



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS



SUZILENE VASCONCELOS DOS SANTOS

**FORMAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS COMPOSTAS POR MICROTUBOS DE
Cu/Cu₂O/CuO DECORADOS COM NANOCRISTAIS DE CoO**

ANANINDEUA

2024

SUZILENE VASCONCELOS DOS SANTOS

**FORMAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS COMPOSTAS POR MICROTUBOS DE
Cu/Cu₂O/CuO DECORADOS COM NANOCRISTAIS DE CoO**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), do *Campus* Universitário de Ananindeua (CANAN), da Universidade Federal do Pará (UFPA), como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(a): Prof. Dr. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca.

Área de concentração: Caracterização, Desenvolvimento e Aplicação de Materiais.

Linha de pesquisa: Materiais Nanoestruturados

ANANINDEUA

2024

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com
ISBDSistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a)
autor(a)**

S237f Santos, Suzilene Vasconcelos dos.
Formação De Heteroestruturas Compostas Por Microtubos De
Cu/Cu₂O/CuO Decorados Com Nanocristais De CoO / Suzilene
Vasconcelos dos Santos. — 2024.
72 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca Dissertação
(Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Campus Universitário de Ananindeua, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Ananindeua, 2024.

1. Heteroestruturas. I. Título.

CDD 620.5



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM



SUZILENE VASCONCELOS DOS SANTOS

FORMAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS COMPOSTAS POR MICROTUBOS DE $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$
DECORADOS COM NANOCRISTAIS DE CoO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Documento assinado digitalmente
gov.br GABRIEL ADOLFO CABRERA PASCA
Data: 21/08/2024 18:36:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dr.(a) Gabriel Adolfo Cabrera Pasca
Orientador – (PPGCEM/UFPA)

Documento assinado digitalmente
gov.br WALDECI PARAGUASSU FEIO
Data: 21/08/2024 18:29:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dr. Waldeci Paraguassu Feio
Examinador(a) interno(a) – (PPGCEM/UFPA)

Documento assinado digitalmente
gov.br JOSE ANTONIO SOUZA
Data: 21/08/2024 17:14:40-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dr. José Antonio Souza
Examinador(a) externo(a) – (UFABC)

Com gratidão, dedico este trabalho a Deus,
fonte de toda inspiração e força.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que tornaram este trabalho possível.

Agradeço a Deus, pela força e sabedoria que me conduziram em cada etapa deste projeto.

Ao Prof. Dr. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca, pela orientação, paciência e conhecimento compartilhado.

A minha família, meu marido Jorge e meu filho Píter, vocês são meu alicerce e minha motivação.

Aos meus pais, pela educação e apoio incondicional.

Aos colegas da turma de mestrado do PPGCEM, em especial Josiel e Thefesson, pelas conversas e momentos de descontração.

Ao Grupo de Pesquisa Materiais Nano e Micro Estruturados da Amazônia (MNMA), por todo apoio, aprendizagem e estrutura cedida ao longo desta jornada.

Agradeço a todos do Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia da Amazônia (LABNANO-AMAZON), pelas medidas através da técnica de Difração de Raios X e espectroscopia Raman, em especial a Dra. Graziela Telles, técnica de laboratório. E ao Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) do IPEN, pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura.

A CAPES pelo suporte financeiro.

A todos, o meu mais sincero agradecimento.

"Na escala micro e nano, a matéria se transforma em um reino de possibilidades ilimitadas, desafiando nossa imaginação e impulsionando a inovação."

(Angela M. Belcher)

RESUMO

Uma classe particularmente importante de materiais micro/nanoestruturados é a dos óxidos de metais de transição. Neste trabalho, utilizam-se os óxidos de cobre e cobalto para obtenção de micro/nanoestruturas. O óxido de cobre II (CuO) e o óxido de cobre I (Cu₂O) são semicondutores do tipo *p*, amplamente estudados devido às suas características peculiares e potenciais aplicações tecnológicas. Especificamente, microfios de cobre (Cu) com aproximadamente 50 μm de diâmetro e 4 cm de comprimento, retirados de fones de ouvido de celular descartados, foram submetidos a tratamentos térmicos a 600°C por diferentes parâmetros de síntese, a fim de se obter microtubos de CuO. Por outro lado, acetato de cobalto foi utilizado na síntese de nanopartículas através do método químico denominado decomposição térmica, que utiliza sais organometálicos em solventes orgânicos, sendo um método adequado para a síntese de nanoestruturas de CoO. O cobalto metálico e seus óxidos têm sido intensamente estudados devido a inúmeras aplicações potencializadas por suas propriedades. As nanopartículas de CoO apresentam instabilidade da estrutura Wurtzita hexagonal compacta (*hcp* - grupo espacial *P6₃mc*). Isso implica que, dependendo dos parâmetros de síntese, pode ocorrer a transformações de fases, isto é, de *CoO-hcp* para *CoO-fcc* (fase cúbica de face centrada - grupo espacial *Fm3m*), que é considerada a fase mais estável para o CoO. Contudo, a fim de se obter uma estrutura hierárquica de microtubos de CuO decorados com nanopartículas de CoO, o presente trabalho utiliza distintas metodologias de síntese para produção de uma estrutura micro-nano-hierárquica. Neste trabalho, utilizou-se a difração de raios-X para identificar as estruturas cristalinas presentes nos microtubos e nas nanopartículas, evidenciando a influência do parâmetro tempo na transição de fases de ambas as estruturas. A caracterização morfológica das amostras foi realizada utilizando microscopia eletrônica de varredura (para os microtubos) e microscopia eletrônica de transmissão (para as nanopartículas). Também foi empregada espectroscopia Raman para obter informações sobre a superfície das amostras. Com essas técnicas de caracterização, foi possível determinar a composição elementar e estrutural dos microtubos e das nanopartículas compostos por óxidos de cobre e cobalto, além de avaliar a influência do laser nas amostras de nanopartículas. Dessa forma, desenvolveu-se uma heteroestrutura de Cu/Cu₂O/CuO com monocristais de CoO na superfície, que apresenta potenciais propriedades sensoriais."

Palavras-chave: Metais de Transição, Micro/nanoestruturas, Heteroestruturas.

ABSTRACT

A particularly important class of micro/nanostructured materials is that of transition metal oxides. In this work, copper and cobalt oxides are used to obtain micro/nanostructures. Copper (II) oxide (CuO) and copper (I) oxide (Cu₂O) are p-type semiconductors, widely studied due to their peculiar characteristics and potential technological applications. Specifically, copper (Cu) microwires with approximately 50 μm in diameter and 4 cm in length, extracted from discarded cellphone earphones, were subjected to thermal treatments at 600°C with different synthesis parameters to obtain CuO microtubes. On the other hand, cobalt acetate was used in the synthesis of nanoparticles through the chemical method called thermal decomposition, which uses organometallic salts in organic solvents, being a suitable method for the synthesis of CoO nanostructures. Metallic cobalt and its oxides have been intensively studied due to numerous applications enhanced by their properties. CoO nanoparticles exhibit instability in the hexagonal close-packed Wurtzite structure (hcp - space group *P63mc*). This implies that, depending on the synthesis parameters, phase transition can occur, that is, from CoO-*hcp* to CoO-*fcc* (face-centered cubic phase - space group *Fm3m*), which is considered the most stable phase for CoO. However, in order to obtain a hierarchical structure of CuO microtubes decorated with CoO nanoparticles, this work uses different synthesis methodologies to produce a micro-nano-hierarchical structure. In this study, X-ray diffraction was used to identify the crystalline structures present in the microwires and nanoparticles, highlighting the influence of the time parameter on the phase transition of both structures. The morphological characterization of the samples was performed using scanning electron microscopy (for the microwires) and transmission electron microscopy (for the nanoparticles). Raman spectroscopy was also employed to obtain information about the sample surfaces. With these characterization techniques, it was possible to determine the elemental and structural composition of the microtubes and nanoparticles composed of copper and cobalt oxides, as well as to evaluate the influence of the laser on the nanoparticle samples. Thus, a Cu/Cu₂O/CuO heterostructure with CoO monocrystals on the surface was developed, presenting potential sensory properties.

Keywords: Transition Metals, Micro/Nanostructures, Heterostructures.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Estrutura Cristalina e informações cristalográficas para Cu, Cu ₂ O e CuO	18
Figura 2-Estrutura Cristalina e informações cristalográficas para CoO fcc, CoO hcp e Co ₃ O ₄	19
Figura 3-Estrutura Core-shell de nanopartículas: Core ou caroço na cor laranja e shell ou casca na cor azul.....	21
Figura 4-- Diagrama de La Mer para a nucleação e crescimento de sistemas coloidais.	23
Figura 5-MEV de Microtubos de hematita/magnetita sintetizados usando o processo de oxidação térmica.....	25
Figura 6-Ilustração esquemática durante a formação de vazios na interface de dois metais diferentes, A e B (a) Dois metais A e B empilhados antes do recozimento; (b) Formação de pequenos Vazios e (c) formação de grandes vazios no interior do metal A.....	27
Figura 7-Materiais Utilizados na Síntese por Oxidação térmica: (a) Fones de ouvido, (b) Becker com os fios de Cu, (c) forno mufla com os fios de Cu e (d) Fios de Cu após tratamento térmico.	32
Figura 8-Esquema representativo para o processo de síntese por decomposição térmica: (I) Argônio (II) manta aquecedora, (III) balão de três bocas, (IV) condensador, (V) reservatório com água e (VI) termopar.....	33
Figura 9-Esquema representativo para o processo de síntese por decomposição térmica: (I) Argônio (II) manta aquecedora, (III) balão de três bocas, (IV) condensador, (V) reservatório com água e (VI) termopar.....	34
Figura 10-Metodologia de Síntese das estruturas hierárquicas. (a) Solução de nanopartículas onde os microfios oxidados foram mergulhados. (b) Forno utilizado para etapa de secagem.	35
Figura 11-Difratômetro Bruker-D8 Advance	37
Figura 12-Microscópio eletrônico de transmissão.....	38
Figura 13-Espectrômetro Micro-Raman.....	39
Figura 14-Formação do Microtubo: Padrões de Difração de Raios-X das amostras em diferentes estágios (a-d), evolução morfológica das amostras (e-h)	41
Figura 15-MEV dos microtubos de CuO/Cu ₂ O/Cu formados através da oxidação do microfio de Cu metálico	42
Figura 16-Esquema Representativo para a Formação dos microtubos baseando-se no efeito Kirkendall.	43
Figura 17-Mapeamento EDS do Microtubo.	45
Figura 18-Espectro Raman do Microtubo em diferentes posições de medidas.....	46

Figura 19- Padrões de difração de raios-x para as amostras fcc e hcp, respectivamente	47
Figura 20- Morfologia das Nanopartículas fcc-CoO observadas por MET Fonte: Autoria própria.....	49
Figura 21- Morfologia das Nanopartículas CoO-hcp observadas por MET.	50
Figura 22- Espectro Raman para amostra CoO-fcc variando a potência do laser que incide na amostra.....	53
Figura 23- Espectro Raman com variação da potência no mesmo ponto da amostra de CoO-hcp.	54
Figura 24- Espectro Raman com variação da potência em diferentes pontos da amostra de CoO-hcp	55
Figura 25- Monitoramento visual, usando a reação entre HNO ₃ e : (a) micro fio de Cu, (b) Microtubo Cu/Cu ₂ O/CuO, (c) Microtubo + Np CoO-hcp e (d) Microtubo + Np CoO-fcc	57
Figura 26- Mapeamento EDS do Microtubo + NP's CoO-hcp.....	58
Figura 27- Mapeamento EDS do microtubo de Cu/Cu ₂ O/CuO com NP's de CoO-hcp na superfície.	59
Figura 28- Espectro Raman das Estruturas micro/nano hierárquicas.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Parâmetros de Síntese.....	35
Tabela 2- Modos Raman para CoO fcc, CoO hcp e Co ₃ O ₄ espinélio, com valores próximos das posições dos modos e o tipo de simetria associado.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NPs – Nanopartículas

NCs – Nanocristais

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

DRX - Difração de Raios-X

FCC- Cúbica de face centrada

HCP - Estrutura hexagonal compacta

LMM - Laboratório de Microscopia e Microanálise

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

PPGF- Programa de pós-graduação em Física

LIH- Laboratório de Interações Hiperfinas.

CCTM - Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais

LISTA DE SÍMBOLOS

Co – Cobalto

Co (acac)₃ – Acetilacetonato de Cobalto III

C₁₈H₃₇N – Oleilamina

C₁₈H₃₄O₂ – Ácido Oleico

Co₃O₄ - Tetraóxido de Tricobalto

nm – nanômetros

°C – graus celsius

μm – micrômetro

ZnO - Óxido de zinco

In₃O₂ - Óxido de índio (III)

Au- Ouro

NO₂ - dióxido de nitrogênio

CuO - Óxido de Cobre

CoO - Óxido de Cobalto

TiO₂ - Dióxido de Titânio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.2. Objetivos	30
1.2.1. Objetivo Geral:	30
1.2.1. Objetivos específicos	31
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1. Reciclagem De Cobre	16
2.2. Óxidos De Metais De Transição	17
2.2.1. Óxido De Cobre.....	17
2.2.2. Óxido De Cobalto.....	19
2.3. Micro-Nanoestruturas : Nanopartículas E Microtubos	20
2.3.1. Nanopartículas	20
2.3.2. Microtubos.....	24
2.4. Efeito Kirkendall.....	25
2.5. Cinética De Oxidação Do Cobre.....	28
2.6. Heteroestruturas	29
2. MATERIAIS E MÉTODOS	31
2.1. Síntese de Microtubos de Cobre	31
2.2. Síntese das Nanopartículas de Cobalto	33
2.3. Síntese das Heteroestruturas	35
2.4. caracterização das amostras	36
2.4.1. Medidas De Difração De Raios X (DRX)	36
2.4.2. Medidas De Microscopia Eletrônica De Transmissão E Varredura.....	37
2.4.3. Medidas De Espectroscopia Raman	39
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1. Microtubos Formados Por Camadas De Cu/Cu ₂ O/CuO.....	40

3.2. Nanopartículas De Cobalto	47
3.3. Estruturas hierárquicas: microtubos de cobre com nanopartículas de cobalto na superfície.....	56
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
REFERÊNCIAS.....	64

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia revoluciona a perspectiva dos cientistas e engenheiros contemporâneos em relação aos materiais e suas aplicações. O estudo e a aplicação de materiais em escala nanométrica tornaram-se uma das áreas de pesquisa de mais rápido crescimento, abrangendo uma ampla variedade de campos nas ciências e na engenharia. Os avanços na nanotecnologia possibilitaram que pesquisadores fabricassem diversos nanomateriais, nanodispositivos e nanoferramentas exclusivas e aprimoradas, que encontram aplicações em diversos setores, como eletrônica, aeroespacial, medicina, biomedicina, energia, entre outros. [1].

O estudo das propriedades de estruturas com dimensões até algumas dezenas de átomos, como os nanofios e nanopartículas (NPs), é de fundamental importância para a nanociência e nanotecnologia, já que a maior parte dos nanodispositivos será feita desses materiais. O controle do tamanho físico dos materiais pode ser usado para ajustar suas propriedades físico/químicas. Os esforços para explorar estruturas na escala nanométrica unem as fronteiras da química, física e engenharia de materiais. Basicamente, os objetivos da ciência e tecnologia de nanomateriais consistem em dominar completamente a síntese de nanoestruturas isoladas com as propriedades desejadas, explorar e estabelecer conceitos de nanodispositivos e arquitetura de sistemas, gerando materiais de alto desempenho [2-3].

Desse modo, a utilização de micro-nanomateriais para o desenvolvimento de novos materiais vem oferecendo um grande potencial de avanço para a nossa sociedade devido à sua alta aplicabilidade. Nesse sentido, há um grande interesse em metodologias para fabricar e, conseqüentemente, utilizar as propriedades físicas e químicas de micro-nanoestruturas. Uma classe particularmente importante de materiais de micro nanoestrutura é a dos óxidos de metais de transição, que são bons candidatos para várias aplicações em diferentes campos [4].

Nesse contexto, a combinação de diferentes propriedades em um único material, pode contribuir para um melhor desempenho do produto final, o que leva ao desenvolvimento de estruturas micro nano hierárquicas com morfologias específicas. C. M. Rivaldo-Gómez, et. Al. (2015) Reportam o desenvolvimento de um material micro/nanoestruturado de ZnO (óxido de zinco) hierarquicamente onde microtubos de ZnO são recobertos por nanofios de ZnO [5]. Por outro lado, Yanna Liu, et al. (2022) reporta a síntese de microtubos de In₂O₃ (Óxido de índio (III)) com superfície de partículas de Au (Ouro) introduzidas por redução química, que podem ser fortes candidatos para a aplicação de sensores de gás NO₂ (dióxido de nitrogênio). De modo

geral a integração de diferentes morfologias evidencia propriedades sob medida para aplicações tecnológicas, porém o controle total de arquiteturas, tamanhos, morfologias e padrões dentro de cristais inorgânicos é um tema dominante na ciência dos materiais, uma vez que esses parâmetros são os elementos-chave que determinam as propriedades elétricas e ópticas [6].

Nesse contexto, o presente trabalho visa desenvolver uma estrutura hierárquica de microtubos de CuO (Óxido de Cobre) com superfície carregada de nanopartículas de CoO (Óxido de Cobalto). Especificamente o CuO é um semicondutor que exhibe características do tipo-p, devido às vacâncias de cobre em sua estrutura cristalina monoclinica. Este material possui um band gap de (1,2-1,9) eV [7]. O cobre metálico (Cu), comumente encontrado em cabos e fios usados em dispositivos eletrônicos, é um dos poucos materiais que podem ser reciclados repetidamente sem perda de desempenho. A reutilização de resíduos de cabos de cobre tornou-se um tópico importante no campo da proteção ambiental e reciclagem [8]. Sob outra perspectiva, o cobalto possui alta susceptibilidade magnética e várias propriedades devido a seus estados de oxidação. As nanopartículas de Co (Cobalto) podem exibir comportamento superparamagnético ou comportamento paramagnéticos, com isso essas nanoestruturas podem apresentar propriedades magnéticas de grande interesse científico [9-11].

A fim de se obter a estrutura desejada faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias sintéticas para a fabricação de micro-nanoestruturas com controle da morfologia e química da superfície. No presente trabalho utilizou-se metodologias de síntese diferentes, a oxidação térmica, para a produção dos microtubos de cobre e a decomposição térmica para a síntese das nanopartículas de cobalto. Ambas técnicas permitem controle do tamanho e morfologia do produto final. A caracterização das amostras foi realizada por meio das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia Raman, afim de realizar análise estrutural e morfológica.

O presente trabalho está organizado em 5 capítulos. No capítulo 1, já apresentado, tem-se a introdução com o propósito de mostrar de forma objetiva a temática e importância deste estudo. No capítulo 2 é realizada uma revisão bibliográfica sobre reciclagem de materiais provenientes do lixo eletrônico, óxidos metálicos de transição, estruturas micro e nano, além do efeito kinkerdal, a cinética de oxidação do cobre e também sobre as estruturas hierárquicas. No capítulo 3 encontra-se o objetivo, já o capítulo 4 apresenta a descrição da metodologia, o procedimento de síntese e as técnicas de caracterização utilizadas. No capítulo 5 é relatado os resultados obtidos. Por fim, o capítulo 6 apresenta as principais conclusões e posteriormente tem-se as referências.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. RECICLAGEM DE COBRE

A reciclagem do cobre de eletrônicos é uma maneira importante de reaproveitar esse material e reduzir o dano causado ao meio ambiente pelo descarte inadequado de lixo eletrônico. A reciclagem dos fios de cobre utilizados em equipamentos eletrônicos é um passo importante para o desenvolvimento sustentável. Os componentes eletrônicos têm um impacto devastador no meio ambiente quando são descartados de forma inadequada. Os resíduos eletrônicos contêm substâncias perigosas como chumbo, mercúrio e cromo, que podem danificar o solo, a água e o ar. A reciclagem do cobre nos componentes eletrônicos reduz esses efeitos, evitando a contaminação do meio ambiente e reduzindo a necessidade de novas extrações ^[12, 13].

A rápida evolução tecnológica leva à produção constante de dispositivos eletrônicos, o que leva a um aumento significativo do lixo eletrônico. De 2010 a 2019, houve um aumento significativo na quantidade de lixo eletrônico produzido em todo o mundo. A produção global de lixo eletrônico é de aproximadamente 57,4 milhões de toneladas por ano ^[14]. A previsão é que até 2030 a quantidade total de lixo eletrônico no mundo aumente para 74,7 milhões de toneladas ^[15]. O Brasil é o quinto país no mundo que mais produz resíduos eletrônicos, com uma média anual de 2,4 milhões de toneladas ^[16].

Para mitigar esses impactos, é fundamental o descarte responsável do lixo eletrônico. Isso inclui a separação adequada dos resíduos eletrônicos e a reciclagem de materiais para reduzir a quantidade de lixo que é enviado para aterros contaminando o meio ambiente. De um único aparelho eletrônico é possível retirar cobre, além de plástico, vidro, metais preciosos como ouro e prata, papel e muitos outros materiais que voltam para a cadeia produtiva para a fabricação de novos produtos ^[17].

Os fones de ouvido com fio se tornam resíduos eletrônicos quando ficam inutilizáveis ou obsoletos. Uma pesquisa conduzida pela ONU monitorou o destino do lixo eletrônico em parte da América Latina e concluiu que 97% dos resíduos não são descartados de maneira correta. Isso significa que lixo eletrônico, como fones de ouvido, calculadoras, micro-ondas, celulares, geladeiras, monitores e acessórios de computador, acabam em aterros sanitários. Esse tipo de lixo não sofrerá decomposição naturalmente no ambiente, como acontece com os resíduos orgânicos, os resíduos eletrônicos descartados de maneira inadequada podem contaminar o solo e lençóis freáticos, pois possuem em sua composição metais pesados.

Portanto, é essencial dar o destino correto a esses pequenos eletrônicos quando não servem mais, para evitar contaminação e aproveitar os materiais em novos produtos ^[18].

O cobre reciclado mantém suas propriedades originais, podendo ser reutilizado em diversas aplicações sem perda de qualidade. Além disso, a reciclagem do cobre também contribui para economizar energia, visto que a produção a partir de material reciclado consome consideravelmente menos energia do que a fabricação a partir de material virgem. A indústria da reciclagem de cobre é capaz de recuperar praticamente 100% do cobre utilizado, criando muito pouco ou nenhum lixo residual. De modo geral, a reciclagem do cobre presente nos fones de ouvido não só ajuda a preservar recursos naturais, mas também promove um ciclo produtivo mais sustentável e eficiente ^[19].

2.2. ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

2.2.1. ÓXIDO DE COBRE

O cobre foi um dos primeiros metais extraídos e usados pelos seres humanos e fez contribuições vitais para sustentar e melhorar a sociedade desde o início da civilização. O cobre é facilmente esticado, moldado e modelado, é resistente à corrosão e conduz calor e eletricidade de forma eficiente. Como resultado, o cobre foi importante para os primeiros seres humanos e continua a ser um material de escolha para uma variedade de aplicações domésticas, industriais e de alta tecnologia hoje. O cobre é representado pelo símbolo químico Cu, é um elemento macio, maleável e dúctil pertencente à família dos metais de transição. Em condições normais, é estável ao ar, mas em condições térmicas reage com o oxigênio para formar seu óxido ^[20].

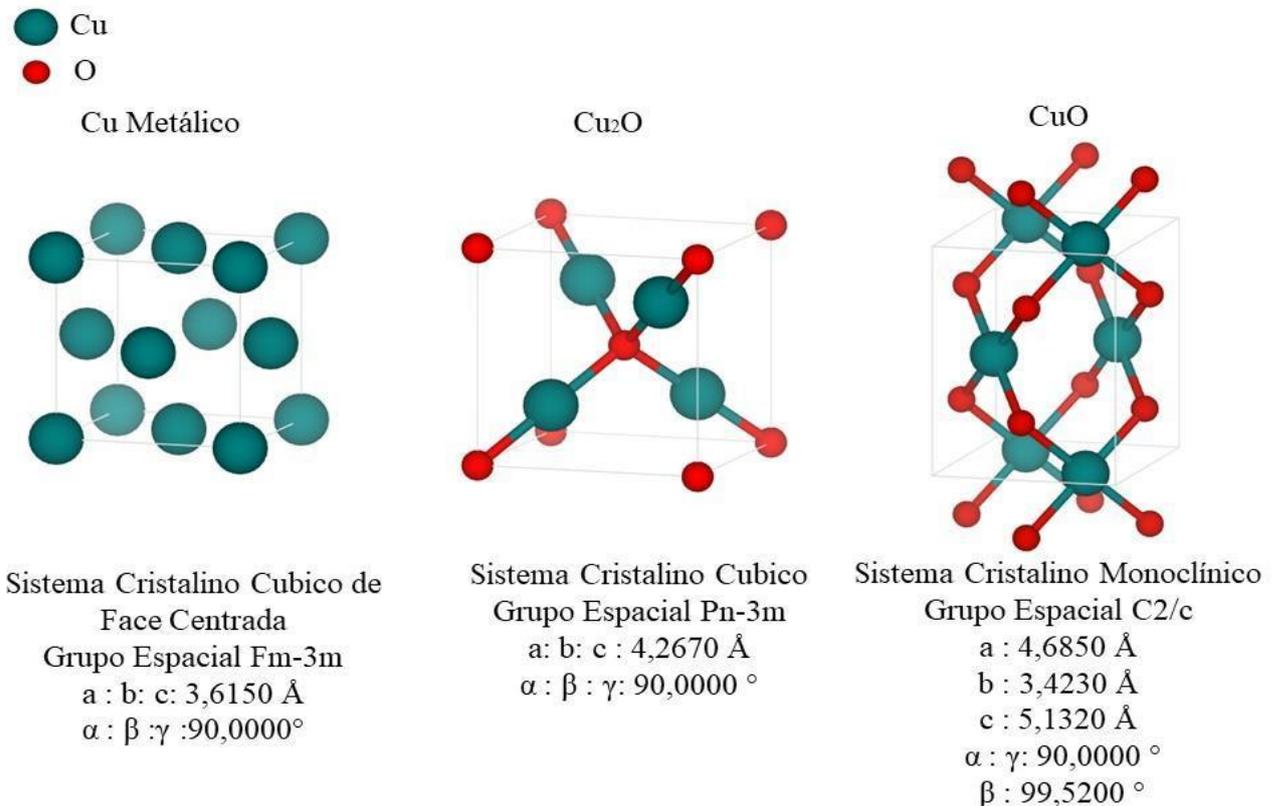
O cobre metálico pertence ao sistema cristalino CFC, nesta estrutura, as diagonais das faces são compactadas e os átomos de cobre estão localizados nos vértices do cristal. Os estados de oxidação mais comum para este metal são o CuO também conhecido como óxido de cobre(II) ou óxido cúprico, onde o mineral é conhecido como tenorita e o Cu₂O conhecido como óxido de cobre(I) ou óxido cuproso com o mineral nome de cuprita ^[21].

O óxido de cobre (II) é um importante semicondutor do tipo *p* que possui um intervalo de banda estreito. Devido a esta excelente função, pode ser usado para a fabricação de heterojunção *p-n* com outros óxidos metálicos do tipo *n*, como ZnO e TiO₂. CuO tem uma cor preta e estrutura cristalina monoclinica (grupo espacial: C2/c). O átomo de cobre é coordenado a quatro átomos de oxigênio coplanares situados nos vértices de um paralelogramo retangular, que forma cadeias compartilhando arestas. O átomo de oxigênio é coordenado a quatro átomos

de cobre situados nos cantos de um tetraedro. A figura apresenta as propriedades cristalográficas do CuO [21-22].

O óxido de cobre (I) é um óxido metálico com rede cúbica, pertence ao grupo espacial Pn3m (224) e seu parâmetro de rede é igual a 4,27 Å. Cada átomo de Cu na célula unitária é coordenado por dois átomos de oxigênio. Os átomos de O estão em uma sub célula de corpo centrado e cercados por um tetraedro de átomos de Cu. O gap de energia do Cu₂O é direto, com valor de 2,17 eV e está localizado no ponto Γ da zona de Brillouin. O Cu₂O, do tipo *p*, possui estados aceitadores dentro do gap, com origem nas vacâncias de Cu e também em átomos de O intersticial e geralmente estão localizados 0,4 eV acima da banda de valência [21, 23, 24].

Figura 1- Estrutura Cristalina e informações cristalográficas para Cu, Cu₂O e CuO.



Fonte: Autoral

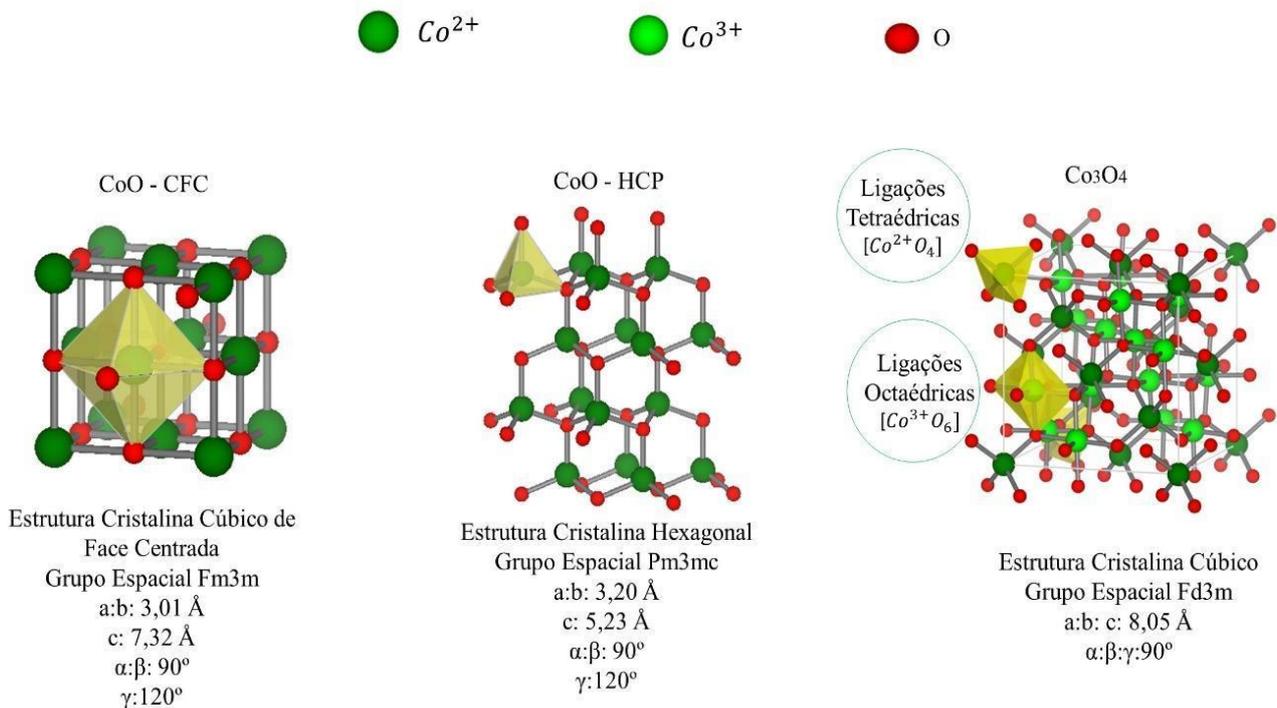
Com o desenvolvimento da indústria e da tecnologia, os compostos de óxido de metal de transição têm sido amplamente estudados e amplamente utilizados. Entre os óxidos de metais de transição, o CuO tem sido amplamente implementado devido às suas características peculiares e potenciais aplicações tecnológicas [22] como na fabricação de células solares [25], sensores de glicose [26], eletrodo para o supercapacitor [27] e fotodetector [28].

2.2.2. ÓXIDO DE COBALTO

O cobalto (Co) é um elemento metálico relativamente raro, que ocorre na natureza associado a outros minérios, como prata, chumbo e cobre. A principal utilização é na produção de ligas metálicas. Vários sais de cobalto, como acetato de cobalto II ou III, naftenato e octanato, são usados como pigmentos na indústria de vidro e de cerâmica e como agente secante de tintas e vernizes. Os óxidos são utilizados como catalisadores nas indústrias química e de óleo [29].

O cobalto possui dois óxidos primários: CoO (monóxido de cobalto) e Co₃O₄ (tetraóxido de Cobalto) também chamada de cobaltita. O CoO pertence a essa classe de material onde os elétrons são conhecidos por estar fortemente correlacionados. Geralmente, o CoO cristaliza na fase cúbica de face centrada (FCC - grupo espacial *Fm3m*). Nessa estrutura, a célula unitária é constituída de átomos nas arestas do cubo e um átomo em cada face e os spins são alinhados em ordem antiferromagnética com uma temperatura de Néel a 291 K. O cobalto também oxida na a fase com estrutura hexagonal compacta (hcp do inglês “hexagonal close-packed lattice”) do tipo wurtzita (grupo espacial *P6₃mc*). Esta estrutura é formada pelo empilhamento de redes hexagonais, e também é considerada uma fase instável para o óxido de cobalto [30].

Figura 2-Estrutura Cristalina e informações cristalográficas para CoO fcc, CoO hcp e Co₃O₄



Fonte: Autoral

O Co_3O_4 é considerado a forma mais estável a temperatura ambiente, vem sendo amplamente explorado devido às suas aplicações nos mais diversos setores de tecnologia. Este composto é um semicondutor do tipo p com uma estrutura espinélio (grupo espacial $Fd-3m$). Recentemente, os nanocristais de Co_3O_4 têm sido amplamente investigados devido às suas aplicações promissoras para catalisadores, capacitores, baterias de íons de lítio, células de energia solar, entre outros^[31]. Co_3O_4 possui sua célula unitária formada por dois sítios cristalinos de cobalto; um tetraédrico composto pelo íon Co^{2+} localizado no sítio $8a$, coordenado com quatro íons de oxigênio O^{2-} presente no sítio $32e$ e um octaédrico definido pelo íon Co^{3+} na posição $16d$ ligados a seis íons de O^{2-} também na posição $32e$ ^[32].

2.3.MICRO-NANOESTRUTURAS : NANOPARTÍCULAS E MICROTUBOS

2.3.1. NANOPARTÍCULAS

Micro/nanoestruturas ocas são uma classe especiais de materiais que vêm sendo nomeados com base em suas morfologias. Por definição, esse tipo de estrutura refere-se às estruturas que contêm uma fração consideravelmente grande de espaços vazios no interior. Xiaojing Wang, et al., definem uma micro/nanoestrutura oca como uma estrutura sólida com espaço vazio dentro de uma casca distinta e suas dimensões estão na faixa de nanômetros ou micrômetros. Considerando as diferentes composições das estruturas da casca, elas podem ser divididas em micro/nanoestruturas ocas orgânicas e inorgânicas, ou mais especificamente em estruturas ocas poliméricas, cerâmicas, metálicas e compostas ^[33].

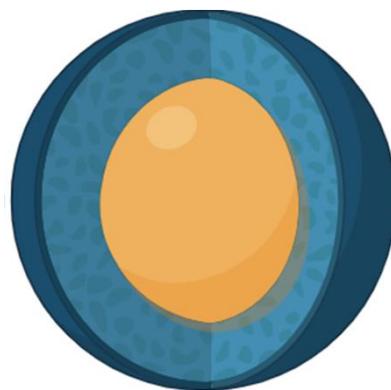
Desde a descoberta dos nanotubos de carbono, o design e a síntese de micro/nanomateriais tornaram-se tópico de pesquisa nas últimas duas décadas. As micro/nanoestruturas ocas, especialmente aquelas com cascas permeáveis e porosas, exibem muitas características únicas, como alta área de superfície, baixa densidade e alta carga de capacidade. Assim, essas estruturas apresentam grande potencial em uma ampla gama de campos, como engenharia biomédica, catálise química e aplicações de armazenamento e conversão de energia. A diversidade de micro/nanoestruturas traz várias aplicações em configurações simples. Para ser específico, nanopartículas facilitam a funcionalização de materiais para atender a requisitos para aplicações potenciais que variam de eletrônica a biotecnologia ^[34-36].

As nanopartículas são de grande interesse científico, pois preenchem a lacuna entre materiais do tipo bulk e estruturas atômicas ou moleculares. Nanopartículas metálicas têm aplicações em diversas áreas. Por exemplo, as nanopartículas podem ser induzidas a se

fundirem em um sólido a temperaturas relativamente mais baixas, levando a revestimentos aprimorados para aplicações eletrônicas como por exemplo, capacitores. Nanopartículas metálicas podem ser ligadas a cadeias únicas de DNA não destrutivamente. Isso abre caminhos para aplicações de diagnóstico médico. Basicamente as NPs são compostas por três camadas, isto é, uma camada superficial, que pode ser funcionalizada com uma variedade de pequenas moléculas, íons metálicos, surfactantes e polímeros. A camada de casca ou invólucro, chamada de “shell” (do inglês concha) que é considerada concha devido ser uma camada externa com material diferente daquele composto pelo núcleo. E o próprio núcleo, que é essencialmente a porção central da NP e geralmente se refere a própria NP [37-40].

As nanoestruturas core-shell (Figura 3) podem ter diferentes tamanhos e diferentes formas de núcleo e espessura de casca com diferentes morfologias de superfície. Elas podem ser esféricas, cêntricas, excêntricas, em forma de estrela ou tubulares. Dependendo do tamanho e forma, suas propriedades variam de material para outro. Sempre que a superfície das nanopartículas é modificada por grupos funcionais ou moléculas ou revestida com uma fina camada de outros materiais (com constituintes diferentes), elas apresentam propriedades aprimoradas em comparação com as partículas não revestidas não funcionalizadas. Existem diferentes tipos de estrutura núcleo-casca, como núcleo metálico e casca metálica diferente, núcleo metálico e casca não metálica, núcleo metálico e casca polimérica, núcleo não metálico e invólucro não metálico, entre outras.

Figura 3-Estrutura Core-Shell de nanopartículas: Core ou caroço na cor laranja e shell ou casca na cor azul.



Fonte: Autoral.

A natureza de uma nanopartícula é determinada pelas fases de nucleação e crescimento. A formação de nanopartículas começa em uma fase termodinamicamente estável após várias fases metaestáveis. Neste ponto, os clusters são formados por átomos reduzidos no meio reacional até atingirem o tamanho necessário para um núcleo estável. A nucleação homogênea

e heterogênea são as duas categorias possíveis de nucleação. A nucleação homogênea ocorre em uma fase única, onde a concentração atinge um ponto extremo de supersaturação. Já a nucleação heterogênea, a formação de núcleos *in situ* estimula o crescimento das partículas. Isso permite que os átomos reduzidos se dispersem uniformemente para formar um núcleo. Logo, a nucleação heterogênea se torna mais frequente que a nucleação homogênea [41].

A teoria clássica de nucleação desempenha um papel crucial na compreensão da formação de nanocristais, essa teoria propõe que a formação de uma nova fase ou estrutura ocorre por meio da montagem de átomos ou moléculas individuais em aglomerados, seguidos por seu crescimento e estabilização. A base matemática para a teoria clássica da nucleação foi derivada por Gibbs na década de 1870 e fornece uma boa estrutura para explicar a nucleação sólida. O processo de formação de núcleos homogêneos pode ser considerado termodinamicamente observando a energia livre total de uma nanopartícula definida como a soma da energia livre da superfície e da energia livre do volume. Quantitativamente, a energia livre de nucleação (ΔG) pode ser expressa como a soma da energia livre do volume e da energia livre da superfície (Eq. (1)) [43]

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \left(\frac{\Delta\mu}{v_m} \right) + 4r^2 \alpha \quad (1)$$

Onde, r é o raio de uma partícula esférica, $\Delta\mu$ é o potencial químico ($\Delta\mu = K_B T \sigma$, constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), temperatura (K) e o produto da atividade iônica com o produto de solubilidade), v_m representa o volume molecular da fase nucleada ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1}$) e α a energia interfacial para nucleação homogênea (mJ/m^2).

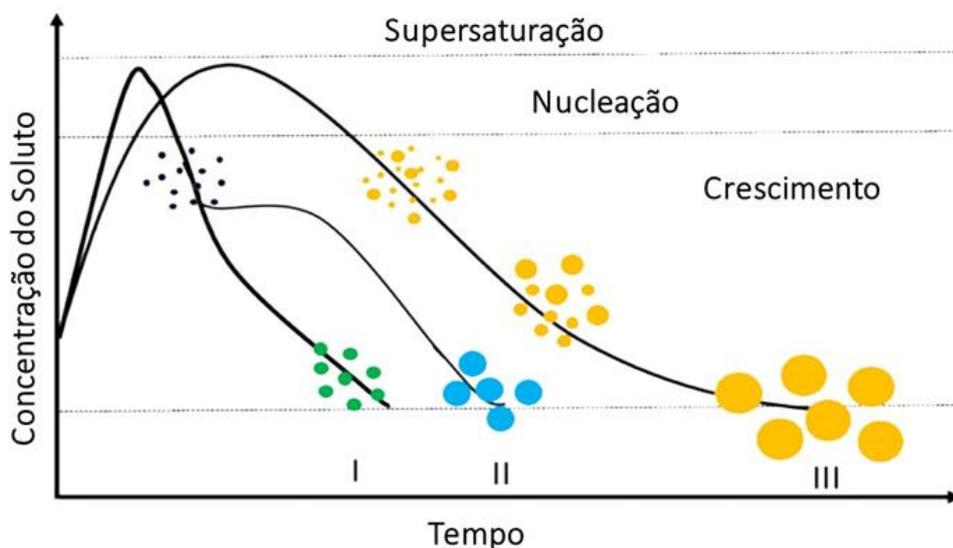
No tamanho crítico do núcleo, a energia livre de nucleação (ΔG) atinge seu máximo, onde a energia livre é chamada de barreira de energia de nucleação (ΔG^*). Depois de superar essa barreira ΔG^* , os núcleos são estabilizados e começam a crescer. Portanto, ΔG^* pode controlar a taxa de nucleação (J), conforme expresso na Eq. (2).

$$J = J_0 e^{\left(-\frac{\Delta G^*}{K_B T} \right)} = A e^{\left(-\frac{E_a}{K_B T} \right)} e^{\left(-\frac{\Delta G^*}{K_B T} \right)} \quad \text{onde;} \\ \Delta G^* = \frac{16\pi v_m^2 (\alpha \text{ ou } \alpha')}{3K_B^2 T^2 \sigma^2} \quad (2)$$

Sendo, α' a energia interfacial efetiva para nucleação heterogênea (mJ/m^2), J_0 é um fator cinético relacionado à difusão de íons e propriedades da superfície dos núcleos, A um fator cinético pré-exponencial relacionado à difusão iônica e às propriedades da superfície dos núcleos, e E_a é a energia de ativação aparente ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

O mecanismo clássico que descreve a síntese de nanopartículas foi descrito por LaMer e Dinegar (1950) e pode ser classificado por um processo em que nucleação e crescimento são mediados por átomos. O mecanismo pode ser ilustrado pela curva de LaMer, mostrada na Figura 4, onde a concentração dos monômeros é esquematicamente representada em função do tempo, que pode ser dividida em três estágios. No estágio I ocorre um rápido aumento na concentração de monômeros livres em solução. Nesse estágio a nucleação ocorre em um curto período de tempo por meio de uma solução supersaturada seguida de uma etapa de crescimento lenta sem que uma nucleação ocorra novamente. No estágio II, tem-se o processo de agregação em que a concentração de monômeros livres reduz devido a nucleação explosiva ou “burst nucleation”, onde os núcleos são gerados ao mesmo tempo e, então, eles começam a crescer sem que ocorra simultaneamente uma nucleação adicional. Por fim, no estágio III, ocorre o crescimento sob o controle da difusão dos monômeros através da solução. Uma vez que a concentração de monômeros tenha sido esgotada, o crescimento pode continuar por meio da maturação de Ostwald em que a dissolução das partículas menores resulta no crescimento das partículas maiores e, como consequência, na formação de sistemas com um número progressivamente menor de partículas [43 - 45].

Figura 4 - Diagrama de La Mer para a nucleação e crescimento de sistemas coloidais.



Fonte: Adaptado de TALLAPALLY. V, 2018 [46].

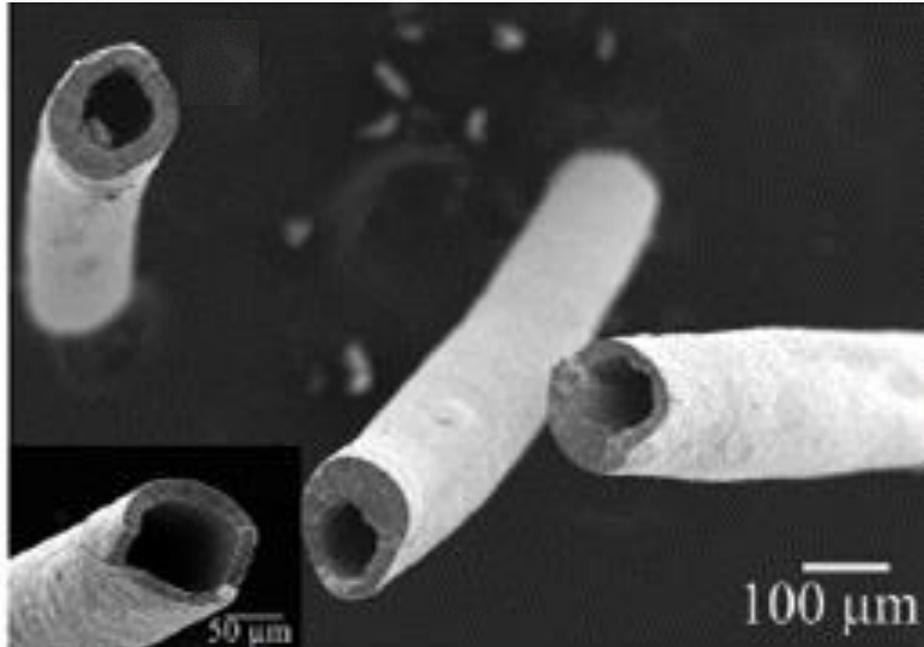
É fundamental observar que eventos como coalescência, agregação e transporte de espécies reativas para a superfície da partícula podem ocorrer simultaneamente com a etapa de crescimento e nucleação das nanopartículas. Isso resulta em uma ampla distribuição de tamanho da partícula. No entanto, alterar a proporção dos reagentes pode neutralizar esses elementos ^[41].

2.3.2. MICROTUBOS

Entre os materiais ociosos, os micro/nanotubos magnéticos atraíram grande consideração não apenas na ciência dos materiais, mas também em aplicações tecnológicas, como catalisadores, sensores, transportadores de fármacos, isolantes acústicos, agentes de diagnóstico biomédico. Todas essas aplicações envolvem fenômenos de transporte em micro/nanoescala, que podem ser implementadas usando agentes biocompatíveis e de atuação magnética. As propriedades químicas e físicas dos nanomateriais são fortemente influenciadas por sua morfologia e simetria cristalina, enquanto as aplicações tecnológicas são trazidas por suas propriedades ^[42,43].

C. Diaz Pomar, et al. relatam a síntese de microtubos (Figura 5) combinados de hematita/magnetita e nanofios de hematita na superfície do microtubo formando arquiteturas multifuncionais em sua superfície produzido de forma rápida, reprodutível e de baixo custo por meio da oxidação térmica, controlando tanto a corrente elétrica quanto o tempo de recozimento. O processo de síntese de microtubos magnéticos é acompanhado por medições de resistividade elétrica in situ. Os microtubos de hematita antiferromagnética e magnetita ferrimagnética com nanofios na superfície foram obtidos controlando a temperatura do ponto de ajuste, a taxa de aquecimento, o tempo de recozimento e a corrente elétrica. A formação da estrutura oca é provocada pela diferença no coeficiente de difusão da migração externa de Ferro e dos íons de oxigênio internos que levam à formação de vazios. Com esse tipo de estrutura, é possível construir um mecanismo de transporte de fluido iônico por meio de forças de Lorentz ^[42].

Figura 5-MEV de Microtubos de hematita/magnetita sintetizados usando o processo de oxidação térmica.



Fonte : POMAR. C et. Al. (2018) ^[42]

2.4.EFEITO KIRKENDALL

Ernest Kirkendall investigou a interdifusão entre cobre e zinco em latão em altas temperaturas. Ele observou uma mudança na interface inicial e encolhimento no núcleo da liga de latão devido a taxas de difusão desiguais de átomos de cobre e zinco no latão. A partir dos resultados desta experiência, Kirkendall concluiu que a difusão do zinco no cobre é mais rápida do que a difusão do cobre no latão. O experimento de Kirkendall provou que a formação de defeitos é consequência de diferentes difusividades dos átomos da rede. Esses defeitos atômicos são as chamadas lacunas na maioria das ligas e metais. A acumulação de vacâncias adicionais pode resultar na formação de "vazios de Kirkendall" perto da interface de ligação. A formação dos vazios de Kirkendall afeta as propriedades das interfaces e enfraquece a força de ligação da interface. Basicamente, os vazios de Kirkendall são considerados criadores de problemas. No entanto, nos últimos anos, o efeito Kirkendall tem sido aplicado em nanotecnologia para a síntese e formação de estruturas ocas ^[49-52].

A cinética da difusão do tipo Kirkendall é explicada com base no modelo de difusão unidimensional em estado estacionário controlado pela primeira lei de Fick, difusão de massa e vacâncias por gradiente de concentração, onde o transporte de massa para fora e para dentro é induzido pela diferença na concentração do átomo, o que implica na difusão de massas e vacâncias. Quando o núcleo (M) e a camada (E) reagem para produzir uma camada M_xE_y , com

$r_{in}(t)$ e $r_{ext}(t)$ a posição dos limites interno e externo no tempo, respectivamente, da casca em crescimento no tempo, então, a taxa de crescimento externo do produto é descrita como:

$$\frac{dr_{ext}}{dt} = \frac{n_M D_M \Delta C_M r_{in}(t)}{r_{ext}(t)[r_{ext}(t) - r_{in}(t)]} \quad (3)$$

Onde D_M , ΔC_M e n_M indicam difusividade, diferença de concentração e densidade de volume de M, respectivamente, na camada MxEy. Para a criação de estruturas ocas, uma condição mínima deve ser satisfeita ^[53], onde o pré-requisito para a formação de estruturas ocas é derivado para ser:

$$\frac{y \cdot D_M |\Delta C_M|}{x \cdot D_E |\Delta C_E|} + 1 > r_{ext}(t)^3 - r_{in}(t)^3 \quad (4)$$

Além da fabricação bem estabelecida de nanopartículas ocas de componente único MxEy, o efeito Kirkendall em nanoescala pode ser estendido ao projeto de estruturas complexas multicomponentes para diversas aplicações, como em catálise, distribuição de medicamentos, nanoeletrônica e nano-óptica ^[54]. O efeito Kirkendall é uma ferramenta poderosa no regime de nanoescala para produzir nanoestruturas ocas. Em nanoescala, estruturas heterogêneas núcleo/invólucro são formadas como um par de difusão, como a oxidação de material metálico. [50, 53]

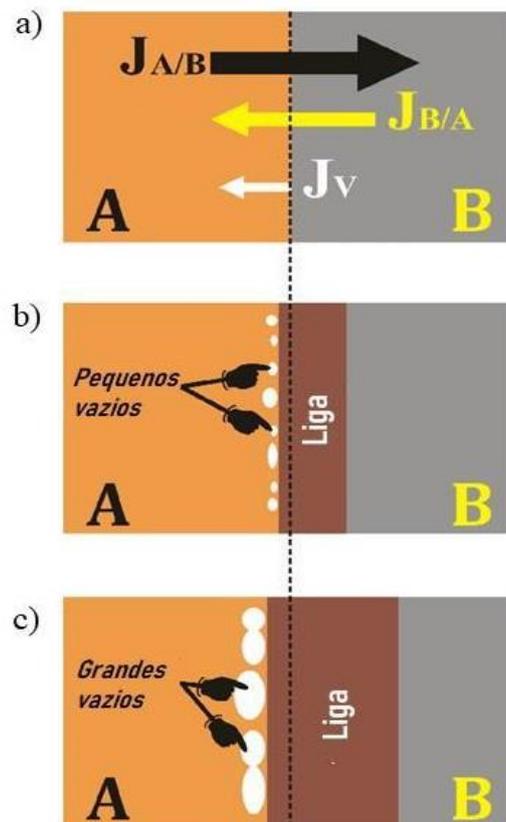
Considerando dois metais A e B que após o recozimento, a uma temperatura alta o suficiente para ativar termicamente a difusão de átomos, a migração atômica pode ocorrer na interface onde os átomos se difundem do metal A para o metal B e vice-versa (Figura 6 (a)). Esse processo de recozimento resulta na formação de uma camada de liga A/B localizada entre os dois lados da interface, onde a espessura final depende da temperatura e do tempo de recozimento. De acordo com o efeito Kirkendall, a posição da interface inicial muda durante o processo de recozimento, pois os coeficientes de difusão atômica do átomo A no metal B e do átomo B no metal A são diferentes. Como consequência das taxas de difusão desequilibradas entre os dois metais empilhados, vacâncias serão injetadas na região da interface dentro do metal de difusão mais rápida ^[38,51]. Efeito Kirkendall mostra que a interdifusão em ligas binárias (com um único coeficiente D) consiste de duas classes de movimento, a dos átomos de A e a dos átomos de B. O estudo foi feito pelo pesquisador norte-americano L. Darken, em 1948, resultou na seguinte expressão, conhecida como Equação de Darken (5) ^[55]:

$$D = X_B D_A + X_A D_B \quad (5)$$

Em que X_B e X_A são as frações molares de B e A na liga em questão, D_A é o coeficiente de difusão de A em B puro e D_B o coeficiente de difusão de B em A

Exemplificando, se considerarmos que o átomo A se difunde no metal B muito mais rapidamente do que o átomo B no metal A, o fluxo de átomos migrando do metal A para o metal B ($J_{A/B}$) será muito maior do que os átomos de B difundindo na direção oposta ($J_{B/A}$). Nesse caso, a região da liga A/B será mais estendida dentro do metal B e as lacunas serão injetadas na região da interface dentro do metal A (Figura 6(b)). A coalescência do excesso de vacâncias leva à formação de pequenos vazios distribuídos ao longo da interface. À medida que o processo de recozimento avança no tempo, serão geradas lacunas levando ao alargamento dos vazios formados (Figura 6(c)) que irão coalescer e formar poros dentro do material ^[56].

Figura 6-Ilustração esquemática durante a formação de vazios na interface de dois metais diferentes, A e B (a) Dois metais A e B empilhados antes do recozimento; (b) Formação de pequenos Vazios e (c) formação de grandes vazios no interior do metal A.



Fonte: MEL. A. (2015) ^[48]

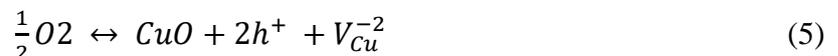
A formação de poros em ligas metálicas como consequência do efeito Kirkendall era considerada um problema sério na metalurgia, devido a porosidade na interface de dois metais soldados deteriorar as propriedades mecânicas da interface. Por esta razão, o estudo sobre o efeito Kirkendall consistia em desenvolver soluções tecnológicas para evitar os inconvenientes mencionados, que levam à falha de interfaces entre metais soldados. Hoje, o efeito tem sido levado em consideração em vários campos da ciência e tecnologia de materiais, como soldagem

de materiais estruturais, sinterização de metais e pós cerâmicos, filmes finos e integração em larga escala [44].

2.5. CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DO COBRE

No início da década de 1930, Wagner propôs um modelo para a descrição da oxidação de metais, válido em altas temperaturas ($> 600^\circ\text{C}$) e para espessura de óxido superior a 20 nm. A oxidação é impulsionada pela diminuição das alterações de energia livre associadas à formação do óxido, que estabeleceu um gradiente de concentrações de espécies através da camada de óxido. No modelo de Wagner, o crescimento do óxido é limitado pela difusão de espécies carregadas (íons, buracos) através da camada de óxido [48,50].

A oxidação de uma superfície metálica de cobre ocorre quando o oxigênio do ambiente é quimicamente absorvido antes de se difundir através da rede de cobre metálico. O cobre forma dois óxidos termodinamicamente estáveis, CuO e Cu₂O, na reação com o oxigênio. Para incorporar o oxigênio gasoso para o crescimento do óxido, o oxigênio primeiro é quimicamente adsorvido na superfície de CuO atraindo um elétron local da rede de Cu, formando assim um buraco de elétron. O oxigênio é totalmente ionizado formando outro buraco e um íon Cu 2+ entra na superfície para se associar ao O₂, formando assim outro buraco e uma vaga na sub-rede de cátions. Portanto, vagas de cátions Cu e buracos de elétrons são criados na interface CuO/oxigênio e isso ocorre quando O₂ na superfície de CuO utiliza íons Cu 2+ da rede externa de CuO para formar novas moléculas de CuO, de acordo com a reação (5) [51]:



onde h^+ representa um buraco de elétron com carga efetiva e V_{Cu}^{-2} representa uma vacância de cátion. As vacâncias de cátions e buracos de elétrons assim produzidos migram através das camadas de CuO e Cu₂O. Essas espécies de defeitos se originam na reação de estado sólido em que a camada mais rica em oxigênio (isto é, camada de CuO) sofre decomposição para formar mais óxido da camada de Cu₂O na interface Cu₂O/CuO de acordo com a reação (2). O crescimento parabólico de ambas as camadas Cu₂O e CuO sugere que a oxidação é controlada por difusão, ou seja, a decomposição de CuO na interface CuO /Cu₂O é mais rápida que as taxas de difusão dos cátions Cu nas duas camadas de óxido. De acordo com estudos anteriores [49,50], a difusividade dos cátions de Cu no CuO é menor que a do Cu₂O [51-53].



A cinética de oxidação do cobre refere-se ao estudo da velocidade e dos mecanismos pelos quais o cobre reage com o oxigênio ou outros agentes oxidantes. O conhecimento da

cinética de oxidação do cobre é relevante para a proteção contra corrosão e para a preservação de objetos de cobre, como moedas, estátuas e utensílios. De modo geral, a cinética de oxidação do cobre é um campo de estudo fundamental para entender como o cobre reage com o oxigênio e como podemos proteger objetos de cobre contra a corrosão ^[54].

2.6.HETEROESTRUTURAS

As heteroestruturas semicondutoras são estruturas que consistem em camadas de um ou mais semicondutores crescidos epitaxialmente sobre uma estrutura cristalina em comum. Isto é, uma heteroestrutura consiste em forma uma interface semiconductor/semiconductor ou semiconductor/metall onde a junção dessa interface é denominada heterojunção. Esse tipo de estrutura apresenta composições químicas específicas, por exemplo, uma heteroestrutura simples composta por uma única heterojunção possui uma interface entre dois materiais diferentes com band gaps desiguais. Basicamente, nos sistemas de heteroestruturas semicondutoras tradicionais, redes cristalinas altamente combinadas são essenciais para a obtenção de interfaces de alta qualidade entre os dois (ou mais) compósitos diferentes de materiais de construção. As heteroestruturas são usadas em diferentes formas, incluindo transistores, células fotovoltaicas, diodos e sensores ^[55,56].

Uma heteroestrutura bem definida pode ser formada usando diferentes materiais com uma interface estreita. As propriedades físico-químicas de heteroestruturas podem ser ajustadas para obter funcionalidades desejáveis. Essas estruturas podem ser classificadas em de acordo com o arranjo e a interface dos diferentes materiais, isto é, podem ser esféricas de dimensão zero (0D), unidimensional cilíndrica (1D), planar bidimensional (2D) e cúbica tridimensional (3D). As heteroestruturas 0D mais proeminentes são os nanoclusters, nanodispersões, pontos quânticos, poços quânticos e estruturas core-shell ^[3,4]. Os nanomateriais heteroestruturas 1D têm sido amplamente utilizados em forma de nanobastões, nanofios, nanofolhas e nanotubos. As heteroestruturas 2D abrangem filmes finos e nanofolhas. Tipos importantes de materiais nanoestruturados 3D incluem pós e materiais policristalinos nos quais elementos estruturais 0D, 1D e 2D estão em contato próximo uns com os outros e formam interfaces heteroestruturas ^[55, 57].

Gomez, et al. (2020) relatam a síntese microtubos de TiO_2 que foram decorados com nanocristais de CsPbBr_3 . Para a fabricação dos microtubos semicondutores decorados com nanocristais, as heteroestruturas foram mergulhadas em uma gota com solução diluída dos nanocristais de CsPbBr_3 . Este processo (mergulho e seco) é repetido para alterar a concentração dos NCs CsPbBr_3 na superfície dos microtubos de óxido. Após a secagem, um recozimento

térmico nas amostras de $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_2$ é realizado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min com fluxo de gás argônio. Com isso foram investigadas as propriedades elétricas de microtubos de TiO_2 decorados com nanocristais de CsPbBr_3 em sua superfície formando heteroestruturas nanométricas locais. As propriedades morfológicas, estruturais, ópticas e de transporte elétrico desta heteroestrutura foram estudadas onde foi observado um grande aumento na condutividade elétrica que está associado à transferência de mudança dos nanocristais de perovskita para o microtubo semicondutor. As medidas de tensão-corrente mostram uma queda abrupta na resistividade elétrica das heteroestruturas $\text{CsPbBr}_3/\text{TiO}_2$ atingiram quase 95% quando comparadas com o microtubo de TiO_2 puro. Consequentemente, decorar a heteroestrutura tubular com nanocristais semicondutores controla a condutividade elétrica e torna o sistema fotoluminescente gerando assim um sistema multifuncionalizado ^[66].

Ao pesquisar trabalhos envolvendo a formação de heteroestruturas de óxidos de cobre e óxidos de cobalto, encontram-se poucos relatos disponíveis. Um estudo realizado por Jiexi Wang et al. em 2015 abordou a fabricação de matrizes de núcleo/casca tubulares CuO/CoO em uma espuma de cobre. Essas matrizes foram utilizadas como eletrodos condutores e livres de aglutinantes para baterias de íons de lítio (LIBs). Devido às vantajosas características estruturais do material e à sinergia resultante da combinação de duas nanoestruturas ativas cuidadosamente adaptadas, ou seja, o tubo de CuO e as nanofolhas altamente porosas de CoO , a heteroestrutura de núcleo/casca tubular CuO/CoO mostra-se promissora para a exploração de baterias de lítio de alto desempenho. Essa nanoestrutura oca de núcleo/casca pode representar um método eficaz para obter materiais de eletrodo baseados em óxidos metálicos com alta performance para aplicações em baterias de íons de lítio ^[59].

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral:

O presente trabalho tem como objetivo realizar a síntese de micro/nano estruturas de óxidos de metais de transição por meio metodologias sintéticas de baixo custo de produção e eficientes, visando a formação de uma heteroestrutura de microtubos de Cobre decorados com nanopartículas de óxido de cobalto com possíveis aplicação no desenvolvimento de sensores.

3.2. Objetivos específicos:

- Síntese de microtubos de Cu por meio da técnica de oxidação térmica utilizando material reciclável, como é o caso de microfios de cobre provenientes de bobinas e cabos de dispositivos eletrônicos descartados.
- Desenvolver e adequar procedimentos experimentais para obtenção de NPs, possibilitando a obtenção de dados experimentais sobre tempo e temperatura para a realização da síntese de NPs por decomposição térmica.
- Análise e caracterização estrutural, morfológica e da composição elementar por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia Raman (ER)

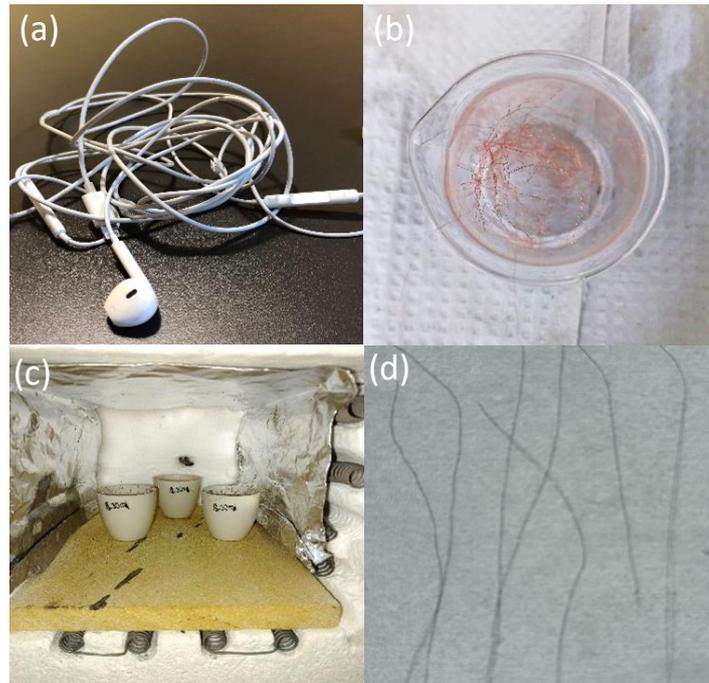
4. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foram utilizadas diferentes metodologias de síntese para a obtenção de uma estrutura hierárquica, cada seção de metodologia apresenta os procedimentos e materiais a serem utilizados, além das técnicas de caracterização utilizadas.

4.1. Síntese De Microtubos De Cobre

Foram utilizados como precursor metálico, fios de Cobre (Cu) de alta pureza, provenientes de fones de ouvido de celulares (Figura 7 (a)). A matéria prima aqui usada consiste basicamente em fios comumente descartados por estarem danificados, isto é, sem funcionalidade. Utilizou-se fios com comprimento de 4 cm que foram inicialmente inseridos em um Becker com álcool isopropílico e levados a lavadora ultrassônica com o objetivo de retirar possíveis impurezas (Figura 7 (b)). Posteriormente, os fios foram colocados em um cadinho de porcelana para serem inseridos no forno mufla (Figura 7 (c)). A Figura 7 (d) apresenta a amostra após processo de oxidação térmica.

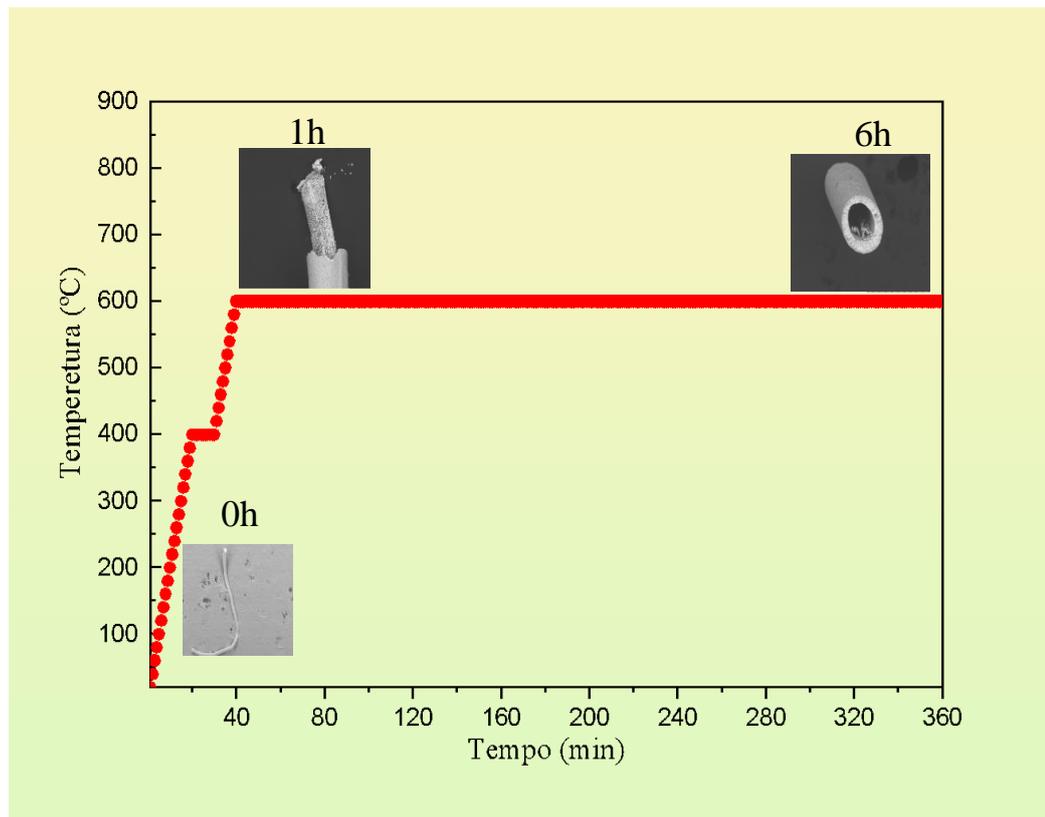
Figura 7-Materiais Utilizados na Síntese por Oxidação térmica: (a) Fones de ouvido, (b) Becker com os fios de Cu, (c) forno mufla com os fios de Cu e (d) Fios de Cu após tratamento térmico.



Fonte: Autoral.

A técnica de Oxidação Térmica é um processo simples, eficiente e rápido que associado ao baixo custo de produção, permite obter arranjos nanoestruturados com tamanho e morfologia controlados. Essa técnica se baseia na realização de tratamentos térmicos de metais puros em altas temperaturas, onde parâmetros como: taxa de aquecimento e tempo de reação são essenciais para formação dessas estruturas, portanto, devem ser controlados de forma adequada. Os parâmetros da síntese baseiam-se em duas etapas. Primeiro a amostra fica por 10 min em 400 °C e posteriormente a amostra fica a 600°C por 1h. Com base nesses parâmetros e resultados obtidos, foram realizadas novas sínteses com parâmetros de tempo superior a 1h. Cabe ressaltar, que a variação desses parâmetros vem sendo analisada e por consequência o desenvolvimento de amostras com tempos superiores a 1h, objetivando assim a produção de microtubos de CuO. O gráfico na figura 1 apresenta a temperatura em função do tempo para a síntese por oxidação térmica. De modo geral, com esta metodologia foi possível obter os microtubos com tempo de síntese equivalentes a 6h. A Figura 8 apresenta o gráfico com os parâmetros de tempo e temperatura usados, além da microscopia onde evidencia a morfologia dos fios de acordo com o tempo de tratamento térmico.

Figura 8- Gráfico com os parâmetros de síntese por oxidação térmica ilustrando a formação do microtubo.



Fonte: Autoral.

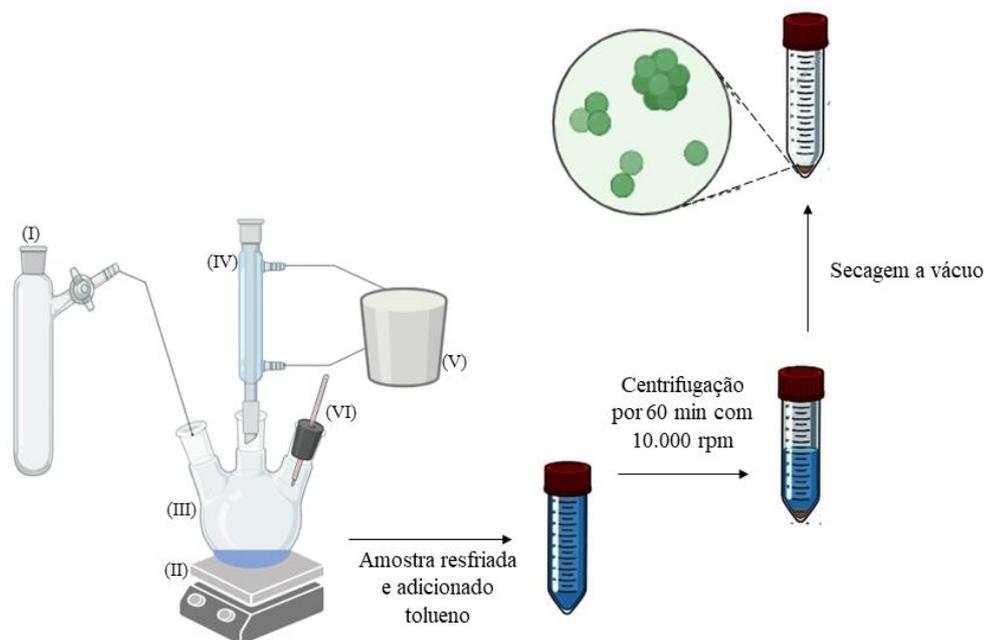
4.2. Síntese Das Nanopartículas De Cobalto

Neste trabalho foi utilizado como método de síntese a decomposição térmica. Este método consiste na redução de sais metálicos por aquecimento utilizando solvente que possibilita o controle do tamanho e forma das nanopartículas. A síntese realizada por este método foi desenvolvida utilizando como precursor metálico o acetilacetonato de cobalto III ($\text{Co}(\text{acac})_3$) em diferentes concentrações de oleilamina ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) e ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$). O método de decomposição térmica, segundo a literatura, se destaca por produzir nanopartículas com maior controle do tamanho e forma, como já mencionado. O procedimento de síntese foi realizado depositando os reagentes em um balão de três bocas, o qual foi colocado em uma manta aquecedora envolvida com papel alumínio, com o objetivo de facilitar a troca de calor entre o aparelho e o recipiente. Neste balão foi inserido um termopar para medir a temperatura interna, um condensador Allihn com fluxo de água gelada, evitando assim a perda de estequiometria, e um fluxo de argônio (Ar) proporcionando uma atmosfera inerte

caracterizada pela ausência de oxigênio, garantindo com que o mesmo não interaja com a reação.

A Figura 9 apresenta um esquema de montagem dos equipamentos para a realização da síntese. Durante a etapa de aquecimento, as amostras ficaram com a temperatura em 130 °C por 10 min, variando em uma taxa de 5–8 °C por min. Em seguida, a temperatura foi elevada em diferentes valores e tempo de reação para cada amostra sintetizada. A solução produzida por meio da decomposição térmica de $\text{Co}(\text{acac})_3$ em diferentes concentrações $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$ (oleilamina) e $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (ácido oleico) foi resfriada e dissolvida em tolueno, metil etil cetona e álcool etílico, respectivamente. Utilizou-se uma lavadora ultrassônica onde foi inserida a mistura dissolvida visando que esses compostos se misturassem com a amostra. Posteriormente, essas amostras são centrifugadas onde ocorre o processo de separação por meio da sedimentação de líquidos, formando um precipitado e separando possíveis impurezas. A centrifugação de todas as amostras foi feita em 60 min com 10.000 rpm para cada reagente utilizado. Por fim, as amostras são colocadas para secagem a vácuo. Utilizou-se um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo, neste dessecador a pressão chega a 10^{-3} bar, com isso as amostras sintetizadas são secadas ficando em pó para serem caracterizadas. A Tabela 1 apresenta os paramentos utilizados na síntese.

Figura 9-Esquema representativo para o processo de síntese por decomposição térmica: (I) Argônio (II) manta aquecedora, (III) balão de três bocas, (IV) condensador, (V) reservatório com água e (VI) termopar



Fonte: Autoral.

Tabela 1 -Parâmetros de Síntese

Amostra	Co (mmol): C18H37N (ml): C18H34O2(ml)	Tempo de Reação (h)	Temperatura de Reação (°C)
CoO <i>hcp</i>	1:20:0	1	270
CoO <i>fcc</i>	1:18:2	3	220

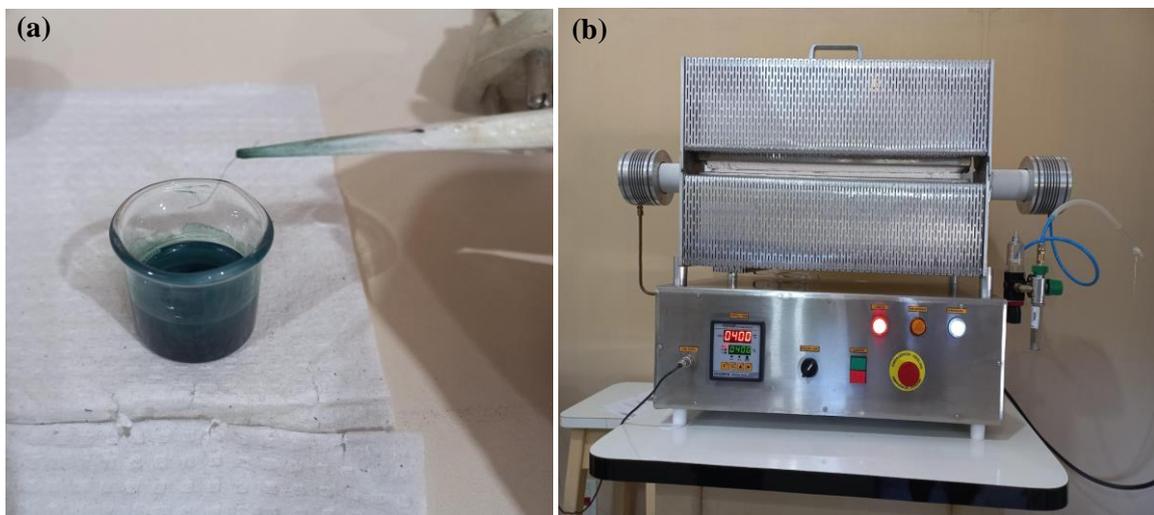
Fonte: Autoral.

4.3. Síntese Das Heteroestruturas

A obtenção de óxidos micro/nano estruturados tem sido um desafio significativo e promissor, pois eles podem combinar as diferentes funções e propriedades de cada estrutura em um único dispositivo. Nesse contexto, realizou-se alguns testes a fim de se obter uma metodologia de síntese eficaz e reproduzível para a formação de uma estrutura nano/micro hierárquica formada pelos microtubos de nanopartículas sintetizadas.

Para produzir os microtubos com nanocristais na superfície, as amostras de microtubo foram mergulhadas em solução de nanopartículas que foi diluída em tolueno. O procedimento consiste em realizar o processo de mergulho e secagem, onde o microtubo é mergulhado, na solução de nanopartículas, repetidas vezes para alterar a concentração dos nanocristais na superfície dos microtubos de óxido. Após o mergulho as amostras passarão pela etapa de secagem, onde é feito um recozimento térmico em 120° por 20 min em atmosfera inerte, utilizando fluxo de gás nitrogênio. Na Figura 10 tem-se imagens do processo utilizado para a obtenção de estrutura nano/micro hierárquicas.

Figura 10-Metodologia de Síntese das estruturas hierárquicas. (a) Solução de nanopartículas onde os microfios oxidados foram mergulhados. (b) Forno utilizado para etapa de secagem



Fonte: Autoral

4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.4.1. Medidas De Difração De Raios X (DRX)

Uma das técnicas de análise estrutural e microestrutural mais empregada para identificar os diferentes materiais é a difração de raios – X, que se baseia na presença de uma rede cristalina ou na periodicidade do arranjo atômico ^[68]. Os raios X interagem com a matéria principalmente através dos elétrons ligados aos átomos localizados na rede cristalina do material irradiado. Quando a onda eletromagnética incide no material cristalino, cada átomo vibra com a mesma frequência do feixe que foi incidido, emitindo radiação esférica ocasionando o fenômeno de difração, onde as ondas eletromagnéticas são espalhadas pelos elétrons sem mudança no seu comprimento de onda. Nessas condições é possível a ocorrência de interferência construtivas ou destrutivas que definem o padrão dos Raios-X. Caso ocorra o fenômeno de interferência construtiva, será observado nesta direção um máximo de espalhamento, denominado pico de difração de Bragg. Desta forma, a radiação resultante da interferência construtiva traz importantes informações sobre a estrutura cristalina da amostra analisada ^[69].

As medidas por DRX foram realizadas no LABNANO-AMAZON/UFPA. Os padrões do DRX foram gravados em uma faixa angular (2θ) = 5-110°, com passo angular de 0,02° e tempo por passo 0,1s. o equipamento utilizado foi o difratômetro Bruker-D8 Advance com radiação Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$) e potência máxima de 1,6 kW (40 kV x 40 mA) (Figura 11). Os difratogramas obtidos pela técnica foram analisados utilizando-se o método de Rietveld ^[69]. Este método tem como característica o ajuste do difratograma calculado por meio das informações estruturais levando em consideração as coordenadas atômicas, os deslocamentos atômicos e os parâmetros de rede.

Figura 11-Difratômetro Bruker-D8 Advance



Fonte: LABNANO-AMAZON ¹

4.4.2. Medidas De Microscopia Eletrônica De Transmissão E Varredura

A microscopia eletrônica é uma técnica avançada que tem contribuído com a ciência na medida em que possibilita alcançar detalhes que antes eram imperceptíveis ao microscópio óptico. Ao longo do tempo, o desenvolvimento dos microscópios eletrônicos de varredura e transmissão, ambos utilizando feixes de elétrons no lugar de fótons, possibilitou maior resolução em comparação à fonte de luz branca. Basicamente, o microscópio eletrônico de transmissão (MET) utiliza um feixe de elétrons sob alta tensão emitido por uma coluna de elétrons. Lentes eletromagnéticas são utilizadas para focalizar o feixe de elétrons na amostra. Ao passar através da amostra, os átomos que constituem o feixe de elétrons produzem diferentes tipos de radiação. Em geral, apenas os elétrons transmitidos são analisados pelo detector, o que se traduz sinal de imagem mista ^[70].

A morfologia das amostras sintetizadas para a obtenção das nanopartículas foi caracterizada no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) utilizando o microscópio eletrônico de transmissão modelo JEM-2100, marca Jeol com tensão de aceleração de 200 KV, fonte de elétrons termiônica de LaB, resolução 0.25 nm ponto a ponto e inclinação da amostra $\pm 30^\circ$ (Figura 12).

¹ Disponível em: <http://labnano-amazon.ufpa.br/index.php/equipamentos/7-difracao-de-raios-x>

Figura 12-Microscópio eletrônico de transmissão



Fonte: Laboratório de Microscopia e Microanálise –LMM².

Já o MEV convencional é constituído basicamente por uma coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons + sistema de lentes eletromagnéticas), um sistema de varredura, uma câmara com porta amostra, detectores e um sistema de vácuo. O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície de uma amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O feixe é guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular^[71].

A morfologia da superfície das amostras dos microtubos foi caracterizada no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM), localizado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Para isso, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (modelo JSM-6701F, marca JEOL) com canhão de emissão de campo. Também foi realizada a análise quantitativa da composição elementar por um sistema de microanálise química de energia dispersiva de raios-X - EDS (X-Max-80, Oxford Instruments; anexado ao MEV).

² Disponível em: https://dportal.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=2430

4.4.3. Medidas De Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se refere ao efeito da dispersão da luz monocromática das substâncias. Quando a radiação eletromagnética interage com os elétrons e núcleos dos átomos, dentre outros fenômenos, a radiação pode ser absorvida, transmitida ou espalhada. Da parcela da radiação absorvida através da superfície, uma fração é absorvida na forma de calor e outra é devolvida na forma de luz espalhada. A luz espalhada apresenta uma pequena parcela composta de frequências diferentes daquela de incidência, este fenômeno é chamado de espalhamento Raman. A maior parte dos fótons são espalhados elasticamente, ou seja, a situações onde a radiação espalhada tem a mesma energia que a radiação incidida. Neste caso o espalhamento é chamado de espalhamento Rayleigh, fenômeno que não traz nenhuma informação a respeito da estrutura e composição molecular. Por outro lado, quando a energia é diferente da incidida, o espalhamento é chamado de inelástico ou espalhamento Raman. Nesse espalhamento, quando a energia é menor que a incidida, tem-se o espalhamento Stokes, porém se a energia é maior tem-se o espalhamento anti-Stokes [72, 73].

A análise óptica das amostras foi realizada utilizando o espectrômetro Micro Raman (LabRAM HR Evol) do Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões da UFPA (Figura 13). Este equipamento é capaz de medir ultrabaixa frequência, podendo chegar abaixo de $3,5 \text{ cm}^{-1}$. A fonte de excitação foi um laser de Ar operando nas linhas de comprimento de onda de 633 nm com uma lente objetiva de 20mm. Os modos Raman ativos foram ajustados utilizando a função Lorentziana em software de análise e ajuste de dados.

Figura 13-Espectrômetro Micro-Raman.



Fonte: LABNANO-AMAZON³

³ Disponível em: <http://labnano-amazon.ufpa.br/index.php/equipamentos/7-difracao-de-raios-x>

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está dividido em três partes. Na primeira parte, é apresentado a caracterização morfológica e estrutural obtidas com a estrutura microtubular do cobre, além de seu mecanismo de formação. Na segunda parte a caracterização refere-se às nanopartículas de cobalto estudadas. E por fim, na última parte tem-se a obtenção das nano/micro estruturas hierárquicas onde a superfície dos microtubos são decorados com nanopartículas de CoO.

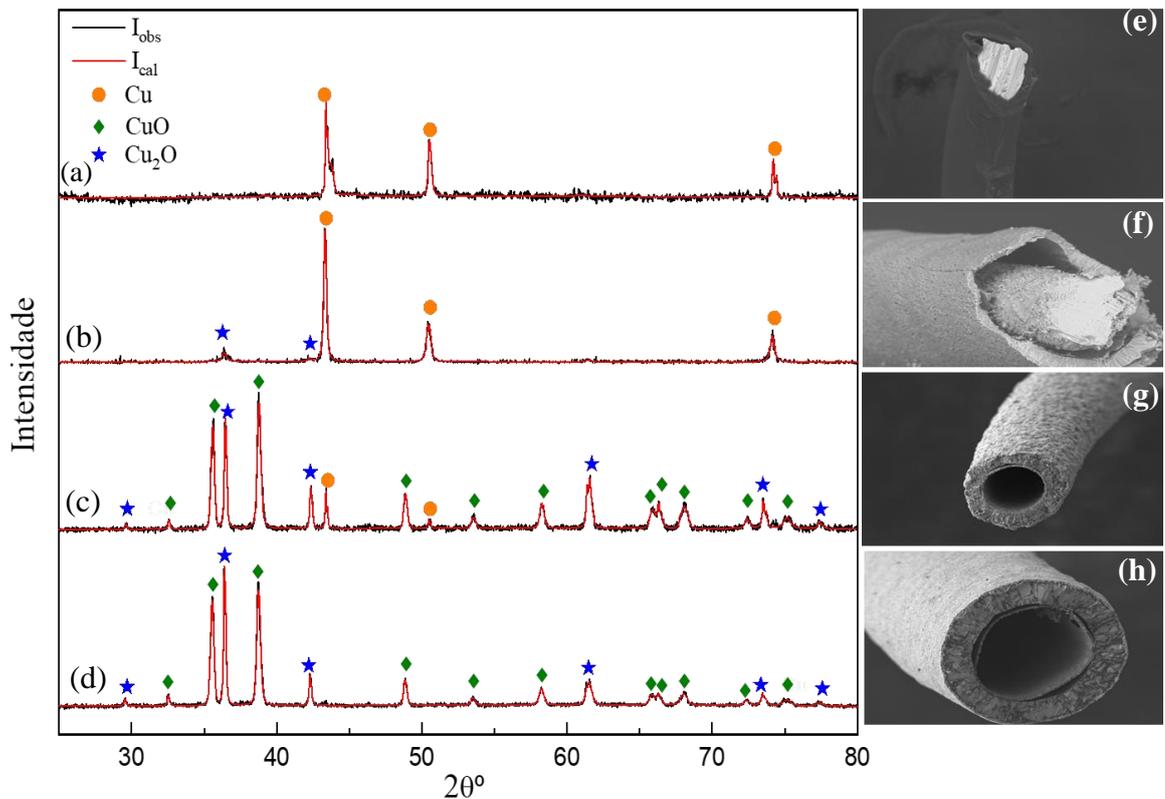
5.1. Microtubos Formados Por Camadas De Cu/Cu₂O/CuO

Diferentes morfologias podem ser desenvolvidas ajustando-se os parâmetros na síntese por oxidação térmica. Neste trabalho os microtubos de Cu/Cu₂O/CuO foram desenvolvidos variando o tempo de síntese. Na Figura 14 encontra-se os padrões de difração de raios-X das amostras utilizando o método Rietveld para ajuste e refinamento. O DRX (a) refere-se ao difratograma do material precursor, isto é, tem-se o padrão estrutural dos fios de Cu antes do processo de oxidação térmica. Os picos identificados correspondem aos planos de difração (111), (200) e (220) do Cu metálico com estrutura cúbica de face centrada (FCC) e simetria de grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Já o DRX (b) corresponde ao fio de Cu após tratamento térmico de 1h, onde é verificado reflexões de Bragg, característicos de Cu e Cu₂O, ambas as fases apresentam estrutura cristalina cúbica pertencentes ao grupo espacial $Pn\bar{3}m$ e $Fm\bar{3}m$, respectivamente. Nesse caso 91% da amostra corresponde ao Cu metálico, onde o arranjo atômico consiste em uma estrutura CFC. Com o tratamento térmico inicia-se a transformações de fases do Cu, evidenciando a fase intermediária Cu₂O-CFC. Nesta fase os picos correspondem aos planos (111) e (200). Porém, com a análise morfológica (Fig.14(f)) verifica-se que para tratamento térmico de 1h não ocorre a formação do microtubo.

Os padrões de DRX (c) e (d) correspondem a amostra com tratamento térmico equivalente a 6h, visando a obtenção do microtubos. Para essa amostra sintetizada por 6h a medida de DRX foi realizada com uma amostra em pó e uma em fio. A amostra caracterizada em pó apresenta picos característicos de Cu, Cu₂O e CuO (padrão de difração (c)). Por outro lado, mensurando por DRX a amostra em fio, verifica-se a presença de CuO e Cu₂O (padrão de difração (d)). A presença de Cu metálico é observada para a amostra em pó, ou seja, existe uma pequena quantidade de Cu no núcleo da estrutura que não é possível de ser identificada pelo DRX quando a amostra a ser analisada se encontra em fio.

Os picos referentes ao CuO correspondem aos planos (110), (002), (111), (-202), (020), (202), (022), (-311), (220), (311), (-222) com estrutura cristalina monoclinica e grupo espacial C2/c. Na Fig. 14 (g e h) tem-se a morfologia da amostra sintetizada por 6h, onde é possível identificar a formação do microtubo com estrutura do tipo core shell com camadas de Cu₂O, CuO e o núcleo metálico.

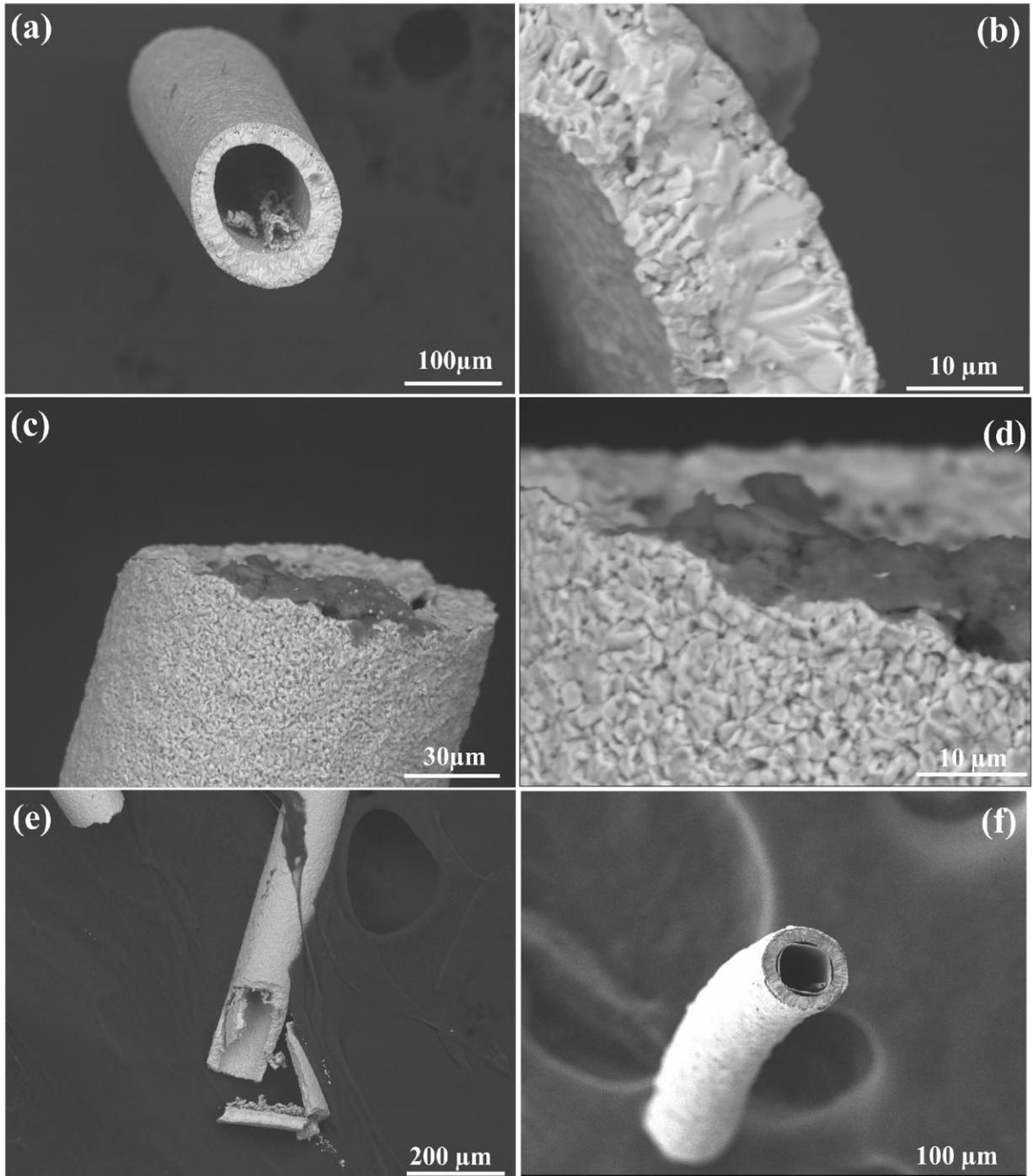
Figura 14-Formação do Microtubo: Padrões de Difração de Raios-X das amostras em diferentes estágios (a-d), evolução morfológica das amostras (e-h).



Fonte: Autoral

A Figura 15, apresenta a morfologia dos microtubos obtidos por oxidação térmica, onde a Figura 15 (a) evidencia a microestrutura tubular oca com diâmetro de 66,4 μm. Essa estrutura apresenta uma camada de óxido cuja espessura é de 11,3 μm (Fig.15 (b)). Na Figura 15-(c) e (d), tem se a microscopia da parte externa da estrutura, evidenciando uma superfície porosa, sem quaisquer outras estruturas na superfície do microtubo. Já a Figura 15 - (d) e (e) apresentam imagens adicionais dos microtubos, onde é possível se confirma a formação da estrutura oca quebrando em algumas seções o microtubo (Fig-15(d)). De modo geral, a microscopia eletrônica de varredura confirma que as estruturas microtubulares foram formadas com êxito.

Figura 15-MEV dos microtubos de CuO/Cu₂O/Cu formados através da oxidação do microfio de Cu metálico



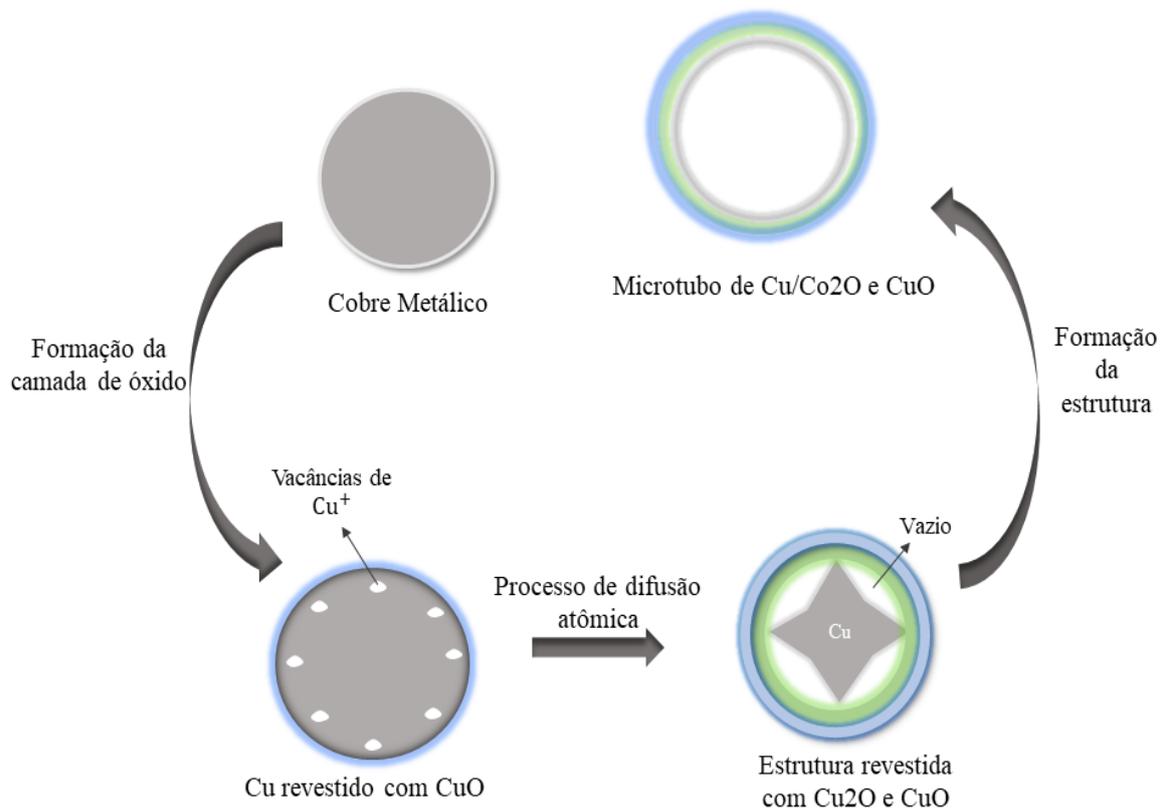
Fonte: Autoral

Os Nanotubos e materiais nanoporosos estão sendo desenvolvidos por difusão em estado sólido utilizando o efeito Kirkendall que é observado para átomos em duas fases adjacentes com diferentes difusividades, isto é, os átomos em uma camada interna se difundem rapidamente para uma camada externa, da qual os átomos se movem lentamente para a camada interna. Durante os processos de difusão, a supersaturação das lacunas da rede se desenvolve

em um poro interior que se torna a parte interna da estrutura oca final. Esta estratégia tem sido amplamente utilizada para metais nobres e de transição, óxidos metálicos e sulfetos [74].

A cinética da difusão do tipo Kirkendall é explicada com base em um modelo comum de difusão unidimensional em estado estacionário controlado pela primeira lei de Fick, que estabelece a densidade de fluxo de massa por difusão molecular de um componente sendo inversamente proporcional ao gradiente de concentração do componente, isto é a difusão de massa e vacâncias por gradiente de concentração^[53]. A Figura 16 apresenta um esquema representativo para a formação dos microtubos baseando-se no efeito Kirkendall.

Figura 16-Esquema Representativo para a Formação dos microtubos baseando-se no efeito Kirkendall.



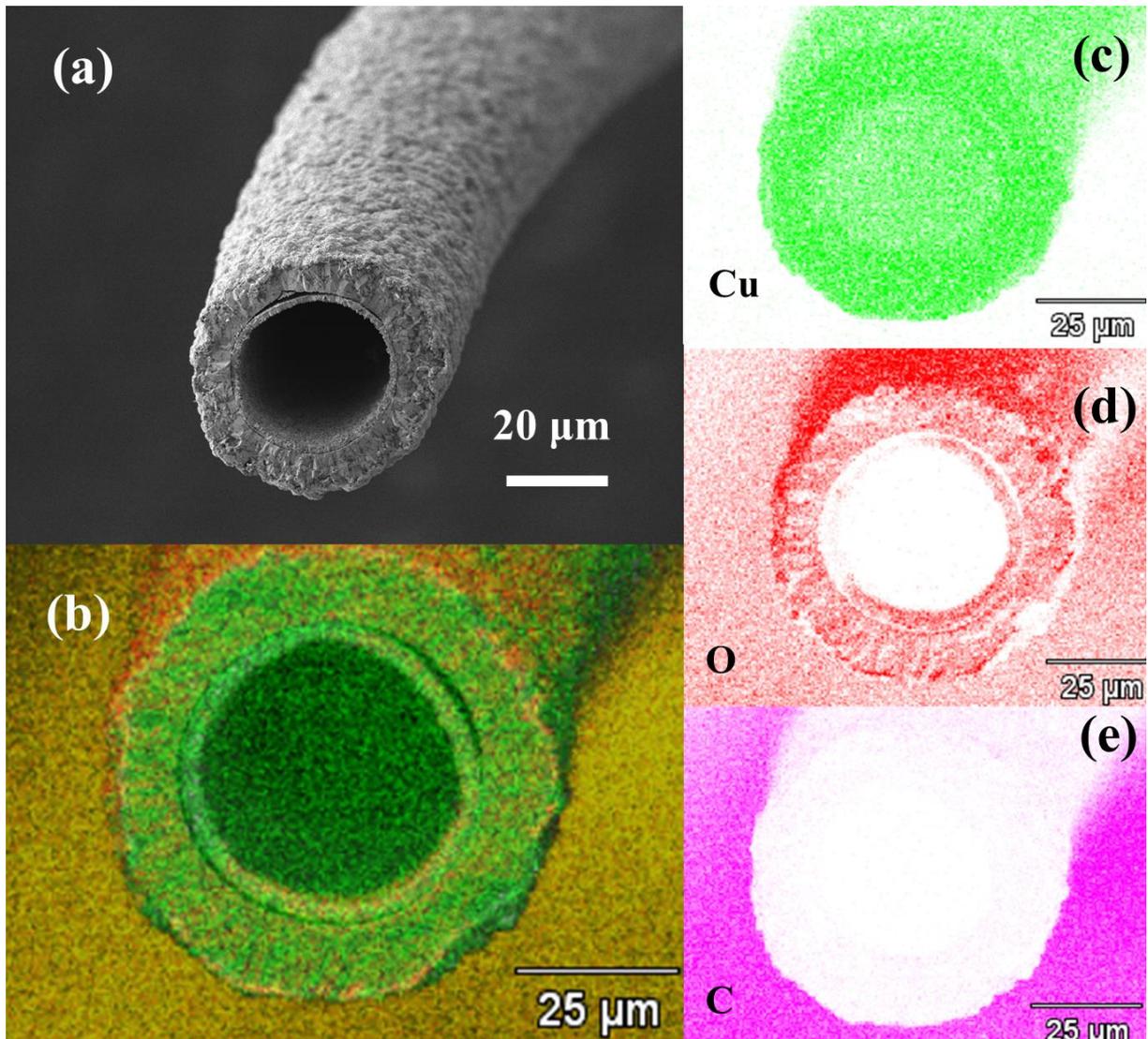
Fonte: Autoral.

No estágio inicial, o processo de oxidação começa com a formação de uma fina camada de CuO na camada externa do microtubo composto por Cu metálico, como é possível observar na amostra sintetizada por 1h, em que Drx e morfologia encontram-se na Figura 14-(b) e (f). Basicamente o oxigênio atrai um elétron de um local da rede de Cu, formando assim um buraco eletrônico. As moléculas de O^{2-} utilizam íons de Cu^{2+} da rede externa de CuO para formar novas moléculas de CuO, as vacâncias e os buracos eletrônicos são criados na interface Oxigênio/CuO, e a camada de Cu_2O cresce devido a reação contínua de formação de óxido na

interface entre as duas camadas, isto é o cobre, ao reagir com o oxigênio, forma duas camadas de óxidos termodinamicamente estáveis, Cu_2O e CuO . A medida que o processo de oxidação avança um único vazio descentralizado é formado na interface núcleo/casca de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ e CuO , isso ocorre devido a taxa de geração de lacunas no Cu durante a oxidação ser muito mais rápida do que a taxa de migração, pois o coeficiente de difusão do Cu no Cu_2O é muito maior (até nove vezes a 100°C) do que o coeficiente de autodifusão do Cu . Assim, no caso do Cu , as vacâncias geradas não têm mobilidade suficiente para migrar por uma longa distância antes de se agregarem em um único grande vazio ^[48].

O mapeamento EDS realizado no microtubo evidencia a formação da camada de óxido e do núcleo metálico para a estrutura. A Figura 17 apresenta a morfologia do microtubo com superfície porosa. Na Figura 17(b) encontra-se o mapeamento EDS de uma seção transversal do microtubo onde identificou-se a presença de Cu metálico (Fig. 17- (c)), oxigênio (Fig.17 – (d)) e carbono (Fig.17 – (d)). A região caracterizada de cor verde é rica em cobre, enquanto que a região vermelha é oxigênio e a lilás representa o carbono. A presença de carbono na superfície dos fios é proveniente da camada polimérica que reveste o fio, comumente utilizada como um isolante encontrado como um tipo de esmalte de diferentes cores nos fios de componentes eletrônicos. O carbono presente nos fios de cobre é fundamental para que o processo de oxidação do fio não seja rápido, ou seja, o carbono protege o fio metálico de Cu contra a penetração adicional de O_2 . No mapeamento é possível verificar que a superfície apresenta uma concentração maior de oxigênio o que implica na formação da fase de CuO enquanto a interface entre a superfície e o núcleo tem predominância de Cu_2O pois apresenta menor quantidade de oxigênio.

Figura 17-Mapeamento EDS do Microtubo.

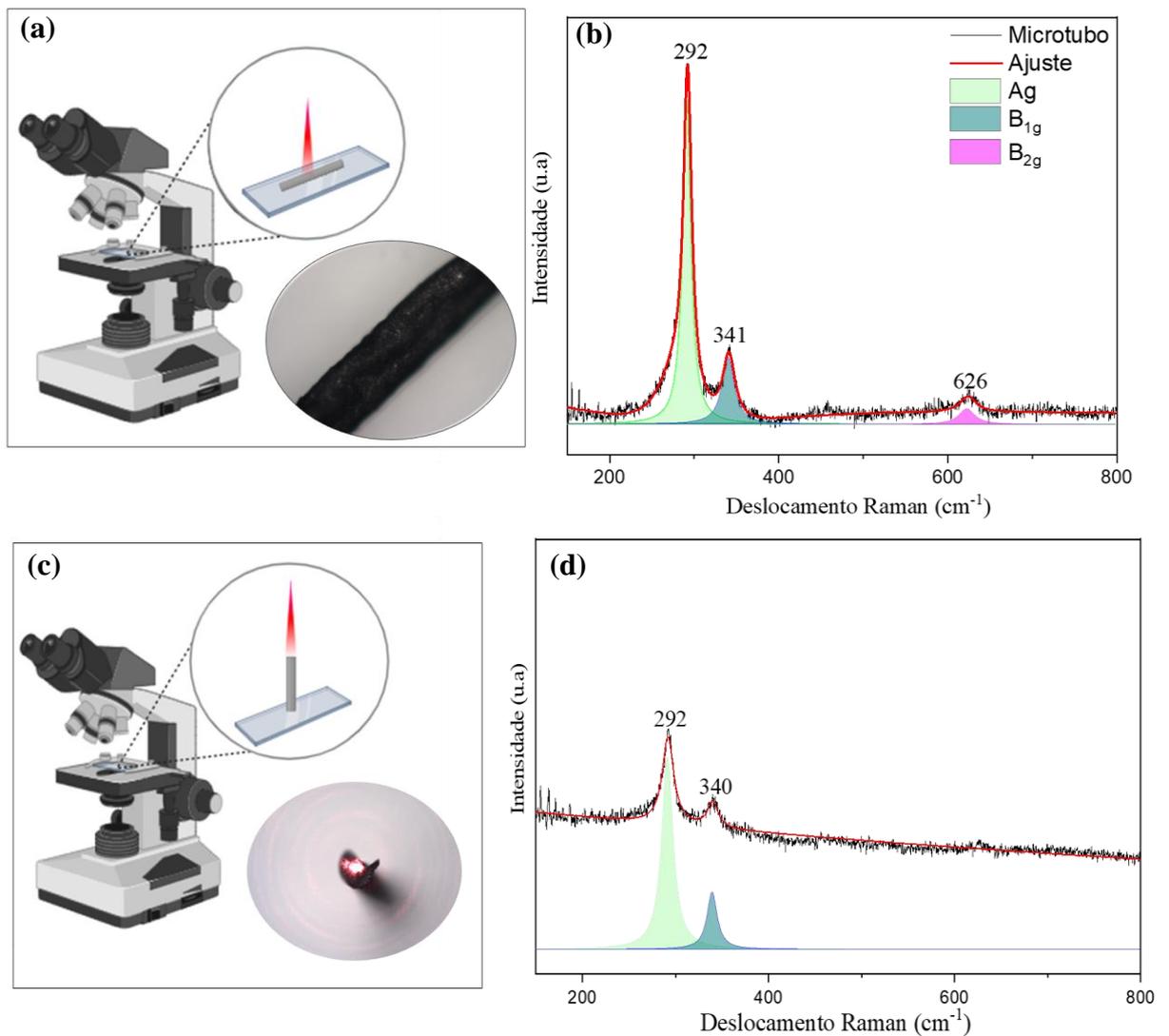


Fonte: Autoral.

A análise por espectroscopia Raman, realizada em temperatura ambiente com laser de 633 nm e potência de 6,98 mW, evidenciou os modos Raman reconhecidos para o CuO. Este óxido apresenta três modos acústicos com simetrias $A_g + 2B_g$ e nove modos ópticos centrais de zonas com simetrias $4A_g + 5B_g$. Entre os modos de fônons ópticos, seis modos ($3A_g + 3B_g$) são ativos em infravermelho e os três modos restantes ($2B_g + A_g$) são Raman-ativos^[75]. A Figura 18(a) ilustra de forma esquemática, onde o microfio foi posicionado na horizontal visando mensurar os modos vibracionais na posição citada. Nesta posição, foi possível identificar os modos ativos Raman com centro de banda próximo a 292 cm^{-1} (A_g), 341 cm^{-1} (B_{1g}) e 626 cm^{-1} (B_{2g}) (Fig. 18 (b)). Com isso, é possível confirmar a presença da fase CuO presente perto da superfície da amostra.

A fim de analisar a estrutura do material ao longo do corte transversal, a medida por espectroscopia Raman foi realizada inserindo o microtubo na posição vertical onde o laser foi focado de acordo com a figura 18(c). Esta medida apresenta seu espectro Raman na Figura 18 (d) que evidencia baixa intensidade do sinal Raman e modos de vibração característicos do CuO, centro de banda em 292 cm^{-1} (Ag) e 340 cm^{-1} (Bg).

Figura 18-Espectro Raman do Microtubo em diferentes posições de medidas.

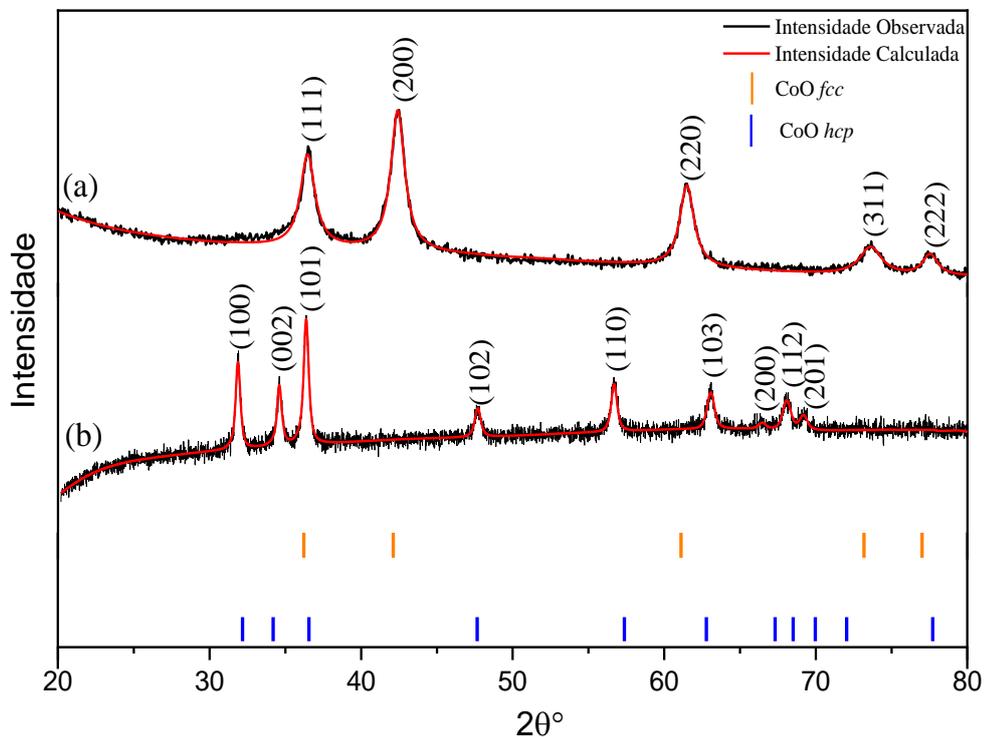


Fonte: Autoral.

5.2. Nanopartículas De Cobalto

O controle de tamanho e forma das nanopartículas varia de acordo com o método de síntese utilizado. Neste trabalho utilizou-se a decomposição térmica, uma rota de síntese amplamente utilizada, para a obtenção de amostras de nanopartículas em diferentes condições de síntese. A figura 19 apresenta o padrão de difração para as amostras Np CoO-*fcc* e Np CoO-*hcp*, onde é observado que a primeira amostra (padrão de difração (a)) apresenta a presença de reflexões de Bragg correspondentes aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222), os quais são característicos da estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CoO-*fcc*). O parâmetro de rede da célula cristalina $a=b=c$ é igual a 4,2500 Å, indicando as dimensões da célula unitária do material. Além disso, o tamanho dos cristalitos obtidos pela equação de scherrer foi próximo a 7 nm.

Figura 19-Padrões de difração de raios-x para as amostras *fcc* e *hcp*, respectivamente.



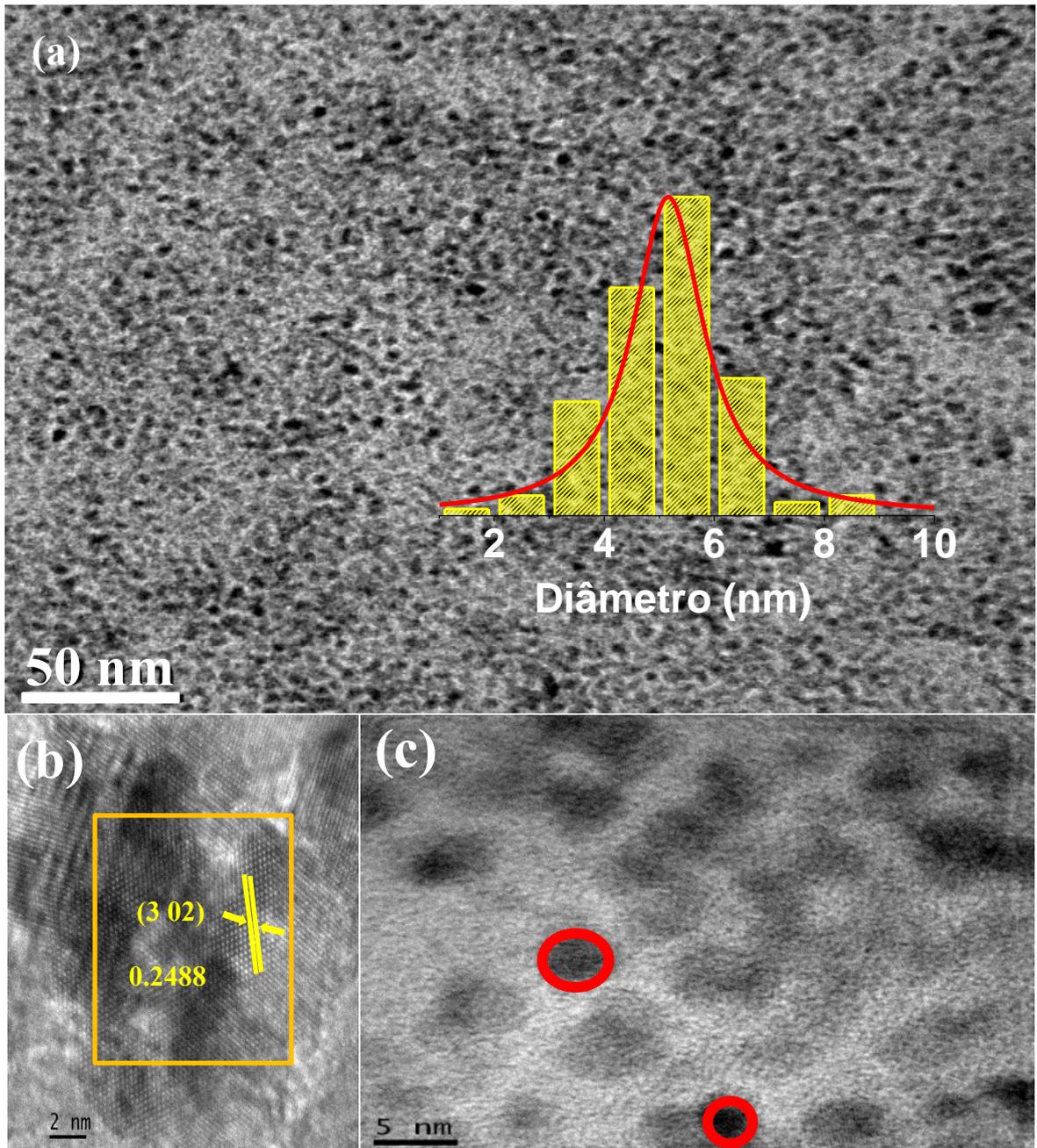
Fonte: Autoral.

No padrão de difração da Figura 19 (b) são observados reflexões de Bragg correspondentes aos planos cristalinos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) e (201), os quais são característicos da estrutura cristalina hexagonal compacta do óxido

de cobalto (CoO-*hcp*), também chamado de Wurtzita. Os parâmetros de célula obtidos a partir do refinamento são $a = 3.210 \text{ \AA}$ e $c = 5.240 \text{ \AA}$, valores semelhantes são relatados na literatura [11]. Esses parâmetros descrevem as dimensões da célula unitária do CoO-*hcp*. Com base na fórmula de Scherrer, que relaciona o tamanho do cristalito com a largura dos picos de difração, o tamanho médio dos cristalitos é estimado em cerca de 28 nm. Esse valor indica a dimensão média dos tamanhos médios de cristalitos de nanopartículas CoO-*hcp* presentes na amostra.

A amostra caracterizada com estrutura cúbica possui sua morfologia apresentada na Figura 20, é possível verificar que a amostra está com boa dispersão, apresentando formas esféricas (figura 20 (c)), com espaçamento interplanar de 0.2488 nm característico do CoO-*fcc* conforme observado na Figura 20(b). Para analisar o diâmetro das partículas utilizou-se uma distribuição de tamanho por meio de um histograma caracterizado pela frequência do número de partículas em uma faixa de tamanho. Por meio da análise estatística com o diâmetro de 150 partículas, desenvolveu-se o histograma onde o tamanho médio equivale a 6 nm ($\sigma = 2$), o que coincide, dentro do desvio padrão, com o valor obtido com a análise por difração de raios-X. Esses resultados fornecem uma caracterização morfológica detalhada das nanopartículas de óxido de cobalto, permitindo compreender a distribuição de tamanhos e formas das partículas sintetizadas.

Figura 20-Morfologia das Nanopartículas fcc-CoO observadas por MET.

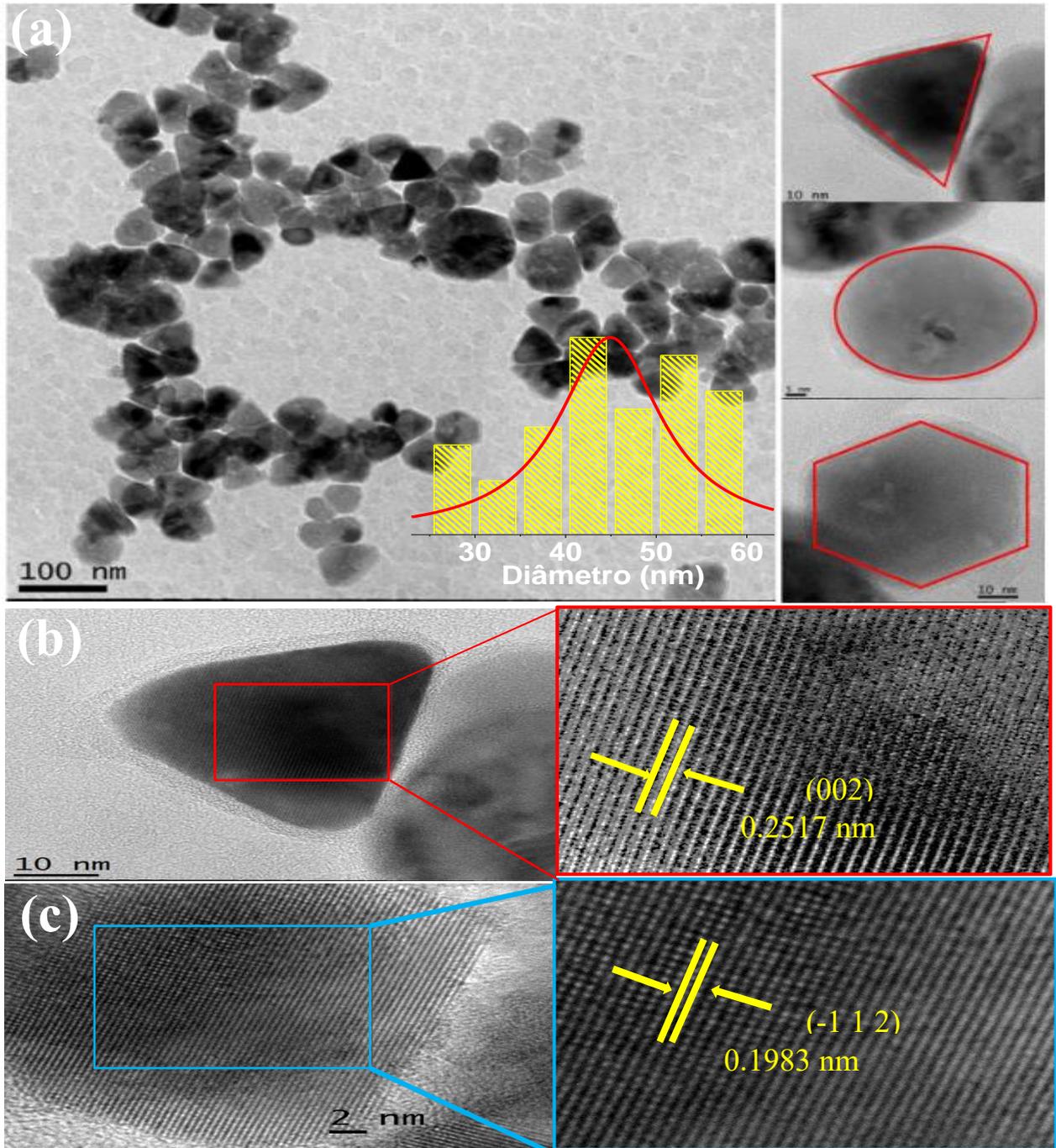


Fonte: Autoral.

A morfologia para a amostra CoO hexagonal, são apresentadas na Figura 21, onde verifica-se a presença de formas circular, piramidal e hexagonal em diferentes dimensões (Fig.21 (a)). É possível observar áreas mais escuras que são atribuídas a sobreposição de grãos cristalinos, uma vez que os difratogramas dessas amostras não apresentaram indícios de material amorfo. Utilizou-se o diâmetro de 50 partículas para identificar o diâmetro médio dos grãos que é equivalente a 43 nm com um desvio padrão (σ) de 9 nm. É importante destacar que esse valor é superior ao obtido pela equação de Scherrer, o que pode ser atribuído à presença

de vários domínios em uma única partícula, não considerados pela equação de Scherrer, ou à limitação da área visualizada na microscopia eletrônica de transmissão. Além disso, foram realizadas medidas da distância interplanar por HRTEM. Na Figura 21(b), a distância interplanar corresponde ao plano (002) com valor de 0.2517 nm, e na Figura 21(c), corresponde ao plano (-1 1 2) com valor de distância interplanar de 0.1983 nm. Esses valores confirmam a presença dos planos simultâneos encontrados para a estrutura hexagonal do CoO.

Figura 21-Morfologia das Nanopartículas CoO-hcp observadas por MET



Fonte: Autoral.

O CoO apresenta discrepâncias na análise de espectroscopia Raman que ocasionam ambiguidade nas atribuições das bandas Raman registradas, devido esse material ter facilidade para se transformar Co_3O_4 , com estrutura cristalina espinélio, esta estrutura é induzida pela própria potência do laser Raman [75]. Com isso, há uma variedade de espectros Raman observados para nanoestruturas de Cobalto ocasionando uma ambiguidade na atribuição das bandas Raman para essas estruturas. Os efeitos da potência do laser em amostras de nanocristais de óxido de cobalto foram reportados por A. V. Ravindra e Beatriz Rivas-Murias, onde foram observados que a potência de laser e o tempo de exposição nas amostras de CoO-*fcc* ou CoO-*hcp* ocasionaram a evolução para a estrutura Co_3O_4 espinélio, devido à transferência de energia e por consequência o aquecimento local induzido pelo laser aplicado [76,77].

Os modos vibracionais dos óxidos de cobalto, dependem da estrutura cristalina e do número de átomos na célula unitária. Na tabela 2, tem-se informações dos modos vibracionais do CoO nas estruturas *fcc*, *hcp* e Co_3O_4 espinélio. As posições indicadas podem variar dependendo de fatores como temperatura, pressão, e métodos experimentais utilizados, a tabela apresenta posições dos modos Raman reportados na literatura [32,39,40,75]. Já o tipo de vibração refere-se aos modos vibracionais de estiramento (stretching) e dobramento (bending), que são tipos específicos de movimentos vibracionais que ocorrem em moléculas. Esses movimentos envolvem mudanças nas distâncias entre átomos e nos ângulos das ligações dentro de uma molécula. Eles são essenciais para entender como as moléculas interagem com a radiação infravermelha (IR) e para a interpretação de espectros de infravermelho e Raman [80].

Tabela 2- Modos Raman para CoO *fcc*, CoO *hcp* e Co_3O_4 espinélio, com valores próximos das posições dos modos e o tipo de simetria associado.

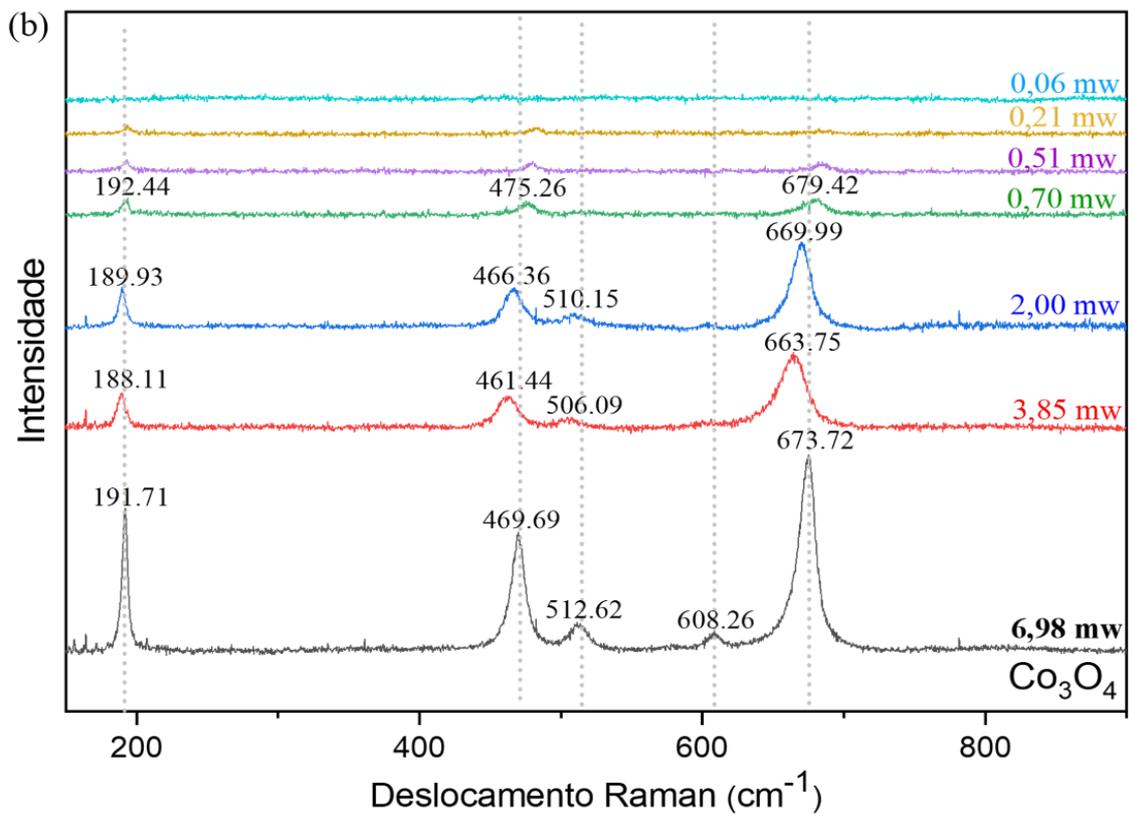
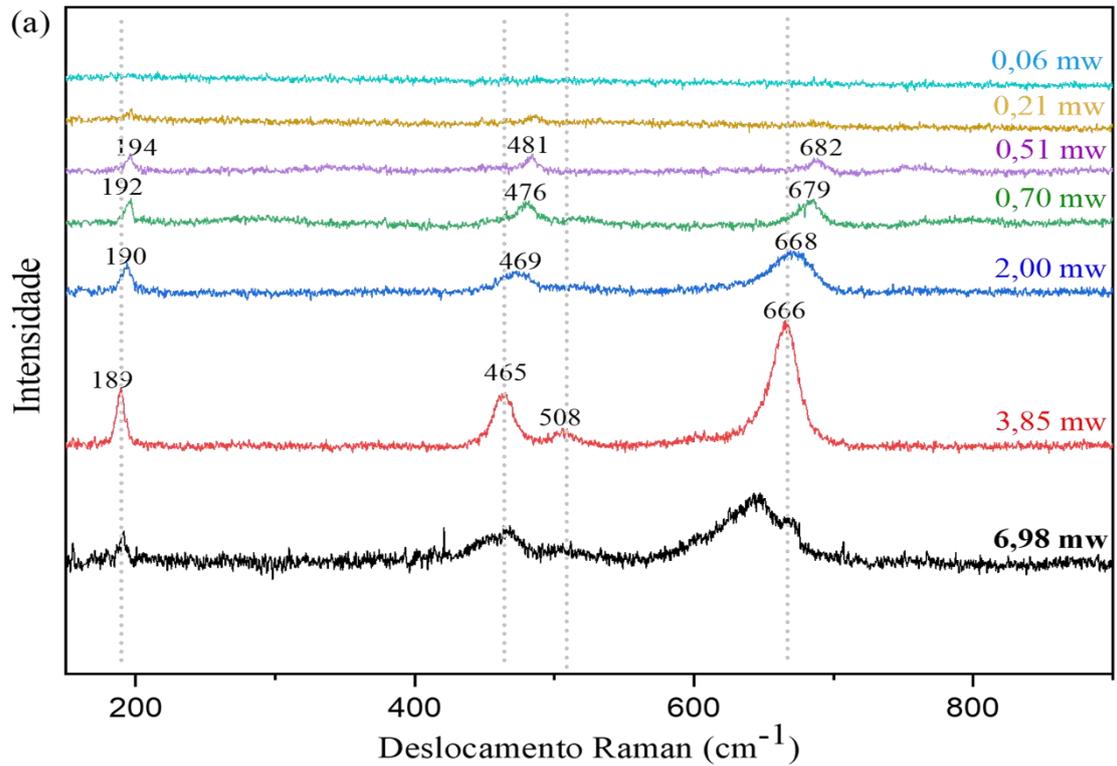
Estrutura	Modo Raman Ativo	Posição (cm^{-1})	Tipo de Vibração
CoO-<i>fcc</i>	F_{2g}	~ 480	Estiramento (Co-O)
	A_{1g}	~ 690	Estiramento (Co-O)
CoO-<i>hcp</i>	E_{2g}	~470	Dobramento (O-Co-O)
	A_{1g}	~530	Estiramento (Co-O)
Co_3O_4 - espinélio	A_{1g}	~690	Estiramento (Co^{3+} -O)
	E_g	~482	Estiramento (Co^{2+} - O)
	$1F_{2g}$	~193	Dobramento (O- Co^{3+} -O)
	$2F_{2g}$	~520	Dobramento (O- Co^{2+} -O)
	$3F_{2g}$	~681	Estiramento (Co^{3+} -O)

Fonte: Autoral.

A fim de observar o efeito do recozimento local induzido pelo laser de 633 nm, foram realizadas variações na potência em um mesmo ponto da amostra e em diferentes pontos. A Figura 22 (a) apresenta os espectros Raman obtidos para cada potência utilizada, no mesmo ponto, na amostra de CoO-*fcc*. Alguns autores relatam a existência de no mínimo duas bandas próximas das posições 484 e 691 cm^{-1} correspondente à fase cúbica do CoO referentes aos modos vibracionais Eg e A_{1g} [32,75]. Com a potência mínima do laser (0,06 mw), não há nenhuma informação a respeito da estrutura, isto é, 1% da potência do laser não é suficiente para gerar o sinal Raman na amostra. Com 0,21 mw é visível a existências de modos vibracionais de Co₃O₄, em baixa intensidade, com os modos F¹_{2g} em 194 cm^{-1} e A_{1g} em 481 cm^{-1} , este modo é característico para o CoO-*fcc* e Co₃O₄. Com aumento de potência é perceptível o deslocamento de bandas para a formação dos modos vibracionais do Co₃O₄. Com 50% da potência do laser (3,85 mw) tem-se os modos Eg, 2F_{2g} e A_{1g} em 189 cm^{-1} , 465 cm^{-1} , 509 cm^{-1} e 666 cm^{-1} , respectivamente, que são característicos da estrutura Co₃O₄. Ao utilizar a potência máxima do laser é visível um espectro Raman com pouca definição dos modos vibracionais gerado pelo processo de recozimento local, já que a potência do laser se encontra no mesmo ponto da amostra ocasionando na combustão da amostra.

No entanto, a Figura 22 (b) apresenta os modos vibracionais para a estrutura de CoO-*fcc* onde a variação de potência do laser foi realizada em diferentes pontos da amostra. É possível observa a existências de alguns modos vibracionais de Co₃O₄ com as potências em 0,21 mw, 0,51 mw, 0,70 mw e 2 mw, com exceção dos modos Eg e A_{1g} que também são reportados para a estrutura cúbica do CoO cúbico. Com a potência acima de 2mw é observado a mudança no espectro onde bandas próximas a 506 e 608 cm^{-1} surgem indicando a transição completa da estrutura de CoO-*fcc* para a estrutura de espinélio de Co₃O₄, o que implica em novos modos ativos Raman. Com a potência máxima do laser (6,89 mw) fica evidente o espectro Raman característico para o Co₃O₄.

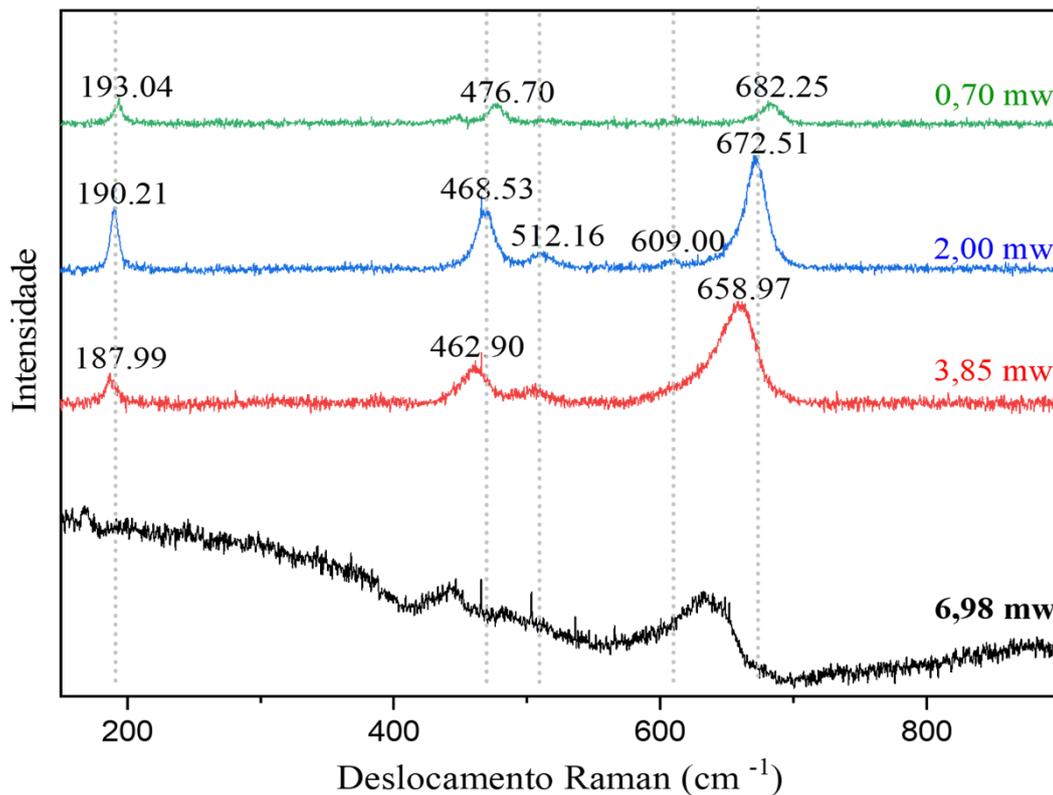
Figura 22-Espectro Raman para amostra CoO-*fcc* variando a potência do laser que incide na amostra: (a) Variações da potência do laser no mesmo ponto da amostra e (b) Variações da potência do laser em diferentes pontos da amostra.



Fonte: Autoral.

A variação da potência do laser no mesmo ponto para a amostra *CoO-hcp* é apresentada na Figura 23. Analisando as medidas no mesmo ponto da amostra verifica-se que com o aumento da potência do laser o espectro apresenta mudanças. Com potência em 0,70 mw é possível identificar os centros de banda em 193 cm^{-1} , 477 cm^{-1} e 682 cm^{-1} correspondentes aos modos vibracionais F_{2g} , E_g e A_{1g} , pertencentes ao Co_3O_4 . Fica evidente a transição de fases induzida pela potência do laser, sendo que com potência em 2mw ocorre a transição completa para a estrutura Co_3O_4 , apresentando os centros de banda em 190 cm^{-1} , 469 cm^{-1} , 512 cm^{-1} , 609 cm^{-1} e 673 cm^{-1} correspondentes aos modos F_{12g}^1 , E_g , F_{2g}^2 , F_{2g}^3 , A_{1g} , respectivamente, indicando a formação da estrutura Co_3O_4 de fase cúbica espinélio. Assim como a amostra de *CoO-fcc*, a estrutura *hcp* também apresenta combustão da amostra ao ser utilizada a potência máxima do laser.

Figura 23-Espectro Raman com variação da potência no mesmo ponto da amostra de *CoO-hcp*.

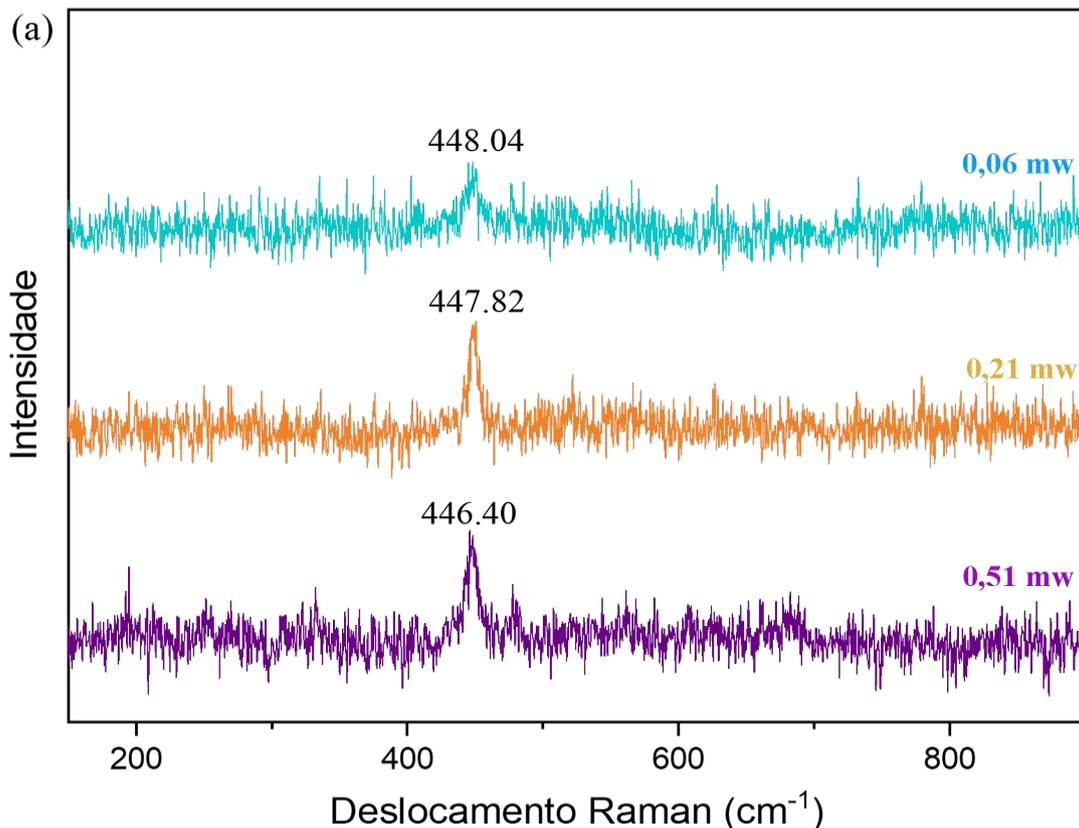


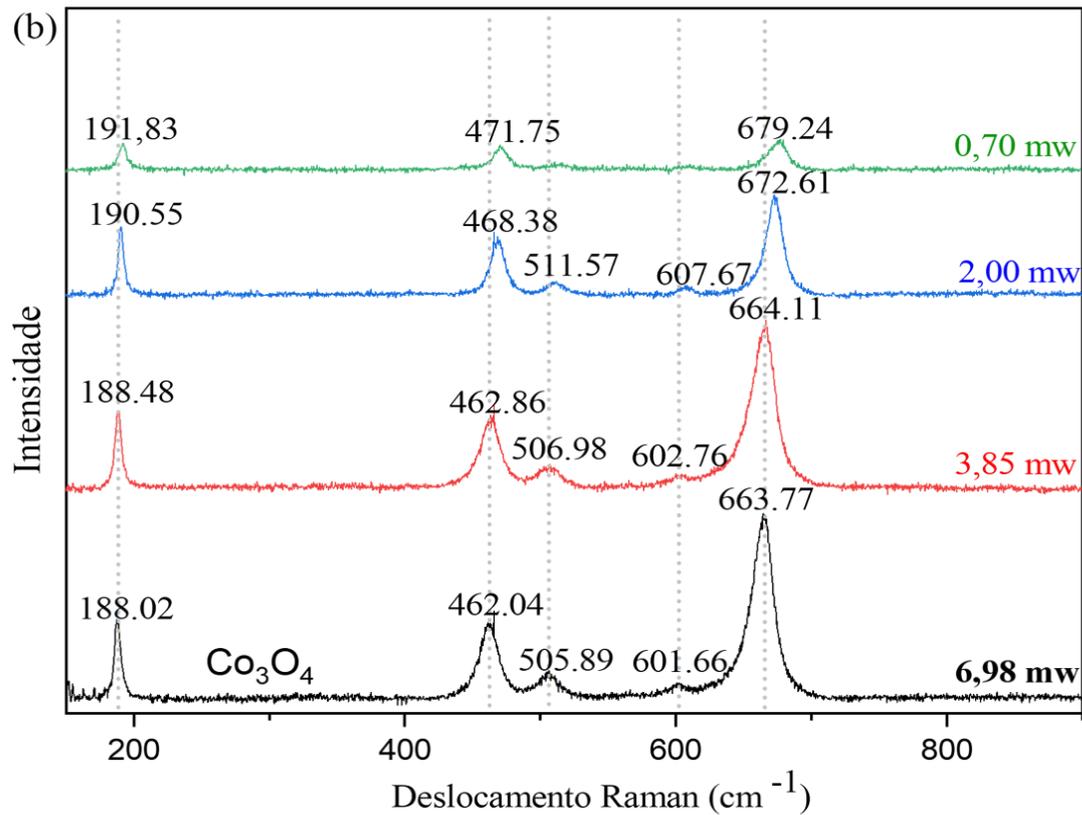
Fonte: Autoral.

A variação da potência do laser em diferentes pontos, para a amostra *CoO-hcp*, é apresentada na Figura 24. Teoricamente, o *CoO-hcp* pode apresentar na simetria dos fônons óticos no centro da zona o modo ativo não polarizado E_2 , e os modos ativos polarizados A_1 (fônion LO) e E_1 (fônion LO + TO). De maneira que, as bandas nas posições 447, 565 e 663 cm^{-1}

¹ são relacionadas a esses modos vibracionais [39,40]. As medidas com as potências 0,06mw, 0,20 mw e 0,51 mw apresentam bandas Raman, de baixa intensidade, nas posições 448 cm⁻¹, 448 cm⁻¹ e 446 cm⁻¹, respectivamente (Figura 24 (a)), essas bandas correspondem ao modo ativo A₁ reportado para a estrutura CoO-*hcp*. Ao aumentar a potência do laser (Figura 24(b)), temos o início da transição da estrutura CoO-*hcp* para Co₃O₄, onde a potência 0,70 mw apresenta as bandas nas posições 192 cm⁻¹, 472 cm⁻¹ e 679 cm⁻¹ referente aos modos F_{2g}¹, E_g e A_{1g}, respectivamente, indicando os modos de Co₃O₄. Mensurando com potências superiores a 2 mw, evidenciado a transição completa da amostra CoO-*hcp* em Co₃O₄. Teoricamente, a transição de fases induzida por laser é um fenômeno fascinante que ocorre quando a luz laser é aplicada a um material, alterando sua estrutura cristalina ou sua fase. Quando um material é exposto a um feixe laser, a energia fornecida pode romper ligações químicas ou alterar a organização atômica. Isso pode levar a mudanças de fase, como transições sólido-líquido, sólido-gás ou mudanças na estrutura cristalina. A intensidade, comprimento de onda e duração do laser são fatores críticos que determinam o resultado da transição de fases. Nanopartículas com transição de fases podem ter aplicabilidade em baterias térmicas, sensores, terapia Fototérmica [79,78].

Figura 24-Espectro Raman com variação da potência em diferentes pontos da amostra de CoO-*hcp*. (a) Potencia do laser entre 0,06 mw-0,51 mw. (b) Potencia do laser entre 0,70 mw – 6,69 mw





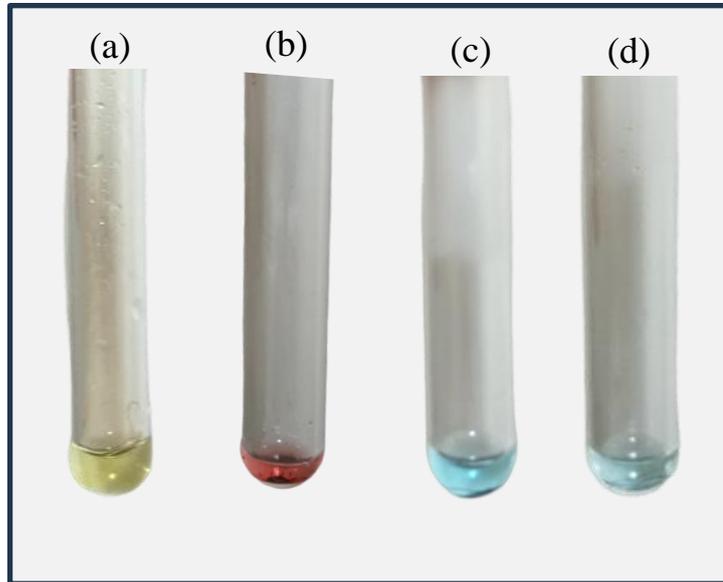
Fonte: Autoral.

5.3. Estruturas Hierárquicas: Microtubos De Cobre Com Nanopartículas De Cobalto Na Superfície.

Com o desenvolvimento da metodologia descrita na secção anterior, objetivando a formação de uma estrutura hierárquica, utilizou-se um monitoramento visual a fim de se identificar a presença de nanopartículas no microtubo, com o propósito de estabelecer a metodologia a ser utilizada para a obtenção da heteroestrutura. Com isso, utilizou-se reação do ácido nítrico (HNO_3) com algumas amostras que resultaram no processo de nitração. Em certos compostos esse processo deriva soluções que apresentam determinadas colorações. A Figura 25 (a) apresenta a reação do HNO_3 com um fio de cobre, sem nenhum tratamento térmico, apresentando uma coloração amarelada. Na Figura 25(b) tem-se a reação do HNO_3 com o microtubo de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ resultando em uma solução vermelha. Já a Figura 20 (c-d) apresenta a cor azul resultante da reação entre o HNO_3 e microtubos com nanopartículas de CoO . A mudança de coloração nas amostras indica a presença de óxidos de nitrogênio (NO_x) e nitratos de cobre e/ou cobalto. Sendo assim, verifica-se que eventualmente o processo de mergulho e secagem dos microtubos em solução com nanopartículas, faz-se uma metodologia

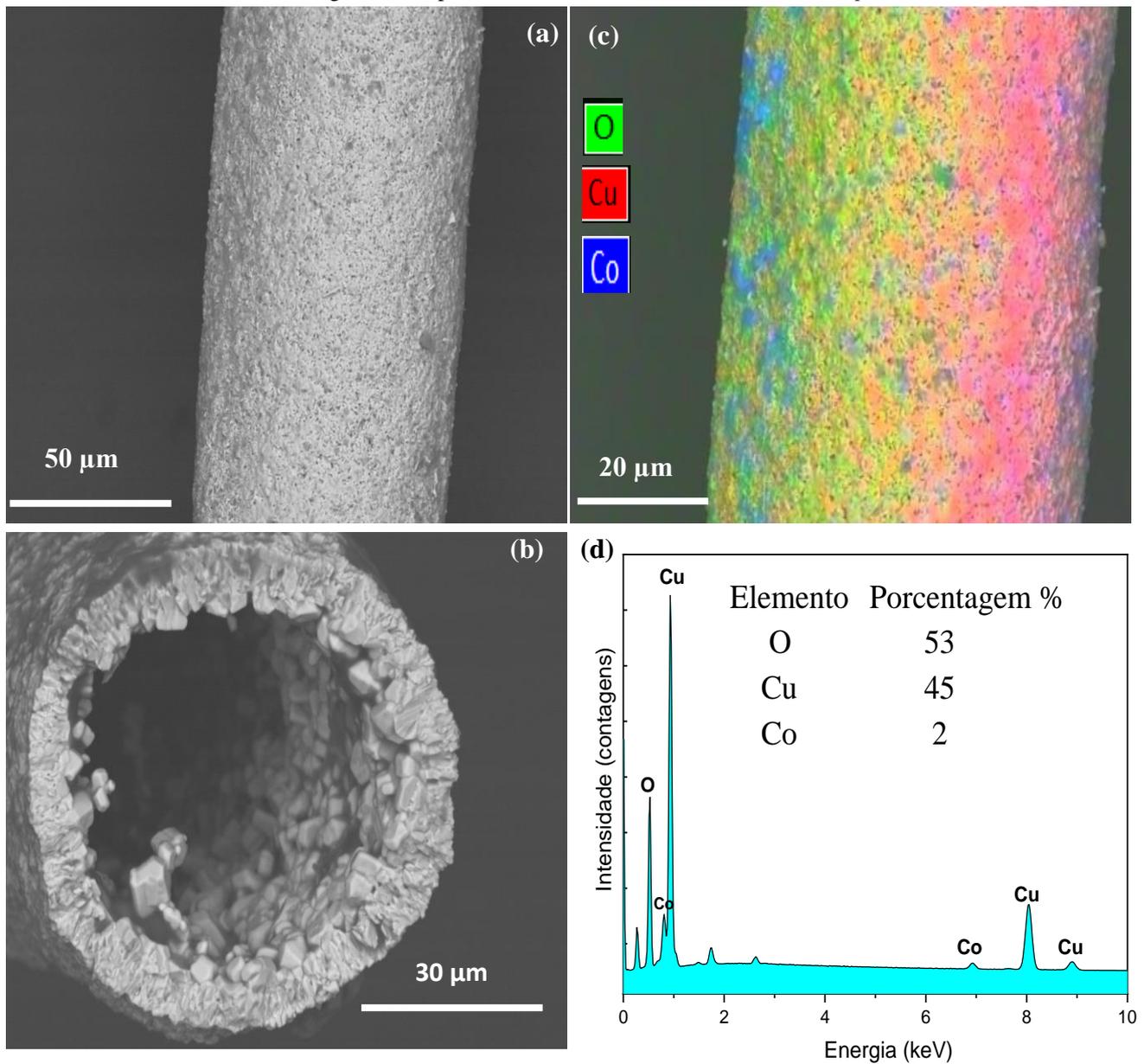
apropriada para a obtenção de um material micro/nano estruturado combinando as distintas propriedades de cada estrutura.

Figura 25-Monitoramento visual, usando a reação entre HNO_3 e : (a) micro fio de Cu, (b) Microtubo Cu/Cu₂O/CuO, (c) Microtubo + Np CoO-hcp e (d) Microtubo + Np CoO-fcc



Fonte: Autoral.

Utilizou-se amostras dos microtubos de Cu/Cu₂O/CuO com NP's de CoO-*hcp* para a formação da estrutura hierárquica. Na Figura 26 temos a morfologia da amostra, apresentando a superfície do microtubo (Figura 26 (a)-(b)) além da estrutura microtubular formado com diâmetro de 68 μm . A fim de obter-se informações complementares sobre a composição atômica da amostra, realizou-se um mapeamento EDS, evidenciando a presença de Cobalto (2%), Cu (45%) e O (53%) na amostra (Figura 26 (d)). Como observado na Figura 26 (c) a superfície do microtubo contém a presença de cobalto indicada na cor azul, mostrando a existência das nanopartículas de cobalto na superfície da estrutura microtubular.

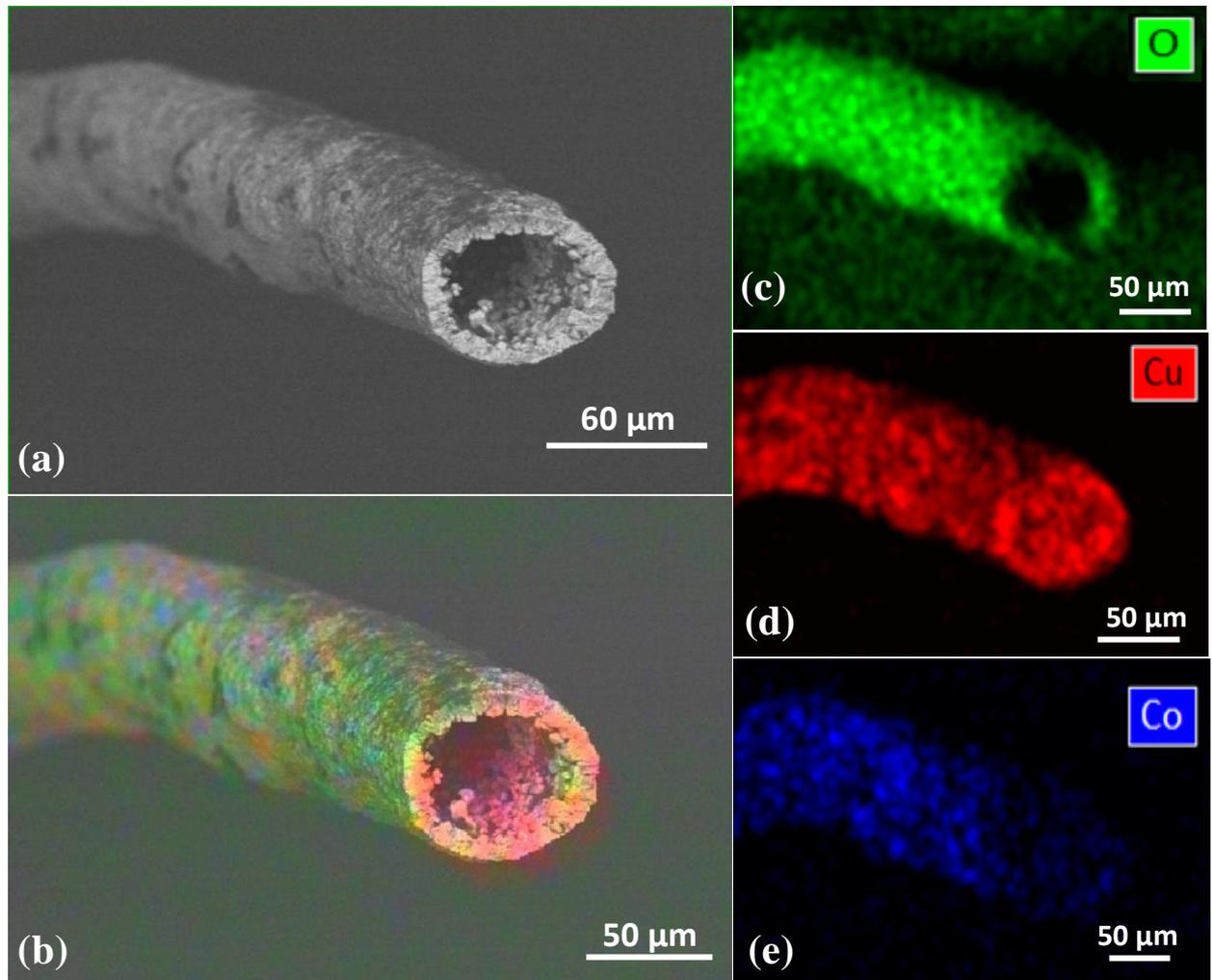
Figura 26-Mapeamento EDS do Microtubo + NP's CoO-*hcp*

Fonte: Autoral.

Na Figura 27 encontra-se o mapeamento EDS de uma seção transversal da amostra onde identificou-se a presença de oxigênio (Figura 27 (c)), Cu metálico (Figura 27 (d)), e cobalto (Figura 27(e)). Com o mapeamento tem-se a região em verde rica em oxigênio presente principalmente na superfície do fio. Já a região em vermelho indica o cobre, sendo visível na superfície e no núcleo da estrutura. Além desses compostos, tem-se também o cobalto na cor azul predominantemente na superfície do microfio (Figura 27 (b)). A presença de cobalto é observada somente na superfície externa do microtubo, indicando a existência das

nanopartículas na superfície, ocasionando na formação de uma nano/micro estrutura formada pela junção de morfologias diferentes.

Figura 27-Mapeamento EDS do microtubo de Cu/Cu₂O/CuO com NP's de CoO-*hcp* na superfície.

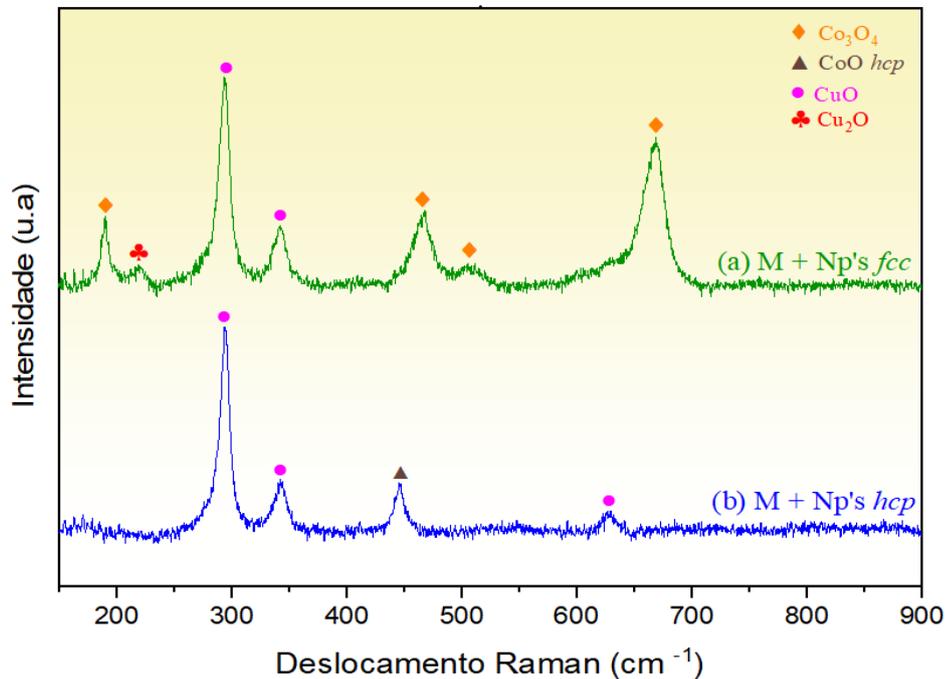


Fonte: Autoral.

Realizando a junção de duas morfologias diferentes, realizou-se a medida por espectroscopia Raman, identificando os modos vibracionais presentes. A medida foi realizada utilizando o laser de 633 nm e potência máxima que corresponde a 6,98 mw. A Figura 28 (a), apresenta o espectro Raman para a amostra composta por microtubo de Cu/Cu₂O/CuO com nanopartículas de CoO-*fcc* na superfície. O espectro evidência a predominância os modos característicos para a estrutura Co₃O₄ espinélio, com centro de bandas em 190 cm⁻¹, 466 cm⁻¹, 509 cm⁻¹ e 667 cm⁻¹ que corresponden respectivamente aos modos F¹_{2g}, E_g, F²_{2g}, A_{1g}. Também se evidencia a presença dos modos ativos (Ag + Bg) com centro de banda próximo a 292 cm⁻¹

e 342 cm^{-1} que corresponde aos modos Raman para CuO monoclinico, como também a presença do modo E_u de segunda ordem com centro de banda em 220 cm^{-1} correspondente a estrutura Cu_2O cúbica.

Figura 28-Espectro Raman das Estruturas micro/nano hierárquicas.



Fonte: Autoral.

A Figura 28 (b) apresenta a os modos vibracionais característicos para a estrutura monoclinica CuO, com os modos Raman ativos $2B_g + A_g$ com centro de banda 294 cm^{-1} (A_g), 342 cm^{-1} (B_{1g}) e 628 cm^{-1} (B_{2g}). Também foi possível evidenciar o modo ativo A_1 reportado para a estrutura CoO-hcp com centro de banda em 446 cm^{-1} . Neste estudo, foi reportado, que em potências superiores a $0,51\text{ mW}$ a estrutura CoO-hcp transitava pra outro estado de oxidação do Cobalto. Com tudo, em baixas potências não é possível obter o espectro Raman para o CuO. Entretanto, a amostra de microtubos com nanopartículas de CoO-hcp apresenta um espectro obtido com potência máxima do laser, e modo característico para a estrutura CoO-hcp . Isto é, a junção dos microtubos com NPs CoO-hcp possibilita a caracterização por espectroscopia Raman da amostra sem que ocorra a transição de fases ou até mesmo degradação da amostra quando utiliza se a potência máxima do laser.

Em função do exposto, este estudo realizou a síntese e caracterização de micro/nanomateriais que ao serem integrados permitiu o desenvolvimento de uma estrutura hierárquica formada por microtubos de $\text{Cu/CuO/Cu}_2\text{O}$ com nanopartículas de CoO . A combinação dessas estruturas permite explorar propriedades de ambos materiais. Os

microtubos ou as nanopartículas apresentam uma superfície específica que se refere à área superficial total de um material por unidade de massa ou volume. Isso implica em uma maior interação com outras substâncias e facilita processos como adsorção, catálise e reações de superfície. Este estudo apresenta uma estrutura com sensibilidade sensorial, abrindo caminho para aplicações em áreas como, sensores magnéticos, e design de circuitos na nano/microeletrônica e optoeletrônica integrada. A capacidade de projetar materiais ociosos com arquiteturas multifuncionais por meio de materiais de baixo custo e processos de síntese controlada, amplia as possibilidades de criar materiais com propriedades únicas para atender a diversas necessidades e aplicações.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho possibilitou o desenvolvimento e adequação dos parâmetros de síntese por oxidação térmica para obtenção de microtubos e síntese por decomposição térmica para a formação de nanopartículas, objetivando a junção dessas estruturas em um único material. Em função do exposto, os microtubos foram obtidos utilizando tratamento térmico com tempo de 6h e temperatura em 600° C. A análise por DRX evidencia reflexões de Bragg característicos de Cu, Cu₂O e CuO, onde o tipo de amostra (fio ou pó) influencia na identificação do metal e seus óxidos. Basicamente, a amostra em pó apresenta Cu, Cu₂O e CuO e a amostra em fio evidencia apenas Cu₂O e CuO. Com a caracterização morfológica foi possível compreender que os microtubos apresentam uma camada de óxido e o núcleo metálico.

Com o mapeamento EDS é possível verificar que a superfície apresenta uma concentração maior de oxigênio o que implica na formação da fase de CuO enquanto a interface entre a superfície e o núcleo tem predominância de Cu₂O pois apresenta menor quantidade de oxigênio. A caracterização por espectroscopia Raman identificou em diferentes posições (vertical e horizontal) modos ativos Raman característicos para CuO. Com isso é possível verificar que a fase CuO está presente perto da superfície da amostra. De modo geral, a caracterização dos microfios submetidos a tratamento térmico evidencia a formação de microtubos composto por camadas de Cu/Cu₂O e CuO, isto é, microestruturas tubulares porosas, com núcleo de Cu metálico e superfície CuO com interface entre o núcleo e a superfície de Cu₂O, que foram desenvolvidas por difusão em estado sólido utilizando o efeito Kirkendall.

Por outro lado, este trabalho possibilitou o desenvolvimento e adequação dos parâmetros de síntese por decomposição térmica para a obtenção de NPs de CoO cúbicas e hexagonais. A análise dos padrões de difração das amostras identificou o padrão de DRX consistente com CoO, ao CoO-*hcp* apresenta tamanho médio do cristalito estimado em 27 nm e CoO-*fcc* tamanho médio de cristalito próximo a 7 nm. A morfologia das amostras foi investigada por meio da microscopia eletrônica de transmissão, onde foi verificado que as partículas (CoO-*hcp*) apresentam forma piramidal, circular e hexagonal. Com histograma da distribuição de tamanho dessas partículas, obteve-se um tamanho médio equivalente à 43 nm ($\sigma=9,3$). Além disso, identificou-se as distâncias interplanar de 2,80 Å e 2,60 Å, plano (1 0 0) e plano (0 0 2) respectivamente, que correspondem a estrutura hexagonal. Já a amostra CoO *fcc* possui sua morfologia de forma esférica e pela microscopia foi identificado que a amostra apresenta boa dispersão das partículas, que possuem tamanho médio equivalente a 6 nm ($\sigma = 1,63$).

Por meio das análises de DRX e MET verifica-se o êxito em desenvolver as nanopartículas, especificamente as do tipo hexagonais. A espectroscopia Raman permitiu investigar os modos vibracionais das nanopartículas em função da potência do laser que chega na amostra. Isso permitiu analisar o efeito do recozimento induzido pela potência do laser na transformações de fases das amostras de CoO.

A junção das estruturas microtubulares de cobre e dos nanocristais de cobalto, possibilitou o desenvolvimento de um material hierárquico com nanopartículas de CoO na superfície porosa dos microtubos de Cu/Cu₂O/CuO caracterizados pela microscopia eletrônica de varredura acoplado ao EDS foi possível identificar a composição elementar da amostra confirmando a formação da estrutura nano/micro hierárquica.

A caracterização de materiais micro nanoestruturados possibilitam o conhecimento das propriedades presentes, desta forma a caracterização auxilia a determinação da possível aplicabilidade dos compostos estudados. O estudo realizado neste trabalho teve por finalidade desenvolver uma estrutura hierárquica utilizando os microtubos e nanopartículas obtidos. Contudo, a caracterização por espectroscopia Raman possibilitou a identificação dos modos vibracionais do CuO e CoO permitindo a confirmação de uma estrutura possivelmente formada pelos microtubos que são compostos por camadas de Cu/C₂O/CuO e nanopartículas de CoO *fcc* ou *hcp*.

REFERÊNCIAS

- [1] KHALIL. M; JAN. B; TONG. C; BERAWI. M. Advanced Nanomaterials in Oil and Gas Industry: Design, Application and Challenges. *Applied Energy* 191. 287–310. 2017.
- [2] MURRAY C. B; KAGAN. C. R; BAWENDI M. G. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies. *Mater. Sci.* 30:545–610. 2000.
- [3]. RAO C; CHEETHAMA A. Science and Technology of Nanomaterials: Current Status and Future Prospects. *J. Mater. Chem.*, 11, 2887–2894. 2001.
- [4] RIVALDO-GÓMEZ. C; FERREIRA. F; LANDI. G; SOUZA. J. New route for hollow materials. *Scientific Reports*. 6. 2016.
- [5] RIVALDO-GÓMEZ. C; ZÚÑIGA. A; CRIADO. D; SCHOENMAKER. J; SOUZA. J.A. Microtubes Decorated with Nanowires. *Applied Physics Letters*. 106. 2015.
- [6] LIU. Y; LI. S, XIAO. S; DU. K. In₂O₃ Microtubes Decorated with Ag Nanoparticles for NO₂ Gas Detection at Room Temperature. *Vacuum*. 202. 2022.
- [7] AKGUL. F, AKGUL. G; YILDIRIM. N; UNALAN. H; TURAN R. Influence of Thermal Annealing on Microstructural, Morphological, Optical Properties and Surface Electronic Structure of Copper Oxide thin Films. *Materials Chemistry and Physics*. 147. 987-995. 2014.
- [8] LI. L; LIU. G; PAN. D; WANG. W; WU. Y; ZUO. T. Overview of the Recycling Technology for Copper-Containing Cables. *Resources, Conservation & Recycling*. 126. 132–140. 2017.
- [9] DAI. Q; TANG. J. The optical and magnetic properties of CoO and Co nanocrystals prepared by a facile technique. *Nanoscale*. 2013.
- [10] ZHANG. D; ZHU. J, ZHANG. N, LIU. T, CHEN. L, LIU. X, RENZHI M; ZHANG. H; QIU. G. Controllable Fabrication and Magnetic Properties of Double-Shell Cobalt Oxides Hollow Particles. *Scientific Reports*. 2015.
- [11] PUNTES. V; KRISHNAN. K; ALIVISATOS. A. Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt. *Science*. 291. 2001.
- [12] HEACOCK, M; KELLY, C; SUK, W. A. E-waste: the growing global problem and next steps. *Reviews on environmental health*, 2016.
- [13] SANTOS, R. Tópicos sobre a reciclagem de metais e sustentabilidade. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014.
- [14] ROY, H., RAHMAN, T. U., SUHAN, M. B. K., AL-MAMUN, M. R, et all. A comprehensive review on hazardous aspects and management strategies of electronic waste: Bangladesh perspectives. *Heliyon*, 2022.

- [15] FORTI, V., BALDE, C. P., KUEHR, R., BEL, G. The Global E-waste Monitor 2020: quantities, flows and the circular economy potential. United Nations University. Disponível em: <https://collections.unu.edu/view/UNU:7737>. Acessado em: 04/09/2023
- [16] FORTI, V. et al. The global e-waste monitor 2020. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam, v. 120, 2020.
- [17] KRISHNAN, S; et al. Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: An overview. Environmental Technology & Innovation, v. 22, p. 101525, 2021.
- [18] RACHEL A. Descarte adequado de lixo eletrônico. Portal de Educação Ambiental. São Paulo. Disponível em: <https://semil.sp.gov.br/educacaoambiental/2019/09/descarte-adequado-de-lixo-eletronico/>. Acessado em: 04/09/2023
- [19] CARDOSO, M et. al. Materiais Recicláveis. Sorocaba:Unesp Câmpus Sorocaba, 2013.
- [20] DOEBRICH. J. Copper-A Metal for the Ages. USGS Mineral Resources Program.2009.
- [21] ZOOLFAKAR. A; RANI. A; MORFA. A.J; O'MULLANE. A.P; KALANTAR-ZADEH. K. Nanostructured Copper Oxide Semiconductors: A Perspective on Materials, Synthesis Methods and Applications. Journal of Materials Chemistry C. 2014.
- [22] YAO. B; ZHOU. X; LIU. M; YU. J. CAO. J; WANG. L. First-Principles Calculations on Phase Transformation and Elastic Properties of CuO Under Pressure. Journal of Computational Electronics. 17. 1450–1456. 2018.
- [23] RAI. B.P. Células solares de Cu₂O: Uma revisão. Solar Cells, 25. 265 – 272. 1988.
- [24] DEUERMEIER. J; GASSMANN. J; BROTZ. J; KLEIN. A. Reactive magnetron sputtering of Cu₂O: Dependence on oxygen pressure and interface formation with indium tin oxide. Journal Of Applied Physics 109. 2011.
- [25] ZHAI. H; WANG. R; WANG. W; WANG. X, CHENG. Y; SHI. L, LIU. Y; SUN. J. Novel fabrication of copper nanowire/cuprous oxide-based semiconductor-liquid junction solar cells. Nano Research. 3205–3215. 2015.
- [26] IBUPOTO. Z; KHUN. K; BENI. V; LIU. X; WILLANDER. M. Synthesis of Novel CuO Nanosheets and Their Non-Enzymatic Glucose Sensing Applications. Sensors. 13. 7926-7938. 2013.
- [27] HASSANA. M; AMNAB. T; YANGC. O.B; MOHAMED. H; EL-NEWEHYD; SALEM S. AL-DEYABD; KHILA. M. Smart copper oxide nanocrystals: Synthesis, characterization, electrochemical and potent antibacterial activity. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 97. 201-206. 2012.
- [28] WANGA. S.B; HSIAOA C.H; CHANGA. S.J; LAMB. K.T; WENB. K.H; HUNG C. S.C; YOUNGD. S.J; HUANGE. B.R. A CuO Nanowire Infrared Photodetector. Sensors and Actuators A. 171. 207– 211. 2011.

- [29] Ficha de informação toxicológica: Cobalto. CETESB- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em : <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Cobalto.pdf>. Acesso em: 06/05/2023.
- [30] NEGI. D. S. LOUKYA B, DILEEP. K, SAHU. R, NAGARAJA. K. K, KUMAR N, e DATTA R. Robust room temperature ferromagnetism in epitaxial CoO thin film. *Applied Physics Letters* 103, 242407 (2013).
- [31] YUAN. Y; WANG. Y; HEI. X; CHEN. M; LIU. J; LIU. B; ZHAO. H; LIU S; YANG. H. Increasing Gas Sensitivity of Co₃O₄ Octahedra by Tuning Co-Co₃O₄ (111) Surface Structure and Sensing Mechanism of 3-coordinated Co Atom as an Active Center. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020.
- [32] GALLANT. D; PEZOLET. M.; SIMARD. S. Optical and Physical Properties of Cobalt Oxide Films Electrogenerated in Bicarbonate Aqueous Media. *J. Phys. Chem.*, v. 110. 6871–6880. 2006.
- [33] WANG. X; FENG. J; BAI. Y; ZHANG. QI; YIN. Y. Synthesis, Properties, and Applications of Hollow Micro-/Nanostructures. *Chemical Reviews*. 2016.
- [34] YU. L; YU. X; LOU. X. The Design and Synthesis of Hollow Micro-/Nanostructures: Present and Future Trends. *Adv. Mater*. 2018.
- [35] YU. L; YU. X; LOU. X. Metal Sulfi de Hollow Nanostructures for Electrochemical Energy Storage. *Adv. Energy Mater*. 2016.
- [36] SKRABALAK. S; CHEN. J; SUN. Y; LU. X; LESLIE. AU; COBLEY. C; XIA. Y. Gold Nanocages: Synthesis, Properties and Applications. *Accounts of Chemical Research*. 41. 1587-1595. 2008.
- [37] BURDA. C, CHEN. X, NARAYANAN. R, MOSTAFA A. EL-SAYED. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev*. 2005.
- [38] THAKKAR. K.N; MHATRE. S.S; PARIKH. R.Y. Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: NBM*. 1-6. 2009.
- [39] SHIN. W.-K; CHO. J; KANNAN. A.G; LEE. Y.-S; KIM. D.W. Cross-linked composite gel polymer electrolyte using mesoporous methacrylate-functionalized SiO₂ nanoparticles for lithium-ion polymer batteries. *Science Reports*. 2016.
- [40] KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017.
- [41] KUBO, A. M. Uso de biotemplates na obtenção de microtubos com nanopartículas de ouro. 68 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- [42] JUN. Y. S; ZHU. Y; WANG. Y; GHIM. D; WU. X; KIM. D; JUNG. H. Classical and nonclassical nucleation and growth mechanisms for nanoparticle formation. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2022.

- [43] THANH, N. T., MACLEAN, N., & MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical reviews*, 2014.
- [44] HARISH, V., ANSARI, M. M., TEWARI, D., GAUR, M., YADAV, A. B., GARCÍA-BETANCOURT, M. L., BARHOUM, A. Nanoparticle and nanostructure synthesis and controlled growth methods. *Nanomaterials*, 2022.
- [45] SOUSA FILHO, P. C. D., SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de Terras Raras. *Química Nova*, 2015.
- [46] TALLAPALLY, V. Colloidal Synthesis and Photophysical Characterization of Group IV Alloy and Group IV-V Semiconductors: Ge_{1-x}Sn_x and Sn-P Quantum Dots. Tese (doutorado), 2018.
- [47] POMAR. C; MARTINHO. H; FERREIRA. F.F; GOIA. T; RODAS. A; SANTOS. S; SOUZA. J. Synthesis of Magnetic Microtubes Decorated with Nanowires and Cells. *AIP Advances*. 8. 2018.
- [48] MARANO. E; CASTELLERO. A; BARICCO. M. Nanoporous Microtubes via Oxidation and Reduction of Cu–Ni Commercial Wires. *Metals*. 2017.
- [49] NAKAJIMA. H. The Discovery and Acceptance of the Kirkendall Effect: The Result of a Short Research Career. *The Minerals, Metals e Materials Society. Journal JOM*. 46(6). 15-19. 1997.
- [50] FAN. H; GÇSELE. U; ZACHARIAS. M. Formation of Nanotubes and Hollow Nanoparticles Based on Kirkendall and Diffusion Processes : A Review. *Small* . 3. 1660 – 1671. 2007.
- [51] FAN. H; KNEZ. M; SCHOLZ. R; HESSE. D; NIELSCH. K; ZACHARIAS. M; GOISELE. U. Influence of Surface Diffusion on the Formation of Hollow Nanostructures Induced by the Kirkendall Effect: The Basic Concept. *Nano Letters*. 7. 993-997. 2007.
- [52] WANG. W; DAHL. M; YIN. Y. Hollow Nanocrystals through the Nanoscale Kirkendall Effect. *Chem. Mater*. 2012.
- [53] VAIS. R; HELI. H. The Kirkendall Effect: its Efficacy in the Formation of Hollow Nanostructures. *J. Biol. Today's World*. 2016.
- [54] YANG, Z., YANG, N., PILENI, M. P. Nano Kirkendall effect related to nanocrystallinity of metal nanocrystals: influence of the outward and inward atomic diffusion on the final nanoparticle structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015.
- [55] ESAKKIRAJA, N. Pseudo-binary and Pseudo-ternary diffusion couple methods for understanding the growth of interdiffusion zone between bond coat and superalloys. Tese (doutorado), 2020.
- [56] MEL. A; NAKAMURA. R; BITTENCOURT. C. The Kirkendall effect and nanoscience: hollow nanospheres and nanotubes. *Beilstein J. Nanotechnol*. 6, 1348–1361. 2015.

[57] WAGNER, C. "Contribution to the Theory of Formation of Oxidation Films," Z. Physik. Chem. B, vol. 21, p. 25, 1933.

[58] ÇAKIR, D. Enhanced Raman signatures on copper based-materials. Tese (doutorado). Université Montpellier. 2017.

[59] YUAN, L, WANG, Y, MEMA, R et al. Driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire formation during the thermal oxidation of metals. Acta Materialia, 59(6), 2491–2500. (2011).

[60] REBANE, J, YAKOVLEV, N, CHICHERIN, D, *et al.* An experimental study of copper self-diffusion in CuO, $Y_2Cu_2O_5$ and $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ by secondary neutral mass spectrometry. Journal of materials chemistry.

[61] PETERSON, N, & WILEY, C. Diffusion and point defects in Cu₂O. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 45(3), 281-294.

[62] Attie, M. R. P. Estudo dos mecanismos responsáveis pela passivação de metais: cobre. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo. 2008.

[63] VATTIKUTI, S. Heterostructured Nanomaterials: Latest Trends in Formation of Inorganic Heterostructures. Synthesis of Inorganic Nanomaterials. Cap 4. Elsevier Ltd 2018.

[64] DONG, R; KULJANISHVILI, I. Review Article: Progress In Fabrication of Transition Metal Dichalcogenides Heterostructure Systems. J. Vac. Sci. Technol. 2017.

[65] JIANGLAN, Q; FENG, Y; DONG, C; YAN, F, QIAOFENG, Y, HUI, L; JIANPING, X; JUN, Y. Platinum-based heterogeneous nanomaterials via wet chemistry approaches toward electrocatalytic applications, Advances in Colloid and Interface. Science. 2016.

[66] GOMEZ, C; PAN, S; BRAGA, H; OLIVEIRA, L; DALPIAN, G; Biesold-McGee, G; Lin, Z; Santos S; Souza, J. A possible charge transfer induced conductivity enhancement in TiO₂ microtubes decorated with perovskite CsPbBr₃ Nanocrystals. ACS Paragon Plus Environment. 2020.

[67] WANG, J; ZHANG, Q; LIA, X; ZHANG, B; MAI, L, ZHANG, K. Smart construction of three-dimensional hierarchical tubular transition metal oxide core/shell heterostructures with high-capacity and long-cycle-life lithium storage. Nano Energy. 12, 437–446. 2015.

[68] Aula Teórica De Difração De Raios –X. USP. (Apostila). Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4530782/mod_resource/content/1/Apostila%20Difratome. Acesso em: 10/01/2023.

[69] MOTA E. Análise Quantitativa E Refinamento De Estruturas Cristalinas Pelo Método De Rietveld Para Minerais Presentes Em Solo Argiloso E Suas Frações. (115 p). Dissertação de Mestrado. Centro de Ciência e Tecnologia. Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) Campos Dos Goytacazes – RJ (2008).

[70] OLIVEROS, M. E. Microscopia Eletrônica De Transmissão, Técnicas Espectroscópicas, Nanoindentação. Capítulo 4- Dissertação de Doutorado. Programa de Pós-graduação em

Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais. PUC-Rio 2012.

[71] MALISKA, A. M. Apostila Microscopia Eletrônica de Varredura - Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Engenharia Mecânica - LABMAT. Disponível em: http://www.usp.br/nanobiodev/wpcontent/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em: 20 de fevereiro de 2023.

[72] ALMEIDA. M. Espectroscopia Raman e Quimiometria como Ferramentas Analíticas para Química Forense e Paleontologia. (177 p). Dissertação de doutorado. Instituto de Química-UNICAMP. Campinas (2015).

[73] RODRIGUES. A, GALZERANI. J.C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. Revista Brasileira de Ensino de Física. 34, 2012.

[74] SON. Y; SON. Ye; CHOI. M; KO. M; CHAE. S; PARK. N; CHO. J. Hollow Silicon Nanostructures via Kirkendall effect. Nano Lett. 2015.

[75] RASHAD, M.; RÜSING, M.; BERTH, G.; LISCHKA, K.; PAWLIS, A. CuO and Co₃O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterizations, and Raman Spectroscopy. Journal of Nanomaterials 2013.

[76] RAVINDRA. A. V, BEHERA B. C, PADHAN. P .Laser Induced Structural Phase Transformation of Cobalt Oxides Nanostructures. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 14. 5591–5595. 2014.

[77] RIVAS-MURIAS. B; SALGUEIRIÑO. V. Thermodynamic CoO–Co₃O₄ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedronshaped nanocrystals. J. Raman Spectrosc. 2017.

[78] PLECH, A; CERNA, R; KOTAIDIS, V. et all. A Surface Phase Transition of Supported Gold Nanoparticles. Nano Letters. 2007.

[79] MA, H., & XUE, M. Recent advances in the photothermal applications of two-dimensional nanomaterials: photothermal therapy and beyond. Journal of Materials Chemistry A, 9(33), 17569-17591. 2022.

[80] WILSON, E. B., DECIUS, J. C., & CROSS, P. C. *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. Courier Corporation. (1980).