

MICHAEL RAMOS NUNES

**Desenvolvimento e Caracterização de Materiais Nanoestruturados
Funcionalizados a Base de Dióxido de Estanho**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas como requisito parcial a obtenção ao título de Mestre em Química (área de concentração: Química).

Orientador: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villareal Carreño

Pelotas, 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Banca Examinadora

NEFTALÍ LENIN VILLAREAL CARREÑO

Orientador

IQG UFPel

MARCELO O. ORLANDI

UNESP Ilha Solteira

HUMBERTO V. FAJARDO

UNESP Araraquara

Dedicatória

Este trabalho é dedicado a minha família: a minha mãe Aracy, meu Pai Mário, minha irmã Paula e minha sobrinha Vitória. Sem vocês, com certeza eu não teria conseguido.

*“Três coisas que não voltam na vida:
a pedra lançada, a palavra proferida
e a oportunidade perdida.”*

Agradecimentos

São muitos os quais devo agradecer e que tiveram um papel muito importante no desenvolvimento deste trabalho

Primeiramente queria agradecer a Deus, pela oportunidade.

Queria agradecer todo o pessoal da CEU – UFPel pelo companheirismo, estes por muito tempo foram a minha família, em especial a Cleonice.

Agradecer também os meus colegas de mestrado pela força de sempre, em especial: a Anaí, o Márcio e o Luiz Gustavo que por vários anos me acompanharam, desde os tempos de graduação.

Um agradecimento a todos os colegas do Laboratório de Materiais e Catálise da UFPel : a Rossana, a Cris, o Mateus, a Patrícia, o Igor, a todos vocês obrigado por ter me agüentado e auxiliado sempre.

Agradecer ao Prof. Neftalí por ter acreditado no meu trabalho e me orientado nos momentos certos.

Um agradecimento especial vai para a Prof^a. Irene, que me ensinou a trabalhar, acreditar e ter honra em tudo que faz. Agradecer pelas brigas e sorrisos e dizer que parte deste mérito também é seu.

Agradecer a Universidade Estadual Paulista pelas amostras de nanofitas de SnO₂ cedidas e ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina pelos testes catalíticos realizados com as nanopartículas de SnO₂.

Resumo

NUNES, Michael Ramos. **Desenvolvimento e Caracterização de Materiais Nanoestruturados Funcionalizados a Base de Dióxido de Estanho**. 2008. 68f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Nanocompósitos a base de estanho foram sintetizados, modificados e sua estruturas caracterizadas. Primeiramente nanopartículas de SnO₂ dispersas em SiO₂ foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. Parte destas nanopartículas foram dopadas com Eu³⁺. Os produtos obtidos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS), Difração de Raios-X (DRX) e fisissorção de N₂ a 77K. As análises realizadas mostraram que as amostras dopadas possuem tamanho de cristalito maior do que aquelas não dopadas, sendo a temperatura de síntese um fator determinante para o tamanho do cristalito. A caracterização de superfície por adsorção de N₂ mostrou que os produtos obtidos apresentam características meso e macroporosas. O estudo seguinte foi realizado com o objetivo de modificar a superfície de nanofitas de SnO₂, produzidas pelo processo de redução carbotérmica, com nanoestruturas de carbono. As nanofitas foram recobertas com carbono através da decomposição catalítica de gases precursores carbonáceos como o metano e o gás natural veicular. Uma parte das amostras foi impregnada com metais de transição como o níquel e o cobalto. Os produtos foram analisados através de MET, EDS e DRX. A seletividade e o rendimento do recobrimento foram altamente dependentes da superfície quimicamente modificada da nanofita e do gás precursor utilizado na reação sendo que os melhores resultados foram obtidos na amostra impregnada com Ni.

Palavras-chave: nanopartículas, nanofitas, dióxido de estanho, funcionalização.

Abstract

NUNES, Michael Ramos. **Desenvolvimento e Caracterização de Materiais Nanoestruturados Funcionalizados a Base de Dióxido de Estanho**. 2008. 68f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Nanocomposites tin based had been synthesized, modified and its structure characterized. First, nanoparticles of SnO₂ dispersed in SiO₂ had been synthesized by the polymeric precursor method. Part of these nanoparticles was doped with Eu³⁺. The products were characterized by Transmission Electronic Microscopy (MET), Spectroscopy of Dispersion of X- Ray Energy (EDS), X-Ray Diffraction (XRD) and physisorption of N₂ at 77K. The analyses had shown that the doped samples possess crystallite size bigger than those of the undoped nanoparticles, being the temperature of the synthesis a determinant factor for the crystallite size. The characterizations of the surface through physisorption of N₂ had shown that the products present characteristics meso and macroporous. The next studies were carried with the objective to modify the surface of the SnO₂ nanobelts, produced by the carbothermal method, with nanostructured carbon. The nanobelts were re-covered with carbon through the catalytic decomposition of carbon precursory gases, as methane and natural gas. One part of the samples was impregnated with transition metals as nickel and cobalt. The products were analyzed through TEM, EDS and XRD. The selectivity and the yielding of the covering had been highly dependents of the nanobelt chemically modified surface and the precursory gas used in the reaction. The best results had been obtained with the sample impregnated with Ni.

Keywords: nanoparticles, nanobelts, tin dioxide, modification.

Lista de Figuras

Figura 1- a) Exemplo de secção transversal filme fino; b) nanotubos de paredes múltiplas; c) nanopartículas de SnO ₂	13
Figura 2 - Estrutura do tipo rutilo do SnO ₂	16
Figura 3 - Reação de formação do precursor polimérico usando-se íons Sn ⁴⁺ . 18	
Figura 4 - Imagem das nanofitas de SnO ₂ produzidas pelo método de redução carbotérmica.....	19
Figura 5 - Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura.	22
Figura 6 - Interação dos elétrons com a amostra em MET.	23
Figura 7 - Contraste de massa espessura em MET.	24
Figura 8 - Comparação entre os sistemas de lentes entre o Microscópio Eletrônico de Varredura e o de Transmissão.	27
Figura 9 - Esquema de um Microscópio Eletrônico de Transmissão.....	28
Figura 10 - Modelo para difração de raios-X para dois átomos.....	30
Figura 11 - Isotermas (n versus P/P ₀) do tipo I ao tipo VI.....	32
Figura 12 - Difratograma de Raios-X das amostras dopadas com Eu ³⁺ pirolisadas em diferentes temperaturas.	42
Figura 13 - Difratograma de Raios-X das amostras não dopadas sintetizadas em diferentes temperaturas.....	42
Figura 14 - a) e b) MET de alta resolução das nanopartículas (SnO ₂ /SiO ₂ /Eu) sintetizadas a 900°C; c) e d) MET de alta resolução das nanopartículas (SnO ₂ /SiO ₂ /Eu) sintetizadas a 1000°C.	44
Figura 15 - Padrão de difração de área selecionada da amostra de SnO ₂ /SiO ₂ dopada com Eu ³⁺ sintetizada a 900°C.	45
Figura 16 - Espectro de EDS das nanopartículas de SnO ₂ /SiO ₂ dopadas com Eu ³⁺ sintetizadas a 1000°C.	46
Figura 17 - Comportamento de adsorção de N ₂ a 77K (linha contínua) e dessorção (linha tracejada) das amostras dopadas com Eu ³⁺	48
Figura 18 - Comportamento de adsorção de N ₂ a 77K (linha contínua) e dessorção (linha tracejada) das amostras não dopadas.	49

Figura 19 – Distribuição de tamanho de poros calculados pelo método BJH para amostras de SnO ₂ /SiO ₂ não dopadas e dopadas com Eu ³⁺ , onde Vp é volume e Dp diâmetro de poro.	51
Figura 20 - Esquema da linha reacional para o teste catalítico.	53
Figura 21 - Desempenho catalítico das nanopartículas de SnO ₂ /SiO ₂ dopadas com Európio sintetizadas a 900°C na reação de reforma do etanol.....	54
Figura 22 - a) Microscopia eletrônica de varredura das nanofitas de SnO ₂ antes da reação catalítica; b) imagem de MET de baixa resolução das nanopartículas de níquel (pontos escuros) suportados nas nanofitas; c) imagem de MET de alta resolução das nanopartículas de níquel; d) A imagem de MET das nanofitas de SnO ₂ funcionalizadas com uma camada amorfa de carbono após a reação catalítica.	56
Figura 23 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução das nanofitas de SnO ₂ : a) Imagem da nanofita; b) Imagem das nanopartículas de Ni suportadas na nanofita.	57
Figura 24 - Espectro de EDS das nanofitas da Amostra F1 após a reação catalítica.	58
Figura 25 - Difratoograma de Raios-X da Amostra F1 com níquel.....	59
Figura 26 - Imagens de MET das nanofitas: a) defeitos causados na superfície da nanofita; b) extremidade da nanofita com Co suportado.....	60
Figura 27 - EDS da amostra impregnada com Cobalto.....	60
Figura 28 - Difratoograma de Raios-X da amostra impregnada com Co.....	61
Figura 29 - a) e b) imagens MET de alta resolução de duas zonas distintas das nanofitas de SnO ₂ ; c) camada ordenada de carbono; d) MET de baixa resolução.....	62
Figura 30 - Difratoograma de Raio-X das nanofitas após a reação com H ₂	63
Figura 31 - a) e b) imagens de MET de alta resolução das nanofitas de SnO ₂ puras funcionalizadas com uma fina camada de carbono após o teste de decomposição com GNV.....	64

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação dos poros segundo seu diâmetro.	33
Tabela 2 - Amostras, condições de dopagem e pirólise das nanopartículas sintetizadas.	36
Tabela 3 - Condições reacionais usadas no preparo das amostras das nanofitas.	38
Tabela 4 - Tamanho médio de cristalito calculados pela Equação de Scherrer.	43
Tabela 5 - Áreas superficiais específicas e calculadas pelo método BET em multicamadas, volume de poros calculado pelo método BJH e diâmetro médio de poro para as nanopartículas sintetizadas.	50

Lista de símbolos e abreviações

2D – bidimensional (apresenta uma das suas dimensões em escala nanométrica).

1D – unidimensional (apresenta duas de suas dimensões em escala nanométrica).

0D – zero dimensional (apresenta todas as suas dimensões em escala nanométrica).

MO – microscopia óptica.

MEV – microscopia eletrônica de varredura.

MET – microscopia eletrônica de transmissão.

MCI – microscopia em campo iônico.

SAD – padrão de difração de área selecionada (*“selected area diffraction”*).

FEG – canhões de emissão de campo (*“field emission gun”*).

BET – Método de Brunauer, Emmet e Teller.

BJH – Método de Barret, Joyner e Halenda.

TMOS – tetrametilortossilicato.

GNV – gás natural veicular.

DRX – Difração de Raios-X.

EDS – Espectroscopia de dispersão de energia de Raios-X.

JCPDS – Joint Committee of Powder Diffraction Standards.

Sumário

1 Introdução	13
1.1 Objetivos deste trabalho.....	14
2 Revisão da Literatura	16
2.1 O dióxido de estanho	16
2.2 Nanopartículas de dióxido de estanho	16
2.2.1 O método Pechini.....	18
2.3 Nanofitas de SnO ₂	19
2.4 Técnicas de Microscopia.....	20
2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	21
2.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	22
2.4.2.1 Contraste massa espessura.....	23
2.4.2.2 Contraste de difração	24
2.4.2.4 Difração	25
2.4.2.5 O canhão de elétrons	26
2.4.2.6 Sistema de Lentes.....	27
2.5 Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS).....	28
2.6 Difração de Raios-X	29
2.7 Área Superficial Específica.....	31
2.8 Distribuição de tamanhos de poro por adsorção de nitrogênio	34
3 Metodologia.....	36
3.1 Síntese química das nanopartículas SnO ₂ -SiO ₂ por intermédio do método dos precursores poliméricos.....	36
3.2 Preparação das nanofitas usadas como suporte para as nanoestruturas de carbono	37
3.3 Preparação das amostras de nanofitas recobertas com nanoestruturas de carbono	37
3.4 Caracterização	39
3.4.1 Difração de raios-X.....	39
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	39
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
3.4.4 Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS).....	40
3.4.5 Área Superficial e Distribuição de Tamanho de Poros	40

4 Resultados e Discussão	41
4.1 Formação das nanopartículas de SnO ₂ suportadas em SiO ₂ pelo método dos precursores poliméricos.....	41
4.2 Utilização das nanopartículas de SnO ₂ /SiO ₂ dopadas com Európio como catalisador na reação de reforma do etanol	52
4.3 Formação das nanoestruturas de carbono suportadas sobre nanofitas de SnO ₂	55
5 Conclusões.....	65
6 Referências	67

1 Introdução

Materiais nanoestruturados podem ser definidos como sistemas que apresentam pelo menos uma das suas dimensões inferior a 100 nm. Portanto, quando parte-se de sólidos cristalinos (material do tipo “*bulk*”) diferentes nanoestruturas podem ser obtidas de acordo com o número de dimensões que se encontram no regime nanométrico. Existem três classes distintas de materiais nanométricos que podem ser distinguidos, com se segue:

- nanomateriais bidimensionais (2D): apresentam apenas uma das suas dimensões em escala nanométrica, entre eles estão os filmes finos;

- nanomateriais unidimensionais (1D): duas de suas dimensões apresentam-se em escala nanométrica. Nesta categoria incluem-se os nanofios, as nanofitas e os nanotubos;

- nanomateriais zero-dimensionais (0D): são materiais que apresentam todas as suas dimensões em escala nanométrica. Nesta categoria se enquadram as nanopartículas.



Figura 1- a) Exemplo de secção transversal filme fino; b) nanotubos de paredes múltiplas; c) nanopartículas de SnO₂.

As nanoestruturas são sistemas fora de equilíbrio, uma vez que as posições atômicas da superfície desses materiais diferem geometricamente e fisicamente das posições cristalinas do “*bulk*”¹. Superfícies cristalinas recém produzidas por clivagem demonstram uma clara tendência de transformação (reconstituição da superfície). A composição da camada superficial não corresponde à composição estequiométrica do composto químico. Estes efeitos sugerem que existem fases superficiais diferentes da fase da região interna do material. Se for levado em consideração que os nanomateriais apresentam áreas superficiais bastante elevadas e efeitos de confinamento quântico, é esperado que este material apresente estrutura cristalina e propriedades distintas dos demais materiais.

Os nanomateriais têm atraído atenção de inúmeros pesquisadores por tentar entender como estes se comportam quando seu tamanho está próximo à escala atômica. O conhecimento sobre este tipo de tecnologia permitirá que no futuro novas tecnologias sejam criadas. Uma destas é a crescente miniaturização de dispositivos eletrônicos ou a criação de novos nanodispositivos.

1.1 Objetivos deste trabalho

O objetivo da primeira parte deste trabalho é o desenvolvimento e caracterização de nanopartículas a base de dióxido de estanho-dióxido de silício usando o método dos precursores poliméricos. Parte das nanopartículas foi dopada com Eu^{3+} visando uma melhoria de propriedades físico-químicas, como por exemplo, a diminuição de tamanho do grão de partícula que influencia diretamente na reatividade superficial.

O objetivo da segunda parte deste trabalho é o estudo da síntese e caracterização de nanoestruturas de carbono usando nanofitas de SnO_2 como suporte. Para isto foram usadas duas metodologias: primeiramente foram realizados ensaios de decomposição catalítica com a inserção de sítios metálicos sobre a superfície das nanofitas e num segundo estudo ensaios utilizando-se as nanofitas puras. Estas nanofitas modificadas podem diferenciar-se dos demais nanocompósitos, unindo características inerentes

aos nanocompósitos a base de carbono e características inerentes aos nanocompósitos inorgânicos a base de estanho. Sendo assim apresentam um vasto campo de aplicabilidade em nanotecnologia.

2 Revisão da Literatura

2.1 O dióxido de estanho

O dióxido de estanho é um óxido anfótero, semicondutor tipo n com um *gap* de energia $E_g = 3,6$ eV a 300K. Sua forma cristalográfica mais estável é a cassiterita cuja estrutura é do tipo rutilo. Quando dopado, o SnO_2 destaca-se em nanotecnologia por apresentar propriedades físico-químicas tais como alta

nanométrica. Estas propriedades estão intimamente relacionadas à alta área superficial deste tipo de material e a camada de Debye⁹. Manter uma estrutura em escala nanométrica quando se submete esta a um tratamento térmico é muito difícil. Porém este tratamento define algumas propriedades físico-químicas do material (catálise, resistência mecânica, propriedades elétricas). Assim o controle sobre o tamanho das partículas é essencial para o desenvolvimento de novos produtos.

Devido à elevada reatividade superficial, as nanopartículas podem formar aglomerados de forma micrométrica fazendo com que suas propriedades sejam significativamente afetadas em comparação as partículas dispersas e em forma nanométrica. Um dos métodos químicos que podem ser empregados para estabilizar e controlar o tamanho das partículas inorgânicas é baseado na funcionalização destas superfícies altamente reativas (partículas de metais e óxidos) em uma matriz amorfa. A utilização de uma matriz inorgânica, como a sílica, pode levar a obtenção de partículas de metais de tamanhos uniformes e com dispersão homogênea¹⁰⁻¹¹. Os campos de aplicação deste tipo de material nanoestruturado a base de SnO₂ incluem a construção de dispositivos ópticos¹²⁻¹⁵, dispositivos eletrônicos¹⁶, eletrodos de baterias¹⁷, células solares, catalisadores¹⁸ (como pode se ver no apêndice) e sensores de gases¹⁹⁻²¹. Adicionalmente, novas metodologias descritas na literatura recentemente sugerem o controle sobre o crescimento das partículas de óxidos, que podem ser otimizados por intermédio da adição de dopantes^{18,22-24}. Recentemente vários estudos têm sido realizados sobre o efeito nas propriedades ópticas de íons de terras raras como o Eu³⁺ em nanopartículas de SnO₂²⁵⁻²⁷.

Das diversas técnicas que atualmente podem ser usadas para a síntese de nanopartículas²⁸⁻²⁹ as de maior interesse são aquelas que conduzem a obtenção de um maior controle de área superficial, menor tamanho de partícula e baixo grau de aglomeração. Dentre os métodos de obtenção de nanopartículas destaca-se o método dos precursores poliméricos.

2.2.1 O método Pechini

O método Pechini³⁰ (Fig. 3) consiste na formação de quelatos de cátions metálicos dissolvidos, com um ácido carboxílico (ácido cítrico) e posterior polimerização numa reação de poliesterificação com um poliálcool, como o etilenoglicol, visando uma melhor distribuição dos cátions (aleatoriedade) em nível atômico.

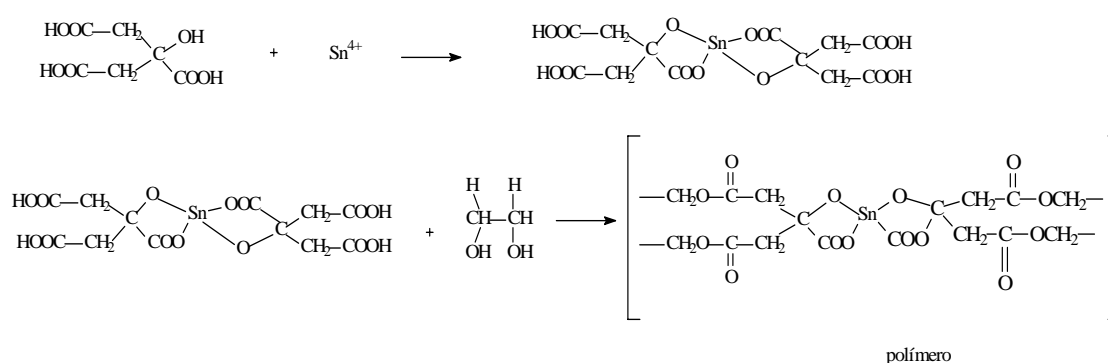


Figura 3 - Reação de formação do precursor polimérico usando-se íons Sn⁴⁺.

O aquecimento a temperaturas moderadas (100 a 200° C), causa reações de condensação, com a formação de moléculas de água e de ésteres. Durante o aquecimento a estas temperaturas ocorre a poliesterificação e a maior parte do excesso de água é removida, resultando numa resina polimérica, solúvel em água. A seguir o poliéster é calcinado numa temperatura de aproximadamente 300° C para remoção do excesso de material orgânico na forma de CO₂ e água. Zanetti³¹ realizou estudos variando-se a relação ácido cítrico/ etilenoglicol, e concluiu que ocorre apenas uma variação nas temperaturas de eliminação do material orgânico, sendo que outras reações não são observadas. Chu e Dunn³² obtiveram óxidos supercondutores de YBa₂Cu₃O₇ usando-se uma razão estequiométrica ácido cítrico/ metal igual a 1 equivalente grama, sendo esta a quantidade mínima de ácido cítrico necessária para coordenar todos os íons metálicos.

2.3 Nanofitas de SnO₂

A primeira síntese de estruturas unidimensionais de SnO₂ foi descrita por Wang *et al* em 2001³³, no qual este utilizou a técnica de evaporação térmica de pós de SnO e SnO₂ com a utilização de uma pressão de 300 Torr. Observaram-se nestas nanofitas monocristais na fase rutilo e direção de crescimento [101]. Em outro experimento foi utilizado uma mistura de SnO/Sn e SnO a uma pressão de 200 a 800 Torr resultando em nanofitas de SnO₂ em duas fases, tetragonal rutilo e ortorrômbico, sendo esta última formada somente a altas pressões.

Outro método para produção de nanofitas, como as da Fig. 4, é descrito por Leite *et al*³⁴ chamado de evaporação carbotérmica, onde pó de SnO₂ é misturado com negro de fumo e aquecido, porém sem a utilização de controle de pressão.

As nanofitas de SnO₂ se destacam em nanotecnologia por serem amplamente usadas na detecção e monitoramento de gases. Sua utilização está relacionada à variação de condutividade elétrica conforme os gases que estão ao redor do sensor³⁵.

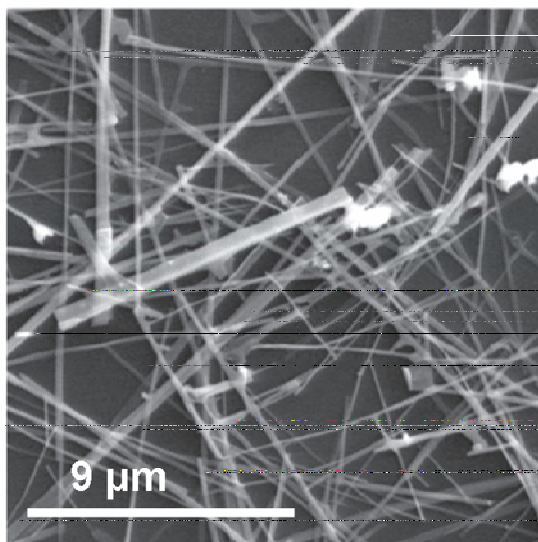


Figura 4 - Imagem das nanofitas de SnO₂ produzidas pelo método de redução carbotérmica³⁶.

2.4 Técnicas de Microscopia³⁷

A importância do conhecimento e das análises quantitativas da microestrutura de materiais tem levado a um contínuo desenvolvimento das técnicas experimentais, particularmente da microscopia, cujos aumentos máximos possíveis têm crescido e as resoluções têm melhorado continuamente.

No estudo dos materiais três tipos de microscópio são utilizados em grande extensão: microscópio óptico (MO), microscópio eletrônico de varredura (MEV) e microscópio eletrônico de transmissão (MET). Em menor extensão, mas em uma faixa exclusiva de alto aumento e excelente resolução, encontra aplicação a microscopia de campo iônico (MCI). Deve-se destacar que essas técnicas são complementares e cada uma delas tem seu campo específico de aplicação. Todavia, se tivéssemos que destacar a principal potencialidade de cada uma, poderíamos afirmar que:

- a microscopia óptica permite a análise de grandes áreas em curto espaço de tempo, além de ser de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa;
- a microscopia eletrônica de varredura, por apresentar excelente profundidade de foco, permite a análise com grandes aumentos de superfícies irregulares, como superfícies de fratura e caracterização de materiais;
- a microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase;
- a microscopia de campo iônico, por apresentar excelente resolução, permite estudos difíceis de serem realizados com as outras técnicas, tais como observação de defeitos puntiformes, aglomerados de átomos de soluto ("cluster") e análise da "estrutura" de contornos e de interfaces.

2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

No microscópio eletrônico de varredura (MEV) um feixe de elétrons estreito é usado para varrer a amostra – isto é, ele é movido para diante e para trás enquanto passa através da amostra. O feixe tem vários efeitos sobre a amostra, dos quais o principal para nossa finalidade é que ele faz com que a própria emita elétrons. A imagem é construída em seqüência, no tempo, à medida que a amostra é varrida. Os MEV apareceram no mercado, pela primeira vez, em 1965, e desde então se têm revelado indispensáveis em muitos tipos de pesquisa.

Os principais componentes do MEV (Fig. 5) assemelham-se àqueles do MET, que não foram discutidas ainda. A coluna, com o canhão eletrônico e a série de lentes eletrônicas, e o sistema de alto vácuo, são similares nos dois tipos de equipamentos. Um conjunto de bobinas defletoras faz com que o feixe varra a amostra. Assim, a imagem é montada ponto a ponto, linha por linha, do mesmo modo que a imagem no visor de televisão. A imagem pode ser observada diretamente, ou fotografada.

Como conseqüência, a topografia superficial de objetos sólidos pode ser examinada com grande facilidade, e as micrografias têm aspecto tridimensional. A resolução obtida com o MEV depende de uma série de fatores. O diâmetro da sonda do feixe eletrônico varrendo a amostra é o mais importante de todos, mas a natureza da amostra e a interação deste com o feixe também são influentes, bem como a velocidade de varredura e o número de linhas na imagem.

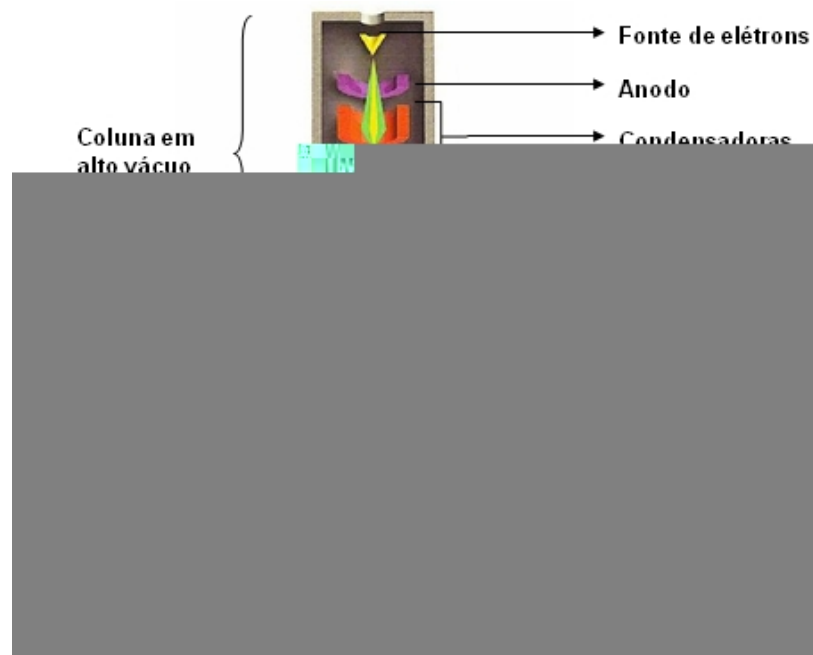


Figura 5 - Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura³⁸.

2.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

No MET um feixe de elétrons acelerado por alta tensão atravessa e interage com uma amostra transparente, como pode se ver no esquema da Fig. 6. Distingue-se neste equipamento uma fonte de radiação, sistema de lentes, facilidades para manejo da amostra e, dispositivos para visualização do registro da imagem. No caso do MET, devemos considerar adicionalmente o sistema de vácuo e as fontes de tensão. Os MET operam usualmente em 3 faixas de tensão: convencional, na faixa de 100 a 200 kV; intermediária, com 300 a 600 kV e alta tensão, atingindo valores de até 2000 kV.

Uma amostra fina e representativa permite a obtenção de três classes de informações:

- imagem em campo claro e campo escuro, referente à microestrutura e morfologia;
- padrão de difração, referente à cristalografia, estrutura e composição;
- análise de raios-X, que permite a obtenção sobre a composição química da amostra.



Figura 6 - Interação dos elétrons com a amostra em MET³⁹.

2.4.2.1 Contraste massa espessura

Ao atravessar uma amostra, elétrons são espalhados elasticamente e emergem na face oposta. Este espalhamento cresce com o aumento do número atômico da amostra e também, naturalmente, com a espessura da mesma. A Fig. 7 mostra uma situação onde, existe um elemento mais leve (menor número atômico) A e um elemento mais pesado B. Os elétrons incidentes sobre B serão mais espalhados, e retidos pelo diafragma de abertura, resultando em menor intensidade da parte da imagem correspondente.

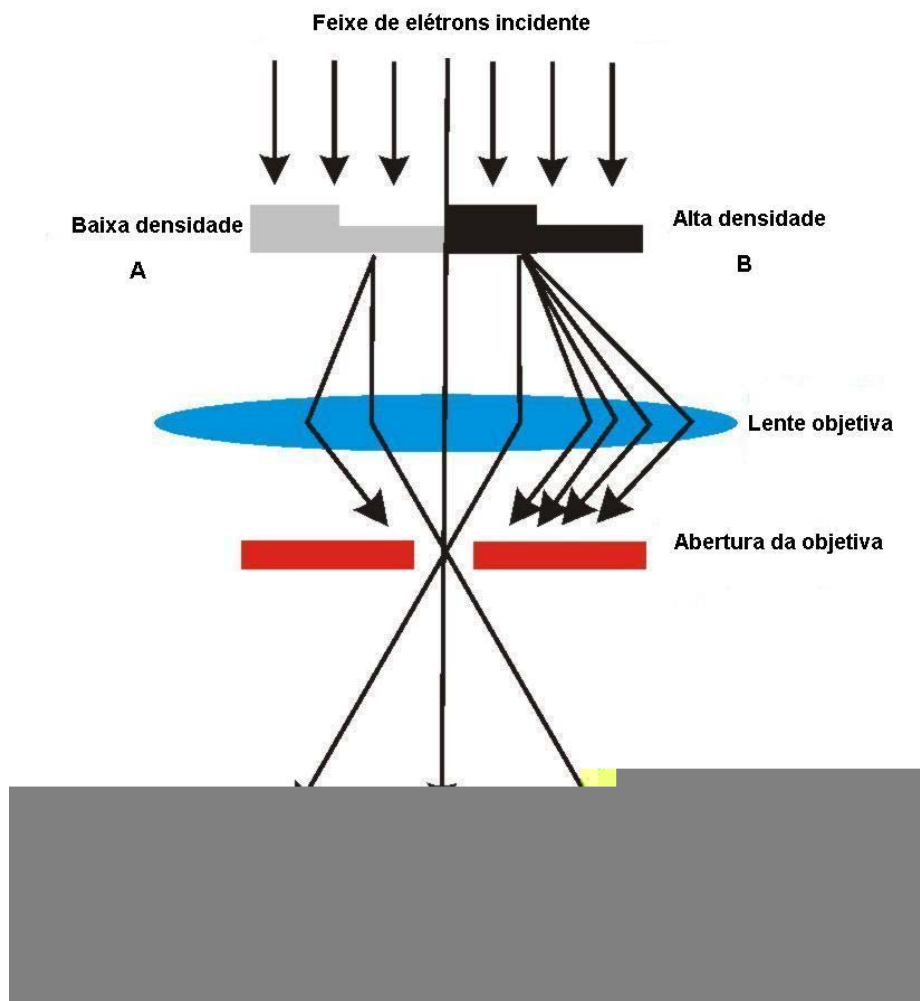


Figura 7 - Contraste de massa espessura em MET³⁹.

2.4.2.2 Contraste de difração

Os elétrons sofrem difração da mesma maneira que raios-X. Uma amostra policristalina de composição uniforme apresenta contraste de amplitude entre os diferentes grãos. Numa situação onde temos dois grãos adjacentes e um deles sofre difração por ter planos orientados de modo a satisfazer a relação de Bragg seus elétrons são difratados e não contribuem para a formação da imagem em campo claro. No outro grão não ocorre difração e os elétrons são admitidos na abertura do MET. Assim estes dois grãos apesar de terem exatamente a mesma composição e estrutura, possuirão contrastes diferentes.

2.4.2.4 Difração

Quando operado em modo de difração, o MET apresenta a imagem que se forma no plano focal posterior da lente objetiva, ou seja, uma figura de difração que é transformada de Fourier da imagem real.

A difração de elétrons obedece a relação de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$). No caso de elétrons, onde os ângulos de Bragg são da ordem de $30'$, podemos escrever:

$$n\lambda = 2d\theta \text{ (Eq. 2.1)}$$

sendo:

$$\sin 2\theta \approx 2\theta = r/L \text{ (Eq. 2.2)}$$

$$rd = L\lambda \text{ (Eq. 2.3)}$$

Onde:

r = ponto de difração

L = comprimento da câmara

No entanto, o ângulo 2θ e, portanto r são muito pequenos, e haja visto que no TEM existe um sistema de lentes entre a amostra e a imagem, e a distância L não é uma distância física (comprimento da coluna), mas sim uma distância virtual, que depende do aumento das lentes projetoras. Para determinada condição de trabalho selecionada no MET (tensão de aceleração e aumento) $L\lambda$ é uma constante de câmara, e que precisa ser calibrada.

No MET convencional a aplicação mais comum de difração de elétrons é a de determinar a estrutura de grãos ou de partículas de precipitados. A difração de elétrons é feita na maior parte dos casos com um feixe paralelo, que ilumina certo campo da amostra. Pode ser adotada a técnica de difração de área selecionada (SAD – *selected area diffraction*). Nesta técnica introduz-se uma pequena abertura circular no plano da amostra limitando o feixe a uma região da mesma.

2.4.2.5 O canhão de elétrons

O canhão de elétrons é o iluminador dos microscópios eletrônicos. Dois tipos fontes de elétrons podem ser utilizadas: termoiônicas e de emissão por campo. Em todas as fontes, o emissor age como um catodo, e os elétrons são focalizados em um ponto denominado cruzamento, por um anodo com potencial negativo.

Quando aquecemos um material a alta temperatura, sua energia aumenta o bastante para que a barreira de alguns elétron-volt de sua função de trabalho ϕ seja superada e passe a emitir elétrons térmicos.

A densidade de corrente da fonte i_c (A/cm^2) depende da temperatura T (K) na forma da Lei de Richardson, onde A é uma constante própria do material:

$$i_c = AT^2 e^{-\phi/KT} \text{ (Eq. 2.4)}$$

Os materiais adequados para serem fontes de elétrons são os refratários que possam ser aquecidos a altas temperaturas sem se fundir ou que possuam baixa função de trabalho. O filamento de tungstênio é mais tradicional e mais usado. Sua desvantagem é fornecer maior intensidade e menor brilho.

Alternativamente pode ser usado o LaB_6 . Este tipo de fonte é mais delicada e dispendiosa, mas tem a vantagem de fornecerem brilho de uma ordem de grandeza maior.

É possível obter emissão de elétrons a temperatura ambiente, sujeitando um eletrodo e um elevado campo elétrico. Os canhões de emissão por campo (em inglês – *field emission gun* - FEG) utilizam monocristais de tungstênio, afilados a um raio < 100 nm. Mediante a aplicação de uma tensão de 1 kV, por exemplo, obtemos um campo de 10^6 V/m, que é suficiente para superar a função de trabalho ϕ e permitir o tunelamento de elétrons para fora do emissor. Para que ocorra a emissão de campo, superfície deve estar limpa, sem contaminação. Para isto é necessária a aplicação de ultra alto vácuo na região do canhão. O sistema de emissão de campo está mais sujeito à instabilidades, em compensação apresenta-se como uma fonte menor e mais intensa resultando em maior brilho e coerência.

2.4.2.6 Sistema de Lentes

As lentes no MET (Fig. 8) se agrupam em três grupos, todas de construção eletromagnética. As lentes condensadoras são em geral duas lentes, destinadas a desmagnificar o feixe de elétrons e controlar o diâmetro e convergência sobre a amostra.

A lente objetiva é a principal responsável pela qualidade da imagem. Forma a primeira imagem aumentada na faixa de 50-100X. A lente objetiva forma tanto uma imagem como uma figura de difração.

As lentes intermediárias e projetoras adquirem a imagem ou figura de difração podendo resultar em um aumento de até 1.000.000 de vezes, visto que cada lente magnifica a imagem cerca de 20X. No sistema ótico temos ainda o astigmador, um conjunto de bobinas capazes de compensar o astigmatismo das lentes.

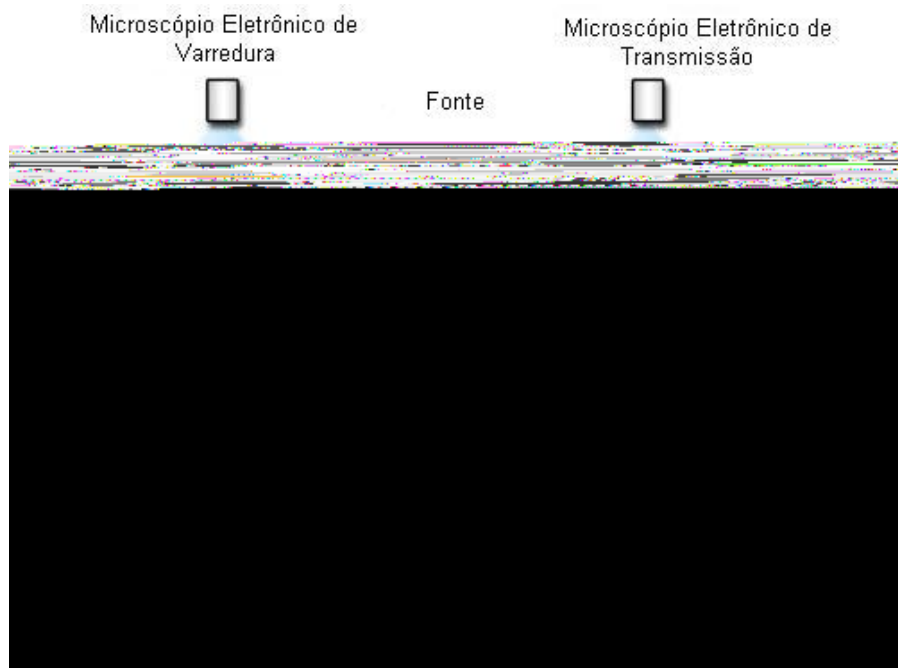


Figura 8 - Comparação entre os sistemas de lentes entre o Microscópio Eletrônico de Varredura e o de Transmissão³⁸.

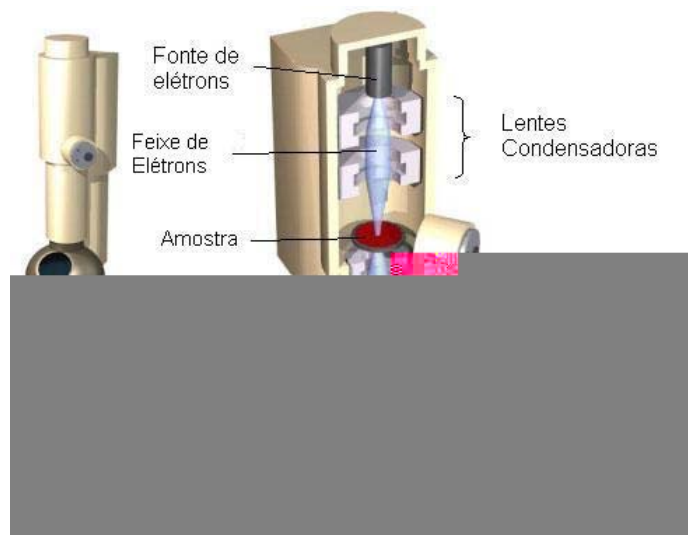


Figura 9 - Esquema de um Microscópio Eletrônico de Transmissão³⁸.

2.5 Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)

Uma radiação característica é produzida pela interação dos elétrons incidentes com elétrons orbitais internos dos átomos de um material. Para isto é necessário que um átomo seja ionizado pela ejeção de um elétron das órbitas K, L ou M. O átomo retorna para seu estado básico pela transição de elétron externo para um orbital vazio interno. Nesta transição o átomo perde energia pela emissão de um fóton de raios-X. Como os elétrons ocupam níveis discretos de energia, o fóton também terá energia definida pela diferença entre o estado inicial e final do átomo. Portanto os comprimentos de onda da radiação característica são específicos para cada elemento e dependem de seu número atômico. As energias das raios características podem ser calculadas, por exemplo:

$$E_{K\alpha} = E_K - E_L \text{ e } E_{K\beta} = E_K - E_M$$

A lei de Moseley relaciona o comprimento de onda de radiação característica de raios-X com o elemento o qual o originou. O comprimento de onda dos raios-X varia segundo o número atômico, sendo dado pela equação:

$$\text{Raiz } \nu = K (Z - \sigma) \text{ (Eq. 2.5)}$$

onde K e σ são constantes para cada série de radiação.

Este fato constitui a base para o desenvolvimento da possibilidade de análise elementar de microregiões de um material. Esta técnica foi iniciada por

Castaing em 1951, ao adaptar um espectrógrafo de Raio-X ao microscópio eletrônico de transmissão, utilizando como gerador um feixe colimado de elétrons, com os quais uma região de cerca de $1\mu\text{m}^3$ é excitada para produzir raios-x.

A Espectrometria de Dispersão de Energia – EDS está baseada em um detector semicondutor que emite um sinal proporcional à energia do fóton de raio-X incidente. Neste sistema Raios-X atravessam uma janela de Berílio e produzem um par de elétrons em um cristal de Silício dopado com Lítio. Cada par requer energia de 3,8 eV para sua formação e o número de pares produzidos por um fóton de energia E vem a ser E dividido por 3,8. A corrente assim gerada (cuja intensidade é portanto proporcional à energia do fóton incidente) é pré amplificada e processada em um sistema eletrônico. Após a amplificação, o sinal é encaminhado a um analisador multic

reemitem radiação em todas as direções. Como pode se ver na Fig. 10 as ondas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções e se cancelam em outras. Uma parte da radiação atravessa diretamente sem sofrer difração. No ângulo A, porém, os raios difratados dos dois átomos estão fora de fase um com o outro, anulando exatamente ou cancelando os outros. Neste ângulo, nenhuma energia do raio-X é detectada no cristal. Por outro lado no ângulo B, as ondas estão em fase e se reforçam mutuamente: observa-se difração neste ângulo.



Figura 10 - Modelo para difração de raios-X para dois átomos.

Em 1913, William e Lawrence Bragg, demonstraram que existe uma relação muito simples entre a distância entre camadas de átomos, o comprimento de onda da radiação x e o ângulo de difração. A equação de Bragg é:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Onde: n = número inteiro positivo, λ = comprimento de onda do raio-X, d = distância entre camadas adjacentes de átomos e θ = ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos.

2.7 Área Superficial Específica

Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada, a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases e, por isso, torna-se necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto dependente da natureza dessas espécies. Normalmente, a área interna é muito maior que a externa, sendo determinante da superfície total do sólido^{41,42}.

Dentre os adsorvatos mais comuns, o nitrogênio e o argônio são os mais usados em estudos de adsorção, pois apresentam sempre adsorção não-específica com qualquer tipo de sólido^{41,43}. Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás n adsorvida ou desorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V_a em condição padrão de temperatura e pressão (0° C e 760 torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada.

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje porém, todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos

por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde. A Fig. 11 mostra os seis tipos de isotermas.

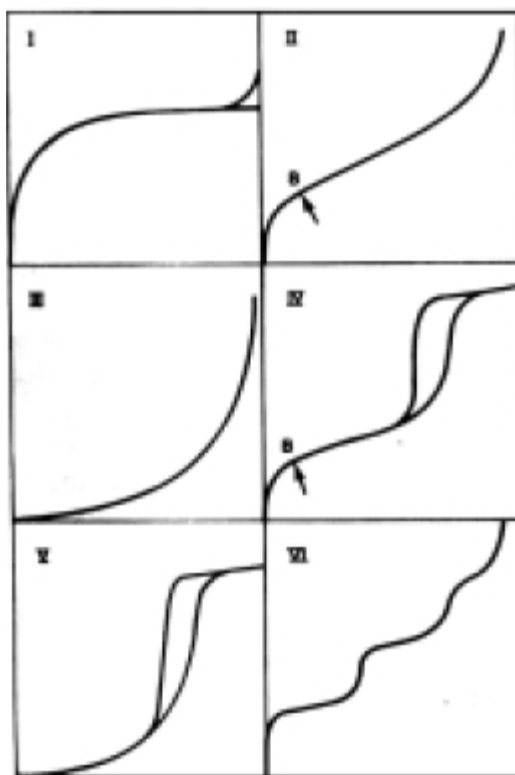


Figura 11 - Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI⁴¹.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns⁴¹. Pode-se perceber que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função de seu diâmetro (Tab. 1), já que este é seu principal parâmetro dimensional⁴¹.

Nas isotermas dos tipos IV e V, são observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão

relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás desorvida no processo inverso. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e desorção. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poros podem levar os processos iguais de adsorção e desorção⁴⁴.

Tabela 1 - Classificação dos poros segundo seu diâmetro⁴¹.

Classificação	Diâmetro (nm)
Microporo	$\emptyset < 2$
Mesoporo	$2 < \emptyset < 50$
Macroporo	$\emptyset > 50$

Na década de 30, Brunauer, Emmett e Teller derivaram uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos. A equação, denominada BET (letras iniciais dos nomes dos três autores), se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas. O número de sítios ocupados na superfície pela molécula adsorvida no equilíbrio, em uma determinada temperatura, T, dependerá da pressão, P, do gás. Quando considerando isotermas de adsorção é convencional adotar uma definição da cobertura da superfície (θ), o qual define que o máximo de saturação da cobertura da superfície de um adsorbato particular em uma dada superfície é igual a unidade, $\theta_{\text{máximo}}=1$. A dependência da taxa de cobertura/ocupação, θ , com a pressão a uma determinada temperatura é denominada de isoterma de adsorção. θ é a razão entre o

número de sítios da superfície ocupados pelo adsorvato (N_s) e o número total de sítios de adsorção do substrato (N). Quando θ atinge o valor 1, então diz-se que foi formada uma monocamada.

Brunauer, Emmett e Teller introduziram algumas considerações:

- a) A adsorção da primeira camada de adsorvato segue as considerações introduzidas por Langmuir;
- b) A adsorção da segunda camada irá ocorrer somente no topo da primeira camada, da terceira no topo da segunda camada e assim sucessivamente;
- c) Quando $P=P_0$ (a pressão do vapor saturado do adsorvato) um número infinito de camadas será formado;
- d) No equilíbrio, as taxas de condensação e evaporação são as mesmas para cada monocamada.

Somando-se as quantidades adsorvidas em todas as monocamadas temos a equação de BET:

$$\frac{P}{N_s(P_0 - P)} = \frac{1}{NC} + \frac{(C-1)P}{NC P_0} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Onde:

$$C \approx e^{\frac{\Delta H_D - \Delta H_{Vap}}{RT}} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

2.8 Distribuição de tamanhos de poro por adsorção de nitrogênio

A distribuição de tamanhos ou de volumes de poro em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado. Sólidos mesoporosos dão origem a isotermas do tipo IV (Fig. 11), onde a histerese está relacionada com diferenças entre os processos de adsorção e dessorção, como já dito anteriormente. Esse comportamento está associado ao fenômeno de condensação capilar, que

justifica o aumento da adsorção em sólidos mesoporosos quando comparados a sólidos não-porosos. O fenômeno de condensação capilar pode ser utilizado na determinação da distribuição do tamanho de poros na faixa mesoporosa desde que alguma função matemática correlacione o tamanho de poro com a pressão de condensação. A relação mais utilizada para esse fim é a equação de Kelvin⁴⁴:

$$\ln(P/P_0) = -(2 \gamma \cos \theta / RT r_m) \quad (\text{Eq. 2.7})$$

onde:

P = pressão crítica de condensação;

γ = tensão superficial do líquido;

M_v = volume molar do adsorvato;

θ = ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada;

r_m = raio de curvatura médio do menisco do líquido.

Em 1951, Barret, Joyner e Halenda⁴⁵ propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição dos tamanhos de poro. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação. A quantidade de adsorvato evaporada a cada decréscimo de pressão, após conversão de volume de gás para volume de líquido, representa o volume de poro sem considerar o filme de adsorvente nas paredes do sólido.

3 Metodologia

3.1 Síntese química das nanopartículas SnO₂-SiO₂ por intermédio do método dos precursores poliméricos

As nanopartículas de SnO₂-SiO₂ dopadas e não dopadas foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos¹⁰ baseado no método Pechini³⁰. Uma solução aquosa de citrato de estanho foi preparada a partir do SnCl₂.2H₂O (Vetec) e ácido cítrico (Aldrich) numa proporção 1:4 respectivamente. Posteriormente foi adicionado tetrametilortossilicato (TMOS Merck) numa proporção mássica de 30% em relação à massa de estanho utilizada. Na síntese das partículas dopadas foi adicionado à solução de citrato 5% mol de Eu₂O₃ (Aldrich) em relação à massa de estanho. Para se obter a resina polimerizada foi utilizado etilenoglicol (Synth) numa relação mássica de 4:6 em relação à massa de ácido cítrico. A reação de polimerização ocorre em temperaturas moderadas, normalmente abaixo de 100° C em recipiente aberto sob agitação. Durante o aquecimento ocorre a reação de poliesterificação, resultando numa resina sólida solúvel em água. Esta resina polimérica é primeiramente tratada a 300° C por 2h em atmosfera de ar, em uma etapa de pré-pirólise para eliminação da água e do material orgânico residual. A seguir esta foi pirolisada em diferentes temperaturas, por 3 horas em um forno tubular, como mostrado na Tab. 2, com uma taxa de aquecimento de 20° C.min.⁻¹ a fim de se obter o grau de cristalinidade desejado.

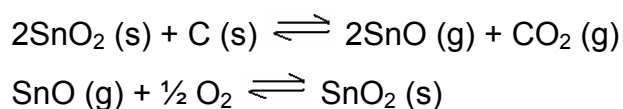
Tabela 2 - Amostras, condições de dopagem e pirólise das nanopartículas sintetizadas.

Amostra	Condições/Temperatura de Pirólise (°C)
600D	Dopada/ 600
700D	Dopada/ 700
900D	Dopada/ 900
1000D	Dopada/ 1000
600N	Não dopada/ 600
700N	Não dopada/ 700

3.2 Preparação das nanofitas usadas como suporte para as nanoestruturas de carbono

As nanofitas SnO₂ utilizadas nos experimentos foram fornecidas pela Universidade Estadual Paulista. Estas foram sintetizadas por um processo de redução carbotérmica³⁶. Neste método, pó de SnO₂ foi misturado com 5% em massa de negro de fumo. A mistura foi colocada dentro de uma barca de alumina e aquecida a temperatura de 1210° C com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 15° C.min⁻¹ sob um fluxo, de uma mistura de N₂ e ar sintético, de 100 cm³.min⁻¹ em forno tubular.

O dióxido de estanho se reduz a monóxido de estanho em presença de carbono reativo. Sabe-se ainda que a temperatura de evaporação do SnO é menor que a do SnO₂. Sendo assim, devem ocorrer as seguintes reações no preparo das nanofitas:



A formação das nanofitas de dióxido de estanho pelo método descrito está, portanto relacionada ao monóxido de estanho gasoso e não ao dióxido.

3.3 Preparação das amostras de nanofitas recobertas com nanoestruturas de carbono

As nanofitas de SnO₂ preparadas como descrito anteriormente foram usadas como recebidas. Uma massa de 20 mg destas foi impregnada com nitrato de níquel hexahidratado (Aldrich) em uma solução aquosa contendo 20% em massa de Ni e agitadas de 45 a 60 minutos. A água adicional foi removida por evaporação a 80°C e as amostras foram calcinadas em atmosfera de ar a 400°C por 1 hora. O mesmo procedimento foi realizado para a impregnação com nitrato de cobalto (Aldrich). As amostras de nanofitas de SnO₂ foram ativadas previamente sob atmosfera H₂ a 500° C por 2h antes do teste catalítico de decomposição. A decomposição do gás precursor carbonáceo, foi realizada em um reator tubular de quartzo sob pressão

atmosférica, com a passagem de uma mistura de metano (CH₄) e nitrogênio (N₂) numa proporção de 1:1 num fluxo total de 100 cm³.min⁻¹ por 4 horas. A temperatura de reação foi de 500°C sendo a taxa de aquecimento de aproximadamente 12°C.min⁻¹.

Com a finalidade de comparação, também foram realizados testes de decomposição catalítica utilizando-se 20 mg de nanofitas, preparadas pelo mesmo método descrito anteriormente, sem a impregnação com sais metálicos. Estas foram expostas inicialmente a uma atmosfera de hidrogênio (H₂) por 1h, e a seguir ficaram sob um fluxo de uma mistura de metano (CH₄) e nitrogênio (N₂) numa proporção de 1: 1 num fluxo total de 100cm³.min⁻¹ por 8 horas. A temperatura de reação foi de 500°C sendo a taxa de aquecimento também de aproximadamente 12°C. min⁻¹.

No experimento seguinte as nanofitas de SnO₂ ficaram sob um fluxo de uma mistura de gás natural veicular (GNV) e nitrogênio (N₂) numa proporção de 1: 1 num fluxo total de 100 cm³. min⁻¹ por 8 horas. A temperatura de reação também foi de 500°C sendo a taxa de aquecimento de aproximadamente 12°C. min⁻¹, porém sem nenhuma ativação com H₂. As condições reacionais a denominação das amostras são dadas na tabela a seguir.

Tabela 3 - Condições reacionais usadas no preparo das amostras das nanofitas.

Amostra	Metal Impregnado	Tempo de reação (h)	Gás precursor carbonáceo utilizado na reação
F1	Ni	4	Metano (CH ₄)
F2	Co	4	Metano (CH ₄)
F3	-	8	Metano (CH ₄)
F4	-	8	Gás Natural Veicular (GNV)

3.4 Caracterização

3.4.1 Difração de raios-X

Os produtos obtidos foram caracterizados por Difração de Raios-X utilizando um difratômetro modelo Siemens D-5000 (Germany) usando radiação K_{α} do Cu ($\lambda = 0,1542\text{nm}$) e monocromador de grafite.

O tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas de $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ após o tratamento térmico foram obtidos utilizando-se a largura a meia altura utilizando-se a Equação de Scherrer⁴⁰:

$$D_{\text{Sch}} = k \lambda / \{ [(\Delta 2\theta)_{\text{obs}}^2 - (\Delta 2\theta)_{\text{p}}^2]^{1/2} \cos \theta \} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Onde D_{Sch} é tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda (0,1542 nm), k é a constante igual a 1, θ é o ângulo de difração do plano cristalino, $(\Delta 2\theta)_{\text{obs}}$ é a largura a meia altura do pico de intensidade 100% das amostras e $(\Delta 2\theta)_{\text{p}}$ é a largura a meia altura do pico de difração do padrão externo (SiO_2). Neste trabalho o perfil do pico de difração foi ajustado utilizando-se a função Lorentz para se calcular a largura a meia altura.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a caracterização morfológica e estrutural foram preparadas suspensões das amostras em etanol utilizando ultra-som para a dispersão. Uma gota da suspensão foi depositada sobre grades de cobre recobertas com carbono e seca a temperatura ambiente. O estudo microestrutural do material foi realizado utilizando Microscópio Eletrônico JEOL 3010 a 300 kV. As análises por MET foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME-LNLS).

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para as caracterizações por MEV foram preparadas suspensões das nanonofitas em etanol com a ajuda de ultra-som. Várias gotas desta suspensão foram depositadas em substrato de vidro, seca em atmosfera de ar a temperatura ambiente e recoberta com ouro. Foi usado na caracterização equipamento marca Zeis modelo Supra 35 a 2kV.

3.4.4 Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)

As análises de EDS foram realizadas em equipamento EDS Noram Voyager com detector de Si(Li) de 30 mm², resolução em energia de 143 eV e janela ultra-fina de Norvar, sistema este acoplado ao Microscópio Eletrônico de Transmissão.

3.4.5 Área Superficial e Distribuição de Tamanho de Poros

As isotermas de adsorção-desorção de N₂ a 77 K foram realizadas em equipamento Autosorb-1C da Quantachome Instruments. As isotermas foram obtidas para pressões relativas (P/P_0) situadas entre 0,1 e 1. Foram utilizados o método BET para o cálculo de área superficial específica e o método BJH para o cálculo de distribuição de tamanho de poro.

4 Resultados e Discussão

4.1 Formação das nanopartículas de SnO₂ suportadas em SiO₂ pelo método dos precursores poliméricos

O pré-tratamento térmico a que o precursor polimérico é submetido tem a função de eliminar o excesso de material orgânico e água conforme estudos anteriores⁹. A etapa seguinte onde ocorre a pirólise em atmosfera de ar, permite a formação do dióxido de estanho. Primeiramente a geração de CO promovida pela decomposição térmica do material orgânico remanescente, atua como agente redutor do sal de estanho. Após isto as nanopartículas de estanho dispersas na sílica são oxidadas pelo oxigênio do ar resultando na formação do dióxido de estanho, conforme ilustrado pelos resultados das medidas de Difração de Raios-X.

Na Fig. 12 são mostrados os resultados do estudo por Difração de Raios-X dos produtos de SnO₂/SiO₂ dopado com Eu³⁺. Os dados obtidos coincidem com a ficha cristalográfica (JCPDS 41.1445) que corresponde à fase cassiterita do SnO₂. Contudo, não foram encontradas fases cristalinas adicionais, referentes à SiO₂ ou Európio (nas amostras dopadas). Adicionalmente a concentração de Eu³⁺ é muito pequena para ser detectada pelo equipamento de análise utilizado. Segundo Ningthoujam et al.¹¹ a inserção de íons Eu³⁺ em nanopartículas de SnO₂ suportadas em SiO₂, faz com que haja uma expansão e distorção da rede cristalina do SnO₂, pois o raio iônico do Eu³⁺ (0,95Å) é maior que o raio iônico do Sn⁴⁺ (0,76Å). Para as amostras dopadas com Eu³⁺ percebe-se também que a temperatura é crucial no processo de formação dos cristais, pois o aumento desta determina o aumento no tamanho dos cristais como pode ser observado na Tab. 4.

Neste estudo não foi possível determinar a localização dos íons Eu³⁺, sendo que picos adicionais de segundas fases segregadas não foram observadas no difratograma mesmo nas nanopartículas sintetizadas em temperaturas mais altas como em outros estudos onde foi realizada a dopagem das nanopartículas de SnO₂ com terras raras¹⁸.

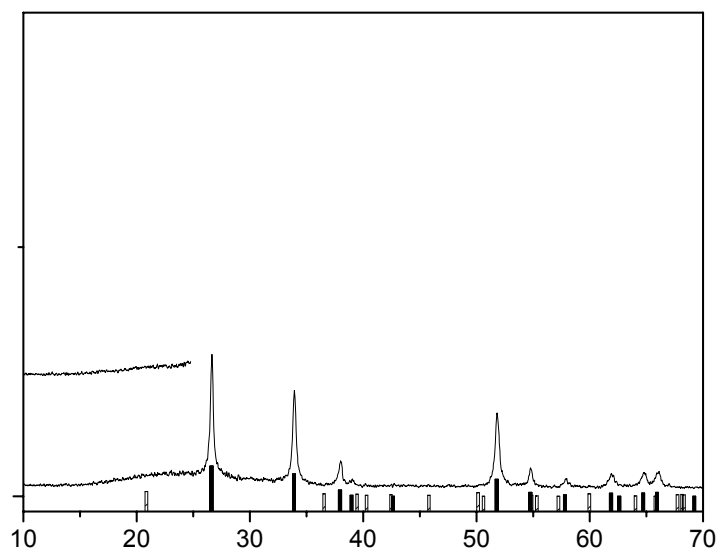


Tabela 4 - Tamanho médio de cristalito calculados pela Equação de Scherrer.

Amostra	Tamanho do Cristalito (nm)
600D	25,3
700D	26,5
900D	31,2
1000D	40,6
600N	12,1
700N	11,0

A Fig. 14 apresenta as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução características das amostras de ($\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ dopadas com Eu), dos pós nanocristalinos preparados a 900°C e 1000°C . A imagem de alta resolução ilustrada indica que as distâncias interplanares superficiais das nanopartículas sintetizadas a 900°C é de aproximadamente $2,6\text{\AA}$ da fase cassiterita do SnO_2 . A análise do tamanho de partículas das amostras, ilustrados pelas Figuras de MET da amostra preparada também a 900°C indica a formação de partículas nanocristalinas com tamanhos diversos, inclusive muitos inferiores a 9nm . Além disto, é possível notar, claramente nas imagens da Fig. 14, regiões amorfas (sílica) entre as partículas cristalinas (identificadas como SnO_2). Esta região é provavelmente a responsável pela dispersão das partículas cristalinas e acreditando-se que ela tenha um papel importante na estabilidade das partículas altamente reativas (o que ocasiona a formação de agregados por efeitos de coalescência das partículas)⁹.

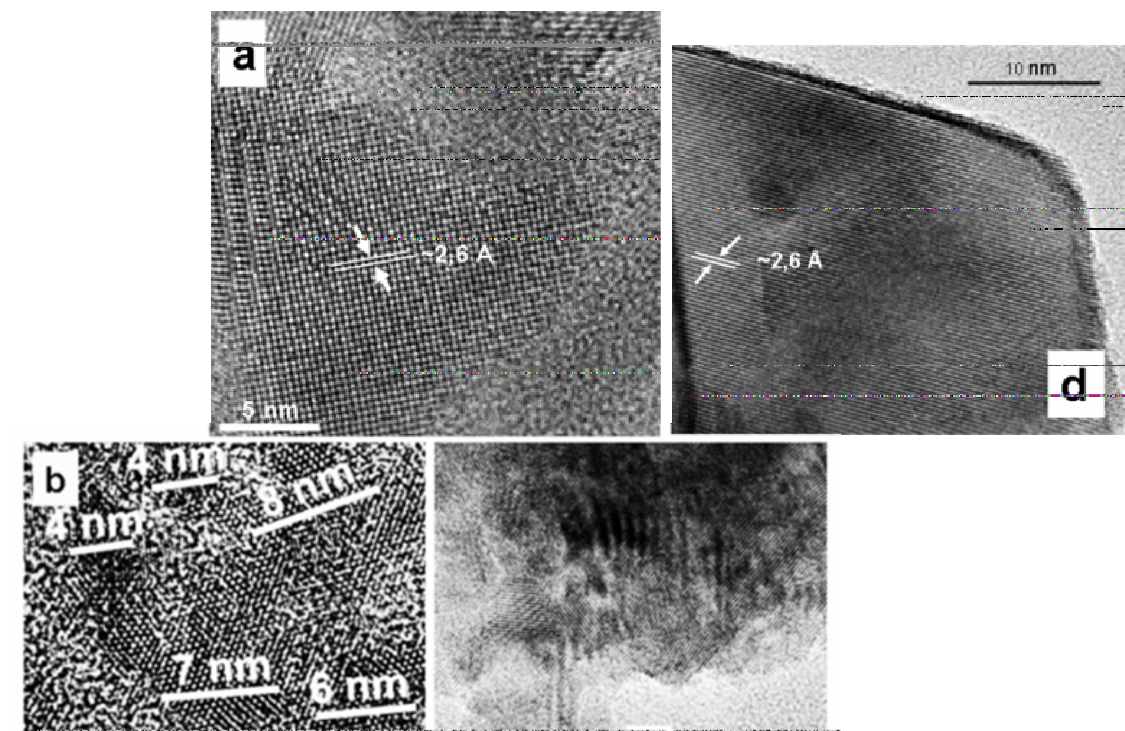


Figura 14 - a) e b) MET de alta resolução das nanopartículas ($\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Eu}$) sintetizadas a 900°C ; c) e d) MET de alta resolução das nanopartículas ($\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Eu}$) sintetizadas a 1000°C .

O padrão de difração de área selecionada da amostra das nanopartículas de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{Eu}$ sintetizada a 900°C é mostrado na Fig. 15.

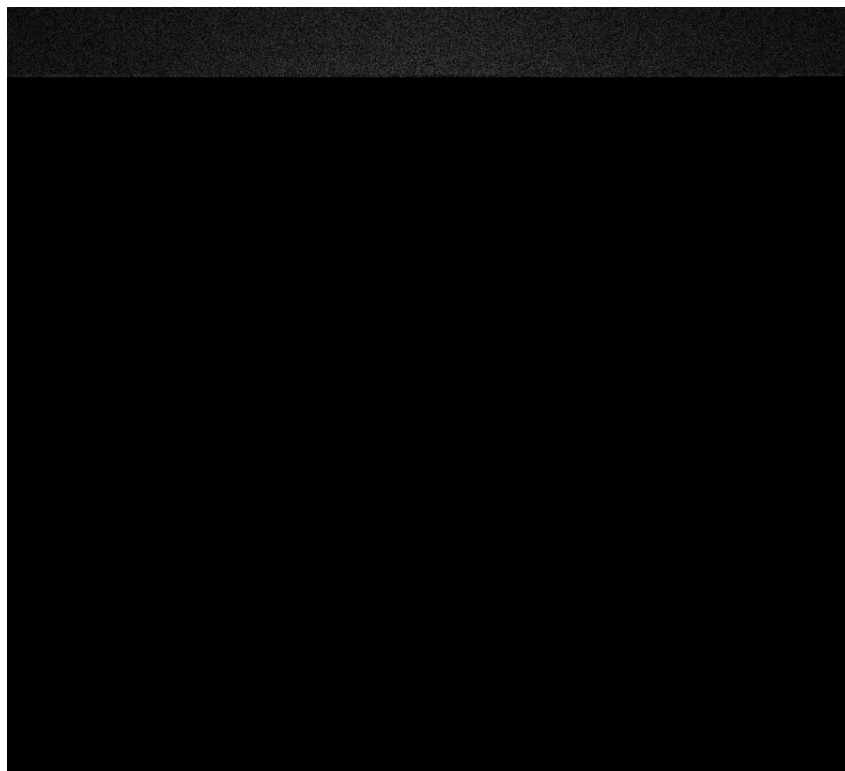


Figura 15 - Padrão de difração de área selecionada da amostra de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ dopada com Eu^{3+} sintetizada a 900°C .

Os resultados obtidos por EDS acoplado a Microscópio Eletrônico de Transmissão corroboram com os resultados obtidos nas diferentes análises. O espectro de EDS da amostra dopada sintetizada na temperatura de 1000°C é mostrado na Fig. 16. Neste caso é possível perceber um pico o qual pode ser atribuído a linha de emissão do silício usado na síntese das nanopartículas, o qual até então não pode ser identificado.

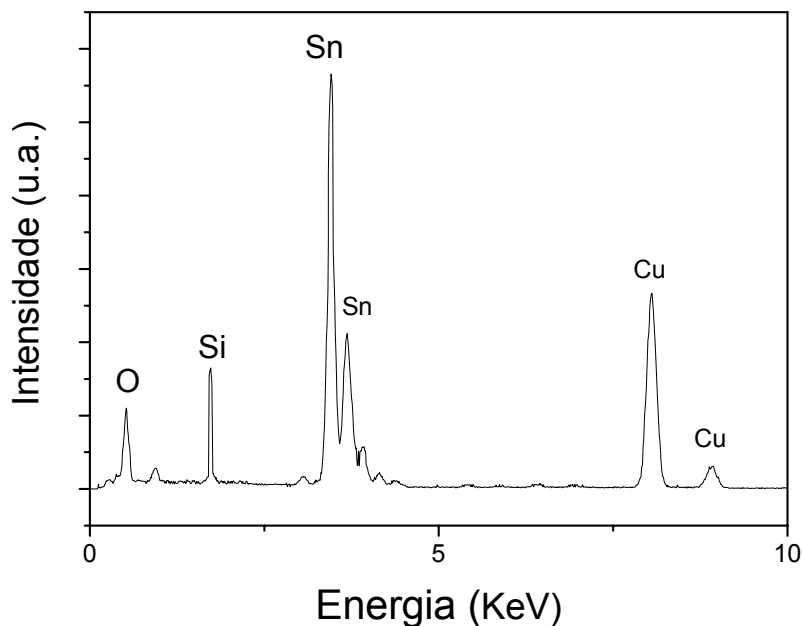


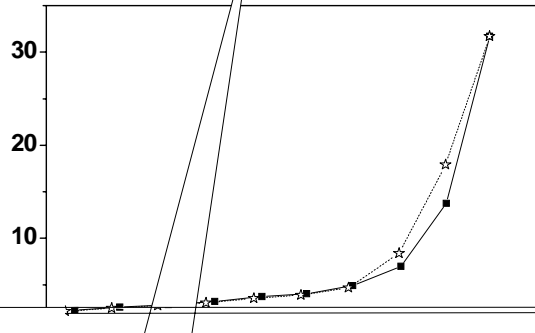
Figura 16 - Espectro de EDS das nanopartículas de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ dopadas com Eu^{3+} sintetizadas a 1000°C .

Estudos sobre a formação porosa expõem características importantes sobre o desempenho do material sintetizado. Este tipo de formação se divide em dois tipos principais. O primeiro tipo se constitui de espaços existentes entre as partículas primárias de um sólido quando estas se encontram ligadas pela ação de forças de superfície, formando agregados ou aglomerados. Estes conjuntos de partículas são denominados partículas secundárias. Fazem parte ainda deste primeiro tipo de poros os espaços existentes entre as partículas secundárias. As características desse sistema de poros estão ligadas à forma e ao tamanho das partículas primárias e secundárias do sólido que o originou. A forma dos poros formados a partir da aglomeração dessas partículas será função da sua distribuição de tamanhos e da forma de empacotamento. O segundo tipo de porosidade é formado quando uma parte do sólido é removida, seja por um processo de solubilização parcial deste sólido, reações com formação e permeação de gases. Estes dois tipos de porosidade são responsáveis pelos conceitos de área externa e interna.

A área externa é caracterizada pela porosidade constituída pelos espaços existentes entre partículas primárias e entre partículas secundárias. Este tipo de área aumenta quando a superfície do sólido apresenta imperfeições na forma de sulcos e fissuras com dimensões maiores em

comprimento do que em profundidade. Já a área interna é formada pelas paredes dos sulcos, poros e cavidades com profundidades maiores do que o comprimento e que tenham abertura para o exterior. Poros fechados não contribuem para o aumento da área interna.

A construção de isotermas de adsorção revela muitas características dos materiais. Elas estabelecem a quantidade de N_2 adsorvido por um sólido em função da pressão relativa P/P_0 , onde P é pressão de trabalho e P_0 é a pressão de vapor do N_2 na temperatura de 77K. As isotermas de adsorção-



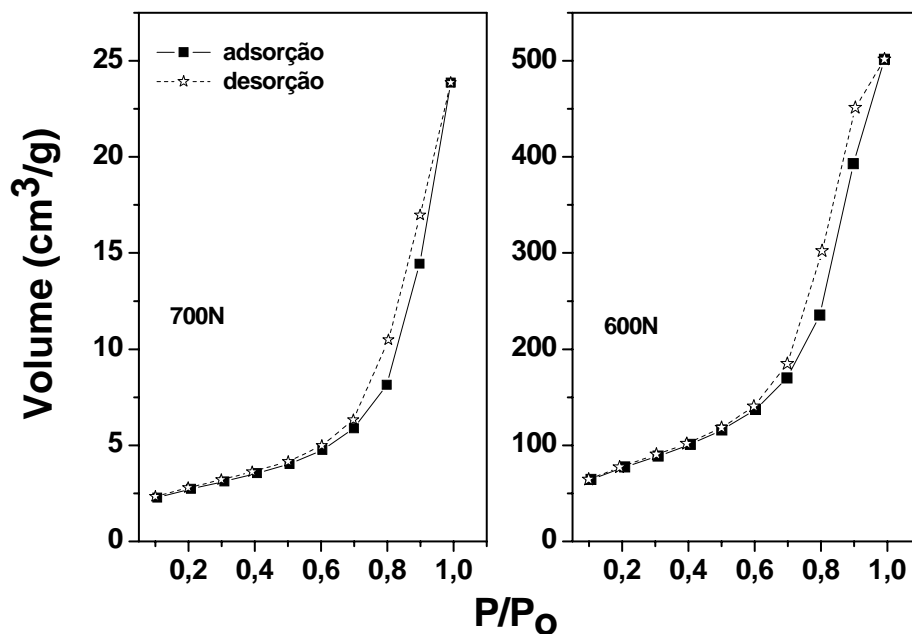


Figura 18 - Comportamento de adsorção de N_2 a 77K (linha contínua) e dessorção (linha tracejada) das amostras não dopadas.

Os estudos de análise superficial pelo método BET revelaram que para as amostras dopadas existe um aumento da área superficial com o decréscimo da temperatura de pirólise, partindo-se de 1000 até 700°C como pode ser visto na Tab. 5. Porém estes dados não se mostraram lineares chegando a mais baixa temperatura de pirólise que foi de 600°C a qual apresentou uma área superficial específica de $52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Já a amostra de nanopartículas de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ não dopada pirolisada a 600°C apresentou a maior área superficial específica que foi de $283 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esta elevada área superficial pode estar associada a grande quantidade de sílica presente no sistema.

As nanopartículas sintetizadas apresentam-se na maioria como sólidos mesoporosos, sendo que apenas a amostra dopada sintetizada a 600°C pode ser classificada como macroporosa, como descrito na Tab. 1.

Tabela 5 - Áreas superficiais específicas e calculadas pelo método BET em multicamadas, volume de poros calculado pelo método BJH e diâmetro médio de poro para as nanopartículas sintetizadas.

Amostra	Área Superficial Específica (m².g⁻¹)	Diâmetro Médio de Poro (nm)	Volume de Poro
1000D	9	21	4,92.10 ⁻²
900D	74	14	2,64.10 ⁻¹
700D	152	14	5,55.10 ⁻¹
600D	52	52	6,81.10 ⁻¹
700N	99	15	3,69.10 ⁻¹
600N	283	11	7,77.10 ⁻¹

As curvas distribuição de poros apresentam grande importância no estudo da estrutura porosa por estar ligada a área total do sólido e sua homogeneidade. No presente estudo as curvas de distribuição de tamanho de poros segundo o método BJH foram aplicadas ao ramo de dessorção da isoterma, onde dV_p é a variação de volume de poros quando o diâmetro de um poro cilíndrico varia de D_p a $D_p \pm dD_p$. A altura da curva em qualquer ponto ao longo de D_p reflete não apenas o volume de poro naquele ponto, mas também a pressão na qual o gás foi inserido nos poros. Os valores de volume de poro apresentados na Tab. 5 estão de acordo com as curvas de distribuição de tamanho de poro apresentadas na Fig. 19 sendo que entre as amostras dopadas, aquela pirolisada a 1000°C além de apresentar a menor área superficial específica apresenta também o menor volume e distribuição de tamanho de poro. Entre as amostras não dopadas aquela pirolisada a 700°C apresenta o menor volume e distribuição de tamanho de poros. A amostra não dopada sintetizada a 600°C apresenta a maior área superficial, maior volume de poro, maior distribuição de tamanho de poros, porém, apresenta o menor diâmetro de poro.

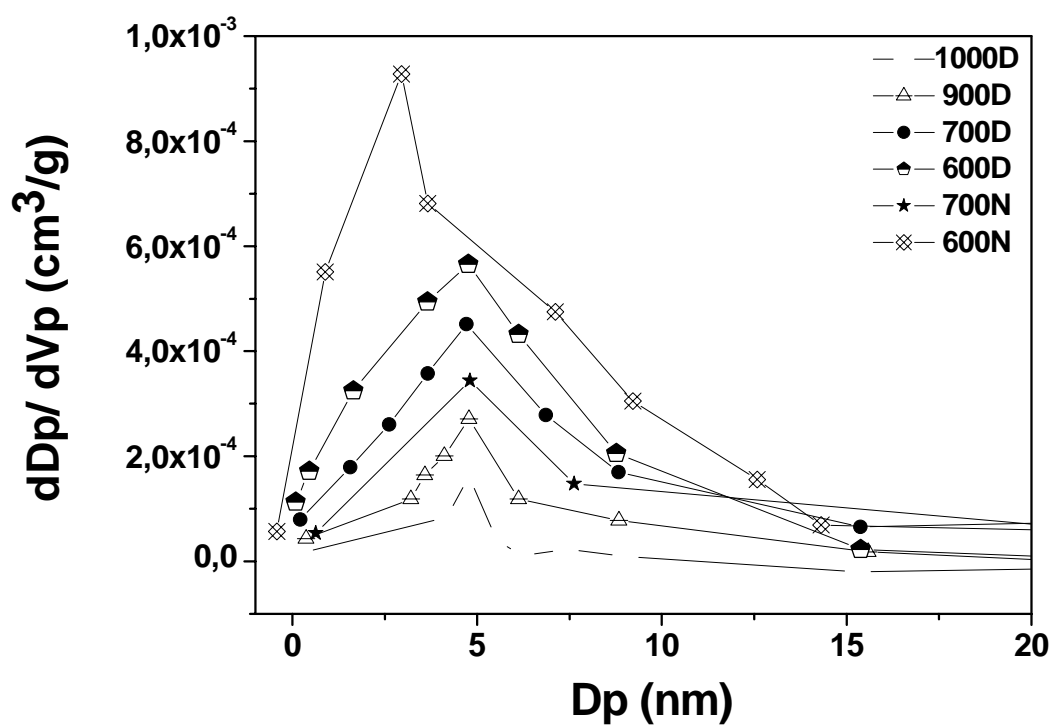


Figura 19 – Distribuição de tamanho de poros calculados pelo método BJH para amostras de SnO₂/SiO₂ não dopadas e dopadas com Eu³⁺, onde Vp é volume e Dp diâmetro de poro.

4.2 Utilização das nanopartículas de SnO₂/SiO₂ dopadas com Európio como catalisador na reação de reforma do etanol

A perspectiva de uma futura crise energética em virtude de uma acentuada escassez das reservas petrolíferas mundiais e o aumento da importância dos processos ambientalmente corretos tem conduzido a ciência rumo ao desenvolvimento de novas tecnologias como a de geração de energia elétrica a partir do hidrogênio em células a combustível. Para tanto, têm-se estudado inúmeros processos catalíticos heterogêneos com vistas à geração de hidrogênio.

Na última década a utilização de etanol como alternativa ao metano e metanol na geração de hidrogênio pela reação de reforma com vapor de água despertou o interesse de diferentes pesquisadores. Seu principal atrativo é a sua produção pela fermentação do caldo de cana, uma fonte de matéria-prima não fóssil que não contribui para o efeito estufa. Há, no entanto problemas a serem resolvidos antes de uma perspectiva de utilização comercial. A seleção de um catalisador que produza apenas hidrogênio e dióxido de carbono ainda não foi alcançada. A grande variedade de subprodutos gerados tem sido o grande problema a ser solucionado para a utilização de etanol na geração de hidrogênio.

As vantagens de utilização do etanol são: uma maior densidade volumétrica de energia quando comparado ao hidrogênio; reduzida emissão de gases de efeito estufa; menor toxicidade que metanol e gasolina e mais fácil de reformar que hidrocarbonetos e a maioria dos combustíveis alternativos devido a sua estrutura molecular relativamente simples.

A reação global de reforma a vapor do etanol para a máxima produção de hidrogênio, reação endotérmica, pode ser representada pela equação estequiométrica (eq.1), a qual pode ser descrita pelas reações de reforma a vapor (eq.2) e de deslocamento gás-água (eq.3)⁴⁶.



Considerando o alto custo acarretado na evaporação de água para a reação de reforma a vapor do etanol, seria interessante trabalhar-se com razão água/etanol próxima ao seu valor estequiométrico para maior produção de hidrogênio (razão 3). Sendo assim, para auxiliar neste processo seria interessante o desenvolvimento de catalisadores ativos para esta reação, de forma a se obter máxima produção de hidrogênio com baixo custo operacional.

As análises da atividade catalítica do catalisador e sua seletividade para os diversos produtos da reação de reforma a vapor do etanol foram realizados no Laboratório de Catálise Heterogênea, Departamento de Química da UFSC. O sistema para teste catalítico como mostrado na Fig. 20 é composto por um sistema de alimentação de gás com controlador de fluxo, um forno elétrico com controlador de temperatura e um cromatógrafo Shimadzu CG 8A equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e coluna Porapak-Q.

A mistura de água e etanol (razão molar 3:1) foi alimentada num reator tubular de quartzo (diâmetro interno 12 mm) em leito fixo em um forno programável operando na de temperatura de 500 °C, com o auxílio de uma bomba de injeção acoplada ao reator com o ajuste da vazão desejada. A composição dos produtos de saída foi analisada em linha por cromatografia gasosa.

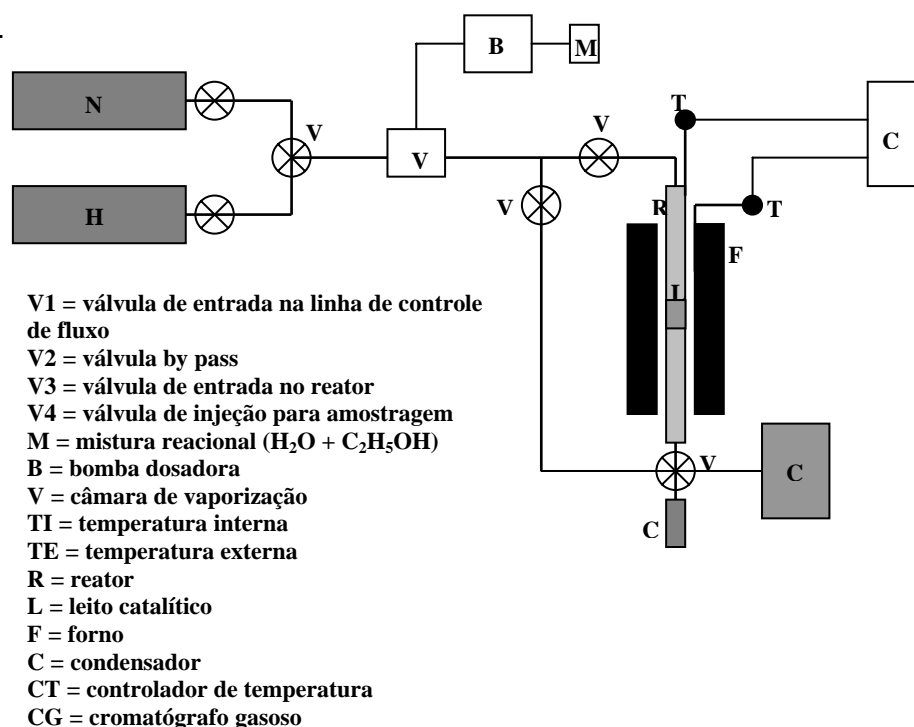


Figura 20 - Esquema da linha reacional para o teste catalítico.

Dos resultados da Figura 21 pode-se ver que o hidrogênio, o etileno e o acetaldeído foram os únicos produtos detectados durante o processo de reforma de vapor do etanol para o catalisador de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ dopado com Eu. O acetaldeído foi o produto principal na reforma, com quantidades mais baixas de hidrogênio e de etileno, e conseqüentemente, a desidratação e as reações de deshidrogenação são promovidas sobre este catalisador.

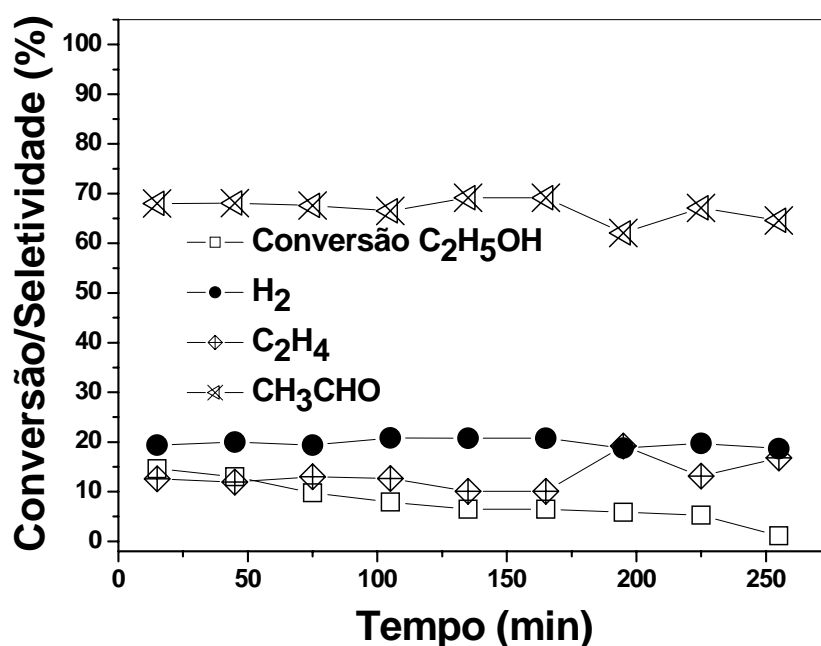


Figura 21 - Desempenho catalítico das nanopartículas de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ dopadas com Európio sintetizadas a 900°C na reação de reforma do etanol.

4.3 Formação das nanoestruturas de carbono suportadas sobre nanofitas de SnO₂

Recentemente, um material alternativo com a integridade dimensional para aplicações em detectores de gases, baseado em nanotubos de carbono funcionalizados com óxidos metálicos, tem sido desenvolvido⁴⁷⁻⁴⁹. Ao contrário disto trabalhos envolvendo o recobrimento de nanomateriais a base de óxidos metálicos, como as nanofitas de SnO₂, com nanoestruturas de carbono não têm sido encontrados comumente na literatura. As vantagens deste material incluem uma grande área superficial, sensibilidade elevada para espécies diferentes de gases, propriedades eletrônicas interessantes e baixo custo das rotas de síntese. A funcionalização de materiais a base de SnO₂ pode conduzir a um aumento significativo das propriedades físico-químicas que são essenciais para diversas aplicações nanotecnológicas. O método de decomposição catalítica de precursores carbonáceos⁵⁰, como o metano e GNV parecem oferecer uma maneira excelente de induzir o crescimento de nanoestruturas de carbono para funcionalizar nanofitas de dióxido de estanho através da formação de ligações Sn-C. Esta relação entre as nanoestruturas de SnO₂ e de carbono pode mudar a densidade localizada dos elétrons, uma propriedade de relevante aplicação potencial⁵¹. A decomposição do metano ocorre através da seguinte reação química:



Durante esta reação catalítica uma atmosfera de carbono é formada favorecendo uma deposição subsequente deste na superfície do catalisador⁵².

As imagens de MEV das nanofitas de SnO₂ antes da reação catalítica são mostradas na Fig. 22a. Esta estrutura unidimensional (nanoestruturas 1-D) indica um material apropriadamente em pequena escala, sendo usada aqui como um suporte do catalisador que irá projetar as nanoestruturas de carbono usadas em seu revestimento.

Para a Amostra F1, onde foi utilizado o método de impregnação com sal de níquel, a Fig. 22b mostra imagens de MET de baixa resolução onde é possível observar nanopartículas metálicas (pontos escuros) suportados nas

nanofitas de SnO_2 . Estas observações indicaram a incorporação bem sucedida de partículas de Ni no local ativo do material 1-D para a reação catalítica do gás. Estas nanopartículas de Ni (destacados com círculos) são depositadas aleatoriamente na superfície das nanofitas, e podem dar forma a conjuntos pequenos de Ni com diâmetros de 5-25 nm. Estas observações estão de acordo com a análise da imagem alta definição de MET vista na Fig. 22c.

O Ni exposto na superfície das nanofitas promove com eficiência elevada o revestimento do carbono das nanofitas de SnO_2 durante a reação de decomposição do metano. A imagem de MET na Fig. 22d mostra a camada fina amorfa característica de carbono disposto uniformemente em torno do Ni suportado nas nanofitas de SnO_2 .

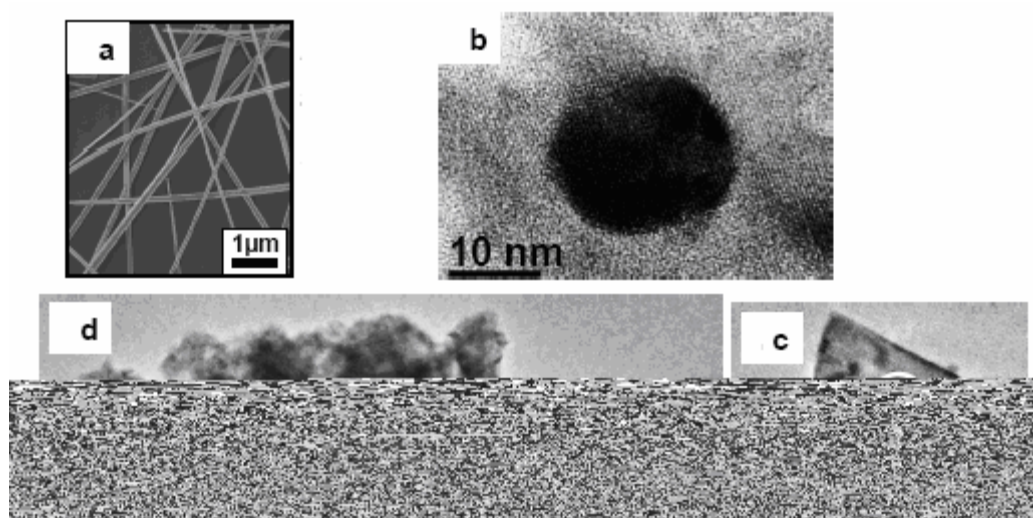


Figura 22 - a) Microscopia eletrônica de varredura das nanofitas de SnO_2 antes da reação catalítica; b) imagem de MET de baixa resolução das nanopartículas de níquel (pontos escuros) suportados nas nanofitas; c) imagem de MET de alta resolução das nanopartículas de níquel; d) A imagem de MET das nanofitas de SnO_2 funcionalizadas com uma camada amorfa de carbono após a reação catalítica.

A imagem de alta resolução mostrada na Fig. 23a mostra que a distância interplanar da nanofita é de aproximadamente $2,6\text{\AA}$ com direção de crescimento $[101]$ o que corresponde a fase cassiterita do SnO_2 . Estes dados estão de acordo com o que foi previamente reportado por Beltrán et al⁵³. Na imagem de alta resolução mostrada na Fig. 23b pode-se visualizar a distância interplanar das partículas de níquel localizadas sobre a superfície das nanofitas que é de $2,0\text{\AA}$ semelhantemente ao já reportado na literatura quando da redução de sal de níquel sobre óxidos metálicos⁵⁴.

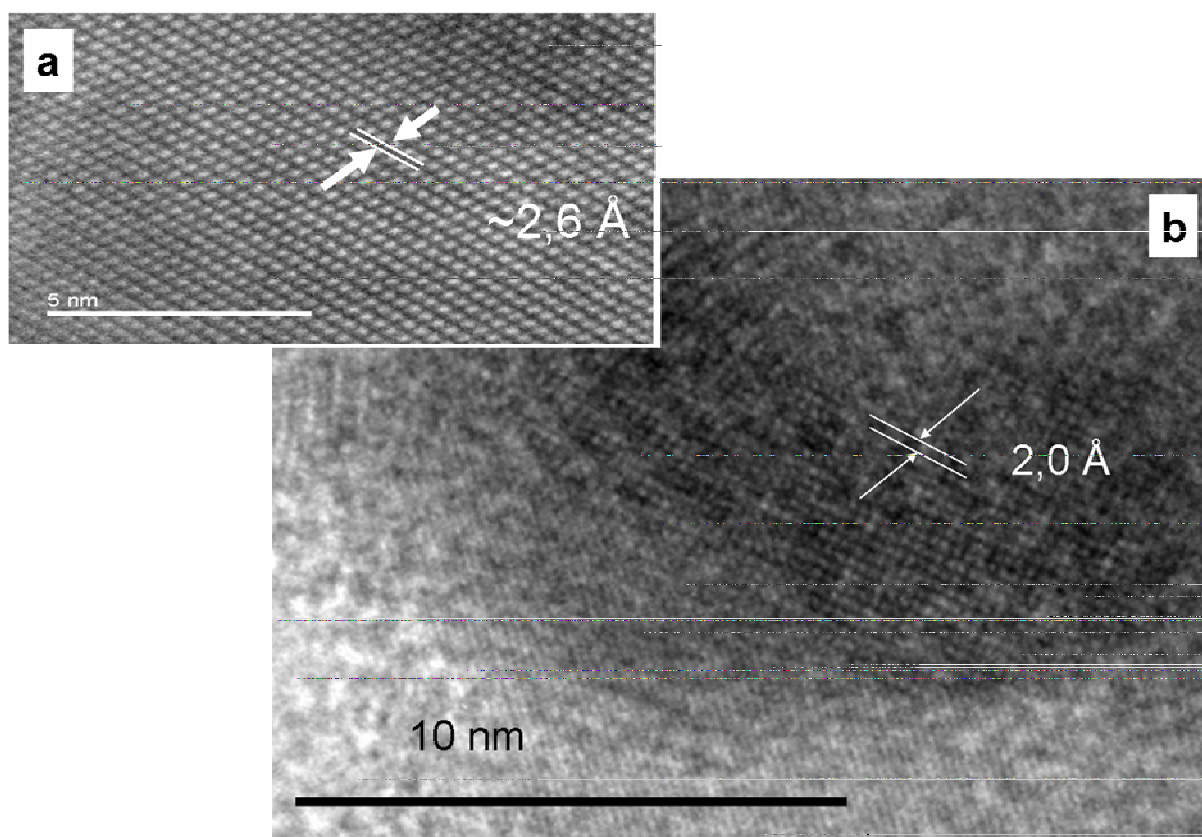


Figura 23 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução das nanofitas de SnO_2 : a) Imagem da nanofita; b) Imagem das nanopartículas de Ni suportadas na nanofita.

Os resultados das análises de MET dos produtos obtidos podem ser confirmados pelas análises de EDS acoplado ao MET como pode ser visto na Fig. 24. No espectro podemos observar picos devido a linhas de emissão de alguns elementos que compõem a amostra após a reação catalítica como o

carbono depositado sobre a superfície da nanofita. Os picos de Cu são devidos ao porta amostra.

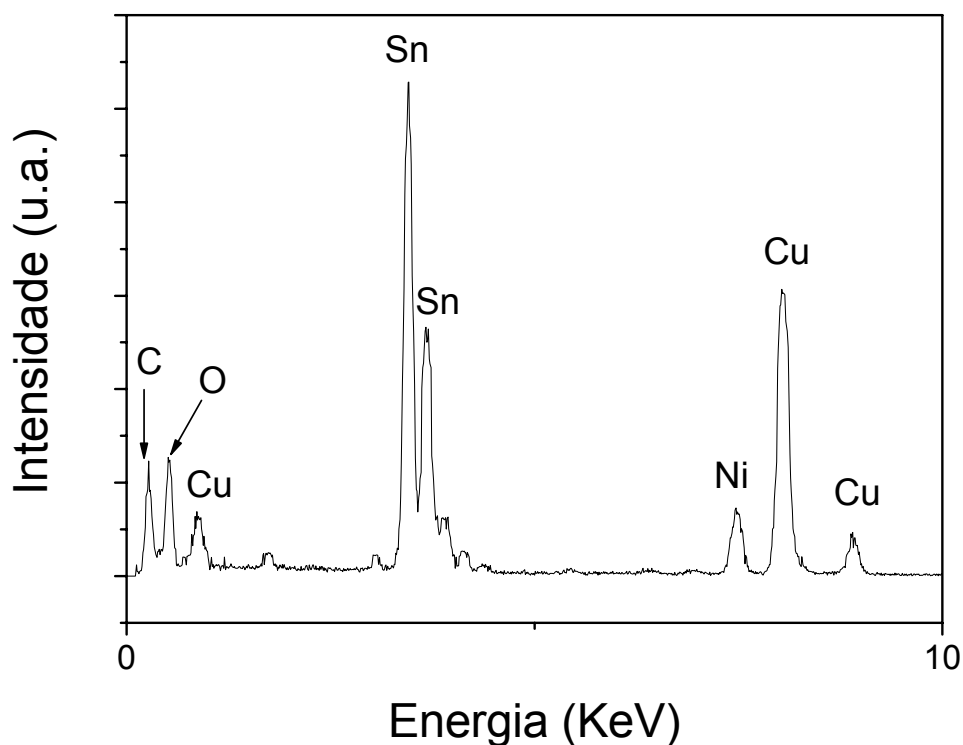


Figura 24 - Espectro de EDS das nanofitas da Amostra F1 após a reação catalítica.

Observando-se o difratograma de Raios-X da amostra F1 na Fig. 25, após a reação de decomposição catalítica, podem-se observar picos, os quais podem ser atribuídos à formação de níquel metálico, que estão suportados sobre as nanofitas. Como dito anteriormente estes sítios metálicos são os responsáveis pelo revestimento eficiente de carbono. Partes expostas das nanofitas também sofreram o processo de redução como pode ser confirmado pelo difratograma de Raios-X. Observam-se picos os quais podem ser atribuídos ao SnO_2 , mas também a Sn^0 .

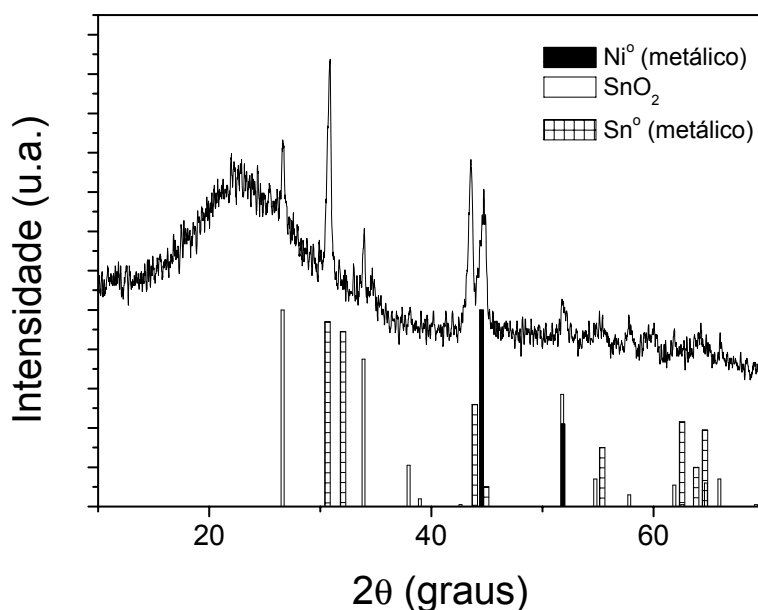


Figura 25 - Difratograma de Raios-X da Amostra F1 com níquel.

O mesmo procedimento foi realizado usando-se o método de impregnação com sal de cobalto. As imagens de baixa resolução de MET nas Fig. 26a e 26b das nanofitas de SnO₂ funcionalizadas com partículas de Cobalto (pontos escuros), após a reação catalítica, mostra uma parcial degradação na superfície das nanoestruturas 1-D. Estes defeitos estruturais são indicados pelos triângulos brancos. A síntese e subsequente teste catalítico seguiram procedimento similar ao material com Ni. Contrastando com as outras amostras, as nanofitas funcionalizadas com partículas de cobalto não apresentam um bom recobrimento de carbono.

A degradação da superfície e a menor atividade catalítica observada podem estar relacionadas à desativação dos sítios localizados sobre a superfície, o qual pode estar sofrendo processos catalíticos secundários durante a decomposição do metano e os eventuais defeitos causados pela ativação com H₂. Outros estudos envolvendo partículas metálicas (Pd) em nanofios de SnO₂ mostraram que a sensibilidade ao gás de reação, depende do controle do efeito da oxidação nas propriedades físico-químicas do metal⁵⁵.

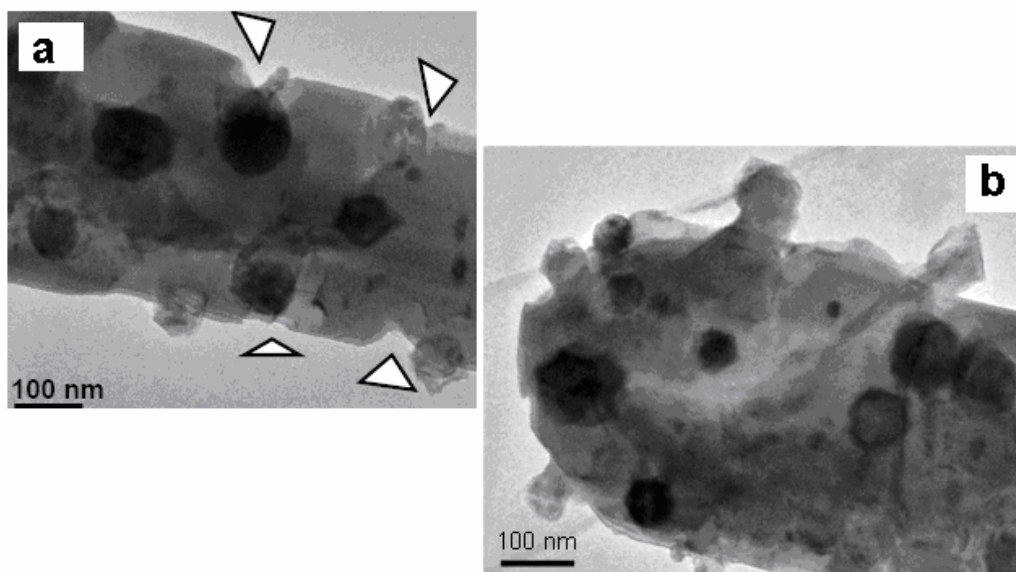


Figura 26 - Imagens de MET das nanofitas: a) defeitos causados na superfície da nanofita; b) extremidade da nanofita com Co suportado.

Análises adicionais por EDS como da Fig. 27 confirmam a composição das nanofitas de SnO_2 , além de mostrarem picos de oxigênio e cobalto.

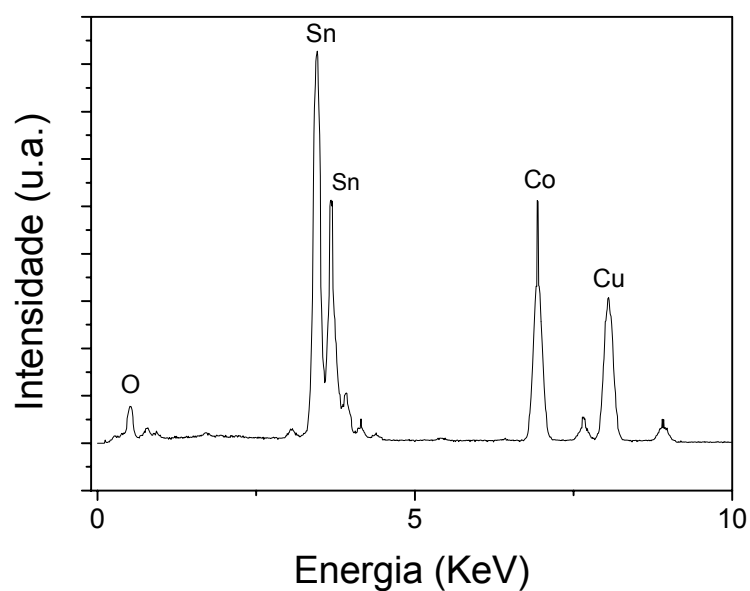


Figura 27 - EDS da amostra impregnada com Cobalto.

Os difratogramas de Raios-X do material após o teste catalítico são ilustrados na Fig. 28 apresentando picos os quais podem ser unicamente atribuídos a SnO_2 das nanofitas. Não foram encontrados picos relativos ao Sn^0 metálico como no caso das nanofitas impregnadas com Ni, nem picos os quais podem ser atribuídos ao cobalto, confirmando a baixa concentração deste na superfície das nanofitas.

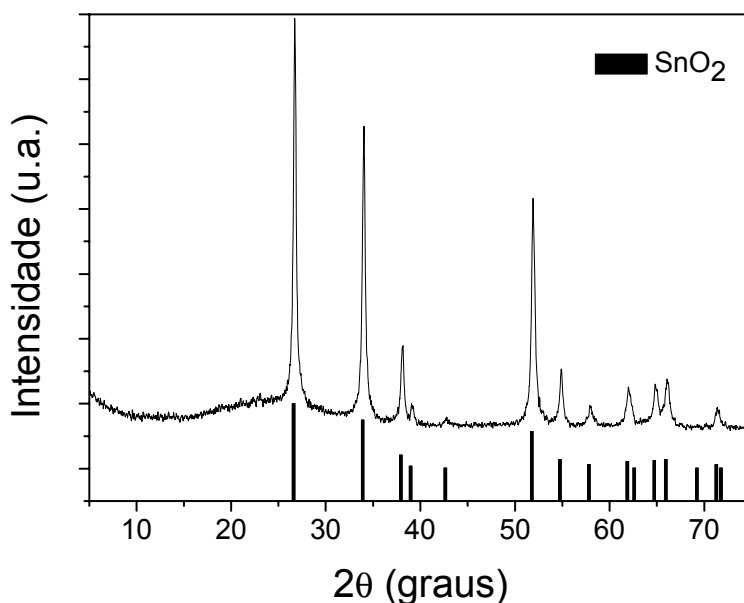


Figura 28 - Difratograma de Raios-X da amostra impregnada com Co.

A fim examinar o desempenho catalítico das nanofitas de SnO_2 puras sob condições similares do gás de reação, estas foram ativadas em uma atmosfera de H_2 e expostas então ao processo de decomposição do metano por 8h. A seletividade do revestindo de carbono foi diferente ao observado anteriormente. As imagens de alta resolução de MET nas Fig. 29a e 29b, após a reação catalítica, sugerem a formação de uma camada ordenada de carbono na superfície das nanofitas (observada claramente na Fig. 29c). A análise experimental desta amostra mostra que há uma quantidade significativa de nanoestruturas do carbono que revestem as nanofitas de SnO_2 , mas este carbono não está homogêneo ao longo da superfície da nanofita. Entretanto, nas regiões onde os depósitos de carbono estavam presentes na superfície das nanofitas estes foram observados facilmente. A caracterização adicional da microestrutura por MET de baixa resolução na Fig. 29d, revela uma modificação forte após a reação catalítica, como mostrado pela aspereza de

superfície aparente em diversas regiões da amostra. Isto é atribuído à redução do óxido de Sn^{4+} ao Sn^0 metálico em algumas partes das nanofitas durante o tratamento com H_2 .



Figura 29 - a) e b) imagens MET de alta resolução de duas zonas distintas das nanofitas de SnO_2 ; c) camada ordenada de carbono; d) MET de baixa resolução.

O difratograma de Raios-X desta amostra depois do processo catalítico é mostrado na Fig. 30, sendo que os picos podem ser identificados como o SnO_2 rutilo e fases metálicas de estanho, que confirma a redução parcial do SnO_2 .

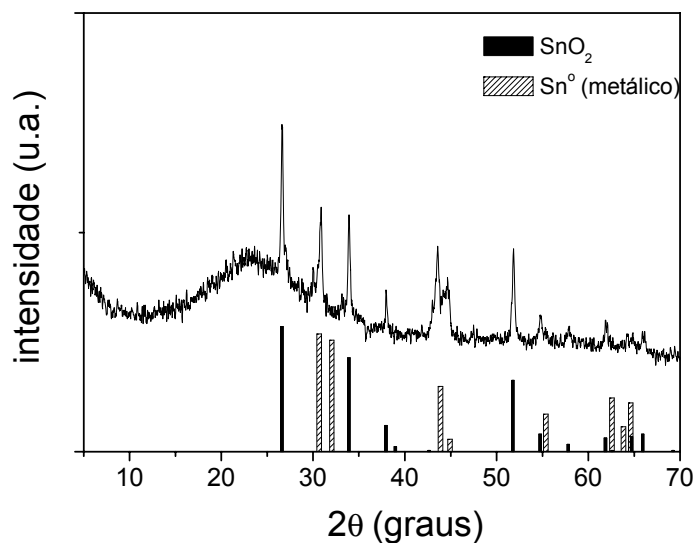
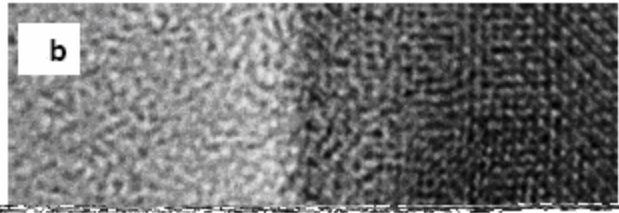


Figura 30 - Difratoograma de Raio-X das nanofitas após a reação com H_2 .

A atividade catalítica das nanofitas para a decomposição do gás natural (GNV), que é rico em hidrocarbonetos combustíveis, também foi monitorada. O gás de reação para este teste específico foi composto de uma mistura de nitrogênio e de GNV sem nenhuma ativação anterior com H_2 . As imagens de MET de alta resolução das nanofitas depois da reação são mostradas nas Fig. 31a e 31b. Neste caso o revestimento típico de carbono detectado foi na forma de camadas finas funcionalizadas com a superfície da nanofita. Pode-se perceber, no entanto que este revestimento de carbono não foi uniforme ao longo da nanofita. O baixo rendimento pode estar relacionado ao fato de não ter sido feita nenhuma ativação com H_2 , pois o GNV em sua composição apresenta teores mínimos de metano em torno de 87%⁵⁶.



5 Conclusões

Na primeira parte deste estudo foram sintetizadas nanopartículas de SnO_2 estabilizados em SiO_2 pelo método dos precursores poliméricos. A temperatura de pirólise na síntese apresenta-se como um fator determinante para o tamanho de cristais formados. A este sistema também foram adicionados íons Eu^{3+} causando uma significativa alteração que pode contribuir para obtenção de um melhor desempenho das propriedades físico-químicas dos derivados de dióxido de estanho. A principal alteração observada foi um aumento no tamanho dos cristalitos calculados, concluindo-se que os íons Eu^{3+} causam uma modificação na estrutura dos compostos. As análises de área superficial específica mostraram que todos os compostos apresentam características macro e mesoporosas sendo que a amostra não dopada sintetizada na menor temperatura possui a maior área superficial específica. Este sistema nanoestruturado devido ao pouco tempo hábil ainda passará por testes de aplicabilidade como carga de reforço em resinas odontológicas restauradoras, sendo objeto de estudo de futuros trabalhos.

Na segunda parte deste trabalho foi estudada a formação (uniforme ou parcial) de um recobrimento composto de nanoestruturas de carbono sobre nanofitas de SnO_2 . Estes sistemas são ambos os componentes ativos conhecidos nos sensores moleculares de gases, indicando sua possibilidade para aplicações em nanotecnologia. Pode-se concluir que o recobrimento das nanofitas é fortemente influenciado pela natureza do sítio metálico utilizado na nucleação e crescimento das nanoestruturas de carbono. Nos sistemas testados neste trabalho aquele onde se utilizou níquel como sítio metálico apresentou um recobrimento da nanofita mais uniforme. No sistema onde se utilizou o cobalto como sítio metálico não se observou uma camada homogênea de carbono além de se observarem falhas na superfície das nanofitas. Quando da utilização das nanofitas puras percebeu-se um baixo rendimento no recobrimento destas. Percebe-se também que partes das nanofitas quando expostas a uma atmosfera redutora como a de H_2 pode-se reduzir a Sn^0 como confirmado pelos estudos de DRX. No estudo usando-se GNV o rendimento foi ainda mais baixo, mesmo este possuindo um alto teor de metano.

Perspectivas futuras para o prosseguimento do trabalho das nanopartículas:

- deverão ser feitos ensaios biológicos para verificação de propriedades antifúngicas e antibacterianas para uso em resinas odontológicas restauradoras; neste caso também serão realizados ensaios de propriedades mecânicas;

- realização de estudos sobre as propriedades óticas dos produtos sintetizados.

No caso das nanofitas recobertas com nanoestruturas de carbono têm-se as seguintes perspectivas para futuros trabalhos:

- caracterização das propriedades elétricas das nanofitas recobertas;
- ensaios para utilização das nanofitas recobertas em sensores.

6 Referências

1. B. Gilbert, F. Huang, H. Zang, G. A. Waychunas, J. F. Bannfield, *Science* 305 (2004) 651.
2. A. De, S. Ray, *J. Appl. Phys.* 24 (1991) 719.
3. N. Mori, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 1327.
4. Y. Teraoka, S. Ishida, A. Yamasaki, N. Tomonaga, A. Yasutake, J. Izumi, I. Moriguchi, S. Kagawa, *Microporous Mesoporous Mat.* 48 (2001) 151.
5. L. V. Interrante, M. J. Hampden-Smith, *Chemistry of Advanced Materials*, Willey-VCH, New York, 1998.
6. A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13226.
7. A. P. Alivisatos, *Science* 271 (1996) 933.
8. K. O'Grady, R. W. Chantrell, *Magnetic Properties of Fine Particles*, Elsevier: Amsterdam, 1992, p. 93.
9. A. P. Maciel, E. Longo, E. R. Leite, *Quim. Nova* 26 (2003) 855.
10. N. L. V. Carreño, E. R. Leite, L. P. S. Santos, P. N. Lisboa-Filho, E. Longo, *Quim. Nova* 25 (2002) 935.
11. R.S. Ningthoujam, V. Sudarsan, S.K. Kulshreshtha, *J. Luminescence* 127 (2007) 747.
12. M. Nogami, A. Ohno, H. You, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 1.
13. Y. S. Feng, R. S. Yao, L. D. Zhang, *Chin. Phys. Lett.* 7 (2004) 1374.
14. J. Del Castillo, V. D. Rodríguez, A. C. Yanes, J. Mendez-Ramos, M. E. Torres, *Nanotechnology* 16 (2005) 300.
15. T. Hayakawa, M. Nogami, *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (2005) 66.
16. A. C. Yanes, J. Del Castillo, M. E. Torres, J. Peraza, V. D. Rodríguez, J. Mendez-Ramos, *Appl. Phys. Lett.* 12 (2004) 2343.
17. H. J. Ahn, H. S. Kim, K. W. Park, T. Y Seong, *Chem. Comm.* 43 (2005) 34.
18. N. L. V. Carreño, A. P. Maciel, E. R. Leite, P. N. Lisboa-Filho, E. Longo, A. Valentini, L. F. D. Probst, C. O. Paiva-Santos, W. H. Schreiner, *Sens. Actuators B* 86 (2002) 185.
19. E. Llobet, J. Rubio, X. Vilanova, J. Brezmes, X. Corrieg, J. W. Gardner, E. L. Hines, *Sens. Actuators B* 76 (2001) 419.

20. M. Mwamburi, E. Wackelgard, *Sol. Energy A* 68 (2000) 371.
21. T. M. Jyothi, K. Sreekumar, M. B. Talawar, S. P. Mirajkar, B. S. Rao, S. Sugunan, *Pol. J. Chem.* 74 (2000) 801.
22. E. R. Leite, I. T. Weber, E. Longo, J. A. Varela, *Adv. Mater.* 12 (2000), 965.
23. X. Mathew, J. P. Enriquez, C. Mejía-García, G. Contreras-Puente, M. A. Cortes-Jacome, J. A. T. Antonio, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 86.
24. A. Chaparadza, S. B. Rananavare, V. Shutthanandan, *Mater. Chem. Phys.* 176 (2007) 176.
25. T. Moon, S. Hwang, D. Jung, D. Son, C. Kim, J. Kim, M. Kang, B. Park, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 4164.
26. F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lü, Y. X. Qi, G. J. Zhou, D. Xu, D. R. Yuan, *Opt. Mater.* 25 (2004) 59.
27. P. S. Chowdhury, S. Saha, A. Patra, *Sol. State. Commun.* 131 (2004) 785.
28. C. A. Ibarquen, A. Mosquera, R. Parra, M. S. Castro, J. E. Rodríguez-Paéz, *Mater. Chem. Phys.* 101 (2007) 433.
29. C. S. Yang, Q. Liu, S. M. Kauslarich, *Chem. Mater.* 12 (2000) 983.
30. M. Pechini, US Pat. 3.330.697, 1967.
31. S. M. Zanetti, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos*, 1997.
32. C. Chu, D. Dunn, *J. Am. Cer. Society* 70 (1987) 375.
33. Z. L. Wang, Z. R. Daí, Z. W. Pan, *Solid State Comm.* 118 (2001) 351.
34. E. R. Leite, J. W. Gomes, M. M. Oliveira, E. J. H. Lee, E. Longo, J. A. Varela, C. A. Paskocimas, T. M. Boschi, F. Lanciotti, P. S. Pizani, P. C. Soares, *J. Nanosc. Nanotech.* 2 (2002) 125.
35. T. Becker, S. Mühlberger, C. B. Braunmühl, G. Müller, K. Ziemann, V. Hectenbergl, *Sens. Actuators B* 69 (2000) 108.
36. M. O Orlandi, R. Aguiar, M. R. D. Bomio, E. R. Leite, E. Longo, *Cerâmica* (2004) 58.
37. W. A. Mannheimer, *Microscopia dos Materiais: Uma Introdução*, E-papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, 2002, v.1.
38. Site Swiss Federal Institute of Technology Zurich. Disponível em: <www.microscopy.ethz.ch/TEM-structure.htm> Acesso em 15 jan. 2008.
39. Site The University of Liverpool. Disponível em <www.matter.org.uk./tem/> Acesso em 15 jan. 2008.

40. E. W. Nuffield, X-Ray Diffraction Methods, John Willey and Sons, New York, 1986.
41. S. J. Gregg, K. S. W Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1982, p. 41.
42. G. J. Howard, C. A. Midgley, J. Appl. Polym. Sci. 26 (1981) 3845.
43. S. Yunes, Explanation and Application of the Physisorption and the Chemisorption Techniques in the Characterization of Solids in General and Catalysts in Particular, Micromeritics Instruments Corp., Norcross, 1998, p. 5.
44. P. A. Webb, C. Orr, Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instruments Corp., Norcross, 1997, p. 24.
45. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
46. H. V. Fajardo, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008
47. J. Bai, Z. Xu, Y. Zheng, Chem. Lett. 35 (2006) 1.
48. Q. Han; A. Zettl; Nano Lett., 3 (2003) 681.
49. Q. Kuang, S. F. Li, Z. X. Xie, S. C. Lin, X. H. Zhang, S. Y. Xie, R. B. Huang, L. S. Zheng, Carbon 44 (2006) 1166.
50. N. L. V. Carreño, I. T. S. Garcia, E. R. Leite, E. Longo, P. R. Lucena, L. S. Carreño, L. S. Barreto, R. C. Santos, Mater. Lett. 61 (2007) 3341.
51. M. Noh, Y. Kwon, H. Lee, J. Cho, Y. Kim, M. G. Kim, Chem. Mater. 17 (2005) 1926.
52. E. M. McCash, Surface Chemistry, Ed. Oxford, New York, 2001.
53. A. Beltrán, J. Andrés, E. Longo, E.R. Leite, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 635.
54. P. Li, J. Liu, N. Nag, P.A. Crozier, Surf. Sci. 600 (2006) 693.
55. H. C. Chiu, C. S. Yeh, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 2007.
56. Site da Petrobras Distribuidora S.A. Disponível em: <www.br.com.br> Acesso em 20 mar. 2008.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)