

Universidade da Beira Interior

Departamento de Química



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOBALTITES

PARA APLICAÇÃO EM SUBSTRATOS TÊXTEIS

Estudo da Aplicabilidade Fotoquímica em Suportes Têxteis

Sandra Cristina Nunes Soares

2008

Sandra Cristina Nunes Soares

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOBALTITES

PARA APLICAÇÃO EM SUBSTRATOS TÊXTEIS

Estudo da Aplicabilidade Fotoquímica em Suportes Têxteis

Tese submetida para obtenção do grau de
Mestre em Química Industrial

Orientadora: Professora Doutora Amélia Rute Lima dos Santos
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade da Beira Interior

Dedicatória

A quem me transformou no
melhor que posso ser.

Resumo

A contaminação ambiental é um problema em expansão que não pode ser negligenciado, uma vez que influencia todo o planeta e a nossa vida diária. A eliminação de compostos contaminados reflecte-se em custos de energia.

A indústria têxtil produz uma grande quantidade de efluentes podendo, deste modo, causar sérios problemas ambientais, devido ao facto de os efluentes conterem compostos corados, que são resultado de corantes não fixos a fibras durante os processos de tingimento.

Têm sido investigadas novas tecnologias, quer para a degradação ou imobilização de contaminantes. Uma delas é a fotocatalise heterogénea, a qual faz parte dos Processos de Oxidação Avançados (POA).

O desenvolvimento de novos produtos de vestuário baseados na imobilização de nanopartículas em fibras têxteis tem despertado grande interesse por parte do sector académico e industrial. Actualmente, uma vasta gama de nanopartículas e nanoestruturas podem ser imobilizadas em fibras, proporcionando, deste modo, a produção de superfícies altamente activas que podem adquirir propriedades de bloqueio UV, anti-bacterianas, auto-limpeza, entre outras.

Este trabalho teve como finalidade preparar, sintetizar e caracterizar materiais com granulometria muito fina, se possível na escala nano. As propriedades de superfície, assim como as microestruturas destes pós, que controlam a maioria dos parâmetros requeridos para aplicações específicas, dependem em grande maioria do método de preparação, que vai determinar a morfologia dos produtos finais e o número e tipo de fases cristalográficas. As amostras em estudo foram preparadas pelo método de coprecipitação e maturação em sistema fechado, utilizando cloreto de cobalto (II) hexahidratado, cloreto de ferro (II) tetrahidratado, cloreto de cobre (II) dihidratado, cloreto de zinco (II) como precursores de iões metálicos. Os resultados dos sólidos cristalinos foram caracterizados por DRX, IV e MEV.

Abstract

The environmental contamination is an increasing problem which can not be neglected especially because it influences the entire planet and our daily routine. The elimination of contaminated compounds reflects on energy costs.

The textile industry produces a great amount of wastewater, which causes serious environmental problems, because wastewater contains dye compounds which weren't fixed to the fiber during dyeing process.

There have been investigated new technologies to the degradation or immobilization of pollutants. One of them is heterogeneous photocatalysis which one makes part of Advanced Oxidation Processes (AOP).

The development of clothing products based on nanoparticles immobilization in textile fiber has attracted an increasing academic and industrial interest. Nowadays, a wide range of nanoparticles and nanostructures can be immobilized on fibers, providing the production of highly active surfaces which can show UV blocking, anti-bacterial, self-cleaning properties.

The present work had as purpose to prepare, synthesize and characterize sharp granular materials, if possible, or nanoscale. The surface properties as well as microstructures of these powders, which control most of the required parameters to specific applications, depend mostly on the preparation method, which will determine the morphology of the final products, the number and type of crystallographic phases. The samples were prepared by coprecipitation method and closed system maturation, using cobalt (II), iron (II), copper (II), zinc (II) as metal ions precursors. The resulting polycrystalline solids are characterized by XRD, IR and SEM.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de manifestar o meu reconhecimento a todos aqueles que me apoiaram na preparação e elaboração desta tese:

- À minha orientadora **Professora Doutora Amélia Rute Lima dos Santos** pela disponibilidade, permanente incentivo e apoio prestado no decurso da minha formação. Espero que esta tese seja merecedora da confiança que sempre depositou em mim.
- Ao professor Manuel Magrinho e ao Centro de Óptica da Universidade da Beira Interior pela disponibilidade.
- Aos colegas de trabalho Amílcar e Pedro pela colaboração.
- A meus pais, que foram um pilar na minha formação, pelo apoio e dedicação.
- Aos meus amigos de sempre pelo constante apoio, amizade, e incentivo em todos os momentos.
- Ao Grupo Finsa, mais concretamente, Luso Finsa, a qual proporcionou o meu primeiro emprego e ainda, pela flexibilidade, disponibilidade, compreensão e apoio dados, que foram determinantes na finalização da minha tese.

Índice

Resumo	iii
<i>Abstract</i>	iv
Agradecimentos	v
Índice	vi
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Abreviaturas	xii
1.1. Introdução	1
1.2. Objectivos	1
2. Revisão Bibliográfica	2
2.1. Nanotecnologias	2
2.1.1. Propriedades dadas aos têxteis usando a nanotecnologia	3
2.1.1.1. Repelência à água	3
2.1.1.2. Protecção UV (Ultravioleta)	5
2.1.1.3. Anti-bacteriana	5
2.1.1.4. Anti-estática	5
2.1.1.5. Resistência ao enrugamento	6
2.1.2. Classificação dos nanomateriais	6
2.1.3. Principais aplicações dos nanomateriais	7
2.1.4. Técnicas de Caracterização e Análise de nanomateriais	10
2.1.4.1. Difracção Raio-X (DRX)	10
2.1.4.2. Microscopia de Transmissão Electrónica (TEM)	10
2.1.4.3. Espectroscopia Infravermelho (IR)	11
2.1.4.4. Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)	11
2.1.5. Síntese de Nanopartículas	12
2.2. Processos de Oxidação Avançados	14
2.2.1. Fotocatálise	14
2.2.1.1. Fotocatálise Homogénea	15
2.2.1.2. Fotocatálise Heterogénea	15
2.3. Cobaltites	18
2.3.1. A Estrutura Espinela	18

2.3.2. Métodos de Síntese	19
2.3.2.1. Reacção entre Óxidos em Fase Sólida	19
2.3.2.2. Mistura Mecânica de Sais de Metais de Transição	19
2.3.2.3. Tratamento Térmico de Produtos de Co-precipitação	19
2.3.3. Síntese de Cobaltites: Estado de Arte	21
2.4. Revestimento e/ou fixação de nanopartículas em têxteis	23
3. Materiais e Métodos	33
3.1. Reagentes	33
3.2. Material	33
3.2.1. Preparação e Síntese de Nanocobaltites	33
3.2.2. Caracterização	33
3.3. Síntese Via Húmida	34
3.3.1. Co-precipitação e Maturação em Sistema Fechado	34
3.3.1.1. Realização Experimental	34
3.3.1.2. Esquema Preparativo	36
3.4. Síntese Hidrotermal	39
3.4.1. Síntese Hidrotermal: $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$	39
3.4.2. Síntese Hidrotermal: $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$	40
3.5. Técnicas utilizadas na caracterização química estrutural e morfológica	41
3.5.1. Difracção de raios-X (DRX)	41
3.5.1.1. Realização Experimental	41
3.5.2. Espectroscopia de Infravermelho (IR)	42
3.5.2.1. Realização Experimental	42
3.5.3. Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)	42
3.5.3.1. Realização Experimental	43
4. Resultados e Discussão	43
4.1. Caracterização e Análise de Resultados	43
4.1.1. Difracção de Raios-X (DRX)	43
4.1.2. Espectroscopia de Infravermelho (IR)	49
5. Conclusão	54
6. Referências Bibliográficas	55

Lista de Figuras

Figura 1 – Comparação do tamanho dos nanocristais com bactérias, viroses e outras moléculas.	2
Figura 2 – Flor de lótus.	3
Figura 3 – Modelo de acção das nanoesferas em têxteis: deslizar de uma gota de água numa planta (à esquerda); deslizar de uma gota de água numa planta de lótus (à direita).	4
Figura 4 – Aplicações dos nanomateriais.	7
Figura 5 – Região de frequência de som.	13
Figura 6 – Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: Banda de Valência; BC: Banda de Condução.	16
Figura 7 – Representação de uma espinela do tipo AB_2O_4 .	18
Figura 8 – Representação esquemática: a) Sítio Octaédrico: B – Cinzento; b) Dois sítios Tetraédricos: A – verde; O_4 – Vermelho.	19
Figura 9 – Oxidação da molécula de oxigénio.	24
Figura 10 – Funcionamento dos têxteis com auto-limpeza.	24
Figura 11 – Etapas do uso de microondas.	25
Figura 12 – Tecido de algodão tratado.	26
Figura 13 – Superfícies de têxteis; esquerda: superfície têxtil não tratada; direita: superfície têxtil tratada.	27
Figura 14 – Degradação fotocatalítica do componente odorífero.	28
Figura 15 – Difractograma das amostras de $Zn_xFe_{1-x}Co_2O_4$ a $150^\circ C$.	44
Figura 16 – Difractograma das amostras de $Zn_xFe_{1-x}Co_2O_4$ a $350^\circ C$.	44
Figura 17 – Difractograma das amostras de $Zn_xFe_{1-x}Co_2O_4$ a $500^\circ C$.	45
Figura 18 – Difractograma das amostras de $Cu_xFe_{1-x}Co_2O_4$ a $150^\circ C$.	45
Figura 19 – Difractograma das amostras de $Cu_xFe_{1-x}Co_2O_4$ a $350^\circ C$.	46
Figura 20 – Difractograma das amostras de $Cu_xFe_{1-x}Co_2O_4$ a $500^\circ C$.	46
Figura 21 – Variação dos parâmetros de rede ($a=b=c$) em função de x na série $Zn_xFe_{1-x}Co_2O_4$.	48
Figura 22 – Variação da % de cristalinidade em função de x na série $Zn_xFe_{1-x}Co_2O_4$.	49
Figura 23 – Espectros de Infravermelho comparativos dos componentes	

da série $Zn_xFe_{1-x}Co_2O_4$ tratada às temperaturas de 150, 350 e 500°C no intervalo de 800-400 cm^{-1} .	50
Figura 24 – Espectros de Infravermelho comparativos dos componentes da série $Cu_xFe_{1-x}Co_2O_4$ tratada às temperaturas de 150, 350 e 500°C no intervalo de 800-400 cm^{-1} .	51
Figura 25 – Visão da superfície de $FeCo_2O_4$ (10000x e 20000x, respectivamente).	52
Figura 26 – Visão da superfície de $Zn_{0,25}Fe_{0,75}Co_2O_4$ (10000x e 20000x, respectivamente).	52
Figura 27 – Visão da superfície de $Zn_{0,50}Fe_{0,50}Co_2O_4$ (10000x e 20000x, respectivamente).	52
Figura 27 – Visão da superfície de $Zn_{0,75}Fe_{0,25}Co_2O_4$ (10000x e 20000x, respectivamente).	53
Figura 28 – Visão da superfície de $ZnCo_2O_4$ (10000x e 20000x, respectivamente).	53

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Compostos orgânicos passíveis de degradação fotocatalítica e respectivos exemplos.	17
Tabela 2 – Esquema preparativo do método a temperatura e tempo constante.	36
Tabela 3 – Proporções estequiométricas das soluções catiónicas e massas dos produtos pretendidos.	39
Tabela 4 – Proporções estequiométricas das soluções catiónicas e massas dos produtos pretendidos.	40
Tabela 5 – Propriedades estruturais das amostras de zinco a 150°C.	47
Tabela 6 – Propriedades estruturais das amostras de zinco a 350°C.	47
Tabela 7 – Propriedades estruturais das amostras de zinco a 500°C.	48

Abreviaturas

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

CIEMAT – *Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas*

CQO – Carência Química de Oxigênio

CVD – Deposição Química de Vapor

DRX – Difrração Raio-X

FTIR – Espectroscopia de Reflectância e Transmitância

HRTEM – Microscopia de Transmissão Electrónica de Alta-Resolução

IR – Infra-Vermelho

K – Coeficiente de sorção

MW-Plasma – *Microwave Plasma*

MEV – Microscopia Electrónica de Varrimento

NNI – *National Nanotechnology Initiative*

PDADMAC – Poli(cloreto dialildimetilamónio)

PMA – Poli(ácido metacrílico)

POA – Processos de Oxidação Avançados

RF-Plasma – *Radio Frequency Plasma*

S – Dispersão

TEM – Espectroscopia de Transmissão Electrónica

TGA – Termogravimetria

UV – Ultra-Violeta

XPS – Espectroscopia de raio-X Fotoelectrónica

1.1. Introdução

Nos últimos anos tem-se assistido a um grande esforço no sentido do desenvolvimento de micro/nanotecnologias aplicadas a materiais com propriedades fotoquímicas para a Indústria Têxtil.

O estudo de processos ambientalmente favoráveis e economicamente viáveis baseados em nanomateriais fotocatalisadores e o desenvolvimento de novos materiais têxteis com propriedades fotoquímicas (como materiais/nanomateriais de mudança de cor ou tonalidade, e materiais fotossensíveis) são exemplos deste esforço.

Por outro lado, a utilização destes fotocatalisadores nanocristalinos tem sido limitada, devido, em parte, a dificuldades na sua remoção após o tratamento.

Assim, este trabalho baseia-se na síntese e caracterização de cobaltites de zinco e cobre, do tipo espinela em fase nanométrica para aplicações fotoquímicas em processos de processamento têxtil.

1.2. Objectivos

Sintetizar e caracterizar nanocobaltite do tipo $M_xFe_{1-x}Co_2O_4$ de zinco e cobre, tendo em vista o estudo das suas aplicabilidades fotoquímicas em substratos têxteis.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Nanotecnologias

De acordo com a *National Nanotechnology Initiative (NNI)*, a nanotecnologia é definida como a utilização de estruturas a uma escala nanométrica para a construção de materiais, dispositivos ou sistemas modernos com propriedades melhoradas, devido ao seu tamanho nano. A nanotecnologia não só produz pequenas estruturas, como também uma tecnologia antecipada de fabrico, que pode dar controlo completo e barato da estrutura do material. A nanotecnologia pode ser descrita como as actividades ao nível de átomos e moléculas que têm aplicações no mundo real. As nanopartículas comumente usadas estão na gama dos 1 a 100nm (Vigneshwaram *et al.*, 2006; Wong *et al.*, 2006).

Uma maneira de calibrar a gama do tamanho nanocristalino é compará-lo com outras pequenas coisas no mundo. A figura 1 compara o tamanho de bactérias, viroses e nanocristais (Klabunde, 2001).

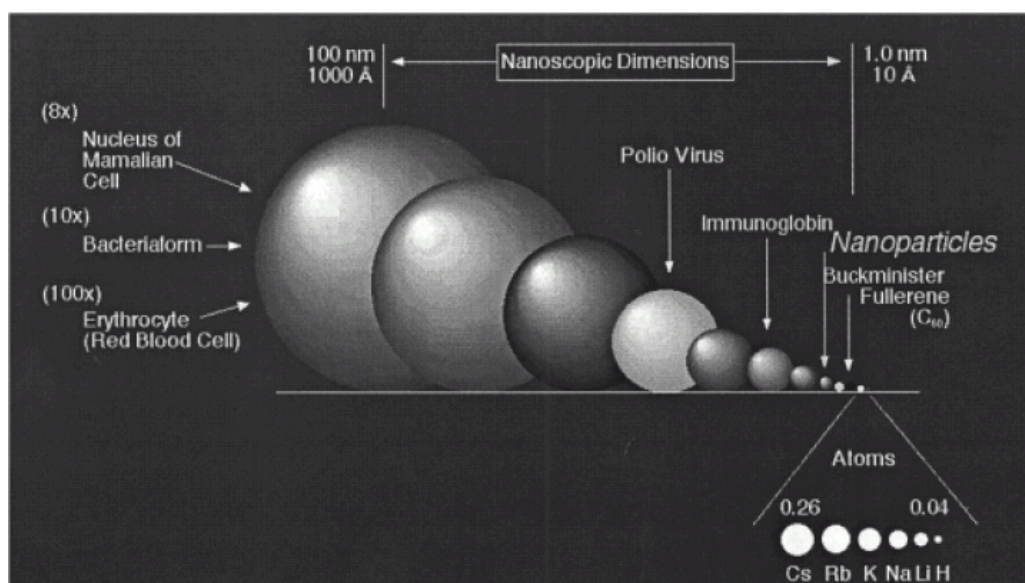


Figura 1 – Comparação do tamanho dos nanocristais com bactérias, viroses e outras moléculas (in Klabunde, 2001).

As únicas e novas propriedades dos nanomateriais atraíram não só cientistas e investigadores, como também industriais e economistas, devido ao seu enorme potencial económico.

A nanotecnologia também tem um verdadeiro potencial comercial para a indústria têxtil. Isto deve-se, principalmente, ao facto de que os métodos convencionais usados frequentemente para dar determinadas propriedades ao tecido não levam a efeitos permanentes, e perderão as suas funções após lavagem ou uso.

O revestimento é uma técnica comum usada para aplicar nanopartículas sobre têxteis. As composições do revestimento que pode modificar a superfície dos têxteis, são usualmente compostas de nanopartículas, um surfactante, ingredientes e um meio condutor. As propriedades dadas aos têxteis usando a nanotecnologia incluem repelência à água, resistência ao sol, resistência ao enrugamento, anti-bacterianas, anti-estáticas e protecção UV (Vigneshwaram *et al.*, 2006; Wong *et al.*, 2006), entre outras.

2.1.1. Propriedades dadas aos têxteis usando a nanotecnologia

2.1.1.1. Repelência à água

Algumas empresas desenvolveram uma nanoesfera para fazer produtos com repelência à água. A impregnação da nanoesfera envolve uma estrutura de superfície tri-dimensional com aditivos de formação de gel que repelem a água e impedem as partículas sujas se prendam a estes. O mecanismo é semelhante ao efeito lótus que ocorre natureza (figura 2). A extraordinária capacidade da flor de lótus em se manter limpa graças às estruturas de superfícies ultra-finas das suas folhas fez com que a flor sagrada dos budistas se tornasse igualmente uma celebridade nas nossas latitudes. Aprendendo com este exemplo da natureza, a ciência reconheceu que não são as superfícies mais lisas, mas as que dispõem de estruturas medindo algumas dúzias de nanómetros que repelem mais eficazmente a água e a sujidade (Wong *et al.*, 2006; ITMA, 2007).

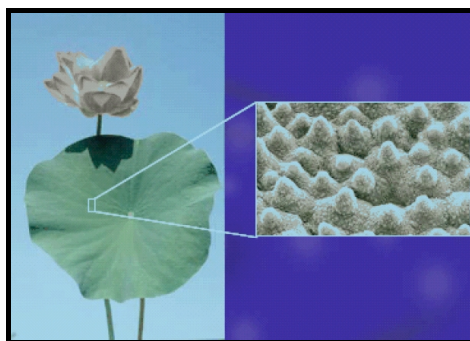


Figura 2 – Flor de lótus (*in* Zabicky, 2006).

O que na superfície das folhas das plantas são minúsculas papilas, em têxteis tratados são inúmeras partículas com um diâmetro inferior a $100nm$ incorporados numa matriz principal. Seja na natureza ou tecnologia – o efeito é o mesmo: estas pequenas saliências afastam por completo as gotas de água e as partículas de sujidade. É por esse motivo que na planta de lótus apenas dois a três por cento da superfície da gota está em contacto com a folha da planta. Uma vez que este contacto mínimo se encontra confinado às extremidades mais externas das papilas, as forças adesivas que de outra forma iriam fazer com que essa gota se espalhasse são também reduzidos para um mínimo. No seu lugar, prevalecem as forças de tensão na superfície da água invariavelmente fazendo com que a gota forme um glóbulo esférico – e a água limita-se a deslizar (figura 3) (ITMA, 2007).

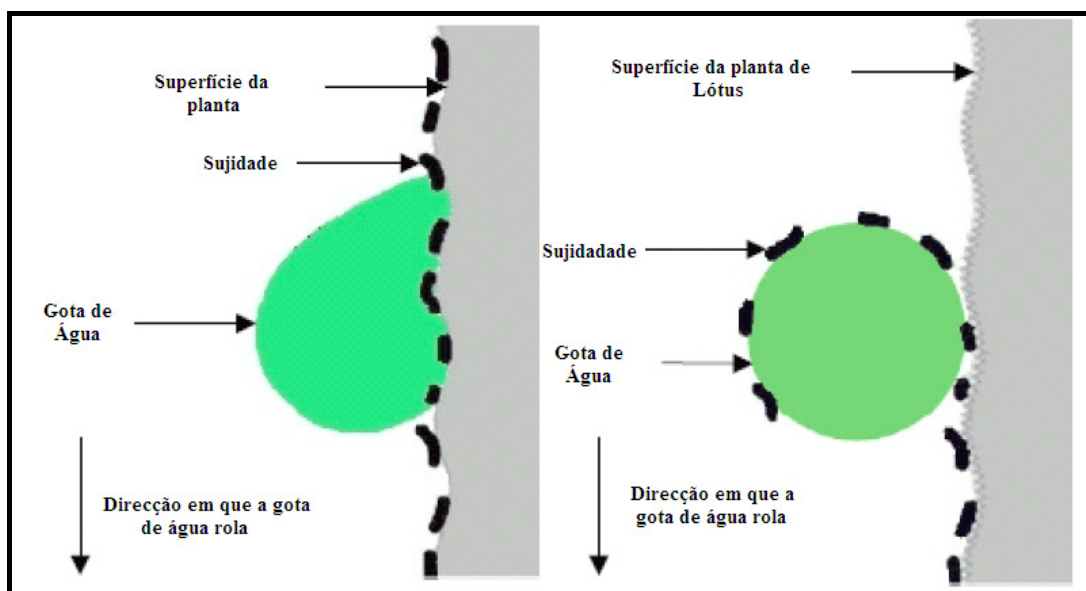


Figura 3 – Modelo de ação das nanoesferas em têxteis: deslizar de uma gota de água numa planta (à esquerda); deslizar de uma gota de água numa planta de lótus (à direita) (adaptado Zabicky, 2006).

Num futuro próximo, uma das perspectivas de algumas empresas passa pela introdução do efeito de auto-limpeza dos têxteis em áreas no nosso quotidiano – especialmente no domínio do vestuário, à prova de sujidade. Aqui, o principal desafio é também um dos mais duros: a máquina de lavar. No decorrer da lavagem, os têxteis são submetidos a uma enorme tensão mecânica que faz com que as estruturas de superfície nanoscópicas do acabamento passem por dificuldades.

Ao otimizar o ligante, consegue-se proporcionar uma estabilidade bem maior sem ter que comprometer o efeito de auto-limpeza. Tudo o que é necessário é uma camada muito fina de material compósito que não afecta de forma alguma o toque do tecido.

2.1.1.2. Protecção UV (Ultravioleta)

Os bloqueadores inorgânicos de UV são preferíveis aos bloqueadores orgânicos de UV, uma vez que estes são não-tóxicos e quimicamente estáveis sob exposição a altas temperaturas e UV. Os bloqueadores inorgânicos de UV são usualmente um certo tipo de óxidos semicondutores, tais como, TiO_2 , ZnO , SiO_2 e Al_2O_3 . Destes semicondutores, o TiO_2 e o ZnO são os mais usados. Foi determinado que o TiO_2 e ZnO são mais eficientes a absorver e espalhar radiação UV, e são, deste modo, mais capazes de bloquear UV. Isto deve-se ao facto que as nanopartículas têm uma área de superfície mais larga por unidade de massa e volume do que os materiais convencionais, levando ao aumento da eficiência em bloquear a radiação UV (Wong et al., 2006).

2.1.1.3. Anti-bacteriana

Para dar propriedades anti-bacterianas são usados: a nanopartícula de prata, TiO_2 , e ZnO . Os iões metálicos e compostos metálicos exibem um certo grau de efeito esterilizante. É considerado que parte do oxigénio no ar ou água se torna em oxigénio activo por meio de catálise com um ião metálico, dissolvendo, por isso, a substância orgânica para criar um efeito esterilizante. Com o uso de nanopartículas por unidade é aumentado, e deste modo o efeito anti-bacteriano pode ser maximizado (Wong et al., 2006).

As nanopartículas de prata têm uma área de superfície extremamente grande e é muito reactiva com proteínas. Quando em contacto com bactérias e fungos, afectará adversamente o metabolismo e inibirá o crescimento da célula (Wong et al., 2006).

2.1.1.4. Anti-estática

A carga estática é maior nas fibras sintéticas, tais como, o *nylon* e *polyester*, porque estes absorvem pouca água. Uma vez que as fibras sintéticas provêm propriedades

anti-estáticas pobres, foi conduzido um estudo relativamente à melhoria das propriedades anti-estáticas dos têxteis, usando a nanotecnologia. Foi determinado que o TiO_2 e ZnO promovem efeitos anti-estáticos, porque estes são materiais electricamente condutores. Tal material ajuda, com eficiência, a dissipar a carga estática que é acumulada no tecido (Wong *et al.*, 2006).

2.1.1.5. Resistência ao enrugamento

Para dar resistência ao enrugamento têxtil, é usada comumente resina em métodos convencionais. Contudo, há limitações ao aplicar resina, incluindo diminuição à tracção da fibra, resistência à abrasão, absorção de água, coloração, entre outras. Para ultrapassar as limitações do uso da resina, alguns investigadores aplicaram TiO_2 e sílica para melhorar a resistência ao enrugamento de algodão e seda, respectivamente. O TiO_2 foi aplicado com ácido carboxílico como catalisador sob irradiação UV para catalisar a reacção cruzada entre as moléculas de celulose e o ácido. Por outro lado, a sílica foi aplicada com anidrido maleico como catalisador; os resultados mostraram que a aplicação de sílica com anidrido maleico podia melhorar, com sucesso, a resistência ao enrugamento da seda (Wong *et al.*, 2006).

2.1.2. Classificação dos nanomateriais

É necessário que algumas definições sejam apresentadas.

Aglomerado (*cluster*) – Colecção de unidades (nanocristais, nanopós) acima de cerca de 50 unidades. Os compostos aglomerados são partes de moléculas cercadas por uma camada ligante, que permite o isolamento de espécies moleculares (estáveis, isoláveis, solúveis) (Klabunde, 2001).

Colóide – Uma fase líquida estável contendo partículas na gama dos 1-1000nm (Klabunde, 2001).

Nanopartícula – Uma partícula sólida na gama dos 1-1000nm que pode ser não cristalina, um agregado de cristalites, ou uma simples cristalite (Klabunde, 2001).

Nanocristal – Uma partícula sólida que é um cristal único na gama dos nanómetros (Klabunde, 2001).

Material nanoestruturado ou de escala nano – Qualquer material sólido que tem uma dimensão nanométrica; três dimensões: partículas; duas dimensões: filmes finos; uma dimensão: fios finos (Klabunde, 2001).

Material em nanofase – O mesmo que o material nanoestruturado (Klabunde, 2001).

Ponto *Quantum* – Uma partícula que exibe um efeito de quantização de tamanho em pelo menos uma dimensão (Klabunde, 2001).

2.1.3. Principais aplicações dos nanomateriais

Na figura 4 estão representadas as principais aplicações dos nanomateriais.

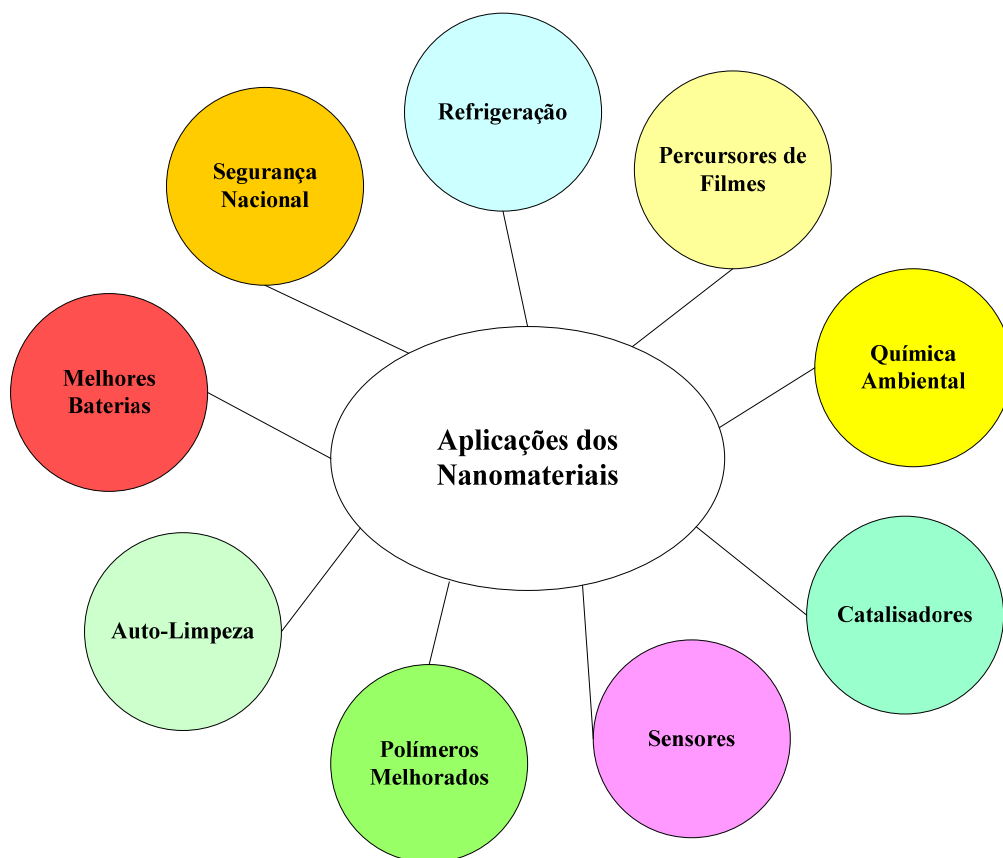


Figura 4 – Aplicações dos nanomateriais.

Refrigeração

Com a aplicação de um campo magnético, a entropia de espécies magnéticas altera, e as condições adiabáticas são mantidas, a aplicação do campo resultará numa mudança de temperatura (*Klabunde, 2001*).

Percursos de Filme

Semelhante ao seu uso em tintas, as soluções coloidais metálicas nanoaquosas provaram ser úteis como percursos para formação de filmes metálicos quando usados como tintas de spray (*Klabunde, 2001*).

Química Ambiental

Células Solares – Nanopartículas semicondutoras, com “band-gaps” adequadas, detêm o potencial para células solares mais eficientes (*Klabunde, 2001*).

Remediação – A fotoexcitação de partículas finas de semicondutores conduz a pares electrão/lacuna cationica que são úteis para a oxidação e redução de poluentes, para o uso em descontaminação de água (*Klabunde, 2001*).

Adsorventes destrutivos – Nanopartículas óxido-metálicas exibem elevadas áreas de superfície e superfícies intrínsecas altamente reactivas, podendo formar gases acídicos fortemente quimisorventes e químicos orgânicos polares. Uma vez que a quimisorção é usualmente observada, estes novos materiais foram titulados de “adsorventes destrutivos” e são úteis em armas anti-químicas/biológicas, na purificação de ar, e como uma alternativa à incineração de substâncias tóxicas (*Klabunde, 2001*).

Catalisadores

O que é significativo neste contexto de materiais nanoestruturados na química é que a catálise heterogénea é dependente das nanopartículas de metais e óxido metálicos, e investigação no efeito do tamanho da partícula e forma (faces do cristal, extremidades, defeitos que levam a um aumento da reactividade da superfície) foi e continua a ser um campo vigoroso (*Klabunde, 2001*).

Sensores

Os agregados porosos de nanopartículas semicondutoras podem ser preparados por compactação a baixa carga. Estes materiais mantêm as suas elevadas áreas de superfície, e quando sofrem adsorção de vários gases, as suas condutividades eléctricas mudam. Para que mais gás seja detectado é adsorvido por unidade de massa, comparado com pós normais compactados, as alterações eléctricas são mais pronunciadas. Deste modo, o uso de nanopartículas rende uma vantagem considerável na tecnologia de sensores (Klabunde, 2001).

Polímeros Melhorados

Estes são efeitos quase mágicos produzidos quando são adicionados nanopós às matrizes poliméricas. Os pós podem ter a forma de partículas finas, estruturas tipo agulhas, ou plaquetas. Há um efeito reforçado de tal modo que a força do compósito é muito aumentada (Klabunde, 2001).

Auto-Limpeza

Há basicamente dois tipos de superfícies de auto-limpeza envolvendo a nanotecnologia. Em primeiro lugar, superfícies microscopicamente ásperas, extremamente repelentes à água: partículas de sujidade dificilmente aderem a estas e são, por isso, removidas pela chuva ou por um simples enxaguar em água. O segundo exemplo é dado por camadas fotocatalíticas: as incrustações de material orgânico são degradadas por irradiação solar (Zabicky, 2006). Para uma utilização eficiente da luz, quer do sol, quer de fontes artificiais, o revestimento deve ser fino e também devem exibir claridade, robustez mecânica, e elevada fotoactividade (Carp *et al.*, 2004).

Melhores Baterias

Os materiais nanoestruturados em baterias de lítio provaram ser muito vantajosos. De uma maneira geral, a capacidade de preparar nanocristais metálicos, podem ser consolidados em eléctrodos de elevada área de superfície, apresenta certas vantagens inerentes, e é certo alcançar progresso futuramente (Klabunde, 2001).

Segurança Nacional

O uso de nanopartículas reactivas de elevada área de superfície, tais como adsorventes destrutivos para a descontaminação de agentes químicos e biológicos provaram ser bastante eficientes, e permitem uma resposta rápida com poucos problemas logísticos (Klabunde, 2001).

Os sensores de materiais tóxicos no ar e na água também são possíveis através de propriedades adsorventes únicas de nanocristais consolidados. De facto, aparecem numerosas áreas onde a segurança nacional pode ser melhorada através de avanços na nanotecnologia em electrónica, óptica, catalisadores e sorventes (Klabunde, 2001).

2.1.4. Técnicas de Caracterização e Análise de Nanomateriais

A caracterização estrutural e morfológica de uma amostra policristalina passa pela determinação da fase ou fases cristalinas presentes, determinação das dimensões da célula unitária, grau de homogeneidade e possíveis variações à estequiometria induzida.

2.1.4.1. Difracção raios-X (DRX)

O método mais usado na identificação de fases cristalinas é a difracção de *raios-X* (Santos, 2000).

Ao aplicarmos a difracção de raios-X a uma amostra cristalina obtemos um difractograma através do qual podemos determinar as distâncias entre os planos reticulares da rede cristalina atribuindo em seguida os índices de *Miller* correspondentes (*hkl*), a fim de se determinar a simetria reticular e as dimensões da malha (Santos, 2000).

2.1.4.2. Microscopia de Transmissão Electrónica (TEM)

Este é o método mais simples e fiável para medir o tamanho e a forma das nanopartículas metálicas (Klabunde, 2001).

Uma alta-voltagem de feixe de electrões passa através de uma amostra muito fina, e as áreas das amostras que não permitem a passagem de electrões permitem a visualização de uma imagem. Devido aos avanços na electrónica, computadores, e técnicas de preparação de amostras, instrumentos de alta-voltagem moderna têm resolução na gama dos $0,1\text{nm}$; deste modo, é possível visualizar átomos “pesados” em alguns casos, e os tamanhos e formas das nanopartículas podem ser facilmente visualizados. A preparação da amostra é crucial, e envolve, normalmente, colocação de suspensões de partículas diluídas sobre redes revestidas com carbono (Klabunde, 2001; Dekker, 2004).

2.1.4.3. Espectroscopia Infravermelho (IR)

O espectro *IR* pode fornecer informação nas camadas orgânicas em redor das nanopartículas metálicas (Dekker, 2004).

A estrutura das camadas orgânicas e a interacção destas com nanopartículas metálicas são efectivas na catálise de nanopartículas metálicas. Assim, a informação dada pelo espectro *IR* é muito importante em alguns casos. O espectro *IR* também pode ser usado para perceber a estrutura da superfície de nanopartículas metálicas (Dekker, 2004).

Por outro lado, os catiões metálicos em coordenação octaédrica de aniões oxigénio, apresentam uma banda de IV a cerca de 570 cm^{-1} , o que é uma indicação importante da formação incipiente da espinela, mesmo quando ainda não apresente uma estrutura cristalina. Assim, este método pode fornecer dados qualitativos importantes para a preparação das estruturas.

2.1.4.4. Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)

A presença de partículas de fases estranhas ou de microdomínios com dimensões reduzidas não detectáveis por difractividade de raios-X de pó pode ser posta em evidência através de técnicas de microscopia electrónica (Santos, 2000).

A base desta técnica consiste no bombardeamento da amostra sólida por um feixe de electrões de alta energia (Santos, 2000).

Da interacção deste feixe de electrões com a superfície da amostra resulta na dispersão de um feixe de raios-X e a emissão de um feixe de electrões secundários de baixa energia (Santos, 2000).

A microscopia electrónica é particularmente útil no estudo da textura, morfologia e homogeneidade das amostras sólidas à superfície (Santos, 2000).

2.1.5. Síntese de Nanopartículas

As nanopartículas podem ser preparadas na forma de pó, cristais ou filmes finos. Quer os pós quer os filmes podem ser produzidos de cristalites variando desde alguns nanómetros até vários micrómetros. Entre os diversos métodos de síntese destacam-se:

(1) Co-Precipitação

Este método envolve a precipitação de hidróxidos pela adição de uma solução básica ($NaOH$, NH_4OH , ureia) a uma matéria-prima seguido da calcinação para cristalizar o óxido. A desvantagem é o controlo tedioso do tamanho da partícula e distribuição de tamanho, e a precipitação (descontrolada) causa, frequentemente, a formação de grandes partículas em vez de nanopartículas (Carp *et al.*, 2004).

Em relação a outros métodos convencionais, a co-precipitação apresenta algumas vantagens, nomeadamente, baixa temperatura de processo, alta pureza e homogeneidade (Lelis, 2006).

(2) Sol-Gel

O método sol-gel é usado para a síntese de filmes finos, pós nanocristalinos, e membranas (Carp *et al.*, 2004). Os precursores, que são, essencialmente, os compostos de iniciação, para a preparação de um colóide, consistem num elemento de metal ou metalóide cercado por diversos elos designados ligandos. Os metais alcóxidos são usados mais amplamente do que qualquer outro precursor, pois os metais alcóxidos reagem prontamente com água (Dekker, 2004).

O processo sol-gel tem várias vantagens, tais como, a elevada pureza, baixas temperaturas de processamento, ultra homogeneidade, baixo custo de processo, os

materiais derivados do sol-gel fornecem a possibilidade de controlar a forma, o tamanho e distribuição das partículas na matriz (Seok *et al.*, 2004; Gedanken *et al.*, 2007; Habibi *et al.*, 2007). A maior desvantagem é o enrugamento do produto resultante durante a secagem ou tratamento de calor (Habibi *et al.*, 2007).

(3) Ultra-som

Foi demonstrado que a irradiação sonoquímica é um método efectivo para a síntese de materiais nanofásicos e para deposição e inserção de nanopartículas para e nos suportes mesoporosos e cerâmicos, assim como polímeros (Gedanken *et al.*, 2007a; Gedanken *et al.*, 2007b).

O ultra-som tende a ser dividido em três categorias (figura 5): Ultra-som de potência (20-100kHz), ultra-som de alta-frequência (1-10 MHz) e ultra-som da audição humana (16 Hz-16 kHz) (Martines *et al.*, 2000).

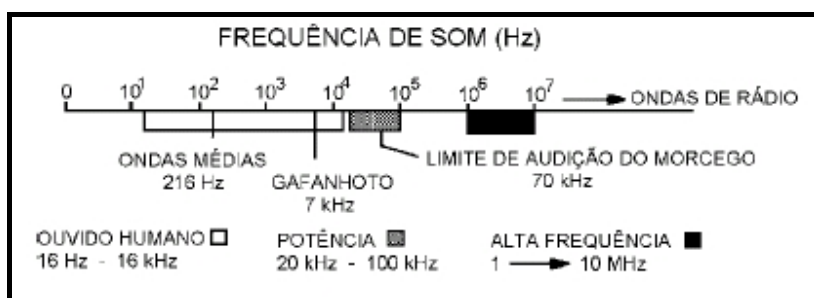


Figura 5 – Região de frequência de som (*in* Martines *et al.*, 2000).

(4) Método da micela/microemulsão inversa

O método da micela inversa é uma técnica que demonstrou um controlo considerável relativamente à distribuição de tamanho de nanopartículas em sistemas óxidos. As micelas inversas são emulsões de água em óleo, nas quais a razão de água para surfactante controla o tamanho dos agrupamentos de água dentro dos quais as sínteses químicas aquosas tomam lugar, e consequentemente controla o tamanho das partículas resultantes. Esta técnica é particularmente atractiva para reacções a temperatura ambiente, tais como a precipitação de nanopartículas óxidas (Dekker, 2004; Morrison *et al.*, 2004).

(5) Deposição Química de Vapor (CVD)

A CVD é uma técnica versátil amplamente usada para revestir grandes áreas de superfície num curto espaço de tempo. Na indústria, esta técnica é aplicada com frequência num processo contínuo para produzir cerâmica e filmes semicondutores. A família da CVD é extensa e divide-se de acordo com as diferenças no método de activação, pressão, e precursores. Os compostos, que variam desde metais a óxidos compósitos, são formados a partir de uma reacção química ou decomposição de um precursor na fase gasosa (Carp *et al.*, 2004).

(6) Método cerâmico/Síntese de Combustão

As sínteses de combustão conduzem a partículas altamente cristalinas e de maior tamanho. O processo de síntese envolve um aquecimento rápido de uma solução/composto contendo misturas/grupos redox. Durante a combustão, normalmente a temperatura atinge cerca de 2/3 da temperatura de fusão do material a sintetizar, tornando o material cristalino (Carp *et al.*, 2004).

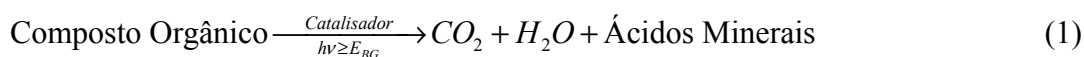
2.2. Processos de Oxidação Avançados (POA)

São processos através dos quais é possível degradar uma grande variedade de compostos orgânicos poluentes, transformando-os em produtos mais facilmente degradáveis por via biológica (Nogueira & Jardim, 1997; Saed *et al.*, 2004; Ferreira, 2005), ou mesmo levando à sua mineralização total.

Os Processos de Oxidação Avançados (POA), apesar de fazerem uso de diferentes sistemas reactivos, têm a mesma característica – produção de radicais hidroxilo – espécies altamente reactivas (Andreozzi, 1999; Saed *et al.*, 2004; Ferreira, 2005; Muñoz, 2006), com alto poder oxidante e vida curta. A sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como o H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação. Além disso, os radicais hidroxilo também podem ser gerados pela oxidação electroquímica, radiólise, feixe de electrões, ultra-som e plasma (Jardim & Teixeira, 2004; Gernjak, 2006).

2.2.1. Fotocatálise

Entre os vários POA, a fotocatálise pode ser definida como a aceleração de uma fotoreacção na presença de um catalisador semiconductor que pode ser activado pela absorção de luz com energia superior à sua “band-gap” (ver equação (1)). O semiconductor acelera o processo químico devido à existência de pares electrão/lacuna catiónica. As lacunas catiónicas fotogeradas e electrões levam ao aumento dos processos de oxidação e redução, respectivamente. Em solução aquosa, as moléculas da água adsorvidas no catalisador, são oxidadas levando ao aumento dos radicais hidroxilo. Os poluentes orgânicos adsorvidos sobre a superfície do catalisador são subsequentemente oxidados pelos radicais hidroxilo. Quando comparada com outros POA, a fotocatálise é lenta (Andreozzi *et al.*, 1999; Muñoz, 2006; Himabindu *et al.*, 2007).



2.2.1.1. Fotocatálise Homogénea

Na fotocatálise homogénea não existe a presença de catalisadores em fase sólida e a degradação do poluente orgânico pode ser efectuada por dois mecanismos distintos:

- Fotólise directa com UV – onde a luz é a única fonte capaz de destruir o poluente. A fotólise directa, tem, geralmente, uma eficiência mais baixa quando comparada com outros processos que envolvem a geração de radicais hidroxilo. Por isso, a maioria dos estudos é feita para quantificar a contribuição da fotólise em processos de oxidação, na qual esta actua de forma conjunta, por exemplo: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ (Jardim & Teixeira, 2004).

- Formação do radical hidroxilo – o qual é gerado por um semiconductor, que absorve radiação UV quando este está em contacto com água (CIEMAT-PSA, 2007).

2.2.1.2. Fotocatálise Heterogénea

O princípio da fotocatálise heterogénea envolve a activação de um semiconductor na fase sólida (por exemplo: TiO_2 , CdS , ZnO e Fe_2O_3 que é uma ferrite do tipo espinela, muito

semelhante a uma cobaltite do tipo espinela) por luz solar ou artificial (figura 6) (Muñoz, 2006). Um semiconductor é caracterizado por bandas de valência (*BV*) e bandas de condução (*BC*), sendo a região entre elas designada por “band-gap”. A absorção de fótons com energia superior à energia da “band-gap” resulta na promoção de um electrão da banda de valência para a banda de condução com formação de uma lacuna catiónica na banda de valência (Jardim & Nogueira, 1997; Ziolli & Jardim, 1998; Mills *et al.*, 2002).

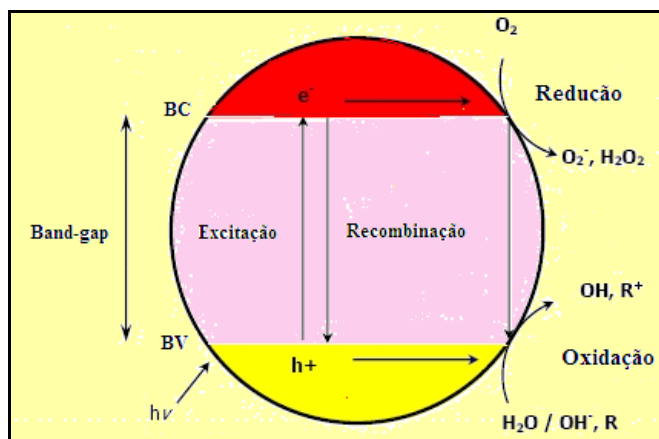


Figura 6 – Esquema representativo da partícula de um semiconductor. *BV*: Banda de Valência; *BC*: Banda de Condução.

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o electrão é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par electrão/lacuna catiónica, o qual resulta na libertação de calor (Nogueira & Jardim, 1997).

Uma grande variedade de compostos orgânicos é passível de degradação por fotocatalise heterogénea. Alguns desses compostos estão representadas na tabela 1 (Nogueira & Jardim, 1996; Ferreira, 2005).

Tabela 1 – Compostos orgânicos passíveis de degradação fotocatalítica e respectivos exemplos (Nogueira & Jardim, 1996; Ferreira, 2005).

Compostos Orgânicos	Exemplos
Alcanos	Hexano
Alcanos halogenados	Clorofórmio Diclorometano
Alcenos halogenados	Tricloroetileno Dicloroetileno
Compostos aromáticos	Benzeno Fenol Tolueno
Ácidos carboxílicos	Ácido acético Ácido fórmico
Álcoois	Metanol Etanol
Herbicidas	Atrazina
Surfactantes	Dodecilbenzenosulfonato de sódio
Corantes	Azul de metileno
Pesticidas	Alaranjado de metilo

Os parâmetros mais importantes que afectam a “performance” da fotocatalise heterogénea são o oxigénio dissolvido, o pH, a concentração do catalisador, a concentração inicial de substrato, a intensidade de reacção e a temperatura (Muñoz, 2006).

As vantagens deste processo, que o tornam aplicável ao tratamento de efluentes, são (CIEMAT-PSA, 2007):

- O processo ocorre a temperatura ambiente;
- A oxidação de substâncias em CO₂ é completa;
- O oxigénio necessário para a reacção é obtido da atmosfera;
- O catalisador é barato, inócuo e pode ser reutilizado;
- O catalisador pode ser fixado a outro tipo de matrizes inertes.

As principais desvantagens são (Gogate *et al.*, 2004; Muñoz, 2006):

- Dificuldade em projectar reactores para um uso eficiente a uma escala industrial;
- Reacções geralmente lentas e há uma necessidade de fornecer grandes quantidades de catalisador activo ao reactor;
- Perda de actividade do catalisador ao longo do tempo.

2.3. Cobaltites

Recentemente, a preparação, caracterização e aplicação de sistemas óxidos de cobalto despertou um crescente interesse. Os estudos mostram que estes podem ser usados como catalisadores em vários processos e estes apresentam uma estrutura em espinela quando usados como catalisadores em reacções de oxidação (Christoskova *et al*, 1999).

2.3.1. A Estrutura Espinela

A espinela Co_3O_4 tem uma elevada actividade catalítica em relação a um grande número de reacções “redox” completas, o que se atribui principalmente à grande mobilidade e à baixa energia de ligação do oxigénio de superfície deste óxido. As cobaltites binárias têm um comportamento semelhante (Klissurski *et al*, 1994).

Diversos catiões com diferentes cargas e tamanhos podem entrar na rede espinela. A fórmula química geral de uma espinela é AB_2O_4 (figura 7),

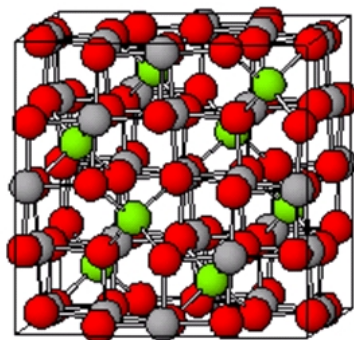


Figura 7 – Representação de uma espinela do tipo AB_2O_4 (<http://wikis.lib.ncsu.edu>).

na qual os catiões **B** ocupam as posições octaédricas (figura 8 a)) enquanto os catiões **A** estão nas posições tetraédricas da rede (figura 8 b)).

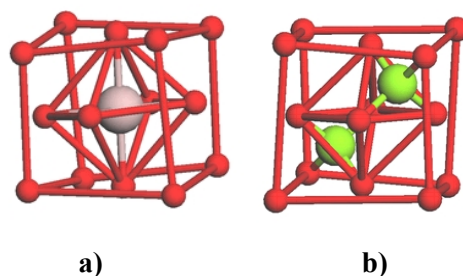


Figura 8 – Representação esquemática: **a)** Sítio Octaédrico: **B** – Cinzento; **b)** Dois sítios Tetraédricos: **A** – verde; **O₄** – Vermelho (<http://wikis.lib.ncsu.edu>).

Este tipo de espinela pode ser considerada como um material estratégico devido às suas propriedades electrónicas, magnéticas, ópticas e catalíticas (Araújo *et al*, 2006, Bazuev *et al*, 2008a; Sivasankar *et al*; 1996; Gautier *et al*, 2004; Araújo *et al*, 2006; Chen *et al*, 2006; Bazuev *et al*, 2008b), as quais dependem essencialmente do método preparativo, tratamento térmico, estado de oxidação, localização dos catiões nos sítios tetraédricos e octaédricos, temperatura de formação (Sivasankar *et al*; 1996; Bazuev *et al*, 2008).

A aplicação das cobaltites em processos de catálise e electroquímica é uma das razões do crescente interesse no estudo da síntese e propriedades destes materiais (Klissurski *et al*, 1994).

Entre óxidos semelhantes com uma estrutura de espinela, a cobaltite de zinco, ZnCo₂O₄ (tamanho nano) é estável e activa em solução alcalina e é mais viável e barata do que os metais nobres (tais como Pt, Ru, entre outros) (Chen *et al*, 2008, Bazuev *et al*, 2008a).

Recentemente, ZnCo₂O₄ tem sido preparada pelos seguintes métodos: co-precipitação convencional, síntese hidrotérmica, calcinações a altas temperaturas de misturas de precursores de hidróxido ou carbonato (Chen *et al*, 2007).

2.3.2. Métodos de Síntese

Existem vários métodos para a síntese de espinelas de cobaltites:

- 1) Reacção em fase sólida entre óxidos metálicos a altas temperaturas;
- 2) Decomposição de misturas mecânicas de compostos metálicos de transição;

- 3) Co-precipitação de compostos solúveis seguida de decomposição térmica (Klissurski *et al*, 1994).

2.3.2.1. Reacção entre Óxidos em Fase Sólida

As limitações associadas a todas as reacções em fase sólida continuam válidas neste caso: a formação de produto reduz a área de contacto entre os reagentes, sendo a difusão dos óxidos iniciais através da camada de produto função da temperatura, da área de contacto entre grãos, da concentração dos defeitos, entre outras (Klissurski *et al*, 1994).

Quando é usada uma mistura inicial com pequena área superficial, a reacção é pouca extensa; uma grande área superficial é bastante mais favorável. Por essa razão, em muitos casos efectuam-se moagens entre ciclos de aquecimento (Klissurski *et al*, 1994).

No processo de formação de espinelas de cobalto em fase sólida, surge uma restrição adicional. Estas espinelas, $M_xCo_{3-x}O_4$ ($0 < x < 1$, $M = Zn, Cu, Ni, Mg, etc.$) são caracterizadas por um intervalo de temperatura de estabilidade muito limitado (Klissurski *et al*, 1994).

2.3.2.2. Mistura Mecânica de Sais de Metais de Transição

A formação da estrutura em espinela é precedida pela decomposição de compostos metálicos apropriados, como sulfatos, nitratos, hidróxidos, oxalatos e carbonatos a baixas temperaturas, ou processa-se, em alguns casos, simultaneamente com a termólise.

Dependendo das condições da reacção e da natureza dos compostos de cobalto, os produtos da decomposição térmica podem ser Co_3O_4 , CoO , ou Co metálico (Klissurski *et al*, 1994).

2.3.2.3. Tratamento Térmico de Produtos de Co-precipitação

Os métodos mais promissores para a síntese de catalisadores baseiam-se na termólise de precursores apropriados que contenham todos os iões metálicos numa só fase. Os

produtos obtêm-se, principalmente, por co-precipitação de compostos moderadamente solúveis (Klissurski *et al*, 1994).

Os processos de precipitação são normalmente realizados através da adição do agente de precipitação a solução de Me (II), tendo em conta a estequiometria. Se a solubilidade dos compostos moderadamente solúveis diferem consideravelmente, o precipitado é inicialmente enriquecido num componente de mais baixa solubilidade (Klissurski *et al*, 1994).

O método de preparação pode determinar a morfologia dos produtos finais e o número e tipo de fases cristalográficas. O precursor deve favorecer a produção de uma superfície de área específica e grande, a estequiometria desejada e o número de fases. De forma a poderem ser usados como precursores na síntese de compostos óxidos de espinelas mistas de cobaltites, a precipitação dos produtos deve seguir um conjunto de pré-requisitos, os quais são:

- i) Homogeneidade de fase, que deve ser preservada durante a decomposição térmica;
- ii) A razão M/Co no precursor deve corresponder à estequiometria desejada no produto final;
- iii) O óxido misto deve ser obtido numa forma em que os elementos activos estejam em estados óptimos de oxidação/redução e dispersão (Klissurski *et al*, 1994).

2.3.3. Síntese de Cobaltites: Estado de Arte

Têm sido realizados estudos no âmbito da síntese de espinelas de cobaltite, através de diferentes métodos. Os vários estudos encontram-se abaixo descritos.

Ardizzone e seus colaboradores (1995) prepararam a espinela de cobaltite Co_3O_4 através da decomposição térmica de $CoCO_3$, usando uma temperatura que variava de 200 a 800°C. Determinou-se ainda, o ponto de carga zero através de uma titulação potenciométrica coincidindo com o ponto isoeléctrico, este ponto foi determinado através do uso de uma microelectroforese.

Sivasankar e Govindarajan (1996) obtiveram as cobaltites MCo_2O_4 ($M = Mg, Mn, Ni, Zn$ ou Cd) a partir dos seus complexos como resíduos da decomposição através do aquecimento destes complexos num cadinho a $500^\circ C$ durante cerca de 15 minutos. Os resíduos finais foram confirmados por dados analíticos, espectro Infravermelho e padrões de Difracção de raios-X.

Gautier e seus colaboradores (1997) prepararam cobalto de cobre puro com estrutura de espinela em películas finas a $340^\circ C$ usando um pulverizador químico de pirólise com o metal nitrato numa solução aquosa, de forma a caracterizar as películas foram usados os métodos de Difracção por Raio-X, Espectroscopia de Reflectância e Transmitância (FTIR) e ainda o Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV).

Fortunato e seus colaboradores (2001) usaram um método contínuo de pirólise aerossol para gerar espinelas tipo-óxidos. Os métodos de síntese permitiram a produção das seguintes espinelas puras: $CuMn_2O_4$, $LiMnO_2O_4$ e $CuCo_2O_4$.

Shobaky (2004) preparou sistemas NiO/CuO , Co_3O_4/NiO , NiO/Co_3O_4 e Co_3O_4/CuO possuindo razões equimolares de óxidos de metais de transição. Estes sólidos foram obtidos pelo método de impregnação húmido usando os sais de nitrato e carbonato correspondentes seguido de calcinação a $300-700^\circ C$. As fases cristalinas produzidas a diferentes temperaturas de calcinação foram caracterizadas por Difracção de Raio-X. A superfície e as propriedades catalíticas dos produtos calcinados dos vários sólidos foram determinadas por adsorção de azoto a $196^\circ C$ e a oxidação de Co por O_2 a $35-250^\circ C$ usando o método estático.

Araújo e seus colaboradores (2006) sintetizaram uma série de pós com diferentes tamanhos de partículas da espinela de $MnCo_2O_4$ pelo método *Pechini*. O precursor resultante foi calcinado entre 400 e $900^\circ C$ e caracterizado por análises termogravimétricas (TGA), Difracção de Raio-X (DRX) e medições de magnetização. A análise termogravimétrica mostrou uma perda de massa na região dos 200 a $650^\circ C$ e estabilidade após esta região. Os padrões de DRX mostraram um aumento do tamanho do cristalito com a temperatura de calcinação.

Chen e seus colaboradores (2007) obtiveram a espinela oxidada de cobalto de zinco por decomposição térmica do gel Zn-Co preparada pelo método sol-gel usando ácido oxálico como agente quelante. A formação do composto espinela $ZnCo_2O_4$ foi confirmada por termogravimetria (TGA), Difrração de Raio-X (DRX) e Espectro Infravermelho (IR). Foi demonstrado que a estrutura espinela cristalizada foi formada após a calcinação a 350°C (espinela a baixa temperatura). O tamanho da partícula de $15\sim 20\text{nm}$ foi medido por Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM). O método sol-gel forneceu uma via prática e efectiva para a síntese de compostos espinela $ZnCo_2O_4$ a baixa temperatura.

2.4. Revestimento e/ou fixação de nanopartículas em têxteis

Os têxteis com auto-limpeza podem ser produzidos por aplicação da nanotecnologia, usando (Malik, 2008):

- Fotocatalisador;
- Microondas;
- Nanotubos de carbono;
- Óxidos metálicos coloidais;
- Cloreto de Halamina.

(1) Fotocatalisador

É um processo de auto-limpeza catalítico. Neste processo, são usados TiO_2 e ZnO para dar propriedades de auto-limpeza e anti-bacterianas (Malik, 2008).

O têxtil é revestido com uma camada fina de partículas de TiO_2 que medem somente 20nm em diâmetro. Quando esta camada semicondutora é exposta à luz, os fótons com energia igual ou superior à da “band-gap” do TiO_2 excitam os electrões até à Banda de Condução (BC). Os electrões excitados, com estrutura cristalina, reagem com os átomos de oxigénio no ar, criando um radical livre de oxigénio (figura 9). Estes átomos de oxigénio são altamente oxidantes e podem quebrar a maioria dos compostos de carbono através de reacções de oxidação-redução (Malik, 2008).

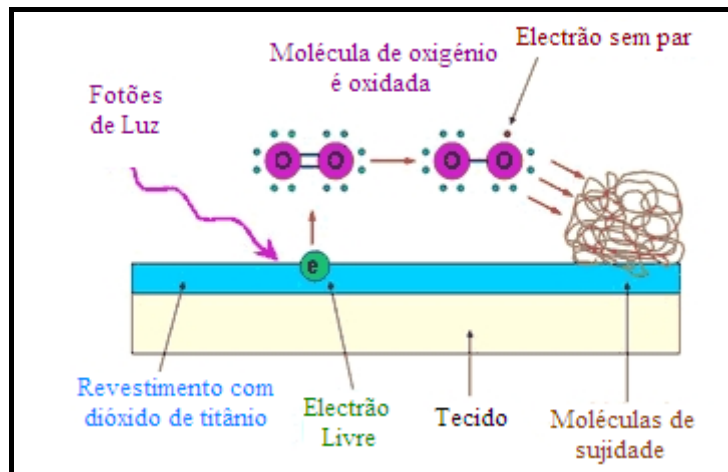


Figura 9 – Oxidação da molécula de oxigénio (adaptado Malik, 2008).

Nestas reacções, os compostos orgânicos, isto é, sujidade, poluentes e microrganismos, são quebrados em substâncias, tais como, CO_2 e H_2O (figura 10). O ZnO também é usado como fotocatalisador, e o mecanismo de fotocatalise é semelhante ao do TiO_2 . Uma vez que o TiO_2 actua somente como catalisador, nunca é gasto. Isto permite que o revestimento continue a degradar nódoas inúmeras vezes (Malik, 2008).

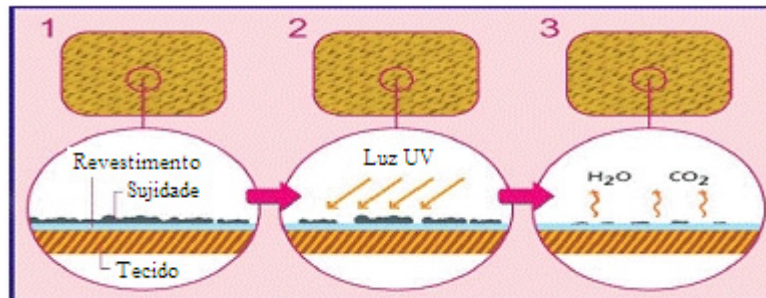


Figura 10 – Funcionamento dos têxteis com auto-limpeza (adaptado Malik, 2008).

(2) Microondas

Uma nova tecnologia fixa nanopartículas a fibras de vestuário usando microondas. Assim, os químicos que podem repelir água, óleo e matar bactérias são ligados directamente às nanopartículas. Estes dois elementos combinam-se para criar um revestimento protector sobre as fibras do material. Este revestimento mata bactérias, e força os líquidos a deslizarem (ver figura 11). A mesma tecnologia, criada por cientistas que trabalham na Força Aérea dos Estados Unidos da América, também já foi usada

para criar *t-shirts* e roupa interior que podem ser usados com higiene durante semanas sem lavagem (Malik, 2008).

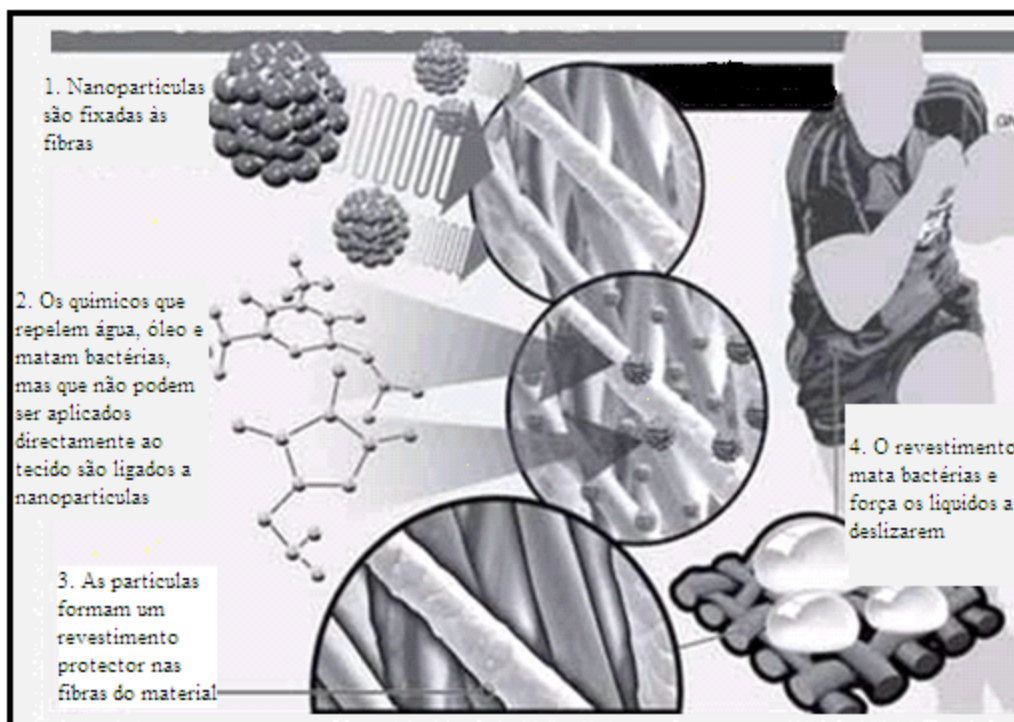


Figura 11 – Etapas do uso de microondas (adaptado Malik, 2008).

(3) Nanotubos de carbono

As estruturas artificiais da folha de lótus foram fabricados em têxteis *via* montagem controlada de nanotubos de carbono. Os nanotubos de carbono e os nanotubos de superfície modificada são usados como blocos de construção para imitar as microestruturas da superfície da folha de lótus uma escala nano. Os têxteis de algodão, que em caso contrário podem ter perfeitas capacidades de absorção de água, foram dotados com propriedades superhidrofóbicas e foram medidos ângulos de contacto com água superiores a 150° (ver figura 12). O método promove um roteiro biónico para criar têxteis hidrofóbicos. Além disso, tem em conta as novas propriedades mecânicas e eléctricas dos nanotubos de carbono, estes têxteis de algodão revestidos com nanotubos de carbono irão encontrar enormes aplicações em têxteis condutores, especiais e sensoriais (Malik, 2008).

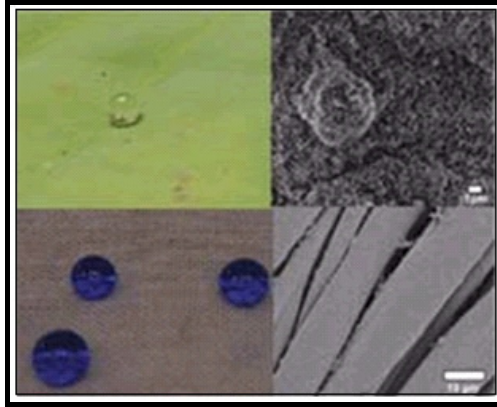


Figura 12 – Tecido de algodão tratado (Adaptado Malik, 2008).

(4) Óxidos metálicos coloidais

O têxtil é imergido e processado numa solução coloidal óxido-metálica e depois é submetido a um tratamento de calor para prover ao têxtil uma superfície rugosa em escala nano. Depois do tratamento de repelência à água, o têxtil tem uma superfície com um ângulo de contacto com a água superior a 150° (Malik, 2008).

(5) Nanopartículas de prata

Um revestimento altamente repelente à água, feito de nanopartículas de prata pode ser usado para produzir fatos e outro tipo de vestuário que oferece uma resistência superior à sujidade, assim como à água e requer muito menos limpeza, que os têxteis convencionais. A empresa *Nano-Tex* dá propriedade de repelência à água criando nanofios, que são feitos de hidrocarbonos e têm cerca 1/1000 do tamanho de uma típica fibra de algodão (Mailk, 2008).

A figura 13 mostra que duas superfícies têxteis, onde uma é tratada com nanopartículas de prata e a outra não são tratada com nanopartículas de prata.

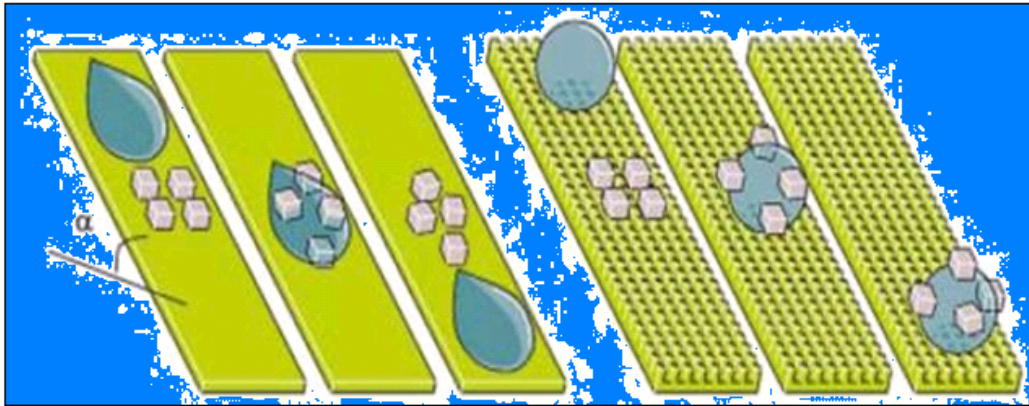


Figura 13 – Superfícies de têxteis; esquerda: superfície têxtil não tratada; direita: superfície têxtil tratada (adaptado Malik, 2008).

A superfície não tratada com partículas em pó, quando as gotas de água deslizam, não é lavada, pois as partículas de pó estão aderidas à superfície têxtil. Enquanto que a superfície têxtil tratada não adere partículas de pó, por isso, quando as partículas de água deslizam as partículas de pó são lavadas. Na figura 13 a superfície tratada com nanopartículas de prata mostra propriedades de auto-limpeza (Malik, 2008).

(6) Cloro de Halamina

A tecnologia funciona fixando moléculas designadas halaminas contendo cloro, às fibras têxteis. O cloro, na forma de halamina, tem propriedades altamente antibacterianas usadas, por exemplo, para desinfetar piscinas. Ao contrário do gás cloro, não há efeitos adversos desde que não se formem átomos de carbono clorados tóxicos. Fixando a halamina às fibras de celulose no algodão, o material adquire um efeito antibacteriano e pode ser usado vezes sem conta (Malik, 2008).

Eventualmente, o cloreto pode esgotar-se, mas pode ser regenerado através de uma lavagem em lixívia. Os têxteis tratados com halamina matam os microrganismos, quase instantaneamente, só por contacto, por isso, estes materiais são mais apropriados para fins medicinais, tais como, uniformes, toalhetes, roupa de cama e toalhas (Malik, 2008).

Degradação Fotocatalítica de compostos com odor

Uma fibra acrílica fotocatalítica SELFCLEAR, com propriedades dimensionais de auto-limpeza foi recentemente vendida para o fabrico de vestuário, roupa desportiva, uniformes, roupas de cama, carpetes, entre outros. Uma vez que o TiO_2 é aplicado na SELFCLEAR, esta tem uma actividade de auto-limpeza superior com propriedades desodorizantes, antibióticas e anti-sujidade, assim como excelente estabilidade funcional, quando comparada com têxteis que usam uma reacção fotocatalítica convencional. A SELFCLEAR tem uma estrutura de multi-camadas com dezenas de microespaços em diâmetro sobre a superfície da fibra acrílica, e que faz desta uma estrutura com nano-espacos criando uma melhor área de superfície. Uma vez que o TiO_2 especial, que tem um décimo do tamanho do TiO_2 convencional usado para fibras, e que é usado para a SELFCLEAR, tem uma superfície dez vezes superior. Com esta função, a SELFCLEAR pode ter funções de auto-limpeza superiores com propriedades desodorizantes, antibióticas e anti-sujidade, quando comparadas às fibras usando reacções fotocatalíticas convencionais (ver figura 14) (Malik, 2008).

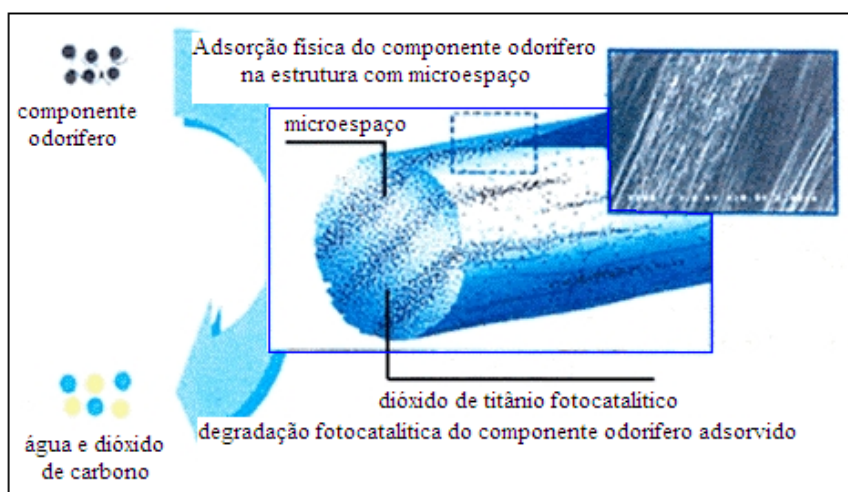


Figura 14 – Degradação fotocatalítica do componente odorífero (adaptado Malik, 2008).

Áreas de aplicação:

- Vestuário de hospital;
- Vestuário desportivo;
- Uniformes militares.

Há diversos factores que limitam a capacidade de auto-limpeza de têxteis para quebrar compostos orgânicos. A luz solar é a melhor fonte de luz para activar o processo de

auto-limpeza. Uma *t-shirt* com nódoa de *ketchup* teria de ser deixada ao sol durante pelo menos um dia para poder ser removida a nódoa. Contudo, os militares, por exemplo, que estão expostas ao sol por longos períodos de tempo, e sem tempo e meios para limpar as suas roupas, os têxteis com auto-limpeza seriam ideais (Malik, 2008).

Têm sido realizados estudos no contexto do revestimento e/ou fixação de nanopartículas em têxteis. Os vários estudos encontram-se abaixo descritos.

Kiwi e seus colaboradores (2003) investigaram as eficiências de inactivação bacteriana de metais de prata ou óxidos e as suas combinações nos tecidos têxteis para avaliar a acção desinfectante nas bactérias, no ar. A “performance” da inactivação foi vista como dependente na quantidade de prata na superfície têxtil. A preparação de têxteis de poliéster-poliamida carregados com prata foi levada a cabo por *RF-Plasma* e por activação da superfície por *UV* a vácuo (*V-UV*) seguida da redução química dos sais de prata. A taxa da inactivação bacteriana do têxtil carregado com prata foi testada na *Escherichia coli* K-12 e mostrou longo efeito residual. A reflexão espelhada foi aplicada para avaliar as propriedades ópticas dos tecidos carregados com *Ag*. Através de análises elementares foi verificado que os níveis de carga de $Ag > 0,118\%$ (w/w) para as amostras de *UV-vácuo* levaram à inibição completa do crescimento bacteriano. A Espectroscopia Foelectrónica de *raio-X* (*XPS*) mostra que para têxteis activados por métodos de *RF* ou *V-UV*, a prata aumenta na camada mais alta com o aumento da concentração de *Ag* usado na solução precursora. A determinação exacta do estado de oxidação dos aglomerados de *Ag* no têxtil é difícil, devido à variação do tamanho da partícula e carga electrostática das partículas do suporte. O metal *Ag* foi visto como o principal componente dos aglomerados de *Ag* e não Ag_2O e *AgO* como identificado pelos picos de energia de ligação (BE). Através de *Espectroscopia de Transmissão Electrónica* (*TEM*) foi verificado que os aglomerados de *Ag* foram depositados em dois componentes poliméricos do tecido têxtil, mas tendo tamanhos extensamente diferentes.

Hsieh e seus colaboradores (2005) investigaram a influência da rugosidade da superfície na *performance* da repelência à água e óleo, através da condução de várias superfícies ásperas revestidas com nanopartículas de dióxido de titânio e copolímero metacrílico de perfluoralquilo. As características de superfície determinadas a partir da adsorção física do azoto a -196°C mostraram que a área de superfície e volume do poro aumentaram

significativamente com a extensão da proporção das nanopartículas, indicando um aumento da rugosidade da superfície. Devido ao revestimento da superfície, os ângulos de contacto máximos das gotas de água e etilenoglicol aumentaram acima de 56 e 48%, respectivamente, por exemplo, de 105° a 164° para as gotas de água e de 96° a 144° para as gotas de etilenoglicol. A excelente repelência à água e óleo das superfícies preparadas foi atribuída ao aumento da rugosidade da superfície e à superfície contendo flúor. O revestimento funcional preparado pode ter, futuramente, extensas aplicações de auto-limpeza.

Parkin e seus colaboradores (2005) resumiram os tópicos chave no campo dos revestimentos de auto-limpeza, concentrando-se nos materiais que têm sido usados em aplicações comerciais. Neste estudo são discutidos revestimentos hidrofóbicos e hidrofílicos, e os vários mecanismos de auto-limpeza são descritos e relacionados com as propriedades dos revestimentos.

Dubas e seus colaboradores (2006) investigaram a deposição camada a camada de nanopartículas de prata antimicrobianas em fibras têxteis. As nanopartículas de prata foram immobilizadas em fibras de nylon e seda seguindo o método da deposição de camada a camada. A imersão sequencial das fibras de nylon e seda em soluções diluídas de poli(cloreto dialildimetilamónio) (*PDADMAC*) e nanopartículas de prata cobertas com poli(ácido metacrílico) (*PMA*) levaram à formação de um filme fino colorido possuidor de propriedades antimicrobianas. A deposição de camada a camada foi monitorizada medindo o valor K/S , o qual é a razão entre o coeficiente de sorção (K) e a dispersão (S) das fibras revestidas, com um espectrofotómetro de reflexão. Os valores de K/S quer para as fibras de nylon, quer para as fibras de seda foram encontrados para aumentar como função do número de camadas depositadas. Apesar de o crescimento do filme foi observado em ambas as fibras, o valor de K/S da fibra de nylon foi, significativamente, mais baixo que o das fibras de seda. Os testes antimicrobiais contra a bactéria *Staphylococcus aureus* foram efectuados e a actividade antimicrobiana foi demonstrada para ambas as fibras revestidas. A deposição de camadas 20 *PDADMAC/PMA capAg* sobre as fibras resultou em 80% de redução de bactérias para a fibra de seda e 50% para a fibra de nylon. Apesar de o crescimento do filme ter sido mais eficiente nas fibras de seda, estes resultados sugerem que esta técnica poderia ser usada no *design* de novas fibras sintéticas ou fibras técnicas naturais.

Gedanken e seus colaboradores (2007) efectuaram a deposição sonoquímica de nanopartículas de prata em fibras de lã. Para isso, foram depositadas nanopartículas de prata na superfície de lã natural com o auxílio de ultra-som. O tamanho médio da partícula era de 5-10nm, mas também foram observados agregados maiores de 50-100nm. A irradiação sonoquímica de uma mistura contendo fibras de lã, nitrato de prata, e amónia em meio aquoso durante 120 minutos sob uma atmosfera de árgon produziu um nanocompósito de prata-lã. Variando o gás e as condições de reacção, foi alcançado o controlo sobre a deposição de nanopartículas metálicas de prata na superfície de fibras de lã. As amostras resultantes da deposição da prata em lã foram caracterizadas por várias técnicas, entre as quais, *Difracção raios-X*, *Microscopia de Transmissão Electrónica*, *Microscopia Electrónica de Varrimento de Alta-Resolução*, *Espectroscopia Fotoelectrónica de raio-X*, entre outras. Os tecidos de lã revestidos com prata produzidos mantiveram a elevada flexibilidade e elasticidade típica da lã. Os estudos das fibras de lã revestidas com prata por métodos físicos e químicos demonstraram a presença de nanopartículas altamente dispersas (~5nm) incorporadas na lã natural. A *Espectroscopia Fotoelectrónica de raio-X* demonstrou que as nanopartículas de prata são fixadas às fibras de queratina como resultado da interacção entre, quer aglomerados de Ag^+ ou Ag e enxofre. A origem destes átomos de enxofre é muito provável ser a desconexão parcial das ligações S=S nas fibras de queratina. A estabilidade do revestimento é satisfatória: mesmo após vários ciclos de tratamento térmicos e lavagens simuladas, não foi detectada qualquer alteração na concentração de prata.

Xin e seus colaboradores (2007) estudaram as estruturas artificiais da folha de lótus montando nanotubos de carbono e suas aplicações em têxteis hidrofóbicos. As estruturas artificiais da folha de lótus foram produzidas em substratos de algodão por montagem controlada de nanotubos de carbono sobre a superfície de substratos de algodão. Quer os nanotubos de carbono (antigos) quer os nanotubos de carbono de superfície modificada foram usados como blocos de construção para imitar as microestruturas da superfície da folha de lótus a uma escala nano. Os tecidos de algodão, os quais, caso contrário, têm uma perfeita capacidade de absorção de água, foram dotados com propriedades super-hidrofóbicas – foram medidos ângulos de contacto superiores a 150°. O método promove um roteiro biónico para criar têxteis hidrofóbicos. Além disso, considerando as novas propriedades mecânicas e eléctricas

dos nanotubos de carbono, estes tecidos de algodão revestidos com nanotubos de carbono irão encontrar potencial aplicação em têxteis sensoriais, condutores e especiais. Contudo, o uso de nanotubos de carbono como blocos de construção para a construção das estruturas artificiais da folha de lótus é caro e está longe de uma aplicação prática, o método desenvolvido, neste caso, promove uma nova estratégia para o fabrico de têxteis com auto-limpeza talhando as microestruturas das fibras de algodão usando nanomateriais como blocos de construção. Além disso, os nanotubos de carbono podem ser potencialmente substituídos por outros nanomateriais, assim, o método desenvolvido, neste caso, pode ser razoavelmente estendido a outros nanomateriais e superfícies sólidas para produzir estruturas artificiais da folha de lótus.

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes

- ⊕ Cloreto de Cobalto (II) Hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Riedel- de Haën
- ⊕ Cloreto de Ferro (II) Tetra hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Merck
- ⊕ Hidróxido de Sódio (NaOH), Pronalab
- ⊕ Cloreto de Cobre (II) Dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Merck
- ⊕ Cloreto de Zinco (II) (ZnCl_2), Riedel- de Haën

3.2. Material

3.2.1. Preparação e Síntese das Nanocobaltites

- ⊕ Almofariz de ágata
- ⊕ Estufa com circulação de ar, Memmert
- ⊕ Mufla, Carbolite
- ⊕ Digestor de CQO, Hack
- ⊕ Balança Analítica, Mettler
- ⊕ Agitador vortex, JPSelecta

3.2.2. Caracterização

- ⊕ Difractómetro de Raios-X, Rigatu DMax III/C
- ⊕ Porta-amostras de vidro para DRX 0,5mm
- ⊕ Microscópio electrónico de varrimento, Hitachi S-2700
- ⊕ Pastilhador SPECAC
- ⊕ Prensa SPECAC
- ⊕ Espectrofotómetro de IV Modelo MMDS, Hitachi 270-550
- ⊕ Detector IRIS Standard 25

3.3. Síntese Via Húmida

Os métodos químicos via húmida de preparação ultrapassam muitas das limitações do método cerâmico.

Estes métodos incluem, entre outros, o método de co-precipitação, o método sol-gel, o método de evaporação do solvente, o método hidrotermal, o método de combustão.

Neste trabalho foi ensaiado um método na preparação das séries de $Zn_xFe_{1-x}Co_2O_4$ e $Cu_xFe_{1-x}Co_2O_4$, por co-precipitação.

Este método baseia-se numa publicação apresentada por Chen e colaboradores (*Size-dependent Magnetic Properties of $MnFe_2O_4$ Fine Particles Synthesized by Coprecipitation*).

Introduziram-se algumas variações consideradas pertinentes em relação à publicação indicada, nomeadamente no que diz respeito às temperaturas de maturação/digestão dos precursores ou às lavagens dos materiais obtidos.

3.3.1. Co-precipitação e Maturação em Sistema Fechado

O artigo de *Chen* e colaboradores descreve a preparação de partículas finas por co-precipitação à temperatura ambiente dos catiões metálicos nas proporções desejadas, seguida de uma digestão a baixas temperaturas.

Durante o tratamento térmico em sistema fechado, as partículas poderão crescer e evoluir de uma estrutura amorfa para uma estrutura de cristal único.

3.3.1.1. Realização Experimental

Iniciou-se este método com uma co-precipitação à temperatura ambiente de uma solução dos catiões nas proporções estequiométricamente desejadas com a adição de NaOH, com agitação vigorosa.

De seguida, colocou-se a mistura precipitado/sobrenadante em tubos de digestão bem rolhados a 150°C durante 90 minutos.

Posteriormente, procedeu-se a um arrefecimento lento deste precipitado até temperatura ambiente.

A secagem foi efectuada a 80°C numa estufa com circulação de ar seco. As amostras foram posteriormente tratadas a temperaturas de 350°C e 500°C numa mufla com circulação de ar.

3.3.1.2. Esquema Preparativo

Tabela 2 – Esquema preparativo do método a temperatura e tempo constante.

1A	Escolha dos compostos de partida
2A	Preparação das soluções de catiões Preparação da solução de NaOH
3A	Preparação da solução mista de catiões nas soluções pretendidas
4A	Co-precipitação à temperatura ambiente com agitação contínua
5A	Digestão a 150°C durante 90 minutos
6A	Arrefecimento Gradual
7A	Filtração do precipitado e Lavagens
8A	Desidratação a 80°C durante (\pm) 24 horas
9A	Moagem Mecânica, Homogeneização e Armazenamento
10A	Tratamento Térmico
11A	Moagem Manual, Homogeneização e Armazenamento

1A – Compostos de partida

Cloreto de Ferro (II) tetrahidratado, cloretos de Co, Cu, Zn divalentes necessários para a preparação de cada sistema.

2A – Preparação das soluções de cátions – Preparação da solução de NaOH

Prepararam-se soluções com concentrações de 1M para cada cátion e 3M para o NaOH, pesaram-se os reagentes em estudo e prepararam-se as soluções do íon Fe^{2+} imediatamente antes de cada experiência.

3A – Preparação da solução mista de cátions nas soluções pretendidas

Preparou-se a solução mista imediatamente antes da co-precipitação, para cada caso, de acordo com a estequiometria que se pretendeu para o composto em estudo.

4A – Co-precipitação à temperatura ambiente

Adicionou-se, lentamente, 30 ml da solução mista de cátions a 30 ml de uma solução de NaOH à temperatura ambiente, com agitação magnética e mecânica. Em seguida, transferiu-se a suspensão resultante para tubos de digestão.

5A – Digestão a 150°C durante 90 minutos

O aquecimento da suspensão resultante realizou-se em tubos fechados a $150 \pm 1^\circ\text{C}$ num digestor de CQO durante um período de 90 minutos.

6A – Arrefecimento Gradual

Em ambos os casos em estudo, efectuou-se sempre um arrefecimento gradual das suspensões tratadas, até temperatura ambiente.

7A – Filtração do precipitado e Lavagens

Filtraram-se os sólidos, posteriormente foram realizadas várias lavagens com água. Por fim, efectuaram-se lavagens com acetona para otimizar a secagem dos precipitados.

8A – Desidratação a 80°C durante (\pm) 24 horas

Colocaram-se os precipitados numa estufa com circulação de ar seco a 80°C até à obtenção de massa constante.

9A – Moagem Mecânica, Homogeneização e Armazenamento

Moeram-se e homogeneizaram-se os sólidos obtidos num almofariz de ágata. O material resultante foi colocado num excicador com adaptação de vácuo. Utilizou-se sílica gel e carbonato de cálcio como agentes secantes.

10A – Tratamento Térmico

Colocou-se em barquinhas de porcelana as amostras dos pós obtidos, para tratamento térmico, numa mufla com circulação de ar. As temperaturas ensaiadas foram 350°C e 500°C.

11A – Moagem Mecânica, Homogeneização e Armazenamento

Moeu-se num almofariz de ágata os sólidos obtidos. Em seguida realizou-se a homogeneização dos mesmos. Posteriormente colocaram-se os sólidos num excicador com adaptação de vácuo. Utilizou-se sílica gel e carbonato de cálcio como agentes secantes.

3.4. Síntese Hidrotermal

3.4.1. Síntese Hidrotermal: $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ (com $x=0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$)

Tabela 3 – Proporções estequiométricas das soluções catiónicas e massas dos produtos pretendidos.

Produto pretendido	Volume de Soluções catiónicas (ml)			Massa esperada (g)
	Cu	Fe	Co	
FeCo_2O_4	0,0	10,0	20,0	2,38
$\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_2\text{O}_4$	2,5	7,5	20,0	2,40
$\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{Co}_2\text{O}_4$	5,0	5,0	20,0	2,42
$\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_2\text{O}_4$	7,5	2,5	20,0	2,44
CuCo_2O_4	10,0	0,0	20,0	2,46

Os respectivos espectros por difracção de raios-X correspondentes a 150°C, a 350°C e por fim a 500°C encontram-se no ANEXO I.

3.4.2. Síntese Hidrotermal: $Zn_xFe_{1-x}Co_2O_4$ (com $x=0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$)

Tabela 4 – Proporções estequiométricas das soluções catiónicas e massas dos produtos pretendidos.

Produto pretendido	Volume de Soluções catiónicas (ml)			Massa esperada (g)
	Zn	Fe	Co	
$FeCo_2O_4$	0,0	10,0	20,0	2,38
$Zn_{0,25}Fe_{0,75}Co_2O_4$	2,5	7,5	20,0	2,40
$Zn_{0,50}Fe_{0,50}Co_2O_4$	5,0	5,0	20,0	2,43
$Zn_{0,75}Fe_{0,25}Co_2O_4$	7,5	2,5	20,0	2,45
$ZnCo_2O_4$	10,0	0,0	20,0	2,47

Os respectivos espectros por difracção de raios-X correspondentes a 150°C, a 350°C e por fim a 500°C encontram-se no ANEXO I.

3.5. Técnicas utilizadas na caracterização química estrutural e morfológica

A caracterização estrutural e morfológica de uma amostra policristalina passa pela determinação da fase ou fases cristalinas presentes, determinação das dimensões da célula unitária, grau de homogeneidade e possíveis variações à estequiometria induzida.

3.5.1. Difracção de Raios-X

A técnica da difracção de pós usada no presente trabalho possibilita a identificação de fases em substâncias cristalinas a partir de um volume reduzido de amostra.

Apesar de algumas limitações, a difracção de pós fornece informação importante sobre a estrutura da matéria cristalina.

3.5.1.1. Realização Experimental

Um pó ideal para análise por DRX de pós consiste num grande número de pequenos cristalitos orientados aleatoriamente. Sendo assim, quando o feixe monocromático de raios-X incide no aglomerado policristalino, qualquer plano reticular assume todas as orientações possíveis relativamente ao feixe incidente. Desse modo, ocorre sempre um ângulo tal que satisfaça a condição de *Bragg*.

Assim, na preparação das amostras a estudar deu-se particular atenção às moagens em almofariz de ágata de forma a obter-se um pó fino e regular.

As amostras foram compactadas manualmente em suportes de quartzo. Utilizou-se um difractómetro de raios-X de marca RIGAKU modelo D/max, III de goniómetro horizontal com monocromador situado entre a amostra e o detector. No tubo de radiação utilizou-se uma ampola de cobre de radiação $k\alpha$. A calibração fez-se com um padrão de silício. O registo dos difractogramas foi efectuado para os valores de 2θ entre 25 e 75°. Os difractogramas resultantes foram tratados no *software* JADE 6.5.

3.5.2. Espectroscopia de Infravermelho (IR)

A espectroscopia de infravermelho é um método de estudo de sólidos muito utilizado como técnica auxiliar de caracterização estrutural.

No caso das estruturas do tipo espinela é característica dos cátions metálicos rodeados de aniões oxigénio em coordenação octaédrica uma banda a $550-590\text{ cm}^{-1}$, dependendo dos cátions constituintes do óxido.

Por outro lado, nos casos mais elementares, este método permite o reconhecimento e identificação de espécies estranhas ao sistema cristalino em estudo, como os iões hidróxido, carbonato ou sulfato residuais rapidamente reconhecidos devido aos seus espectros vibracionais característicos.

3.5.2.1. Realização Experimental

Os pós em estudo foram dispersos em KBr (BDH *Spectrosol*) e compactados em pastilhas com recurso a um pastilhador SPECAC de 13mm e a uma prensa normal SPECAC de $0-10\text{ton/cm}^2$ com aspirador de ar.

Foi utilizado um espectrofotómetro de IV de marca Hitachi 270-550, modelo MMDS e detector IRIS Standard 25 para o traçado dos espectros das amostras no intervalo de frequências entre 800 e 400cm^{-1} .

3.5.3. Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)

Esta técnica permite o estudo da textura, morfologia e homogeneidade das amostras policristalinas à superfície.

3.5.3.1. Realização Experimental

A preparação das amostras começa na montagem dos pós em porta amostras de alumínio marcados e colocados num evaporador de ouro para metalização dos pós.

Foi utilizado um microscópio electrónico de varrimento Hitachi S-2700 acoplado a um analisador elementar de energia dispersiva de raios-X Link Oxford, modelo 6074. As ampliações utilizadas foram de 10 000 e 20 000 vezes.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização e Análise de Resultados

4.1.1. Difracção de Raios-X

Nas figuras 15 a 20 estão representados os diagramas comparativos das amostras tratadas a 150, 350 e 500°C, respectivamente, em função da variação da estequiometria, para o zinco e para o cobre.

Os diagramas de DRX das amostras de zinco e de cobre e as fichas dos padrões de PDF #23-1390 (*Difraction Index*) consultadas estão apresentadas no ANEXO I, a percentagem de cristalinidade encontra-se no ANEXO II, e os parâmetros de rede apresentam-se no ANEXO III,

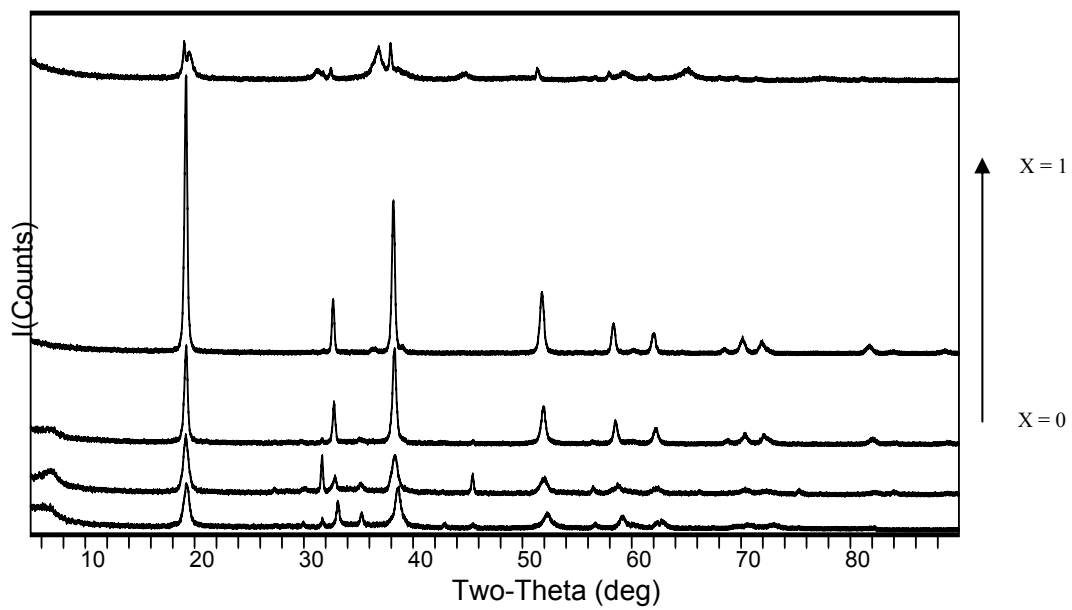


Figura 15 – Difratograma das amostras de $Zn_xFe_{1-x}Co_2O_4$ a 150°C.

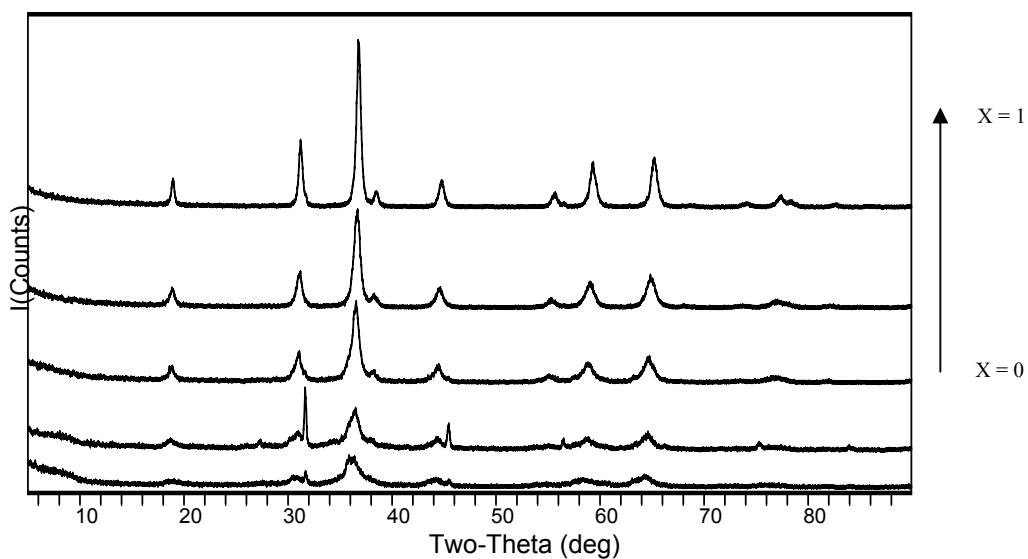


Figura 16 – Difratograma das amostras de $Zn_xFe_{1-x}Co_2O_4$ a 350°C.

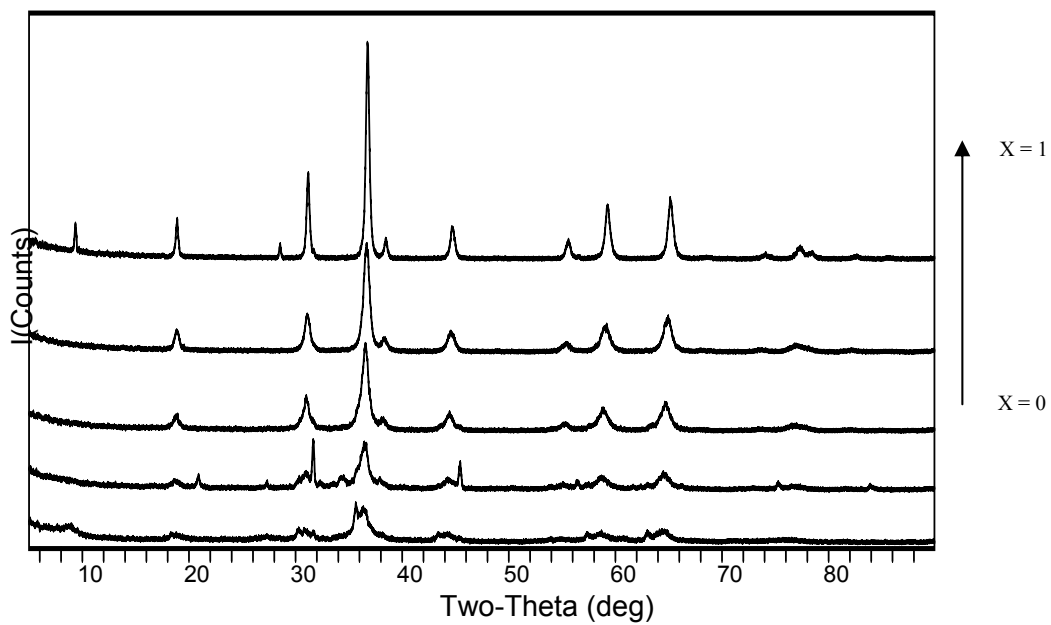


Figura 17 – Difractograma das amostras de $Zn_xFe_{1-x}Co_2O_4$ a $500^\circ C$.

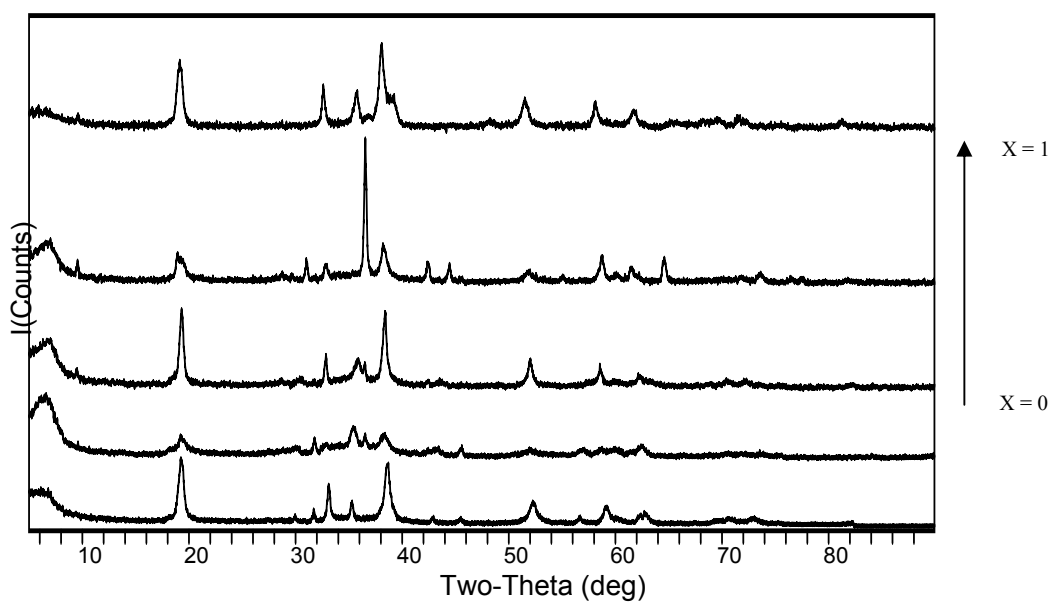


Figura 18 – Difractograma das amostras de $Cu_xFe_{1-x}Co_2O_4$ a $150^\circ C$.

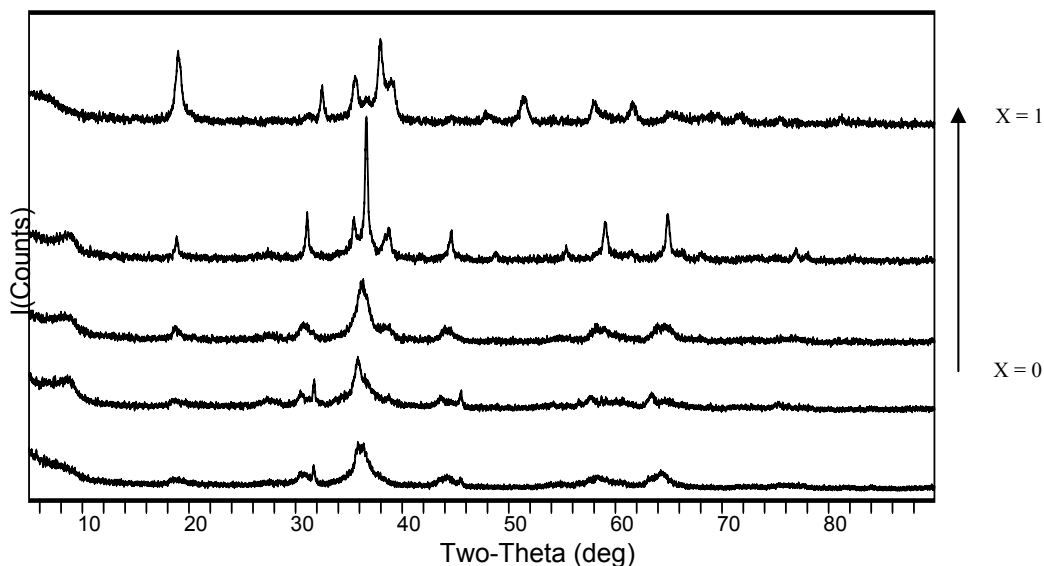


Figura 19 – Difractograma das amostras de $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ a 350°C .

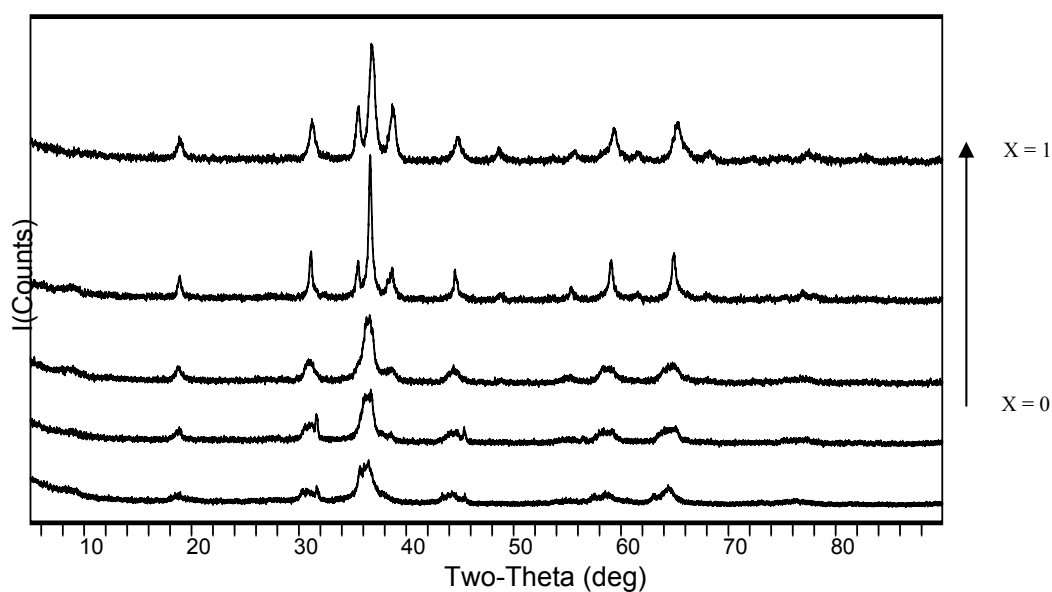


Figura 20 – Difractograma das amostras de $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ a 500°C .

Após a análise das figuras 15 a 20 referentes aos difractogramas das amostras de cobre e ao zinco verificou-se que somente as amostras de zinco apresentaram uma estrutura característica de uma espinela. Contudo, estas só foram evidenciadas aquando da incorporação de cátions de zinco a uma fracção igual ou superior a 0,50 para uma temperatura de 350 e 500°C , e sem tratamento térmico, isto é, a 150°C , foram detectadas a uma fracção de 0,50 e 0,75. Com o incremento de cátions de zinco e o aumento da temperatura os picos de difracção adquiriram uma forma mais bem definida.

Para a obtenção dos difractogramas atrás representados foi tido em linha de conta o padrão de ZnCo_2O_4 (PDF#23-1390) recorrendo ao software JADE 6.5. Foram determinados os parâmetros de rede a, b e c, assim como os volume da célula unitária, a densidade e a percentagem de cristalinidade a 150, 350 e 500°C após o refinamento dos valores obtidos. É possível a consulta destes dados nas tabelas 5 a 7.

Tabela 5 – Propriedades estruturais das amostras de zinco a 150°C.

Amostra	a=b=c (Å)	Volume (Å³)	Densidade (c)	% Cristalinidade
Padrão ZnCo_2O_4 (PDF#23-1390)	8,0946	530,38	6,192	-
FeCo_2O_4	-	-	-	-
$\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_2\text{O}_4$	-	-	-	-
$\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,50}\text{Co}_2\text{O}_4$	8,09799	531,05	6,0232	81,05
$\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_2\text{O}_4$	7,99506	511,05	6,4264	79,45
ZnCo_2O_4	-	-	-	-

Tabela 6 – Propriedades estruturais das amostras de zinco a 350°C.

Amostra	a=b=c (Å)	Volume (Å³)	Densidade (c)	% Cristalinidade
Padrão ZnCo_2O_4 (PDF#23-1390)	8,0946	530,38	6,192	-
FeCo_2O_4	-	-	-	-
$\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_2\text{O}_4$	-	-	-	-
$\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,50}\text{Co}_2\text{O}_4$	8,15065	541,47	6,0654	81,07
$\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_2\text{O}_4$	8,11941	535,27	6,1357	82,98
ZnCo_2O_4	8,08326	528,15	6,2183	83,11

Tabela 7 – Propriedades estruturais das amostras de zinco a 500°C.

Amostra	a=b=c (Å)	Volume (Å ³)	Densidade (c)	% Cristalinidade
Padrão ZnCo ₂ O ₄ (PDF#23-1390)	8,0946	530,38	6,192	-
FeCo ₂ O ₄	-	-	-	-
Zn _{0,25} Fe _{0,75} Co ₂ O ₄	-	-	-	-
Zn _{0,5} Fe _{0,50} Co ₂ O ₄	8,12784	536,94	6,1166	85,57
Zn _{0,75} Fe _{0,25} Co ₂ O ₄	8,11158	533,72	6,1534	83,23
ZnCo ₂ O ₄	8,08533	528,56	6,2136	83,27

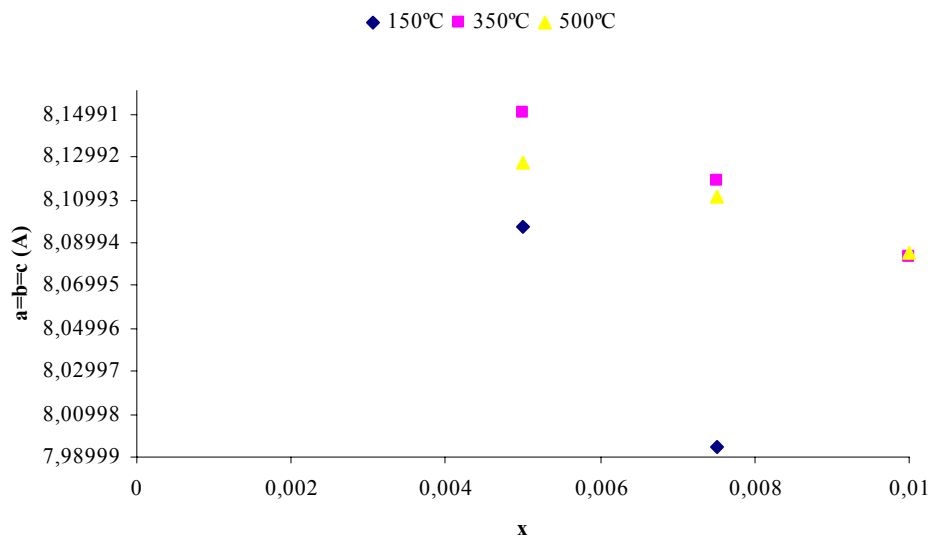


Figura 21 – Variação dos parâmetros de rede ($a=b=c$) em função de x na série $Zn_xFe_{1-x}Co_2O_4$.

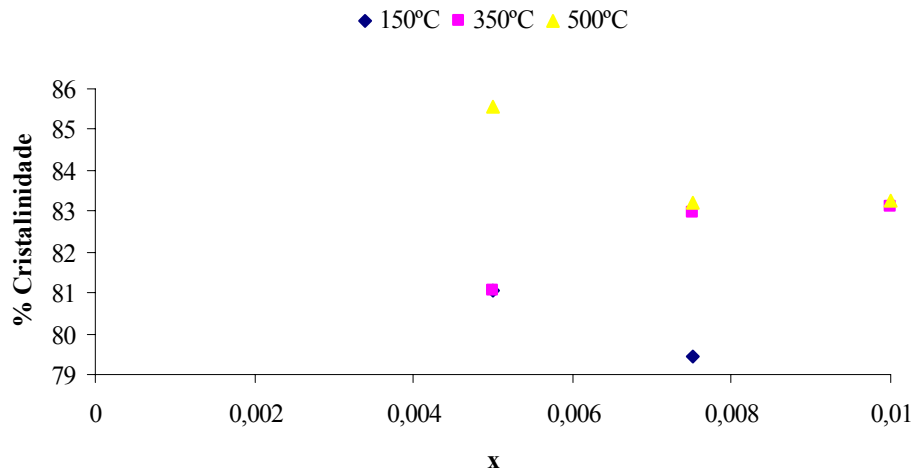


Figura 22 – Variação da % de cristalinidade em função de x na série $Zn_xFe_{1-x}Co_2O_4$.

Perante os resultados obtidos nas tabelas 5 a 7 e após a análise da figura 21 é possível verificar uma contracção da estrutura com o aumento da incorporação de catiões de zinco a 150, 350 e 500°C.

Ao observar a figura 22 verifica-se que normalmente, a percentagem de cristalinidade diminuiu com o incremento de catiões de zinco.

4.1.2. Espectroscopia de Infravermelho

Na figura 23 estão representados os espectros de infravermelho comparativos das amostras de zinco tratadas a 150, 350 e 500°C, respectivamente, no intervalo de 800-400 cm^{-1} .

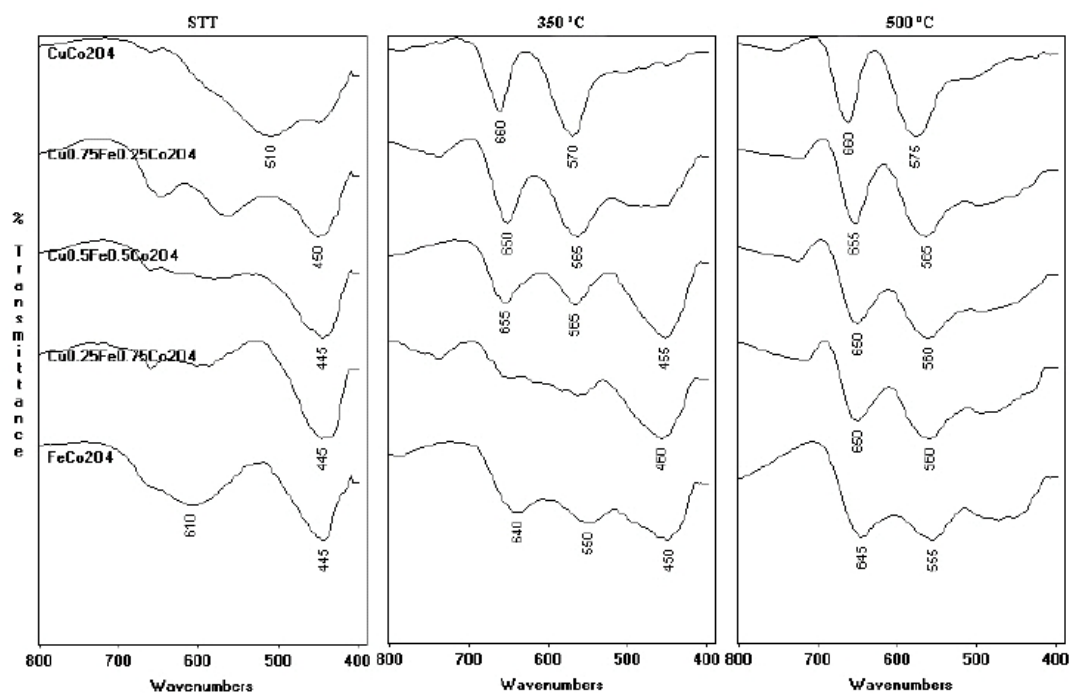


Figura 24 – Espectros de Infravermelho comparativos dos componentes da série $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ tratada às temperaturas de 150, 350 e 500°C no intervalo de $800\text{-}400\text{cm}^{-1}$.

O que é interessante nestes resultados, é que embora nos difractogramas de raios-X não se possa concluir a formação da espinela, uma vez que não são identificados os planos característicos desta estrutura cristalina, os resultados da espectroscopia de IV revelam a existência dos cátions em coordenação octaédrica de aniões oxigénio, característica da estrutura espinela.

Assim, os espectros de IV que apresentam uma banda a cerca de 570 cm^{-1} revelam a formação incipiente da estrutura pretendida, embora ainda sem a cristalinidade pretendida, que é o caso do espectro correspondente a uma fracção igual a 1 para uma temperatura de 350°C .

4.1.3. MEV

Foram efectuadas análises por Microscopia Electrónica de Varrimento a 500°C com o objectivo de caracterizar morfológicamente as amostras em estudo. Nas figuras 25 a 28 estão representadas as superfícies das amostras correspondentes a diferentes estequiometrias.

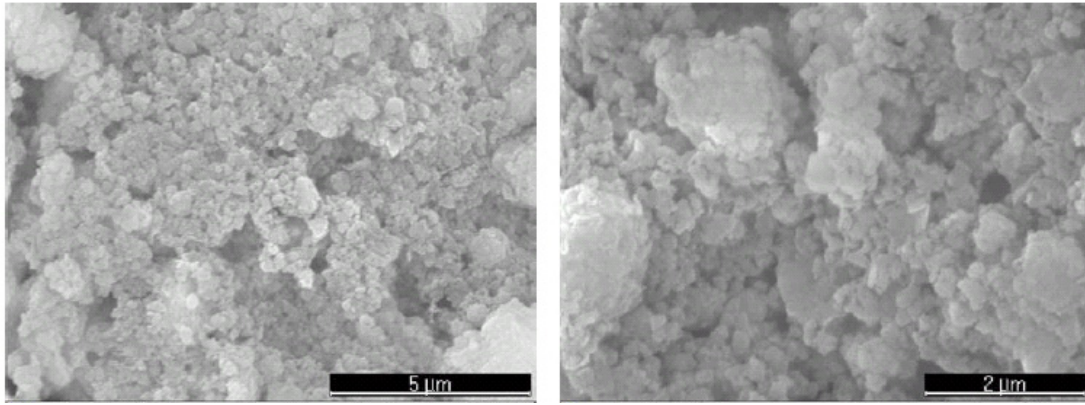


Figura 25 – Visão da superfície de FeCo₂O₄ (10000x e 20000x, respectivamente).

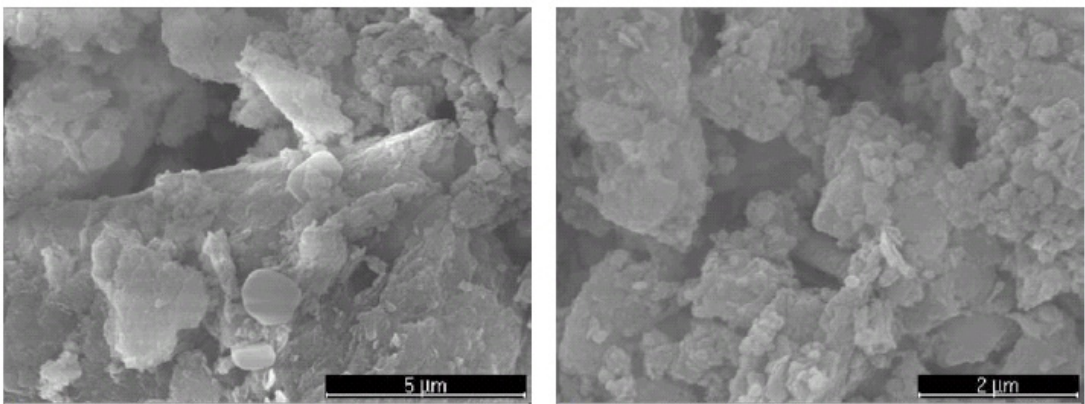


Figura 26 – Visão da superfície de Zn_{0,25}Fe_{0,75}Co₂O₄ (10000x e 20000x, respectivamente).

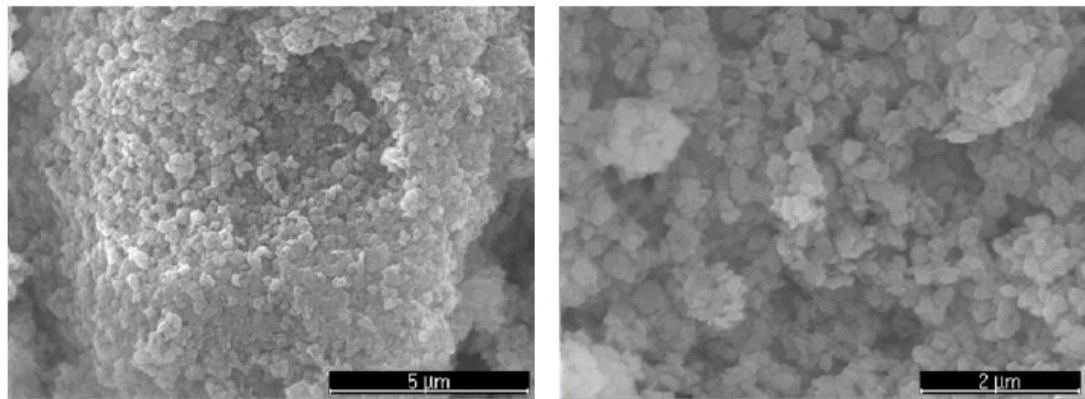


Figura 27 – Visão da superfície de Zn_{0,50}Fe_{0,50}Co₂O₄ (10000x e 20000x, respectivamente).

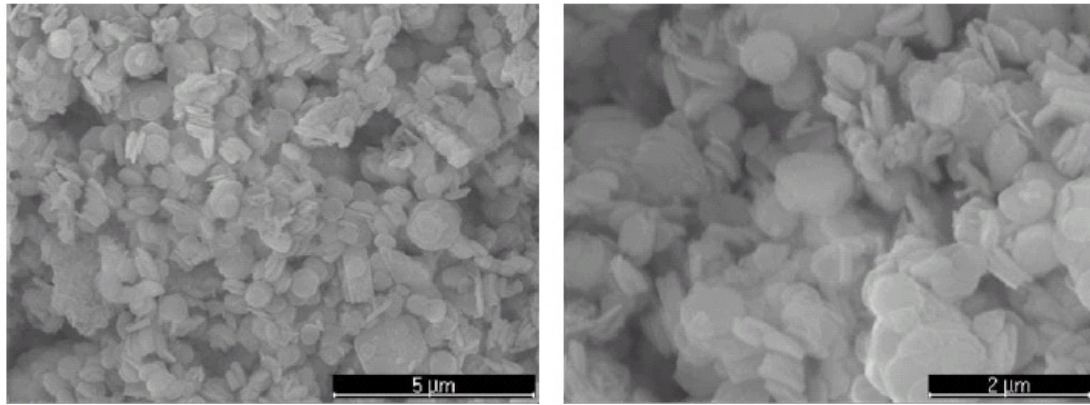


Figura 27 – Visão da superfície de $Zn_{0,75}Fe_{0,25}Co_2O_4$ (10000x e 20000x, respectivamente).

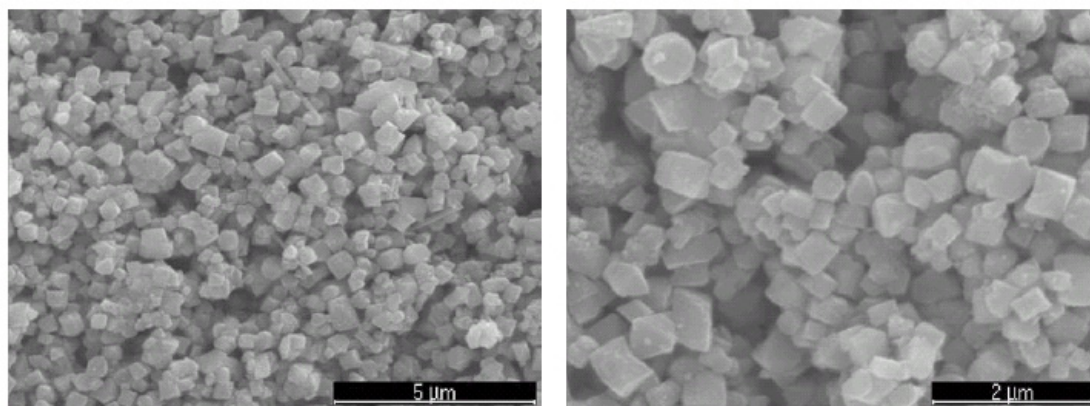


Figura 28 – Visão da superfície de $ZnCo_2O_4$ (10000x e 20000x, respectivamente).

Com a análise das figuras 25 a 28 podemos notar uma diferença tanto no tamanho como na forma dos grãos quando aumenta a substituição catiónica. É visível que os cristais estão mais bem formados quando a quantidade de zinco incorporada é maior. Enquanto que as amostras correspondentes de $x = 0$ a $x = 0,5$ parecem ser formadas por aglomerados, no caso das amostras correspondentes a $x = 0,75$ e $x = 1$ já se observaram formas cúbicas com arestas e faces praticamente definidas.

5. Conclusão

Após a análise dos resultados obtidos foi possível concluir que somente as amostras de zinco apresentaram uma estrutura característica de uma espinela com um grau de cristalinidade bastante aceitável.

A nível da célula unitária verificou-se uma contracção da estrutura com o aumento da incorporação de catiões de zinco para as diferentes temperaturas em estudo.

Foi possível detectar, para as diferentes temperaturas, a banda característica da estrutura espinela a 570cm^{-1} .

Verificou-se ainda, uma variação, tanto no tamanho como na forma dos cristais com o aumento da substituição catiónica.

Quanto a uma possível continuidade deste estudo seria interessante estudar as diferentes aplicabilidades das nanocobaltites em suportes têxteis, promovendo a sua fixação numa matriz têxtil, de forma a explorar o comportamento fotoquímico dos materiais investigados e as funcionalidades dos substratos têxteis em estudo.

6. Referências Bibliográficas

Alkdasi A., Saed K., Idris A., Guan C. T., *Treatment of Textile wastewater by Advanced Oxidation Process – A Review*. Global Nest: the Int. J. 6 (2004) 222-230.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., *Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis Today 53 (1999) 51-59.

Ardizzzone S., Spinolo G., Trasatti S., *The point of zero charge of Co_3O_4 prepared by thermal decomposition of basic cobalt carbonate*, Electrochimica Acta 40 (1995) 2683-2686.

Bazuev G. V., Gyrdasova O. I., *Magnetic properties of $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{2.3}\text{O}_{4+\delta}$ spinel prepared by thermal decomposition of binary oxalates in air*. Phys. Stat. Sol. 245 (2008a) 1184-1190.

Bazuev G. V., Korolyov A. V., *Magnetic behaviour of $\text{MnCo}_2\text{O}_{4+\delta}$ spinel obtained by thermal decomposition of binary oxalates*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008b) 2262-2268.

Borges F. M. M., Melo D. M. A., Câmara M. S. A., Martinelli A. E., Soares J. M., Araújo J. H., Cabral F. A. O., *Magnetic behaviour of nanocrystalline MnCo_2O_4 spinels*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 302 (2006) 273-277.

Carp O., Huisman C. L., Reller A., *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33-177.

Christoskova S. G., Stoyanova M., Georgieva M., Mehandjiev, *Preparation and characterization of a higher cobalt oxide*, Materials Chemistry and Physics 60 (1999) 39-43.

Dekker, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Mark Dekker, Inc., 2004.

Dubas S. T., Kumlangdudsana P., Potiyaraj P., *Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 289 (2006) 105-109.

Ferreira I. V. L., *Fotocatálise Heterogénea com TiO₂ aplicada ao tratamento do esgoto sanitário secundário*. Universidade de São Paulo, 2005 (Tese de Doutorado).

Fortunato G., Oswald H. R., Reller A., *Spinel-type oxide catalysts for low temperature CO oxidation generate by use of an ultrasonic aerosol pyrolysis process*, Journal of materials chemistry (2001) 905-911.

Gautier J. L., Trollund E., Nkend P., Poillerat G., *Characterization of thin CuCo₂O₄ films prepared by chemical spray-pyrolysis-study of their electrochemical stability by Ex-spectroscopy analysis*, Journal of Electroanalytical chemistry 428 (1997) 47-54

Gedanken A., *Doping nanoparticles into polymers and ceramics using ultrasound radiation*, Ultrasonics Sonochemistry 14 (2007a) 418-430.

Gernjak D. W., *Solar Photo-Fenton Treatment of Priority Substances - Process Parameters and Control Strategies*. University of Natural Resources and Applied Life Sciences. Vienna, March 2006 (Doctoral Thesis).

Gogate P. R., Pandit A. B., *A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions*. Advances in Environmental Research 8 (2004) 501-551.

Habibi M. H., Nasr.Esfahani M., *Preparation, characterization and photocatalytic activity of a novel nanostructure composite film derived from nanopowder TiO₂ and sol-gel process using organic dispersant*, Dyes and Pigments 75 (2007) 714-722.

Hadad L., Perkas N., Gofer Y., Calderon-Moreno, Ghule A., Gedanken A., *Sonochemical Deposition of Silver Nanoparticles on Wool Fibers*, Journal of Applied Polymer Science 104 (2007b) 1732-1737.

Hsieh C., Chen J., Kuo R., Lin T., Wu C., *Influence of surface roughness on water-and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles*, Applied Surface Science 240 (2005) 318-326.

Jardim W. F., Teixeira C. P. A. B., *Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos*. Caderno Temático v. 3, Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Agosto 2004.

Klabunde K. J., *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 2001.

Klissurski D., Uzunova E., *Synthesis and features of binary cobaltite spinels*. Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences (1994), 1113, 0022-2461.

Lelis M. F. F., *Ferritas dopadas com Níquel ou Cobalto: Síntese, Caracterização e Acção Catalítica na Oxidação do Monóxido de Carbono*, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais (Tese de Doutorado), 2003.

Liu Y., Tang Y., Wang R., Lu H., Kong Y., Qi K., Xin J. H., *Artificial lotus leaf structures from assembling carbon nanotubes and their applications in hydrofobic textiles*, J. Mater. Chem. (2007), 17, 1071-1078.

Malik T., Nogia S., Goyal P., *Self-cleaning textile – an overview*, Fibre2fashion, Janeiro 2008.

Martines M. A. U., Davolos M. R., Júnior M. J., *O efeito do ultra-som em reacções químicas*, Química Nova (2000) 23 (2).

Mills A., Lee S., *A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 152 (2002) 233-247.

Morrison S., Cahill C. L., Carpenter E. E., Calvin S., McHenry M. E., Swaminathan R., Harris V. G., *Magnetic and structural properties of zinc ferrite nanoparticles synthesized at room temperature*, Journal of Applied Physics (2004) vol. 95, 11.

Muñoz, I. O., *Life Cycle Assessment as a Tool for Green Chemistry: Application to Different Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*. Universitat Autònoma de Barcelona, Maç 2006 (Doctoral en Ciències Ambientales).

Nogueira R. F. P., Jardim W. F., *Heterogeneous Photocatalysis and its Environmental Applications*. Química Nova (1998) 21(1).

Nova Têxtil 84, ITMA'07, 3º Timestre 2007.

Parkin I. P., Palgrave R. G., *Self-cleaning coatings*, J. Mater. Chem. (2005), 15, 1689-1695.

Rios, E., Peña O., Guizouam T., Gautier J., *Thin films of Co₃O₄, MnCo₂O₄ and their solid solution as electrocatalyst: study of their magnetic properties*. Phys. Stat. Sol. 1 (2004) 108-111.

Santos, A., *Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro do tipo Espinela*. Departamento de Química, Universidade da Beira Interior, 2000.

Saritha P., Aparna C., Himabindu V., Anjaneyulu Y., *Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2-nitrophenol*. Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 609-614.

Seok S. I., Kim J. H., *TiO₂ nanoparticles formed in silica sol-gel matrix*, Materials Chemistry and Physics 86 (2004) 176-179.

Sivansankar B. N., Govindarajan S., *Hydrazine mixed metal malonates – new precursors for metal cobaltites*. Materials Research Bulletin 31 (1996) 47-54.

Shobaky H. G., *Surface and catalytic properties of Co, Ni and Cu binary oxide systems*, Applied Catalysis A: General 278 (2004) 1-9.

Song F., Huang L., Chen D., Tang W., *Preparation and characterization of nanosized Zn-Co spinel oxide by solid state reaction method*, Materials Letters 62 (2008) 543-547.

Wei X., Chen D., *Synthesis and Characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol-gel technique*, Materials Letters 60 (2006) 823-827.

Wei X., Chen D., Tang W., *Preparation and characterization of the spinel oxide $ZnCo_2O_4$ obtained by sol-gel method*, Materials Chemistry and Physics 103 (2007) 54-58.

Wong Y. W. H., Yuen C. W. M., Leung M. Y. S., Ku S. K. A., Lam H. L. I., *Selected Applications of Nanotechnology in Textiles*, AUTEX Research Journal (2006) vol. 6, 1.

Yadav A., Prasad V., Kathe A. A., Raj S., Yadav D., Sundaramoorthy, Vigneshwaran N., *Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles*, Bull. Mater Sci. 29 (2006) 6, 641-645.

Yuranova T., Rinan A. G., Bozzi A., Parra S., Pulgarin C., Albers P., Kiwi, *Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated deposition of silver*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 161 (2003) 27-34.

Zabicky J., *Textiles Stain Repellency and Self Cleaning*, Advanced Materials Engineering, 2006.

Ziulli R. L., Jardim W. F., *Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2* . Química Nova 21 (1998) 319-325.

Sites visitados

Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) –
Plataforma Solar de Almería (PSA).

Disponível em www.psa.es/webesp/areas/quimica/docs. Acesso em 16/12/2007.

<http://wikis.lib.ncsu.edu>. Acesso em 26/07/2008.