



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE BIOLOGIA E QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

**ESTUDO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE COBRE DISPERSAS EM MATRIZES
MESOPOROSAS DE Al_2O_3**

MILENA TARCIANA FACCIO

CUITÉ/PB
2016

MILENA TARCIANA FACCI

**ESTUDO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE COBRE DISPERSAS EM MATRIZES
MESOPOROSAS DE Al_2O_3**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química da Unidade Acadêmica de Biologia e Química, do Centro de Educação e Saúde (CES) – Campus Cuité da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), como requisito para a obtenção de título de Licenciado em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Joana Maria de Farias Barros

Co-Orientador: Prof. MSc. Franklin Kaic Dutra Pereira

CUITÉ/PB
2016

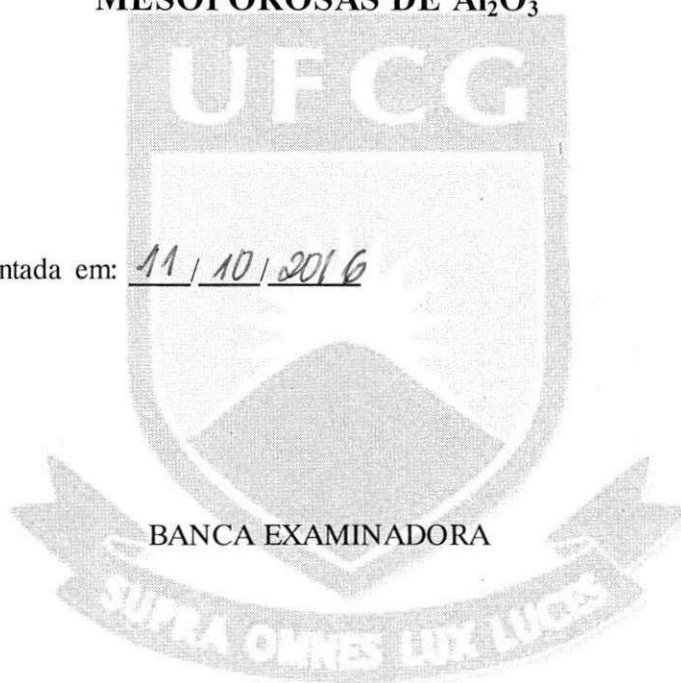


- F138e Faccio, Milena Tarciana.
Estudo da síntese e caracterização de nanopartículas de cobre dispersas em matrizes mesoporosas de Al₂O₃. / Milena Tarciana Faccio. - Curitiba: [s. n.], 2016.
48fl. : il. color. fot. fig. graf. tab.
- Orientadora Prof.^a Dr.^a Joana Maria de Farias Barros.
Co-orientador Prof. MSc. Franklin Kaic Dutra Pereira.
Monografia do Curso de Licenciatura em Química.
Contém anexos.
Disponível em CD.
1. Química. 2. Nanopartículas - cobre. 3. Matrizes mesoporosas. 4. Citrato amido. I. Barros, Joana Maria de Farias (Orientadora). II. Pereira, Franklin Kaic Dutra (Co-orientador). III. Universidade Federal de Campina Grande. IV. Centro de Educação e Saúde. V. Título

MILENA TARCIANA FACCIÓ

ESTUDO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DISPERSAS EM MATRIZES
MESOPOROSAS DE Al_2O_3

Aprovada e apresentada em: 11 / 10 / 2016



Joana Maria de F. Barros
Prof.ª Dra. Joana Maria de Farias Barros (Orientadora) – UFCG

Franklin Kaic Dutra Pereira
Prof. Msc. Franklin Kaic Dutra Pereira (Co-orientador) - UFRN

Paulo Sérgio Gomes da Silva
Prof. Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva – UFCG

*“É no conhecimento que existe
a possibilidade de libertação.”*

Leandro Karnal

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Judenir Faccio e Emilia Pereira Faccio e meu irmão Bruno José Faccio, por todo amor, carinho e paciência em todos os momentos.

Aos meus queridos avós: Vó Cida (*in memoriam*), Vô Zezé e Vó Maria.

Aos meus tios: Tia Cidinha, Tio Joel e Tia Irene; aos meus primos: Anderson, Adilson, Betinho e a toda minha grande família FACCIO.

Ao meu namorado, futuro marido e pai da Sophie, meu porto seguro, fonte de luz e amor, Ruan Vieira de Melo.

Aos colegas e amigos que conheci nessa jornada que iniciei na Paraíba em 2009, em especial Ana Maria, Lari Santos e Carol Zabendzala.

Aos amigos que fiz durante meu intercâmbio na Alemanha, especialmente as Ninfetas: Leticia Lima, Karol Kerber, Franz Hecher, Lucas Binho, Lucas Maceió, Jessikinha e Joana; meus amigos com quem fiz os primeiros rolês em München: Ludi Félix e Julio Batista; quem alegrava todas as manhãs cinza: Denilson Marques e Álisson Pereira; quem tornou Berlin inesquecível e uma experiência incrível, que me tirou vendas dos olhos e abriu não só o seu coração, mas o meu também: Carlos Casca; e pelo acolhimento da família linda: Luah Figueiredo, Sebastian e Noah.

Aos meus professores do curso, especialmente: Dra. Joana Maria de Farias Barros, Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto e Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva por toda dedicação e carinho.

Ao meu amigo, irmão que se fez sempre presente Mestre Franklin Kaic Dutra Pereria.

Aos meus amigos Tairik Adriano, Marina Fernandes, Giuliane Lins, Carol Sousa, Johnny Oliveira, Luciana Santos, Maria Martins, Fernando Amancio, Isack Pinto, Josevandro Barros, Manoel Marcelino, Jake Martins, Jessica Rennaly, Nath Souza, Val Gomes, Val Melo, Marcinha Ferreira, Adenilza Sousa, Dona Suerda e Maria Paula, pelo amor, apoio e amizade, assim como agradeço a família de todos eles que me acolheram.

EPÍGRAFE

*“Nunca subestime sua
capacidade de realizar feitos
ditos impossíveis.”*

Ruan Vieira de Melo



FACCIO, M. T. **Estudo da síntese e caracterização de nanopartículas de cobre dispersas em matrizes mesoporosas de Al_2O_3** . Monografia de Graduação. Universidade Federal de Campina Grande, UFCG. Cuité, PB. 2016.

RESUMO

As matrizes mesoporosas constituem um grupo importante de materiais tecnológicos, devido as suas várias aplicações como: em pigmentos, refratários, catalisadores, e cerâmicas eletrônicas. A célula unitária de alumina Al_2O_3 é capaz de hospedar nanopartículas bivalentes como o Cobre Cu^{2+} na solução. Além disso, são materiais de muito interesse devido suas propriedades, tais como: elevada resistência mecânica, elevada estabilidade térmica, baixa temperatura de sinterização, baixa acidez superficial e elevada capacidade de difusão de cátions. Devido a tais propriedades, têm utilidade como cerâmica de alta temperatura, revestimento ou acolhimento de matriz ótica; e por suas propriedades catalíticas podem ser usadas em reações como desidratação, a hidrogenação e na síntese de outros produtos. Devido à elevada homogeneidade química, o método Pechini – consistente na dissolução de cátions precursores em uma solução aquosa de ácido cítrico, constitui uma estratégia interessante para sintetizar complexos óxidos – pode ser utilizado na síntese de nanopartículas, que por sua vez poderão ser hospedadas na célula unitária da matriz mesoporosa. Neste método, uma solução aquosa de ácido cítrico com íons metálicos é polimerizada por etilenoglicol para formar uma resina do tipo poliéster. Os íons metálicos são imobilizados e, por conseguinte, a segregação de um metal particular durante o processamento é fortemente reduzida. Assim, este método tem uma vantagem distinta sobre a maioria dos outros métodos: a produção de óxidos mistos muito puros. Por estes motivos, no presente trabalho, objetivamos a síntese e caracterização de nanopartículas de cobre dispersas em matrizes mesoporosas de Al_2O_3 , obtidas pelo método do precursor polimérico Pechini. Com as análises feitas no material obtido, observou-se alta qualidade na estrutura cristalográfica com propriedades estruturais nanométricas, sendo um forte indicativo de um material promissor com propriedades catalíticas.

Palavras chaves: matrizes mesoporosas; método precursor polimerizante; síntese; caracterização.

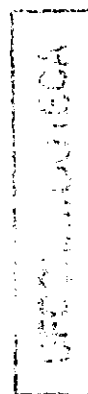


FACCIO, M. T. **Study of synthesis and characterization of copper nanoparticles dispersed on mesoporous matrices of Al₂O₃.** Monograph graduation. Universidade Federal de Campina Grande, UFCG. Cuité, PB. 2016.

ABSTRACT

The mesoporous matrices are an important group of materials technology because its applications are many, such as in pigments, refractories, catalysts, and electronic ceramics. The Al₂SO₃ unit cell is able of hosting nanoparticles as divalent copper Cu²⁺ in solution. Furthermore, they are materials of much interest because of their properties such as high mechanical strength, high thermal stability, low temperature sintered, low surface acidity and high cation diffusion capacity. Due to such properties, it has utility as a high temperature ceramic coating or host optic array, for its catalytic properties can be used in reactions such as dehydration, hydrogenation, and synthesis of other products. Due to the high chemical homogeneity, the Pechini method - consists in dissolving the cation precursor in an aqueous solution of citric acid, it's an important strategy for synthesizing complex oxides – can be in the synthesis of nanoparticles, which in turn may be hosted in the cell unit of mesoporous matrices. In this method, an aqueous solution of citric acid to metal ions is polymerized ethylene glycol to form a polyester resin type. The metal ions are immobilized, and therefore the segregation of a particular metal during processing is considerably reduced. Thus, this method has a distinct advantage over most other methods, the production of very pure mixed oxides. For these reasons, in this study, we aimed to the synthesis and characterization of copper nanoparticles dispersed in mesoporous matrices Al₂O₃, obtained by the method of polymeric precursor Pechini. With the analysis made in the material obtained was observed in high quality crystallographic structure with nanostructural properties, being a strong indication of a promising material with catalytic properties.

Keywords: mesoporous matrices; polymerizing precursor method; synthesis; characterization.



LISTA DE FIGURAS

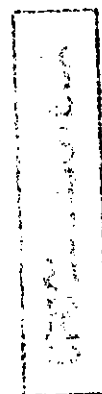
Figura 1 - Esquema reacional desenvolvido no método Pechini.....	17
Figura 2 - Ilustração dos vários formatos de poros	19
Figura 3 - Esquema representativo para formulação da lei de Bragg	20
Figura 4 - Fluxograma da metodologia aplicada para a síntese do material	28
Figura 5 - Esquematização da caracterização físico-química	30
Figura 6 - DRX do pó sintetizado $Cu_xAl_2O_3$	35
Figura 7 - Espectro de Infravermelho do pós sintetizado.....	36
Figura 8 - Espectro de Infravermelho do pó de cobre e alumina	37
Figura 9 - FRX do $Cu_xAl_2O_3$	39
Figura 10 - MEV do $Cu_xAl_2O_3$ sintetizado em diferentes ampliações	40
Figura 11 - Análise do EDS do $Cu_xAl_2O_3$	41

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Classificação dos poros segundo a IUPAC	18
Tabela 2 - Possíveis reações que ocorrem durante a calcinação	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1 O ELEMENTO QUÍMICO COBRE	14
3.2 CERÂMICAS DE ALUMINA	15
3.3 MÉTODO DO PERCURSOR POLIMÉRICO	17
3.2 TÉCNICA DO CITRATO AMORFO	18
3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CRISTALINOS	18
3.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	19
3.4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR) . 21	
3.4.3 ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS (FRX)	22
3.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	23
3.4.5 ESPECTRÔMETRO DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 REAGENTES	26
4.2 SÍNTESE DO PÓ	26
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	28
4.3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (FRX) 28	
4.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	29
4.3.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	29
4.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADO AO EDS	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 ANÁLISE QUÍMICA-TEÓRICA	32
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	34
5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	35
5.3 ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS (FRX)	38



5.4 MICROSCOPIA MORFOLÓGICA DA ESTRUTURA DO MATERIAL SINTETIZADO.....	39
6 CONCLUSÃO	43
REFERÊNCIAS	44

UNIVERSIDADE



Capítulo – I

Introdução & Objetivos

UFCG BIBLIOTECA

1 INTRODUÇÃO

Para que a matéria se torne um material em potencial, há o estudo de suas características e propriedades, que por sua vez podem ser óticas, magnéticas, mecânicas, catalíticas, elétricas, lhe conferindo uma função específica. Os materiais podem ser definidos como substâncias (ou mistura de substâncias) que por possuírem aquelas propriedades, as tornam úteis em produtos, dispositivos, estruturas e máquinas. Nota-se que esta definição faz uma clara conexão entre os materiais e suas utilidades (CARRENO *et.al*, 2002).

Dessa maneira, os materiais são a substância de trabalho da nossa sociedade, cujas propriedades as tornam utilizáveis em estruturas, máquinas, dispositivos, ou produtos consumíveis. Sua produção e processamento visando à obtenção de produtos absorvem alta eficácia na indústria química.

No decorrer dos anos o desenvolvimento de materiais nanoestruturados a partir de metais ganhou grande impulso nas áreas da ciência dos materiais e da química do estado sólido. Alguns estudos sobre a eficiência catalítica de metais de transição apontam um aumento dessa eficiência com a diminuição do tamanho da partícula, porém, quando partículas metálicas de tamanho reduzido são obtidas, a probabilidade de agregação dos grupos de átomos aumenta, principalmente sob tratamento térmico. Sendo assim, esta diminuição de partículas se dá pela produção de materiais que pertencem a nanoescala, conhecidos como materiais nanoestruturados.

Algumas publicações relacionam importantes estudos sobre a cinética e o mecanismo de formação de *nanoclusters*¹ servindo como ferramenta para explicar várias propriedades, tais como: estabilidade física e química, propriedades catalíticas, magnéticas e tamanho de partículas.

Os *clusters* têm interesse magnéticos que são usualmente formados de partículas metálicas dispersas numa matriz não-magnética ou compósitos de material magnético. Para a obtenção destes *clusters* destaca-se o método Pechini, sol-gel e deposição em fase vapor; resultando em materiais com excelente cristalinidade e amorfos, gerando alta estabilidade aos *clusters* metálicos obtidos. Assim, tal material pode ser utilizado como catalizador para

¹ Os *nanoclusters* são agrupamentos de nanopartículas com dimensão entre 1 e 10 nanômetros.



reações de contra-reforma, oxidação de compostos orgânicos entre outras aplicações (GAMA *et. al*, 2009).

O estado sólido é um dos três estados físicos da matéria que, à diferença do estado líquido e do gasoso, se caracteriza por uma relativa ordenação espacial dos seus átomos numa estrutura a três dimensões (tridimensional).

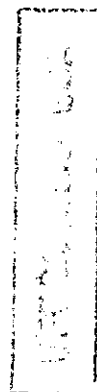
Os corpos sólidos apresentam uma série de propriedades distintas dos líquidos e dos gases. É o caso de sua capacidade para suportar tensões, tanto no sentido paralelo como no perpendicular a uma das suas superfícies. A resistência oferecida a tais forças antes de chegar ao ponto de deformação ou ruptura depende, contudo, da natureza dos átomos que constituem a substância, bem como da forma como se ordenam e das forças de ligação que atuam no seu interior.

A passagem de uma substância para o estado sólido a partir do estado líquido ou gasoso acontece geralmente devido a um arrefecimento (diminuição da sua temperatura) ou devido a um aumento da pressão externa. A passagem do estado líquido ao sólido denomina-se solidificação ou cristalização, e a mudança inversa de estado recebe o nome de fusão. Ambos os processos envolvem uma variação intrínseca e idêntica de equilíbrio energético, constante para cada material e conhecida como calor de fusão. A passagem direta de sólido a gás, ou sublimação, realiza-se a baixas pressões.

No entanto os materiais podem apresentar uma estrutura cristalina que é a designação dada ao conjunto de propriedades que resultam da forma como estão espacialmente ordenados os átomos ou moléculas que o constituem. Note-se que apenas os sólidos cristalinos exibem esta característica, já que ela é o resultado macroscópico da existência subjacente de uma estrutura ordenada ao nível atômico, replicada no espaço ao longo de distâncias significativas face à dimensão atômica ou molecular, o que é exclusivo dos cristais.

A ausência de um padrão de cristalização caracteriza os chamados sólidos não-cristalinos ou amorfos. Entre eles destacam-se os plásticos, os vidros, os sabões, as parafinas e muitos outros compostos orgânicos e inorgânicos. A disposição interna dos componentes materiais dos sólidos amorfos é em grande parte aleatória, semelhante à dos líquidos, que mantêm fixas, contudo, as distâncias de suas ligações moleculares.

A propriedade mais destacada dos sólidos amorfos é a falta de um ponto fixo de fusão, de modo que sua passagem para o estado líquido se verifica ao longo de um intervalo de temperaturas durante o qual adoptam o chamado estado plástico. Algumas das



aplicações dos vidros e dos materiais plásticos derivam de sua qualidade de serem facilmente moldáveis quando submetidos a aumentos de temperatura.

Neste trabalho, apresentamos a síntese do citrato de cobre ($\text{CuC}_6\text{H}_5\text{O}_7$) pelo método Pechini e suportado numa matriz cerâmica de alumina mesoporosa (Al_2O_3), assim como a resposta do material processado no estudo de sua caracterização físico e estrutural.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar fisicamente e estruturalmente o Citrato amorfo de Cobre $\text{CuC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ e dispersar em matriz mesoporosa de alumina Al_2O_3 .

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar pelo método do precursor polimérico o Citrato de Cobre, contendo razão molar Cu/Citrato 1:4;
- caracterizar fisicamente e estruturalmente o citrato amorfo contendo Cobre em sua estrutura cristalina;
- suportar a alumina mesoporosa com as nanopartículas de cobre sintetizado pelo método Pechini; e
- caracterizar fisicamente e estruturalmente a alumina mesoporosa contendo as nanopartículas de cobre.





Capítulo – II

Referencial Teórico

3 REFERENCIAL TEÓRICO

De acordo Machado (2008), os materiais podem apresentar uma estrutura cristalina que é a designação dada ao conjunto de propriedades que resultam da forma como estão espacialmente ordenados os átomos ou moléculas que o constituem. Nota-se que apenas os sólidos cristalinos exibem esta característica, já que ela é o resultado macroscópico da existência subjacente de uma estrutura ordenada ao nível atômico, replicada no espaço ao longo de distâncias significativas face à dimensão atômica ou molecular, o que é exclusivo dos cristais.

A ausência de um padrão de cristalização caracteriza os chamados sólidos não-cristalinos ou amorfos. Entre eles destacam-se os plásticos, os vidros, os sabões, as parafinas e muitos outros compostos orgânicos e inorgânicos. A disposição interna dos componentes materiais dos sólidos amorfos é em grande parte aleatória, semelhante à dos líquidos, que mantêm fixas, contudo, as distâncias de suas ligações moleculares (PEREIRA, 2014).

De acordo com Pereira (2014), a propriedade mais destacada dos sólidos amorfos é a falta de um ponto fixo de fusão, de modo que sua passagem para o estado líquido se verifica ao longo de um intervalo de temperaturas durante o qual adotam o chamado estado plástico. Algumas das aplicações dos vidros e dos materiais plásticos derivam de sua qualidade de serem facilmente moldáveis quando submetidos a aumentos de temperatura.

No decorrer dos últimos anos, nas áreas de Ciências dos Materiais e Química do Estado Sólido, o desenvolvimento e estudo em materiais nanoestruturados teve grande aumento. Metais de transição nanoestruturados suportados com propriedades magnéticas e catalíticas vem sendo estudados, visando aumento da superfície de adsorção, da seletividade catalítica e a otimização da distribuição e do tipo de partícula magnética, aumentando sua sensibilidade, reduzindo a temperatura de trabalho e diminuição do tempo de reposta dos dispositivos.

Para que isto ocorra, métodos de síntese são desenvolvidos para se obter partículas nanométricas (pós com granulometria restritamente menores que 10nm) com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho. Para a obtenção destes materiais destacam-se três métodos: métodos dos percussores poliméricos (Método

Pechini), sol-gel e deposição em fase de vapor. Destes métodos, o Método Pechini vem sendo amplamente usado na obtenção de pós nanométricos e filmes cerâmicos finos.

3.1 O ELEMENTO QUÍMICO COBRE

Acredita-se que o elemento químico cobre (Cu), provavelmente foi o primeiro metal a ser descoberto e trabalhado pelo homem, na ascensão da Idade da Pedra para a Era do Bronze; já que o processo evolutivo humano está engajado no manuseio de novos materiais (ATKINS, 2006). Ainda que seja difícil estabelecer a data na qual iniciou sua utilização, estima-se que tenha sido há mais de 7.000 anos. Atualmente, ainda é um elemento muito importante no desenvolvimento de novas tecnologias.

Na natureza, o cobre é encontrado principalmente nos minerais calcocita, calcopirita e malaquita (Anexo 1). Também está presente na constituição da turquesa, um mineral não tão abundante, mas bastante conhecido e apreciado por sua rara beleza. É um metal de transição avermelhado, cuja concentração na superfície terrestre é da ordem de 0,006%, apresenta alta condutibilidade elétrica e térmica, e ponto de fusão, 1084° C. O cobre é um elemento extremamente útil e tem sido muito empregado na obtenção de ligas metálicas desde os tempos antigos (LEE, 1999).

Inicialmente os povos antigos utilizaram o cobre encontrado no estado nativo, que era trabalhado a frio ou a quente e facilmente moldado na forma desejada. Mais tarde, com a escassez de cobre no estado fundamental, começou-se a extraí-lo da calcopirita. Para a extração do metal a partir do minério, houve um progresso necessário, pois para fundir o cobre é preciso de uma alta temperatura.

A fundição do cobre foi possível com a invenção das fornalhas a tiragem forçada. Dessa forma, o cobre era extraído do minério na forma líquida, podendo ser facilmente modelado em diferentes moldes e misturado a outros metais, formando ligas. A metalurgia do cobre é muito antiga, e acredita-se que tenha sido iniciada por volta de 3500 a.C no Egito. Nos dias de hoje o cobre é extraído tanto por processos hidrometalúrgicos quanto pirometalúrgicos (uso de altas temperaturas para a obtenção do metal livre).

Sendo assim devido as suas propriedades, o cobre é o metal mais utilizado em equipamentos e sistemas elétricos, tais como geradores, transformadores, fios, cabos condutores, conectores de aterramento, entre outros. O cobre metálico é excelente condutor elétrico e térmico, flexível e relativamente barato. Como perspectiva futura,

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituto de Física
Laboratório de Física Experimental

supercondutores de elevadas temperaturas têm gerado grande expectativa. A descoberta desse fenômeno tem sido de grande importância, e atualmente os materiais à base de cobre estão entre os mais promissores (RODRIGUES *et. al*, 2012).

3.2 CERÂMICAS DE ALUMINA

Através da manipulação de composição química e estrutura metalúrgica, os produtos da metalurgia do pó como as cerâmicas, podem ter propriedades iguais ou melhores comparando-se aos materiais processados por outras técnicas convencionais. Existem numerosas propriedades e aplicações da metalurgia do pó, que tornam seu emprego muito atrativo. Dentre elas: propriedades químicas - resistência a corrosão e oxidação; propriedades de resistência ao desgaste - coeficiente de atrito e perda de peso; propriedades elétricas e magnéticas - resistividade elétrica e perdas por histerese; propriedades de permeabilidade - material poroso; propriedades nucleares de importância para combustíveis nucleares e materiais de proteção e propriedades térmicas (PULCINELLI, 2014).

Além de ter as vantagens econômicas e tecnológicas sobre as demais técnicas, a metalurgia do pó tem a capacidade de desempenhar as mesmas funções da engenharia; e o parâmetro mais significativo que influencia todas essas propriedades dos materiais processados pela metalurgia do pó, como as cerâmicas, é a porosidade.

Normalmente os pós das cerâmicas são preparados sinteticamente por métodos químicos, tais como Sol-Gel, Evaporação de Soluções, precipitação controlada, e como neste trabalho, o método Pechini. As características do pó têm grande influência sobre as propriedades finais do produto, e de modo geral, as propriedades mais buscadas nos pós cerâmicos são: tamanho pequeno, distribuição de tamanho estreita e pureza química (CARRENO, 2002).

Atualmente, há uma maior variedade de cerâmicas, mas a de alumina (Al_2O_3), é considerada uma cerâmica avançada e de maior utilização. De acordo com Gomes (1993), a cerâmica de alumina se apresenta sob formas cristalográficas variadas, mas três são as principais (Anexo 2), a saber:

UNIVERSIDADE

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – tem principal aplicação em peças estruturais, cerâmicas refratárias, possui alta dureza e estabilidade química;
- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ – por ser um bom condutor iônico, tem grande aplicação como eletrólito sólido;
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – alta aplicabilidade como catalizadores.

Sabe-se que a eficiência catalítica de metais de transição sólidos frequentemente aumenta com a diminuição do tamanho de partícula. Quando o pó passa por um tratamento térmico, partículas metálicas menores são obtidas, e a probabilidade de agregação dos grupos aumenta.

A modelagem dos poros de nanoestruturas com aplicabilidade catalítica, precisa atingir duas metas:

- gerar uma porosidade nas matrizes hospedeiras que permita o acesso dos reagentes nos centros reativos, o que pode ser alcançado pela mesoporosidade; e
- assegurar a acessibilidade dos centros ativos metálicos com a microporosidade.

As propriedades magnéticas dessas cerâmicas dependem da sua dimensionalidade, se são nanocristais (tridimensional) ou filmes finos (bidimensional). Com isso, a escolha da técnica da síntese do material deve ser com o intuito para que se direcione a um melhor controle da área superficial, menor tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração.

Em aplicações na área de catálise, a superfície do pó, tamanho de poro e volume de alumina, têm grande impacto no seu desempenho. Portanto, suportes e catalisadores mesoporosos apresentam melhor desempenho catalítico, pois há um aumento no acesso aos sítios ativos e diminuem os gradientes de temperatura nos grãos do catalisador, causada por reações altamente exotérmicas.



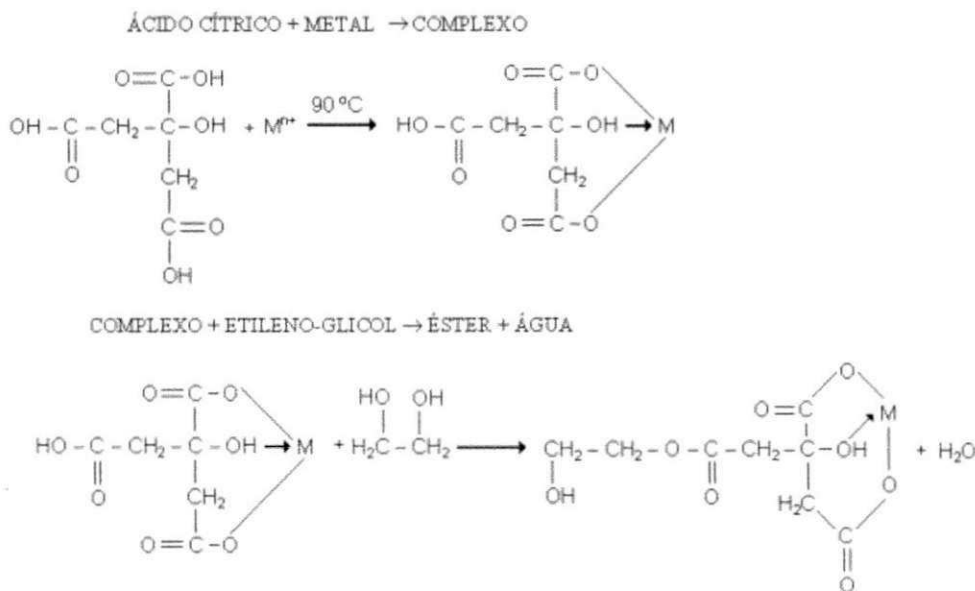
3.3 MÉTODO DO PERCURSOR POLIMÉRICO

A patente desenvolvida por Pechini (1967) descreve um processo de síntese que utiliza alguns ácidos, a exemplo do cítrico, láctico e glicólico que em combinação com álcool polihidroxílico, como o etilenoglicol, forma uma resina através de reações de condensação².

O ácido atua como um agente quelante que liga quimicamente os cátions que estão dissolvidos como sais em solução aquosa. Os cátions podem ser utilizados na forma de cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos (LESSING, 1989).

De acordo com Lessing (1989), o processo mais comum apresentado na Figura 1 consiste na dissolução de 1 mol de metal, em geral na forma de nitrato, e de 2 a 8 mols de ácido cítrico e um excesso de etilenoglicol até a formação de uma solução límpida. Com a remoção do solvente por evaporação, não ocorre a cristalização, em vez disso, uma resina polimérica é formada, contendo os metais presos na rede polimérica. A calcinação desta resina remove os constituintes orgânicos deixando como resíduo a composição cerâmica desejada.

Figura 1 - Esquema reacional desenvolvido no método Pechini



Fonte: Lessing, 1989.

² Reação de condensação: reação química em que duas moléculas se combinam para formar uma única molécula. Quando essa molécula menor é a água, a reação é conhecida como reação de desidratação; outras moléculas menores perdidas na reação podem ser o cloreto de hidrogênio, metanol ou ácido acético.

LAPOLIMITECH

3.2 TÉCNICA DO CITRATO AMORFO

Esta técnica foi proposta por Courty *et al.* (1968), para a produção de cerâmicas com várias aplicações, entre elas, catalisadores, pigmentos, e cerâmicas especiais. Podem ser utilizados um número qualquer de elementos metálicos em proporções diversas, dispersos numa massa vítrea em escala atômica de maneira perfeitamente homogênea. Os pós obtidos são constituídos de partículas muito pequenas e de superfície específica muita elevada ou de aglomerados constituídos de tais partículas (COURTY *et al.*, 1968).

De acordo com Courty *et al.* (1968), a técnica do citrato amorfo consiste na preparação de compostos químicos constituídos de oxigênio e pelo menos dois elementos e na formação de uma solução estável do íons constituintes associados a um composto químico preparado pela adição de uma substância orgânica.

3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS AMORFOS

No estudo dos materiais amorfos é de suma importância classificá-los quanto ao tamanho e o tipo, no qual apresentam grande importância em processos catalíticos. Na TABELA 1, representa-se o tipo e a classificação dos poros, segundo a IUPAC (SING *et al.*, 1985):

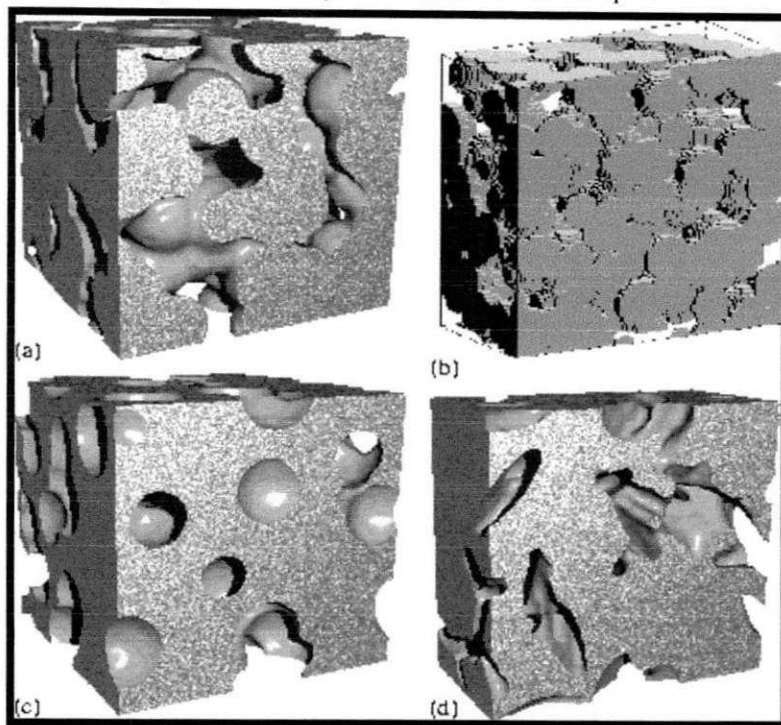
Tabela 1 - Classificação dos poros segundo a IUPAC

Tipo de poro	Diâmetro
Macroporo	Maior que 500 Å (50×10^{-9} m)
Mesoporo	Entre 20 e 500 Å (2 até 50×10^{-9} m)
Microporo	Entre 6 e 20 Å (2×10^{-9} m)
Ultramicroporos	Menor que 0,06 Å ($0,6 \times 10^{-9}$ m)

FONTE: SING *et al.*, (1985), adaptado.

A Figura 2 dispõe dos diferentes tipos de poros existentes. Eles diferenciam no formato, além de diminuir as dimensões à medida que se aprofundam ou aumentam.

Figura 2 - Ilustração dos vários formatos de poros



Fonte: Pereira, 2014.

Nesta perspectiva, é de suma importância a realização da caracterização dos materiais mesoporosos, que por sua vez, é realizada por diversas maneiras. Para este trabalho tomar-se-á uso das seguintes: Difração de Raio X (DRX); Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR); Fluorescência de Raios X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado ao Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS)

3.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A técnica de DRX é aplicada, para se obter determinadas propriedades dos materiais, tais como: estrutura cristalina e o grau de cristalinidade; identificação quantitativa das fases existentes no material; os parâmetros da cela unitária; textura e tamanho dos cristalitos. Para se fazer as análises o material pode estar na forma de sólidos em pó, monocristais, matrizes, folhas e fibras. Apesar de ser bastante empregada em catálise, principalmente para determinação da estrutura cristalina dos materiais sintetizados, a técnica apresenta também as suas limitações, dentre elas:

- usada apenas em materiais estruturados, cristalinos ou não;

- os materiais amorfos geralmente não reproduzem uma boa difração;
- a sobreposição de picos pode interferir na análise quantitativa para identificação;
- materiais fortemente difratados podem encobrir os fracamente difratados, o que chama-se de efeitos de matriz; e
- amostras fluorescentes podem elevar a linha de difração ou pode causar saturação em certos tipos de detectores;

Segundo Santos (1988), a equação básica da difração é apresentada como:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \text{ (eq. 3.1)}$$

Onde:

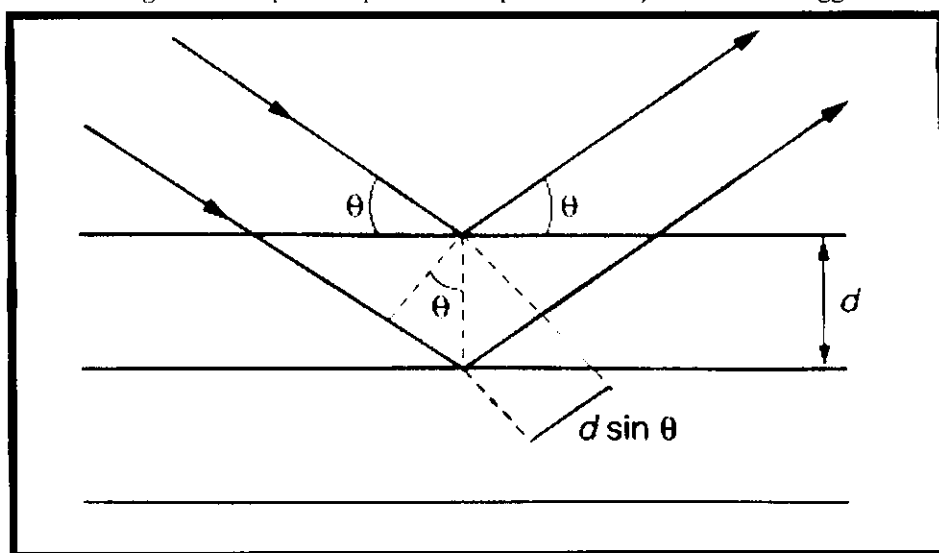
n - é a ordem de reflexão ($n = \{1,2,3,\dots\}$);

λ - é o comprimento de onda, d é a distância interplanar; e

θ - é o ângulo de incidência entre os planos reticulados.

A equação (3.1) pode ser obtida pela análise matemática da Figura 3 que representa um plano cristalino.

Figura 3 - Esquema representativo para formulação da lei de Bragg



Fonte: SANTOS, 1988.

O princípio de obtenção dos raios-X consiste em excitar átomos ou íons no interior de uma fonte selada, mantida sob alto vácuo. Esse tubo consiste basicamente de um

filamento aquecido (cátodo), geralmente de tungstênio, funcionando como fonte de elétrons, e um alvo (ânodo) que pode ser formado por diversos metais.

A aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo faz com que os elétrons emitidos pelo filamento incandescente sejam acelerados em direção ao ânodo. Quando estes colidem com o metal do ânodo ocorre a transformação da energia cinética adquirida pelos elétrons em calor e, em menor extensão, em raios-X. Através de uma pequena abertura, essa radiação deixa o tubo e segue em direção ao material a ser analisado (Souza, 2005).

Um método bastante empregado para a análise de Raios-X é o método do pó (Settle, 1997), o qual é aplicado para materiais difíceis de preparar a partir de monocristais. O método consiste basicamente em uniformizar a amostra de modo a torná-la um pó fino homogêneo. Quando esse pó é colocado no porta-amostras do equipamento, um grande número de pequenos cristalitos é orientado em todas as direções possíveis. Dessa forma, quando um feixe de Raios-X atravessa o material, um número significativo de partículas está orientado de tal forma que a condição de Bragg para a reflexão de cada possível distância interplanar seja obedecida pela Equação 3.1.

3.4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)² é uma das técnicas de caracterização mais comuns existentes, que permite caracterizar uma larga faixa de compostos inorgânicos e orgânicos. Esta se baseia fundamentalmente em medir a absorção em frequências de infravermelho de uma amostra posicionada na direção do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam 0,78 a 1000 μm e números de onda variando de 13000 a 10 cm^{-1} . O número de onda pode ser definido como o recíproco do comprimento de onda (SETTLE, 1997).

As principais aplicações para esta técnica são:

³ Seguindo a proposta de Dutra-Pereira (2016), esta sigla corresponde a nomenclatura *Fourier-Transform Infrared Spectrometers*. Neste trabalho utilizou-se a sua tradução para o português, porém preferiu-se manter a sigla no original, por ser mais utilizada na comunidade científica.



- a) identificação de todos os tipos de compostos orgânicos e muitos tipos de compostos inorgânicos;
- b) determinação de grupos funcionais em substâncias orgânicas;
- c) determinação quantitativa de compostos em misturas; e
- d) identificação de componentes de reação e estudo cinético das reações.

Os espectros de infravermelho são gráficos apresentados sob a forma de número de onda ou comprimento de onda (eixo das abscissas) versus absorvância ou transmitância (eixo das ordenadas). A absorvância e a transmitância estão relacionadas entre si pela Equação 3.2.

$$A_b = \log_{10}(1/T_r) \text{ (Eq. 3.2)}$$

Esta técnica de caracterização permite analisar amostras sólidas, líquidas e gases. Para sólidos é desejável se trabalhar com cerca de 50 a 200 mg sendo 10 µg o mínimo requerido para se diluir de 1-3% numa matriz transparente (como por exemplo: KBr). Para líquidos usa-se geralmente na faixa de 0,5 µL e gases cerca de 50 ppm são requeridos. Essas quantidades são padrões e que podem variar dependendo do tipo do equipamento (Settle, 1997).

3.4.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS (FRX)

A Fluorescência de Raios-X (FRX) é um método não destrutivo, para análise da constituição química de sólidos e líquidos. Nesta técnica de análise a amostra é irradiada por um feixe intenso de Raios X que causa a emissão de fluorescência. O espectro da fluorescência emitida é detectado utilizando um detector que faz a separação por energia dispersiva ou por comprimento de onda.

Os elementos na amostra são identificados pelo comprimento de onda da fluorescência emitida e as concentrações pela intensidade desta radiação. Os elementos comumente detectados estão no intervalo entre o sódio a urânio. Os elementos mais leves também podem ser detectados utilizando-se instrumentação especial. A emissão característica é resultante da excitação dos elementos da amostra por uma fonte de raios-X.

A FRX é uma técnica bem estabelecida para análise elementar, monitoramento de processos e caracterização química quantitativa e qualitativa de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos. A análise de FRX tem sido usada para cimentos e refratários,



mineração, petroquímica, monitoramento de impactos ambientais e avaliação de fontes alternativas aos recursos renováveis.

Neste trabalho a utilizamos para a análise elementar do pó sintetizado. A caracterização química elementar é decisiva para acompanhar os processos de obtenção dos materiais, para assegurar sua qualidade e identificar possíveis componentes benéficos ou prejudiciais às propriedades do material sintetizado.

3.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

É um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (NAGATANI et al. 1987).

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem ótica.

3.4.5 ESPECTRÔMETRO DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

O Espectrômetro de Raios X por Dispersão de Energia ou EDS (Energy-Disperse X-Ray Spectroscopy - conforme a sigla em inglês), é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais.

Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em

comprimento de onda no espectro de Raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron.

Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($<5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual.

Logo, o uso em conjunto do EDS com o MEV é uma ferramenta muito importante para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, pois permite ao pesquisador identificar a composição de sua amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem (CRUZ *et al.*, 2006). Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens (ainda que virtuais, pois o que se vê no monitor do computador é a transcodificação da energia emitida pelas partículas, ao invés da radiação emitida pela luz, ao qual estamos habitualmente acostumados), o EDS permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

Sendo assim, o uso de materiais em potenciais, como também o aglomerado de técnicas que tem-se disponível na sociedade tecnocientífica, é ainda necessário estudos que englobem técnicas de síntese, além de caracterizações químicas, teóricas e instrumentais.

Logo, surge a necessidade de arriscar na síntese, fazendo junção entre técnicas, além de aprimorar as técnicas de caracterização, assim justifica-se o presente trabalho.





Capítulo – III

Metodologia Experimental

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

As nanopartículas de cobre foi sintetizada pelo método do precursor polimérico e posteriormente suportou-se na matriz mesoporosa de alumina, utilizando os seguintes reagentes:

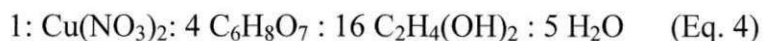
- nitrato de Cobre (Vetec, 97%) - fonte do metal utilizado;
- ácido Cítrico (Vetec, 99,5%) – material quelante da reação;
- etilenoglicol (Vetec, 99%) – agente polimerizante da reação;
- óxido de Alumínio (Vetec, 97%) – matriz mesoporosa.
- água destilada – solvente
- etanol - solvente

4.2 SÍNTESE DO PÓ

A síntese do pó foi feita através do método de precursor polimérico proposto por Pechini, (1967) e com uma adaptação de Aikaité, Gyeliené e Nivinskiené (2003), levando em consideração o monitoramento feito na síntese do material cristalino que serviu para ajustar as propriedades tornando-as adequadas para o uso do material.

A solução metálica foi preparada usando uma proporção metal/ácido cítrico de 1:4 (razão molar). Para a obtenção da razão escolhida foi realizado cálculos estequiométricos para determinar a quantidade necessária do nitrato de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Todos os reagentes foram misturados para corresponder a seguinte composição molar:



Na primeira etapa de síntese, que foi realizada nos Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC), Laboratório Marie Currie e o Laboratório de Ensino de Química Geral, do Campus de Cuité; o ácido cítrico foi dissolvido em etanol, e levou-se a agitação

magnética; depois de toda dissolução, adicionou-se a fonte do metal, o Nitrato de Cobre, continuando a serem agitados durante 60 minutos à 60°C.

Em seguida foi adicionada a matriz mesoporosa alumina Al_2O_3 e etilenoglicol, continuou-se a agitação até obter uma mistura homogênea. Após esse tempo, o gel formado foi conduzido a autoclaves de politetrafluoretileno encamisados por peças de aço inox, sendo conduzidos a uma estufa por 24h a 100°C.

O material obtido foi resfriado a temperatura ambiente, filtrado a vácuo utilizando o funil de Büchner e lavado com uma solução 2% de ácido clorídrico e etanol para auxiliar a remover produtos orgânicos.

Na tabela 1 são dadas as quantidades dos reagentes que foram utilizados para as sínteses dos materiais.

Tabela 1 - Quantidades em gramas de reagentes para síntese do $Cu_xAl_2O_3$

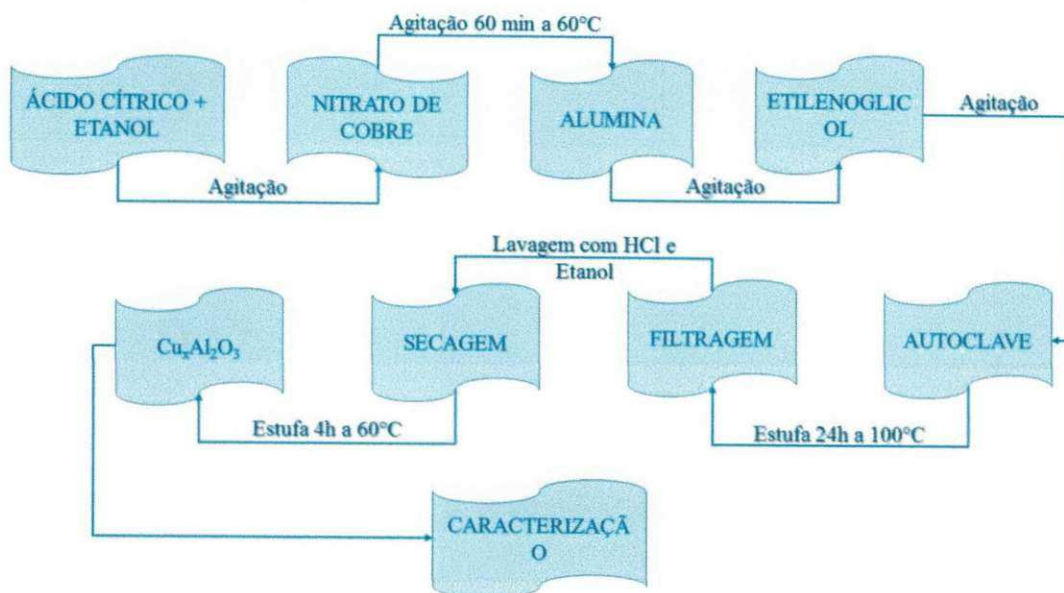
Reagentes	Nitrato de Cobre	Ácido Cítrico	Etilenoglicol	Óxido de Alumínio	Água	Etanol
Massa (g)	8,627	8,837	2,855	17,366	2	7,90

A secagem do material foi feita em uma estufa a 60°C, durante 4 horas. Neste passo pretende-se eliminar o solvente que se encontra nos poros do sólido. No entanto, antes da secagem, o sólido formado tem que ser separado da solução-mãe por filtração. Os sólidos são também submetidos a um processo de lavagem para remover eventuais vestígios da solução-mãe e impurezas. A secagem, por sua vez, vem ser uma operação de rotina no caso de sólidos cristalinos, pode-se tornar crítica no caso de sólidos com poros de pequenas dimensões.

Seguindo a proposta dada por Rocha (2001), uma determinada quantidade do material sintetizado foi calcinado em uma mufla, com temperatura de 1000°C durante 1 hora, a fim de promover a cristalização da estrutura. O pó obtido foi caracterizado antes e após a calcinação.

A Figura 4 apresenta um esquema geral para as etapas de síntese da alumina suportado com nanopartículas de cobre sintetizado pelo método Pechini.

Figura 4 - Fluxograma da metodologia aplicada para a síntese do material



4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

4.3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (FRX)

O pó sintetizado na forma de óxidos foi submetido à análise química via fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva em um equipamento Shimadzu modelo EDX-800.

Os dados do FRX foram obtidos utilizando-se cerca de 10 mg da amostra na forma de um pó fino. O fundo do porta-amostra utilizado para as medidas é formado por um filme plástico de polietileno, que apresenta baixa absorção de raios X na faixa de energia de interesse. Durante as análises foi passado uma corrente de He de alta pureza (vazão de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) entre o porta-amostra e o detector para purgar o ar. Os resultados de composição química obtidos a partir das análises de FRX foram utilizados para verificar a eficiência do processo adotado neste trabalho.

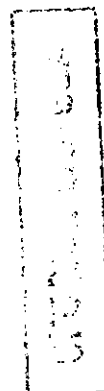
4.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As análises de DRX pelo método do pó foram realizadas nos materiais obtidos na forma calcinada, com o objetivo de verificar se houve a formação da estrutura hexagonal mesoporosa. Os difratogramas de raios-X do $\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3$ foram obtidos numa varredura angular de 0,5 a 5° em um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiações de $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 kV e 30 mA, respectivamente. A fenda apresentou uma abertura de 0,15 o e o feixe de raios-X foi defasado em relação à amostra com uma velocidade de 0,5 o.min⁻¹ e passo de 0,01°.

4.3.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com os objetivos e identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais inorgânicos presentes no material sintetizado, e aos grupos funcionais orgânicos presentes no citrato contido na amostra na forma não calcinada. Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras calcinadas e não calcinadas foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de 400-4.000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹. Antes das análises as amostras foram secas na estufa a 100°C por 2 horas, para diminuir a umidade, e em seguida diluídas em KBr numa concentração de aproximadamente 2% em peso. O material obtido foi prensado (Prensa Carver) hidráulicamente com 5 toneladas e as pastilhas analisadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Bomem MB102.

4.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADO AO EDS (MEV) e (EDS)



A morfologia do material sintetizado foi monitorado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), realizadas no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN, no equipamento Hitachi TM3000. Os ensaios de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) estão acoplados ao MEV.

Sendo assim, a Figura 5, representa esquematicamente os passos dados da caracterização.

Figura 5 - Esquematização da caracterização físico-química



Com o uso de tais técnicas de caracterização, realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) consegue-se identificar os parâmetros de qualidade para a amostra sintetizada.



Capítulo – IV

Resultados e Discussões

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE QUÍMICA-TEÓRICA

Este trabalho explora as possibilidades que oferece o método de Pechini, como uma técnica de uma rota úmida na preparação de sólidos particulados. Este processo supõe como ponto de partida uma mescla de dissoluções aquosas de um íon metálico e um ácido carboxílico.

Neste método o íon metálico tem muitas possibilidades de formar compostos de coordenação com os ácidos. Como mencionado, foi utilizado para a síntese neste trabalho o ácido cítrico, e em primeiro lugar, convém examinar algumas propriedades do ácido cítrico cuja, formulação molecular se pode escrever $C_3H_4(OH)(COOH)_3$, ou de outra forma como $C_6H_8O_7$. De acordo com Skoog *et al.* (2005) destaca que a dissolução aquosa, do ácido cítrico se dissocia de acordo com os seguintes equilíbrios:



Mesmo a um pH básico que sugere que ioniza o grupo hidroxilo, está ligado a dois carbonos com uma constante de acidez na gama de $5,01 \times 10^{-14}$. Neste sentido e no caso de os íons do metal utilizado neste trabalho, suporta provenientes de sais (nitratos) não hidrolizam prontamente neutro; em seguida, o pH inicial do meio será marcada pela presença de ácido cítrico. Assumindo uma concentração de ácido cítrico de cerca de 0,1 M e descartando a incidência de segunda constante de ionização (por efeito do íon comum), e pode-se mostrar que o pH da solução na qual o composto é formado, deve ser de cerca de 1,6 (ZAMBRANO, 2011).

A coordenação de alguns metais de transição com ácido cítrico produz íons complexos cujas estruturas são literalmente mais complicados do que aqueles obtidos com os íons de elementos representantes. Por exemplo, Strouse *et al.* (1971) demonstraram que entre íon básico $(C_6H_4O_7)^{4-}$ (tetraionizado) interage com Cu^{2+} formando complexos aniônicos grandes, de acordo com uma reação do tipo:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO



De acordo com Zambade (2011), presume-se que sob a distribuição de espécies de citrato, interação pH neutro ou ácido entre o ácido cítrico e o cobre é diferente. Infelizmente, não foi possível localizar informações adicionais sobre a estrutura destes íons de modo, eles oferecem uma oportunidade de estudar em pesquisas futuras.

O material resultante após a secagem foi pesado, onde obtendo-se 0,3600g de cerâmica pura; e quando o material foi calcinado objetivando remover o material orgânico, e a cristalização resultou uma massa de 0,1424g.

A calcinação é uma etapa muito importante na obtenção de materiais de alta qualidade, nesta etapa é removido todo o material orgânico. A termogravimetria é uma técnica utilizada para determinar as melhores condições de calcinação, visando à remoção de todo o material orgânico e também a preservação da estrutura cristalina bem ordenada. No entanto por problemas técnicos só foi possível realizar a calcinação em ambiente oxidativo.

A calcinação tem influência direta nas propriedades dos materiais obtidos, tais como: área específica, volume poroso e distribuição de tamanho de poros. Esta é realizada em atmosfera de ar ou azoto, a elevadas temperaturas para dar porosidade e resistência mecânica ao material. Durante esta etapa, podem ocorrer diversas transformações, tais como reações químicas de decomposição térmica dos precursores, com a libertação de produtos voláteis. Deste modo, confere-se ao material, porosidade ou alteração da estrutura cristalina, como por exemplo, a passagem de estruturas cristalinas a amorfas ou estabilização da estrutura cristalina.

A sequência reacional em função da faixa de temperatura para decomposição total de um polímero formado pelo método dos precursores poliméricos e a formação do $\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3$ está descrito na tabela (BRITO e GOUVÊA, 2010). As possíveis reações obtidas, que futuramente poderão ser comprovadas através das análises de TG/DTG podem ser vistas na Tabela 2, e pode-se observar que seguem o comportamento apresentado na perda de massa após a calcinação do material obtido neste trabalho caracterizando bem todas as reações.

Tabela 2 - Possíveis reações que ocorrem durante a calcinação

$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20-100°C	$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \uparrow 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	100-200°C	$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 + \uparrow 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3$	200-210°C	$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)_3 + \uparrow 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)_3$	210-310°C	$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)_3 + \uparrow 3\text{CO}_2$
$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)_3$	310-380°C	$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4) + \uparrow 2\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$
$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)$	380-450°C	$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CO}_3)_x; \uparrow \text{CO}_2; \uparrow \text{H}_2\text{O};$ $\downarrow \text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CO}_3)$	500-700°C	$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CO}_3)_x; \downarrow \text{CO}_2;$
$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3$	700-1000°C	$\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3 \downarrow$

Estas reações são acreditadas, devido a alumina ter caráter marcadamente anfótero, com íons Al^{3+} coordenativamente insaturado, funcionando como sítios ácidos de Lewis e íons óxidos e hidroxilas básicas da superfície da alumina atuando como sítios ácidos. (FARO JR, *et. al.*, 1998)

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As análises de DRX pelo método do pó foram realizadas nos materiais obtidos na forma pura, e por problemas técnicos não foi possível realizar essa análise na forma calcinada, com o objetivo de verificar se houve a formação da estrutura hexagonal mesoporosa. Os difratogramas de raios-X da amostra pura foram obtidos numa varredura angular de 0,5 a 5° em um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000.

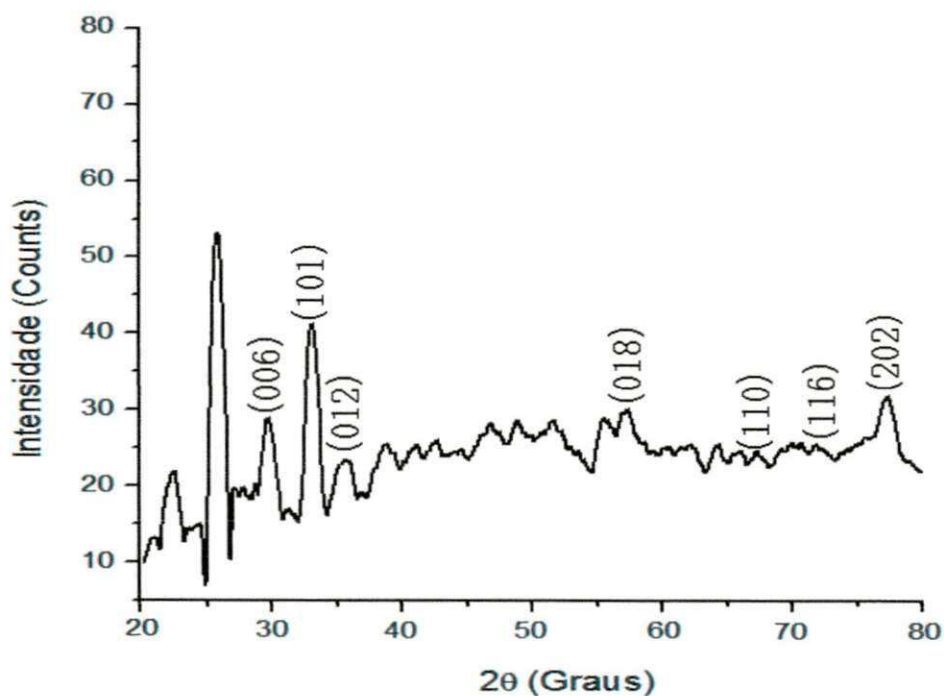
O DRX (Figura 6) mostra o padrão do pó sintetizado $\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3$. Os picos do material em pó são identificados a partir do conjunto de picos com as seguintes direções cristalográficas: (006), (101), (012), (104), (018), (110), (116) e (202). Este padrão de reflexões mostra que a estrutura cristalina obtida do pó é a romboédrica.

O padrão do DRX mostra em (101) uma forte orientação semelhante a encontrada por Kawazoe e Yanagi *et al.* em seus filmes de CuAlO depositado sobre substratos de

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

safira. Para compreender o difratograma exposto, e identificar os picos e as direções, usou-se as cartas padrões a saber: (JCPDS 00-008-0096) e (JCPDS 04-006-2679).

Figura 6 - DRX do pó sintetizado $Cu_xAl_2O_3$



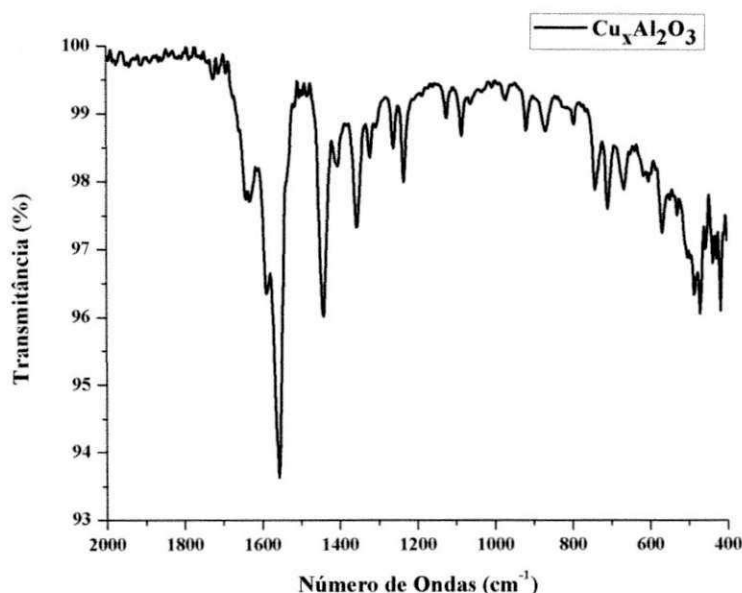
5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A Figura 7 apresenta a análise de infravermelho na região do espectro de 400-2000 cm^{-1} , para a amostra de citrato de Cobre em alumina. De acordo com Barbosa (2007) e Pereira (2004), a radiação infravermelha, ao incidir sobre um determinado composto orgânico, causa alterações nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas. Essas alterações dão origem a absorções de energia características para cada tipo de ligação presente nos grupos funcionais da molécula. Quando a alteração ocorre no sentido de provocar um aumento ou diminuição do comprimento de uma determinada ligação, ou

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

seja, ocorre compressão ou estiramento da ligação, o processo é denominado estiramento ou vibração. Quando ocorre apenas variação do ângulo da ligação, o processo é denominado de formação angular.

Figura 7 - Espectro de Infravermelho do pó sintetizado



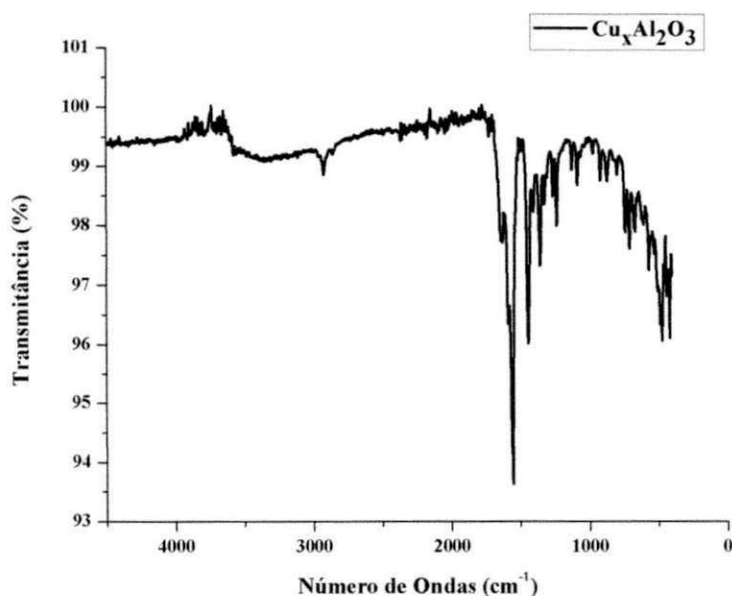
A caracterização de pós sintetizados pelo método dos precursores poliméricos tem sido extensivamente feita por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier. No caso do cobre com alumina, a técnica permite verificar a formação do composto e auxilia o entendimento da presença dos grupos funcionais orgânicos e inorgânicos, do material organometálico.

A Fig. 7 apresenta o espectro de FT-IR do cobre com alumina, com o propósito de verificar quais os principais picos de vibração deste composto. Analisando o espectro na região de 400-2000 cm⁻¹ para o material sintetizado e lavado, observa-se comportamentos

concordantes entre eles. Identificou-se também o pico referente à carboxila protonada, RCOOH, em 1617 cm^{-1} .

Na Fig. 8 apresenta-se a análise de infravermelho na região do espectro de 0 - 4000 cm^{-1} . Para a amostra nota-se as bandas características do ácido cítrico a 2630 cm^{-1} (estiramento O-H); 1730 cm^{-1} (estiramento da ligação C=O); 1400 cm^{-1} (C-OH ou COO^-); 1200 cm^{-1} (estiramento da ligação C-O na deformação O-H); 940 cm^{-1} (deformação da ligação O-H fora do plano). O etilenoglicol apresenta bandas a 2940 e 2880 cm^{-1} (estiramento CH_2), 1200 cm^{-1} (deformação CH_2), 1080 e 1040 cm^{-1} (estiramento C-O simétrico e assimétrico, respectivamente); 879 cm^{-1} (deformação CH_2 ou estiramento C-C) e a 521 cm^{-1} (deformação O-H fora do plano da molécula).

Figura 8 - Espectro de Infravermelho do pó de cobre e alumina



Neste sentido analisando a Figura 8, observa-se bandas relacionadas com a presença do ácido cítrico e etilenoglicol, bandas relacionadas a poliesterificação, ou seja, com a formação de complexo (banda definida aproximadamente a 1377 cm^{-1}), bandas relacionadas ao íons nitrato ainda presentes na amostra (990 cm^{-1}) e bandas relacionadas com a ligação metal-oxigênio ($\sim 562 - 420\text{ cm}^{-1}$).

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier é uma técnica eficiente para a determinação da evolução de um processo de síntese, com a identificação

das ligações presentes no material e a eliminação total ou parcial de algumas ligações, relacionadas com a decomposição do material.

Com base nos resultados apresentados, é possível associar ao aumento da estabilidade da alumina após a dispersão das nanopartículas. Como pode ser notado, há uma tamanha intensidade entre 1200-1000 cm^{-1} . Logo, seria necessário ser realizado outros estudos, tais como: densidade, tamanho de partícula, acidez entre outras, para evidenciar melhor a absorção no FTIR.

5.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS (FRX)

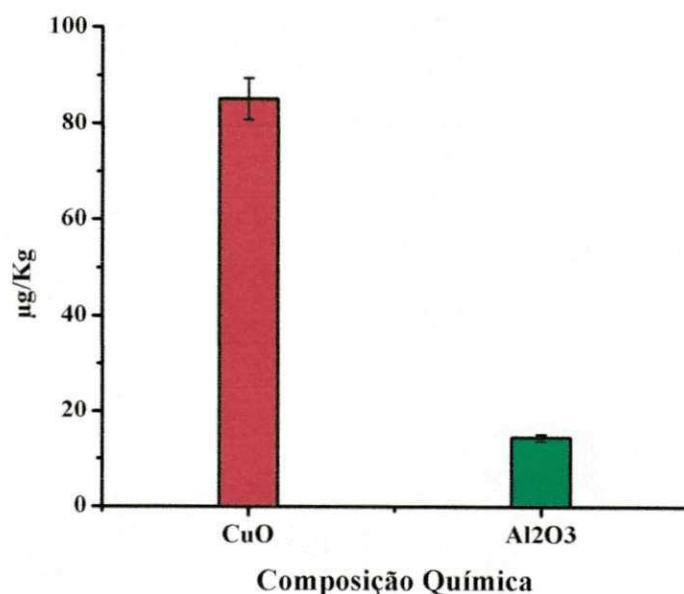
A cerâmica sintetizada na forma de óxido de alumínio e cobre foi submetida à análise química via fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva em um equipamento Shimadzu modelo EDX-800, onde foram quantificadas as concentrações de alumina (Al_2O_3) e cobre (Cu) presentes.

Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos utilizando-se cerca de 0,35 g da cerâmica na forma de um pó fino. O fundo do porta-amostra utilizado para as medidas é formado por um filme plástico de polietileno, que apresenta baixa absorção de raios X na faixa de energia de interesse. Durante as análises foi passado uma corrente de He de alta pureza (vazão de 200 mLmin^{-1}) entre o porta-amostra e o detector para purgar o ar.

Os resultados da composição química da cerâmica obtida pode ser observada na Figura 9. A partir das análises de FRX verificamos a eficiência do processo de impregnação adotado neste trabalho.



Figura 9 – FRX do $\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3$



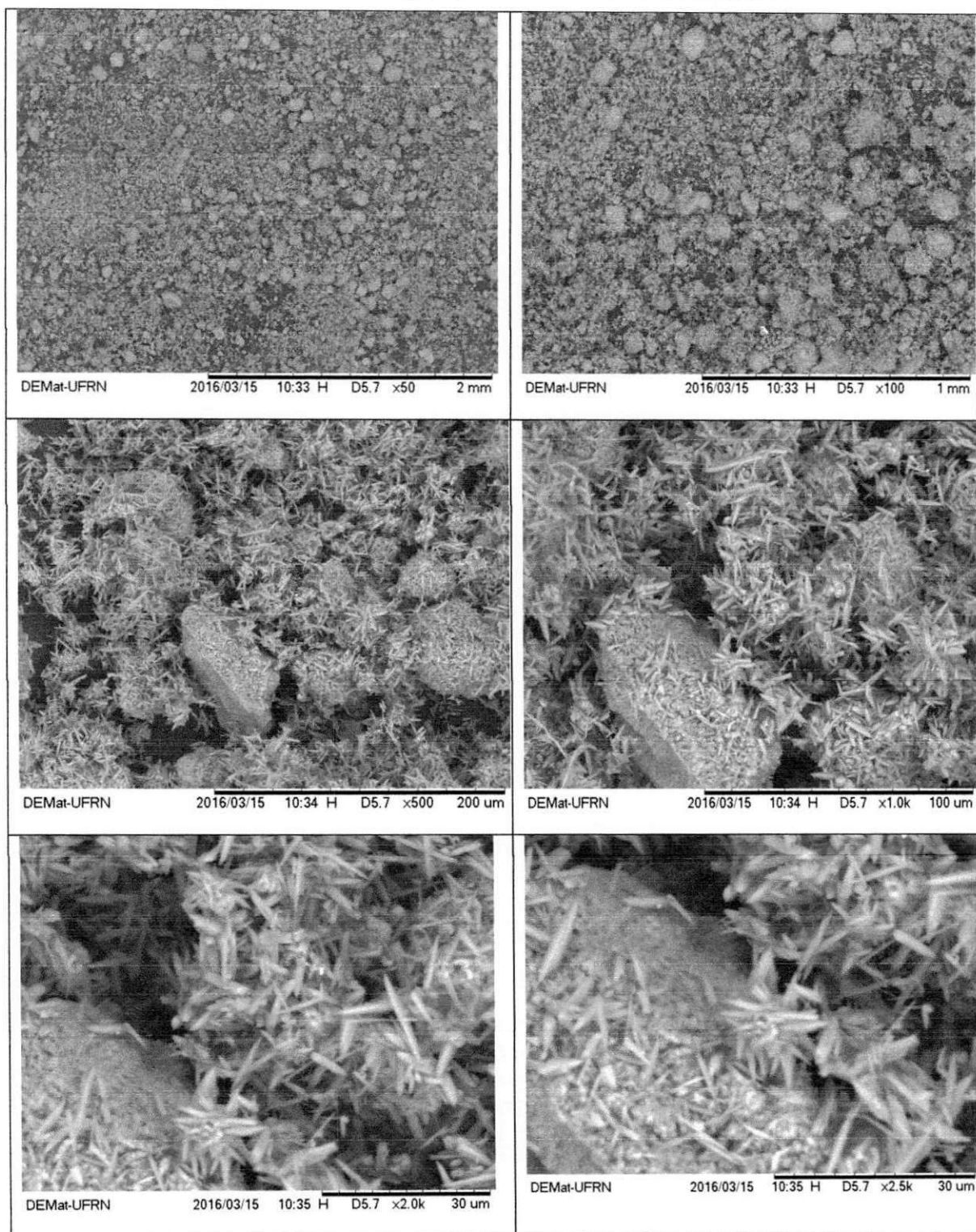
5.4 MICROSCOPIA MORFOLÓGICA DA ESTRUTURA DO MATERIAL SINTETIZADO

O estudo da morfologia típica das amostras a base de alumina foi monitorado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), realizadas no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN, no equipamento Hitachi TM3000. Os ensaios de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) estão acoplados ao MEV, sendo possível analisar a composição elementar da cerâmica obtida.

Os resultados mostram uma distribuição muito uniforme de partículas de Al_2O_3 nos compósitos obtidos, as imagens da Figura 10 expõem uma morfologia globular do pó composto de cobre e alumina, além de bastões.

Os pós apresentam morfologia semelhante e pouco aumento do tamanho das partículas foram observadas. O estudo da morfologia através do MEV mostram partículas com forma alongada e observando pequenos fragmentos, uma tendência de forma arredondada, indicando a possibilidade dos cristais terem morfologia esférica típica da amostra à base de alumínio e cobre.

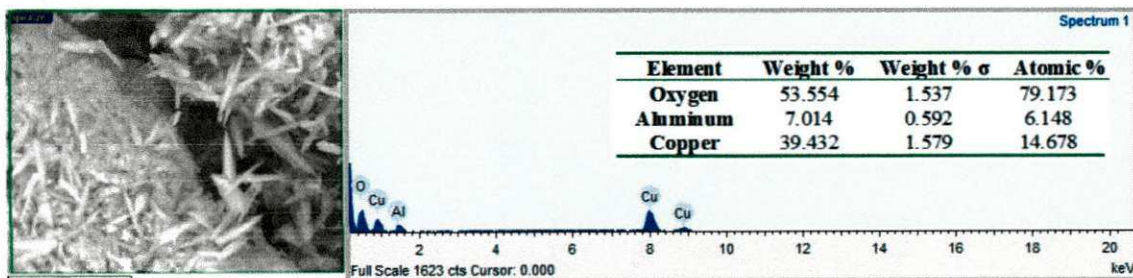
Figura 10 - MEV do $\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizado em diferentes ampliações



A imagem do EDS indica na Figura 11, os bastões de cobre metálico incrementados nos glóbulos da estrutura da matriz mesoporosa de alumina. A caracterização do pó sintetizado mostra a distribuição com homogeneidade elevada dos

átomos metálicos quelados na matriz inorgânica, e essa homogeneidade tem papel fundamental na estabilidade dos *clusters* metálicos obtidos.

Figura 11 - Análise do EDS do $\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_3$



UNIVERSIDADE



Capítulo – V

Conclusão e Referências

6 CONCLUSÃO

Este trabalho explora as possibilidades que oferece o método Pechini, como uma técnica de uma rota úmida na preparação de sólidos particulados e nanoestruturados. As técnicas químicas de solução que se utilizam de uma matriz polimérica são eficientes para produzir solução sólidas a temperaturas relativamente baixas e com partículas de tamanho nanométrico.

Este processo tem como ponto de partida uma mescla de dissoluções aquosas de um íon metálico e um ácido carboxílico, neste método o íon metálico tem muitas possibilidades de formar compostos de coordenação com o ácido.

Em contraste com os métodos convencionais de preparação de metais suportados, o uso de matriz inorgânica como hospedeira conduz a obtenção de partículas metálicas de tamanho uniforme e dispersão homogênea de agrupamentos de átomos metálicos, os *clusters*.

Estudos sobre a cinética e o mecanismo de formação destes *nanoclusters* são importantes ferramentas para explicar suas propriedades como estabilidade física e química. Com as análises feitas neste material, obteve-se nanocompósitos estáveis e com possíveis respostas catalíticas.

A técnica do citrato amorfo e o método Pechini, permitiram a síntese do material com uma distribuição de tamanhos de partículas mais estreita. Uma das potenciais aplicações dessa cerâmica sintetizada é em eletrodos de solda por pontos resistentes. Os eletrodos de soldadura por pontos originais são fabricados principalmente a partir de diferentes ligas à base de cobre e continuam a ser amplamente utilizados em muitos ramos industriais.

Os planos de DRX de todas as amostras apresentaram os picos típicos, atribuídos às reflexões dos planos (006), (101), (012), (104), (018), (110), (116) e (202), indicando que foi obtido um material com boa estrutura cristalográfica.

Diante dos resultados pode-se concluir que o material contendo cobre foi sintetizado com sucesso apresentando propriedades estruturais nanométricas, sendo um forte indicativo de obtenção de um material promissor com propriedades catalíticas, que futuramente poderão ser comprovadas através das análises termogravimétricas.

REFERÊNCIAS

Aikaité, J.; Gyllen, O.; Nivinskien, O. *Recovery of EDTA from complex solution using Cu(II) as precipitant and Cu(II) subsequent removal by electrolysis*. Journal of Hazardous Materials B116 (2004) 119–124.

AROKIASAMY, J.; GEETAA, FRANCIS. TOPE, J.; DODGE.; C. J, *Biodegradation of nickel-citrate and modulation of nickel toxicity by iron*. Environ. Sci. Technol., 1996, 30, 562-568.

ATKINS, Peter; JONES, L. **Questionando a vida moderna e o meio ambiente.**3ª ed. Porto Alegre, Bookman, 2006.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho** – na caracterização de compostos orgânicos. Editora UFV, 1ª Edição. 198p. 2007.

Brito, S. L. M.; Gouvea, D.; Aragon, F.H.; Coaquira, J.A.H; Hidalgo, P.; Castro, R.H.R. *Experimental study of the structural, microscopy and magnetic properties of Ni-doped SnO₂nanoparticles*. Journal of Non-Crystalline Solids **356**, 2960, 2010.

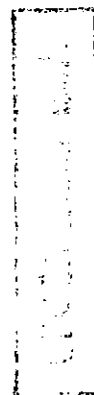
CARRENO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂**.Quim. Nova, Vol. 25. No. 6, 935-942, 2002.

COURTY, P. H.; CELMON, B.; MARCILLY, C.; SUGIER, A. FR Patente nº 1.604.707, 1968.

CRUZ, H.; GONZALEZ, C.; JUÁREZ A.; HERRERA, M.; JUAREZ J. *Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis 60 method*. Journal of Materials Processing Technology, v 178, n 1-3, p. 128-134, 2006.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. PortoAlegre, 2007.

DUTRA-PEREIRA, F. K. Avaliação da ação corrosiva de diferentes biodieseis sobre o aço AISI 316 utilizando métodos eletroquímicos e planejamento estatístico. **Dissertação (mestrado)**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2016, 159fl.



FACCIO, M. T.; SILVA, V. G.; PEREIRA, F. K. D. **Síntese e caracterização de citrato de níquel pelo método polimerizante.** Química: ciência, tecnologia e sociedade (ISSN: 2317 – 4978). vol. 4, n. 1, 2015.

FERREIRA, Odair Pastor; *et al.* Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Quím. Nova**, vol.30, n.2, pp. 464-467, 2007.

GAMA, L.; RIBEIRO, M.A.; BARROS, B. S. **Synthesis and characterization of the $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ spinels by the polymeric precursors method.** Journal of Alloys and compounds.483 (2009).453-455.

GOMES, U.U. **Tecnologia dos Pós.** Fundamentos e Aplicações. 1993.

HOLLER; F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental.** Tradução da 6ª edição – Porto Alegre: Bookman, 2009.

Kawazoe, H.; Yasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. **P-type electrical conduction in transparent thin films of $CuAlO_2$.** Nature 389, 939-942, 1997, DOI:10.1038/40087.

KLUG, H.; ALEXANDER, L. **X-ray powder procedures.** Wiley, New York, p. 491, 1962.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa.** Tradução da 5ª ed – São Paulo: Blucher, 1999.

LESSING, P. Q. **American ceramic society bulletin** 68[5].Pgs 1002-1007, 1989.

MACHADO, M. L. P. **Conformação dos metais – Fundamentos e aplicação.** Disponível no site: ftp://ftp.cefetes.br/cursos/EngenhariaMetalurgica/Marcelolucas/Disciplinas/Conformacao/Apostila_Conformacao_dos_Metals_fund_e_aplicacao.pdf. IFES - Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória – ES, 2008. Acessado em: 26/06/2015.

MORRIS, M.C; MCMURDIE, H.F.; EVANS, E.H.; PARETZKIN, B.; PARKER, H.S.; PANAGIOTOPOULOS, N.C. **Standard X-ray diffraction powder patterns.** Section 18 Data for 58 Substances. JCPDS International Centre for Diffraction Data.

N. Grevesse, E. Anders, J. Waddington (ed.) in **Cosmic abundances of matter**, Amer. Inst. Phys., New York, p. 1. (1988).

NAGATANI, T.; SAITO, S.; SATO, M.; YAMADA, M. **Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system.** Scanning Microscopy, vol. 1, n. 3, 1987.



- PARK, Y. R., KIM, K. J. *Sol-gel preparation and optical characterization of NiO and Ni_{1-x}Zn_xO thin films. Journal of Crystal Growth* 258 (2003), p. 380-384
- PECHINI, M., U. S. Patent 3.330.697 (1967).
- PEREIRA, F. K. D. **Síntese e caracterização da sílica mesoporosa do tipo SBA-15 contendo magnésio (MgSBA-15)**. Monografia de Graduação. 78p. Universidade Federal de Campina Grande: UFCG, Cuité –PB, 2014.
- PULCINELLI, S. H.; PETROLINI, D.D.; SANTILLI, C.V.; MARTINS, L. *Textured macro and mesoporous alumina samples designed in the presence of diferente surfactant types*. J Sol-Gel Sci Technol 2014.
- ROCHA, R. A. Obtenção e Caracterização de eletrólitos sólidos de Céria-Gadolinia. **Dissertação de Mestrado**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. USP, 2001.
- RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. **Cobre**. QUÍMICA NOVA NA ESCOLA Vol. 34, Nº 3, p. 161-162, AGOSTO 2012.
- SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. EdgardBlücher LTDA, São Paulo, 1988.
- SETTLE, F., *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*. USA: Prentice Hall, 1997.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOW, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure Applied Chemistry, v.57, n.4, p.603-619. 1985.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN; T.A. **Fundamentos de Química Analítica**. 5. ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.
- SOUZA, M.J.B. desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) -, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- STROUSE, J.; LAYTEN, S. W.; STROUSE, CH. E. *Structural Studies of Transition Metal Complexes of Triionized and Tetraionized Citrate. Models for the Coordination of the Citrate Ion to Transition Metal Ions in Solution and at the Active Site of Aconitase*. No. 3599, Department of Chemistry, University of California, 1976.



V. RAJKOVIC', D. BOZ'IC', A. DEVEC'ERSKI, S. BOJANIC' AND M. T. JOVANOVIĆ'. *Strength and thermal stability of Cu-Al₂O₃ composite obtained by internal oxidation*. Rev. Metal. Madrid, 46 (6), noviembre-diciembre, 520-529, 2010, ISSN: 0034-8570, EISSN: 1988-4222, DOI: 10.3989/revmetalmadrid.1024

ZAMBANO, E. R. C. Estudio Comparativo de Alguns Ferritas Obtenidas Por El Método Citrato. **Tese de Doutorado**. Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá – Facultad de Ciencias. Bogotá, D. C. 2011.

ANEXO 1

Calcopirita

Calcopirita do grego chalkós (cobre) e pyros (fogo), é o mineral de cobre mais frequente na natureza, e o principal minério desse metal. É parecida com o ouro, a pirrotita, a pirita e a marcassita, diferenciando-se destes minerais pela dureza, densidade, cor e traço.



Fonte: Matos, A. (1999) *Naturália : A Terra. Geologia.Mineralogia*. P. 94-95

Calcocita

Calcocita, calcosita ou calcosina é um mineral composto de sulfeto de cobre Cu_2S . É opaco, com coloração variando de cinza escuro a preto e estrutura ortorrômbica. Hidrotermal em veios com outros sulfetos, normalmente presente na zona de enriquecimento supérgeno de depósitos de cobre sulfetados. Pode ser obtido através da ustulação do principal minério de cobre, a calcopirita ($CuFeS_2$).^[1]

Fonte: CARVALHO, Geraldo Camargo de. *Química Moderna*, volume único. Editora Scipione (2000). Pág. 185. ISBN 85-262-3021-2



UFPA-CALCITECA

Malaquita

É um mineral do grupo dos carbonatos (carbonato de cobre (II)) com dureza entre 3 e 4 na Escala de Mohs. Seu sistema cristalino é monoclinico, e frequentemente forma massas fibrosas ou estalagmíticas.

A malaquita geralmente resulta da alteração de minérios de cobre e ocorre frequentemente associada com azurita, goethita e cuprita



Fonte: www.geologia.unam.mx. Acesso em: 13/10/2016.

ANEXO 2

Alfa alumina, Beta alumina e Gama alumina (α -Al₂O₃ , β -Al₂O₃ , γ -Al₂O₃)

Alfa-alumina é chamada nano alumina. O tamanho de partícula é 20 nm; a área superficial específica é maior do que 50 m/g. Ela possui uma distribuição uniforme de partículas de tamanho, pureza elevada e alta dispersão. A área de superfície específica é baixa, resistente a alta temperatura e inerte, mas não pertence a alumina ativada, e tem quase nenhuma atividade catalítica.

Possui uma forte resistência de calor, boa formabilidade e fase cristalina estável, de alta dureza e estabilidade dimensional. Pode ser amplamente utilizada em todos os tipos de plásticos, borracha, e cerâmicas resistentes ao fogo.

Beta-alumina é hexagonal, com estrutura lamelar. A célula unitária contém duas espinelas de alumina com base block. Tem sido utilizada com sucesso como material separador de bateria de sódio / enxofre.

Gama-alumina é nano alumina XZ-L290. O tamanho de partícula é 20 nm; a área superficial específica é maior que 230m²/g. Possui tamanho uniforme distribuição, de alta pureza e excelente dispersão e alta superfície específica, com resistência a altas temperaturas e inerte, alta atividade. É porosa, por isso, é um tipo de alumina ativada. É de dureza elevada, estabilidade dimensional boa, amplamente utilizada em todos os tipos de plásticos, borracha, cerâmica, refratários e outros produtos.

Fonte: <https://www.linkedin.com/pulse/alpha-alumina-gamma-beta-angel-wang>. Acesso em: 13/10/2016.