

Comissão Nacional de Energia Nuclear
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações,
Minerais e Materiais

**NANOESTRUTURAS DE NITRETO DE BORO:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO**

TIAGO HILÁRIO FERREIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Tecnologia das
Radiações, Minerais e Materiais.

2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Comissão Nacional de Energia Nuclear
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações,
Minerais e Materiais

**“NANOESTRUTURAS DE NITRETO DE BORO :
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO”**

TIAGO HILÁRIO FERREIRA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre.

Orientadora: Dra. Edésia Martins Barros de Sousa

Belo Horizonte

2010



Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
das Radiações, Minerais e Materiais

A presente dissertação de mestrado, intitulada “**Nanoestruturas de nitreto de boro : síntese, caracterização e purificação**”, de autoria de **Tiago Hilário Ferreira**, foi defendida e aprovada em 30 de julho de 2010, pela Banca Examinadora abaixo assinada.

Belo Horizonte, 30 de julho de 2010

Dra. Edésia Martins Barros de Sousa
CDTN - Orientadora

Dr. Waldemar Augusto de Almeida Macedo
CDTN

Dra. Marivalda de Magalhães Pereira
UFMG

Dedico com carinho este trabalho

*A toda minha família e amigos por me ajudarem na caminhada...
E à Marina pelo amor e incentivo...*

“A mágica de hoje é a ciência de amanhã”

Arthur C. Clarke

A Deus, em primeiro lugar, pelo caminho, pela luz e pela força;
À Edésia por todo apoio, confiança e por ter me “apresentado” ao mundo da ciência;
À Marina por todo amor, companheirismo e por ouvir sobre nanotubos pacientemente durante horas; por tornar meus dias mais brilhantes e minhas noites mais estreladas;
À minha mãe, ao Bruno e à Liege pelo apoio incondicional e constante;
Aos meus amigos André, Fábio, Fabrício, João Rafael e Vinicius por estarem sempre presentes quando preciso;
À Andreza, ao Daniel e à Karynne por todo apoio oferecido, pelas várias horas de conversa e pela imensa contribuição neste trabalho;
A todas as pessoas do grupo de materiais nanoestruturados para bioaplicações: Bernardo, Felipe, Izabella, João, Anderson e Paulinha; em especial à Iara, minha fiel escudeira;
À Gracielle, Izabela e Virgínia pelo carinho e cumplicidade;
Ao Mário pela ajuda nos momentos de divagação; aos colegas do mestrado pelo companheirismo e boa convivência, em especial ao Bruno, Márcio, Schubert e Vitão;
À toda equipe da pós-graduação pela assistência;
Ao Renato, ao Kássio, à Sirlaine e ao Régis pelas dúvidas esclarecidas;
A todas as pessoas do serviço de nanotecnologia, em especial aos professores Waldemar Macedo e José Domingos Ardisson pela ajuda indispensável;
A todos os colegas do prédio 7, em especial ao Nelson, Pio, e Tião pela generosa transmissão de experiência; à Vânia e Maria José pela assistência;
Ao grupo das “Jibóias” por trazer alegria ao CDTN;
Aos Professores do curso de mestrado Adelina, Anderson, Emerson, Lameiras, Maxiliano, Rubens e Téogenes, pela transmissão de conhecimento, e principalmente pela lição de conduta;
À toda a equipe Paph Seguros, especialmente ao Rogério e à Cristiane pelo incentivo;
Ao professor Ricardo pelas medidas de análise térmica, ao professor Cristiano Fantini pelas medidas de Raman e ao Walter e Zilmar pelas medidas de raios X;
À professora Karla, Breno, Cleberson, Érico e Miquita pelas belas imagens obtidas e principalmente pelo grande ensinamento sobre microscopia eletrônica.
Ao CDTN e à CNEN pela infra-estrutura e pelo apoio financeiro;
Enfim, a todos que de forma direta ou indireta colaboraram para a realização deste trabalho,

Meu muito obrigado.

NANOESTRUTURAS DE NITRETO DE BORO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO

Tiago Hilário Ferreira

RESUMO

O nitreto de boro hexagonal (h-BN) tem uma estrutura cristalina similar ao grafite e é conhecido como um importante material cerâmico com propriedades interessantes, tais como a excelente estabilidade química, boa resistência à corrosão, baixa densidade, alto ponto de fusão e boa condutividade térmica. Estas características fazem do h-BN um candidato atraente para uma ampla gama de aplicações técnicas. Recentemente, muitos estudos têm relatado a preparação de estruturas de nitreto de boro (BN) com morfologias especiais, tais como nanofolhas, nanofios e nanotubos. Este trabalho apresenta uma rota de síntese de nanoestruturas de BN produzidas a partir de boro elementar, nitrato de amônio e hematita como catalisador, em forno tubular pelo método CVD (*chemical vapor deposition*). A mistura de pós foi aquecida a 550 °C e esta temperatura foi mantida constante durante uma hora sem fluxo de gás. Em seguida a temperatura foi aumentada até 1300 °C sob fluxo de gás nitrogênio; esta temperatura foi mantida por uma hora sob fluxo de nitrogênio e mais uma hora sob fluxo de gás amônia, depois disso foi feito o resfriamento da amostra sob fluxo de nitrogênio. Para avaliar a formação e a morfologia das nanoestruturas formadas em um segundo tratamento térmico, três valores de temperatura final foram estabelecidos: 900 , 950 , e 1300 °C. A caracterização das amostras foi feita através de espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia Mössbauer, difração de raios X (XRD), análise térmica (TGA/DSC), adsorção de N₂, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e análise química elementar (CHN). A amostra que apresentou melhores resultados em relação à formação de h-BN foi purificada para remover partículas de ferro e algumas outras impurezas utilizando dois agentes distintos: ácido clorídrico e etanol. Através da análise dos resultados obtidos foi possível confirmar a formação do h-BN, e explicar as reações químicas envolvidas no processo. A partir das imagens de microscopia foi possível comprovar a formação de nanoestruturas de BN com morfologias variadas. Entre as nanoestruturas encontradas estão: nanofolhas, nanofibras, nanocones, “bamboo-like”, nanofios e nanotubos. Os nanotubos formados possuem diâmetro variando entre 10 e 120 nm. A presença de

diversas estruturas com morfologias diferentes pode ser atribuída principalmente às variações no fluxo de gás durante a síntese. O teste inicial de citotoxicidade demonstrou que as nanoestruturas de nitreto de boro não apresentam atividade hemolítica considerável, indicando haver uma boa tolerância biológica.

NANOSTRUCTURES OF BORON NITRIDE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PURIFICATION

Tiago Hilário Ferreira

ABSTRACT

Hexagonal boron nitride (h-BN) has a crystal structure similar to graphite and it is well known as one important ceramic material with interesting properties, such as excellent chemical stability, good resistance to corrosion, low density, high melting point, and outstanding thermal and electrical properties. These characteristics make h-BN an attractive candidate for a wide range of technical applications. Recently, many studies have been reporting the preparation of nanostructures of boron nitride (BN) with special morphologies, such as nanosheets and nanotubes. This paper reports a synthesis of boron nitride nanotubes produced from elemental boron powder, ammonium nitrate and hematite in tubular furnace by CVD (chemical vapor deposition) method. The powder mixture was heated at 550 °C and this temperature was kept constant for one hour without gas flow. After that, the temperature was increased to 1300 °C and kept constant for one hour under a nitrogen gas flow, then, another one under a flowing ammonia gas, followed by the cooling of the sample under nitrogen flow. To evaluate the formation and morphology of the nanostructures formed in a second heat treatment; three values of final temperature were established: 900, 950 and 1300 °C. The characterization of the samples was carried out by infrared spectroscopy (FTIR), Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TGA/DSC), N₂ adsorption, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and elemental chemical analysis (CHN). The sample that showed better results regarding the formation of h-BN was purified to remove iron particles and some other impurities using two different agents: hydrochloric acid and ethanol. After the analysis of the results it was possible to confirm the formation of h-BN and to explain the chemical reactions involved. From microscopy images it was feasible to confirm the formation of BN nanostructures with distinct morphologies. Some different nanostructures were found: nanosheets, nanofibers, nanocones, "bamboo-like", nanowires and nanotubes. The nanotubes formed have diameters ranging between 10 and 120 nm. The presence of several structures with different morphologies can be attributed mainly to variations in the flow of gas during the synthesis. Initial tests

showed that the cytotoxicity of boron nitride nanostructures do not exhibit significant hemolytic activity, suggesting a good biological tolerance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos ilustrativos dos planos das quatro estruturas cristalinas do nitreto de boro. Adaptado de HUANG, 2000.	23
Figura 2 – Representação esquemática mostrando a estrutura cristalina do nitreto de boro (esquerda) e do grafite (direita), Adaptado de ISHIGAMI, 2003.	25
Figura 3 – Formas alotrópicas do carbono: (A) Diamante; (B) Grafeno; (C) Lonsdaleita; (D) Fulereo C60; (E) Fulereo C540; (F) Fulereo C70; (G) Carbono amorfo; (H) Nanotubo de parede simples. Adaptado de STROCK, 2007.....	26
Figura 4 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando MWNT com diferentes números de camadas. [IJJIMA, 1991]	28
Figura 5 – Esquema da estrutura de colméia de abelhas da folha de grafeno: (A) construção do vetor quiral; (B) os tipos possíveis de SWNT em relação ao ângulo quiral. Adaptado de DRESSELHAUS, 2000.....	29
Figura 6 – Possíveis vetores de um CNT definidos pelo par de índices (n,m). Adaptado de DRESSELHAUS, 2000.	29
Figura 7 – Representação esquemática de nanoestruturas de BN. Adaptado de Terrones, 2007.....	31
Figura 8 – Análise termogravimétrica de BNNT e CNT, adaptado de GOLBERG, 2001.	32
Figura 9 – (a) Imagem de TEM de um BNNT de paredes múltiplas; (b) padrão de difração de BNNT; (c) TEM mostrando estrutura hexagonal no centro de um BNNT; (d) TEM mostrando o espaço interplanar. Adaptado de MA, 2004.....	34
Figura 10 – Comparativo entre publicações envolvendo CNT e BNNT por ano. Adaptado de GOLBERG, 2007.....	35
Figura 11 – Representação esquemática do sistema montado no CDTN para síntese CVD.....	37
Figura 12 – Representação esquemática da síntese por descarga por arco (esquerda) e por ablação a laser (direita). Adaptado de LIMA, 2007.....	39
Figura 13 – Representação estrutural do nitrato de amônio.	42
Figura 14 – Representação esquemática da formação da wustita.	44
Figura 15 – A capacidade calorífica de BN versus temperatura. Adaptado de Solozhenko, 1999.	49
Figura 16 - Diagrama de fase do BN. Adaptado de Solozhenko, 1999.....	49

Figura 17 – Fluxograma representando esquematicamente as condições do primeiro tratamento térmico antes do resfriamento da amostra sob fluxo de nitrogênio.....	51
Figura 18 – Fluxograma representando esquematicamente as condições avaliadas no segundo tratamento térmico.....	52
Figura 19 – Representação esquemática das condições de síntese.....	57
Figura 20 – Imagens das amostras de BN: A) Síntese inicial; B) síntese após adição de hidróxido de amônia; C) síntese após adição de nitrato de amônio; D) após análise termodinâmica.	58
Figura 21 – Espectro de FTIR das amostras tratadas a 300, 550, 800 e 1300 °C.	59
Figura 22 – Espectro expandido de FTIR das amostras tratadas a 300, 550, 800 e 1300 °C.....	60
Figura 23 – Difrátogramas de raios X das amostras tratadas a 300 e 550 °C.	61
Figura 24 – Difrátogramas de raios X expandido das amostras tratadas a 300 e 550 °C.....	62
Figura 25 – Difrátogramas de raios X das amostras tratadas a 300 °C, 550 °C, 800 °C e 1300 °C.....	64
Figura 26 – Curvas TGA para o BN com razão de aquecimento de 10 °C/min, de 25 a 900 °C.....	67
Figura 27 – Curvas DTG obtidas a partir da derivada das curvas TGA mostradas na Figura 26.....	68
Figura 28 – Curvas DSC para o BN com razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de N ₂	69
Figura 29 – Percentual de nitrogênio obtido por análise CHN.....	70
Figura 30 – Isotherma de adsorção de nitrogênio da amostra.	71
Figura 31 – Curva de distribuição de tamanho de poros.	71
Figura 32 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra de h-BN.....	72
Figura 33 – Imagens obtidas por SEM: A) e B) amostras tratadas a 550° e 800° C, respectivamente.	73
Figura 34 - Imagem obtida por SEM da amostra tratada a 1300 °C.	74
Figura 35 – Difrátogramas de raios X do segundo tratamento térmico.....	75
Figura 36 – Curvas TGA para o material obtido após o primeiro e o segundo tratamento; com razão de aquecimento de 10 °C/min, de 25 a 900 °C.	77
Figura 37 – Curvas DSC para o material obtido após o primeiro e o segundo tratamento; com razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de N ₂	78
Figura 38 – Percentual de nitrogênio obtido por análise CHN.....	79

Figura 39 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra após o segundo tratamento térmico a 950 °C.....	80
Figura 40 – Espectroscopia Raman da amostra obtida após segundo tratamento térmico.	81
Figura 41 – Difratogramas de XRD de amostras purificadas com HCl e etanol.....	83
Figura 42 – Imagens de SEM da amostra purificada com HCl.....	83
Figura 43 – Imagens de SEM da amostra tratada com etanol.....	84
Figura 44 – Imagem de SEM da amostras tratadas a 1300 °C	85
Figura 45 – Imagens de SEM e TEM da amostra tratada a 1300 °C, e representação esquemática das folhas de h-BN.....	86
Figura 46 – Imagem de TEM do plano cristalográfico 002	87
Figura 47 – Imagem de TEM do plano cristalográfico 102.....	88
Figura 48 – Imagens de SEM da amostra tratada a 1300° C.....	89
Figura 49 – Imagens de SEM das amostras tratadas a 900 °C	90
Figura 50 – Imagens obtidas por SEM de amostras de BNNT obtidas a 950 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min.....	91
Figura 51 – Imagens de TEM de amostras de BNNT obtidas a 950 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min.. A) imagem de SEM; B) imagem de TEM; C) e D) imagens de TEM com maior aumento permitindo uma melhor visualização das paredes dos tubos.	92
Figura 52 – Imagens de TEM de amostras de BNNT obtidas a 950 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min com diferentes diâmetros.....	93
Figura 53 – Imagens de TEM mostrando nanocones de BN com diferentes aumentos..	94
Figura 54 – Imagens de SEM (A) e TEM (B) de <i>nanowires</i> de BN de amostras obtidas a 950 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min.....	94
Figura 55 – Imagem de TEM de nanoestruturas de BN tratadas a 1300 °C mostrando as diferentes estruturas obtidas durante a síntese.....	95
Figura 56 – Resultado do teste de hemólise para amostra tratada a 1300 °C, antes e após a purificação.	96
Figura 57 – Perfil de liberação do α-tocoferol.....	110
Figura 58 – Espectro comparativo de FTIR entre BN e TiO ₂ comercial.....	112
Figura 59 – Espectro comparativo de UV-Vis entre h-BN e TiO ₂ comercial.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Comparativo entre as propriedades dos CNTs e BNNTs. Adaptado de ISHIGAMI, 2003.....	33
Tabela II – Variações na quantidade e no tipo de reagente.....	48
Tabela III – Variações nas condições de síntese.	50
Tabela IV – Resumo dos picos e das fases formadas em cada temperatura.....	65
Tabela V – Largura a meia altura e diâmetro médio do h-BN tratado em diferentes temperaturas.	76
Tabela VI – Composição das emulsões com diferentes fases ativas.....	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- **BET** – Método Brunauer-Emmett-Teller
- **BJH** – Método Barrett, Joyner e Halenda
- **BN** – Nitreto de boro
- **BNNT** – Nanotubo de nitreto de boro
- **c-BN** – Nitreto de boro cúbico
- **CCD** – Cromatografia de camada delgada
- **CDTN** – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
- **CNEN** – Comissão Nacional de Energia Nuclear
- **CNT** – Nanotubo de carbono
- **CRS** – *Controlled Release Society*
- **CVD** – Deposição química de vapor
- **DSC** – Calorimetria exploratória diferencial
- **DTG** – Derivada da análise termogravimétrica
- **EDS** – Espectroscopia de energia dispersiva
- **FTIR** – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
- **h-BN** – Nitreto de boro hexagonal
- **IUPAC** - União Internacional de Química Pura e Aplicada
- **JCPDS** – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
- **MWNT** – Nanotubos de paredes múltiplas
- **PBS** – Solução tampão fosfato
- **r-BN** – Nitreto de boro romboédrico
- **SEM** – Microscopia eletrônica de varredura
- **SWNT** – Nanotubos de parede simples
- **TEM** – Microscopia eletrônica de transmissão
- **TGA** – Análise termogravimétrica
- **UFMG** – Universidade Federal de Minas Gerais
- **UV** – Ultravioleta
- **w-BN** – Nitreto de boro wustzita
- **XPS** – Espectroscopia de fotoelétrons por Raios-X
- **XRD** – Difração de Raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	A química do nitreto de boro.....	23
3.2	Materiais nanoestruturados.....	25
3.2.1	Nanoestruturas do carbono	26
3.2.2	Nanoestruturas de nitreto de boro.....	30
3.3	Métodos de síntese	35
3.3.1	Deposição química de vapor (CVD)	36
3.3.2	Descarga por arco	38
3.3.3	Ablação por laser	39
3.3.4	Moinho de bolas (<i>Ball Milling</i>)	40
3.4	Principais reagentes e produtos envolvidos na síntese.....	40
3.4.1	Boro elementar e óxido de boro	41
3.4.2	Nitrato de amônio	41
3.4.3	Ferro elementar e óxidos de ferro.....	42
3.5	Bioaplicações.....	44
3.5.1	Cosméticos	44
3.5.2	Liberação controlada de princípios ativos.....	45
3.5.3	Tratamento de hipertermia e utilização como nanovetor	46
4	METODOLOGIA.....	47
4.1	Síntese	47
4.1.1	Primeiro tratamento térmico.....	47
4.1.2	Segundo tratamento térmico.....	51
4.1.3	Purificação	52
4.2	Caracterização	53
4.2.1	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)..	53
4.2.2	Espectroscopia Mössbauer	53
4.2.3	Difração de raios X (XRD).....	54
4.2.4	Análise térmica	54

4.2.5	Adsorção de N ₂	54
4.2.6	Espectroscopia Raman.....	55
4.2.7	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	55
4.2.8	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	55
4.2.9	Análise química elementar – CHN	56
4.3	Teste de citotoxicidade.....	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	Primeiro tratamento térmico.....	57
5.1.1	Análise macroscópica.....	58
5.1.2	FTIR	59
5.1.3	XRD.....	61
5.1.4	TGA	66
5.1.5	DSC	68
5.1.6	CHN.....	69
5.1.7	Adsorção de N ₂	70
5.1.8	Espectroscopia Mössbauer	71
5.1.9	SEM.....	72
5.2	Segundo tratamento térmico.....	74
5.2.1	XRD.....	75
5.2.2	TGA	76
5.2.1	DSC	77
5.2.2	CHN.....	78
5.2.3	Espectroscopia Mössbauer	79
5.2.4	Espectroscopia Raman.....	80
5.3	Purificação.....	81
5.3.1	CHN.....	81
5.3.2	XRD.....	82
5.3.3	SEM.....	83
5.4	Nanoestruturas de nitreto de boro	84
5.4.1	Tratamento térmico a 1300 °C	84
5.4.2	Tratamento térmico a 900 °C	89
5.4.3	Tratamento térmico a 950 °C com taxa de 3 °C/ min.....	90
5.5	Teste de citotoxicidade.....	96

6	CONCLUSÕES.....	97
7	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	99
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
	ANEXO.....	109

1 INTRODUÇÃO

Em dezembro de 1959 o físico Richard P. Feynman em uma palestra para a Sociedade Americana de Física introduziu o conceito de nanotecnologia ao apresentar pela primeira vez suas idéias acerca do assunto, sugerindo que os átomos poderiam ser organizados, conforme a necessidade, desde que não houvesse violações às leis da natureza [TOUMEY, 2005]. Com isso, materiais com propriedades inteiramente novas poderiam ser criados. O objetivo da nanotecnologia, de acordo com esta proposta, é criar materiais e desenvolver produtos e processos baseados na capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas.

Esta nova ciência está associada a diversas áreas (como a medicina, eletrônica, ciência da computação, física, química, biologia e engenharia dos materiais) e tem sido divulgada pelas indústrias e pelos governos como a próxima revolução industrial. Esta é uma área promissora que tem mostrado resultados surpreendentes na produção de semicondutores, nanocompósitos, biomateriais, componentes eletrônicos, entre outros [TOUMEY, 2005].

A síntese e o controle dos materiais em escala nanométrica exploram a fabricação e o controle da estrutura da matéria num nível molecular e representa o início de uma nova e revolucionária era, onde se pode ter acesso a novas propriedades e comportamento de materiais e de dispositivos de modo nunca visto. Além disso, o desenvolvimento e o aperfeiçoamento das técnicas utilizadas para caracterização de materiais nessa escala foram extremamente importantes para a evolução da nanotecnologia, principalmente a microscopia por tunelamento e a microscopia eletrônica.

O grande fascínio que motiva o desenvolvimento da nanociência relaciona-se com o fato de muitas vezes materiais na escala nanométrica apresentarem comportamentos completamente diferentes daqueles em escala macro. Fora dos aglomerados macroscópicos, os efeitos quânticos tornam-se mais pronunciados, produzindo novas propriedades, e os elementos químicos começam a expor outros padrões de reatividade.

Entre os novos materiais desenvolvidos nos últimos anos destacam-se as nanoestruturas formadas por átomos de carbono, entre elas o fulereno [KROTO, 1985] e os nanotubos de carbono [IJJIMA, 1991], que por causa de suas propriedades diferenciadas se tornaram uma grande atração no campo da nanotecnologia, provocando um aumento exponencial no número de publicações científicas relacionadas a tais nanoestruturas.

Mais recentemente, nanoestruturas de nitreto de boro tem sido objeto de pesquisa devido às suas características especiais [GOLBERG, 2007]. O boro e o nitrogênio são elementos vizinhos ao carbono na tabela periódica, por causa disso, o nitreto de boro (BN) passou a ser considerado um composto interessante devido à analogia com as nanoestruturas de carbono. O nitreto de boro hexagonal (h-BN) possui uma estrutura cristalina similar ao grafite e é conhecido como um material cerâmico com importantes propriedades como: boa estabilidade química, boa resistência a corrosão, baixa densidade e alto ponto de fusão.

Devido ao interesse crescente, estudos teóricos mostraram que os nanotubos de nitreto de boro (BNNT) são termodinamicamente estáveis [RUBIO, 1994], e a partir daí muitas pesquisas foram feitas até que os primeiros nanotubos foram sintetizados [CHOPRA, 1995] a partir de uma técnica similar à usada para a produção de fulerenos. Recentemente, alguns autores têm reportado a preparação de nanoestruturas de nitreto de boro com morfologias especiais, tais como nanotubos [DEEPAK, 2002; GOLBERG, 2007; TERRONES, 2007], nanocápsulas [OKU, 2001], *nanocages* [PAN, 2005], estruturas mesoporosas [RUSHTON, 2008; MINGTAO, 2008] e esferas [CHEN, 2004].

O nitreto de boro apresenta características atraentes para uma grande variedade de aplicações técnicas, inclusive na área biomédica devido a algumas propriedades que sugerem boa inércia biológica. A propriedade de absorção na faixa da radiação infravermelha do BN converte-o em um importante material para formulações de filtros solares, porque semelhante à radiação UV, a exposição crônica à radiação infravermelha pode exercer um efeito biológico danoso à pele humana [SCHIEKE, 2003; SCHROEDER, 2007]. Assim sendo, o nitreto de boro é destacado como princípio ativo adjuvante na formulação de protetores solares, promovendo uma proteção mais completa. Além disso, nanoestruturas de nitreto de boro são adequadas para o desenvolvimento de novos nanovectores para terapia celular, liberação controlada de

princípios ativos, e outras aplicações biomédicas e clínicas [CIOFANI, 2009]. Quando associado com nanopartículas metálicas magnéticas, o nitreto de boro pode oferecer ainda algumas possibilidades atraentes para uso em biomedicina. Pode ocorrer a indução magnética de permeação cutânea, e também modulação da microcirculação local, que são fenômenos de grande interesse [PANKHURST, 2003].

Devido à esses aspectos, foi proposto neste trabalho a síntese de nitreto de boro de forma controlada em termos da nanoestrutura, bem como uma caracterização sistemática das nanoestruturas formadas de forma a permitir uma investigação dos mecanismos de formação, e, a partir de suas propriedades físico-químicas, avaliar o potencial deste material para bioaplicação.

O presente documento está estruturado em oito capítulos da seguinte forma. No Capítulo 2 são explicitados os objetivos. No Capítulo 3 uma breve revisão bibliográfica é apresentada, abordando aspectos sobre a química do nitreto de boro, materiais nanoestruturados, principais reagentes e produtos envolvidos na síntese, e o potencial para bioaplicação dos materiais estudados. O Capítulo 4 descreve detalhes experimentais e as metodologias utilizadas nesse trabalho, bem como as técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais. No Capítulo 5 os principais resultados são apresentados e discutidos; e no Capítulo 6 algumas conclusões são consideradas. O Capítulo 7 apresenta algumas perspectivas futuras, e as referências bibliográficas pesquisadas aparecem no Capítulo 8. Por fim, são apresentados os Anexos com dados e informações de experimentos complementares realizados durante o projeto.

2 OBJETIVOS

Gerais:

O principal objetivo desse trabalho é sintetizar nanoestruturas de nitreto de boro de forma pioneira no Brasil, caracterizá-las sistematicamente e analisar o seu potencial para bioaplicações.

Específicos:

- Sintetizar o nitreto de boro nanoestruturado usando partículas de ferro como catalisador;
- Avaliar a influência do catalisador e da temperatura de síntese na obtenção do produto final;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas e microestruturais por combinação de diferentes técnicas, entre elas: Difração de raios X (XRD), Análise termogravimétrica (TGA), Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura (SEM), Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), CHN, adsorção de gases e espectroscopia Mössbauer;
- Avaliar a purificação das amostras obtidas por meio de dois métodos distintos
- Avaliar o potencial de aplicação do BNNT na área biológica e médica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A química do nitreto de boro

O nitreto de boro (BN) é um composto químico binário formado somente por átomos de boro e nitrogênio, que apresenta fórmula molecular BN. O BN não é encontrado na natureza e, portanto, precisa ser produzido sinteticamente. O produto inicial é um pó amorfo, que é convertido em BN cristalino por tratamento térmico em fluxo de nitrogênio.

O interesse especial atribuído aos compostos de BN está relacionado com o fato de que eles possuem propriedades semelhantes aos compostos de carbono. Dois fatores principais contribuem para este fenômeno: primeiramente a ligação B-N é isoeletrônica com a ligação C-C, e em segundo lugar, o átomo de C possui tamanho e eletronegatividade intermediários à B e N.

O nitreto de boro, assim como o carbono, possui quatro principais estruturas cristalinas diferentes: hexagonal (h-BN), romboédrico (r-BN), wurtzita (w-BN) e cúbico (c-BN). Cada uma dessas estruturas possui características e propriedades bastante diferentes [HUANG, 2000, LAU, 2003]. As primeiras duas fases são compostas da ligação sp^2 e as outras, de ligação sp^3 . Devido à sua versatilidade é interessante compreender cada fase separadamente. A Figura 1 apresenta as estruturas das diferentes fases do nitreto de boro.

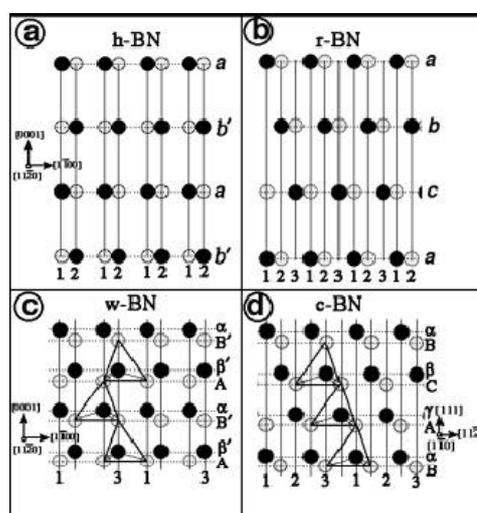


Figura 1 – Exemplos ilustrativos dos planos das quatro estruturas cristalinas do nitreto de boro.

Adaptado de HUANG, 2000.

Nitreto de boro cúbico (c-BN) – apresenta propriedades interessantes devido à sua dureza, inércia química e alto ponto de fusão. Pode substituir o diamante em processos de usinagem de metais ferrosos de elevada dureza. É mais resistente à oxidação provocada pelo ferro sob altas temperaturas em torno de 700 °C. Geralmente, c-BN pode ser obtido pela converção de h-BN em altas temperaturas e altas pressões (1200 °C – 2000 °C, 2,5 - 7,5 Gpa), na presença de catalisadores [RAO, 1994].

Nitreto de boro wurtzita (w-BN) - é formado em baixas temperaturas e acima de 12 Gpa de pressão. É uma cerâmica dura com propriedades semelhantes ao c-BN e também com aplicações em ferramentas de corte [WILLS, 1985].

Nitreto de boro romboédrico (r-BN) – apresenta-se como uma variedade interessante do BN, porque dependendo de condições de temperatura e pressão pode se transformar nas outras três fases. Sua estrutura é semelhante ao h-BN e consiste em camadas de hexágonos sp^2 . O nitreto de boro romboédrico é o polimorfo menos estudado dos quatro [LEGODEC, 2000].

Nitreto de boro hexagonal (h-BN) – a estrutura hexagonal é considerada única em relação às propriedades físicas e químicas, como, por exemplo, baixa densidade, alto ponto de fusão, alta condutividade térmica, e resistência à oxidação. O h-BN é um pó fino, macio e branco disposto em camadas altamente deslizantes, parecido com a grafite por causa de sua estrutura cristalina (Figura 2). O h-BN foi preparado pela primeira vez por Balmain em meados do século XIV através da clássica rota de síntese por alta temperatura, incluindo reação de B_2O_3 , ácido bórico ou borato de sódio com carbono e nitrogênio/amônia e uréia em temperaturas superiores a 2000 °C. A nitridação direta de boro em uma atmosfera de nitrogênio é outra rota bem utilizada em que a reação ocorre entre 1400 e 1900 °C [GAO, 2003].

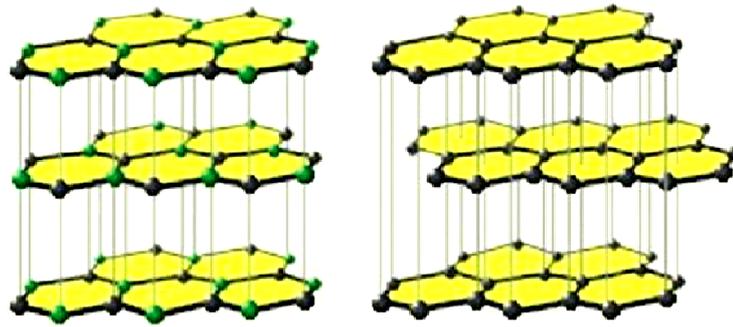


Figura 2 – Representação esquemática mostrando a estrutura cristalina do nitreto de boro (esquerda) e do grafite (direita), Adaptado de ISHIGAMI, 2003.

O h-BN é a fase cristalina do nitreto de boro mais importante para este trabalho pelo fato de favorecer a formação de nanoestruturas e também por causa de suas propriedades especiais. Seu efeito lubrificante combinado com a alta estabilidade térmica e resistência à oxidação tornam o h-BN melhor que o grafite para algumas aplicações, e devido à sua inércia química apresenta baixa toxicidade e boa compatibilidade ambiental em relação a outros materiais cerâmicos [ENGLER, 2007].

3.2 Materiais nanoestruturados

Os materiais nanoestruturados apresentam dimensões da ordem de poucos nanômetros. Eles são caracterizados estruturalmente por uma grande fração volumétrica de contornos de grão ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas. Esses materiais possuem algumas propriedades inovadoras quando comparados aos materiais convencionais, e isso faz com que eles tenham novas aplicações em diversos campos da ciência, como por exemplo, na área espacial [SMITH, 2009], na física dos semicondutores [GOLBERG, 2007], e na área médica [CIOFANI, 2009].

A obtenção de materiais em escala nanométrica pode ser feito através de dois caminhos básicos, o “*top-down*” e o “*bottom-up*” [DREXLER, 1989]. No modelo *top-down*, a idéia é partir de escalas maiores e chegar a escalas nanométricas utilizando ferramentas externas de controle. Esse modelo é semelhante ao utilizado pela indústria de semi-condutores para a fabricação de circuitos integrados, onde técnicas como a litografia são utilizadas. Entretanto, muitas vezes o modelo *top-down* esbarra em limitações físicas para alcançar seus objetivos e

acaba tornando-se dispendioso. Já o *bottom-up* vale-se do princípio da auto-organização, a estratégia mais compatível com os princípios da nanotecnologia. Governados pelas interações químicas, átomos e moléculas reorganizam-se dando forma à estrutura desejada. Em geral, o modelo *bottom-up* aparenta ser mais eficiente e mais barato.

3.2.1 Nanoestruturas do carbono

Dentre as diversas estruturas em escala nanométrica estudadas recentemente, as formadas por átomos de carbono têm tido destaque especial devido a possibilidade de aplicações nos mais variados campos da ciência. A Figura 3 mostra algumas nanoestruturas de carbono descobertas nas últimas décadas.

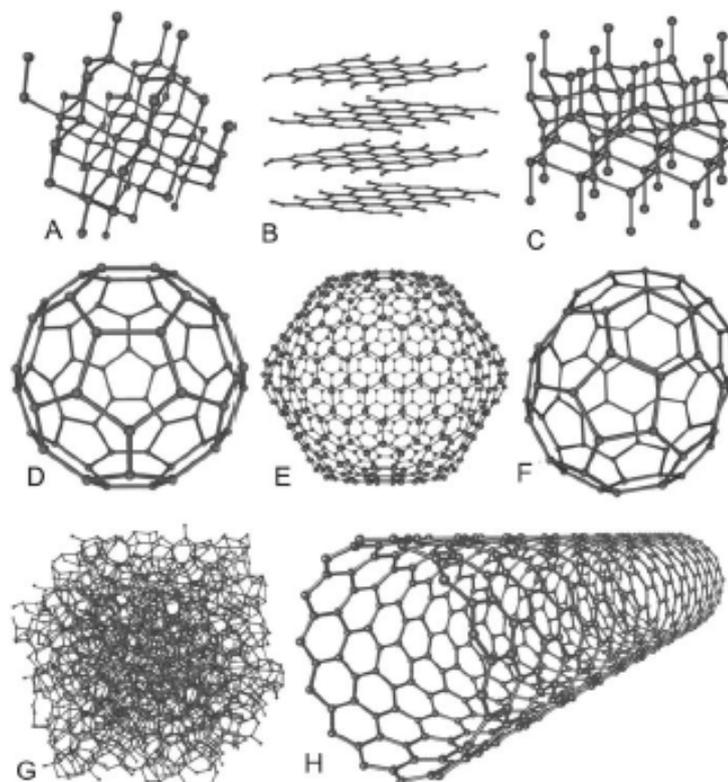


Figura 3 – Formas alotrópicas do carbono: (A) Diamante; (B) Grafeno; (C) Lonsdaleita; (D) Fulereno C60; (E) Fulereno C540; (F) Fulereno C70; (G) Carbono amorfo; (H) Nanotubo de parede simples. Adaptado de STROCK, 2007.

O fulereno foi identificado pela primeira vez em 1985, sendo a primeira nova forma alotrópica de um elemento a ser descoberta no século XX [KROTO, 1985]. Os pesquisadores

propuseram uma estrutura contendo 60 átomos de carbono semelhante a uma bola de futebol, contendo 32 faces, 20 hexagonais e 12 pentagonais, com um carbono em cada vértice dos polígonos. Sua estabilidade é atribuída à presença de faces pentagonais e à satisfação de todas as valências quando essas faces pentagonais, que levam ao fechamento da molécula, não estão juntas.

Os grafenos são anéis hexagonais de carbono com hibridização sp^2 , formando uma estrutura bidimensional. Essas “folhas” quando unidas formam o grafite; entretanto, foram desenvolvidos métodos para a produção de folhas de grafenos isoladas, o que levou essas estruturas a serem consideradas uma forma nanométrica de carbono. O grande destaque das folhas de grafeno está em sua capacidade de transportar elétrons com bastante eficiência [LIMA, 2007].

Em 1991 Iijima apresentou a síntese de nanotubos de carbono por um método de evaporação por arco voltaico, semelhante ao utilizado na época para a obtenção de fulerenos. Inicialmente, Iijima referiu-se às estruturas observadas como microtúbulos helicais de carbono grafite. Hoje, essas estruturas são conhecidas como nanotubos de carbono (*Carbon Nanotube* - CNT) e sua descoberta é considerada como um dos principais avanços na área de materiais dos últimos anos, principalmente devido às propriedades mecânicas e eletrônicas dos CNTs [JAVEY, 2008; WOOD, 2008].

Um nanotubo de carbono é uma estrutura cilíndrica e oca composta por um arranjo hexagonal de carbonos ligados entre si em configuração sp^2 . Possui diâmetro da ordem de poucos nanômetros e o seu comprimento pode chegar a vários micrometros. Os extremos destes tubos ficam fechados por estruturas semelhantes ao fulereno [DRESSELHAUS, 2000]. Os CNTs podem ainda ser divididos de acordo com o número de camadas: CNTs de paredes múltiplas (*Multi-Wall Nanotube* - MWNT), e os CNTs de parede simples (*Single-Wall Nanotube* - SWNT).

Os MWNTs são formados por duas ou mais camadas simples de cilindros concêntricos com separação da ordem de 0,36 nm. Os SWNTs são mais parecidos com os fulerenos convencionais do que seus análogos com múltiplas paredes, sendo constituídos por uma única folha de grafeno enrolada. A Figura 4 apresenta MWNTs com diferentes números de camadas.

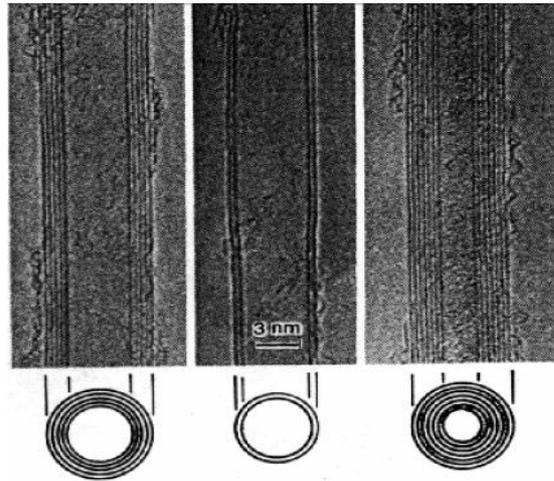


Figura 4 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando MWNT com diferentes números de camadas. [IIJIMA, 1991]

Cada nanotubo vem especificado pelo vetor quiral C_h , conforme mostrado na Figura 5, que corresponde à direção de enrolamento da folha bidimensional de grafeno. Na Figura 5A é apresentada a folha na forma de colméia de abelhas que representa o grafeno. Conectando os pontos O com A e B com B', uma parte da estrutura de um nanotubo é obtida. O ângulo de quiralidade θ é o ângulo entre o vetor quiral C_h e a direção a_1 . Assim, um nanotubo com $\theta = 0^\circ$ é chamado de *zigzag*, aquele com um ângulo $\theta = 30^\circ$ é um nanotubo tipo *armchair*, e todos os outros formados com um ângulo quiral na faixa entre $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ são chamados de nanotubos quirais (Figura 5B). A construção da Figura 5A depende do par de números inteiros (n,m) que especificam o vetor de quiralidade. Os índices n e m na forma (n,m) são a maneira mais comum encontrada em literatura para descrever o vetor quiral e identificar uma determinada estrutura de SWNT. [RAO, 2001].

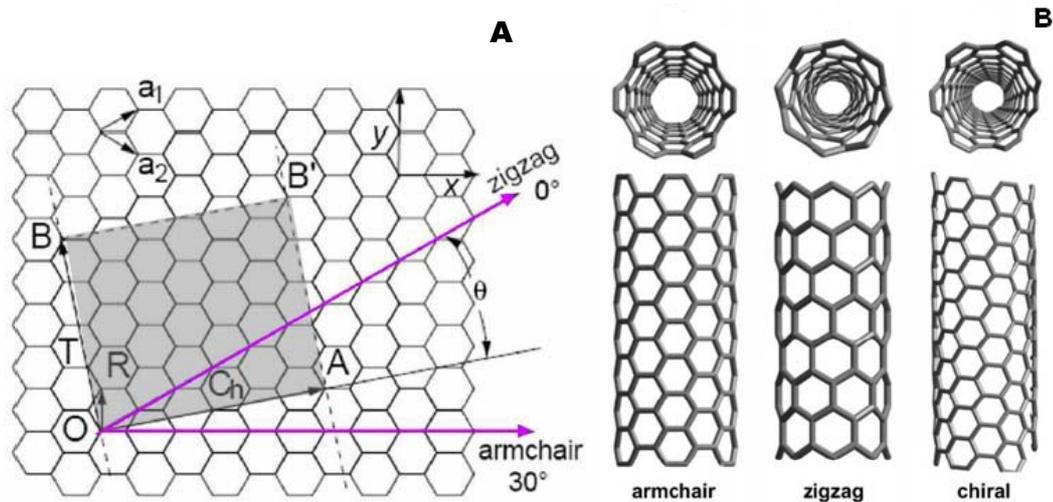


Figura 5 – Esquema da estrutura de colméia de abelhas da folha de grafeno: (A) construção do vetor quiral; (B) os tipos possíveis de SWNT em relação ao ângulo quiral. Adaptado de DRESSELHAUS, 2000.

É interessante notar que as propriedades eletrônicas dos CNTs podem ser conhecidas através dos valores dos índices n e m , apesar das ligações interatômicas continuarem exatamente as mesmas. Cálculos teóricos indicam que todos os CNTs *armchair* são metálicos, assim como todos os CNTs para os quais o valor de (n,m) resulta em um múltiplo de três [DRESSELHAUS, 2000]. Os demais CNTs são semicondutores. A Figura 6 mostra quais pares de índices (n,m) correspondem a nanotubos metálicos e quais correspondem a nanotubos semicondutores.

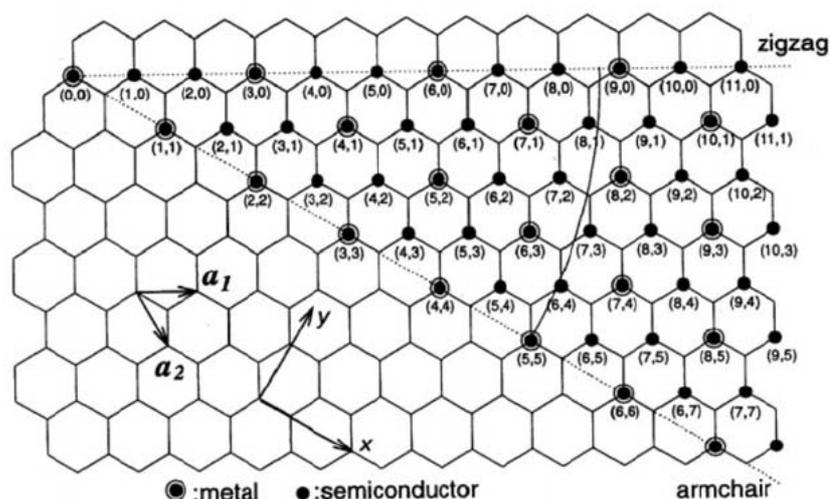


Figura 6 – Possíveis vetores de um CNT definidos pelo par de índices (n,m) . Adaptado de DRESSELHAUS, 2000.

Os nanotubos têm um plano especular (tanto os *armchair* quanto os *zigzag*) e podem ser considerados aquirais. Diferenças no diâmetro e no ângulo quiral resultam nas diferentes propriedades dos CNTs [LIMA, 2007].

Devido à sua escala nanométrica, o transporte de elétrons em um CNT é regido por efeitos quânticos e ocorre apenas na direção ao longo do eixo do tubo [DRESSELHAUS, 2000]. Este comportamento é o mesmo observado em “fios quânticos” [HARRIS, 1999]. Devido a esta propriedade especial de transporte, os CNTs são frequentemente denominados corpos unidimensionais.

3.2.2 Nanoestruturas de nitreto de boro

A partir da descoberta das nanoestruturas de carbono e do melhor entendimento das propriedades dos CNTs foi gerado um grande interesse nesse tipo de estrutura. Vários trabalhos experimentais foram reportados na literatura apontando para a possibilidade de síntese de nanotubos de diferentes composições, tais como titânio [MACAK, 2005], alumina [DINIZ, 2006], sílica [CHEN, 2005].

Com o intuito de ampliar as propriedades do h-BN através da formação de nanoestruturas inorgânicas unidimensionais, foram realizadas muitas pesquisas até que os primeiros nanotubos de nitreto de boro foram sintetizados [CHOPRA, 1995] a partir de uma técnica aparentemente similar à utilizada para a produção de fulerenos.

Nas duas últimas décadas vários métodos de sínteses foram propostos com o objetivo de aperfeiçoar a técnica inicial [LOISEAU, 1996], [TERRONES, 1996]. Devido ao fato de que a geometria e o formato das estruturas de BN obtidas em um processo de síntese estão diretamente ligados aos materiais de partida, aos métodos utilizados e às condições de preparação, diversos tipos de nanoestruturas de BN foram descobertos, entre eles: cones, fios (*wires*), varas (*rods*), fibras, esferas e tubos. As nanoestruturas de BN possuem propriedades similares; entretanto, os nanotubos se sobressaem em relação a algumas propriedades específicas e ao maior potencial de aplicação.

Algumas das propriedades dos BNNTs são similares às do h-BN, uma vez que este é o resultado do dobramento do nitreto de boro hexagonal em uma folha. Os BNNT de múltiplas

paredes apresentam 0,33 nm de espaço interplanar, valor que corresponde à distância entre as folhas de h-BN (Figura 7).

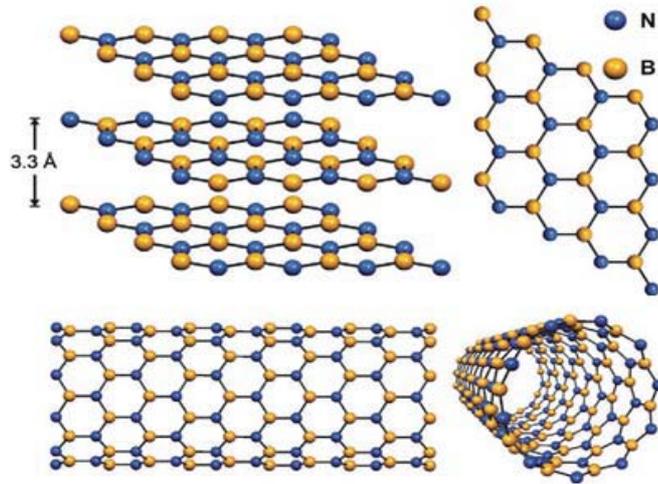


Figura 7 – Representação esquemática de nanoestruturas de BN. Adaptado de Terrones, 2007.

Os BNNTs são similares aos CNT, mas não exatamente análogos, pois existem diferenças significativas relacionadas com características estruturais reveladas pela estequiometria dos BNNTs e pela natureza das ligações B-N.

Estudos iniciais confirmaram experimentalmente [GOLBERG, 2001] que os BNNTs apresentam estabilidade térmica e química elevada, e superiores às apresentadas pelos CNTs, conforme mostrado na Figura 8. Assim, o uso de BNNT torna-se preferencial para aplicações em dispositivos que serão submetidos a altas temperaturas e a ambientes quimicamente ativos.

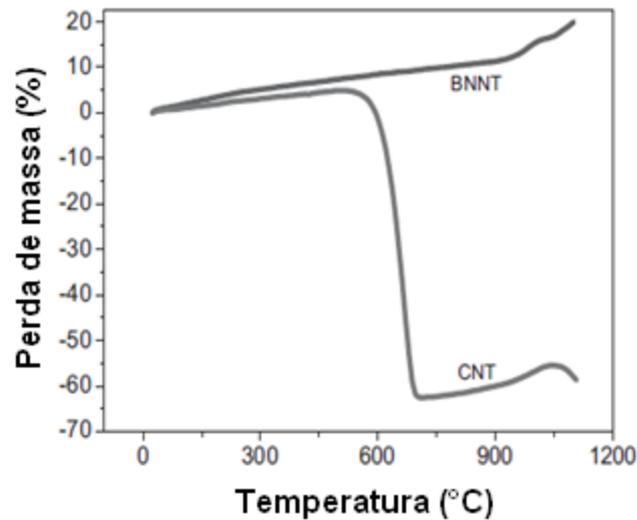


Figura 8 – Análise termogravimétrica de BNNT e CNT, adaptado de GOLBERG, 2001.

Previsões teóricas e resultados experimentais com respeito às propriedades mecânicas dos BNNT sugerem seu uso de forma promissora como nanofibras para reforço em nanocompósitos. O módulo de Young dos BNNTs foi determinado experimentalmente [CHOPRA & ZETTL, 1998], e o valor encontrado de $1,22 \pm 0,24$ TPA revela que os BNNTs podem ser fortes nanofibras de isolamento e que são capazes de apresentar maior resistência que os CNTs [BETTINGER, 2002].

Devido a sua origem iônica, os BNNTs possuem um *band gap* de energia de aproximadamente 5,5 eV. [BLASÉ, 1994]. Porém, ao contrário do que ocorre com os CNTs, essa propriedade é pouco dependente do diâmetro, do número de camadas e da quiralidade do tubo. Por isso, normalmente os BNNTs são isolantes elétricos, e bons condutores térmicos [TERRONES, 2007]. A Tabela I mostra um resumo comparativo entre algumas propriedades dos CNTs e dos BNNTs.

Tabela I – Comparativo entre as propriedades dos CNTs e BNNTs. Adaptado de ISHIGAMI, 2003.

	<i>CNT</i>	<i>BNNT</i>
Propriedades eletrônicas	Metálico ou semicondutor	Sempre semicondutor (aproximadamente 5,5 eV)
Propriedades mecânicas (módulo de Young)	1,33 TPa	1,22 TPa
Condutividade Térmica	Mais que 3000 W/ m K	600 W/mK [no plano ab]
Resistência Química	Estável entre 300 a 400 °C em ar	Estável até 800 °C ao ar.

Foi estabelecido que em CNTs a formação de anéis com um número ímpar de membros (pentágono ou heptágono) é um defeito favorável energeticamente [IJIMA, 1992], enquanto em BNNTs a presença deste tipo de defeito requer a existência de ligações B-B ou N-N. Essas ligações são menos estáveis energeticamente que as ligações B-N [BOURGEOIS, 2000; KAR, 1998; LOUCHEV, 2000], por isso um sistema formado por hexágonos é favorecido.

Outro aspecto interessante é o predomínio do arranjo *zigzag* [MENON & SRIVASTAVA, 1999; TERAUCHI, 2000; LEE, 2001] que foi determinado experimentalmente através de várias rotas de síntese, inclusive por deposição química de vapor [MA, 2001; BOURGEOIS, 2000]. Em outras palavras, BNNTs são geralmente estruturas do tipo não helicoidais com o plano [1010] paralelo ao eixo do tubo.

A Figura 9a mostra um BNNT de paredes múltiplas; o padrão de difração obtido revela o arranjo *zigzag* (Figura 9b). Essa característica é confirmada na Figura 9c em que é possível observar formações hexagonais características do plano [1010]. A cristalização preferencial em *zigzag* das camadas de BN é uma característica importante que permite a sua utilização na construção de compósitos inteligentes para uma grande variedade de aplicações industriais [SRIVASTAVA, 2001]. Na Figura 9d observa-se o espaço interplanar de 0,34 nm e a distância entre as franjas da rede (*lattice fringes*) de aproximadamente 0,22 nm.

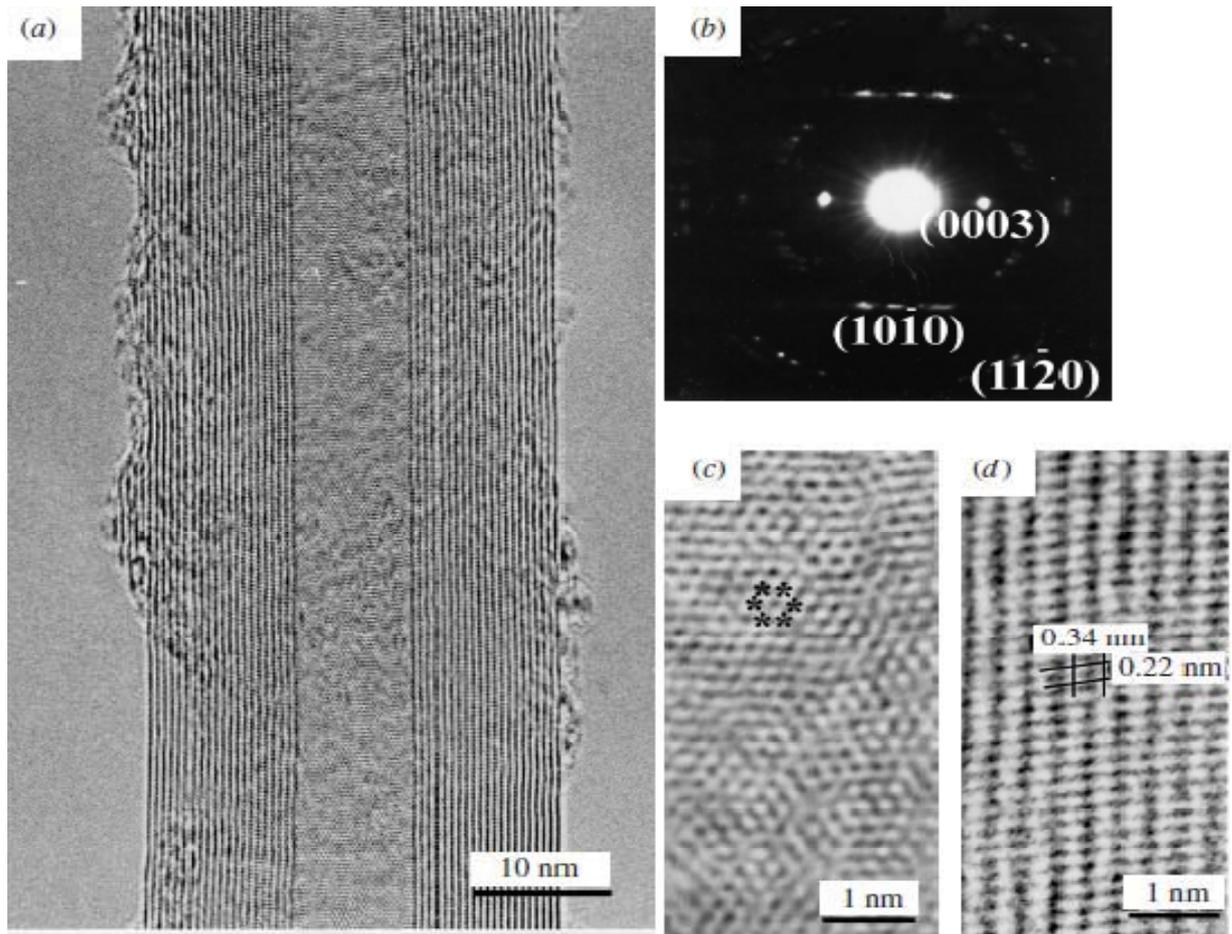


Figura 9 – (a) Imagem de TEM de um BNNT de paredes múltiplas; (b) padrão de difração de BNNT; (c) TEM mostrando estrutura hexagonal no centro de um BNNT; (d) TEM mostrando o espaço interplanar. Adaptado de MA, 2004.

Atualmente as nanoestruturas de nitreto de boro também têm despertado grande interesse na área biomédica. Suas configurações, dimensões e propriedades físico-químicas influenciam nas interações celulares que conduzem a diversas possibilidades de bioaplicação.

CNTs têm sido amplamente explorados para uso em aplicações biológicas [LACERDA, 2006], incluindo utilização como biosensores [STAR, 2006], ferramenta para produção de imagens [WONG, 1998] e distribuição intracelular de princípios ativos [CHEN, 2007; KOSTARELOS, 2007]. No entanto, a sua inerente citotoxicidade impôs limitações à sua utilização em meios biológicos [BOTTINI, 2006; CUI, 2005; MAGREZ, 2006]. A citotoxicidade de CNTs pode ser reduzida pela funcionalização da superfície, mas o risco considerável de danos às estruturas celulares e organismos vivos impossibilita sua utilização em diversas aplicações médicas e biológicas.

Dentro da classe dos materiais nanoestruturados os BNNTs apresentam grande potencial em aplicações biomédicas, devido às suas propriedades como boa estabilidade química e alta resistência mecânica. Alguns trabalhos iniciais relatados na literatura [ZHI, 2005; CHEN, 2009] demonstram que os BNNTs não apresentam toxicidade aparente. Além disso, favorecem a recaptação de moléculas para o interior celular [CIOFANI, 2008], e podem ser funcionalizados com epítomos de proteínas biológicas que mediam a adesão celular [CHEN, 2009]. Estes estudos sugerem que os BNNTs são superiores aos CNTs para aplicações biológicas e como biomateriais.

Devido a todas essas propriedades apresentadas, os nanotubos de nitreto de boro estão sendo apontados como um dos materiais mais importantes sintetizados nos últimos anos, juntamente com os nanotubos de carbono. Entretanto, como mostra a Figura 10, BNNTs têm recebido relativamente pouca atenção, fato que pode ser explicado pela dificuldade de sintetizar quantidades notáveis a partir das técnicas conhecidas atualmente. Existem poucas publicações, sobretudo no Brasil, sobre este composto. Dessa forma, é fato que a área de preparação e caracterização de BNNT tem muito ainda para crescer, uma vez que muitas questões ainda necessitam de respostas, principalmente sobre os mecanismos de crescimento e aplicação.

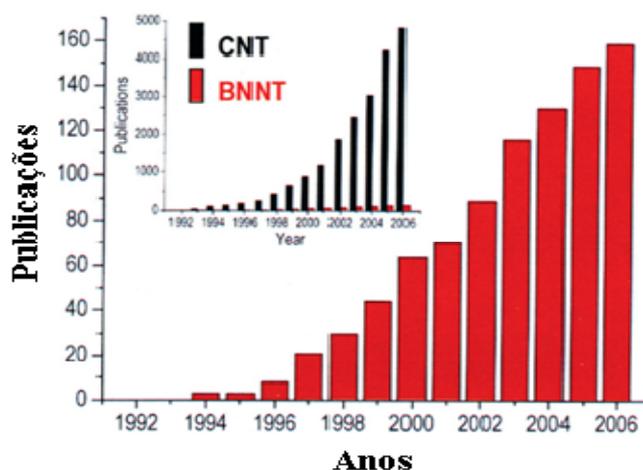


Figura 10 – Comparativo entre publicações envolvendo CNT e BNNT por ano. Adaptado de GOLBERG, 2007.

3.3 Métodos de síntese

A síntese desses materiais pode ser realizada por meio de métodos químicos e físicos. Em preparações químicas, como abordadas nesse estudo, as rotas são de difícil execução. Diversos parâmetros influenciam a taxa de reação em rotas de síntese químicas de materiais nanoestruturados e, por isso, deve-se estar atento a fatores como concentração dos reagentes, tipo do catalizador, temperatura, pressão e fluxo de gás. Além disso, podem existir muitas impurezas e ocorrer aglomerações no final dessas preparações.

Nas últimas décadas têm-se usado diferentes técnicas para a síntese de BN, dentre as quais destacam-se: deposição química de vapor, ablação por laser, descarga por arco, moinho de bolas, redução carbotermal, crescimento hidrotermal entre outras [CHEN, 2002; GAN, 2005]. A seguir são detalhados os métodos de síntese mais utilizados para produção de BNNT.

3.3.1 Deposição química de vapor (CVD)

O processo de obtenção de nanotubos por deposição química por vapor (*Chemical Vapor Deposition*) de maneira geral ocorre pelo aquecimento do material catalizador até uma determinada temperatura, que pode variar entre 300-1200 °C. A introdução de uma corrente de gás contendo os reagentes apropriados ocorre em temperatura específica. Os nanotubos crescem em uma superfície catalítica heterogênea, normalmente composta por um metal de transição ou por uma liga de metais de transição. A utilização de catalisadores permite o controle do diâmetro do nanotubo, do ângulo de helicidade, da taxa de crescimento e da temperatura. Além do processo envolvendo altas temperaturas, o método CVD pode ser realizado utilizando-se um plasma.

Cinco anos após os primeiros relatos da síntese de BNNT, tornou-se possível sintetizar BNNT através do método CVD [LOURIE, 2000]. A síntese inicial utilizou Ni₂B como catalisador e B₃N₃H₆ (borazin) *in situ* como precursor. A reação foi realizada a 1000-1100 °C por 30 min. Outros resultados semelhantes foram obtidos através de sínteses utilizando B₂O₃ como um dos reagentes [ZHI, 2005]; neste caso, o rendimento da síntese atingiu centenas de miligramas em um único ensaio experimental.

Catalisadores em pó para a produção de nanotubos por CVD são geralmente constituídos por um ou mais metais de transição que darão origem às partículas catalisadoras. Quando submetido às temperaturas e atmosferas redutoras do processo de síntese, os óxidos de metais

de transição são reduzidos para o estado metálico, dando origem às partículas catalisadoras que auxiliarão no processo de produção dos nanotubos [LIMA, 2007].

Caso a mistura entre os óxidos do metal catalisador e do suporte não seja homogênea, pode haver formação de pontos com concentrações elevadas do metal de transição, ocasionando também a formação de partículas metálicas com diâmetro acima do ideal para a produção de nanotubos. Estas partículas maiores levarão ao crescimento de nanotubos espessos, nanofibras e partículas encapsuladas do metal [DRESSELHAUS, 2000].

Existem algumas variações no método, adaptadas ao tipo de síntese proposta. Neste trabalho os reagentes e catalisadores são colocados sobre um substrato no início do processo, à temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura ocorre o aumento da pressão de vapor do sistema e consequentemente a volatilização dos reagentes. A partir daí ocorre a deposição de fase vapor para a formação das nanoestruturas. A Figura 11 mostra um desenho esquemático do processo CVD realizado de acordo com o sistema montado no CDTN.

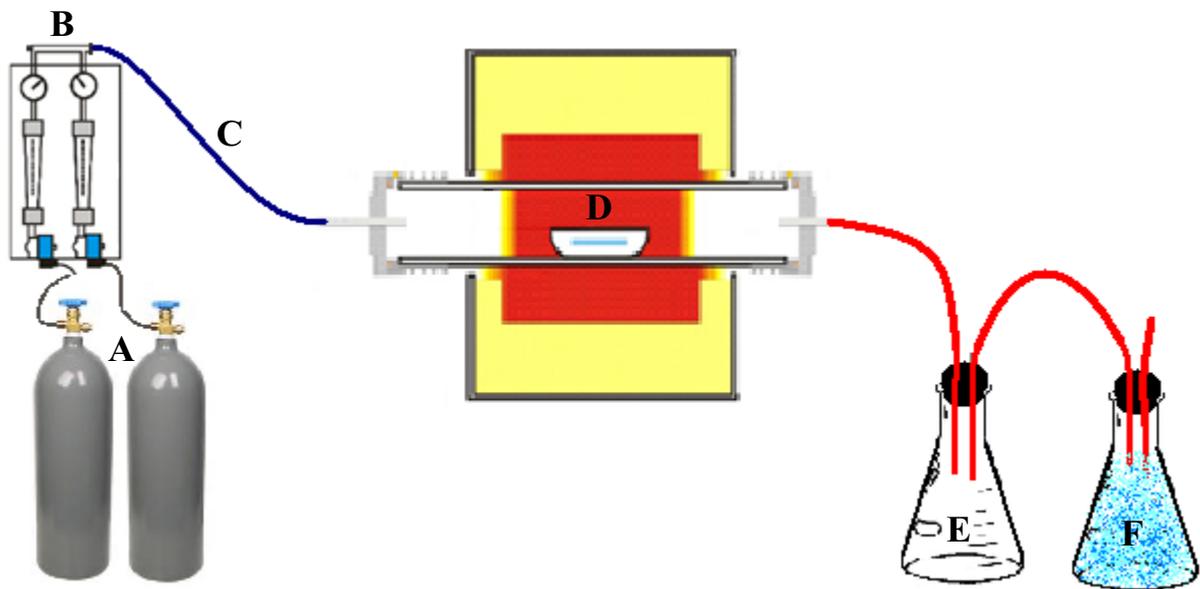


Figura 11 – Representação esquemática do sistema montado no CDTN para síntese CVD. (A) cilindros de gás; (B) válvulas controladoras de fluxo; (C) tubo que conduz o fluxo de gás para dentro do forno tubular; (D) barquinho contendo o material de partida colocado no centro do tubo; (E) erlenmeyer vazio que recebe o fluxo de gás vindo do forno; (F) erlenmeyer com água que funciona como um trape que condensa parte dos gases antes de mandá-los para o sistema de exaustão.

3.3.2 Descarga por arco

A descarga por arco elétrico é gerada entre dois eletrodos montados axialmente e separados por certa distância, sendo mantido por uma fonte de potência pré-estabelecida. Um fluxo contínuo de gás é fornecido e obrigado a passar por um estreito canal cilíndrico (vórtice) onde se encontra o arco estabilizado, saindo do canal sob a forma de um fluxo de plasma. O gás junto à parede refrigerada possui alta resistividade, o que obriga o arco a se confinar no eixo do canal, aumentando a condutividade elétrica e, conseqüentemente, a temperatura do plasma nesta região

Seguindo previsões teóricas iniciais [BLASÉ, 1994], os cientistas começaram a sintetizar BNNT e nanoestruturas experimentalmente. Em 1995, Chopra e colaboradores relataram a produção de BNNTs de paredes múltiplas a partir da técnica de descarga por arco. A síntese envolvia um eletrodo de tungstênio cheio de pó de h-BN (anodo) e um eletrodo de cobre (catodo). Estes tubos contêm sempre uma partícula de metal em suas pontas e exibem uma separação intercalar de aproximadamente 3,3 Å, que é consistente com a distância interplanar do h-BN. Posteriormente, um grupo liderado pelo francês Loiseau relatou a produção da BNNT por eletrodos de arco em uma atmosfera inerte [LOISEAU, 1996]. Esta técnica levou à formação de BNNTs com parede única e com duas paredes. Em 2000, foi relatada a produção de maior quantidade de BNNT de parede dupla [CUMINGS, 2000] usando eletrodos de boro contendo 1% de Níquel e Cobalto em uma atmosfera de N₂.

Os nanotubos crescidos por descarga de arco são geralmente muito alinhados, o que é indicativo de alta cristalinidade. Esses nanotubos geralmente se apresentam fortemente aderidos por forças de *Van der Waals* e formam *bundles* (feixes) bem rígidos. A Figura 12 apresenta uma representação esquemática do processo geral de síntese por descarga de arco e ablação por laser.

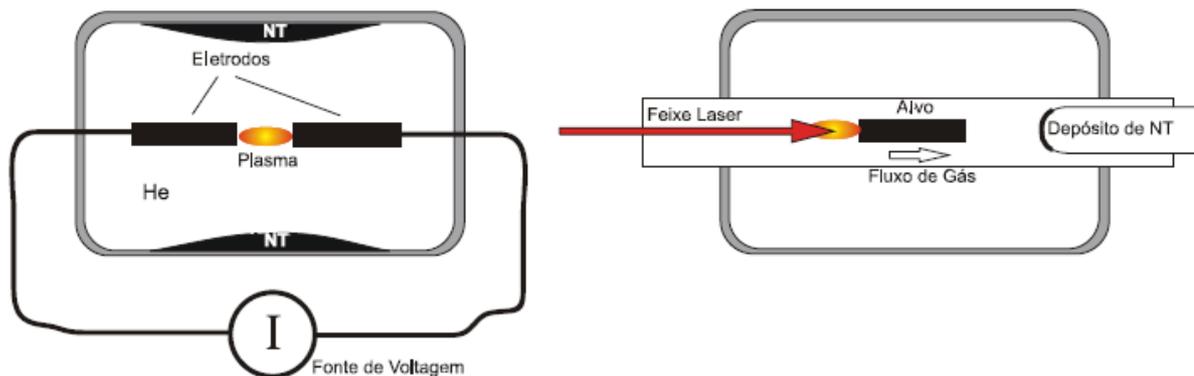


Figura 12 – Representação esquemática da síntese por descarga por arco (esquerda) e por ablação a laser (direita). Adaptado de LIMA, 2007.

3.3.3 Ablação por laser

Nesta técnica, um único cristal de c-BN é aquecido por laser durante 1 min., em uma célula de diamante, sob atmosfera de N_2 e sob pressões de 5–15 GPa. Uma desvantagem desta técnica é que o rendimento não é alto, e a amostra contém uma quantidade considerável de material não tubular.

Com o passar do tempo novos avanços na técnica de laser foram relatados. Em 1998, através da ablação por laser de BN em pó, misturado com níquel nanoparticulado e pó de cobalto em uma atmosfera inerte e temperatura de 1200 °C, foi relatado a produção de BNNTs de paredes simples, duplas, e triplas [YU, 1998]. Posteriormente, a ablação por laser contínua empregando um catalisador de rotação livre com alvo BN e sob atmosfera de N_2 foi utilizada para gerar quantidades um pouco maiores de amostra, incluindo BNNTs de parede simples [LEE, 2001].

Inicialmente os métodos de descarga por arco e por ablação a laser eram os principais métodos para obtenção de nanotubos com pequena concentração de defeitos. Entretanto, esses métodos apresentam algumas desvantagens. Dentre elas podemos destacar as altas temperaturas (superiores a 3000 °C) necessárias para a evaporação do alvo, o que dificulta muito a aplicação dos sistemas para escala industrial. Outro problema é que a amostra apresenta impurezas como partículas metálicas e fases amorfas de BN, e os BNNTs formados

geralmente estão em uma forma altamente aglomerada, formando feixes muito coesos, o que dificulta a separação e obtenção de nanotubos na forma individual para posterior aplicação.

3.3.4 Moinho de bolas (*Ball Milling*)

Em 1999, foi relatada uma forma alternativa de produzir BNNTs envolvendo a moagem do boro elemental, em fluxo de gás de amônia (NH_3) seguido por tratamento térmico em fluxo de N_2 ou Ar [CHEN, 1999]. Este processo envolve a moagem dos reagentes por um longo período de tempo para produzir mudanças estruturais significativas no composto formado. Os autores supõem que os BNNTs são formados através de um processo de estado sólido, que envolve deposição de vapor. O ferro presente nas bolas de moagem parece atuar como catalisador. Os nanotubos formados apresentam uma morfologia de bambu (*bamboo-like*) e têm diâmetros variando de 11-280 nm.

Posteriormente, foi proposto que o processo termicamente ativado de autodifusão superficial do pó moído é o fator chave para o crescimento de BNNTs e outros nanomateriais [CHADDERTON, 2002]. Os mesmos autores propõem que uma partícula de Fe localizada na ponta do tubo de crescimento é a responsável pela nucleação do BN por um processo catalisador capilar. Isto resulta no crescimento epitaxial do tubo envolvendo planos preferenciais de Fe e BN (002). No entanto, a diferença entre os diâmetros das extremidades do nanotubo não pode ser explicada por este cenário de crescimento.

Os resultados apresentados revelam que o mecanismo de crescimento mais provável para a formação de BNNTs e de *bamboo-like* é o processo de crescimento por raiz, catalisado por nanopartículas de ferro. No entanto, mais estudos são necessários para melhorar o rendimento de BNNTs usando esta técnica.

3.4 Principais reagentes e produtos envolvidos na síntese

O estudo das propriedades físico-químicas dos reagentes e produtos envolvidos na síntese é de grande importância para aprimorar o entendimento das reações ocorridas e, consequentemente, melhorar o rendimento e a qualidade dos produtos desejados. Esta seção apresenta um breve resumo sobre as principais características dos compostos envolvidos

durante a síntese dos BNNTs.

3.4.1 Boro elementar e óxido de boro

O boro é um semimetal de número atômico 5 e massa atômica 11, semicondutor, trivalente que existe abundantemente no mineral bórax. É o único não-metal do grupo III da tabela periódica, e apresenta algumas similaridades com seus vizinhos carbono e silício. Possui dois alótropos: boro amorfo que é um pó marrom e boro metálico, cristalino, que é negro. É sólido à temperatura ambiente e possui ponto de fusão de 2.075 °C.

O boro tem, também, qualidades lubrificantes similares ao grafite e comporta-se como o carbono na capacidade de formar redes moleculares através de ligações covalentes estáveis. Em sua configuração eletrônica normal, apresenta orbitais *p* incompletos e vazios na camada de valência.

O boro é obtido a partir da redução do óxido de boro (B_2O_3), pois ele ocorre na natureza invariavelmente como um composto oxo e nunca é encontrado como elemento isolado ou mesmo diretamente ligado a qualquer outro elemento que não seja o oxigênio.

Os óxidos de boro são compostos extremamente complexos, e entre eles dois se destacam neste trabalho: o B_2O e o B_2O_3 . O monóxido de boro (B_2O) é importante por ser um produto intermediário na reação de formação do trióxido de boro (B_2O_3), entretanto esse composto é bastante instável e pouco se sabe sobre ele. O trióxido de boro (B_2O_3) é o principal óxido de boro, é obtido através da fusão do ácido bórico. Apresenta-se como um sólido cristalino incolor que funde a 475 °C. As primeiras sínteses de h-BN foram feitas utilizando B_2O_3 e amônia como reagentes porque o ponto de fusão do B_2O_3 é mais baixo que o do boro elementar [HOLLEMAN, 2001], o que facilita a formação do produto.

3.4.2 Nitrato de amônio

O nitrato de amônio é um sal inorgânico representado pela fórmula estrutural NH_4NO_3 ou ainda pela forma geométrica ilustrada na Figura 13. É um sólido cristalino branco em condições normais de temperatura e pressão.

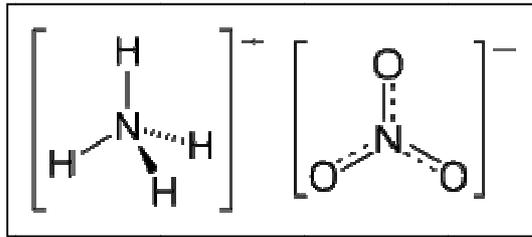


Figura 13 – Representação estrutural do nitrato de amônio.

O nitrato de amônio se funde a 170 °C de forma reversível, e sua decomposição ocorre exotermicamente em temperaturas acima de 200 °C. No entanto, a presença de impurezas (compostos orgânicos ou inorgânicos) pode reduzir a temperatura de decomposição. Uma vez que o nitrato de amônio começou a se decompor, a reação ocorre irreversivelmente, porque o calor de decomposição é elevado. Esse processo ocorre com grande expansão de volume, e neste caso, normalmente é impossível parar a reação.

3.4.3 Ferro elementar e óxidos de ferro

O ferro (Fe) é um elemento químico de número atômico 26 e de massa atômica 56. À temperatura ambiente encontra-se no estado sólido, apresenta-se como um metal maleável, tenaz, de coloração cinza prateado que possui propriedades magnéticas. Na natureza o Fe é encontrado sob a forma de minério de ferro, fazendo parte da composição de diversos minerais, entre eles muitos óxidos como: a wustita (FeO), a hematita (Fe₂O₃) e a magnetita (Fe₃O₄).

Para a obtenção de ferro no estado elementar os óxidos são reduzidos através de tratamento térmico. A hematita, que apresenta ponto de fusão de 1560 °C, normalmente é utilizada neste processo. Carbono amorfo (coque) é adicionado ao material para promover a redução da hematita, transformando o Fe³⁺ em Fe_(s). Inicialmente, o coque, em presença de excesso de O₂ fornecido pelo ar, reage produzindo CO₂. O dióxido de carbono produzido reage com o coque que é constantemente adicionado ao alto forno, produzindo CO. Este, por fim será o responsável por reagir com Fe₂O₃ produzindo Fe_(s) e CO₂. Após o tratamento térmico o material é imediatamente submetido a um processo de refinação para retirar as impurezas presentes.

A partir da análise do processo descrito acima pode se estabelecer uma analogia entre a redução da hematita pelo carbono e pelo boro através da formação dos óxidos CO₂ e B₂O₃, respectivamente.

As propriedades magnéticas do ferro e sua forma cristalina são dependentes do tratamento térmico e do seu percentual na amostra. Da temperatura ambiente até cerca de 770 °C o ferro puro (Fe⁰) é ferromagnético. Esta fase é conhecida como α-Fe e o seu sistema cristalino é uma estrutura cúbica de corpo centrado.

O α-Fe é estável até temperaturas próximas a 900 °C; entretanto, em temperaturas acima de 800 °C esta fase cristalina começa a ser lentamente convertida em β-Fe (788 - 910 °C) e posteriormente em γ-Fe (910 - 1400 °C) e δ-Fe (1400 - 1539 °C). Essas fases são paramagnéticas e por isso não têm tanta importância para este trabalho. Outro detalhe importante é que mesmo que o tratamento térmico seja realizado em temperaturas acima de 900 °C e haja a formação das fases β, γ ou δ, após o resfriamento da amostra o ferro voltará para a fase α que é estável a temperatura ambiente. Em condições de resfriamento muito rápido pode haver aprisionamento da fase β, e esta fase estará presente em temperatura ambiente.

Outro óxido de ferro importante é formado a partir de defeitos que geram um composto não-estequiométrico. Na wustita (FeO), o ferro pode estar presente em ambos os estados de oxidação, Fe²⁺ e Fe³⁺. A concentração de cada estado depende da temperatura e da pressão parcial de oxigênio no ambiente. A formação de íons Fe³⁺ perturba a eletroneutralidade da rede cristalina pela introdução de um excesso de carga positiva. Esse excesso é compensado pela formação de uma vacância de Fe²⁺ para cada dois íons Fe³⁺ que são formados, conforme ilustrado na Figura 14.

O cristal de wustita não é estequiométrico com a presença de vacâncias, pois existe um íon O²⁻ a mais que os íons ferro, no entanto a eletroneutralidade está preservada. A fórmula química da wustita pode ser escrita como Fe_{1-x}O, onde x indica a condição de não-estequiometria devido à deficiência de ferro [GREENWOOD & GIBB, 1971].

A wustita é tradicionalmente formada em ambientes altamente redutores a partir da hematita; ela é um composto intermediário na formação de ferro elementar (Fe⁰) [SCHENCK, RUDOLF & DINGMANN, 1927].



Figura 14 – Representação esquemática da formação da wustita.

3.5 Bioaplicações para o BN

O nitreto de boro apresenta características atraentes para uma grande variedade de aplicações técnicas, inclusive na área biomédica por causa de algumas propriedades que sugerem uma boa inércia biológica. A formulação nanoestruturada permite, por exemplo, a liberação de ativos cosméticos de forma direcionada. Sabe-se que a eficiência de penetração e contato dos agentes ativos com a pele está diretamente relacionada com o tamanho dessas partículas.

3.5.1 Cosméticos

O h-BN possui propriedades importantes para a aplicação cosmética. Seu uso está relacionado com a estrutura cristalina porque as suas moléculas se dispõem em camadas que deslizam umas sobre as outras, assim como a grafite conferindo lubricidade [ENGLER, 2007]. O h-BN promove melhora sensorial e sensação de maciez e sedosidade.

É um material muito estudado para formulações cosméticas devido ao poder de manipulação das características de superfície, morfologia e do tamanho de partículas. Os pós de h-BN são

usados comercialmente em batons, pós faciais compactos, cremes faciais e sombras [ENGLER, 2007].

A principal aplicação dos nanomateriais na área dos cosméticos é na formulação de protetores solares, nos quais o diâmetro das nanopartículas utilizadas é de aproximadamente 10 nm. Estima-se que no biênio 2003/2004, a produção global de nanomateriais voltados para protetores solares foi de aproximadamente 1000 toneladas, consistindo principalmente de nanopartículas de TiO_2 (14 nm) e ZnO (30-200 nm). Caso apresentem dimensões nanométricas poderão constituir uma emulsão transparente. Estes óxidos são usados principalmente por absorverem a radiação UV nociva à pele humana [AIKENS, 2006; NOHYNEK, 2007].

A exposição crônica à radiação infravermelha pode exercer um efeito biológico danoso à pele humana, assim como a exposição à radiação UV [SCHIEKE, 2003; SCHROEDER, 2007]. A propriedade do BN de absorção na faixa da radiação infravermelha faz com que ele seja um importante material, destacado como princípio ativo adjuvante na formulação de protetores solares. Esse material apresenta uma faixa de absorção frente à radiação infravermelha diferenciada e, portanto, complementar à apresentada pelo dióxido de titânio.

3.5.2 Liberação controlada de princípios ativos

Ao longo das últimas décadas, o campo de liberação controlada de drogas experimentou um acelerado desenvolvimento, com diversas organizações (como a CRS, *Controlled Release Society*) e jornais científicos (como o *Advanced Drug Release*) especificamente dedicados a este tema. Além disto, alguns textos cobrindo este tópico são encontrados na literatura [CHIEN, 1992; RANADE, 2003; ANSEL, 1999; SOUSA, 2006]. Várias técnicas vêm sendo desenvolvidas e aplicadas para promover uma liberação controlada de princípios ativos, com o objetivo de regular a sua velocidade de liberação, manter seu nível terapêutico constante por um maior período de tempo (processo conhecido como liberação de ordem zero), além de direcionar sua ação a um tecido específico.

O h-BN apresenta uma área superficial pequena em relação a outros materiais, entretanto esta propriedade somada com outras características únicas deste material favorece a sua utilização como matriz para liberação controlada de princípios ativos. O material apresenta mesoporos

com faixa de distribuição bem definida que favorece a incorporação homogênea de princípios ativos. Além disso, folhas de nitreto de boro são adequadas para o desenvolvimento de novos nanovetores para terapia celular e outras aplicações biomédicas e clínicas [CIOFANI, 2009].

3.5.3 Tratamento de hipertermia e utilização como nanovetor

Nanopartículas metálicas podem ser associadas como catalizadores na síntese do nitreto de boro. O material formado possui propriedades magnéticas que oferecem algumas possibilidades atraentes em biomedicina.

Alguns estudos vêm sendo desenvolvidos para o uso nanopartículas magnéticas como carregadores [ZHANG, 2006; SOUZA, 2010]. Outros estudos avaliaram a capacidade de produzir calor, para uso em hipertermia no tratamento de câncer, principalmente localizados em partes profundas do corpo [KAWASHITA, 2005]. A partir desse estudo foi constatado que o tamanho das partículas magnéticas é essencial nas suas propriedades de geração de calor.

Em 2006 Okawa e colaboradores estudaram nanopartículas de magnetitas com diferentes tamanhos, 7 nm, 18 nm, 40 nm e 80 nm, com o mesmo objetivo estudar a capacidade de geração de calor em função do tamanho das partículas. As nanopartículas de 18 nm induziram um máximo de calor, 43 °C (temperatura em que as células são mortas) por 8 minutos, obtendo um aumento de temperatura de aproximadamente 10 °C, enquanto que as demais partículas apresentaram um ΔT de 3 °C.

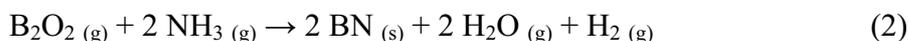
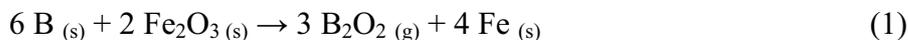
O h-BN contendo partículas magnéticas dispersas em sua estrutura em contato com determinadas células pode aumentar a indução magnética de permeação cutânea, e também a modulação da microcirculação local [PANKHURST, 2003]. Existe ainda a possibilidade de aplicação deste material para promover hipertermia e auxiliar no tratamento do câncer, e também para utilização como nanovetor de matriz magnética através da aplicação de um campo magnético externo.

4 METODOLOGIA

O estudo do processamento e caracterização de nanomateriais tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e tecnológica nos últimos anos, devido à possibilidade de melhora de uma série de propriedades que os materiais nanométricos podem ter em comparação aos materiais obtidos pelos métodos convencionais. Neste capítulo será descrita toda a metodologia empregada na síntese, purificação, caracterização e testes biológicos iniciais das nanoestruturas de BN.

4.1 Síntese

A síntese inicial do BN foi feita a partir de condições propostas na literatura, em que hematita e boro elementar são utilizados na proporção de 1:15, de acordo com as reações 1 e 2 [TANG, 2001]. Foram utilizados nesta síntese boro elementar e gás amônia como fontes de boro e nitrogênio, respectivamente, e a hematita foi utilizada como catalisador.



4.1.1 Primeiro tratamento térmico

O pó obtido da mistura entre hematita e boro foi tratado termicamente utilizando um cadinho de alumina em forma de barco. O material foi colocado na zona central de um forno tubular da marca LindBerg Blue (modelo SRT55433), e durante o processo foi usado gás nitrogênio para gerar uma atmosfera inerte. Foi feito um aquecimento com a taxa de 10 °C/min. até 1250 °C, e nessa temperatura foi introduzido o gás amônia (NH₃), que circulou por uma hora. Após esse período o gás nitrogênio foi introduzido novamente até o resfriamento completo da amostra.

Após o tratamento térmico percebeu-se a presença de uma fase escura em quase toda a amostra. Esta fase indicou que a reação estava acontecendo de forma incompleta, pois o

h-BN possui coloração esbranquiçada. Como não foi obtido o resultado esperado, a amostra obtida através desta síntese foi avaliada apenas visualmente.

Com o objetivo de melhorar o rendimento da reação foram feitos alguns testes variando a quantidade e o tipo de reagente. O ácido bórico foi testado como fonte de boro, e o hidróxido de amônio, a azida de sódio e o nitrato de amônio foram testados como fontes de nitrogênio. A Tabela II apresenta alguns detalhes das diferentes condições de síntese que foram testadas. Os pós foram pesados separadamente e em seguida foram misturados e pulverizados em graal de porcelana.

Tabela II – Variações na quantidade e no tipo de reagente.

Síntese	Reagente 1		Reagente 2		Catalisador	
	Descrição	Quantidade	Descrição	Quantidade	Descrição	Quantidade
I	B _(S)	2,0 g	-	-	Fe ₂ O _{3(S)}	0,133 g
II	B _(S)	2,0 g	NH ₃ OH _(Aq)	10 ml	Fe ₂ O _{3(S)}	0,133 g
III	B _(S)	2,0 g	NaN _{3(S)}	2,0 g	Fe ₂ O _{3(S)}	0,133 g
IV	B _(S)	2,0 g	NH ₄ NO _{3(S)}	2,0 g	Fe ₂ O _{3(S)}	0,133 g
V	H ₃ BO _{3(S)}	2,0 g	NH ₄ NO _{3(S)}	2,0 g	Fe ₂ O _{3(S)}	0,133 g

O melhor resultado foi obtido através da síntese IV, que apresentou uma maior formação da fase clara. As amostras obtidas a partir das outras sínteses não apresentaram resultados satisfatórios com relação à formação do h-BN quando avaliados visualmente. Neste sentido, essas condições não foram mais utilizadas no sentido de dar continuidade à síntese bem como às caracterizações físico-químicas.

Apesar da melhora significativa obtida a partir da síntese IV, a reação ainda estava ocorrendo de forma incompleta. Por isso, na tentativa de aperfeiçoar as condições de síntese e favorecer a formação de BN na fase hexagonal foi feita uma análise termodinâmica do processo, baseada em estudos prévios que envolvem diagrama de fase e variação de entalpia do sistema [SOLOZHENKO, 1999].

A Figura 15 mostra a capacidade calorífica do BN em função da temperatura, em que a curva 1 representa os dados do h-BN e a curva 2 do c-BN. Através da relação entre capacidade calorífica e temperatura pode-se obter a variação de entalpia do processo, que é a área sobre a curva. A variação de entalpia neste caso nos fornece uma

informação importante para a obtenção da fase desejada. A partir da temperatura em torno de 550 °C (aproximadamente 823 K) a formação da fase hexagonal é favorecida.

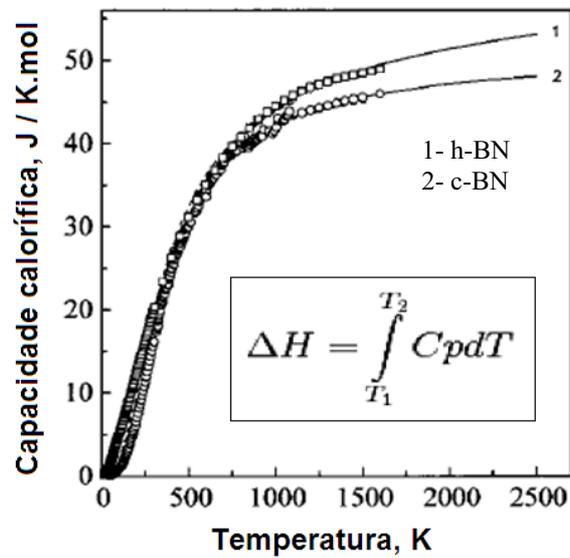


Figura 15 – A capacidade calorífica de BN versus temperatura. Adaptado de Solozhenko, 1999.

A partir da análise do diagrama de fases de BN (Figura 16) é possível observar que acima de 1327 °C (1600 K) a formação de fase hexagonal é favorecida. Alguns testes experimentais mostraram que essa reação atinge o equilíbrio após duas horas nessa temperatura.

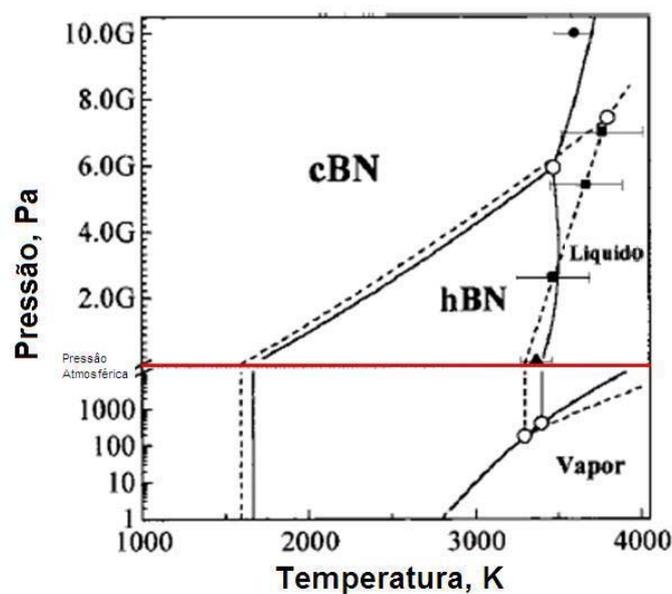


Figura 16 - Diagrama de fase do BN. Adaptado de Solozhenko, 1999.

A partir da reação entre boro em pó, nitrato de amônio e hematita na proporção de 15:15:1 foram realizadas variações no tratamento térmico de acordo com a análise termodinâmica. Foram testados 800 °C como temperatura intermediária, e 1300 °C como temperatura final; outro parâmetro avaliado foi o tempo de cada tratamento térmico. Em seguida foi estabelecido um platô de 1 hora a 550 °C mantendo os parâmetros anteriores em que se obteve melhor resultado, ou seja, 1300 °C como temperatura final por 2 horas. As variações no tratamento térmico são mostradas na Tabela III, e a síntese é representada pelas reações 3 e 4.

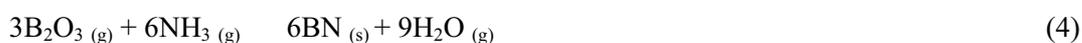
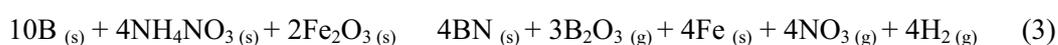


Tabela III – Variações nas condições de síntese.

Síntese	Primeira etapa			Segunda etapa		
	Fluxo de gás	ΔT	Taxa	Fluxo de gás	Temperatura	Tempo
I	Nitrogênio	25° - 1300 °C	10 °C/min	N ₂ / NH ₃ ¹	1300 °C	2 h
II	Nitrogênio	25° - 800 °C	10 °C/min	N ₂ / NH ₃ ¹	800 °C	2 h
III	Nitrogênio	25° - 1300 °C	10 °C/min	N ₂ / NH ₃ ¹	1300 °C	3 h
IV	Sem fluxo	25° - 1300 °C ²	10 °C/min	N ₂ / NH ₃ ¹	1300 °C	2 h

¹ Fluxo de gás nitrogênio por uma hora e depois fluxo de gás amônia

² Intervalo de uma hora com a temperatura do forno em 550° C

A amostra obtida através da condição de síntese IV apresentou o melhor resultado em relação às outras, por isso foi escolhida como condição padrão para a primeira etapa do tratamento térmico.

Paralelamente à síntese, com o objetivo de elucidar a reação de formação de h-BN a partir dos reagentes utilizados, foram preparadas outras amostras sem fluxo de gás e utilizando 300 °C e 550 °C como temperatura final.

A Figura 17 mostra um fluxograma que representa esquematicamente as condições do primeiro tratamento térmico antes do resfriamento da amostra sob fluxo de nitrogênio.

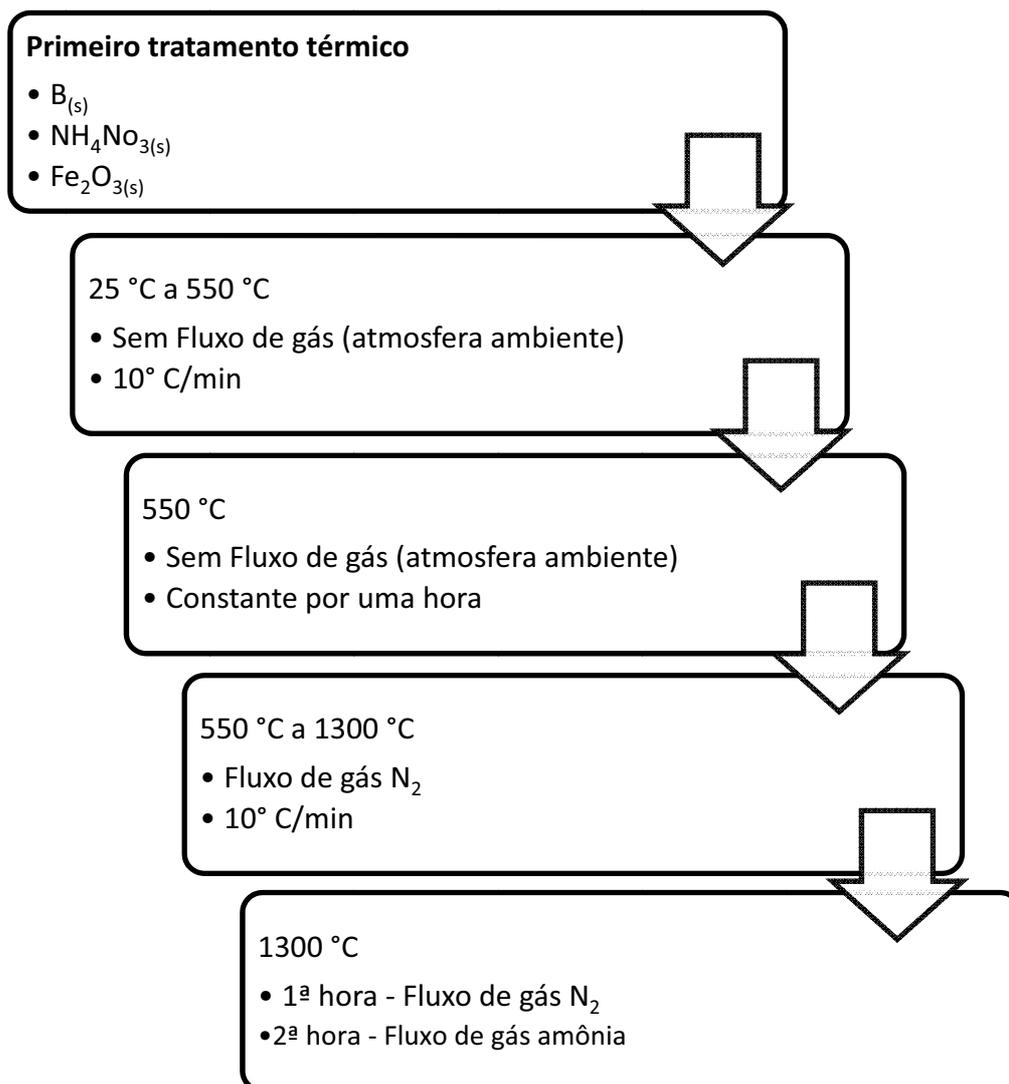


Figura 17 – Fluxograma representando esquematicamente as condições do primeiro tratamento térmico antes do resfriamento da amostra sob fluxo de nitrogênio.

4.1.2 Segundo tratamento térmico

Com o objetivo de favorecer a formação de nanoestruturas de BN foi proposto um segundo tratamento térmico partindo da amostra obtida pela condição de síntese IV. Ao material obtido foi acrescentado nitrato de amônio na proporção de 3:2. Sob atmosfera inerte de nitrogênio a mistura foi aquecida com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1300 °C; e esta temperatura foi mantida por uma hora e depois foi feito o resfriamento da amostra sob fluxo de nitrogênio.

Mantendo a quantidade dos reagentes e o fluxo de gás, foram feitos novos tratamentos térmicos variando a temperatura final e a taxa de aquecimento; estas condições estão descritas no fluxograma mostrado na Figura 18. As temperaturas testadas foram 900 °C e 950 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/ min. Devido ao fato da temperatura de 950 °C ter apresentado melhores resultados, foi realizado também um tratamento térmico alterando a taxa de aquecimento para 3 °C/min apenas para essa temperatura final.

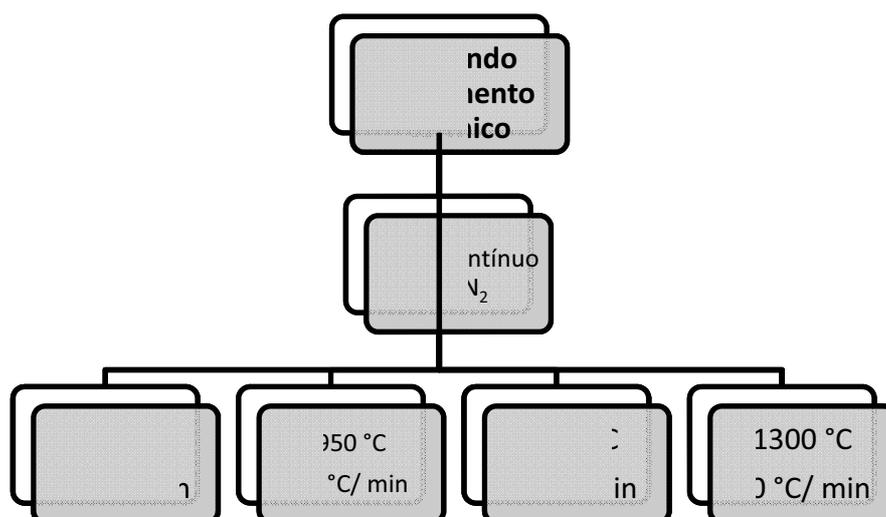


Figura 18 – Fluxograma representando esquematicamente as condições avaliadas no segundo tratamento térmico.

4.1.3 Purificação

A presença de impurezas metálicas provenientes dos catalisadores e de outras fases de boro (óxidas) pode mascarar ou até mesmo impedir o conhecimento e exploração das propriedades deste material. As partículas metálicas podem ser encontradas dispersas ou na forma de pequenos *clusters*. Neste trabalho, para purificar nanotubos de BN optou-se por processos químicos modificados a partir de técnicas descritas na literatura [CHEN, 2006].

O material obtido após o segundo tratamento térmico foi submetido a dois processos diferentes para retirada das impurezas. O primeiro tipo de purificação foi baseado na lavagem da amostra com solução de HCl (3 M) a 90 °C por 10 minutos, em seguida a amostra foi coletada por filtração e seca a 40 °C. O segundo tipo de purificação se baseou na dissolução da amostra em etanol por tratamento de ultrassom por 5 minutos e depois mais 5 minutos de repouso. Em seguida a parte da amostra que continuou dissolvida foi coletada e seca; o precipitado contendo as impurezas foi descartado.

4.2 Caracterização

Após a síntese, os materiais obtidos foram submetidos a diferentes métodos de caracterização com o objetivo de confirmar os compostos químicos presentes no material pré-síntese, determinar os compostos formados após o primeiro e o segundo tratamento térmico, e ainda confirmar a formação de nanoestruturas nas amostras. Na tentativa de elucidar a reação de formação de h-BN a partir dos reagentes utilizados foram realizadas caracterizações em amostras preparadas em temperaturas específicas: 300, 550, 800 e 1300 °C sem passagem de fluxo de amônia.

4.2.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Foram feitas análises pela técnica de Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier para caracterizar os grupos funcionais típicos do nitreto de boro, bem como possíveis impurezas presentes. Os espectros de infravermelho abrangendo a região de 4000-400 cm^{-1} foram obtidos em espectrofotômetro FTIR Galaxy-Matson modelo 3020. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, em pastilhas formadas da mistura do pó de BN com KBR.

4.2.2 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada neste trabalho para identificar e determinar o percentual de cada fase de ferro presente nas amostras. Os espectros foram obtidos através de um espectrômetro Mössbauer convencional operando em modo de aceleração constante, em geometria de transmissão, usando fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, e ^{-}Fe

foi utilizado como padrão de calibração. As medidas foram feitas sem aplicação de campo magnético externo, à temperatura ambiente. Os espectros foram ajustados usando um programa numérico desenvolvido pelo R. A. Brand, conhecido como "NORMOS".

4.2.3 Difração de raios X (XRD)

As amostras foram analisadas por difração de raios X para identificação e avaliação semiquantitativa de fases cristalinas presentes em temperaturas diferentes no primeiro e no segundo tratamento térmico. Utilizou-se um difratômetro de raios X, de fabricação Rigaku, modelo Geigerflex. A identificação de fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma de raios X das amostras com o banco de dados da ICDD – *International Center for Diffraction Data/Joint Committee on Powder Diffraction Standards* – JCPDS.

4.2.4 Análise térmica

Análise térmica foi utilizada para elucidar as reações e avaliar a estabilidade térmica dos materiais estudados. Aproximadamente 3,0 mg de cada amostra foram analisados utilizando-se razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, atmosfera de nitrogênio (N₂) com fluxo de 20mL.min⁻¹ e célula de platina aberta. As medidas de termogravimetria (TGA) foram realizadas no equipamento TGA 50WS da Shimadzu com a temperatura variando de 25 a 900 °C. As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no equipamento DSC 50WS da Shimadzu com a temperatura variando de 25 a 600 °C. As demais condições de análise foram iguais às de TGA. Para efeito de comparação foram feitas medidas de TGA com fluxo de ar sintético, com as demais condições mantidas constantes.

4.2.5 Adsorção de N₂

As características dos poros das amostras foram determinadas por Adsorção de N₂, em um equipamento Autosorb-Quantachrome NOVA 1200, que fornece dados sobre o equilíbrio entre a adsorção e dessorção. Medidas da área superficial específica foram obtidas pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) [BRUNAUER, 1938], e o tamanho

de poros e volumes totais de poros foram obtidos pelo método de BJH (Barrett, Joyner e Halenda) [BARRETT, 1951].

4.2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para confirmação preliminar da presença de nanotubos na amostra. As análises de espalhamento Raman foram realizadas em um equipamento da marca Dilor XY, do Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG. Este equipamento é equipado com um triplo monocromador, microscópio confocal (Olympus BH-2) e detector CCD. O espalhamento foi excitado usando laser de 2,41 eV ($\lambda=514,5$ nm). A lente objetiva empregada foi de 80x. O tempo de acumulação foi de 5 x 1 minuto. Coletou-se o espectro com comprimento de onda de 1100 a 1900 cm^{-1} .

4.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para identificar os tipos de nanoestruturas formadas e avaliar a evolução morfológica das amostras obtidas por diferentes tratamentos térmicos. As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG através do equipamento Quanta 200-FEG-FEI. As amostras foram dispersas em etanol e colocadas em fita de carbono, com magnetização de 2 nm de ouro.

4.2.8 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para identificar os tipos de nanoestruturas formadas; determinar o comprimento, diâmetro e número de camadas dos nanotubos formados; e ainda, para visualização dos planos cristalinos do h-BN. As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG através do equipamento Tecnai-G2-20-FEI. As amostras foram dispersas em etanol e colocadas no suporte de cobre/carbono. Na realização desta técnica só puderam ser utilizadas amostras purificadas.

4.2.9 Análise química elementar – CHN

A análise elementar por CHN foi realizada para determinar o percentual de nitrogênio presente na amostra, e a partir daí analisar o rendimento da reação e a eficiência dos processos de purificação utilizados. Na realização das medidas foi utilizado o equipamento 2400 Series II CHNS/O da PerkinElmer.

4.3 Teste de citotoxicidade

Foi realizado um testes preliminar de hemólise (morte celular de hemácias) na amostra para verificar a biocompatibilidade do material obtido após o segundo tratamento térmico. O material obtido após a purificação com ácido clorídrico também foi avaliado. Foram feitas suspensões em triplicata das amostras em tampão PBS nas concentrações de 15; 31,25; 45; 62,5; 90 e 125µg/mL. As amostras foram incubadas junto à 300µL de sangue para um volume final de 1,5mL por uma hora. Depois de centrifugada a solução por 10min a 1000rpm, o sobrenadante foi lido em 540nm em espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu. Como controle negativo utilizou-se PBS, como controle positivo, utilizou-se Triton 5%. A porcentagem de hemólise foi calculada a partir da fórmula que se segue:

$$\% \text{ hemólise} = \frac{\text{ABS (amostra)} - \text{ABS (controle NEG)} \times 100}{\text{ABS (controle POS)} - \text{ABS (controle NEG)}}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A condição inicial de síntese não levou a um resultado satisfatório devido ao baixo rendimento da reação. Uma análise preliminar indicou que se tratava de uma reação de superfície e que o baixo rendimento era normal.

Após um estudo mais detalhado percebeu-se que a proporção entre os reagentes não era adequada aos objetivos propostos e que o fluxo de gás amônia não era suficiente como fonte de nitrogênio. A partir daí foram testados alguns reagentes nitrogenados que possibilitariam a melhora no processo. O nitrato de amônio foi o reagente com o qual se obteve melhores resultados; contudo, de acordo com dados da literatura, a partir de 210 °C ele se decompõe em nitrato e gás amônia. Com o objetivo de minimizar a perda do gás optou-se por um aquecimento inicial até 550 °C sem fluxo de gás.

5.1 Primeiro tratamento térmico

Com a utilização do nitrato de amônio como fonte de nitrogênio de acordo com a síntese IV apresentada na Tabela II, e o ajuste correto em relação à proporção dos reagentes, foi observada uma melhora acentuada no aspecto da amostra obtida. A análise termodinâmica do processo possibilitou a otimização das condições de síntese. A Figura 19 mostra a representação esquemática das condições de síntese que possibilitaram um melhor rendimento da reação.

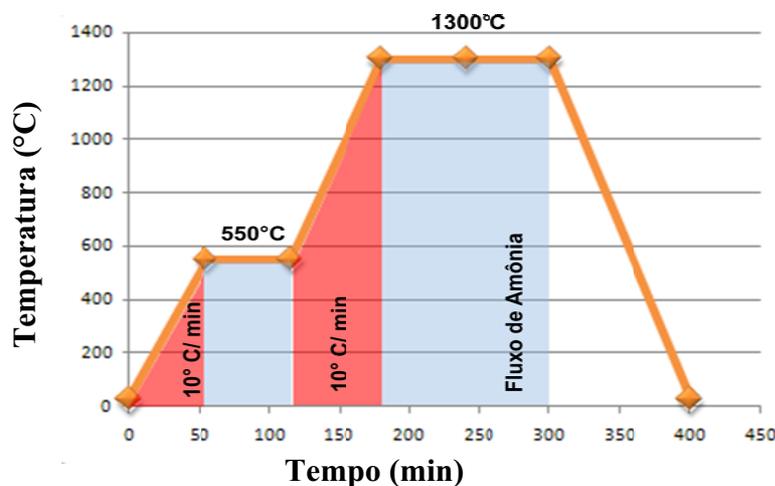


Figura 19 – Representação esquemática das condições de síntese.

5.1.1 Análise macroscópica

A melhora relativa da reação em termos de conversão pode ser acompanhada macroscopicamente pelo aumento da fase clara que caracteriza a formação do nitreto de boro hexagonal. Essa melhora é apresentada na Figura 20, na qual é possível observar a evolução gradual do processo.

Na imagem 20(A) a coloração marrom é relativa ao boro elementar que não reagiu, e as partes claras indicam a formação de h-BN. As imagens 20(B) e 20(C) apresentam as amostras obtidas com adição de hidróxido de amônio e nitrato de amônio, respectivamente. É possível observar uma considerável melhora no processo em termos de quantidade de produto formado.

A imagem 20(D) apresenta a amostra obtida através da condição de síntese IV apresentada na Tabela III. É possível perceber a ausência da fase escura, indicando que grande parte do boro elementar foi convertida em h-BN, confirmando assim que a síntese IV apresentou-se como a mais efetiva em termos quantitativos dentre as sínteses testadas.

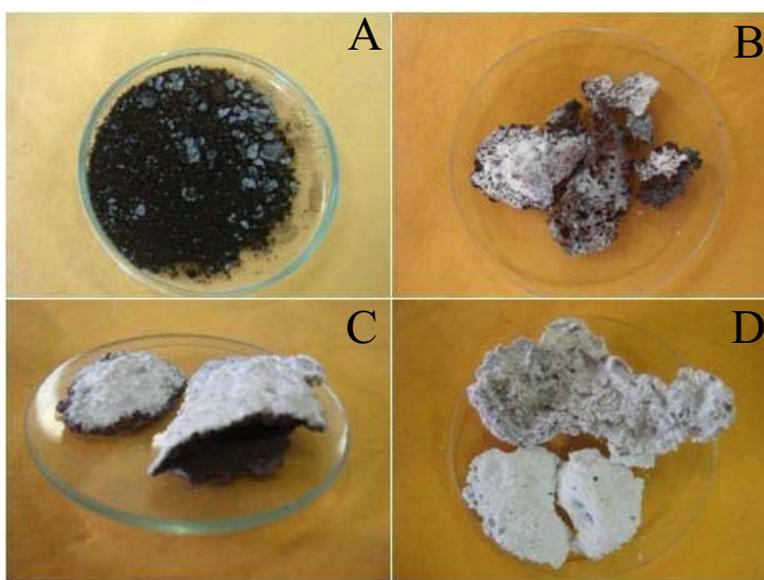


Figura 20 – Imagens das amostras de BN: A) Síntese inicial; B) síntese após adição de hidróxido de amônia; C) síntese após adição de nitrato de amônio; D) após análise termodinâmica.

5.1.2 FTIR

Inicialmente com o objetivo de elucidar a reação de formação de h-BN a partir dos reagentes utilizados foram realizadas caracterizações em amostras preparadas em temperaturas específicas: 300 e 550 °C sem fluxo de gás, 800 e 1300 °C com fluxo de gás nitrogênio. A Figura 21 apresenta os espectros de FTIR das amostras tratadas nestas temperaturas.

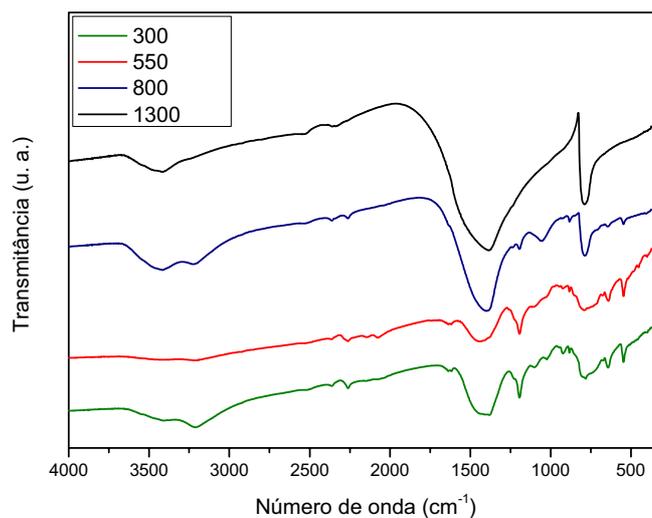


Figura 21 – Espectro de FTIR das amostras tratadas a 300, 550, 800 e 1300 °C.

A partir do espectro expandido da Figura 21 mostrado na Figura 22 é possível observar as bandas características com maior detalhe.

A curva verde e a vermelha apresentam aspecto semelhante. Nessas curvas observa-se a banda centrada em 540 cm^{-1} referente à deformação O-B-O, e as bandas centradas em 760 e 1190 cm^{-1} referentes à deformação B-O [BUENO, 1990]; indicando a presença de óxidos de boro (B_2O_3 e B_2O) nessas amostras. Observa-se ainda a presença de uma pequena banda centrada em 640 cm^{-1} que pode ser atribuída à vibração da ligação Fe-O [BUENO, 1990]; que é característica da fase hematita (Fe_2O_3). A curva azul (amostra tratada a 800 °C) também apresenta as bandas características de B_2O_3 , B_2O e Fe_2O_3 , entretanto com menor intensidade. Este resultado sugere que estes compostos estão presentes em menor proporção nesta amostra.

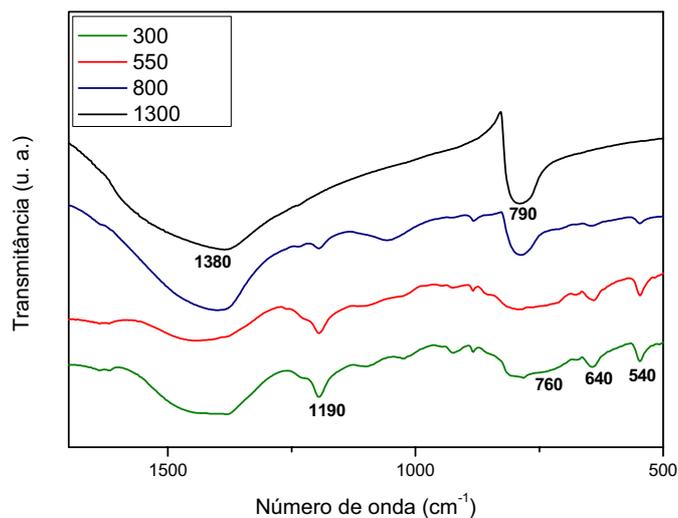


Figura 22 – Espectro expandido de FTIR das amostras tratadas a 300, 550, 800 e 1300 °C.

A característica mais importante apresentada nos espectros é a forte banda assimétrica centrada em 1380 cm^{-1} , o qual corresponde ao estiramento da ligação B-N, juntamente com outra banda menos intensa em 790 cm^{-1} , atribuída a ligações B-N-B. Estas bandas típicas da formação do h-BN podem ser observadas em todas as amostras, entretanto estão presentes de forma mais clara nas amostras tratadas a 800 e 1300 °C (curva azul e preta, respectivamente). Nas amostras tratadas a 300 e 550 °C (curva verde e vermelha, respectivamente), a banda larga entre 1300 e 1500 cm^{-1} pode ser associada ao estiramento B-O.

Portanto foi verificada a presença de vibrações características para o nitreto de boro hexagonal [CHEN, 2005] a partir de 800 °C. As absorções em torno de 3430 cm^{-1} podem ser atribuídas às moléculas de água adsorvidas na superfície da amostra.

É importante destacar que esta técnica é muito relevante para caracterizar a fase h-BN, uma vez que é possível distinguir as ligações sp^2 da fase hexagonal e sp^3 da fase cúbica. De acordo com estudos apresentados por Hao e colaboradores [HAO, 2002] as ligações do tipo sp^2 do h-BN são termodinamicamente estáveis sob as condições de síntese deste trabalho, enquanto que para a formação de ligações sp^3 típicas do c-BN, existe uma barreira cinética de formação. Outros autores apresentaram resultados semelhantes aos

obtidos aqui, em que a formação do h-BN está compreendida em 1380 e 800 cm^{-1} [VILCARROMERO, 2000; SU-YUAN, 2005]. Picos em 1096 e 1166 cm^{-1} que são atribuídos à formação da fase c-BN não foram encontrados na amostra tratada a 1300 °C. Esse resultado é muito importante para o objetivo proposto, uma vez que somente o h-BN possui as características necessárias para a formação das nanoestruturas esperadas.

5.1.3 XRD

A cristalinidade de um material está relacionada à maior intensidade e menor largura dos picos de difração de raios X; assim, materiais contendo picos intensos e agudos tem maior cristalinidade do que amostras que apresentem picos largos e de baixa intensidade.

A Figura 23 mostra os difratogramas de raios X das amostras tratadas a 300 e 550 °C, a Figura 24 apresenta os difratogramas expandidos dessas amostras, nos quais é possível observar com maior clareza os picos referentes ao boro elementar, à hematita e aos óxidos de boro (B_2O e B_2O_3) que estão discriminados na legenda.

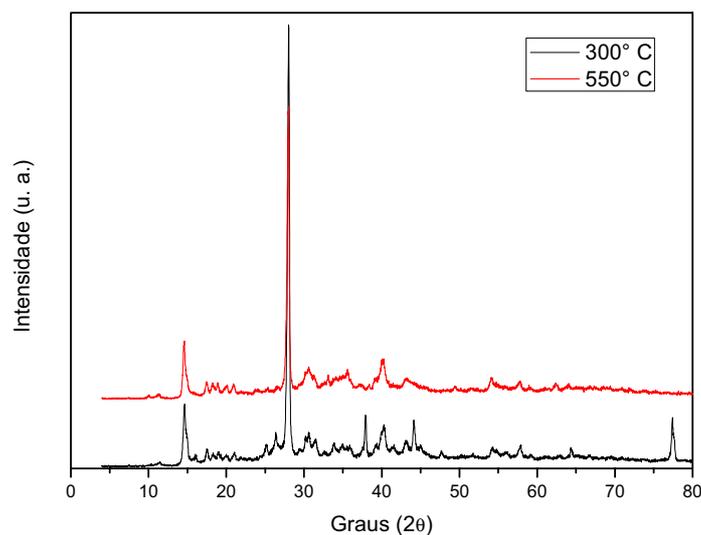


Figura 23 – Difratogramas de raios X das amostras tratadas a 300 e 550 °C.

A Figura 25 mostra os difratogramas de raios X das amostras em todas as temperaturas analisadas no primeiro tratamento térmico: 300, 550, 800 e 1300 °C. As amostras tratadas a 300 e 550 °C já foram mostradas na figura anterior e estão representadas apenas para comparação com as demais. A Tabela IV apresenta um resumo com todas as atribuições relativas aos picos típicos, visando facilitar a compreensão das fases cristalinas formadas.

A amostra tratada a 800 °C (curva azul) não apresenta os picos relativos à hematita, entretanto os picos relativos ao B₂O e ao B₂O₃ ainda estão presentes, mas com menor intensidade. Nesta temperatura aparecem os picos relativos ao ferro metálico em $2\theta = 44,67^\circ$ e $2\theta = 65,02^\circ$ (JCPDS, N^o. 12-62) e ao óxido de ferro wustita (Fe_{0,98}O) em $2\theta = 37,83^\circ$, $2\theta = 43,51^\circ$ e $2\theta = 64,22^\circ$ (JCPDS, N^o. 10-88). Este óxido de ferro corresponde a uma fase intermediária no processo da redução da hematita ao ferro- α , e já foi descrito com mais detalhes anteriormente no item 3.4.3.

Na amostra tratada a 1300 °C (curva verde) é possível identificar claramente a presença de picos típicos da fase hexagonal do nitreto de boro em $2\theta = 26,75^\circ$, $2\theta = 41,58^\circ$, $2\theta = 50,16^\circ$ e $2\theta = 75,86^\circ$, que estão perfeitamente alinhados com o padrão do h-BN do banco de dados JCPDS, ficha N^o. 9-12. É possível identificar também picos relativos ao ferro metálico e ao óxido de ferro wustita. A curva apresenta também alguns picos de menor intensidade relativos ao óxido de boro B₂O₃ remanescente no produto final.

Em nenhuma das amostras foram observados picos característicos de outras fases do BN. De acordo com o banco de dados JCPDS os picos relativos ao c-BN são: $2\theta = 43,25^\circ$, $2\theta = 50,37^\circ$ e $2\theta = 74,00^\circ$ (JCPDS N^o. 15-500); os picos relativos ao r-BN são: $2\theta = 26,77^\circ$, $2\theta = 42,61^\circ$ e $2\theta = 45,60^\circ$ (JCPDS N^o. 45-1171). Os picos em $2\theta = 26,77^\circ$ do r-BN e $2\theta = 50,37^\circ$ do c-BN coincidem com os apresentados pela fase hexagonal. Entretanto, devido à ausência total de outros picos pode-se concluir que estas fases não estão presentes em nenhuma das amostras, indicando que as condições de síntese empregadas neste trabalho favorecem a formação da fase de interesse, que é a fase hexagonal do BN. Estes resultados estão de acordo com os apresentados pela técnica FTIR, pois não há indicação de picos e bandas características do c-BN nos espectros de infravermelho das amostras estudadas.

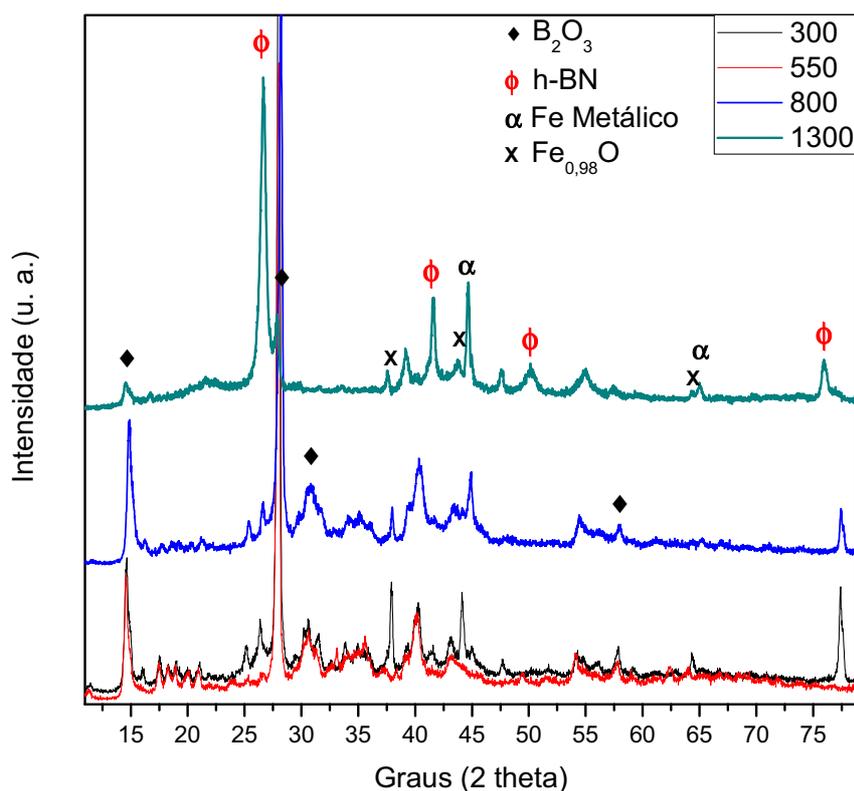


Figura 25 – Difratogramas de raios X das amostras tratadas a 300 °C, 550 °C, 800 °C e 1300 °C.

Na Tabela IV as setas indicam o caminho desejado para a reação. Através dos dados obtidos por XRD, e plotados na tabela, é possível observar que o boro elementar presente no material de partida da síntese inicialmente é convertido em dois óxidos de boro: B_2O e B_2O_3 . Com o aumento da temperatura o B_2O é convertido em B_2O_3 e este composto passa a ser convertido em h-BN em temperaturas próximas a 800 °C. Tal fato é confirmado pela diminuição da intensidade dos picos do B_2O_3 , e início do aparecimento de picos de h-BN, ainda com baixa intensidade. Em 1300 °C tem-se picos bastante definidos para o h-BN, indicando a formação deste composto.

A Tabela IV também mostra as fases do ferro, indicando que a hematita (material de partida) começa a ser reduzida em temperaturas próximas a 800 °C, sendo convertida em alguns produtos intermediários antes de chegar a ferro metálico (Fe^0).

Tabela IV – Resumo dos picos e das fases formadas em cada temperatura

Composto	Picos (2 θ)	Temperaturas (°C)			
		300	550	800	1300
Boro	21,13	Ok	Ok	-	-
	26,46				
	40,26				
	44,76				
B₂O	25,21	Ok		Picos com Intensidade muito baixa	-
	38,22				
	64,63				
	77,65				
B₂O₃	14,55	Ok	Ok		Picos com Intensidade muito baixa
	27,76				
	30,59				
	57,55				
BN	26,75	-	-	Picos com Intensidade muito baixa	Ok
	41,58				
	50,16				
	75,86				
Hematita	35,74	Ok	Ok	-	-
	41,38				
	54,58				
Fe_{0,98}O	37,83	-	-	Ok	Ok
	43,51				
	64,22				
Fe	44,67	-	-	Ok	Ok
	65,02				

Legenda

	Picos com maior intensidade
	Picos com menor intensidade

O tamanho médio de partículas (cristalitos) como indicação da cristalinidade é definido como o tamanho médio do domínio no qual uma partícula do pó tem uma estrutura cristalina que difrata coerentemente. A estimativa do diâmetro do cristalito foi calculada a partir da largura a meia altura dos picos usando a equação de Scherrer [ALEXANDROV, 2000]. A partir dos dados de difração da amostra tratada a 1300 °C,

mostrada na Figura 25, foi avaliado o tamanho da partícula segundo a equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{0,9 \lambda}{\Delta 2\theta \cos \theta} \quad (5)$$

Onde K é uma constante (0,9 para cristalitos esféricos); λ é o comprimento de onda (1,54); θ é o ângulo de Bragg do pico (002); $\Delta 2\theta$ é a largura a meia altura (em rad). Considerando para o h-BN, o pico em $2\theta = 26,75^\circ$ (pico mais intenso) o valor encontrado foi de aproximadamente 15 nm. Esse valor é importante do ponto de vista do objetivo do trabalho porque mostra que o material se encontra em escala nanométrica.

5.1.4 TGA

Para compreender melhor sobre o comportamento da amostra em diferentes atmosferas foram feitas medidas termogravimétricas em dois fluxos de gás diferentes. A Figura 26 mostra as curvas obtidas a partir do material de partida em fluxo de nitrogênio (curva preta) e ao ar sintético (curva vermelha).

É possível observar duas perdas de massa em ambas as curvas, sendo a primeira perda com início em torno de 125 °C e a segunda entre 205 e 250 °C. Entretanto, em fluxo de ar sintético ocorre uma menor perda percentual (53,5%) em relação à amostra sob fluxo de nitrogênio (58%). A primeira perda de massa pode ser atribuída à saída de água na forma de umidade da mistura inicial. A segunda perda de massa é apresentada no gráfico com uma inclinação forte e bem significativa, característica de evento relacionado à degradação completa. Conforme descrito no capítulo 3, o nitrato de amônio se funde a 170 °C de forma reversível, e sua decomposição ocorre exotermicamente em temperaturas acima de 200 °C. Dessa forma, esse evento a aproximadamente 250 °C se deve principalmente à decomposição do nitrato de amônio presente no sistema como material precursor da fonte de nitrogênio.

Com o aumento da temperatura observa-se um ganho de massa de aproximadamente 40% entre 500 e 900 °C na amostra sob fluxo de nitrogênio. Esse resultado pode ser atribuído à reação de nitridação entre o óxido de boro ainda presente no sistema (de

acordo com XRD, Figura 25) e o gás nitrogênio (meio no qual a análise foi realizada), conduzindo à formação de h-BN. Sob fluxo de ar sintético observa-se um ganho de massa de aproximadamente 48%. Neste caso, o aumento de massa pode ser atribuído à reação de oxidação do boro elementar e do ferro com o oxigênio do meio no qual foi realizada a medida.

Não foi possível reproduzir as mesmas condições da síntese devido às limitações técnicas no aparelho. Por isso é válido relembrar que no tratamento térmico da síntese até 550 °C a amostra está submetida ao fluxo de ar, e após esta temperatura passa a ser submetida à atmosfera inerte de nitrogênio. A partir da análise dos resultados de termogravimetria é possível constatar que o tratamento térmico inicial favorece a permanência dos reagentes no sistema e a partir de 550 °C inibe a oxidação das fases de boro e ferro.

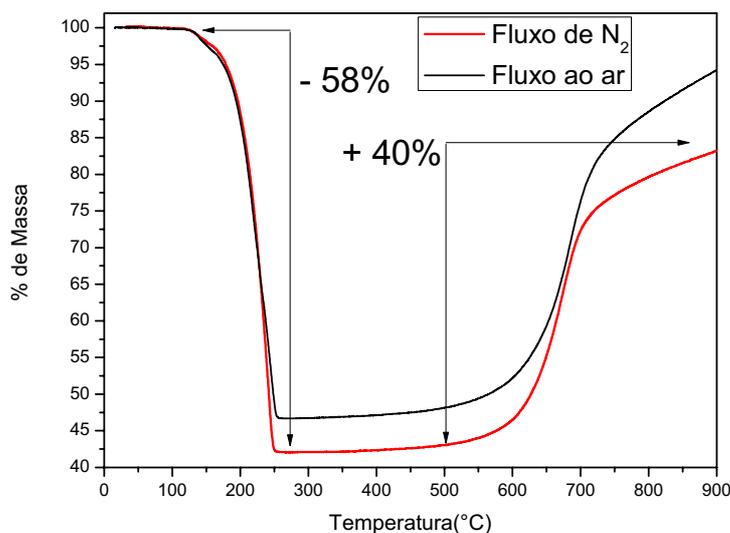


Figura 26 – Curvas TGA para o BN com razão de aquecimento de 10 °C/min, de 25 a 900 °C.

A Figura 27 apresenta os dados das curvas DTG da amostra obtida sob fluxo de gás nitrogênio e de ar sintético. A partir da análise dessa Figura é possível observar de forma mais clara as temperaturas em que ocorrem as perdas de massa, a 140 °C e 240 °C, e ganho de massa, centrado em 670 °C, conforme apresentado na Figura 26. Esses eventos foram atribuídos a perda de água, decomposição do nitrato de amônio e a reações de nitridação, respectivamente.

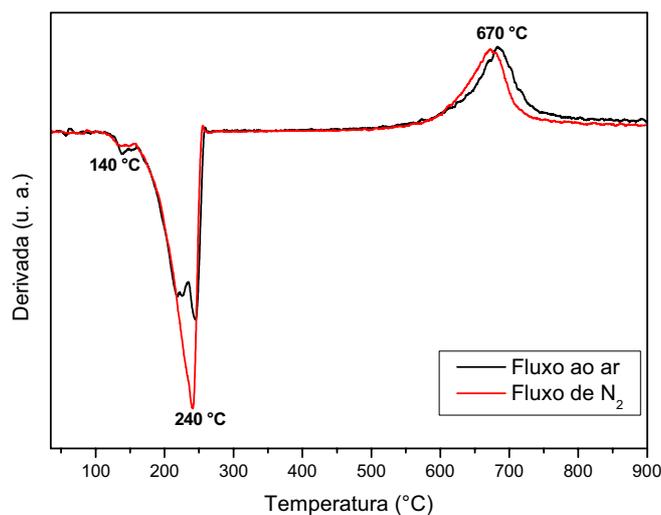


Figura 27 – Curvas DTG obtidas a partir da derivada das curvas TGA mostradas na Figura 26.

5.1.5 DSC

A Figura 28 apresenta a curva obtida por DSC do material de partida da síntese. Percebe-se a presença de quatro picos exotérmicos bem nítidos que serão discutidos a seguir. Através da técnica DSC é possível relacionar alguns dos resultados obtidos com os encontrados na análise termogravimétrica. O pico próximo a 250 °C pode ser atribuído à reação de decomposição do nitrato de amônio. Conforme descrito no Capítulo 3, a reação de decomposição do nitrato de amônio ocorre irreversivelmente, devido ao elevado calor de decomposição. O pico a 130 °C corresponde à perda de água da amostra, e o pico próximo a 170 °C pode ser atribuído à fusão do nitrato de amônio. Ainda, é possível perceber a presença de um pico a 55 °C, com um baixo valor de energia associado. Esse evento pode estar relacionado a alguma transformação de fase relativa ao boro elementar ou à hematita, uma vez que não foi verificado perda de massa na termogravimetria nesta temperatura.

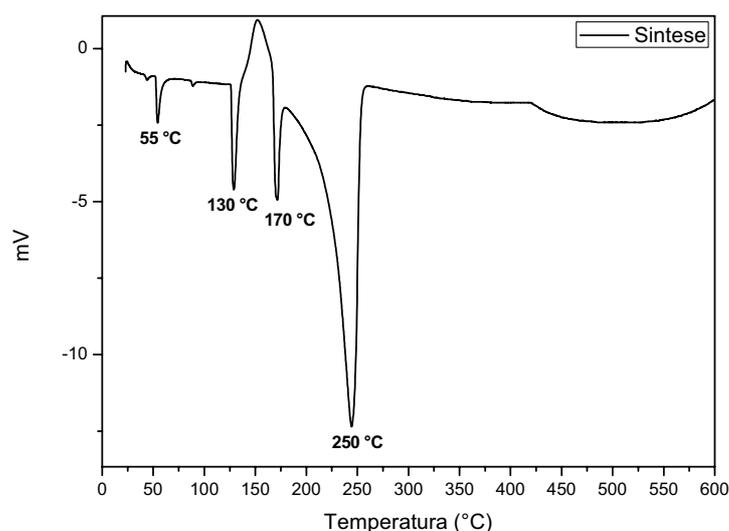


Figura 28 – Curvas DSC para o BN com razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de N₂.

5.1.6 CHN

O percentual de nitrogênio nas amostras obtidas em diferentes temperaturas foi avaliado por meio do equipamento de análise elementar, CHN. Através da análise dos resultados (Figura 29) observa-se que quanto maior a temperatura de síntese, maior o percentual de nitrogênio na amostra. A amostra que passou pelo tratamento térmico completo, ou seja, com passagem de fluxo de amônia por uma hora em temperatura de 1300 °C, apresentou cerca de 16% de nitrogênio. Considerando que todo nitrogênio presente na amostra está na forma de h-BN, então apenas cerca de 30% da amostra corresponde ao material desejado. O restante corresponde a fases amorfas de boro e ferro. Outro aspecto importante é que o aumento no percentual de nitrogênio entre as amostras tratadas a 550 °C e 800 °C é de aproximadamente 40% e este resultado está de acordo com os valores encontrados através da técnica de termogravimetria.

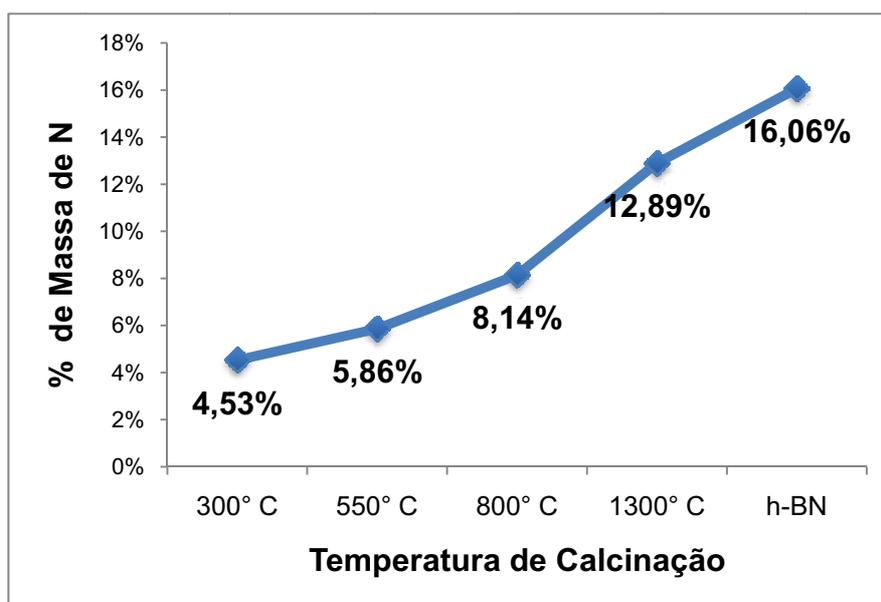


Figura 29 – Percentual de nitrogênio obtido por análise CHN.

5.1.7 Adsorção de N₂

A isoterma de adsorção da amostra tratada a 1300 °C é apresentada na Figura 30. As isotermas de adsorção são curvas obtidas a partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio. A amostra exibe uma isoterma do tipo IV, características de materiais mesoporosos, com contribuição de microporos. Exibem um *loop* de histerese do tipo H3, conforme classificação da IUPAC, que é frequentemente relacionado com poros tipo fenda. O material possui tamanho de poros de aproximadamente 3,6 nm de diâmetro (Figura 31) e volume total de poros de 0,263 cc/g, que foram calculados pelo método BJH. A área superficial calculada pelo método BET é de aproximadamente 90 m²/g.

As características apresentadas são importantes porque a identificação de poros tipo fenda pode estar relacionada com a formação de folhas de h-BN. O material apresenta mesoporos com faixa de distribuição bem definida que favorece a incorporação homogênea de princípios ativos. Apesar de ser relativamente pequena, a área superficial de 90 m²/g é um fator que favorece a utilização do material como matriz para liberação controlada de princípios ativos.

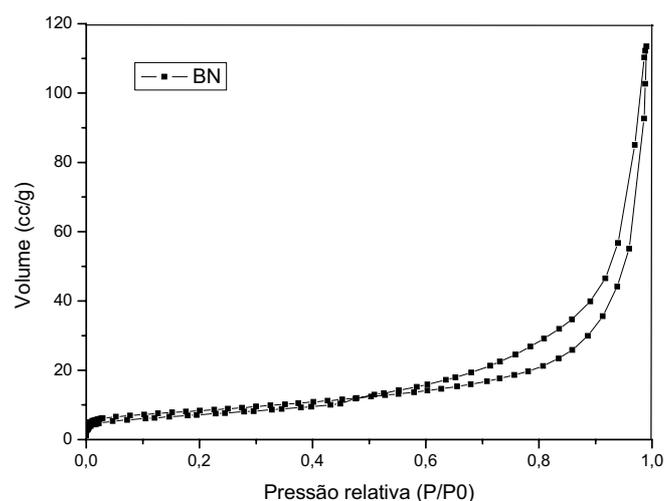


Figura 30 – Isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra.

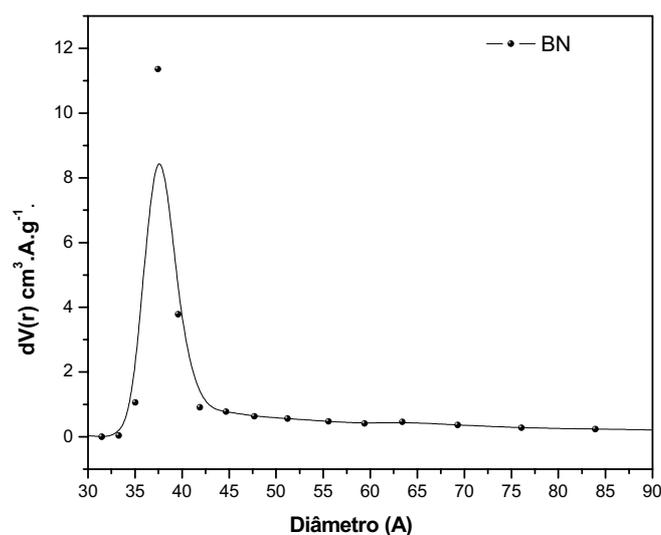


Figura 31 – Curva de distribuição de tamanho de poros.

5.1.8 Espectroscopia Mössbauer

Apesar da grande quantidade de informações que podem ser obtidas através desta técnica, neste trabalho a espectroscopia Mössbauer foi utilizada para identificar as fases de ferro presentes na amostra e o seu respectivo percentual. O espectro obtido à temperatura ambiente a partir da amostra tratada a 1300 °C (Figura 32) apresenta um sexteto, um singlete central e um duplete indicando a presença das fases Fe, Fe e

óxido de ferro wustita ($\text{Fe}_{0,98}\text{O}$), respectivamente. A fase mais importante para este trabalho é a $\alpha\text{-Fe}$, porque esta é a fase responsável pelas propriedades magnéticas do material e corresponde a 60% de todo o ferro presente na amostra. Esse fato é importante porque existe um grande potencial de aplicação para materiais nanoestruturados com características magnéticas que podem ser utilizados como nanovetores no tratamento de hipertermia e câncer, por exemplo. A fase $\gamma\text{-Fe}$ corresponde a 7%, e a fase Fe (II) corresponde a 33% do ferro presente na amostra.

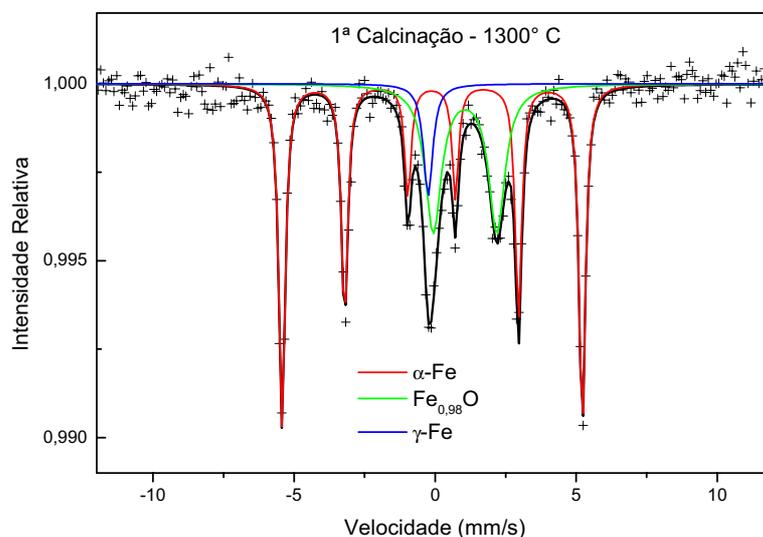


Figura 32 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra de h-BN.

5.1.9 SEM

A Figura 33(A) apresenta uma imagem obtida por SEM da amostra tratada a 550 °C. Nesta temperatura o h-BN ainda não começou a se formar, e o ferro ainda encontra-se oxidado na forma de hematita. Esta amostra não apresenta indícios evidentes de organização estrutural.

As características estruturais da amostra tratada a 800 °C podem ser observadas na Figura 33(B), esta imagem foi obtida por SEM através de feixe de elétrons retroespalhados. É possível observar alguns pontos mais claros que são característicos da presença de ferro metálico na amostra. Este resultado está de acordo com dados da

difração de raios x que indica a presença de picos característicos da fase Fe apenas a partir desta temperatura.

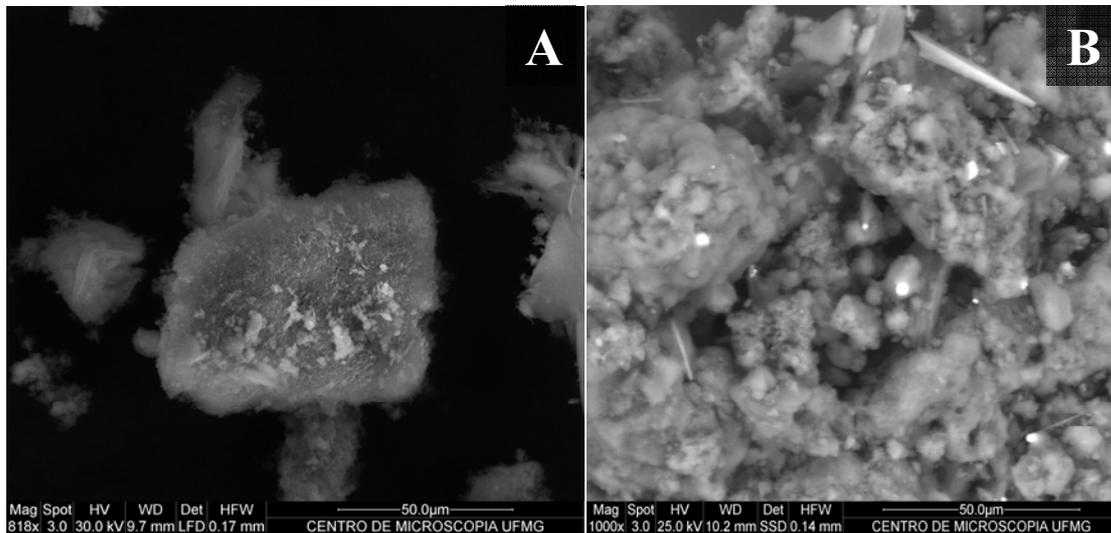


Figura 33 – Imagens obtidas por SEM: A) e B) amostras tratadas a 550° e 800° C, respectivamente.

A Figura 34 obtida por SEM através de feixe de elétrons retroespalhados apresenta a micrografia da amostra tratada a 1300 °C, na qual é possível observar algumas folhas de h-BN em escala nanométrica aglomeradas entre si, e o indício da formação inicial de alguns BNNTs, indicados pelas setas brancas. É possível observar também a presença de ferro metálico já descrito anteriormente.

Apesar da melhora relativa no aspecto morfológico da amostra tratada com maior temperatura, não há formação significativa de BNNTs que são as nanoestruturas desejadas. A micrografia indica que a maior parte da amostra encontra-se sem organização estrutural definida.

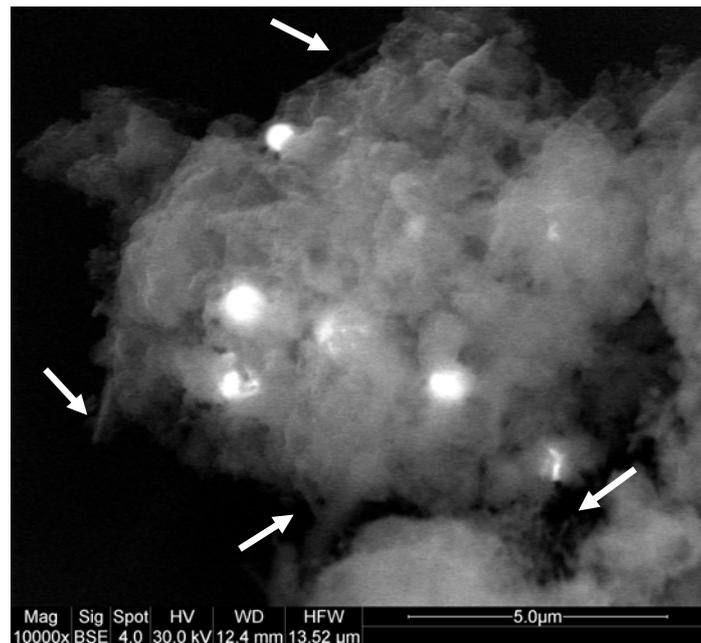


Figura 34 - Imagem obtida por SEM da amostra tratada a 1300 °C.

5.2 Segundo tratamento térmico

Através dos resultados obtidos pela caracterização das amostras provenientes do primeiro tratamento térmico observa-se que o nitreto de boro hexagonal foi obtido com sucesso em quantidade satisfatória, pois para cada síntese é obtido cerca de 2g de material. O h-BN obtido ainda precisa ser purificado, pois ainda restam algumas impurezas na amostra, mas ainda assim trata-se de um bom rendimento que corresponde a cerca de 80% do rendimento teórico. Para a obtenção dessa quantidade de h-BN são necessárias condições específicas para favorecer uma reação mais completa possível. Os parâmetros de síntese do primeiro tratamento térmico favorecem apenas parcialmente a obtenção de nanoestruturas de BN, conforme pode ser confirmado pelos resultados das caracterizações físico-químicas apresentadas acima. Dentro desse contexto, foi proposto um segundo tratamento térmico.

Nesta etapa foram mantidos constantes a proporção entre os reagentes (3:2), o fluxo de gás (N_2 constante) e a taxa de aquecimento (10 °C/ min.). Foi utilizada inicialmente 1300 °C como temperatura final do tratamento térmico.

Na tentativa de recriar alguns parâmetros utilizados na produção de CNT pelo método

CVD foi analisada a possibilidade de formação de BNNT em temperaturas inferiores a 1000 °C. Desta forma foram propostas outras duas temperaturas de síntese: 900 °C e 950 °C.

5.2.1 XRD

A Figura 35 mostra os difratogramas de raios X das amostras obtidas a partir do segundo tratamento térmico, porém com temperaturas finais diferentes: 900, 950 e 1300 °C. As amostras tratadas a 900 °C e 950 °C (curva preta e vermelha respectivamente) possuem maior semelhança entre si. Os difratogramas apresentam picos relativos ao h-BN, ferro metálico e óxido de boro (B_2O_3), conforme já descritos anteriormente. Entretanto, na amostra tratada a 1300 °C representada pela curva azul aparecem os picos relativos à fase de óxido de ferro wustita ($Fe_{0,98}O$) em $2\theta = 37,83^\circ$ e $2\theta = 43,51^\circ$ (JCPDS, N°. 10-88). Esta fase pode ser formada como um resultado de um processo de redução da fase Fe_3O_4 por CO, conforme discutido no Capítulo 3, ou o resultado de uma oxidação incompleta do ferro metálico. Considerando as condições usadas neste trabalho, e a ausência da fase magnetita no nosso sistema, este resultado indica que pode ter ocorrido uma interrupção no fluxo de nitrogênio durante o tratamento térmico, promovendo assim a oxidação de parte do ferro metálico presente nessa amostra.

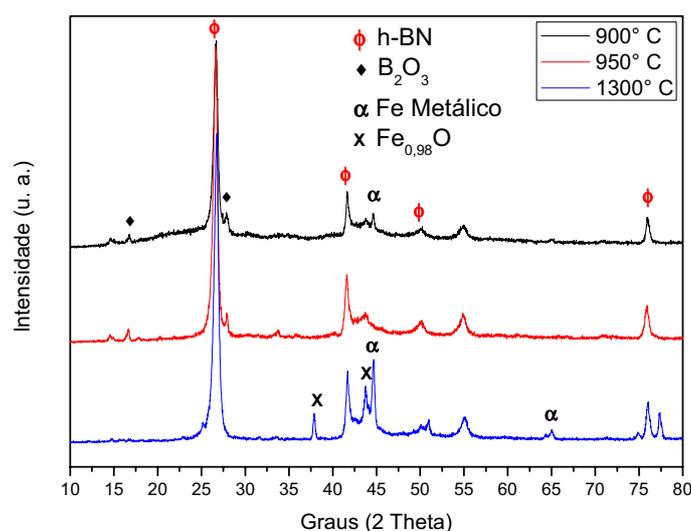


Figura 35 – Difratogramas de raios X do segundo tratamento térmico.

Como feito no primeiro tratamento, foi avaliado o tamanho das partículas de h-BN presentes nas amostras tratadas a 900, 950 e 1300 °C a partir dos dados mostrados na Figura 35. Os cálculos foram feitos utilizando-se o pico característico do h-BN em $2\theta = 26,75^\circ$, e a partir da equação de Scherrer descrita anteriormente (equação 5). Os resultados estão mostrados na Tabela V.

Pelo fato de este não ser o método mais adequado para avaliação do tamanho de partícula por sua pouca precisão, esses resultados foram utilizados neste trabalho com o objetivo de se ter uma idéia dessa dimensão, bem como verificar, de forma comparativa, a evolução no tamanho médio das partículas com os diferentes tratamentos térmicos propostos. Os valores encontrados de aproximadamente 15 nm sugerem que apesar das diferenças no tratamento térmico não houve alteração significativa no tamanho das partículas.

Tabela V – Largura a meia altura e diâmetro médio do h-BN tratado em diferentes temperaturas.

Amostras	Largura a meia altura (rad)	Diâmetro (nm)
Primeiro tratamento térmico		
1300 °C	0,5378	15
Segundo tratamento térmico		
900 °C	0,5598	15
950 °C	0,5524	15
1300 °C	0,5842	14

5.2.2 TGA

A Figura 36 apresenta os dados obtidos por análise termogravimétrica a partir do material resultante do primeiro (curva vermelha) e do segundo (curva preta) tratamento térmico. Constata-se a perda de massa das amostras entre 70 e 150 °C, que pode ser atribuída à saída de água. Além disso, observa-se um ganho de massa muito pequeno a partir de 550 °C que pode ser devido à formação de h-BN a partir do nitrogênio do fluxo de gás e das fontes de boro (boro elementar e óxido de boro) presentes na amostra. Observa-se ainda que, após o segundo tratamento térmico, o material apresenta menor variação de massa (de 16% para 3,5%), indicando que não existe quantidade

significativa de resíduo presente na amostra, sendo que esses podem ter sido removidos no primeiro tratamento térmico. Ainda, a maior estabilidade térmica do material formado pode ser verificada. Esta é uma característica importante dos BNNTs descrita na literatura e já relatada anteriormente.

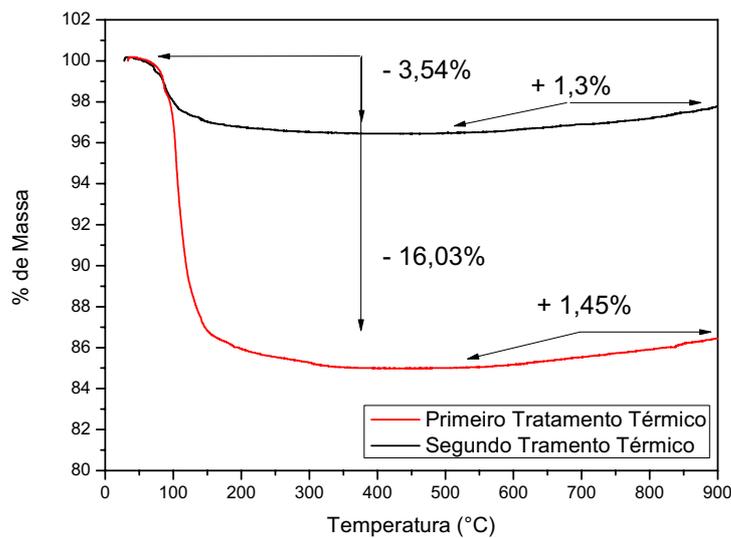


Figura 36 – Curvas TGA para o material obtido após o primeiro e o segundo tratamento; com razão de aquecimento de 10 °C/min, de 25 a 900 °C.

5.2.1 DSC

A Figura 37 apresenta os dados obtidos por DSC a partir do material resultante do primeiro (curva vermelha) e do segundo (curva preta) tratamento térmico. Através da análise das curvas apresentadas é possível estabelecer uma relação entre os resultados obtidos por DSC e TGA. Os picos exotérmicos apresentados na Figura 37 são atribuídos a eliminação de resíduos que podem ser provenientes da reação entre boro e o oxigênio do ar. A área do pico em curva DSC representa a quantidade de energia envolvida no evento térmico. Como a quantidade de resíduo perdida após o primeiro tratamento térmico é bem maior que aquela perdida após o segundo tratamento térmico, essa energia perdida neste fenômeno, associada à grande diferença na área dos picos da curva, confirma o resultado analisado por TGA.

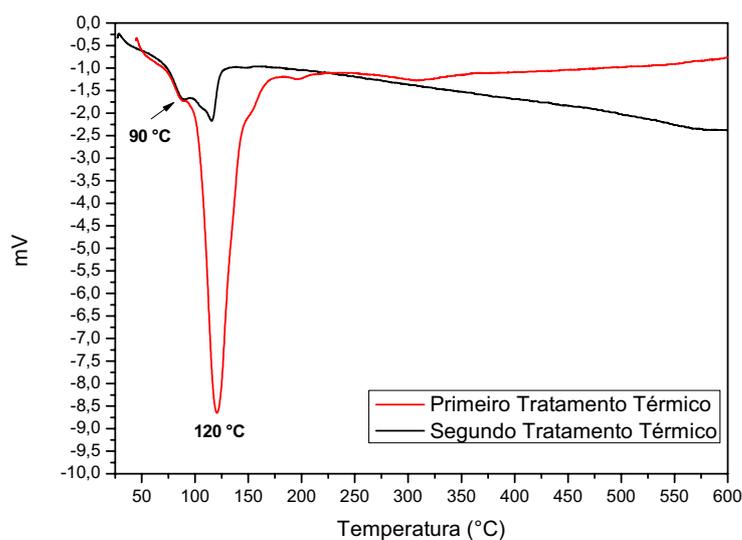


Figura 37 – Curvas DSC para o material obtido após o primeiro e o segundo tratamento; com razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de N₂.

5.2.2 CHN

As amostras obtidas a partir do segundo tratamento térmico foram analisadas no equipamento de análise elementar CHN. A Figura 38 apresenta o percentual de nitrogênio das amostras tratadas em diferentes temperaturas. A quantidade de nitrogênio continua aumentando com o acréscimo da temperatura, chegando a cerca de 25% na amostra tratada a 1300 °C. Este resultado indica que os resíduos presentes na amostra foram removidos gradativamente com o aumento da temperatura e, por isso, ocorre o aumento percentual da massa de nitrogênio. Estas observações foram confirmadas anteriormente pelas técnicas de TGA e DSC.

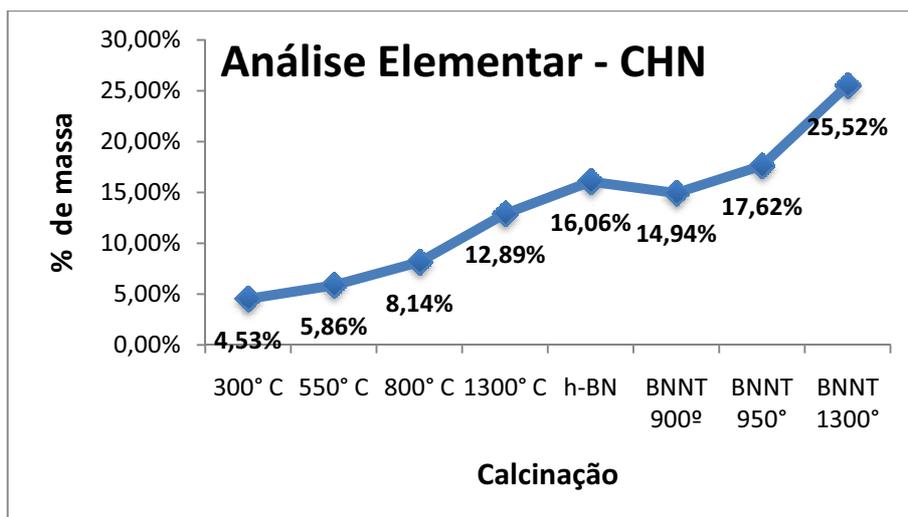


Figura 38 – Percentual de nitrogênio obtido por análise CHN.

5.2.3 Espectroscopia Mössbauer

A Figura 39 mostra o espectro da amostra obtida a partir do segundo tratamento térmico a 950 °C. O espectro apresenta as fases Fe , Fe e o óxido de ferro wustita ($\text{Fe}_{0,98}\text{O}$) também presentes no primeiro tratamento térmico. Entretanto ocorre um aumento da fase Fe para 69% e uma diminuição da fase wustita para 19%, indicando que o segundo tratamento térmico favorece a conversão da wustita em Fe .

Observa-se ainda o aparecimento de um sexteto característico da fase Fe_2O_3 que corresponde a 9% do ferro presente na amostra. Este fato indica que parte do ferro presente na amostra sofreu oxidação. Através da análise por XRD também foi constatada a oxidação da amostra, entretanto apenas através da espectroscopia Mössbauer é possível estabelecer a proporção entre as fases de ferro presentes.

A oxidação da amostra ocorreu provavelmente devido à interrupção do fluxo de nitrogênio que interrompeu a condição de atmosfera inerte. Este fato é um erro ocorrido no sistema que deverá ser corrigido.

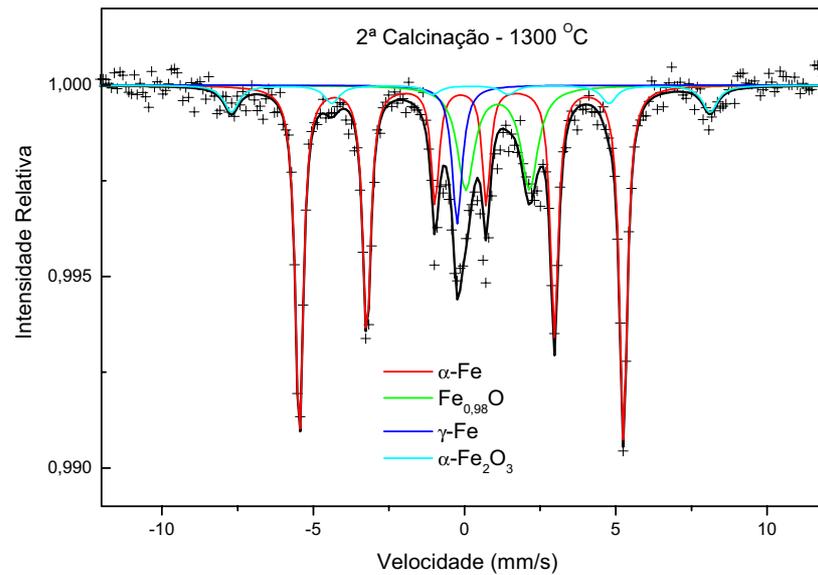


Figura 39 – Espectro Mössbauer à temperatura ambiente da amostra após o segundo tratamento térmico a 950 °C.

5.2.4 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman é uma ferramenta útil para caracterizar materiais nanoestruturados, principalmente aqueles que apresentam morfologias em escala nanométrica, tal como os nanotubos. Uma grande quantidade de informações pode ser obtida a partir da técnica de espectroscopia Raman; entretanto neste estudo, usamos-a apenas como ferramenta básica para informação da nanoestrutura. Nosso objetivo foi estabelecer uma relação entre os picos característicos do BNNT descritos na literatura e os apresentados na amostra após o segundo tratamento térmico.

A partir da análise da Figura 40 pode-se observar a presença de um único pico em 1370 cm^{-1} que é característico do modo de vibração tangencial do BNNT conforme descrito na literatura [ARENAL, RUBIO & LOISEAU, 2009]. A frequência do pico pode ser observada de forma mais clara no detalhe da imagem.

Foram realizadas medidas em frequências menores, mas os modos de respiração radial em baixas frequências, característicos de BNNTs de parede simples, não foram detectados. Este fato indica predominância de BNNTs de paredes múltiplas; resultado que foi confirmado posteriormente pelas imagens de TEM.

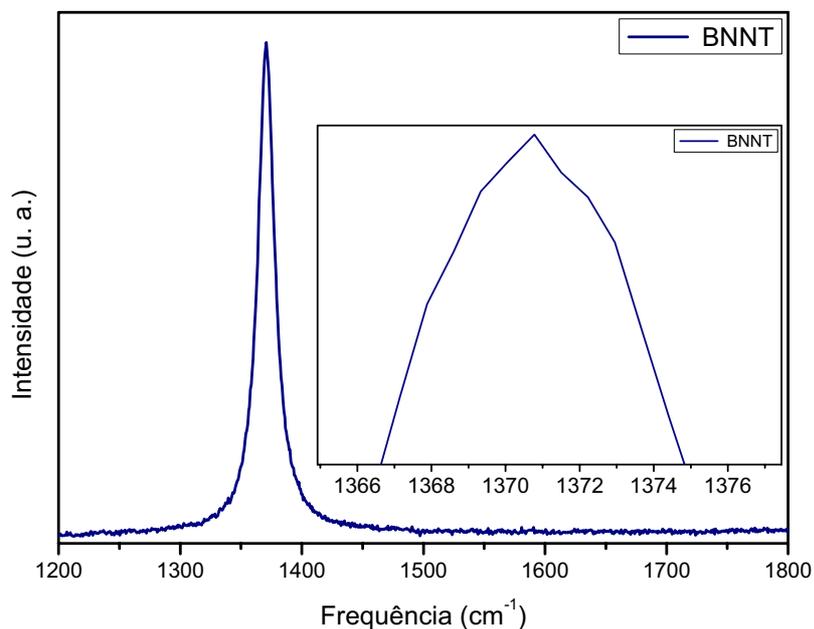


Figura 40 – Espectroscopia Raman da amostra obtida após segundo tratamento térmico.

5.3 Purificação

A presença de partículas de ferro e de outras impurezas resultantes da síntese pode ser útil para determinadas aplicações, podem ser simplesmente indiferentes, ou ainda podem prejudicar o desempenho do material, dependendo da aplicação final. Neste caso, para algumas aplicações é necessário que a amostra seja purificada. As amostras obtidas após o segundo tratamento térmico a 1300 °C foram purificadas de duas formas diferentes e posteriormente foram analisadas por CHN, XRD e SEM.

5.3.1 CHN

As amostras obtidas após os processos de purificação foram analisadas no equipamento de análise elementar CHN. A amostra inicial possui aproximadamente 25% de nitrogênio. Após o tratamento com ácido clorídrico este percentual subiu para 43,73 %, e a amostra tratada com etanol apresentou 41,41% de nitrogênio. Os dois tipos de purificação apresentaram resultados parecidos em relação ao percentual de nitrogênio

presente na amostra, indicando que ambos podem ser empregados quando o parâmetro a ser considerado é apenas a formação do nitreto de boro.

Considerando que todo nitrogênio presente na amostra está na forma de h-BN, então em ambos os processos de purificação mais de 80% da amostra purificada corresponde ao material desejado. O restante corresponde a fases amorfas de boro e ferro que não foram retirados com o processo de purificação.

5.3.2 XRD

A Figura 41 mostra os difratogramas de raios X da amostra antes da purificação representada pela curva azul, e o difratogramas das amostras tratadas com ácido clorídrico (curva vermelha) e etanol (curva preta). As amostras purificadas apresentam difratogramas semelhantes, com a diminuição da intensidade dos picos relativos ao ferro metálico e à ausência dos picos relativos ao óxido de boro B_2O_3 ; porém, os picos relativos ao h-BN ainda estão presentes. A presença da fase de ferro metálico residual em quantidades suficientes para ser detectado por XRD tem provavelmente contribuição de partículas metálicas encapsuladas por camadas de nanofolhas, conforme descrito a seguir na apresentação das imagens obtidas por SEM, o que dificulta o seu acesso pelo agente purificante e, assim, sua eliminação completa. Entretanto, este resultado indica que a maioria das impurezas presentes na amostra inicial foi removida de forma satisfatória através de ambos os processos de purificação. Também é possível constatar que a estrutura cristalina do h-BN permanece inalterada.

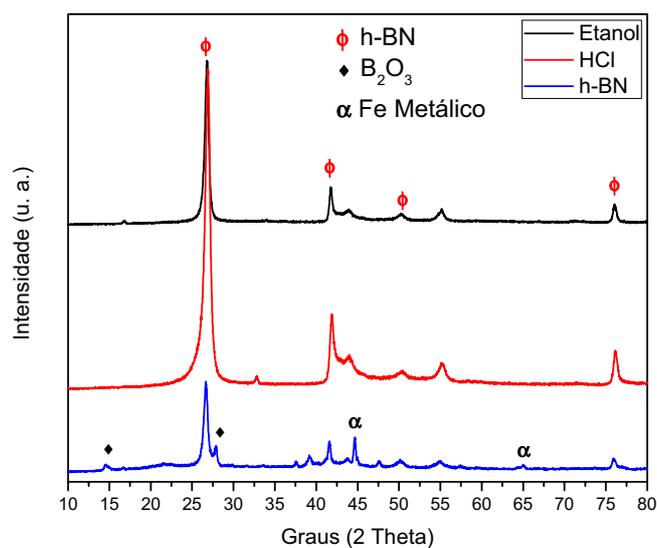


Figura 41 – Difrátogramas de XRD de amostras purificadas com HCl e etanol.

5.3.3 SEM

As amostras purificadas foram analisadas por SEM com o objetivo de verificar a integridade e o perfil de dispersão das amostras. A Figura 42 apresenta as imagens obtidas a partir das amostras tratadas com ácido clorídrico. A partir da análise das imagens é possível observar a presença de morfologias do tipo folhas e tubos em escala nanométrica.

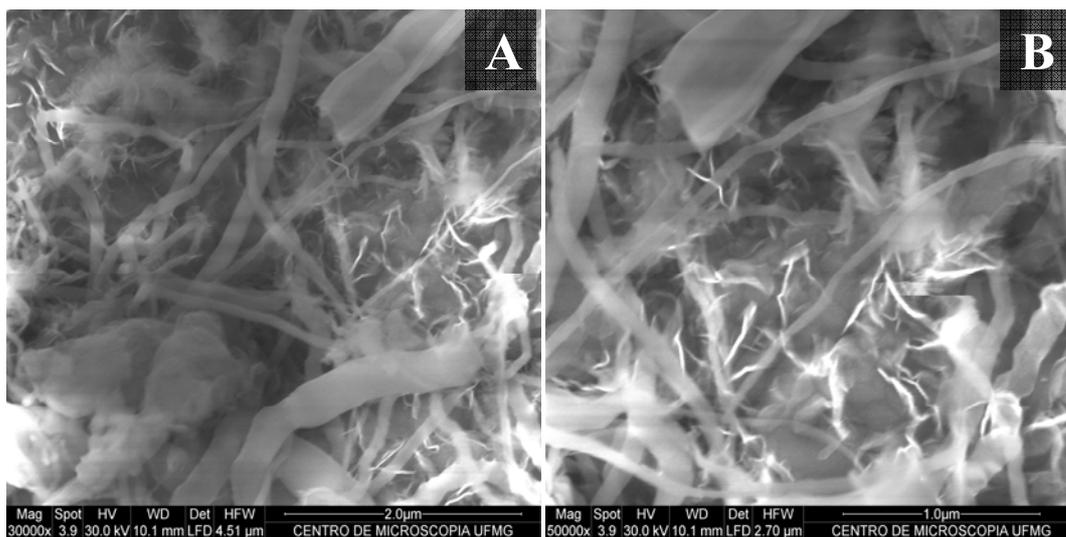


Figura 42 – Imagens de SEM da amostra purificada com HCl.

A Figura 43 apresenta as imagens obtidas a partir das amostras tratadas com etanol. O tipo de tratamento utilizado não permitiu uma boa dispersão da amostra, por isso a visualização das nanoestruturas foi dificultada. Apesar disso é possível observar algumas folhas e tubos em escala nanométrica.

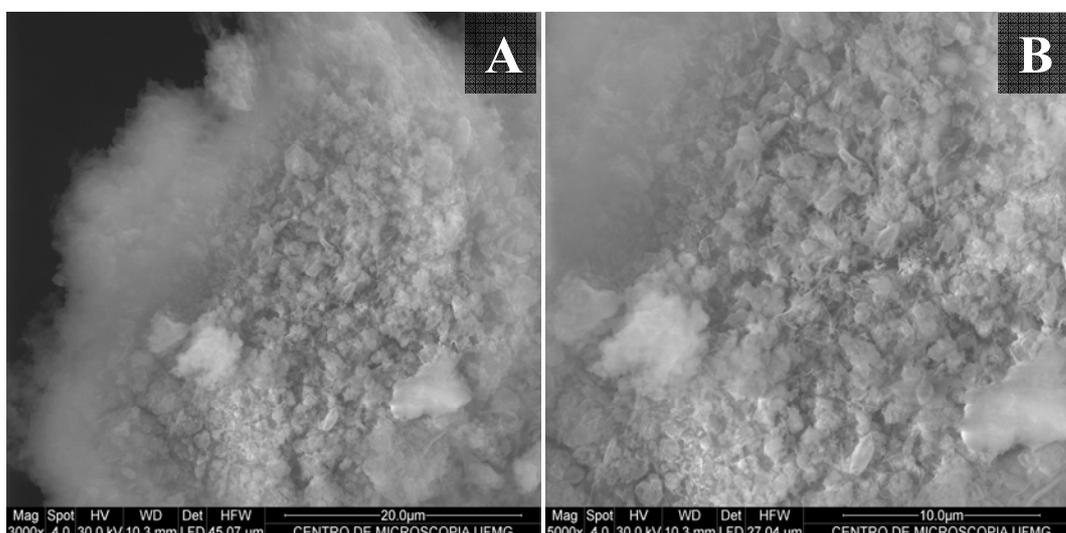


Figura 43 – Imagens de SEM da amostra tratada com etanol.

De acordo com os resultados obtidos observa-se que a purificação por HCl é mais eficiente e permite uma melhor dispersão da amostra. Considerando os resultados da purificação, optou-se por analisar por microscopia eletrônica as amostras purificadas por HCl.

5.4 Nanoestruturas de nitreto de boro

Para melhor entendimento dos resultados, as imagens de SEM e TEM serão descritas em conjunto, agrupadas de acordo com a temperatura de síntese e com o tipo de nanoestrutura formada a partir do segundo tratamento térmico.

5.4.1 Tratamento térmico a 1300 °C

As imagens de SEM mostradas na Figura 44(A) e 44(C) das amostras tratadas a 1300 °C evidenciam a presença de estruturas dispostas em camadas. A partir do maior aumento das imagens anteriores, nas imagens 44(B) e 44(D), respectivamente, pode-se

observar que tais estruturas são formadas por folhas de h-BN em escala nanométrica. As folhas de BN estão presentes em grande parte da amostra, e constituem um indício da formação incompleta de nanotubos. Estas nanoestruturas possuem potencial para diversas aplicações por apresentarem características semelhantes aos BNNTs, e por serem passíveis de analogia com o grafeno que se trata de folhas de carbono.

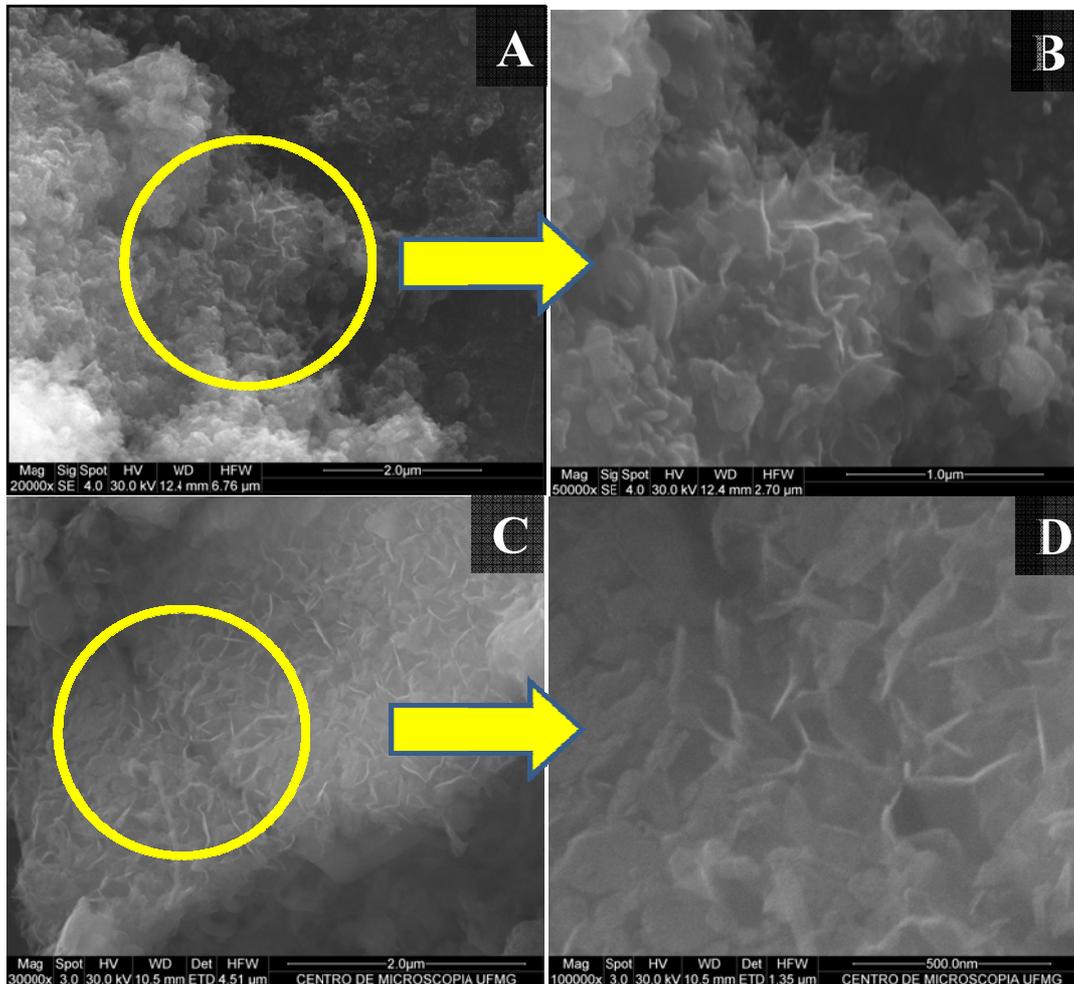


Figura 44 – Imagem de SEM da amostras tratadas a 1300 °C

A partir da análise da Figura 45 pode se estabelecer relação entre as nanoestruturas observadas por SEM e por TEM, nas Figuras 45(A) e 45(B), respectivamente. A Figura 45(C) apresenta a imagem com maior aumento, na qual é possível observar as camadas de h-BN. Praticamente toda a imagem é composta por folhas, entretanto só é possível observar os espaços interplanares quando a folha está posicionada na direção perpendicular ao feixe de elétrons do microscópio de transmissão, conforme mostrado na representação esquemática localizada no canto inferior esquerdo da Figura 45(C).

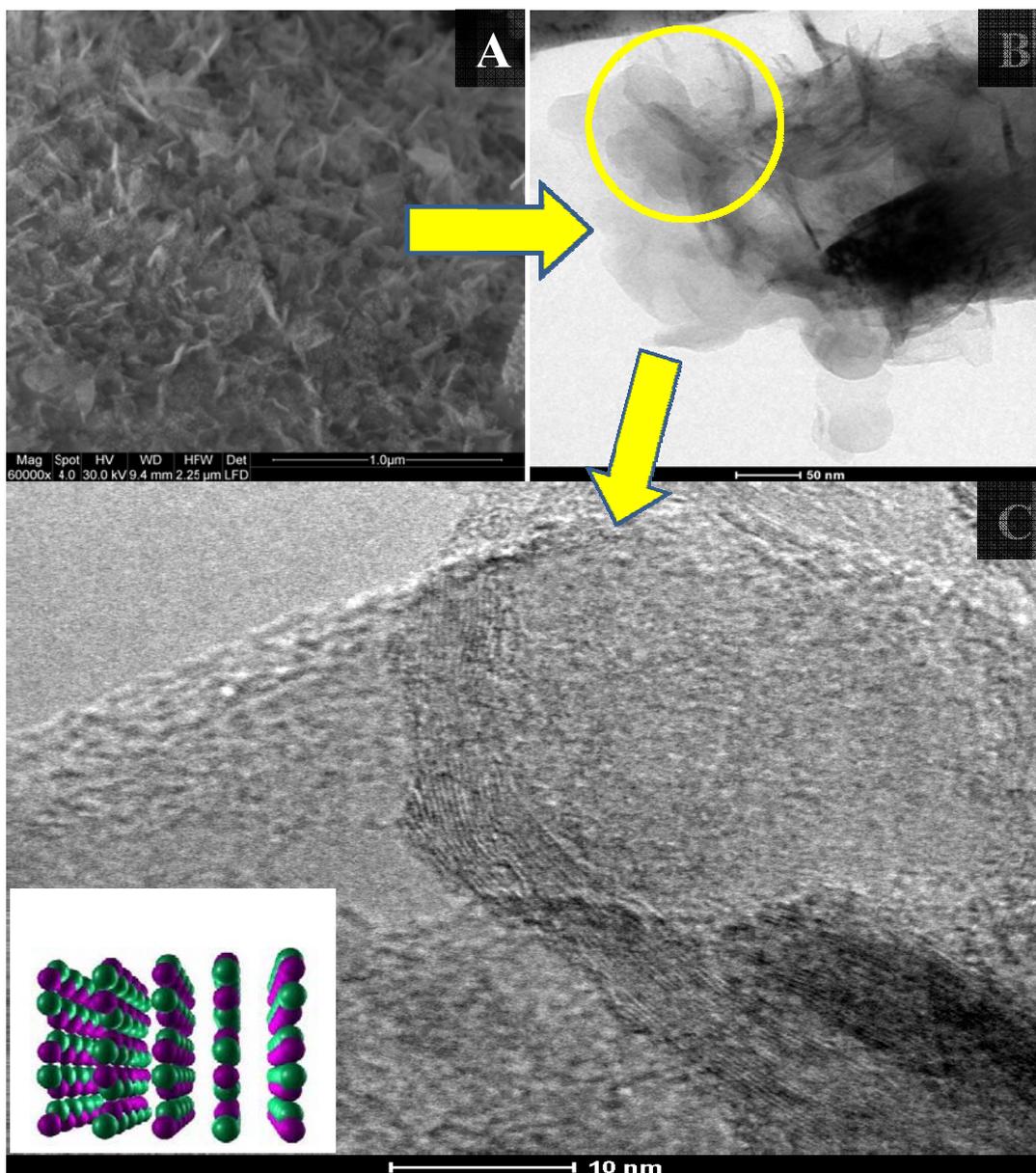


Figura 45 – Imagens de SEM e TEM da amostra tratada a 1300 °C, e representação esquemática das folhas de h-BN.

Na Figura 46 é possível observar de forma mais clara os espaços interplanares do h-BN de 0,33 nm e que correspondem ao plano cristalográfico 002. Este valor está de acordo com o estabelecido na literatura [TERRONES, 2007].

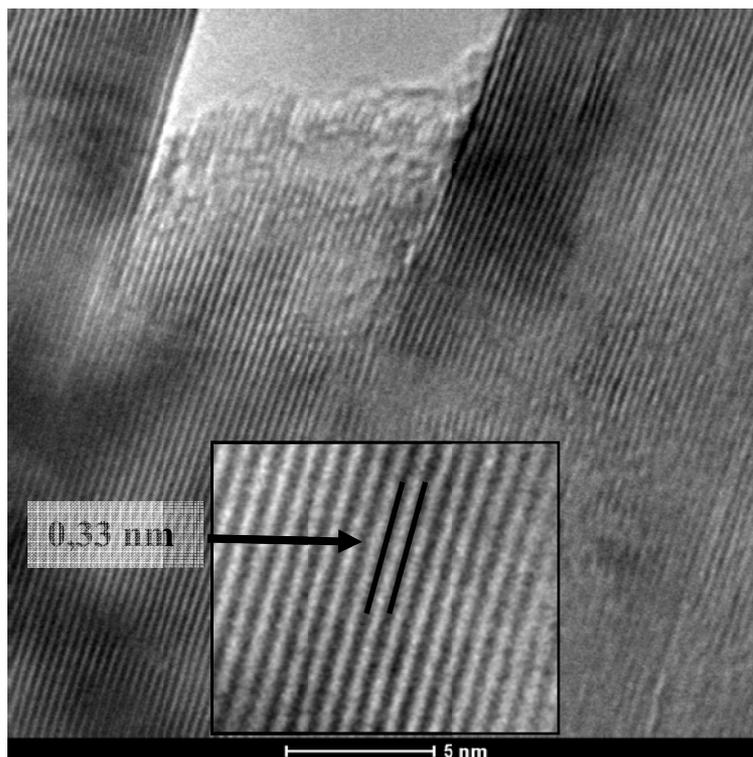


Figura 46 – Imagem de TEM do plano cristalográfico 002

A partir da análise da Figura 47 é possível observar o ordenamento das camadas de h-BN (no alto da figura e no quadro em destaque) com espaço interplanar de 0,18 nm (medida feita no Centro de Microscopia). Este valor (d) corresponde ao pico em $2\theta = 41,58^\circ$ obtido nas análises por XRD, que é característico do h-BN. De acordo com o banco de dados JCPDS, N°. 9-12 este pico corresponde ao plano cristalográfico 102. A visualização deste plano é extremamente difícil e não havia sido relatada anteriormente.

O plano 002 já é conhecido e amplamente descrito na literatura; entretanto, considerando o extenso estudo de revisão bibliográfica para o desenvolvimento deste trabalho, o plano 102 não foi considerado em nenhum artigo estudado. Desta forma, através das imagens obtidas neste trabalho foi possível a visualização de planos cristalinos típicos, referentes aos picos de XRD característicos do h-BN.

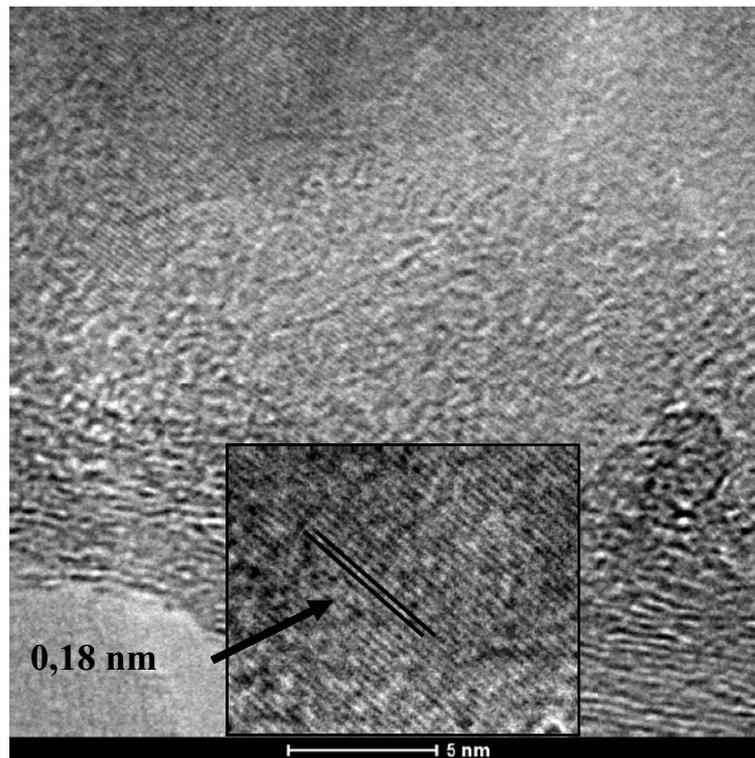


Figura 47 – Imagem de TEM do plano cristalográfico 102.

Além das folhas mostradas anteriormente, a amostra tratada a 1300 °C apresenta formação de outras estruturas em escala nanométrica que podem ser observadas na Figura 46. É possível observar na imagem 48(A) a formação de nanotubos e nanofibras entrelaçadas entre eles. Nanofibras são indícios do não fechamento das folhas de h-BN [DRESSELHAUS, 2000]. A imagem 48(B) possui um menor aumento e devido a isso é possível observar que a formação das nanoestruturas ocorre em quantidade apreciável. Os nanotubos presentes nesta amostra possuem diâmetro aproximado de 60 nm, enquanto as nanofibras possuem diâmetro variando entre 50 e 300 nm. A formação de nanoestruturas com diferentes morfologias pode ser atribuída à variação no fluxo de gás nitrogênio e/ou amônia durante a síntese devido a limitações do equipamento, bem como ao gradiente de temperatura do forno tubular, que diminui com o afastamento do centro. Para um barquinho de 15 cm a diferença de temperatura entre a amostra que está no centro e a que está na extremidade é em torno de 20 °C.

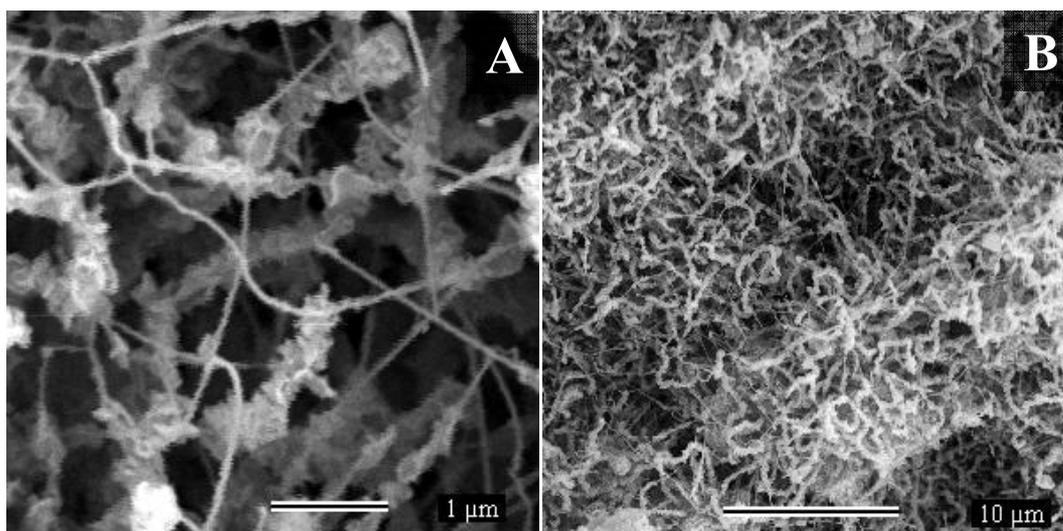


Figura 48 – Imagens de SEM da amostra tratada a 1300° C

5.4.2 Tratamento térmico a 900 °C

Na tentativa de recriar alguns parâmetros utilizados na produção de CNT pelo método CVD foi analisada a possibilidade de formação de BNNT em temperaturas inferiores a 1000 °C. Inicialmente foi realizada a síntese com a temperatura de 900 °C, e as micrografias obtidas da amostra são mostradas na Figura 49. É possível observar a formação de estruturas com diâmetro variando entre 50 e 120 nm. Há nanotubos presentes na amostra, entretanto em maior número estão presentes tubos retorcidos com nós perpendiculares ao comprimento que são descritos na literatura como *bamboo-like* [MA, 2002]. Este tipo de nanoestrutura é formada devido às variações no fluxo de gás durante o tratamento térmico provocadas pela falta de sensibilidade do sistema de fluxo.

As variações no fluxo de gás provocam pequenas alterações na temperatura, na pressão e na condição dos reagentes no interior do forno tubular. Consequentemente, isto pode levar a falta de controle na manipulação das estruturas a serem sintetizadas, causando assim a obtenção de amostras heterogêneas com relação à morfologia.

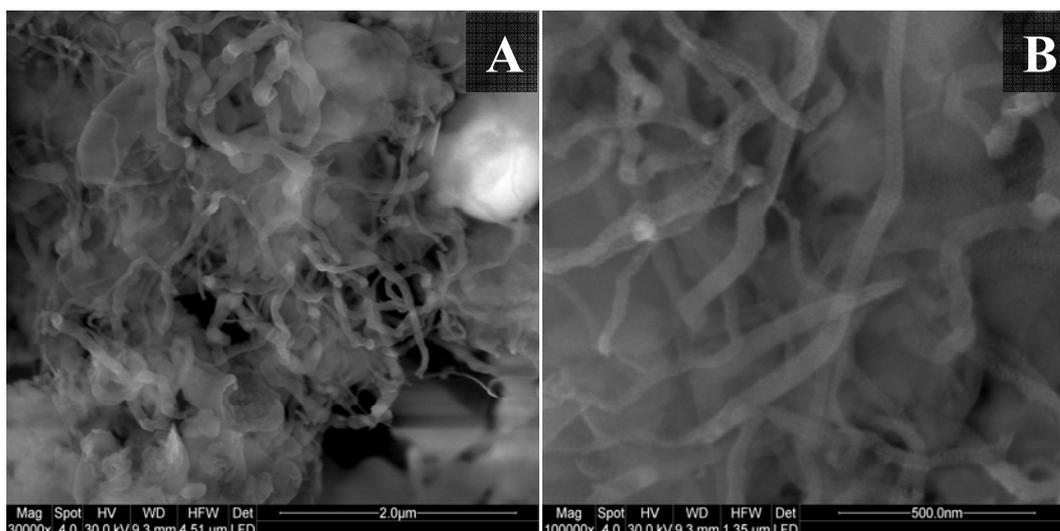


Figura 49 – Imagens de SEM das amostras tratadas a 900 °C

5.4.3 Tratamento térmico a 950 °C com taxa de 3 °C/ min

Outro parâmetro importante que foi considerado na síntese é a taxa de aquecimento. Na produção de CNT os reagentes são injetados no interior do tubo, e a alteração da taxa de injeção altera a formação dos nanotubos em relação ao comprimento e ao diâmetro. Quanto maior a concentração de reagentes no meio reacional, maior é o número de camadas e o diâmetro, e menor é o comprimento do tubo [SATISHKUMAR & RAO, 1998].

Na síntese proposta neste trabalho os reagentes são sempre colocados no início do processo, por isso não é possível controlar a taxa de injeção de reagentes. Outra maneira possível de fazer isso é reduzindo a taxa de aquecimento, desta forma as fases reativas de nitrogênio e boro que darão origem aos BNNTs serão formadas mais lentamente, simulando uma menor taxa de injeção.

A taxa de aquecimento padrão para todas as outras sínteses testadas foi de 10 °C/ min., e com o intuito de diminuir o número de camadas dos nanotubos obtidos, foi testada uma taxa de aquecimento de 3 °C / min. As amostras obtidas através desta condição de síntese foram analisadas por SEM e TEM. Além da presença de algumas estruturas descritas anteriormente como folhas e fios, as amostras apresentam alguns nanotubos individualizados, mais retos e com maior comprimento e menor diâmetro (Figura 50). A

partir da análise da Figura 50 é possível observar nanotubos com mais de 10 μm de comprimento e cerca de 50 nm de diâmetro.

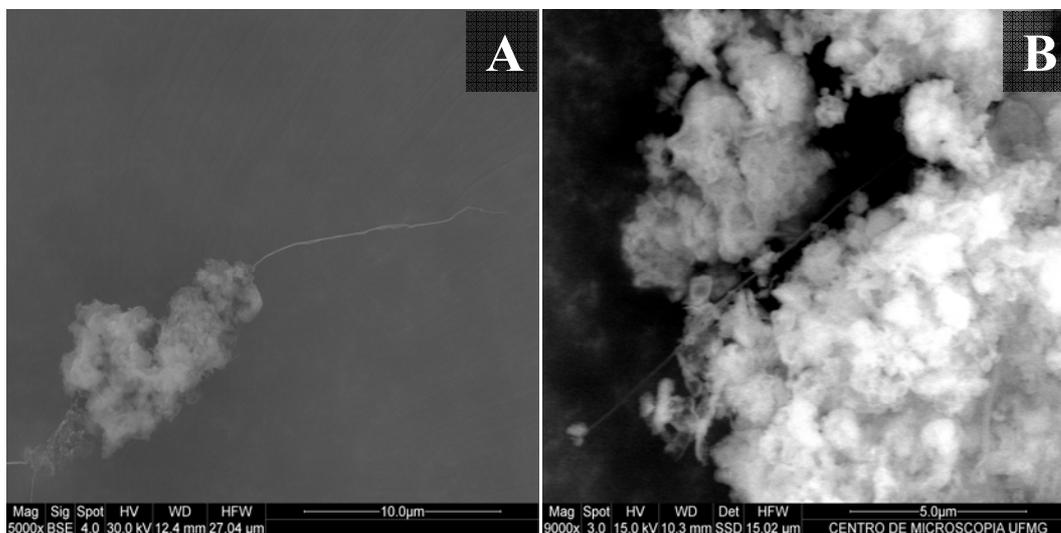


Figura 50 – Imagens obtidas por SEM de amostras de BNNT obtidas a 950 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A Figura 51 mostra alguns nanotubos com cerca de 3 μm de comprimento e 30 nm de diâmetro. Essas micrografias obtidas por SEM, Figura 51(A), são relacionadas a algumas imagens obtidas por TEM mostradas na Figura 51(B), 51(C) e 51(D). Nas imagens (C) e (D) que foram obtidas com maior aumento é possível observar dois nanotubos distintos que possuem características semelhantes. Os nanotubos possuem paredes com cerca de 10 nm de espessura, e aproximadamente 30 camadas que estão organizadas de forma relativamente uniforme. O interior dos tubos possui cerca de 14 nm de diâmetro.

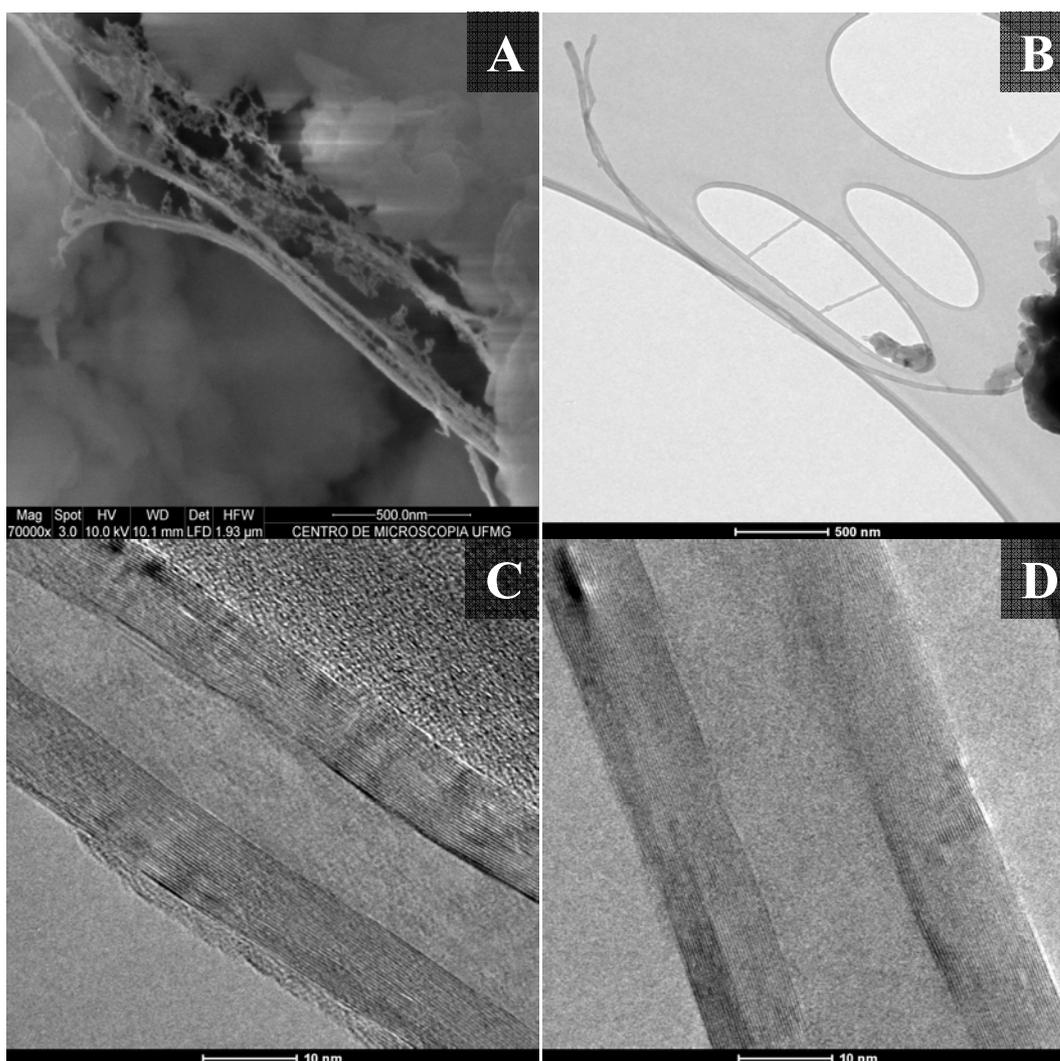


Figura 51 – Imagens de TEM de amostras de BNNT obtidas a 950 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min.. A) imagem de SEM; B) imagem de TEM; C) e D) imagens de TEM com maior aumento permitindo uma melhor visualização das paredes dos tubos.

A análise da Figura 52 é muito importante porque mostra a capacidade de produção de nanotubos com características diferentes. De acordo com a proposta de aplicação do material final, pode ser necessário a utilização de nanotubos com menor diâmetro e menor número de camadas, como o BNNT mostrado na imagem 50A que possui aproximadamente 10 nm de diâmetro total e 5 nm de diâmetro interno, as paredes possuem cerca de 3 nm de espessura e aproximadamente 8 camadas. Este nanotubo possui camadas com alguns defeitos e é encontrado na amostra em pequena quantidade. Entretanto, a simples identificação de um BNNT com essas características já representa um avanço neste trabalho.

Se a aplicação escolhida for favorecida por um BNNT maior, poderá ser utilizado outro nanotubo como o apresentado na imagem 50B, que possui aproximadamente 30 nm de diâmetro total e 12 nm de diâmetro interno, as paredes possuem cerca de 9 nm de espessura e aproximadamente 28 camadas. Os nanotubos com essas características possuem camadas com menos defeitos e estão presentes em maior quantidade na amostra.

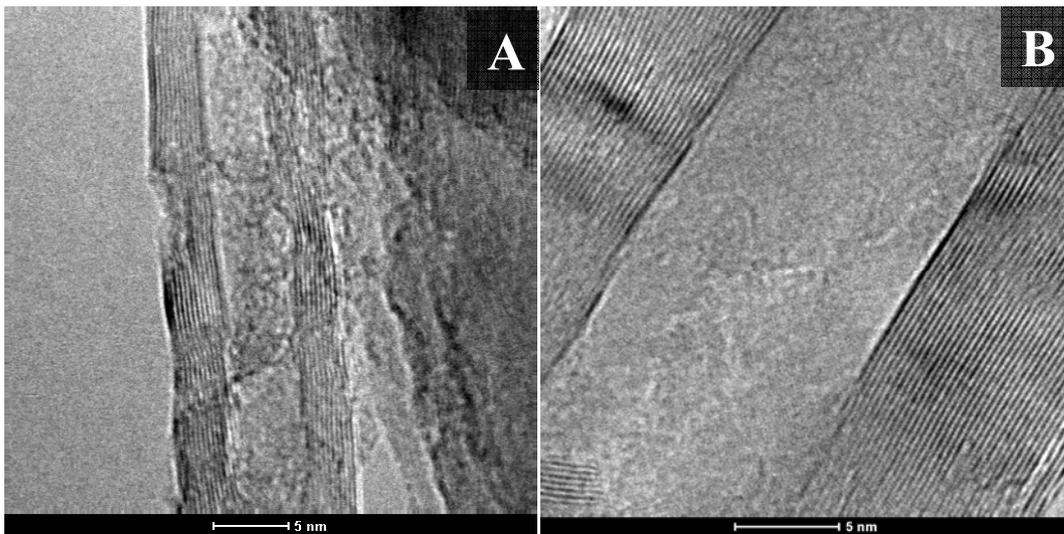


Figura 52 – Imagens de TEM de amostras de BNNT obtidas a 950 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min com diferentes diâmetros.

A amostra apresentou também algumas nanoestruturas descritas na literatura [CHEN, 2004; DEEPAK, 2002], entretanto elas estão presentes em menor quantidade e não possuem tanto valor científico por ter menor potencial de aplicação. Estas imagens são mostradas neste trabalho para efeito de demonstração.

A Figura 53 mostra estruturas descritas na literatura como nanocones [CHEN, 2004], que são nanotubos com menor diâmetro interno formado por vários cones enfileirados. A imagem 53A mostra dois nanocones com cerca de 80 nm de diâmetro, e na imagem 53B o maior aumento possibilita uma melhor visualização do interior do tubo.

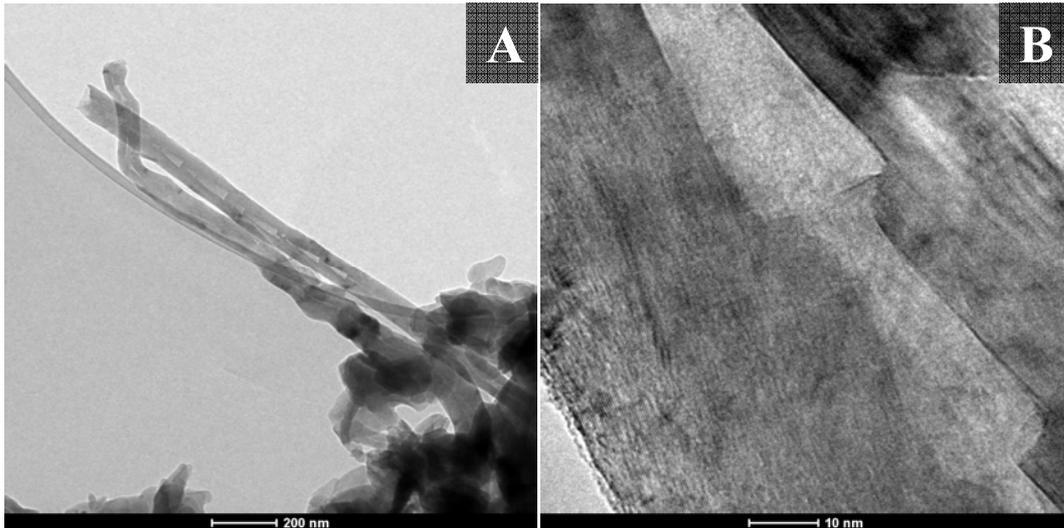


Figura 53 – Imagens de TEM mostrando nanocones de BN com diferentes aumentos.

A Figura 54 apresenta estruturas em forma de tubos, mas sem espaço interno. Estas estruturas são fios em escala nanométrica, e por isso são descritos como *nanowires* [DEEPAK, 2002]. A partir da análise da Figura 54 é possível fazer uma comparação entre dois *nanowires* analisados por SEM e TEM (imagens A e B, respectivamente). Os *nanowires* apresentados possuem cerca de 300 nm de diâmetro.

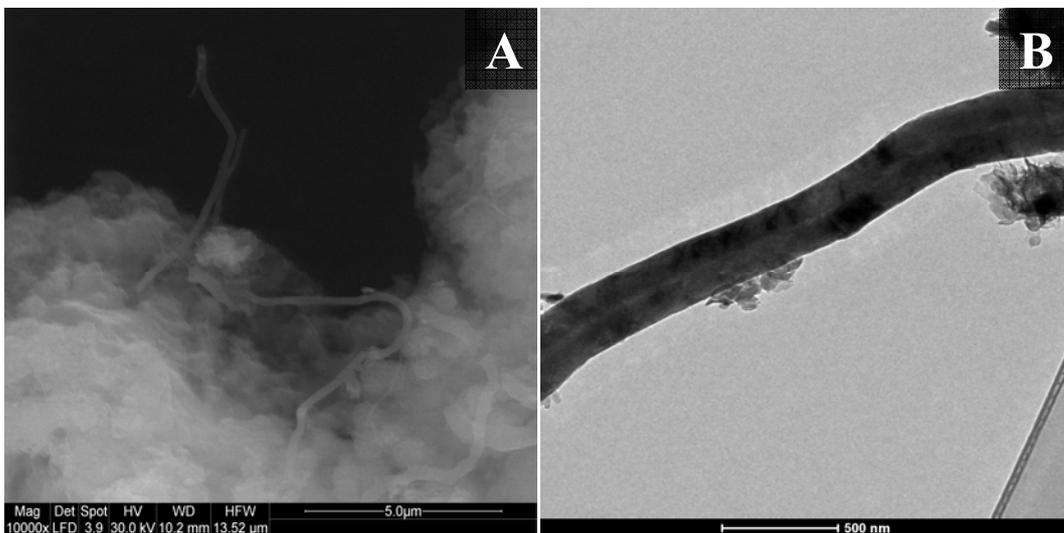


Figura 54 – Imagens de SEM (A) e TEM (B) de *nanowires* de BN de amostras obtidas a 950 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min.

A Figura 55 apresenta um aspecto importante deste trabalho: em uma mesma síntese foi observada a formação de estruturas com morfologias variadas. Trata-se de uma imagem

muito interessante, pois nela é possível observar no mesmo campo a presença de folhas no canto inferior da imagem, e ao centro observa-se dois nanotubos juntos, mas com características diferentes: um nanotubo com cerca de 30 nm e outro com cerca de 120 nm no centro da imagem.

A diferença entre as nanoestruturas formadas se deve as variações nas condições de síntese, principalmente ao gradiente de temperatura do forno, às alterações no fluxo de gás durante a síntese e a grande distribuição do tamanho das partículas do catalisador. Os nanotubos obtidos apresentam-se aglomerados, e possuem diferentes diâmetros e comprimentos, e também variações na nanoestrutura conforme descrito acima; contudo, estas diferentes nanoestruturas podem ser separadas por meio de processos pós-síntese. Assim, o conhecimento da “química” da superfície dos nanotubos, sua reatividade e seletividade, tem sido fortemente requerido e explorado, no sentido de favorecer a seleção dos nanotubos por tipos, o estudo fundamental de um tubo individual e a sua interação com diferentes meios, sobretudo o biológico. Este assunto segue como proposta para trabalhos futuros.

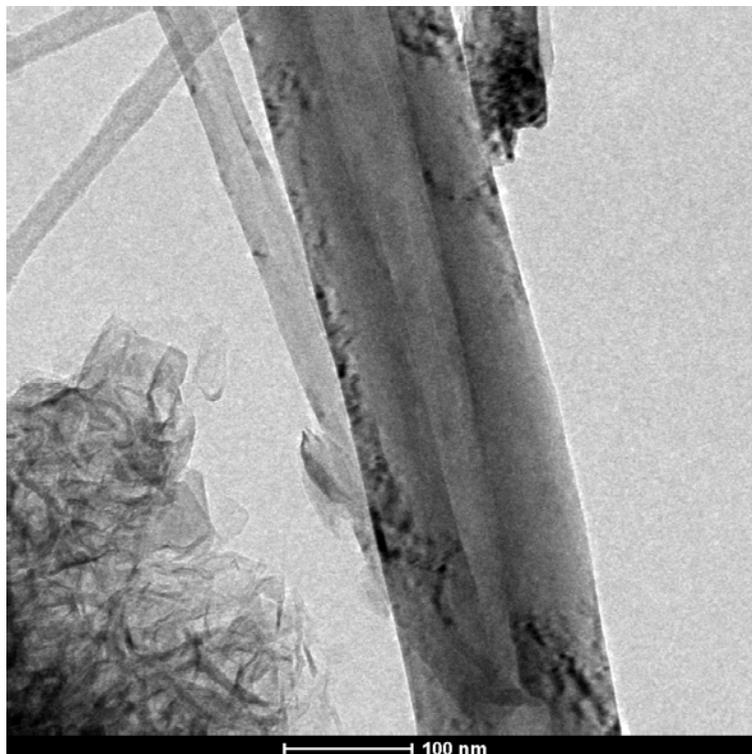


Figura 55 – Imagem de TEM de nanoestruturas de BN tratadas a 1300 °C mostrando as diferentes estruturas obtidas durante a síntese.

5.5 Teste de citotoxicidade

A proposta final para os materiais obtidos neste trabalho é a análise futura dos mesmos em relação ao potencial para bioaplicações; por isso foi realizado um teste preliminar que mediu o percentual de hemólise provocada pelo material. A amostra utilizada foi o BNNT obtido a 1300 °C.

A partir da análise dos dados apresentados na Figura 56 pode-se observar que a porcentagem de hemólise tendeu a zero para todas as concentrações testadas, tanto para as replicatas e repetições. Esses resultados sugerem que os materiais testados não possuem atividade hemolítica considerável, indicando haver uma boa tolerância aos materiais. O percentual de hemólise causado pelo material é inferior ao limite de detecção do aparelho, por isso outros testes serão feitos para verificar a citotoxicidade do BN em condições ainda mais sensíveis e duradoras para atestar sua aplicação real em condições biológicas.

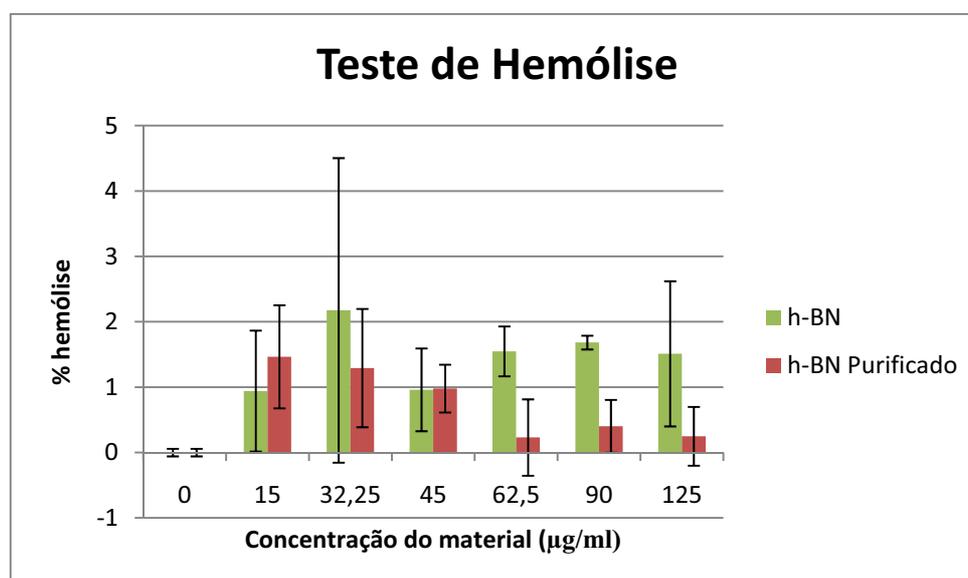


Figura 56 – Resultado do teste de hemólise para amostra tratada a 1300 °C, antes e após a purificação.

6 CONCLUSÕES

O trabalho possibilitou a síntese, caracterização e purificação de nanoestruturas de nitreto de boro de forma satisfatória. Algumas limitações apresentadas foram esclarecidas e serão corrigidas em trabalhos futuros.

Com a introdução do nitrato de amônio como fonte de nitrogênio e a otimização das condições de síntese obteve-se h-BN em quantidades significativas.

A partir das técnicas de FTIR e XRD foi possível constatar que a hematita presente no material de partida é reduzida a ferro metálico por volta de 800 °C. A reação tem o óxido de ferro wustita como produto intermediário. Este resultado foi confirmado pela espectroscopia Mössbauer.

A partir da análise de SEM foi possível observar que não houve formação significativa de BNNTs que são as nanoestruturas desejadas. Por causa disso foi proposto um segundo tratamento térmico.

Entre as nanoestruturas encontradas após o segundo tratamento térmico estão: nanofolhas, nanofibras, nanocones, “bamboo-like”, nanofios e nanotubos.

A presença de diversas estruturas com morfologias diferentes pode ser atribuída principalmente à grande distribuição do tamanho das partículas do catalisador, às variações no fluxo de gás durante a síntese, e à presença de um gradiente de temperatura do forno.

Em relação aos nanotubos formados, de maneira geral foi observado um bom ordenamento das paredes e uma pequena quantidade de defeitos, porém, há uma grande variação no diâmetro (entre 10 e 120 nm) e no número de camadas.

Através do método de purificação com HCl foi possível remover a maior parte das impurezas presentes na amostra, e ainda manter a integridade estrutural do material.

O teste inicial de citotoxicidade demonstrou que as nanoestruturas de nitreto de boro não apresentam atividade hemolítica considerável, indicando uma boa tolerância biológica para as mesmas.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Otimizar os processos de síntese e purificação das nanoestruturas de nitreto de boro, alterando alguns parâmetros, como: tipo de catalizador, fluxo de gás e temperatura;
- Modificar superficialmente os materiais através de funcionalização não covalente com diferentes polímeros biocompatíveis;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas e microestruturais das amostras funcionalizadas através da combinação de diferentes técnicas (XRD, FTIR, adsorção de gases, TEM, SEM, TGA, DSC, EDS, XPS, Raman);
- Estudar as características de biocompatibilidade e citotoxicidade dos nanotubos de nitreto de boro;
- Estudar os mecanismos de comportamento das nanoestruturas nos processos biológicos bacterianos, principalmente nos processos de recombinação das mesmas (transformação e variabilidade antigênicas).

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIKENS, P. Nanomateriais proporcionam proteção solar. *Cosmetics & Toiletries*, v 18, p 60-64, 2006.

ALEXANDROV, I. V.; ENIKEEV, N. A. X-ray analysis and computer simulation for grain size determination in nanostructured materials. *Materials Science and Engineering A.*, v.286, p. 110–114, 2000.

ANSEL, H. C.; POPOVICH, N. G; ALLEN JR., L. V. Farmacotécnica: Formas Farmacêuticas E Sistemas De Liberação De Fármacos. São Paulo: Editorial Premier, 1999.

ARENAL, R.; FERRARI, A. C., REICH, S.; WIRTZ, L.; MEVELLEC, J. Y.; LEFRANT, S.; RUBIO, A.; LOISEAU, A. Raman Spectroscopy of Single-Wall Boron Nitride Nanotubes. *Nano Letters*, v. 6 (8), p. 1812-1816, 2006.

BARRET, E.; JOYNER, E.; HALEND, P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, p. 373-380, 1951.

BETTINGER, H. F.; DUMITRICA, T.; SCUSERIA, G. E.; YAKOBSON, B. I. Mechanically induced defects and strength of BN nanotubes. *Physical Review*, p. 65, 2002.

BLASÉ, X.; RUBIO, A.; LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. Stability and band-gap constancy of boron nitride nanotubes. *Europhysical Letters*, v. 28, p. 335–340, 1994.

BOTTINI, M.; BRUCKNER, S.; NIKA, K.; BOTTINI, N.; BELLUCCI, S.; MAGRINI, A.; BERGAMASCHI, A.; MUSTELIN, T. Multi-walled carbon nanotubes induce T lymphocyte apoptosis. *Toxicology Letters*, v. 160, p. 121, 2006.

BOURGEOIS, L.; BANDO, Y.; HAN, W.; SATO, T. Structure of boron nitride nanoscale cones: ordered stacking of 240° and 300° disclinations. *Physical Review*, v. 61, p. 7686–7691, 2000.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, 1938.

BUENO, W. A. Manual de Espectroscopia Vibracional. *McGraw-Hill*, 1990

CHADDERTON, L. T.; YING CHEN. A model for the growth of bamboo and skeletal nanotubes: catalytic capillarity. *Journal of Crystal Growth*, v. 240, p. 164–169, 2002.

CHEN, H.; CHEN, Y.; YU, J.; WILLIAMS, J. S. Purification of boron nitride nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 425, p. 315–319, 2006.

CHEN, L.Y.; GU, Y.L.; LI, Z. F.; QIAN Y.T.; YANG Z. H.; MA J. H. Low temperature synthesis and benzene-thermal growth of nanocrystalline boron nitride. *Journal of Crystal Growth*, v. 273, p. 646-650, 2005.

CHEN, L.Y.; GU, Y.L.; SHI, L.; YANG, Z.H.; MA, J.H.; QIAN, Y.T. A room-temperature approach to boron nitride hollow spheres. *Solid State Communications*, v. 130, p. 537-540, 2004.

CHEN, X.; KIS, A.; ZETTL, Z.; BERTOZZI, C. R. A Cell Nanoinjector Based on Carbon Nanotubes. *Proceedings of the National Academy Sciences of the U.S.A.*, v. 104, p. 8218-8222, 2007.

CHEN, X.; PENG WU, MICHAEL ROUSSEAS, DAVID OKAWA, ZEV GARTNER, ALEX ZETTL, AND CAROLYN R. BERTOZZI. Boron Nitride Nanotubes Are Noncytotoxic and Can Be Functionalized for Interaction with Proteins and Cells. *Journal of the American Chemical Society*, p. 131, 890–891, 2009.

CHEN, Y.; CHADDERTON, L. T.; FITZ GERALD, J.; WILLIAMS, J. S.; BULCOCK, S. A solid-state process for formation of boron nitride nanotubes. *Applied Physics Letters*, v. 74, p. 2960–2962, 1999.

CHEN, Y.; CONWAY, M.; WILLIAMS, J. S.; ZOU, J. Large-quantity production of high-yield boron nitride nanotubes. *Materials Research Society*, v. 17 p 1896-1899, 2002.

CHEN, Y.; XUE, X.; WANG, T. Large-scale controlled synthesis of silica nanotubes using zinc oxide nanowires as templates. *Nanotechnology*, v. 16, p. 1978–1982, 2005.

CHEN, Y.; ZOU, J.; CAMPBELL, S. J.; CAER, G. C. Boron nitride nanotubes: Pronounced resistance to oxidation. *Applied Physics Letters*, v. 84, p. 13, 2004.

CHIEN, Y.W. Novel Drug Delivery Systems 2.ed. *Drugs and the pharmaceuticals science*, v. 50, 1992.

CHOPRA, N. G.; ZETTL, A. Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube. *Solid State Communications*. v. 105, p. 297–300, 1998.

CHOPRA, N.G. et al. Boron Nitride Nanotubes. *Science*, v. 269 p. 966-967, 1995.

CIOFANI, G.; RAFFA, V.; MENCIASSI, A.; CUSCHIERI, A. Boron nitride nanotubes: An innovative tool for nanomedicine. *Nanotoday*, v. 4, p. 8-10, 2009.

CUI, D. X.; TIAN, F. R.; OZKAN, C. S.; WANG, M.; GAO, H. J. Effects of Carbon Nanotubes on the Proliferation and Differentiation of Primary Osteoblasts. *Toxicology Letters*, v. 155, p. 73, 2005.

CUMINGS, J. & ZETTL, A. Mass-production of boron nitride double-wall nanotubes and nanococoons. *Chemical Physics Letters*, v. 316, p. 211–216, 2000.

DEEPAK, F. L.; VINOD, C. P.; MUKHOPADHYAY, K.; GOVINDARAJ, A.; RAO, C. N. R. Boron nitride nanotubes and nanowires. *Chemical Physics Letter*. v. 353 p. 345 - 352, 2002.

DINIZ, C. F.; BALZUWEIT, K; MOHALLEM, N. D. S. Alumina nanotubes: preparation and textural, structural and morphological characterization. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 9, p. 293-300, 2007.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. Carbon Nanotubes. *Berlin : Springer-Verlag*, 2000.

DREXLER, K. E.; PETERSON, C. Nanotechnology and Enabling Technologies. *The Foresight Institute*, 1989.

ENGLER, M.; LESNIAK, C.; DAMASCH, R.; RUISINGER, B.; EICHLER, J. Hexagonal Boron Nitride (hBN) Applications from Metallurgy to Cosmetics. *German Ceramic Society*. v. 84, p. 49-53, 2007.

GAN, W.Z.; DING, X. X.; HUANG, Z. X.; HUANG, X. T.; CHENG, C.; TANG, C.; QI S. R. Growth of boron nitride nanotube film in situ. *Applied Physics A*, v. 81, p. 527-529, 2005.

GAO, L.; LI, J. Preparation of Nanostructured Hexagonal Boron Nitride Powder. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 86, p.1982-1984, 2003.

GOLBERG, D. & BANDO, Y. Unique morphology of boron nitride nanotubes. *Applied Physics Letters*, v.79, p. 415–417, 2001.

GOLBERG, D.; BANDO, Y.; TANG, C., ZHI, C. Boron nitride nanotubes. *Advanced Materials*, v. 19, p. 2413-2432, 2007.

GREENWOOD, N. N.; GIBB, T. C. Greenwood and Gibb, Mossbauer Spectroscopy. *London, Chapman and Hall*, 1971.

HAO, X.; YUB, M.; CUI, Z.; XU, X.; WANG, Q.; JIANG, M. The effect of temperature on the synthesis of BN nanocrystals. *Journal of crystal growth*, v. 241, p. 124, 2002.

HARRIS, P. J. F., Carbon nanotubes and related structures. *Cambridge, UK: Cambridge (University Press)*, 1999.

HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E.; WIBERG, N. Inorganic Chemistry. *Academic Press*, p. 983, 2001.

HUANG, J.; ZHU, T. Y. Advanced in Synthesis and Characterization of Boron nitride. *Defect and Diffusion Forum*, v. 186-187 p. 1-32, 2000.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354(7), p. 56-58, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T.; ANDO, Y. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature*, v. 356, p. 776–778, 1992.

ISHIGAMI, M.; ALONI, S.; ZETTL, A. Properties of Boron Nitride Nanotubes. *American Institute of Physics*, 2003.

JAVEY, A. The 2008 Kavli Prize in Nanoscience: Carbon Nanotubes. *ACSNANO*. v. 2, p. 1329 – 1335, 2008.

KAR, T.; CUMA, M.; SCHEINER, S. Structure, stability and bonding of BC₂N: an ab-initio study. *Journal of Physical Chemistry*. v. 102, p. 10134–10 141, 1998.

KAWASHITA, M.; TANAKAB, M.; KOKUBOC, T.; INOUED, Y.; YAOE, T.; HAMADAF, S.; SHINJOF, T. Preparation of ferrimagnetic magnetite microspheres for in situ hyperthermic treatment of cancer. *Biomaterials*, v. 26, p. 2231-2238, 2005.

KOSTARELOS, K.; LACERDA, L.; PASTORIN, G.; WU, W.; WIECKOWSKI, S.; LUANGSIVILAY, J.; GODEFROY, S.; PANTAROTTO, D.; BRIAND, J. P.; MULLER, S.; PRATO, M.; BIANCO, A. *Nanotechnology*, v. 2, p. 108, 2007.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F., SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318(14), p. 162-163, 1985.

LACERDA, L.; BIANCO, A.; PRATO, M.; KOSTARELOS, K. Carbon nanotubes as nanomedicines: From toxicology to pharmacology. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 58(14), p. 1460–1470, 2006.

LAU, W.M.; YU, W.J.; CHAN, S.P.; LIU, Z.F.; ZHENG, Q.Q. Ab initio study of phase transformations in boron nitride. *Physical Review B*, v.67, 2003.

LEE, R. S.; CAVILLET, J.; CHAPELLE, M. L.; DE LA LOISEAU, A.; COCHON, J. L.; PIGACHE, D.; THIBAUT, J.; WILLAIME, F. Catalyst-free synthesis of boron nitride single-wall nanotubes with a preferred zig-zag configuration. *Physical Review B*, v. 64, p. 1405–1408, 2001.

LEGODEC, Y. D. MARTINEZ-GARCIA; SOLOZHENKO, V.L.; MEZOUAR, M.; SYFOSSE, G.; BESSON, J.M. Compression and thermal expansion of rhombohedral boron nitride at high pressures and temperatures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 61 p 1935- 1938, 2000.

LIMA, M. Síntese de nanotubos de carbono por deposição química de vapor catalisada: correlação entre parâmetros de processo e características estruturais. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2007.

LOISEAU, A.; WILLAIME, F.; DEMONCY, N.; HUG, G.; PASCARD, H. Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge. *Physical Review Letters*, v.76, p. 4737–4740, 1996.

LOUCHEV, O. A.; SATO, Y.; KANDA, H.; BANDO, Y. Coupling of kinetic and transport phenomena in self-organization of C-B-N nanotube growth into sandwich structures. *Applied Physics Letters*, v. 77, p. 1446–1448, 2000.

LOURIE, O. R.; JONES, C. R.; BARTLETT, B. M.; GIBBONS, P. C.; RUOFF, R. S.; BUHRO, W. E. CVD growth of boron nitride nanotubes. *Chemical Materials*, v. 12, p. 1808–1810, 2000.

MA, R. Z.; BANDO, Y.; SATO, T. CVD synthesis of boron nitride nanotubes without metal catalysts. *Chemical Physics Letters*, v. 337, p. 61–64, 2001.

MA, R.; BANDO, Y. Pyrolytic-grown B–C–N and BN nanotubes. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 4, p. 403–407, 2004.

MA, R.; BANDO, Y.; SATO, T. Bamboo-like boron nitride nanotubes. *Journal of Electronic Microscopy*. v. 51, p. 259-263, 2002.

MACAK, J. M. et al. Nonaqueous Viscous Electrolytes for Growth of Anodic Titania Nanotubes. *Angew Chemical*, v. 44, p. 7463, 2005.

MAGREZ, A.; KASAS, S.; SALICIO, V.; PASQUIER, N.; SEO, J. W.; CELIO, M.; CATSICAS, S.; SCHWALLER, B.; FORRO, L. Cellular toxicity of carbon-based nanomaterials. *Nano Letters*, v. 6, p. 1121, 2006.

MENON, M. & SRIVASTAVA, D. Structure of boron nitride nanotubes: tube closing versus chirality. *Chemical Physics Letters*, v. 307, p. 407–412, 1999.

MINGTAO, Z.; YINGLIANG, L.; YUNLE, G.; ZILIN, X. Synthesis and characterization of boron nitride sponges as a novel support for metal nanoparticles. *Science China Ser*, v. 51 (3), p. 205-210, 2008.

NOHYNEK, G. J.; LADEMANN, J.; RIBAUD, C.; ROBERTS, M. S. Grey goo on the skin? Nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety. *Criticals Reviews in Toxicology*, v. 37, p. 251-277.

OKU, T.; KUNO, M.; KITAHARA, H. Formation, atomic structures and properties of boron nitride and carbon nanocage fullerene materials. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 3 (7), p. 597-612, 2001.

PAN, Y.; HUO, K. F.; HU, Y. M.; FU, J. J.; LU, Y. N.; DAI, Z. D.; HU, Z.; Chen, Y. Boron nitride nanocages synthesized by a moderate thermochemical approach. *Small*, v. 1(2), p. 1199-1203, 2005.

PANKHURST, Q. A.; CONNOLLY, J.; JONES, S. K.; DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Applied Physics*, v. 36, p. R167–R181, 2003.

RANADE, V., et.al. Drug Delivery Systems. 2. ed. *London: CRC Press*, 2003.

RAO C. N. R., SATISHKUMAR B. C., GOVINDARAJ A., NATH M. Nanotubes. *Chemphyschem*, v.2, p. 78-105, 2001.

RAO, L; KANER, R. B. Rapid Solid-State-Precursor Synthesis of Crystalline Boron Nitride. *Inorganic Chemistry*, v. 33, p. 3210, 1994.

RUBIO, A.; CORKILL, J. L.; COHENET, M. L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. *Physical Review*, v. 49, p. 5081, 1994.

RUSHTON, B.; MOKAYA, R. Mesoporous boron nitride and boron-nitride-carbon materials from mesoporous silica templates. *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, p. 235-241, 2008.

SATISHKUMAR, B. C.; GOVINDARAJ, A.; SEN, R.; RAO, C. N. R. Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures. *Chemical Physics Letters*, v. 293, p. 47-52, 1998.

SCHENCK, RUDOLF & DINGMANN, TH. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen III. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 166, p. 113-154, 1927.

SCHIEKE, S. M.; SCHROEDER, P.; KRUTMANN, J. Cutaneous effects of infrared radiation: from clinical observations to molecular response mechanisms. *Photodermatology Photoimmunology & Photomedicine* v. 19 p. 228-234, 2003.

SCHROEDER, P.; POHL, C.; CALLES, C.; MARKS, C.; WILD, S.; KRUTMANN, J. Cellular response to infrared radiation involves retrograde mitochondrial signaling. *Free Radical Biology & Medicine*, v. 43, p. 128–135, 2007.

SMITH, M. W; JORDAN, K. C.; PARK, C.; KIM, W.; LILLEHEI, P. T.; CROOK, R.; HARRISON, J. S. Very long single- and few-walled boron nitride nanotubes via the pressurized vapor/condenser method. *Nanotechnology*, p. 20, 2009.

SOLOZHENKO, V. L.; TURKEVICH, V. Z. Refined Phase Diagram of Boron Nitride. *Journal of Physical Chemistry*, v. 103, p. 2903-2905, 1999.

SOUSA, E.M.B.; PARENTE, J. P.; DOADRIO, J. C.; DOADRIO, A. L.; REGI, M. V. Funcionalization of mesoporous materials with long alkyl chains as a strategy for controlling drug delivery pattern. *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, p. 462-466, 2006.

SOUZA, K. C.; MOHALLEM, N. D. S.; SOUSA, E. M. B. Mesoporous silica-magnetite nanocomposite: facile synthesis route for application in hyperthermia. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 53, p. 418-427, 2010.

SRIVASTAVA, D.; MENON, M. & CHO, K. Anisotropic nanomechanics of boron nitride nanotubes: nanostructured 'skin' effect. *Physical Review*, p. 63, 2001.

STAR, A.; TU, E.; NIEMANN, J.; GABRIEL, J. C. P.; JOINER, C. S.; VALCKE, C. *Proceedings of the National Academy Sciences of the U.S.A.*, v. 103, p. 921, 2006.

STRÖCK, M. Eight allotropes of carbon.png. Disponível na internet via: [http://wikipedia.org/wiki/image: Eight_allotropes_of_carbon.png](http://wikipedia.org/wiki/image:Eight_allotropes_of_carbon.png). 2007.

TANG, C. C.; FAN, S. S.; LI, P.; LIU, Y. M.; DANG, H. Y. Synthesis of boron nitride in tubular form. *Materials Letters*, v. 51, p. 315-319, 2001.

TERAUCHI, M.; TANAKA, M.; SUZUKI, K.; OGINO, A.; KIMURA, K. Production of zig-zag BN nanotubes and BN nanocones by thermal annealing. *Chemical Physics Letters*, v. 324, p. 359–364, 2000.

TERRONES, M., et al. Pyrolytically grown B_xC_yN_z nanomaterials: nanofibres and nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 257, p. 576–582, 1996.

TERRONES, M.; ROMO-HERRERA, J. M.; CRUZ-SILVA, E.; LÓPEZ-URÍAS, F.; MUNOZ-SANDOVAL, E.; VELÁZQUEZ-SALAZAR, J. J.; TERRONES, H.; BANDO, Y.; GOLBERG, D. Pure and doped boron nitride nanotubes. *Materials Today*, v. 10, p. 30-38, 2007.

TOUMEY C. Apostolic Sucession. *Engineering & Science I*. p. 16-23, 2005.

VILCARROMERO, J.; CARREÑO, M.N.P.; PEREYRA, I. Mechanical properties of boron nitride thin films obtained by RF-PECVD at low temperatures. *Thin Solid Films*, v. 373. p. 273-276, 2000.

WILLS, R. R. Wurtzitic Boron Nitride - A Review. *International Journal of High Technology Ceramic*, v. 1, p. 139, 1985.

WONG, S. S.; JOSELEVICH, E.; WOOLLEY, A. T.; CHEUNG, C. L.; LIEBER, C. M. *Nature*, v. 394, p. 52, 1998.

WOOD, J. The top ten advances in materials science. *Materials Today*, v. 11(1-2), p. 40-45, 2008.

YU, D. P.; SUN, X. S.; LEE, C. S.; BELLO, I.; LEE, S. T.; GU, H. D.; LEUNG, K. M.; ZHOU, G. W.; DONG, Z. F.; ZHANG, Z. Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature. *Applied Physics Letters*, v. 72, p. 1966–1968, 1998.

YUAN, S.; WANG, W.; FERNANDO, K. A. SHIRAL; WANG, X.; LIN, Y.; SUN, YA-PING. Solubilization of boron nitride nanotubes. *Chemistry Communication*. p. 3670-3672, 2005.

ZHANG, Z.; ZHANG, L.; CHEN, L.; CHEN, L.; WAN, Q-H. Synthesis of novel porous magnetic silica microspheres as adsorbents for isolation of genomic DNA. *Biotechnology Progress*, v. 22, p. 514-518, 2006.

ZHI, C. Y.; BANDO, Y.; TANG, C.; GOLBERG, D. Perfectly Dissolved Boron Nitride Nanotubes Due to Polymer Wrapping. *Journal of American Chemical Society*, v. 127, p. 15996-15997, 2005.

ANEXO

Este anexo contém a descrição de alguns experimentos que foram realizados durante a execução deste trabalho. Os resultados estão em fase inicial e serão repetidos posteriormente. Porém, a descrição deles é importante para o estabelecimento de parâmetros futuros.

Estudo de liberação prolongada

As amostras de BN foram conformadas em pastilhas para testes preliminares de liberação controlada de fármacos. Aproximadamente 0,1 g do pó serão comprimidos a uma pressão de 300 MPa, com aproximadamente 15 segundos de compactação em uma prensa hidráulica marca CIOLA.. As pastilhas obtidas apresentaram aproximadamente 6 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. As pastilhas obtidas foram presas em um fio cirúrgico e submersas em recipientes de polietileno contendo uma solução de alfa-tocoferol (vitamina E) na concentração de 1 mg/mL, durante 3 dias, sob agitação.

Após o período de incorporação, as matrizes foram lavadas com água destilada para retirar o excesso de fármaco na superfície e secas à temperatura ambiente. O alfa-tocoferol foi escolhido por se tratar de um agente antioxidante lipofílico muito utilizado em formulações cosméticas.

Para quantificar a concentração do princípio ativo incorporado e posteriormente liberado, foi feita uma curva de calibração para o alfa-tocoferol considerando a absorbância no comprimento de onda de 283 nm, em um espectrofotômetro Cary UV-VIS 50. A curva de calibração possibilitou a quantificação da concentração do princípio ativo durante as medidas.

Os dispositivos de liberação foram imersos em frascos esterilizados de polietileno contendo 30 mL de etanol. O perfil da liberação foi obtido medindo-se a concentração da droga nas soluções acima em intervalos de tempo de aproximadamente 10 minutos nas primeiras duas horas.

A Figura 57 apresenta o perfil de liberação do α -tocoferol utilizando BN nanoestruturado como matriz. É possível observar que houve um pequeno prolongamento da liberação do princípio ativo, mantendo o BN nanoestruturado como um material com potencial para liberação

prolongada de princípios ativos. Entretanto, um novo experimento será feito com amostras em triplicata e contemplando a liberação por um maior período de tempo.

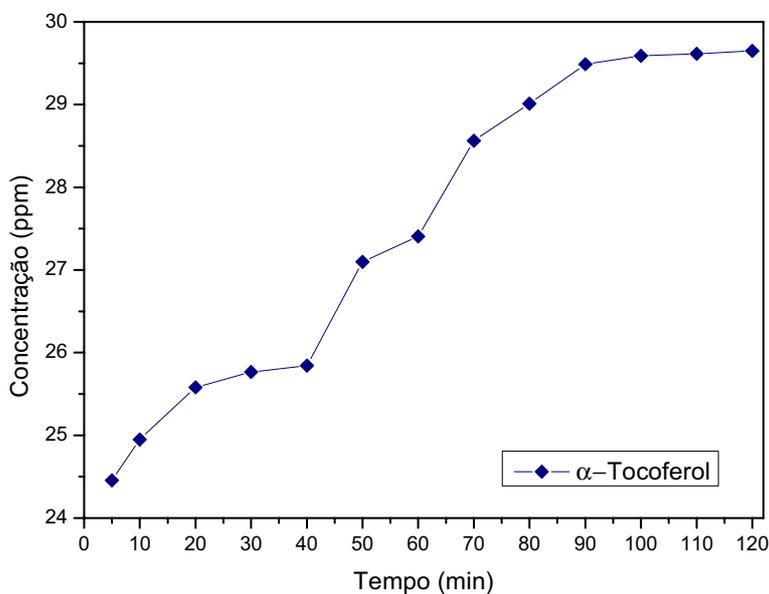


Figura 57 – Perfil de liberação do α -tocoferol.

Preparação de emulsões

Foram preparadas três formulações cosméticas diferentes variando a composição da fase ativa conforme mostrado na Tabela VI. A emulsão 1 é o grupo controle, pois contém como fase ativa apenas o dióxido de titânio, que possui ação de absorção na faixa do UV. Além do dióxido de titânio, as emulsões 2 e 3 contêm BN nanoestruturado e BN comercial, respectivamente.

Tabela VI – Composição das emulsões com diferentes fases ativas.

Emulsão	Fase ativa	Quantidade (%)
1	Propilenoglicol	5%
	Dióxido de titânio	3%
2	Propilenoglicol	5%
	Dióxido de titânio	3%
	BN nanoestruturado	3%
3	Propilenoglicol	5%
	Dióxido de titânio	3%
	BN comercial	3%

Todas as emulsões apresentaram características semelhantes: cor branca, odor característico, boa sensação ao toque e de boa aparência. Além disso, as características físicas foram avaliadas pelo pH, que tem valor em torno de 7. As emulsões mostraram boa estabilidade na formulação e mantiveram suas características por mais de 90 dias.

Uma aplicação importante potencial para o material desenvolvido neste trabalho é como princípio ativo adjuvante na formulação de protetores solares com absorção de radiação infravermelha. Para verificar essa propriedade, foi feita uma análise comparativa por FTIR de uma amostra comercial de dióxido de titânio (filtro solar UV) e outra nitreto de boro obtido neste trabalho. O dióxido de titânio tem uma gama diferente de absorção de nitreto de boro. A partir da Figura 58 é possível observar que o nitreto de boro tem uma boa absorção no espectro infravermelho, enquanto TiO_2 não tem absorção neste intervalo. Por outro lado, dióxido de titânio tem de absorção no espectro UV (Figura 59), e isso não é observado para o h-BN.

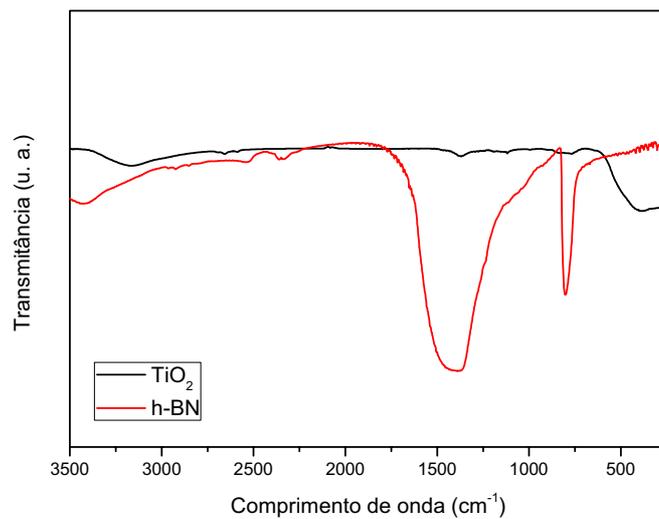


Figura 58 – Espectro comparativo de FTIR entre BN e TiO₂ comercial.

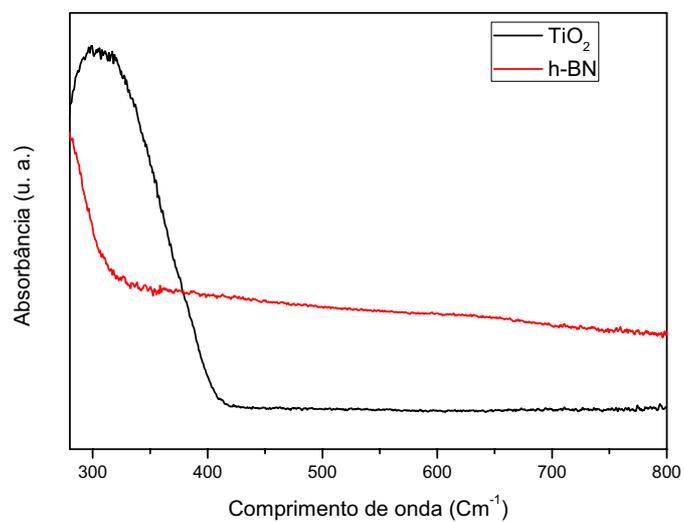


Figura 59 – Espectro comparativo de UV-Vis entre h-BN e TiO₂ comercial.

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](#)