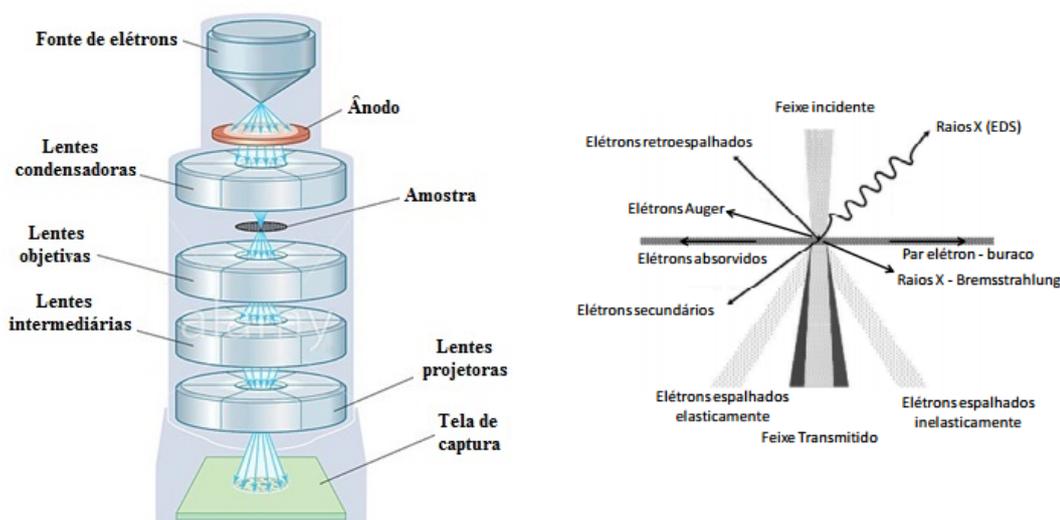
## 3.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Similarmente ao propósito discutido em microscopia eletrônica de varredura, a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão também assume papel importante no estudo estrutural de nanomateriais. Sua capacidade de amplificação é superior aos equipamentos de MEV mais sofisticados, permitindo observar estruturas com resolução na escala atômica. Em contrapartida, medidas por MET são muito mais complexas e demoradas, em consequência de seu modo operacional requerer amostras suficientemente finas (transparente ao feixe de elétrons), sendo necessárias diversas preparações para aplicação.

Dentre todas as técnicas de microscopia existentes é complexo escolher a mais apropriada, por cada uma possuir vantagens e desvantagens, tanto no manejo do equipamento quanto na preparação das amostras. Assim, a maneira mais sensata de eleger qual método utilizar na caracterização estrutural do material é ponderando as informações que se deseja obter e verificar os modos que atendam essas expectativas.

O princípio de funcionamento do MET baseia-se na transposição de um feixe de elétrons com comprimento de onda muito pequeno por uma amostra extremamente fina, sendo capturados pela chapa fotográfica sensível, ou câmera CCD, para formação da imagem bidimensional. A configuração do aparato experimental também é semelhante ao MEV em vários aspectos, desde a produção de elétrons até a focalização na amostra, porém a principal diferença está no modo com que o feixe de elétrons resultante da interação com a amostra é lido e interpretado. Enquanto o MEV utiliza informações dos elétrons secundários e retroespalhados para formar uma imagem virtual criada computacionalmente, o MET analisa a distribuição de intensidade e direção, imposta principalmente pelas leis de difração, dos elétrons emergentes da superfície inferior da amostra formando uma imagem projetada [87].

Sucintamente, os elétrons são gerados pelo aquecimento filamentar do tungstênio e acelerados com aplicação de uma diferença de potencial muito grande entre cátodo e ânodo, tipicamente ajustável em tensões de 100 a 300 kV. Um conjunto de lentes eletromagnéticas e bobinas de deflexão controlam o feixe eletrônico que percorre a coluna vertical sob alto vácuo, para que a imagem transmitida tenha a magnificação e correções de aberrações validadas. Após atingirem a amostra, os feixes difratados são ajustados pela lente objetiva e projetados sobre o captador fotográfico, passando antes por uma série de lentes que amplificam a imagem. As imagens da Figura 3.26 mostram esquematicamente os componentes básicos de um microscópio eletrônico de transmissão convencional e as radiações resultantes da interação com a amostra.



**Figura 3.26:** Esquema ilustrativo dos componentes que formam o MET (esquerda); Modo de interação do feixe de elétrons com a amostra e seus possíveis produtos (direita). (Acessível em [88, 84])

De maneira análoga ao MEV, acessórios especiais podem ser acoplados ao MET possibilitando a caracterização química pela técnica de EDS e EELS, uma vez que as radiações para funcionamento também são originadas na interação entre feixe de elétrons e matéria.

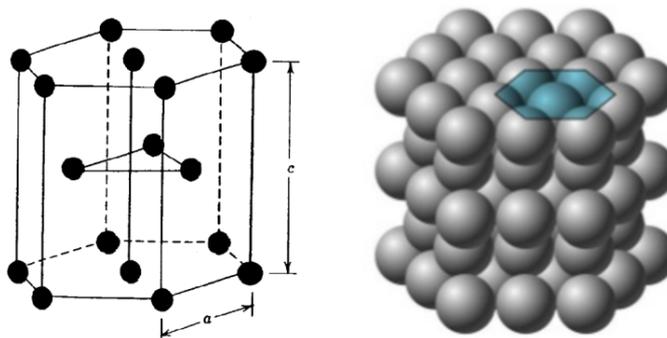
O microscópio eletrônico de transmissão foi empregado para o estudo da morfologia e análise do tipo de nanotubo observado. As amostras foram previamente desaglomeradas com pistilo e almofariz, diluídas em álcool isopropílico, sob ação de ultrassom e em seguida depositados em uma grade de cobre/grafite. As observações foram efetuadas em um MET da marca JEOL, com 200 kV, modelo JEM 2C (resolução 5 nm), instalado no Centro de Caracterização e Tecnologia dos Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo (IPEN/USP).

### 3.9 Difratomia de raios X (DRX)

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais sólidos cristalinos, que tem por competência o estudo dos arranjos ordenados e periódicos de átomos, utilizando a difração como veículo para identificar a posição dos átomos contidos em um plano, os chamados planos cristalográficos. O modo com que os átomos estão arranados em um sólido confere a ele propriedades e formas singulares, e essas organizações atômicas são provenientes da busca do material em minimizar sua energia volumétrica, devido a grande capacidade de coordenação dos átomos no interior do cristal.

Existem diversos tipos de estruturas cristalinas que são classificadas de acordo com a disposição dos átomos em sua célula unitária, significando um pequeno grupo de átomos que

formam um padrão repetitivo. As mais comuns entre materiais metálicos são as estruturas cúbica de face centrada (alumínio, cobre e chumbo), corpo centrado (cromo, ferro  $\alpha$  e tungstênio) e hexagonal compacta (cobalto, titânio  $\alpha$  e zinco), essa última contém 6 átomos em cada célula unitária, como pode ser visto na Figura 3.27 [25].



**Figura 3.27:** Estrutura cristalina hexagonal compacta; célula unitária com modelo de esferas reduzidas (esquerda) e agregado de átomos (direita). (Extraído de [25])

A técnica de caracterização por difração é a mais eficaz para análises das estruturas cristalinas dos materiais. Como já citado na fundamentação teórica da espectroscopia de dispersão de energia, os raios X são uma forma de radiação eletromagnética altamente energética que possuem comprimentos de onda curtos e, para aplicação dessa técnica, deve possuir a tamanho similar ao tamanho atômico da partícula analisada.

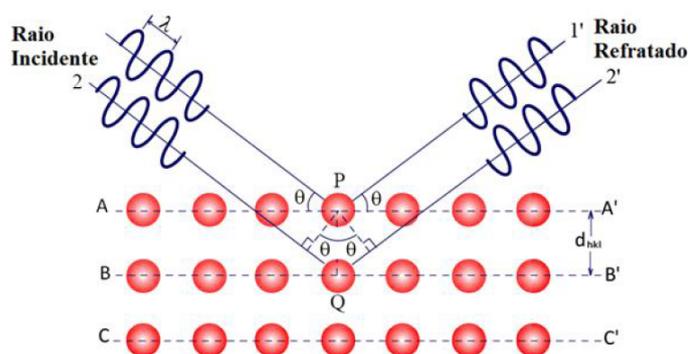
O processo que resulta no evento da difração inicia-se com um feixe de raios X atingindo e interagindo com elétrons das camadas mais externas dos átomos do material alvo. Na perspectiva da interação com apenas um átomo, resulta que uma fração da energia dos fótons incidentes é absorvida pelos elétrons, fazendo-os vibrar, e logo após é emitida em todas as direções com a mesma frequência que foi absorvida. Assim, o átomo pode ser comparado a uma fonte de emissão esférica de radiação. Quando se abrange um grande número de átomos com espaçamentos regulares, as sucessivas emissões de cada um deles produzirão interferências construtivas ou destrutivas entre as ondas eletromagnéticas se estiverem em fase entre si ou defasadas, respectivamente [89].

Para que as interferências sejam construtivas e mostrem picos intensos no espectro dos raios X, as condições necessárias são expressas pela Lei de Bragg, através do estudo da Figura 3.28, dada pela equação:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.15)$$

onde  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $\lambda$  é o comprimento da onda de raios X incidente,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo do raio incidente ou refletido.

Finalmente, pode-se identificar a rede cristalina de um material sólido desconhecido tendo as informações da distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) e intensidade relativa ( $I/I_0$ ), com o auxílio do



**Figura 3.28:** Lei de Bragg. (Extraído de [89])

pico de maior intensidade  $I_o$ . Para cada linha de difração presentes no difratograma é possível associar um plano cristalino através dos índices de Miller (hkl) e, assim, classificar sua estrutura cristalina.

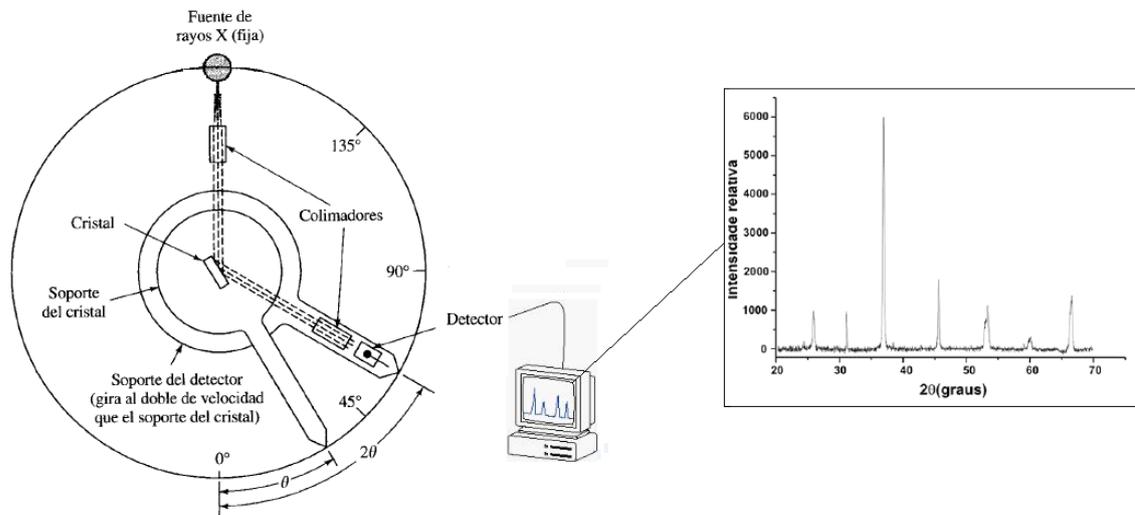
As medidas de difração de raios X das amostras do presente trabalho foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural - CGLab UNIFEI. O equipamento utilizado para a análise foi o Difrátômetro de Raios X, PANalytical X'pert PRO, tensão 40 kV, corrente 40 mA (Figura 3.29). A radiação utilizada foi  $K_\alpha$  do  $Co$  ( $\lambda = 1,790955 \text{ \AA}$ ) para ângulos de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $90^\circ$ , com varredura de passo de  $0,02^\circ$  e tempo de medida de 2 s/passos. As fases cristalinas foram identificadas através do *software* X'pert HighScore.



**Figura 3.29:** Equipamento utilizado nas medidas de DRX. (Fonte do próprio autor)

Os difratômetros de raios X, em sua grande maioria, são dispostos principalmente do tubo de raios X, monocromador, colimadores, suporte da amostra, círculo goniômetro de alta precisão e detector específico que capta o padrão das linhas de difração. A detecção é realizada e processada via microcomputador utilizando o esquema de cones de difração pelo método de Debye-Scherrer, apresentando os resultados em forma de diagrama que relaciona a intensidade relativa absorvida e ângulo ( $2\theta$ ) de ocorrência [60]. A Figura 3.30 ilustra de forma genérica e

simples esse sistema, que pode ter variações dependendo do fabricante.



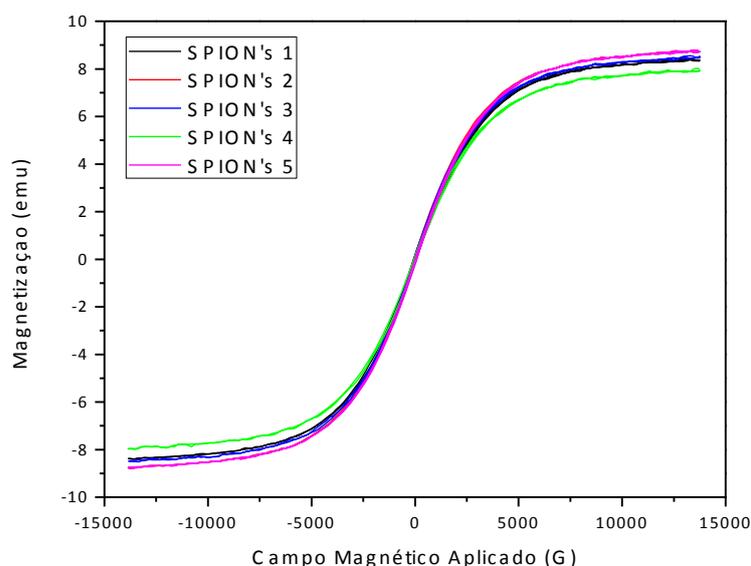
**Figura 3.30:** Esquematização de um sistema composto por monocromador e detector de raios X. (Adaptado de [60])

# Capítulo 4

## Resultados e discussão

### 4.1 Caracterização magnética dos SPION's e Espectrofotometria de UV-VIS

A exibição do caráter superparamagético desses materiais está íntimamente ligado a dimensão de suas partículas, que assumem configuração a fim de minimizar a energia do sistema. Essa particularidade pôde ser corroborada através de medidas de magnetização e estudo das curvas obtidas para diversas amostras de SPION's produzidas no trabalho.

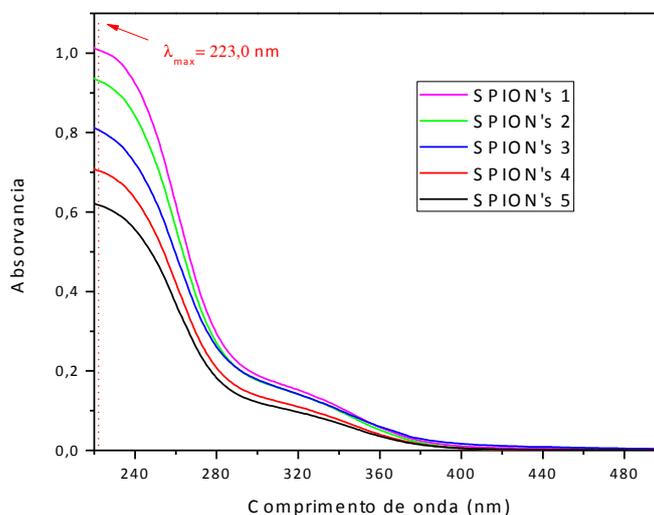


**Figura 4.1:** Medidas de magnetização das amostras colhidas nas sínteses por eletrodeposição. (Fonte do próprio autor)

Os ciclos de histerese mostrados na Figura 4.1 apresentam ausência de área interna, ou

seja, as partículas somente possuem magnetização quando expostas a campos magnéticos externos. Quando o campo magnético aplicado cessa, o estado inicial (desmagnetizado) é novamente obtido, sem qualquer magnetização remanente. Essa habilidade das nanopartículas metálicas de óxido de ferro é atribuída a propriedade de superparamagnetismo, comprovando que possuem dimensões abaixo do tamanho crítico  $d_c$  e, conseqüentemente, estão no estado de monodomínio.

Conforme é possível verificar na Figura 4.2, houve uma gradual redução na intensidade de absorção de energia conforme acontecem os cinco ciclos de síntese. De fato, é de se esperar que a espécie absorvedora esteja em menor quantidade na solução a cada 15 minutos, uma vez que está sendo retirada na forma de SPION's.



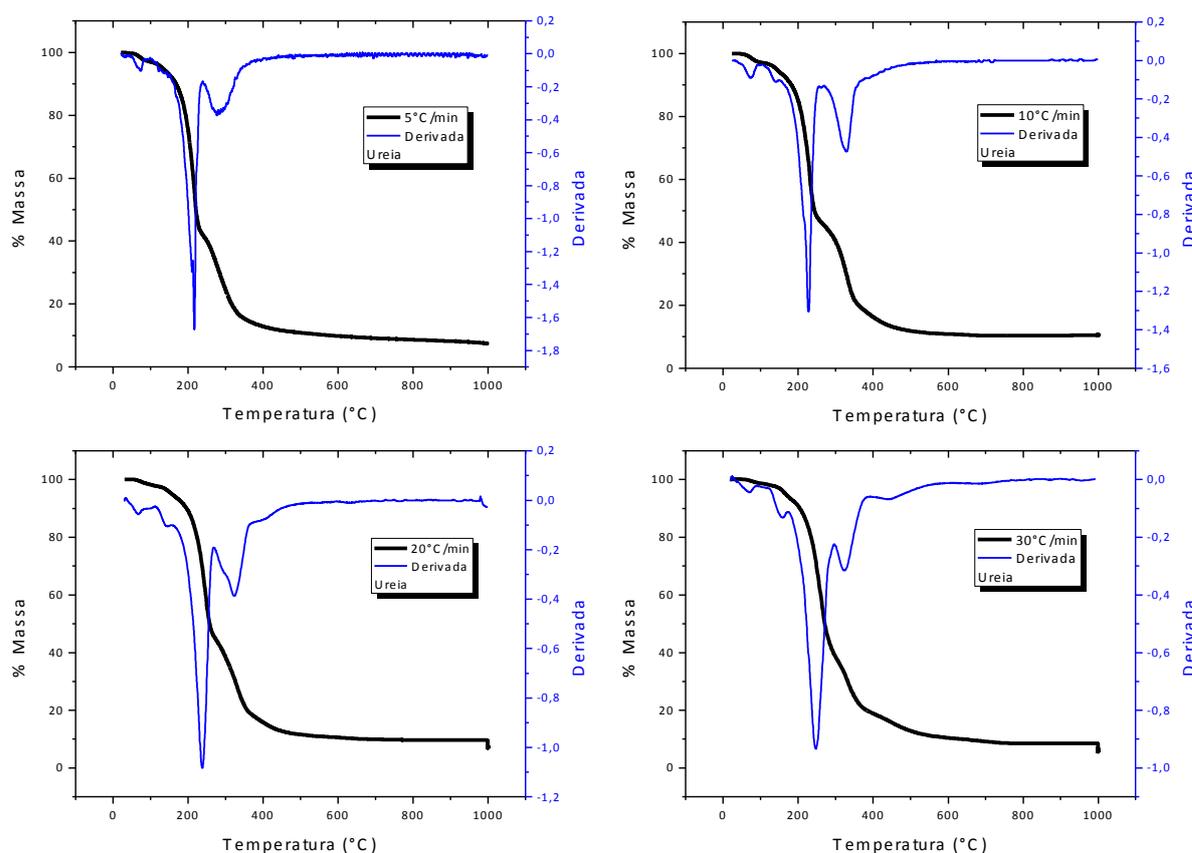
**Figura 4.2:** Medidas de espectrofotometria de UV-VIS de alíquotas de solução colhidas entre cada uma das cinco sínteses de SPION's. (Fonte do próprio autor)

Com o auxílio da Lei de Lambert-Beer, expresso pela Equação (3.1), foi calculada a concentração inicial de cada síntese. Assim, temos aproximadamente que 0,101, 0,093, 0,080, 0,069 e 0,060 M foram as concentrações iniciais para as sínteses dos SPION's 1,2,3,4 e 5, respectivamente. A gradual redução da disponibilidade de ferro na solução não alterou ou prejudicou a formação de partículas com caráter superparamagnético, como pode ser visto de forma clara comparando a caracterização magnética dos SPION's 1 e 5 na Figura 4.1.

## 4.2 Estudo cinético da decomposição térmica das substâncias doadoras de nitrogênio

O estudo cinético foi adotado com a finalidade de verificar a energia necessária para iniciar a decomposição pirolítica dos compostos que constituem as formulações, bem como identificar as etapas de reações que concederá os nitretos de boro hexagonais para crescimento dos nanotubos. Para tanto, os métodos de Kissinger e Ozawa foram aplicados para calcular a energia de ativação,  $E_a$ , a partir de termogramas obtidos por análises térmicas.

Na Figura 4.3, pode-se observar quatro gráficos de perda de massa referentes a formulação base ternária, cada um experimentando velocidade de aquecimento distinta. Com o auxílio da curva derivada (azul) é facilmente observado uma pequena perda de massa no início da medida, em torno de 75°C, que está relacionado a volatilização do etanol ainda impregnado na formulação e gases dióxido de nitrogênio e oxigênio provenientes do nitrato de ferro nonahidratado.



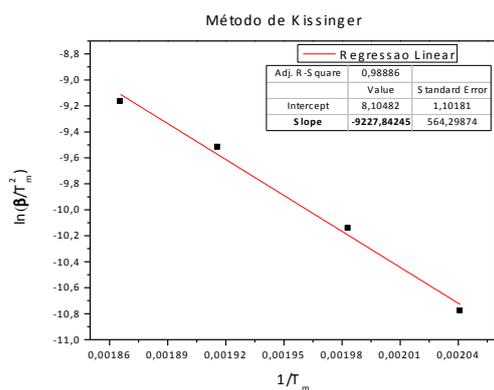
**Figura 4.3:** Medidas de TGA da formulação ternária em diferentes taxas de aquecimento. (Fonte do próprio autor)

Na temperatura aproximada de 140°C acontece outra pequena redução na massa que pode

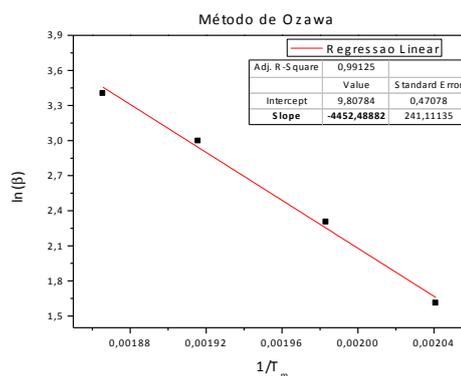
se associada a evaporação da humidade aprisionada na mistura em pó e também a desidratação do ácido bórico. A partir de 160°C verifica-se as reações de pirólise da ureia e do ácido bórico, originando grande quantidade de amônia gasosa e óxido de boro sólido, respectivamente. Visto que a proporção de ureia e ácido bórico são de cinco para um e seus pesos moleculares equiparáveis, a maior contribuição de perda está relacionado a degradação da ureia.

A última perda de massa considerável, identificada nos termogramas em torno de 330°C, refere-se a formação de nitreto de boro em fase hexagonal (h-NB), eliminando água e hidrogênio gasosos. Nota-se também que ao término de todas as análises restaram cerca de 10% de massa, ou seja, no máximo 2 mg de material, devido a capacidade do analisador.

Considerando que a obtenção, via pirólise, dos principais agentes formadores do h-NB ocorre na faixa de temperatura de 160 a 250°C, a aplicação dos métodos Kissinger e Ozawa foi empregada para estimar a energia de ativação das reações. De fato, a simultaneidade das reações impede que o cálculo seja feito para cada processo. Assim, extraíram-se as temperaturas de máxima atividade dos gráficos, ponto de pico da derivada, e foi orçado a  $E_a$  utilizando o coeficiente angular obtido na regressão linear visualizada nas Figuras 4.4 e 4.5 abaixo.



**Figura 4.4:** Regressão linear utilizando os métodos Kissinger no cálculo da energia de ativação. (Fonte do próprio autor)



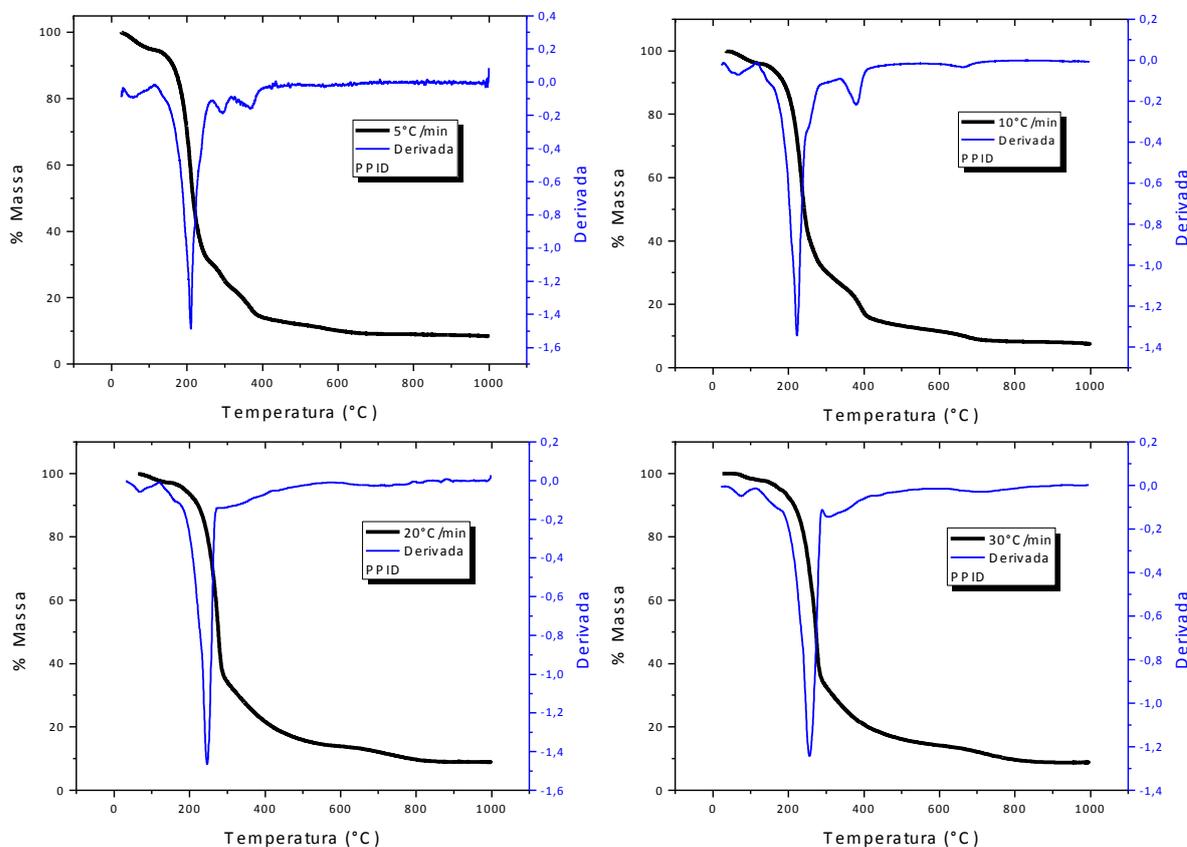
**Figura 4.5:** Regressão linear utilizando os métodos Ozawa no cálculo da energia de ativação. (Fonte do próprio autor)

A energia de ativação foi estimada em 76,7 kJ/mol e 81,1 kJ/mol para os métodos de Kissinger e Ozawa, respectivamente. Os valores relativamente próximos sugerem que a energia requerida para as reações acontecerem está próxima a eles, porém devido ao coeficiente de determinação,  $r^2$ , da regressão de Ozawa ser superior, entende-se que a  $E_a$  de 81,1 kJ/mol seja mais confiável.

De forma análoga, o estudo cinético da amostra sintetizada a partir da formulação base com adição do dendrímero PPI foi realizado através de termogramas gerados sob as mesmas taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 30°C/min.

A Figura 4.6 representando as quatro sínteses, mostram compatibilidade com as descritas anteriormente, dado que uma pequena quantidade da estrutura dendrítica foi adicionada a

formulação base para estimular a formação de h-NB através de maior disponibilidade de nitrogênio.

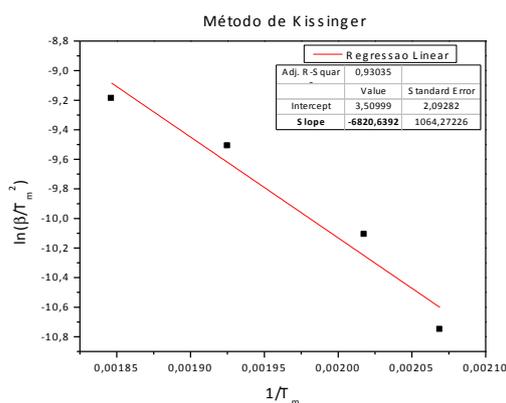


**Figura 4.6:** Medidas de TGA da formulação ternária com PPID em diferentes taxas de aquecimento. (Fonte do próprio autor)

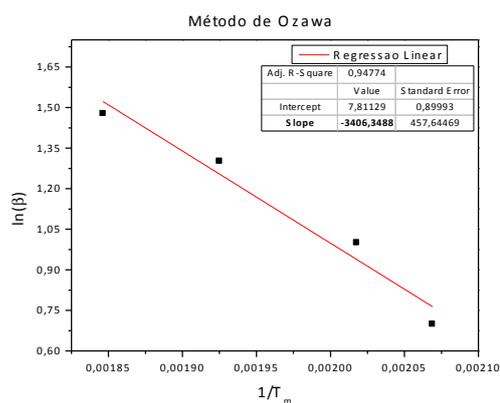
É possível notar que o termograma com velocidade de aquecimento menor possibilitou a identificação de perdas de massa bem definidas relativas a decomposição dos compostos precursores e reações químicas. Sugere-se que a presença do PPID proporcionou ligeiro aumento na faixa de temperatura de formação do nitreto de boro hexagonal, agora ocorrendo em torno de 380°C.

Focando as curvas das derivadas, os picos de maior intensidade podem ser novamente referenciados a degradação da ureia e ácido bórico. Eles serão submetidos aos métodos de Kissinger e Ozawa para esclarecer se o PPID alterou o comportamento da reação, em relação ao parâmetro o valor da energia de ativação.

Os valores de  $E_a$  encontrados através das regressões lineares das Figuras 4.7 e 4.8 foram 56,7 kJ/mol e 62,0 kJ/mol para Kissinger e Ozawa, respectivamente. Visualmente pode-se reconhecer que a reta do gráfico a direita, de Ozawa, tem o ajuste melhor aos pontos, entretanto também não possui coeficiente de determinação com alta confiabilidade. A adição do den-



**Figura 4.7:** Regressão linear utilizando os métodos Kissinger no cálculo da energia de ativação. (Fonte do próprio autor)



**Figura 4.8:** Regressão linear utilizando os métodos Ozawa no cálculo da energia de ativação. (Fonte do próprio autor)

drímoro PPI contribuiu de alguma forma para a diminuição da energia requerida nessa reação específica.

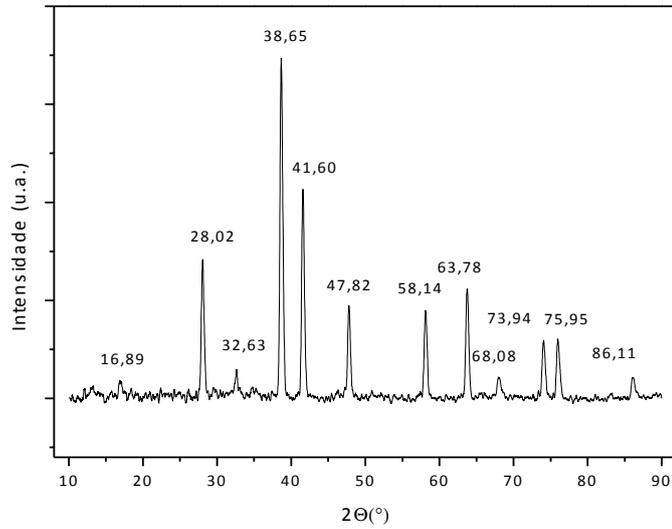
## 4.3 Caracterização dos NTNB's sintetizados

### 4.3.1 Análise da DRX

Os padrões de difração provocados pelos planos que compõem a rede cristalina nas amostras analisadas apresentaram, nos difratogramas que se seguirão, picos característicos de fases h-NB através do método de caracterização estrutural por difração de raios X. Concomitantemente, a presença esperada de outras substâncias cristalinas também foi acusada na amostra sintetizada a base de ureia, ácido bórico e nitrato férrico, uma vez que a tentativa de crescimento dos nanotubos acontece sobre a superfície das nanopartículas metálicas catalisadoras e não houve tratamento de purificação para retirada dos resíduos antes da realização da medida.

O difratograma mostrado na Figura 4.9 exibe diversos picos estreitos que representam planos cristalinos de substâncias que compõem a amostra. O cálculo da distância interplanar, bem como a indexação dos planos, pode ser realizado a partir da equação da lei de Bragg.

Motivado pela escassez de referências que utilizam a radiação do cobalto (Co) para medidas de difratometria de raios X, optou-se pela análise através do parâmetro distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) que pode ser calculado trivialmente. A grande maioria dos difratômetros emprega a radiação  $K_{\alpha}$  do cobre, que resultam em ângulos de difrações com diferenças consideráveis quando comparados aos obtidos nesse trabalho. Assim, foi elaborada uma tabela com valores de  $d_{hkl}$  calculados para os picos indexados na Figura 4.9, tomando o valor de  $n$  igual a um, bem como valores de referência na literatura [90, 91, 92, 93, 94, 95].



**Figura 4.9:** Difratograma do material sintetizado a partir da composição ternária. (Fonte do próprio autor)

**Tabela 4.1:** Valores de  $d_{hkl}$  calculados com informações do difratograma

Radiação do Co ( $\lambda=0,1790955$ nm)		Radiação do Cu ( $\lambda=0,1542512$ nm)		Referência
$2\theta$ (°)	$d_{hkl}$ (angström)	$2\theta$ (°)	d (angström)	Substância
16,89	6,10	14,55	6,09	$B_2O_3$
28,02	3,70	27,76	3,22	
32,63	3,19	30,59	2,92	
38,65	2,71	57,55	1,60	
41,60	2,52	23,86	3,73	
47,82	2,21	26,21	3,40	$\gamma Fe_2O_3$
58,14	1,84	30,29	2,95	
63,78	1,70	35,72	2,51	
68,08	1,60	43,38	2,09	
73,94	1,49	53,90	1,70	
75,95	1,46	57,45	1,60	
86,11	1,31	63,07	1,47	
		74,61	1,27	$h - NB$
		26,75	3,33	
		41,58	2,17	
		50,16	1,82	
		75,86	1,25	

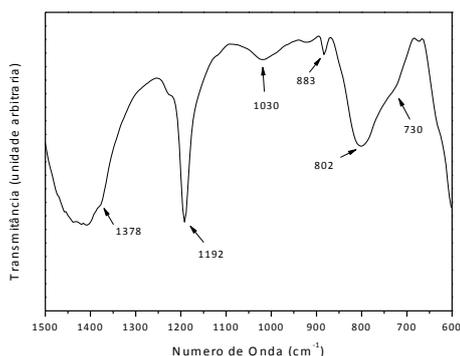
Estudando a Tabela 4.1, pode-se afirmar que a maioria dos planos cristalinos acusados no difratograma faz referência aos SPION's,  $\gamma-Fe_2O_3$ , sendo os ângulos  $2\theta$  iguais a 28,02, 41,60, 63,78, 73,94 e 86,11° indexados pelos planos (111), (220), (422), (440) e (553), respectivamente. O óxido de boro,  $B_2O_3$ , também exibiu valores de distâncias interplanares associados a

sua fase, em  $d_{hkl}$  igual a 6,10, 3,19 e 1,60 angstrom. Finalmente, dois dos quatro picos próximos a referência foi detectado para o h-NB, com os ângulos  $2\theta$  iguais a 47,82 e 58,14° e indexação planar em (100) e (102), respectivamente.

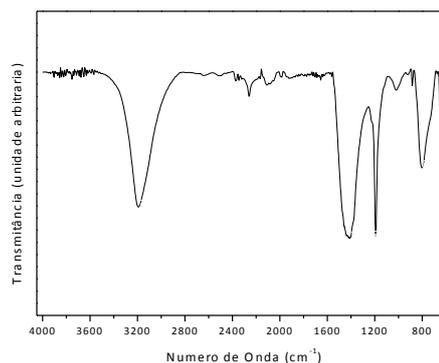
A análise por DRX evidenciou fortemente a presença dos SPION's adicionados a formulação ternária e a formação de óxido de boro. Contudo, o componente de maior interesse, h-NB, mostrou-se de forma sensível devido a apenas alguns picos estarem próximos dos observados na literatura.

### 4.3.2 Caracterização microestrutural por FTIR-ATR

As medidas de espectroscopia no infravermelho realizadas na amostra sintetizada a partir da formulação base (ternária) com SPION's apresentaram absorções de energias em ligações características da fase h-NB, mas também detectou a presença de diferentes tipos de resíduos, principalmente óxido de boro que não reagiram durante o processo de síntese.



**Figura 4.10:** Detalhe do espectro infravermelho do material sintetizado a partir da composição ternária, em escala de 1500 a 600  $cm^{-1}$ . (Fonte do próprio autor)



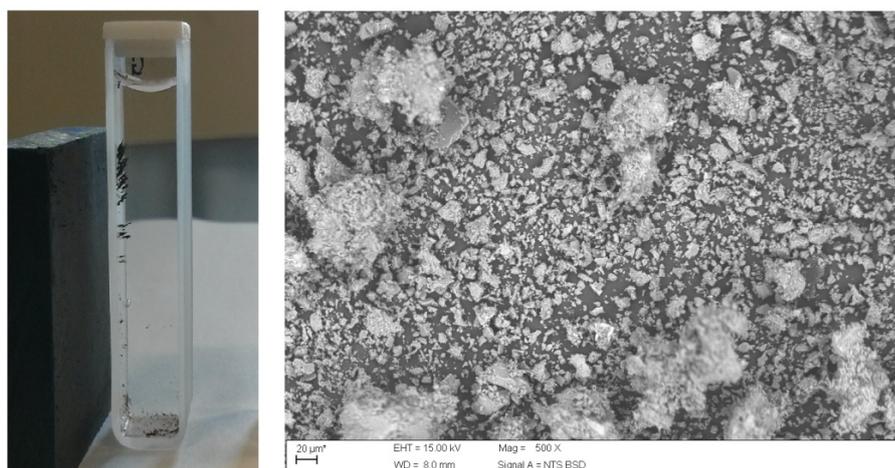
**Figura 4.11:** Espectro infravermelho do material sintetizado a partir da composição ternária, em escala de 4000 a 600  $cm^{-1}$ . (Fonte do próprio autor)

Na Figura 4.10 observam-se alguns picos de absorção numa região diferenciada do espectro de infravermelho, conhecida como impressão digital dos materiais, que é compreendida entre 1500 e 600  $cm^{-1}$ . Conforme pode ser observado, bandas de absorção típicas do nitreto de boro são visualizadas em torno de 1370  $cm^{-1}$  e 800  $cm^{-1}$ . Este espectro é consistente com o espectro FTIR de nitreto de boro encontrado na literatura [96]. O espectro FTIR observado mostra uma forte absorção centrada ao redor de 802  $cm^{-1}$  e está associada às vibrações de estiramento das ligações N-B fora do plano, que é típica das ligações  $sp^2$  do nitreto de boro hexagonal (h-NB). No número de onda 1378  $cm^{-1}$  é possível observar uma absorção destacada, apresentando forma de "ombro", porém quase totalmente sobreposta por outra banda mais larga e intensa. Essa vibração corresponde ao estiramento e dobramento das ligações B-N-B no plano, também característicos de estruturas de h-NB.

Considerando o espectro FTIR na Figura 4.11, observa-se um pico largo de pequena intensidade centrado em  $2800\text{ cm}^{-1}$  pertencente ao boro, possivelmente  $B_2O_3$  [97]. As bandas de absorção de grande intensidade observada em  $3210\text{ cm}^{-1}$  deve-se à presença de umidade na amostra.

### 4.3.3 Caracterização morfológica MEV e MET

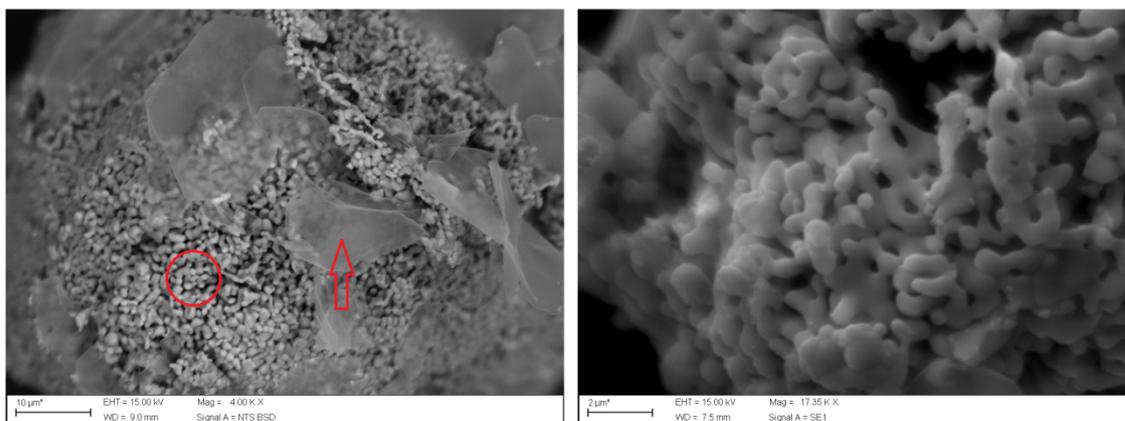
A caracterização morfológica é muito importante para tentar elucidar o comportamento do material durante o processo de síntese, bem como sua orientação de formação. A verificação das dimensões, defeitos e impurezas impregnadas nos nanotubos são apenas possíveis com análises em microscópios sofisticados. Outras técnicas podem ser utilizadas apenas para identificar há a presença de estruturas a base de nitreto de boro em uma amostra, como as vibrações de ligações químicas características pela técnica de FTIR ou planos cristalinos através da DRX.



**Figura 4.12:** Partículas reagindo ao campo magnético do imã (esquerda); Imagem obtida por MEV dos agregados de partículas (direita). (Fonte do próprio autor)

A morfologia dos SPION's obtidos neste trabalho foi analisada a olho nu e via microscopia eletrônica de varredura. As partículas nanométricas visualizadas macroscopicamente apresentaram-se como formações granulares de tamanho reduzido e heterogêneo, reagindo de forma sensível a exposições a campos magnéticos, Figura 4.12 (esquerda). Somente com as micrografias pode-se verificar que inúmeras nanopartículas de óxido de ferro formaram agregados de variados tamanhos no processo de eletrodeposição no eletrodo, Figura 4.12 (direita), porém mantendo seu caráter superparamagnético. O processamento de maceração a seco dos agregados mostrou a fragmentação em conjuntos muito menores de SPION's, mas sem nenhuma homogeneidade, necessitando de técnicas mais sofisticadas para aplicações que requerem maior controle no tamanho das partículas.

A Figura 4.13 apresenta a caracterização morfológica da amostra sintetizada a partir do composto ternário ureia, ácido bórico e nitrato de ferro III na presença de SPION's produzidos neste trabalho. As micrografias obtidas mostraram aglomerados com superfície rugosa apresentando grande quantidade de pontos com tamanhos diversos, Figura 4.13 (esquerda). Com o aumento da magnificação numa porção aleatória do aglomerado, foi possível esclarecer que os pontos eram estruturas delgadas fundidas umas nas outras e com pequeno comprimento, Figura 4.13 (direita), sugerindo que houve uma tentativa de crescimento sobre aglomerados de SPION's. Estruturas não esperadas portando aparência de filmes também puderam ser visualizadas nas imagens micrográficas (seta em vermelho), comprovando a grande presença de resíduos originados na síntese e a necessidade do prévio tratamento de purificação utilizando ácido clorídrico.

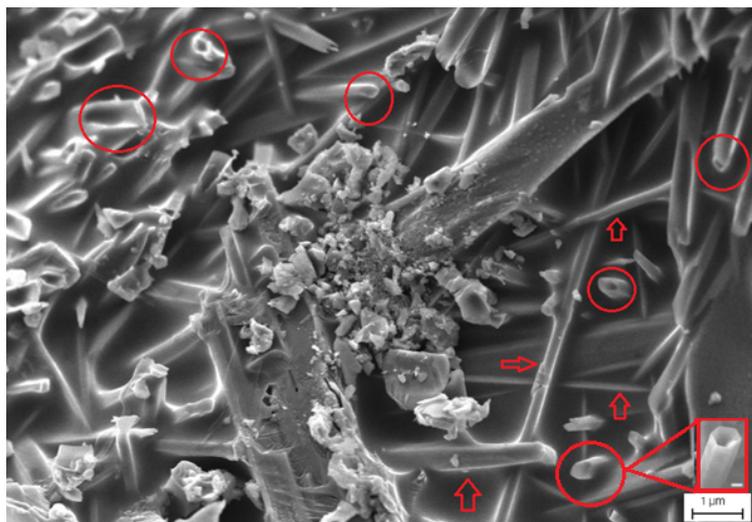


**Figura 4.13:** Imagens de MEV com diferentes magnificações da síntese a partir da composição ternária na presença de SPION's.

As imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura para síntese que utilizou doador adicional de nitrogênio, PPID, mostraram a existência de uma quantidade muito grande de cilindros ocos (tubos) com diâmetros variando de 0,8 a 3,3  $\mu\text{m}$ , e comprimento indeterminado, visto que há tubos que atravessam toda extensão vertical da micrografia (Figura 4.14).

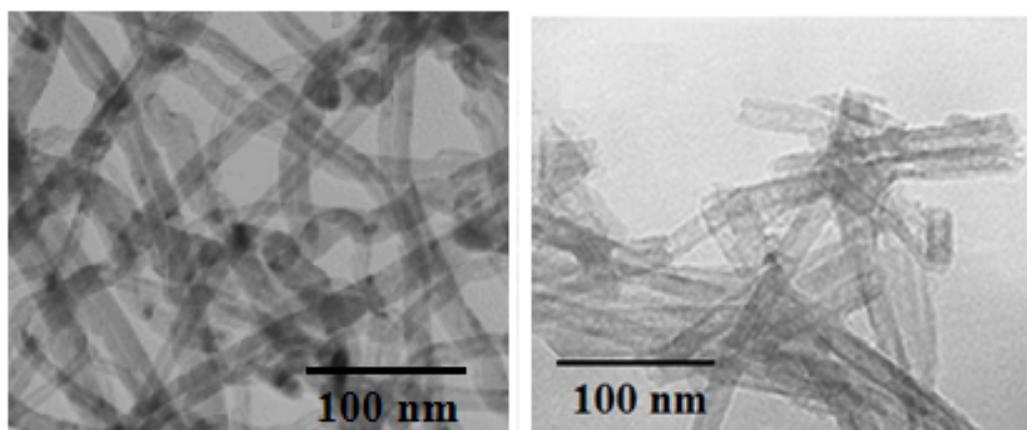
Embora as micrografias tenham caráter bidimensional e sem poder precisar profundidade, é possível constatar vários planos de cilindros crescidos de maneira desordenada sobre o substrato. Pode-se citar também que muitos tubos observados na imagem possuem defeitos (quebrados) em suas bases circulares que podem ter sido originados tanto de forma natural durante a síntese quanto na retirada do material do cadinho.

Por consequência da amostra analisada não ter passado por pós-tratamento de purificação, nota-se o acúmulo de resíduos na região central, provenientes da síntese na termobalança. Os grandes diâmetros medidos sugerem que os NTN<sub>B</sub>'s foram revestidos por substâncias que participam do processo de crescimento, sendo necessário analisá-los em microscópio eletrônico de transmissão após a retirada dos resíduos impregnados.



**Figura 4.14:** Imagens de MEV da síntese a partir da composição ternária e PPID, na presença de SPION's. A micrografia ampliada inserida corresponde à imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM). O tamanho da barra na figura inserida corresponde a 1  $\mu\text{m}$ . (Fonte do próprio autor)

Para purificação, os NTNB's foram sonicados em água destilada e deionizada a 95°C durante 4 horas para a dissolução do óxido de boro ( $B_2O_3$ ) seguido de filtração sob vácuo em filtro milipore de 0,4  $\mu\text{m}$ . Após a secagem, o papel de filtro contendo NTNB's foi sonificado por 15 minutos em álcool isopropílico. Em seguida, 100  $\mu\text{L}$  da dispersão de NTNB's foram depositadas em "grids" com malha de 300 mesh e recobertos com poli(formato de vinila) (*Formvar*). Após secagem em temperatura ambiente (25°C) sob vácuo, os "grids" foram inseridos no MET e as imagens foram capturadas utilizando-se uma ddp de 200 kV.

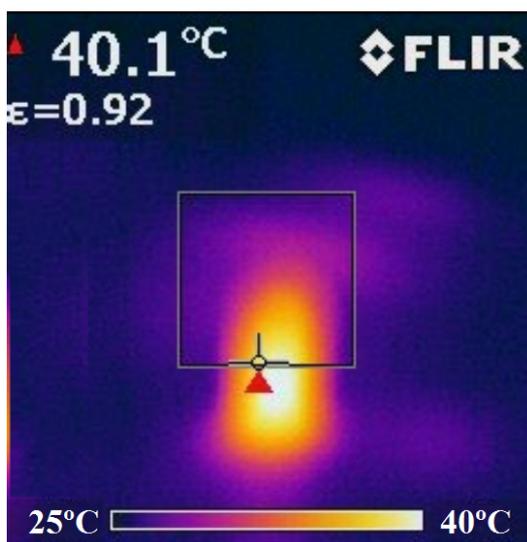


**Figura 4.15:** Imagens da MET dos NTNB's produzidos. (Fonte do próprio autor)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) apresentadas na Figura 4.15 apresentam os NTNB's produzidos. Observa-se que a metodologia objeto desta dissertação

proporciona a obtenção de NTN<sub>B</sub>'s com um diâmetro ao redor de 15 ~ 30 nm.

A Figura 4.16 mostra a imagem térmica de uma solução contendo 100 mg de NTN<sub>B</sub>'s dispersos em 1 mL de solução tampão fosfato, PBS pH 7,4 expostos a campo magnético oscilante de  $1.10 \text{ kA.m}^{-1}$  com frequência de 200 kHz. As imagens térmicas obtidas indicam que os NTN<sub>B</sub>'s possuem características térmicas induzidas por campos magnéticos oscilantes devido à presença de SPION's, característica promissora para uma aplicação envolvendo ambas as terapias simultaneamente, hipertermia magnética e BNCT.

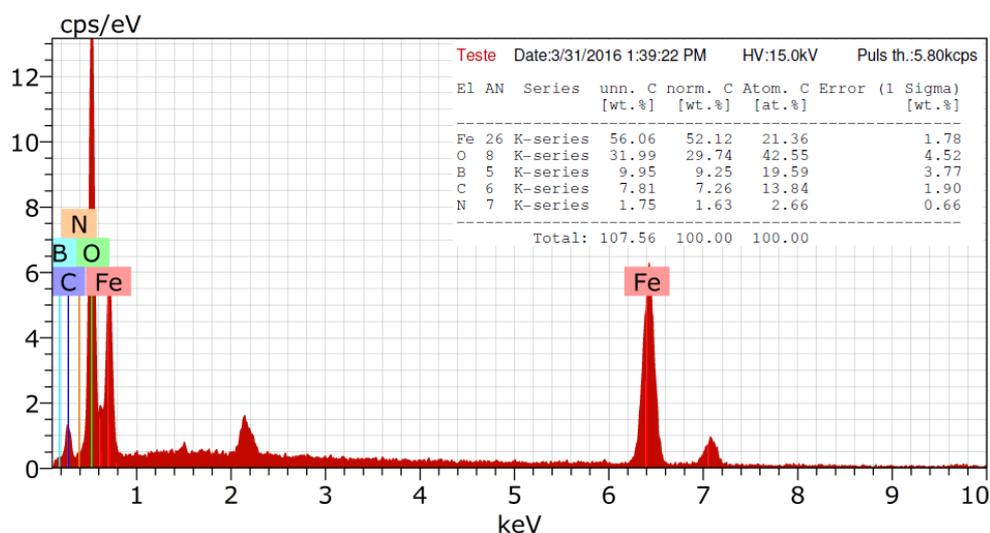


**Figura 4.16:** Imagem térmica de uma suspensão de NTN<sub>B</sub>'s na concentração de  $100 \text{ mg.mL}^{-1}$  em PBS pH 7,4. A imagem foi obtida com uma câmera de infravermelho (E30, FLIR) colocada a cerca de 30 cm dos tubos de *ependorf* que continha a suspensão. (Fonte do próprio autor)

#### 4.3.4 Análise por EDS

As análises por espectroscopia de raios X por dispersão de energia confirmaram qualitativamente que ambas as sínteses apresentaram grandes quantidades de substâncias residuais. Os picos de energia não discriminados nos espectros estão associados ao depósito de ouro sobre a superfície da amostra para que fosse caracterizado pela microscopia eletrônica de varredura. Ademais, a profundidade conseguida pelos elétrons para gerar raios X característicos permite que a análise não seja limitada apenas na porção superficial, onde pode conter maiores concentrações de impurezas.

O primeiro conjunto de picos de dispersão mostrado na Figura 4.17 faz referência a uma região muito reduzida da amostra obtida pela síntese com a formulação ternária na presença de SPION's. Identificam-se, de forma limpa, duas grandes intensidades de energia centradas em 0,70 e 6,40 keV que representam as transições  $L_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 1}$  do elemento ferro (Fe). Os óxidos de ferro, tanto originados na degradação do nitrato de ferro quanto SPION's, possuem temperatura



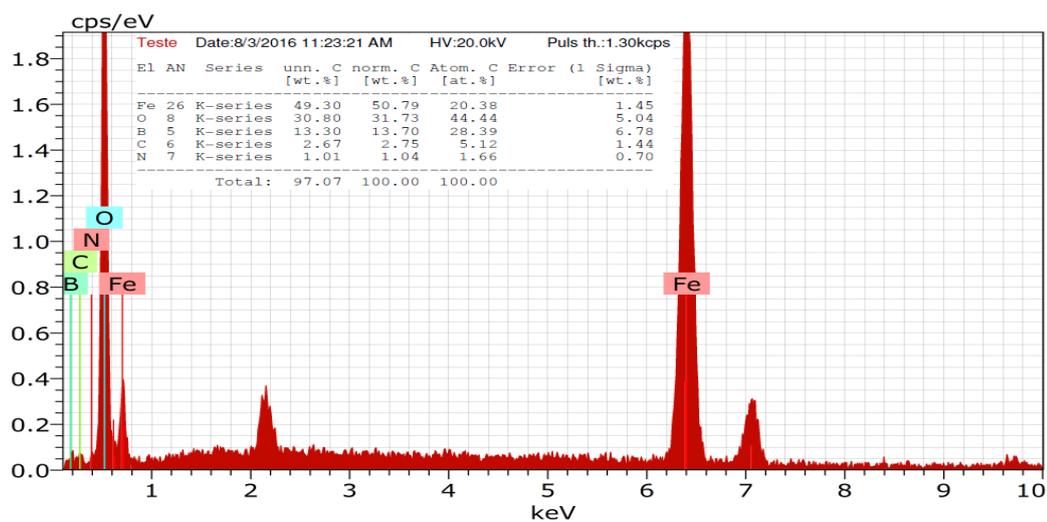
**Figura 4.17:** Espectro EDS da amostra obtida na síntese sem o doador de N adicional. (Fonte do próprio autor)

de degradação muito superior ao que foram expostos durante a síntese, justificando a grande quantidade do elemento.

Da mesma maneira, o valor de energia extremamente alto encontrado em 0,53 keV está associado ao  $K_{\alpha}$  do elemento oxigênio (O) dos óxidos de ferro, corroborando que as partículas metálicas mantiveram estáveis para operar como suporte de crescimento dos nanotubos. Concomitantemente, os óxidos de boro contribuíram sensivelmente para o aumento de intensidade desse pico, visto que a atribuição do boro (B) é observada como um pequeno "ombro" em 0,18 keV no espectro. A existência de nitrogênio (N) foi acusada também por uma elevação mínima em 0,38 keV. Como o boro e nitrogênio possuem peso molecular muito pequeno em relação aos demais elementos, a análise espectral avalia a "quase"ausência destes, porém em porcentagem atômica verificam-se quantidades consideráveis. Por último, tem-se o pico em 0,28 keV relacionado ao carbono (C) proveniente da degradação da ureia.

Para a amostra que teve adição do dendrímero PPI, Figura 4.18, foi observado picos bem definidos para alguns dos elementos primordiais dos NTN<sub>B</sub>'s. A porcentagem atômica do elemento boro apresentou valor muito mais pronunciado que a síntese anterior, sugerindo que a ação do PPI colaborou na eficiência da formação dos óxidos de boro. As radiações características dos elementos ferro, oxigênio e carbono também foram detectados no espectro, com aparente semelhança de intensidades ao espectro já destruído. Finalmente, o nitrogênio mostrou-se concentração reduzida, de acordo com a tabela quantitativa gerada pela técnica de EDS.

É de suma importância salientar que as medidas EDS foram realizadas em uma região específica das amostras, ou seja, como não foram previamente purificadas possuem regiões altamente heterogêneas podendo diferir ligeiramente em análises quantitativas ao longo do material. Também, devido ao revestimento sugerido no estudo da micrografia, os elétrons podem



**Figura 4.18:** Espectro EDS da amostra obtida na síntese com PPID. (Fonte do próprio autor)

não conter energia suficiente para atingir as profundidades necessárias para identificar a presença dos NTN<sub>B</sub>'s.

# Capítulo 5

## Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros

### 5.1 Conclusões

A caracterização magnética dos SPION's sintetizados mostrou a presença da propriedade de superparamagnetismo, confirmando que as estruturas assumem dimensão nanométrica. Adicionalmente, as informações obtidas por espectrofotometria de UV-VIS acusaram a redução da concentração da solução a cada ciclo de síntese que originaram os SPION's 1, 2, 3, 4 e 5, entretanto sem afetar as propriedades superparamagnéticas das nanopartículas.

Com os estudos cinéticos das sínteses utilizando a formulação ternária na presença de SPION's e com adição do dendrímero PPI, conclui-se que houve redução da energia de ativação na faixa de temperatura que acontece a maior perda de massa. Os métodos de Kissinger e Ozawa usados para o cálculo da  $E_a$  mostraram resultados equiparados, com ligeira superioridade do coeficiente de determinação de regressão linear para o segundo método.

As imagens micrográficas dos SPION's possibilitaram identificar que as partículas nanométricas formaram aglomerados ainda durante o processo de eletrodeposição, sendo separadas manualmente via maceração. Também se pode dizer que a olho nu é impossível precisar se a maceração em almofariz de ágata está resultando em granulações finas, o que justifica a grande heterogeneidade de tamanho dos agregados.

A espectroscopia por infravermelho apontou bandas de absorção características de estruturas de h-NB, para amostra produzida baseado na formulação sem a presença de PPID. Adicionalmente, picos referentes a vibrações das ligações B-O corroboraram a grande quantidade de óxido de boro residual que não reagiu na síntese, também evidenciado no DRX e EDS.

As análises de energia dispersiva por raios X acusaram radiações características dos elementos químicos esperados para ambas as sínteses. Concomitantemente, verifica-se que a

amostra que teve auxílio do PPID apresentou claramente maior evidência da existência de boro e nitrogênio.

A caracterização morfológica mostrou ausência de tubos, a priori, na formulação base com SPION's. Os formatos encontrados sugerem que houve tentativa de crescimento de algum tipo de estrutura, porém sem sucesso. A amostra sintetizada com doador de nitrogênio adicional exibiu estruturas tubulares com grande comprimento e diâmetros variados, na faixa de micrometros. Também foi proposto que os NTNBS foram revestidos por substâncias residuais durante o processo de formação tornando-os visíveis em maiores escalas. As micrografias de MET realizaram após purificação evidenciaram a presença de estruturas tubulares nanométricas e a imagem térmica sugere a presença de SPION's nos NTNBS sintetizados.

## 5.2 Propostas para Trabalhos Futuros

A presente dissertação relatou uma nova rota de síntese de nanotubos de nitreto de boro combinando precursores nitrogenados com estrutura arborescente e precursores ricos em carbono e boro. Os moldes (*template*) supramoleculares utilizados foram o dendrímeros de poli(propileno imina), como agente direcionador de estrutura que serve como molde para o crescimento de NTNBS. O processo desenvolvido nesse trabalho se constitui em um método potencialmente econômico e simples para a obtenção de nanotubos de boro de alta qualidade. O principal atrativo nesse trabalho está na versatilidade da rota de síntese que torna possível a obtenção de NTNBS em baixas temperaturas (600 ~ 800°C) e, ao mesmo tempo; decorado com SPION's para utilização simultânea em hipertermia magnética e BNCT. No entanto, um estudo adicional é necessário para que a temática abordada nesse trabalho encontre aplicações reais na medicina clínica que envolva simultaneamente a hipertermia magnética e BNCT. Algumas das questões são apresentadas abaixo:

1. Aperfeiçoar o processo de síntese de NTNBS em quantidades comercialmente aceitáveis.
2. Estudar o efeito da concentração do PPID no processo de formação de NTNBS.
3. Analisar o processo de interação entre SPION's e PPID por espectroscopia Raman e ressonância magnética nuclear e sua influência na formação de NTNBS.
4. Propor mecanismos de formação dos NTNBS induzido por SPION's.
5. Investigar o processo de nucleação de NTNBS sobre a superfície de SPION's.
6. Determinar as características biocompatíveis dos NTNBS, a saber: hemocompatibilidade, citotoxicidade e genotoxicidade.

7. Desenvolver formulações de NTNBS contendo agentes antitumorais e estudar sua liberação de forma a se obter um sistema trifuncional unindo as técnicas hipertermia magnética-BNCT-quimioterapia.

# Referências Bibliográficas

- [1] A. J. G. Zarbin e M. M. Oliveira. “Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?” Em: *Química Nova* 36 (2013), pp. 1533–1539.
- [2] M. H. Herbst, M. I. F. Macedo e A. M. Rocco. “Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar”. Em: *Química Nova* 27 (2004), pp. 986–992.
- [3] S. Iijima. “Helical microtubules of graphitic carbon”. Em: *Nature* 354 (1991), pp. 56–58.
- [4] S. Iijima e T. Ichihashi. “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”. Em: *Nature* 363 (1993), pp. 603–605.
- [5] T. Ishii, T. Sato, Y. Sekikawa e M. Iwata. “Growth of whiskers of hexagonal boron nitride”. Em: *Journal of Crystal Growth* 52 (1981), pp. 285–289.
- [6] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie e A. Zettl. “Boron Nitride Nanotubes”. Em: *Science* 269 (1995), pp. 966–967.
- [7] Artigos de apoio Infopédia. *Diamante*. Disponível em: <[https://www.infopedia.pt/\\$diamante](https://www.infopedia.pt/$diamante)> Acessado em: 21/09/2016. 2013.
- [8] J. R. V. Fogaça. *Hibridização do tipo sp<sup>2</sup>; Brasil Escola*. Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/hibridizacao-tipo-sp2.htm>> Acessado em: 14/08/2016.
- [9] SS Brasil Soluções Inteligentes. *Grafeno, o material do futuro*. Disponível em: <<http://www.ssbrasil.com.br/blog/grafeno-o-material-do-futuro/>> Acessado em: 16/08/2016.
- [10] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley. “C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene”. Em: *Nature* 318 (1985), pp. 162–163.
- [11] L. V. Radushkevich e V. M. Lukyanovich. “O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte (About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate)”. Em: *Zurn. Fisic. Chim.* 26 (1952), pp. 88–95.
- [12] A. Oberlin, M. Endo e T. Koyama. “Filamentous growth of carbon through benzene decomposition”. Em: *Journal of Crystal Growth* 32 (1976), pp. 335–349.

- [13] C.M. Tilmaciu e M. C. Morris. “Carbon nanotube biosensors”. Em: *Frontiers in chemistry* 3 (2015).
- [14] R. Arenal, O. Stephan, J. L. Cochon e A. Loiseau. “Root-growth mechanism for single-walled boron nitride nanotubes in laser vaporization technique”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 129.51 (2007), pp. 16183–16189.
- [15] C. Tang, Y. Bando, T. Sato e K. Kurashima. “A novel precursor for synthesis of pure boron nitride nanotubes”. Em: *Chemical Communications* 12 (2002), pp. 1290–1291.
- [16] C. C. Tang, M. L. Chapelle, P. Li, Y. M. Liu, H. Y. Dang e S. S. Fan. “Catalytic growth of nanotube and nanobamboo structures of boron nitride”. Em: *Chemical Physics Letters* 342 (2001), pp. 492–496.
- [17] N. Koi, T. Oku, M. Inoue e K. Suganuma. “Structures and purification of boron nitride nanotubes synthesized from boron-based powders with iron particles”. Em: *Journal of Materials Science* 43.8 (2008), pp. 2955–2961.
- [18] Martendal C. P. Fernandes V. K. *Dispositivos eletrônicos flexíveis a partir de nanotubos de carbono*. Disponível em: <<http://engenhariodemateriais.com.br/2015/11/25/dispositivos-eletronicos-flexiveis-a-partir-de-nanotubos-de-carbono/>> Acessado em: 20/09/2016. 25/11/2015.
- [19] D. Kopeliovich. *Boron nitride as solid lubricant*. Disponível em: <[www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=boron\\_nitride\\_as\\_solid\\_lubricant](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=boron_nitride_as_solid_lubricant)> Acessado em: 10/09/2016. 2/06/2012.
- [20] A. Rubio, J. L. Corkill e M. L. Cohen. “Theory of graphitic boron nitride nanotubes”. Em: *Phys. Rev. B* 49 (1994), pp. 5081–5084.
- [21] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie e M. L. Cohen. “Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes”. Em: *Europhysics Letters* 28 (1994), pp. 335–340.
- [22] B. Dume. *Boron nitride nanoribbons as good as their carbon counterparts*. Disponível em: <<http://nanotechweb.org/cws/article/tech/46378>> Acessado em: 27/11/2016. 30/07/2011.
- [23] C. T. Kingston. “Large-scale synthesis of few-walled small diameter boron nitride nanotubes (sub-10 nm) by an induction thermal plasma”. Em: 28 (2013).
- [24] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, R. Xie, T. Sekiguchi e D. Golberg. “Perfectly Dissolved Boron Nitride Nanotubes Due to Polymer Wrapping”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), pp. 15996–15997.
- [25] W. D. Callister. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7ª ed. Ltc, 2008.
- [26] N. G. Chopra e A. Zettl. “Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube”. Em: *Solid State Communications* 05 (1998), pp. 297–300.

- [27] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier e A. Rubio. “Elastic Properties of C and  $B_xC_yN_z$  Composite Nanotubes”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), pp. 4502–4505.
- [28] P. Kral, E. J. Mele e D. Tomanek. “Photogalvanic Effects in Heteropolar Nanotubes”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), pp. 1512–1515.
- [29] B. Simard, K.S. Kim, M.B. Jakubinek, A. Hrdina, Y. Martinez-Rubi, B. Ashrafi, M. Plunkett, S. Lin, S. Denommee e C.T. Kingston. “Industrialization of Boron Nitride Nanotubes: From Synthesis to Applications”. Em: *National Research Council Canada, CA* (2014).
- [30] S. M. Nakhmanson, A. Calzolari, V. Meunier, J. Bernholc e M. Buongiorno-Nardelli. “Spontaneous polarization and piezoelectricity in boron nitride nanotubes”. Em: *Phys. Rev. B* 67 (2003).
- [31] Q. Weng, B. Wang, X. Wang, N. Hanagata, X. Li, D. Liu, X. Wang, X. Jiang, Y. Bando e D. Golberg. “Highly Water-Soluble, Porous, and Biocompatible Boron Nitrides for Anticancer Drug Delivery”. Em: *ACS Nano* 8 (2014), pp. 6123–6130.
- [32] G. Mpourmpakis e G. E. Froudakis. “Why boron nitride nanotubes are preferable to carbon nanotubes for hydrogen storage? An ab initio theoretical study”. Em: *Catalysis Today* 120 (2007), pp. 341–345.
- [33] BNNT Pioneering Revolutionary Materials. Disponível em: <<http://www.bnnt.com/resources/applications>> Acessado em: 03/11/2016.
- [34] S.H. Jhi. “Activated boron nitride nanotubes: A potential material for room-temperature hydrogen storage”. Em: *Phys. Rev. B* 74 (2006), p. 155424.
- [35] C. A. Rocha. “Encapsulamento de b-caroteno em Nanotubos de Nitreto de Boro de Parede Simples: Um Estudo Teórico”. Diss. de mestrado. Brasília: Universidade de Brasília, 2005.
- [36] C. Y. Zhi, Y. Bando, T. Terao, C. C. Tang, H. Kuwahara e D. Golberg. “Chemically Activated Boron Nitride Nanotubes”. Em: *Chemistry & An Asian Journal* 4 (2009), pp. 1536–1540.
- [37] K. Jones. *Modern anti-cancer BNC therapy promises 'no side effects'*. Disponível em: <<https://www.thenewstribes.com/2013/04/05/modern-anti-cancer-bnc-therapy-promises-no-side-effects/>> Acessado em: 01/12/2016. 5/04/2013.
- [38] Tiwari R. Tjarks W., Y. Byun, S. Narayanasamy e R. F. Barth. “Carboranyl thymidine analogues for neutron capture therapy”. Em: *Chem. Commun.* (2007), pp. 4978–4991.
- [39] D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima e H. Yusa. “Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure”. Em: *Applied Physics Letters* 69 (1996), pp. 42045–2047.

- [40] Y. Chen, Williams J. S. Gerald J. F e S. Bulcock. “Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling”. Em: *Chemical Physics Letters* 299 (1999), pp. 260–264.
- [41] O. R. Lourie, C. R. Jones, B. M. Bartlett, P. C. Gibbons, R. S. Ruoff e W. E. Buhro. “CVD Growth of Boron Nitride Nanotubes”. Em: *Chemistry of Materials* 12 (2000), pp. 1808–1810.
- [42] F.H. Lin, C.K. Hsu, T.P. Tang, P.L. Kang e F.F. Yang. “Thermal-heating {CVD} synthesis of {BN} nanotubes from trimethyl borate and nitrogen gas”. Em: *Materials Chemistry and Physics* 107 (2008), pp. 115 –121.
- [43] Li J. Shashurin A. Keidar M. Kundrapu M. “A model of carbon nanotube synthesis in arc discharge plasmas”. Em: *Journal of Physics D: Applied Physics* 45 (2012).
- [44] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug e H. Pascard. “Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge”. Em: *Physical Review Letters* 76 (1996), p. 4737.
- [45] J. Cumings e A. Zettl. “Mass-production of boron nitride double-wall nanotubes and nanococoons”. Em: *Chemical Physics Letters* 316 (2000), pp. 211–216.
- [46] K.K. Kar. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications*. 1ª ed. Research Publishing Services, 2011.
- [47] D. P. Yu, X. S. Sun, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, H. D. Gu, K. M. Leung, G. W. Zhou, Z. F. Dong e Z. Zhang. “Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature”. Em: *Applied Physics Letters* 72 (1998), pp. 1966–1968.
- [48] J. Wang, V. K. Kayastha, Y. K. Yap, Z. Fan, J. G. Lu, Z. Pan, I. N. Ivanov, A. A. Puretzky e D. B. Geohegan. “Low Temperature Growth of Boron Nitride Nanotubes on Substrates”. Em: *Nano Letters* 5 (2005), pp. 2528–2532.
- [49] J. Wang, C. H. Lee, Y. Bando, D. Golberg e Y. K. Yap. *Multiwalled Boron Nitride Nanotubes: Growth, Properties, and Applications*. Springer New York, 2009, pp. 23–44.
- [50] C. Tang, Y. Bando, T. Sato e K. Kurashima. “A novel precursor for synthesis of pure boron nitride nanotubes”. Em: *Chem. Commun.* (2000), pp. 1290–1291.
- [51] W.Q. Han, H.G. Yu, C. Zhi, J. Wang, Z. Liu, T. Sekiguchi e Y. Bando. “Isotope Effect on Band Gap and Radiative Transitions Properties of Boron Nitride Nanotubes”. Em: *Nano Letters* 8 (2008), pp. 491–494.
- [52] Yang H., Jing L., C. Tang, Y. Bando, C. Zhi, T. Zhai, B. Dierre, T. Sekiguchi e D. Golberg. “Bulk synthesis, growth mechanism and properties of highly pure ultrafine boron nitride nanotubes with diameters of sub-10 nm”. Em: *Nanotechnology* 22 (2011), p. 145602.
- [53] B. Golberg, Y. Bando, C. Tang e C. Zhi. *Functional boron nitride nanotubes*. 2010, pp. 47–48.

- [54] M. Yamaguchi, A. Pakdel, C. Zhi, Y. Bando, D.M. Tang, K. Faerstein, D. Shtansky e D. Golberg. “Utilization of multiwalled boron nitride nanotubes for the reinforcement of lightweight aluminum ribbons”. Em: *Nanoscale Research Letters* 8 (2013).
- [55] P. Ahmad, M. U. Khandaker, Z. R. Khan e Y. M. Amin. “Synthesis of boron nitride nanotubes via chemical vapour deposition: a comprehensive review”. Em: *RSC Adv.* 5 (2015), pp. 35116–35137.
- [56] W. A. Alves e A. Beatriz. *Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações*. Atheneu, 2014.
- [57] M. A. Martins e T. Trindade. “Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico”. Em: *Química Nova* 35 (2012), pp. 1434–1446.
- [58] ResumoV. *ENEM 2016 - Q47*. Disponível em: <<http://www.resumov.com.br/provas/enem-2016/q47-a-magnetohipertermia-e-um-procedimento-terapeutico/>> Acessado em: 14/12/2016.
- [59] H. Park, P. Ayala, M. A. Deshusses, A. Mulchandani, H. Choi e N. V. Myung. “Electrodeposition of maghemite (g-Fe<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles”. Em: *Chemical Engineering Journal* 139 (2008), pp. 208–212.
- [60] D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Nieman. *Princípios de Análisis Instrumental*. 5ª ed. McGraw-Hill, 1992.
- [61] V. Ivanov, J. B. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. V. Tendeloo, S. Amelinckx e J.V. Landuyt. “The study of carbon nanotubules produced by catalytic method”. Em: *Chemical Physics Letters* 223 (1994), pp. 329–335.
- [62] A. Govindaraj, R. Sen, B. V. Nagaraju e C. N. R. Rao. “Carbon nanospheres and tubules obtained by the pyrolysis of hydrocarbons”. Em: *Philosophical Magazine Letters* 76 (1997), pp. 363–368.
- [63] J. Wang, X. Deng, H. Zhang, Y. Zhang, H. Duan, L. Lu, J. Song, L. Tian, S. Song e S. Zhang. “Synthesis of carbon nanotubes via Fe-catalyzed pyrolysis of phenolic resin”. Em: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 86 (2017), pp. 24–35.
- [64] R. Sen, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, K. R. Harikumar, G. Raina, J. P. Zhang, A. K. Cheetham e C. N. R. Rao. “B-C-N, C-N and B-N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over Co catalysts”. Em: *Chemical Physics Letters* 287 (1998), pp. 671–676.
- [65] P. M. Schaber, J. Colson, S. Higgins e E. Dietz. “Study of urea thermal decomposition (pyrolysis) reaction and importance to cyanuric acid production”. Em: *American Laboratory* 31 (1999).
- [66] F. Sevim, F. Demir, M. Bilen e H. Okur. “Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data”. Em: *Korean Journal of Chemical Engineering* 23 (2006), pp. 736–740.

- [67] D. M. Yufanyi, A. M. Ondoh, J. Foba-Tendo e K. J. Mbadcam. “Effect of Decomposition Temperature on the Crystallinity of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Hematite) Obtained from an Iron (III)-Hexamethylenetetramine Precursor”. Em: *American Journal of Chemistry* 5 (2015), pp. 1–9.
- [68] E. M. Vander Wall. “Thermal decomposition of hydrated iron, chromium and nickel nitrates and their mixtures”. Diss. de mestrado. Phillips Petroleum Company, 1962.
- [69] J. A. C. Morales e P. G. Acosta. “Dendrímeros: imitando a la naturaleza”. Em: *Materiales Avanzados* 1 (2004).
- [70] T. Gonzalo e M. Á. Muñoz-Fernández. “Dendrímeros y sus aplicaciones biomédicas”. Em: *Laboratorio de InmunoBiología Molecular, Hospital General* ().
- [71] La Comunidad de la Ciencia. *Dendrímeros*. Disponível em: <<https://lacomunidadelaciencia.wordpress.com/2012/12/05/dendrimeros/>>. Acessado em: 21/12/2016.
- [72] A. P. H. J. Schenning, E. Peeters e E. W. Meijer. “Energy Transfer in Supramolecular Assemblies of Oligo(p-phenylene vinylene)s Terminated Poly(propylene imine) Dendrimers”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000), pp. 4489–4495.
- [73] A. A. A. Baleg, N. M. Jahed, O. A. Arotiba, S. N. Mailu, N. R. Hendricks, P. G. Baker e E. I. Iwuoha. “Synthesis and characterization of poly(propylene imine) dendrimer-Polypyrrole conducting star copolymer”. Em: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 652 (2011), pp. 18–25.
- [74] G. Larsen, E. Lotero e M. Marquez. “Facile sol-gel synthesis of porous silicas using poly(propylene) imine dendrimers as templates”. Em: *Journal of Materials Research* 15.08 (2000), pp. 1842–1848.
- [75] V. D. Oliveira. “A Síntese e Caracterização Magnética e Elétrica da Ferrita de Manganês”. Tese de doutorado. Itajubá-MG, Brasil: Universidade Federal de Itajubá, 2016.
- [76] O. Sala. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2ª ed. Editora Unesp, 2008.
- [77] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle e D. L. Bryce. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 8ª ed. Wiley, 2014.
- [78] D. N. Micha, G. M. Penello, R. M. S. Kawabata e T. Camarotti. “Vendo o invisível”: experimentos de visualização do infravermelho feitos com materiais simples e de baixo custo”. Em: *Revista Brasileira de Ensino de Física* 33 (2011), pp. 01–06.
- [79] UNESP-Sorocaba. *Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IRS)*. Disponível em: <<http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm>> Acessado em: 10/10/2016.

- [80] G. A. Helfer, M. F. Ferrão, C. V. Ferreira e N. Hermes. “Pulicação de métodos de análise multivariada no controle qualitativo de essências alimentícias empregando espectroscopia no infravermelho médio”. Em: *Food Science and Technology (Campinas)* 26 (2006), pp. 779–786.
- [81] R. M. Souza. “ATR: Avanço da Espectroscopia de Infravermelho na Análise de Materiais Plásticos”. Em: *Instituto de Tecnologia de Alimentos* 21 (2009).
- [82] G. B. Denari. *Princípios e aplicações de análise térmica*. 2012.
- [83] H. T. Kim e S. C. Oh. “Kinetics of thermal degradation of waste polypropylene and high-density polyethylene”. Em: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 11 (2005), pp. 648–656.
- [84] B. A. Dedavid, C. I. Gomes e G. Machado. *Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras*. 1ª ed. Editora EdPUCRS, 2007.
- [85] Northern Arizona University Electron Microanalysis Core Facility. *Instrumentation*. Disponível em: <<https://nau.edu/cefns/labs/electron-microprobe/glg-510-class-notes/instrumentation/>> Acessado em: 11/01/2017.
- [86] E. Okuno e E.M. Yoshimura. *Física das radiações*. Oficina de Textos, 2010.
- [87] W. A. Mannheimer. *Microscopia dos Materiais: uma introdução*. 1ª ed. E-PAPERS, 2002.
- [88] A. Bose. *Transmission electron microscopy (TEM)*. Disponível em: <<http://www.pharmainfo.net/book/emerging-trends-nanotechnology-pharmacy>> Acessado em: 25/03/2017.
- [89] D. A. Souza. “Determinação de Tensões Residuais em Materiais Metálicos por meio de Ensaio de Dureza”. Diss. de mestrado. São João Del Rei, Minas Gerais: Universidade Federal de São João Del Rei, 2012.
- [90] J. R. Guivar, A. B. Dominguez, L. M. Carbajal, A. Osorio e L. De Los. “Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONS): Structural and magnetic properties for possible biomedical applications”. Em: *Revista de Investigacion de Fisica* 16 (2013), p. 131602102.
- [91] M. U. Zulfiqar Rahman, M. Usman, S. K. Hasanain, Z. Rahman, A. Ullah e I. W. Kim. “Static magnetic properties of Maghemite nanoparticles”. Em: *Journal of the Korean Physical Society* 65 (2014), pp. 1925–1929.
- [92] S. Yuan, C. Journet, S. Linas, V. Garnier, P. Steyer, Brioude A. Benayoun S e B. Toury. “How to Increase the h-BN Crystallinity of Microfilms and Self-Standing Nanosheets: A Review of the Different Strategies Using the PDCs Route”. Em: *Crystals* 6 (2016).
- [93] J. Wang, Y. Gu, L. Zhang, G. Zhao e Z. Zhang. “Synthesis of boron nitride nanotubes by self-propagation high-temperature synthesis and annealing method”. Em: *Journal of Nanomaterials* 2010 (2010), p. 80.

- [94] S. L. Iconaru, A. M. Prodan, M. Motelica-Heino, S. Sizaret e D. Predoi. “Synthesis and characterization of polysaccharide-maghemite composite nanoparticles and their antibacterial properties”. Em: *Nanoscale Research Letters* 7 (2012), p. 576.
- [95] P. Nautiyal, A. Loganathan, R. Agrawal, B. Boesl, C. Wang e A. Agarwal. “Oxidative unzipping and transformation of high aspect ratio boron nitride nanotubes into "white graphene oxide" platelets”. Em: *Scientific Reports* 6 (2016).
- [96] R. A. Nyquist e R. O. Kagel. *Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts: infrared spectra of inorganic compounds*. Vol. 4. Academic press, 2012.
- [97] D. M. Haaland. “The quantitative analysis of boron oxide in borosilicate glasses by infrared spectroscopy”. Em: *Applied Spectroscopy* 40 (1986), pp. 1152–1155.
- [98] A. Wahajuddin e S. Wahajuddin. “Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: magnetic nanoplateforms as drug carriers”. Em: *International Journal of Nanomedicine* 7 (2012), pp. 3445–3471.