

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Wellington Marques Rangel

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (II)
PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan
Coorientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Florianópolis
2014

Rangel, Wellington Marques

Síntese de nanopartículas de óxido de cobre (II) pelo método de coprecipitação / Wellington Marques Rangel ; orientador, Ariovaldo Bolzan ; coorientador, Humberto Gracher Riella. - Florianópolis, SC, 2014.

81 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Nanotecnologia. 3. Síntese de nanopartículas. 4. Óxido de cobre (II). 5. Coprecipitação. I. Bolzan, Ariovaldo . II. Riella, Humberto Gracher. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Wellington Marques Rangel

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (II)
PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 08 de dezembro de 2014.

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof.^a Ariovaldo Bolzan, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Humberto Gracher Riella, Dr.
Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori
UNOCHAPECÓ

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Dra. Mara Gabriela Novy Quadri
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado à minha esposa Ana Paula por estar ao meu lado incondicionalmente, e à minha mãe Alair.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por mais uma etapa vencida, pelos desafios superados e conquistas obtidas ao longo da minha vida.

Ao professor Ariovaldo Bolzan, pelo inestimável apoio e orientação na realização deste trabalho.

Ao professor Humberto Gracher Riella, por me aceitar no LABMAC, pelo incentivo e orientação durante todas as fases desse trabalho.

Aos professores Márcio Antônio Fiori, Nivaldo Cabral Kuhnen e Mara Gabriela Novy Quadri pela participação na banca examinadora.

Ao amigo Américo Cruz, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica pelo apoio inestimável e análises realizadas no MEV e EDX.

Ao técnico Luciano de Oliveira, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica pelas análises no MET.

À Patrícia Prates, do Laboratório de Caracterização Microestrutural pelas análises de difração de raios X, e sua grande eficiência.

Ao Plínio Furtat, do Laboratório de Controle de Processos pela análise térmica das amostras.

Aos colegas do Laboratório de Materiais e Corrosão, que muito contribuíram para a execução desse trabalho. Em especial ao Raphael Linhares e a Janaína Nones pela amizade e incentivo nos momentos mais complicados.

À amiga Simone Perazzoli, do Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos, pela parceria durante o mestrado e grande apoio na realização dos experimentos.

Aos professores e colegas das disciplinas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, que muito contribuíram para o meu desenvolvimento e na conclusão dessa etapa na minha formação.

Ao Secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Edevilson Silva, por sua eficiência e cordialidade.

À minha esposa Ana Paula, por todas as noites e finais de semana que foram necessárias para a conclusão do mestrado.

Aos meus pais pela formação pessoal e educação recebida.

Ao IFSC pela contribuição na viabilização dessa dissertação.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

"Importante não é ver o que ninguém nunca viu,
mas sim, pensar o que ninguém nunca pensou
sobre algo que todo mundo vê."

(Arthur Schopenhauer, 1788 - 1860)

RESUMO

O crescente interesse por materiais de dimensões nanométricas, desde a popularização da nanotecnologia, e o estudo de suas propriedades tem sido considerados como uma das fronteiras científicas para o século 21. Pela sua versatilidade, os óxidos metálicos nanoestruturados tem grande importância como campo de pesquisa e são indicados para utilização em áreas cada vez mais abrangentes. Assim, neste trabalho a opção pela síntese de nanopartículas de óxido de cobre (II) se deve ao seu grande número de possíveis aplicações, que atualmente abrange áreas como: catálise, células fotovoltaicas, em sensores de gases e em outros. Destaca-se também seu potencial como material antimicrobiano, seja no tratamento de água ou na área da medicina. Nesse trabalho, nanopartículas de óxido de cobre foram sintetizadas pelo método de coprecipitação, a partir de dois precursores: sulfato de cobre e cloreto de cobre. As concentrações de precursor avaliadas foram de 0,1 M e 0,2 M e as temperaturas avaliadas foram de 50 °C e 75 °C. A caracterização foi realizada por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia por energia dispersiva de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. As nanopartículas desenvolvidas com sulfato de cobre foram consideradas mais adequadas para futuras aplicações, por apresentar apenas uma fase de CuO e por apresentar maior estabilidade térmica. As nanopartículas obtidas a partir de cloreto de cobre como precursor apresentam fases cristalinas de óxido de cobre e de compostos clorados, como a *clinoatacamite*. Quanto à morfologia, os cristalitos apresentaram agregados no formato de bastão. O tamanho de cristalito foi determinado pelo método de Scherrer a partir da análise dos resultados de difração de raios X. Nas condições de síntese utilizadas, o precursor sulfato de cobre apresentou menores tamanhos de cristalito. O método de coprecipitação utilizado se mostrou adequado na obtenção de materiais nanoestruturados, com as vantagens de ser simples, rápido e de baixo custo.

Palavras-chave: Nanopartículas. Óxido de cobre (II). Coprecipitação.

ABSTRACT

The growing interest of nanometric materials, since the popularization of nanotechnology, and the study of their properties has been considered as one of the scientific frontiers for the 21st century. Due to their versatility, nanostructured metal oxides are a research field with great importance now, and, are indicated for use in increasingly wider areas. In this work the option for the synthesis of copper oxide (II) nanoparticles is due to the large number of possible applications, which currently covers areas such as catalysis, photovoltaic cells, gas sensors and others. Also, the potential for application as anti-microbial material is remarkable, either in water treatment or in medical research field. In this study, copper oxide nanoparticles were synthesized by coprecipitation method from two precursors: copper sulphate and copper chloride. The evaluated precursor concentrations were 0.1 M and 0.2 M and temperatures were 50 °C and 75 °C. The characterization was performed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, energy dispersive X-ray spectroscopy analysis and transmission electron microscopy. The nanoparticles developed with copper sulfate were considered more appropriate for future applications since only one phase of CuO was detected in the samples, as well as its better thermal stability. The use of copper chloride as a precursor presented nanoparticles with crystalline phases of copper oxide and chlorine compounds as *clinoatacamite*. The crystallites exhibited a rod-shaped morphology, joining into aggregates to form small sticks. The crystallite size was determined by Scherrer's method from the X-ray diffraction results. Under the synthesis conditions used, the precursor copper sulfate showed smaller crystallite sizes. The coprecipitation method used was considered adequate to obtain nanostructured materials, with the advantages of being simple, fast and inexpensive.

Keywords: Nanoparticles. Copper oxide (II). Coprecipitation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Taça de Lycurgus do século IV D.C. em exposição no British Museum, altura: 16,5 cm, diâmetro: 13,2 cm.....	31
Figura 2 - Tamanho relativo de nanopartículas de MgO e TiO ₂	33
Figura 3 - Modificação da densidade de ligações livres na superfície de uma partícula de acordo com o crescimento de um agregado.....	36
Figura 4 - Energia de nucleação ΔG em função do raio r de um núcleo, r_c é o raio crítico a partir do qual o crescimento é espontâneo.	36
Figura 5 - Estrutura do óxido de cobre II.....	39
Figura 6 - Diversos mecanismos propostos para a atividade antimicrobiana das nanopartículas metálicas.....	41
Figura 7 - Microfotografias de MEV das nanopartículas de CuO obtidas por coprecipitação.	43
Figura 8 - Microfotografias de MET de partículas de CuO obtidas pelo método hidrotermal: a) Micro partículas; b) Detalhe da sua extremidade.....	44
Figura 9 - Esquema da unidade experimental.	46
Figura 10 - Fluxograma do processo de síntese das nanopartículas de CuO.	47
Figura 11 - Geometria da difração de raios X.....	49
Figura 12 - Termograma representativo de um experimento de DSC. Eventos típicos: (I) mudança de linha de base sem pico, (II) e (III) picos endotérmicos e (IV) pico exotérmico.	51
Figura 13 - Representação esquemática da formação de imagem em um MEV.	53
Figura 14 - Interface entre um grão de alumina e uma partícula de níquel, mostrando suas fases cristalinas e um filme amorfo na extremidade do grão (HRTEM).....	55
Figura 15 - Difratogramas das amostras preparadas com o precursor CuSO ₄ .5H ₂ O nas condições: A - 50°C e 0,1 M; B - 50°C e 0,2 M; C - 75°C e 0,1 M e D - 75°C e 0,2 M.	58
Figura 16 - Comparação do difratograma obtido da amostra C, preparada com precursor 0,1 M CuSO ₄ .5H ₂ O e temperatura de 75°C com os difratogramas de <i>Posnjakite</i> e <i>Brochantite</i> (ICSD).....	59

Figura 17 - Difractogramas das amostras preparadas com o precursor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nas condições: E - 50°C e 0,1 M; F - 50°C e 0,2 M; G - 75°C e 0,1 M e; H - 75°C e 0,2 M.....	60
Figura 18 - Comparação dos difratogramas das amostras sintetizadas com o precursor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e os polimorfos do $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	61
Figura 19 - Nanopartículas obtidas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, concentração 0,1 M e temperatura 50 °C: a) imagem em campo claro; b) imagem por difração de elétrons; c) ampliação do aglomerado formado; d) detalhamento dos cristalitos.....	64
Figura 20 - Nanopartículas obtidas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, concentração 0,2 M e temperatura 50 °C: a) imagem em campo claro das partículas; b) e d) microfotografia em campo claro e campo escuro; c) ampliação da partícula formada.....	65
Figura 21 - Nanopartículas obtidas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, concentração 0,1 M e temperatura 75 °C: a) imagem em campo claro das partículas; b) e d) microfotografia em campo claro e campo escuro; c) ampliação de uma partícula formada.....	66
Figura 22 - Nanopartículas obtidas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, concentração 0,2 M e temperatura 75 °C: a) imagem em campo claro das partículas; b) e d) microfotografia em campo claro e campo escuro; c) ampliação dos cristalitos formados.....	67
Figura 23 - Nanopartículas obtidas com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, concentração 0,1 M e temperatura 50 °C: a) e b) imagem em campo claro das partículas; c) microfotografia da partícula formada; c) imagem em campo escuro da partícula.....	68
Figura 24 - Nanopartículas de CuO , obtidas com o precursor CuSO_4 , conc. 0,1 M e temp. 50°C: a) ampliação 500X; b) análise elementar realizada por EDX.....	69
Figura 25 - Nanopartículas de CuO , obtidas com o precursor CuSO_4 , conc. 0,2 M e temp. 50°C: a) ampliação 500X; b) análise elementar realizada por EDX.....	70
Figura 26 - Nanopartículas de CuO , obtidas com o precursor CuSO_4 , conc. 0,1 M e temp. 75°C: a) ampliação 500X; b) análise elementar realizada por EDX.....	70
Figura 27 - Nanopartículas de CuO , obtidas com o precursor CuSO_4 , conc. 0,2 M e temp. 75°C: a) ampliação 500X; b) análise elementar realizada por EDX.....	70

Figura 28 - Análise elementar realizada por EDX de nanopartículas de CuO, obtidas com o precursor CuCl ₂ , conc. 0,1 M e temp. 50°C: a) ampliação 500X; b) ampliação 3000X.....	71
Figura 29 - Análise térmica por TG e DSC da amostra B, obtida com o precursor CuSO ₄ nas condições: 50 °C e 0,2 M.	72
Figura 30 - Análise térmica por TG e DSC da amostra F, obtida com o precursor CuCl ₂ a 50 °C e 0,2 M de concentração.	73

LISTA DE QUADROS

Tabela 1 - Métodos de preparação de nanomateriais.	34
Tabela 2 - Tamanho de cristalito típico das nanopartículas de alguns óxidos metálicos.	43
Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de cobre.	45
Tabela 4 - Resumo dos experimentos realizados para síntese de CuO.	48
Tabela 5 - Valores aproximados do comprimento de onda de emissão de ânodos típicos.	48
Tabela 6 - Tipos de picos do termograma de DSC e sua origem física ou química.	52
Tabela 7 - Número atômico (Z) dos átomos que podem ser detectados na amostra de acordo com a energia do feixe de elétrons.	54
Tabela 8 - Parâmetros cristalográficos do $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	61
Tabela 9 - Tamanho médio de cristalito (nm) do CuO, calculado pela equação de Scherrer, de acordo com o tipo de precursor e condições de reação.	62
Tabela 10 – Comparação dos tamanhos médios de cristalito (nm) obtidos pelo método de Scherrer e pelas microfotografias de MET.	68
Tabela 11 - Resultados obtidos experimentalmente na análise térmica da amostra B, obtida com o precursor CuSO_4 nas condições: 50 °C e 0,2 M.	73
Tabela 12 - Resultados obtidos experimentalmente na análise térmica da amostra B, obtida com o precursor CuSO_4 nas condições: 50 °C e 0,2 M.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A549 - Células do câncer de pulmão em seres humanos
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX - Difração de Raios X
DTG - Termogravimetria derivada
EDX - Energia Dispersiva de Raios X
HRTEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*
JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
LABMAC - Laboratório de Materiais e Corrosão
LCM - Laboratório de Caracterização Microestrutural
LCME - Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP - Laboratório de Controle de Processos
MET (TEM) - Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV (SEM) - Microscopia Eletrônica de Varredura
ROS - Espécies reativas de oxigênio (*Reactive oxygen species*)
TG - Termogravimetria
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina
US EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

LISTA DE SÍMBOLOS

a, b, c, β	Parâmetros da célula unitária
C	Concentração de soluto (precursor)
C_s	Solubilidade do soluto (precursor)
CuCl_2	Cloreto de cobre
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de cobre di-hidratado
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	<i>atacamite, botallackite, clinoatacamite</i> (polimorfos)
CuO	Óxido de cobre (II)
Cu_2O	Óxido de cobre (I)
CuSO_4	Sulfato de cobre
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cobre penta-hidratado
d	Espaçamento entre planos cristalinos adjacentes
D	Tamanho médio de cristalito
D_f	Coefficiente de difusão do soluto (precursor)
E_g	Diferença de energia entre as bandas de valência e condução
FWHM	Largura de pico de difração na metade de sua intensidade máxima
h, k, l	Índices de Miller
J	Taxa de formação de partículas (núcleos)
J_0	Frequência de colisões entre moléculas do precursor
k	Constante dos gases
k_B	Constante de Boltzmann
$k_B T$	Energia térmica
M	Concentração molar
nm	Nanômetro
r_c	raio crítico de núcleo
r	raio de núcleo (partícula)
r_0	Raio da partícula inicial formada (núcleo)
T	Temperatura
Z	Número atômico
Å	Angstrom
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
ΔG_N	Energia de ativação de nucleação
ΔG_s	Energia ganha pela criação da superfície de uma partícula
ΔG_v	Energia gerada pela coagulação dos átomos em uma partícula
Δr	Amplitude da distribuição de tamanho das partícula

Δr_0	Amplitude da distribuição de tamanho dos núcleos
$\Delta r/r$	Distribuição de tamanho relativa
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de incidência ou ângulo de Bragg
v	Volume molar de soluto (precursor)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	OBJETIVOS	29
2.1	OBJETIVO GERAL	29
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
3.1	NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS	31
3.1.1	Propriedades dos nanomateriais	32
3.2	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE NANOMATERIAIS	34
3.2.1	Síntese de materiais nanoestruturados via química	35
3.3	ÓXIDO DE COBRE CuO.....	38
3.3.1	Utilização do óxido de cobre (II) como material antimicrobiano	40
3.4	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CuO PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	MATERIAIS.....	45
4.1.1	Reagentes	45
4.2	MÉTODOS	45
4.2.1	Método de síntese das nanopartículas de CuO	45
4.2.2	Técnicas de caracterização das nanopartículas de CuO	48
4.2.2.1	Difração de raios X (DRX)	48
4.2.2.2	Análise térmica (TG e DSC)	50
4.2.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
4.2.2.4	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)	53
4.2.2.5	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	57
5.1.1	Amostras de nanopartículas sintetizadas a partir de sulfato de cobre	57
5.1.2	Amostras de nanopartículas sintetizadas a partir de cloreto de cobre	59
5.1.3	Tamanho médio de cristalito	62
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) 63	
5.2.1	Amostras de nanopartículas preparadas a partir de sulfato de cobre	63
5.2.2	Amostras de nanopartículas preparadas a partir de cloreto de cobre	67

5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)	69
5.3.1	Amostras de nanopartículas desenvolvidas com sulfato de cobre.....	69
5.3.2	Amostras de nanopartículas desenvolvidas com cloreto de cobre.....	71
5.4	ANÁLISE TÉRMICA (TG e DSC).....	71
6	CONCLUSÃO.....	75
	REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é uma área de pesquisa em grande expansão com novas aplicações surgindo todos os dias. É reconhecida como um campo de possíveis fontes de avanços científicos e tecnológicos em diversas áreas, e com enorme potencial de desenvolvimento de novas aplicações e produtos. Vogel et al. (2014) classifica os nanomateriais em quatro estágios de evolução, com os materiais atuais ocupando o primeiro degrau tecnológico e os demais sendo respectivamente denominados: (i) nanomateriais ativos (inteligentes); (ii) nanomateriais *self-assembling* e; (iii) nano-robôs.

Entre os diversos materiais que podem ser desenvolvidos com dimensões nanométricas os óxidos metálicos tem recebido muita atenção do ponto de vista científico e tecnológico, sendo considerada a classe de nanomateriais com propriedades mais diversas. No entanto, o controle de tamanho e morfologia de materiais nanoestruturados ainda está em franco desenvolvimento (LIU, 2013). A tarefa é considerada bastante complicada, pois o controle de tamanho depende das condições de reação e de diversos parâmetros interdependentes, como a temperatura, interações eletrostáticas e impedimento estérico (DAFF, 2009).

Entre os diversos óxidos metálicos, o óxido de cobre (II) é um material semiconductor com excelentes propriedades físicas e químicas, que podem ser amplificadas pelas mudanças das suas nanoestruturas. Suas potenciais aplicações são diversas, como nos campos da catálise, sensores de gases e de conversão de energia solar, entre outros (PHIWDANG, 2013).

Apesar das suas características promissoras, a publicação de artigos sobre nanopartículas de óxido de cobre é consideravelmente menor comparada com outros óxidos de metais de transição, como por exemplo, para o óxido de zinco, dióxido de titânio e óxido de ferro (LANJE, 2010).

As nanopartículas vêm recebendo especial atenção na aplicação como materiais antimicrobianos. Nanopartículas de óxidos metálicos apresentam a propriedade oligodinâmica e, por isso, a capacidade de inibir e eliminar microrganismos como bactérias e fungos. O cobre, em especial, é amplamente estudado e aplicado como um agente fungicida e, conseqüentemente, as nanopartículas de óxido de cobre se destacam como uma oportunidade promissora de novos materiais para aplicação

na prevenção de infecções geradas por bactérias e fungos aos seres humanos e animais e para as culturas vegetais.

O aumento das infecções provocadas por superbactérias, resistentes a antibióticos, tem aumentado o interesse no desenvolvimento de novos agentes antimicrobianos. Nesse contexto, as nanopartículas inorgânicas surgem como uma opção promissora, pois são consideradas mais seguras quanto à toxicidade e mais estáveis aos fatores degradativos do que compostos orgânicos antimicrobianos (MORITZ; GESZKE-MORITZ, 2013).

Desenvolvimentos recentes têm explorado também as propriedades antimicrobianas de nanopartículas de óxido de cobre com a aplicação na indústria têxtil e na medicina. A impregnação de óxido de cobre em tecidos de algodão ou de poliéster tem apresentado bons resultados diante de diversos microrganismos e vírus. Entre suas vantagens o óxido de cobre apresenta baixo risco de provocar efeitos adversos na pele humana e aparece como uma alternativa mais barata que a utilização da prata (GABBAY et al., 2006).

Devi et al. (2014) indica que as nanopartículas de óxido de cobre (II) possuem maior nível de citotoxicidade do que suas micropartículas, indicando a dependência do tamanho da nanopartícula no seu desempenho como material antimicrobiano. Foram observados também, maiores níveis de citotoxicidade no óxido de cobre do que em nanopartículas de outros óxidos metálicos, como o óxido de ferro, dióxido de titânio e óxido de zinco.

Suas propriedades promissoras e o baixo custo em relação a outros óxidos metálicos tem aumentado o interesse pelo desenvolvimento de materiais nanoestruturados de óxido de cobre (II), considerado mais eficiente e estável do que o óxido de cobre (I) na temperatura ambiente. Como material antimicrobiano o óxido de cobre (II) tem sido apontado como substituto de compostos orgânicos, de maior toxicidade, e da prata.

Este presente trabalho teve por objetivo a síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de cobre (II). Foi empregado o método de síntese de coprecipitação devido a sua simplicidade, rapidez e baixo custo.

As nanopartículas de óxido de cobre (II) foram produzidas em duas condições de reação, em meio básico contendo hidróxido de sódio (NaOH). Uma empregando como precursor o sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e outra empregando o cloreto de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). As reações foram realizadas com diferentes temperaturas (50 °C e 75 °C) e diferentes concentrações de precursores

(0,1 M e 0,2 M), com o objetivo de avaliar o efeito destes parâmetros de processo nas características dos nanocristais, como na morfologia e no tamanho de partícula.

A caracterização estrutural e química dos materiais sintetizados foi realizada empregando as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia por energia dispersiva de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é obter e caracterizar nanopartículas de óxido de cobre (II) empregando o método de coprecipitação.

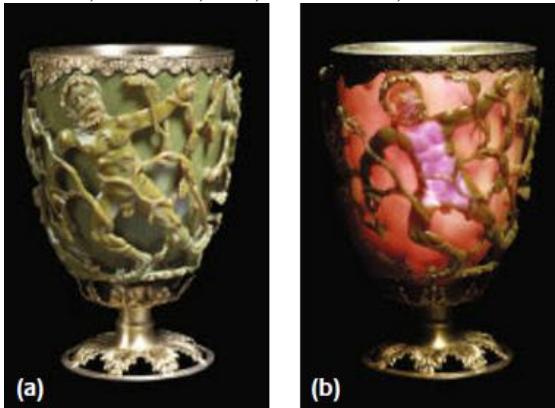
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Aplicar uma técnica simples para a obtenção de nanopartículas de óxido de cobre (II);
- b) Caracterizar a estrutura cristalina das nanopartículas de óxido de cobre obtidas em reações com diferentes precursores de cobre;
- c) Caracterizar as nanopartículas de óxido de cobre com as técnicas DRX, TG, DSC, MEV, EDX e MET;
- d) Avaliar o efeito dos parâmetros de síntese, de concentração e de temperatura nas características das nanopartículas de óxido de cobre.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Não se tem certeza de quando a humanidade começou a ter benefícios a partir de nanomateriais. Sabemos que no século IV D.C. fabricantes de cristais romanos já produziam vidros contendo partículas de metais em escala nanométrica. Um artefato desta época, a taça de Lycurgus (séc. IV D. C.), atualmente em exposição no *British Museum* em Londres, modifica sua cor de esverdeado para avermelhado quando uma fonte de luz é colocada no seu interior, figura 1. Este efeito é provocado pelas nanopartículas de prata e ouro presentes no vidro utilizado na sua construção (POOLE; OWENS, 2003).

Figura 1 - Taça de Lycurgus do século IV D.C. em exposição no British Museum, altura: 16,5 cm, diâmetro: 13,2 cm.



Fonte: Freestone et al. (2007).

3.1 NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS

Desde a palestra de Richard Feynmann, em 1959, "There's plenty of room at the bottom" ("Há muito espaço lá embaixo"), onde Feynmann propôs colocar os 24 volumes da enciclopédia britânica na cabeça de um alfinete (CADIOLI; SALLA, 2006). Com a publicação dos primeiros trabalhos sobre nanotecnologia no final da década de 80, a ideia de manipular os átomos individualmente e a criação de estruturas na escala do nanômetro passaram a ser temas de grande importância científica.

A nanociência atualmente é uma das principais áreas de pesquisa e aparece como um dos campos mais promissores da ciência dos materiais para os próximos anos (CORRIU; ANH, 2009).

De maneira geral, todo material que contenha partículas ou aglomerados menores do que 100 nm, ou filmes, e filamentos desta escala são considerados materiais nanoestruturados (NALWA, 2002). Os nanomateriais são definidos como sólidos que possuem propriedades físicas, químicas, mecânicas ou biológicas; que possam ser exploradas e devem possuir um formato característico como: filmes, partículas ou fibras (CORRIU; ANH, 2009).

Para Rodríguez e Fernández-Garcia (2007) a definição de nanopartícula inclui tamanhos que variam de 1 a 1000 nm, as quais podem ser amorfas, totalmente cristalinas ou agregados de pequenos cristalitos. Um nanocristal é formado por apenas uma fase cristalina e deve possuir dimensões da ordem de alguns nanômetros, e uma nanopartícula não é necessariamente cristalina.

A síntese e caracterização de nanocristais inorgânicos tem obtido grande progresso nas últimas duas décadas. Estes materiais são de grande importância por possuírem propriedades únicas, devido ao seu pequeno tamanho e grande razão entre sua área superficial e seu volume (MARZÁN; KARMAT, 2004). A variedade de propriedades e aplicações possíveis aliadas aos efeitos criados pelas pequenas dimensões dos nanomateriais tornou o desenvolvimento de óxidos nanoestruturados um dos grandes desafios tanto do ponto de vista científico quanto industrial (RODRÍGUEZ; FERNÁNDEZ-GARCIA, 2007).

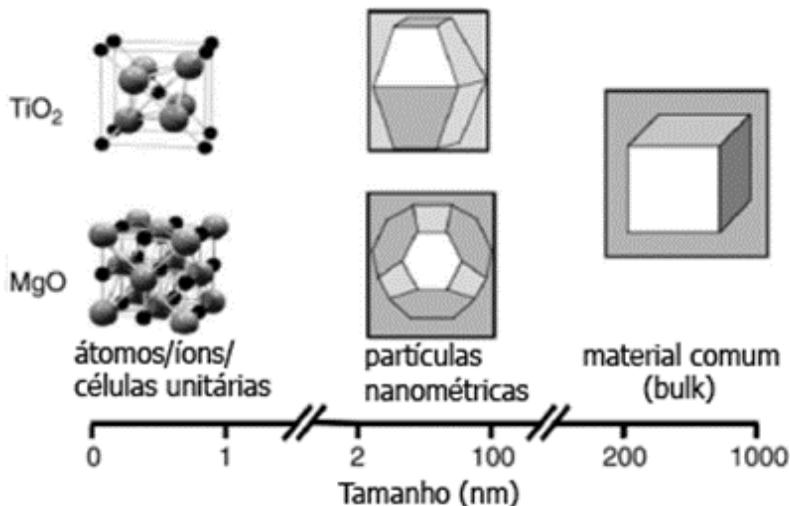
3.1.1 Propriedades dos nanomateriais

A determinação das propriedades de nanopartículas em função do seu formato e tamanho formam as bases da nanociência e da nanotecnologia e tem sido reconhecida como a principal área de pesquisa para o século 21 (RODRÍGUEZ; FERNÁNDEZ-GARCIA, 2007).

Como definição geral, o tamanho das nanopartículas ou de seus agregados (com dimensões abaixo de 100 nm) modifica consideravelmente as propriedades físico-químicas e a reatividade. Como por exemplo, o ouro em partículas de 2 nm tem seu ponto de fusão reduzido em 1000 graus em relação ao metal em dimensões comuns (*bulk*), cujo ponto de fusão é de 1340 K (SERGEEV; KLABUNDE, 2013). Na figura 2, são representados esquematicamente

os tamanhos das nanopartículas de MgO e TiO₂ em relação às suas células unitárias e materiais *bulk*.

Figura 2 - Tamanho relativo de nanopartículas de MgO e TiO₂.



Fonte: Adaptado de Rodríguez e Fernández-Garcia (2007).

Nanopartículas e suas propriedades físico-químicas se tornam importantes em diversas áreas de estudo. A catálise de reações por nanopartículas metálicas, por exemplo, tem atraído grande atenção e mais recentemente o uso de nanopartículas de semicondutores tem encontrado muitas aplicações em catálise e foto catálise. Em comparação com metais, os óxidos possuem uma reatividade menor e são assim mais estáveis. Nanopartículas semicondutoras tem sido frequentemente empregadas em catálise heterogênea e possuem grande potencial para uso em equipamentos como: lasers, displays, diodos emissores de luz e sensores. Um novo campo de estudo, a nanofotônica, que pesquisa as propriedades ópticas de objetos cujo tamanho é menor que as ondas de luz, têm atraído grande interesse (SERGEEV; KLABUNDE, 2013).

Como os óxidos de metais de transição são uma importante classe de semicondutores, suas nanopartículas são de especial interesse e sua eficiência em diversas aplicações tem sido muito estudada (LANJE et al., 2010).

3.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE NANOMATERIAIS

Para a preparação de nanomateriais, são utilizados diversos métodos, classificados em dois grupos: "bottom-up" e "top-down". Metodologias "top-down", convertem materiais cristalinos em materiais de dimensões nanométricas, já nos métodos "bottom-up" os nanomateriais são sintetizados a partir de átomos ou moléculas formando nanopartículas, nanoestruturas e nanocristais (LALENA; CLEARY, 2010). De acordo com Corriu e Anh (2009), os métodos "top-down" são aplicados essencialmente na pesquisa de processos de miniaturização para fabricação de microprocessadores, e a metodologia "bottom-up" permite a obtenção de materiais com propriedades ópticas, magnéticas, mecânicas, e químicas; bem definidas. A tabela 1 apresenta alguns métodos utilizados nas duas abordagens para preparação de nanomateriais.

Nalwa (2002) complementa que existem muitas variações nos processos de síntese de materiais nanoestruturados para se obter compostos químicos, compósitos específicos ou para otimização do processo de produção.

Tabela 1 - Métodos de preparação de nanomateriais.

<i>Top-down</i>	
Filmes finos nanoestruturados	Utiliza a técnica de sputtering (pulverização catódica).
Moagem mecânica	Utiliza moinhos para redução do tamanho de partículas até a escala nanométrica.
<i>Bottom-up</i>	
Coprecipitação	Materiais são dissolvidos em um solvente e precipitados pela adição de outro composto químico.
Método hidrotérmico	Temperatura e pressão são utilizadas para a formação de partículas por hidrólise/oxidação ou neutralização de hidróxidos.
Micelas	A formação de micelas em emulsões é utilizada para controlar o tamanho de nanopartículas.
Termólise, sonólise e fotólise	Decomposição de compostos organometálicos por ultrassom, calor ou pela luz.

Método sol-gel	Envolve a hidrólise e condensação de um alcóxido. Com a posterior secagem do gel.
Utilização de Polióis	Etileno ou propilenoglicol é utilizado como solvente para a formação de nanopartículas metálicas.

Fonte: Adaptado de Lalena e Cleary (2010).

3.2.1 Síntese de materiais nanoestruturados via química

O uso de processos químicos para a síntese de nanomateriais ocupa lugar de destaque pela sua versatilidade no desenvolvimento de novos materiais com propriedades inovadoras. A principal vantagem é a homogeneidade dos processos, pois se utiliza de misturas a nível molecular. Sua desvantagem é a complexidade de alguns processos e a toxicidade dos reagentes ou das moléculas produzidas nas reações secundárias. Outra desvantagem a ser evitada é a aglomeração das partículas que pode alterar drasticamente as propriedades dos materiais desenvolvidos (NALWA, 2002).

Na via química, um precursor é preparado em uma solução ou suspensão, aquosa ou não aquosa, a qual é posteriormente convertida em nanopartículas sólidas por uma reação química.

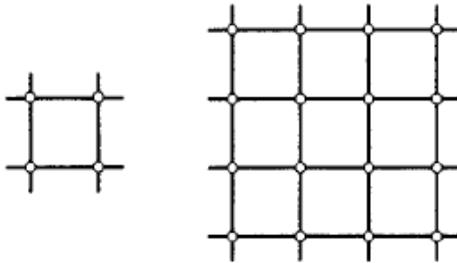
O processo de cristalização ocorre em duas fases: a nucleação e o crescimento da partícula. Na nucleação, os solutos formam um agregado desordenado que passa por um processo de organização formando uma estrutura ordenada capaz de crescer e formar partículas maiores. Esta nucleação pode ocorrer sobre partículas de impurezas em suspensão ou em rugosidades de uma superfície de vidro. A utilização de soluções supersaturadas pode levar a formação de partículas diminutas ou de uma dispersão coloidal, pois o excesso de soluto torna o processo de nucleação mais rápido do que o crescimento das partículas (HARRIS, 2012).

A nucleação pode ser: (i) espontânea ou homogênea na qual nenhum outro fator é necessário para iniciar o processo; e (ii) heterogênea quando a superfície que contém a solução, uma outra espécie química ou uma impureza precisa ser adicionada (SUNAGAWA, 2005; NALWA, 2002).

O crescimento das partículas necessita que os agregados superem um determinado raio crítico, r_c , acima deste raio crítico os aglomerados não se dissociam e podem aumentar seu tamanho. Esse fenômeno é

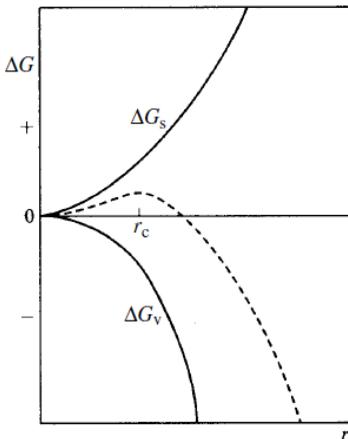
esquematizado na figura 3, pelo número de ligações livres por unidade de área superficial, onde o número de átomos aumenta de 4 para 16 e a densidade superficial de ligações livres passa de 8 para 16/9. A energia de nucleação, ΔG , é a soma da energia gerada pela coagulação dos átomos na formação da partícula, $-\Delta G_v$, que é proporcional ao cubo do raio da partícula; e a energia ganha pela criação da superfície, $+\Delta G_s$, que é proporcional ao quadrado do mesmo raio. Na figura 4, podemos observar que a energia resultante tem um ponto de máximo quando o raio cresce até atingir r_c e diminui a partir deste ponto (SUNAGAWA, 2005).

Figura 3 - Modificação da densidade de ligações livres na superfície de uma partícula de acordo com o crescimento de um agregado.



Fonte: Sunagawa (2005).

Figura 4 - Energia de nucleação ΔG em função do raio r de um núcleo, r_c é o raio crítico a partir do qual o crescimento é espontâneo.



Fonte: Sunagawa (2005).

Do ponto de vista cinético, a taxa de formação de partículas (núcleos), J , ou seja, o número de núcleos formados por unidade de tempo e de volume é expresso pela fórmula 1:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_N}{kT}\right) \quad (1)$$

onde, J_0 , é a frequência de colisões entre moléculas do precursor (geralmente entre 10^{10} e $10^{35} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), ΔG_N é a energia de ativação de nucleação, k é a constante dos gases e T a temperatura. A energia de ativação de nucleação é dividida em dois componentes, a energia de ativação necessária para a formação dos núcleos e a energia relacionada ao tipo de reação química (mecanismo de formação) envolvida (JOLIVET, 2000).

De acordo com Harris (2012), para promover o tamanho das partículas pode-se utilizar as seguintes técnicas: (i) elevação da temperatura para aumentar a solubilidade; (ii) adição lenta do agente precipitante, com agitação intensa da mistura; (iii) utilizar concentrações baixas de analito e agente precipitante.

O crescimento do cristal após sua formação é realizado por um mecanismo de difusão, onde o gradiente de concentração e a temperatura de reação são muito importantes para se determinar a velocidade de crescimento dos cristais. Para reduzir a dispersão de tamanho das nanopartículas e para evitar a aglomeração das mesmas é necessário que todos os núcleos se formem quase ao mesmo tempo; e que a aglomeração seja evitada durante a fase de crescimento (NALWA, 2002).

Quando o crescimento da partícula é limitado pelo mecanismo de difusão, é difícil obter partículas de tamanho homogêneo pois no caso de alta saturação do soluto as fases de nucleação e de crescimento das partículas se sobrepõem e a formação de núcleos é contínua durante boa parte da precipitação (JOLIVET, 2000).

Esse mecanismo de difusão ocorre quando a reação química de incorporação das moléculas do precursor na partícula ocorre rapidamente. Assim, a taxa de crescimento das partículas é representada por:

$$\frac{dr}{r} = \frac{D_f (C - C_s)v}{r} \quad (2)$$

onde, r é o raio da partícula (considerada esférica), D_f é o coeficiente de difusão do soluto de volume molar v e concentração C e, C_s é a sua solubilidade correspondente (JOLIVET, 2000).

A amplitude da distribuição de tamanhos Δr é dada por:

$$\frac{\Delta r}{r} = \left(\frac{r_0}{r}\right)^2 \frac{\Delta r_0}{r_0} \quad (3)$$

onde, r_0 é o tamanho do núcleo (partícula inicial formada), Δr_0 é a amplitude de distribuição de tamanho dos núcleos. Quanto maior for o crescimento da partícula, menor será a distribuição de tamanhos relativa ($\Delta r/r$) (JOLIVET, 2000).

As partículas criadas podem não ser termodinamicamente estáveis, durante o processo de maturação das suspensões, que pode ocorrer em uma grande escala de tempo (horas, dias ou anos) o sistema tenderá a atingir esta estabilidade e modificar algumas propriedades físicas ou características químicas das nanopartículas. Os fenômenos mais frequentemente encontrados durante este processo são: (i) Aumento do tamanho da partícula; (ii) Modificação do tipo de cristal (alotropia); e (iii) Modificação da morfologia (JOLIVET, 2000).

As principais variáveis apontadas por Nalwa (2002) que determinam o tamanho de partícula, a distribuição de tamanhos, a cristalinidade e a estrutura cristalina são: (i) a cinética de reação; (ii) a concentração dos reagentes; (iii) a temperatura de reação; (iv) o pH; e (v) a ordem de adição dos reagentes. Como a precipitação dos íons presentes na solução depende do pH nem sempre é fácil precipitar apenas os íons desejados e assim, se faz necessário um controle cuidadoso das condições de reação.

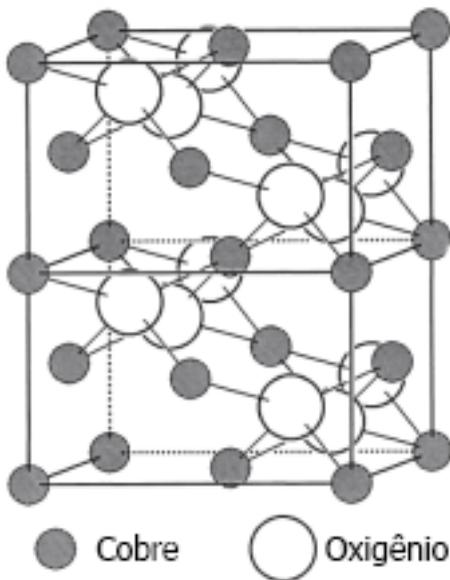
3.3 ÓXIDO DE COBRE CuO

Os óxidos metálicos são os materiais mais comuns e mais diversos em relação às suas propriedades estruturais, físicas e químicas. Quando comparados com outros materiais, os óxidos metálicos possuem uma estrutura cristalina e eletrônica mais complexa, originada por uma grande variedade de estados de oxidação, número de coordenação, etc. Os materiais dessa classe podem exibir características isolantes, semicondutores, condutores ou magnéticas (RODRÍGUEZ; FERNÁNDEZ-GARCIA, 2007).

O cobre é classificado como elemento de transição com estados de oxidação típicos de +1 e +2, formando dois óxidos binários, óxido de cobre (I) (Cu_2O) e óxido de cobre (II) (CuO).

O óxido de cobre II (CuO) ocorre na natureza como o mineral tenorita. Sua estrutura apresenta átomos de cobre (II) rodeados por quatro átomos de oxigênio com geometria quadrado planar. Seu grupo espacial é $C2/c$ e o sistema cristalino monoclinico, seus parâmetros de rede são: $a=4,6837(5)$, $b=3,4226(5)$, $c=5,1288(6)$ e $\beta=99,54(1)^\circ$. Os quatro átomos de oxigênio estão dispostos a uma distância de $1,96 \text{ \AA}$ e dois outros átomos de oxigênio estão dispostos a $2,78 \text{ \AA}$. Os ângulos O-Cu-O são diferentes, dois com $84,5^\circ$ e dois com $95,5^\circ$ (WOLD; DWIGHT, 1993), figura 5.

Figura 5 - Estrutura do óxido de cobre II.



Fonte: Wold e Dwight (1993).

Este óxido é historicamente utilizado como pigmento para a coloração de vidros, cerâmicas, porcelanas e cristais artificiais; em baterias e eletrodos; em tintas anti-incrustação utilizadas no casco de embarcações; fabricação de *rayons* (fibras têxteis); e remoção de enxofre presente em óleos (PATNAIK, 2003) (SCHLAGER; WEISBLATT; NEWTON, 2006). Atualmente, o óxido de cobre (II) tem

sido largamente estudado por ser relativamente barato de produzir e sua matéria-prima ser abundante na natureza. E, por possuir propriedades ópticas, elétricas, físicas e magnéticas excelentes. Este óxido é classificado como um semicondutor do tipo p com *band gap* de 1,2 eV (EL-TRASS et al., 2011).

Na forma de nanopartículas, existe grande interesse na aplicação do CuO em diversas áreas, como: catalisador, células fotovoltaicas, sensores de gás, células eletroquímicas, mídia de armazenamento magnético, etc.; com grandes vantagens na performance quando comparadas com o material na forma macroscópica (*bulk*) (PHIWDANG et al., 2013).

As nanopartículas de óxido de cobre (II) têm como grande vantagem o baixo custo se comparado com outras nanopartículas de óxidos metálicos, e, propriedades físicas e químicas relativamente estáveis (ANANTH, 2014).

3.3.1 Utilização do óxido de cobre (II) como material antimicrobiano

Historicamente, o cobre e seus compostos têm sido aplicados como agentes de esterilização da água, evitando a proliferação de microorganismos e os problemas associados a eles. Suas características antimicrobianas são asseguradas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) que classifica o cobre e suas ligas como responsáveis por eliminar 99,9% das bactérias em 2h quando aplicados em superfícies sólidas (ANANTH et al., 2014).

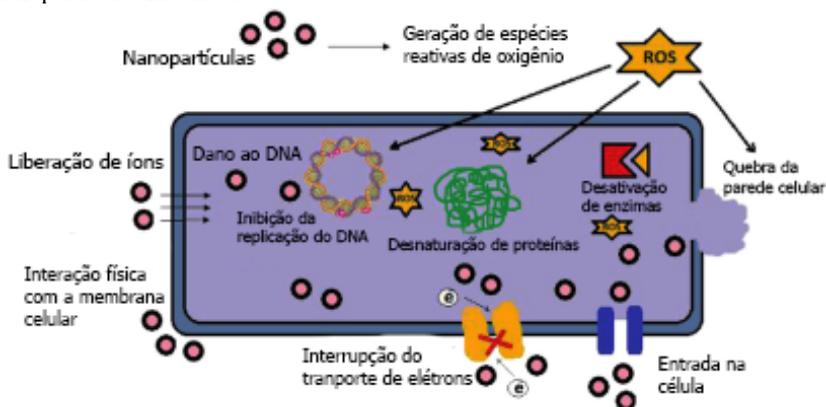
A forma e o tamanho das nanopartículas tem grande influência no seu efeito como material antimicrobiano. E a presença de cargas positivas na superfície das mesmas facilita a ligação com a superfície das bactérias, que é negativa, e pode resultar em melhor efeito bactericida (DIZAJ et al., 2014). De modo geral, a distribuição e a absorção das mesmas em sistemas biológicos dependem do seu tamanho e as interações preferenciais com as moléculas orgânicas são determinadas pela sua forma (ANANTH et al., 2014).

Os dois mecanismos propostos com mais frequência para explicar a atividade antimicrobiana das nanopartículas metálicas são: (i) a dissolução de metais da superfície das nanopartículas formando íons livres do metal e; (ii) reações de oxidação provocadas pela geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) na superfície das nanopartículas. Os diversos mecanismos propostos são ilustrados na figura 6 (DIZAJ et al., 2014).

Entre os óxidos de cobre mais comuns, alguns estudos consideram o CuO mais efetivo do que o óxido de cobre (I) (Cu_2O), indicando como vantagens a sua melhor estabilidade em temperatura ambiente e seu melhor rendimento nos processos de adsorção e dessorção em bactérias, pois seu sistema cristalino monoclinico é apontado como superior ao sistema cúbico do Cu_2O (ANANTH et al., 2014). Entretanto, o mecanismo de atuação do óxido de cobre (II) como bactericida ainda não é completamente conhecido (DAS et al., 2013).

Dizaj et al. (2014) afirmam que nanopartículas de CuO são capazes de atravessar a membrana celular de bactérias e danificar enzimas vitais para o funcionamento do micro-organismo. São efetivas contra bactérias gram-positivas e gram-negativas, tem alta estabilidade e também atividade fungicida. E seu efeito é dependente do tamanho da partícula e da sua concentração.

Figura 6 - Diversos mecanismos propostos para a atividade antimicrobiana das nanopartículas metálicas.



Fonte: Adaptado de DIZAJ et al. (2014).

Algumas das possíveis aplicações de nanopartículas com propriedades antimicrobianas são: (i) a entrega de medicamentos no interior do organismo; (ii) aditivos para adesivos odontológicos; (iii) curativos; (iv) implantes ósseos; (v) cosméticos; (vi) filtros de água e; (vii) conservação de alimentos. Com grande interesse em aplicações na área de medicina e tratamento de água (MORITZ; GESZKE-MORITZ, 2013). Como exemplo na área da medicina, nanopartículas de óxido de cobre apresentaram citotoxicidade contra células do tipo A549,

características do câncer de pulmão em seres humanos (SANKAR et al., 2014).

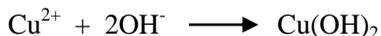
3.4 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CuO PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO

Vários métodos têm sido propostos para desenvolver nanopartículas com os mais diversos formatos, como por exemplo, os métodos: sol-gel, coprecipitação, reações no estado sólido, preparação por ultrassom (*sonochemical*), preparação por microondas e decomposição térmica (DAREZERESHKI; BAKHTIARI, 2011).

O método por coprecipitação pode ser realizado utilizando como precursores: acetato de cobre, cloreto de cobre, nitrato de cobre ou sulfato de cobre. Os precursores são diluídos em um recipiente ou reator e a seguir, uma solução de base ou sal é gotejada, aumentando a quantidade de íons OH⁻ na solução.

No mecanismo de síntese de óxidos metálicos divalentes indicado em Jolivet (2000), é proposto que os íons metálicos são inicialmente hidrolisados formando rapidamente hidróxidos do tipo M(OH)₂. Mas, para íons do tipo Cu⁺², o composto azul Cu(OH)₂ formado (com o íon de cobre em uma estrutura de coordenação quadrado planar) possui uma estrutura instável e se transforma rapidamente em CuO de cor preta após um aquecimento moderado ou em pH elevado.

El-Nahhal et al. (2012) relata a formação de um precipitado azul composto por Cu(OH)₂ imediatamente após a adição de íons OH⁻ na solução de precursor, o qual se torna marrom em seguida pela formação de nanopartículas de CuO. A síntese é assim realizada de acordo com as equações químicas:



Segundo Rodrigues e Fernández-Garcia (2007) o rápido crescimento de nanopartículas de óxidos metálicos após a nucleação, para minimizar sua área superficial, pode ser evitado em altos níveis de pH, mantendo assim a carga eletrostática superficial das partículas em seu máximo durante a formação das mesmas.

Rodríguez e Fernández-garcía (2007), afirmam que os óxidos nanocristalinos têm tamanhos de cristalito consideravelmente pequenos, de acordo com a tabela 2.

Tabela 2 - Tamanho de cristalito típico das nanopartículas de alguns óxidos metálicos.

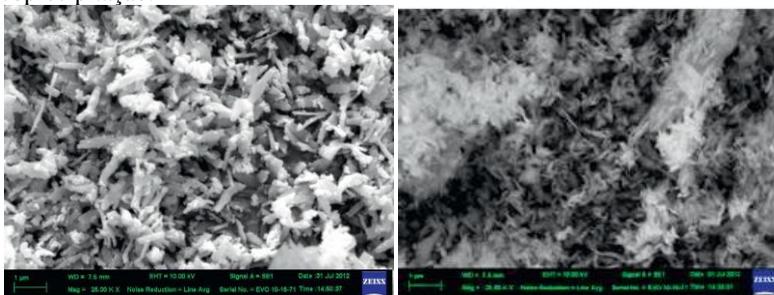
Óxido	Tamanho de Cristalito (nm)
MgO	4
CaO	7
CuO	7 - 9
NiO	3 - 5

Fonte: Rodríguez e Fernández-garcia (2007).

O tamanho de cristalito de nanopartículas de CuO varia em função do método de preparação utilizado. De acordo com Aparna, Rao e Subbarao (2012), o diâmetro médio das partículas é: cerca de 10 nm quando preparadas por ultrassom, de 1 a 10 nm pelo método sol-gel, de 3 a 9 nm na decomposição de acetato de cobre, de 15 a 20 nm em reações no estado sólido e de 4 nm quando utilizado o método eletroquímico.

Phiwdang et al. (2013) produziram nanopartículas de CuO utilizando o método de coprecipitação e como precursores: cloreto de cobre (CuCl_2) e nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$). A figura 7 apresenta a morfologia obtida semelhante a um bastão em ambos os casos.

Figura 7 - Microfotografias de MEV das nanopartículas de CuO obtidas por coprecipitação.

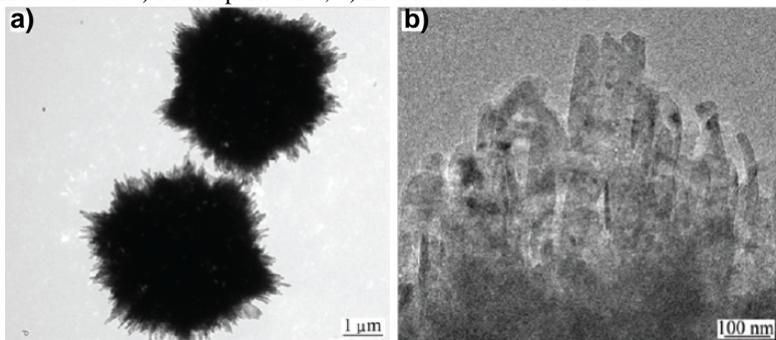


Fonte: Phiwdang et al. (2013)

Utilizando o precursor nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e o método hidrotermal, Chen et al. (2012) obtiveram micropartículas esféricas formadas por agregados de cristalitos com diâmetro médio de 4,2 μm e área superficial de 12,6 m^2/g . Na figura 8 são apresentadas

microfotografias de MET das partículas sintetizadas e um detalhe da sua extremidade mostrando os cristalitos.

Figura 8 - Microfotografias de MET de partículas de CuO obtidas pelo método hidrotérmal: a) Micro partículas; b) Detalhe da sua extremidade.



Fonte: CHEN et al. (2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na síntese e caracterização das nanopartículas de óxido de cobre (II). Para a realização desse trabalho, foram empregados dois precursores de cobre, sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e avaliadas duas variáveis de processo, concentração do precursor no meio reacional e a temperatura. De acordo com as condições de síntese normalmente utilizadas pelo método de coprecipitação foram adotadas as temperaturas de 50 °C e 75 °C e a concentração dos precursores nas soluções de 0,1 M e 0,2 M.

Os experimentos foram realizados na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) e as caracterizações no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM), no Laboratório de Controle de Processos (LCP) e no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME).

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

Para a realização dos experimentos foram aplicados os reagentes de grau analítico apresentados na tabela 3. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de cobre.

Reagente	Fórmula	Origem	Pureza (%)
Sulfato de cobre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	SYNTH	98
Cloreto de cobre	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	VETEC	99
Hidróxido de sódio	NaOH	LAFAN	97

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Método de síntese das nanopartículas de CuO

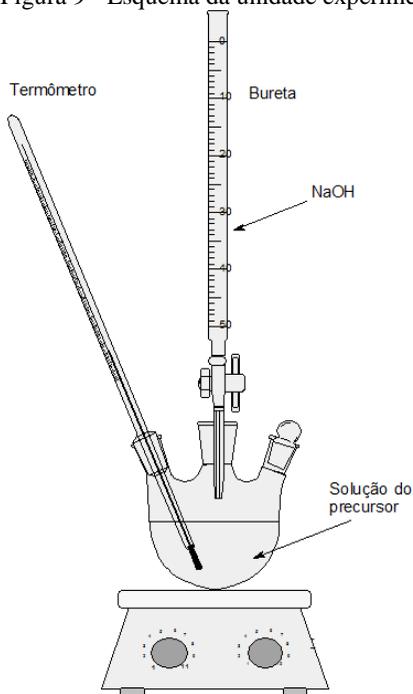
As nanopartículas foram sintetizadas a partir de dois precursores, sulfato de cobre pentahidratado e cloreto de cobre dihidratado,

utilizando o método de coprecipitação química, sendo o reagente hidróxido de sódio em solução o agente de precipitação.

A síntese foi realizada em uma unidade experimental composta por um balão de três bocas, um termômetro, uma bureta, e um agitador magnético com controle de temperatura e nível de agitação (figura 9). As medidas de pH foram realizadas com fitas indicadoras, fornecidas pela Merck.

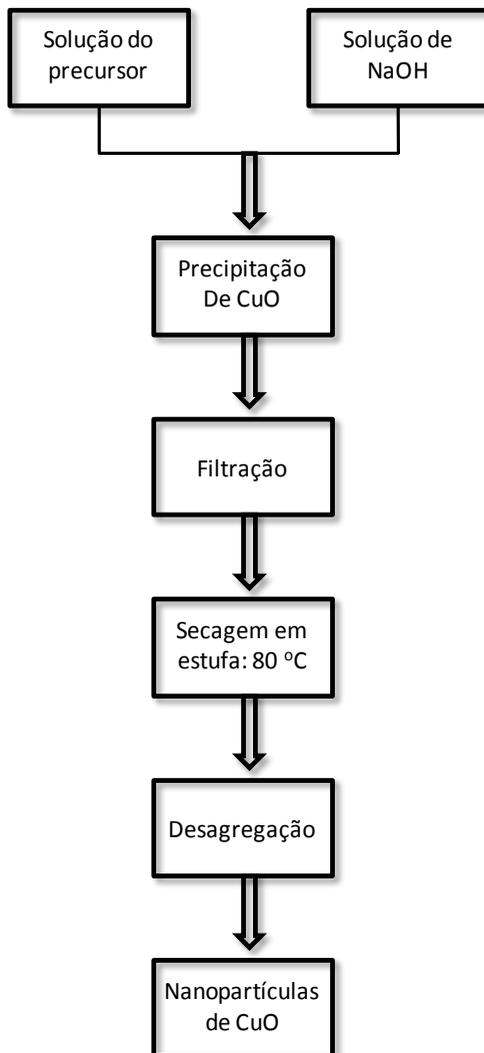
O produto precipitado de cada reação foi submetido ao processo de filtração a vácuo em funil de Büchner, com papel de filtro e kitassato, e por secagem em estufa a vácuo. O composto seco foi desaglomerado em um almofariz de ágata, conforme o procedimento representado no fluxograma da figura 10.

Figura 9 - Esquema da unidade experimental.



Fonte: Desenvolvido no software ACD/ChemSketch 2012.

Figura 10 - Fluxograma do processo de síntese das nanopartículas de CuO.



As reações de coprecipitação foram realizadas em um balão de 250 mL com três bocas. O volume de 100 mL da solução do precursor foi aquecida até a temperatura de reação. Na sequência 100 mL de uma solução de NaOH 1 M foi adicionada em gotejamento obtendo-se um pH fortemente básico na mistura (aproximadamente 14), mantendo-se a

mistura em agitação durante todo o processo. O gotejamento da solução de NaOH foi realizado a vazão de 5 mL/min. Após a finalização do gotejamento a mistura foi mantida em vigorosa agitação por 30 minutos na mesma temperatura.

Os precipitados obtidos foram filtrados a vácuo e lavados com água deionizada na temperatura ambiente e secos em estufa a vácuo por 5 horas a 80 °C. O processo de desagregação foi realizado manualmente em almofariz de ágata. Ao final do processo, as amostras foram enviadas para caracterização.

Estes procedimentos foram empregados para as diferentes temperaturas e concentrações de precursor, e para os dois tipos de precursores. A tabela 4 mostra um resumo dos experimentos realizados.

Tabela 4 - Resumo dos experimentos realizados para síntese de CuO.

<i>Amostra</i>	<i>Precursor</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Concentração (M)</i>
A	CuSO ₄ .5H ₂ O	50	0,1
B	CuSO ₄ .5H ₂ O	50	0,2
C	CuSO ₄ .5H ₂ O	75	0,1
D	CuSO ₄ .5H ₂ O	75	0,2
E	CuCl ₂ .2H ₂ O	50	0,1
F	CuCl ₂ .2H ₂ O	50	0,2
G	CuCl ₂ .2H ₂ O	75	0,1
H	CuCl ₂ .2H ₂ O	75	0,2

4.2.2 Técnicas de caracterização das nanopartículas de CuO

4.2.2.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é de grande importância na determinação dos parâmetros estruturais dos materiais. Os raios X possuem comprimento de onda da mesma ordem que o diâmetro dos átomos nos materiais cristalinos (tabela 5), permitindo assim obter informação valiosa acerca destes materiais quando difratado.

Tabela 5 - Valores aproximados do comprimento de onda de emissão de ânodos típicos.

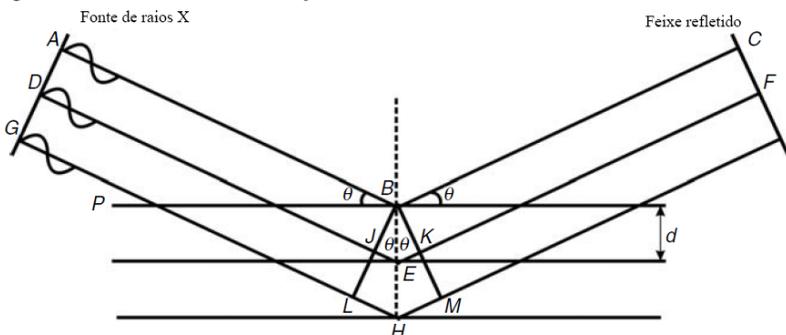
Ânodo	Cu	Mo	Cr	Fe	Co	Ag	W
λ (K α)(Å)	1,54	0,71	2,29	1,94	1,79	0,56	0,21

Fonte: Dinnebier e Billinge (2008).

A difração de raios-x é uma técnica que pode ser aplicada tanto em monocristais como em materiais policristalinos (difração do pó). A difração do pó é largamente utilizada em áreas como ciência dos materiais, geologia, petroquímica, engenharia, metalurgia, química forense, arqueologia, e outras (CLEARFIELD; REIBENSPIES; BHUVANESH, 2008).

A condição geométrica de difração está representada na figura 11, onde um feixe de raios X incidente é refletido por uma série de planos cristalinos. Para que ocorra a difração os raios refletidos precisam estar em fase (interferência construtiva), caso contrário ocorre a interferência destrutiva e pouca ou nenhuma intensidade de sinal é observada (SHACKELFORD, 2008).

Figura 11 - Geometria da difração de raios X.



Fonte: Adaptado de Clearfield, Reibenspies e Bhuvanesh (2008).

Na figura 11, para que os raios estejam em fase é necessário que a diferença da distância percorrida seja um múltiplo do comprimento de onda, λ , dos raios X incidentes, assim: $JE + EK = n\lambda$; $BE = d$; $\text{sen}\theta = JE/BE$, e reunindo estes termos é obtida a equação conhecida por Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (4)$$

onde, θ é o ângulo de incidência ou ângulo de Bragg, d é o espaçamento entre planos cristalinos adjacentes, e λ é o comprimento de onda incidente.

O espaçamento interplanar, d , é uma função direta dos índices de Miller para o plano, para o caso do óxido de cobre (II) monoclinico essa relação é:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (5)$$

onde, (h, k, l) são os índices de Miller; e (a, b, c, β) os parâmetros da célula unitária (CULLITY, 1978).

Diversas informações podem ser obtidas de difratogramas de materiais cristalinos. Neste trabalho foi utilizada a Fórmula de Scherrer (equação 6) para a determinação do tamanho de cristalito, a qual utiliza a largura dos picos na metade de sua intensidade em radianos (FWHM) como parâmetro para determinar o tamanho médio de cristalito, D ; o comprimento de onda incidente, λ ; e o ângulo de incidência em radianos, θ (DINNEBIER; BILLINGE, 2008) (DAREZERESHKI; BAKHTIARI, 2011).

$$D = \frac{0,9 \lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (6)$$

As amostras neste trabalho foram caracterizadas no LCM, utilizando um difratômetro Philips modelo X'pert com radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, com 2θ variando de 5° a 110° e passo angular de $0,05^\circ$.

4.2.2.2 Análise térmica (TG e DSC)

A análise térmica possui diversas vantagens quando comparada com outros métodos analíticos: (i) a amostra pode ser observada ao longo de um grande intervalo de temperaturas; (ii) a amostra pode ser analisada em diversos estados físicos (sólido, líquido ou gel); (iii) utiliza de pequenas amostras (0,1 μg - 10 mg); (iv) a atmosfera ao redor da amostra pode ser controlada. Porém, esta técnica deve ser utilizada em conjunto com outras para que os resultados sejam validados (HATAKEYAMA; QUINN, 1999).

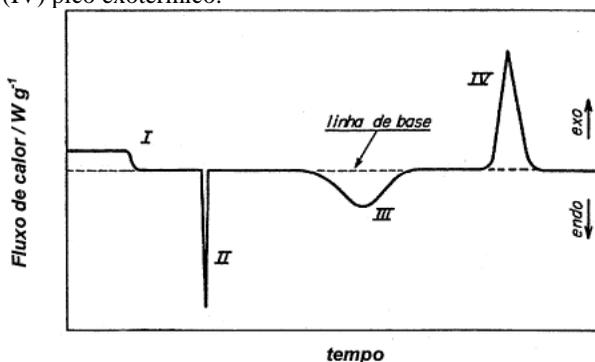
Neste trabalho as amostras foram avaliadas em um analisador térmico simultâneo NETZSCH STA 449 F3, no intervalo de 22 a 1000 $^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, suporte da amostra de platina e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min. Foram aplicadas as técnicas de análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), conforme o padrão de nomenclatura e abreviaturas sugeridos por Ionashiro e Giolito (1980).

Na análise por TG, a variação de massa da amostra é mensurada em função da temperatura, em uma atmosfera controlada. Os resultados geralmente são expressos em um gráfico de variação da massa versus

temperatura ou pela derivada de primeira ordem da variação de massa (DTG).

Os métodos diferenciais (DTG e DSC) são indicados quando os processos térmicos indicados na análise não estão bem definidos (HATAKEYAMA; QUINN, 1999). A análise por DTG geralmente é apresentada em gráficos da variação de temperatura em função do tempo ou em função da temperatura da amostra. Enquanto que na análise por DSC é indicado o fluxo de calor em função da temperatura da amostra (GIOLITO; IONASHIRO, 1988). Na figura 12 é apresentado um gráfico representativo de uma análise térmica por DSC e seus eventos típicos.

Figura 12 - Termograma representativo de um experimento de DSC. Eventos típicos: (I) mudança de linha de base sem pico, (II) e (III) picos endotérmicos e (IV) pico exotérmico.



Fonte: Bernal et al. (2002).

Bernal et al. (2002) indicam o caráter exotérmico ou endotérmico dos picos no termograma de DSC de acordo com a natureza física ou química do evento, tabela 6.

Tabela 6 - Tipos de picos do termograma de DSC e sua origem física ou química.

Fenômeno	Variação de entalpia	
	endotérmica	Exotérmica
Físico		
Transição cristalina	X	X
Fusão	X	
Vaporização	X	
Sublimação	X	
Adsorção		X
Desorção	X	
Absorção	X	
Transição de ponto Curie	X	
Transição vítrea	mudança de linha de base, sem picos	
Transição de cristal líquido	X	
Químico		
Quimissorção		X
Dessolvatação	X	
Desidratação	X	
Decomposição	X	X
Degradação oxidativa		X
Oxidação em atmosfera gasosa		X
Redução em atmosfera gasosa	X	
Reação de óxido-redução	X	X
Combustão		X
Polimerização		X
Pré-cura (resinas)		X
Reações catalíticas		X

Fonte: Adaptado de Bernal et al. (2002).

4.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

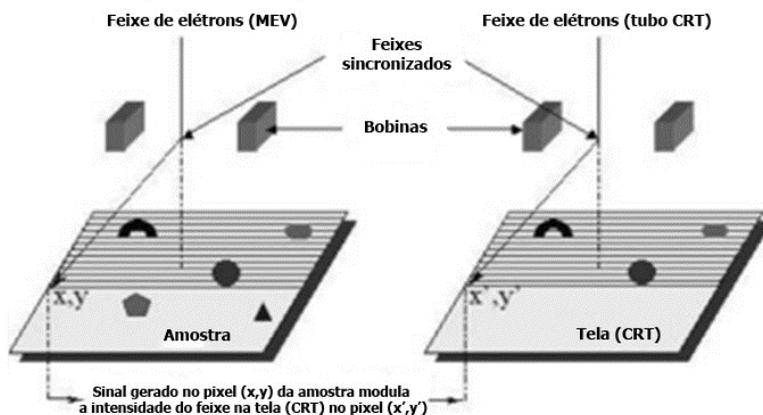
O microscópio eletrônico de varredura é o equipamento mais utilizado entre os instrumentos de análise que empregam feixes de elétrons. Entre suas vantagens estão: as diferentes formas de formação de imagens, a excelente resolução espacial, a facilidade de preparação de amostras, a fácil interpretação das imagens e a possibilidade de realizar análises elementares simultaneamente (YAO; WANG, 2005).

A formação da imagem é feita através de um fino feixe de elétrons que mapeia a amostra, fazendo uma varredura ponto a ponto bidimensional. Os sinais gerados da interação dos elétrons com a

amostra são usados para amplificar um segundo feixe que produz a imagem em uma tela. Estes sinais são originados pela variação do número de elétrons emitidos pela amostra na passagem do feixe, que chegam ao detector (CAMACHO, 2009).

A ampliação da imagem é conseguida pela variação do tamanho da amostra durante a varredura, que nos microscópios atuais pode chegar a um milhão de vezes. Para obter boas resoluções a estabilidade do microscópio e da amostra é considerada um fator crítico. Na figura 13 é apresentado um esquema do processo de formação de imagens no MEV (YAO; WANG, 2005).

Figura 13 - Representação esquemática da formação de imagem em um MEV.



Fonte: Adaptado de Yao e Wang (2005).

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura foram realizados no LCME da UFSC num microscópio modelo JEOL JSM-6390LV. As amostras foram previamente recobertas com ouro e as imagens foram obtidas com tensão de aceleração de 15 kV, e ampliações de até 2200X.

4.2.2.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

Para a análise da composição elementar da amostra foi aplicada técnica de EDX em um microscópio modelo JEOL JSM-6390LV do LCME.

A interação do feixe de elétrons do MEV com a amostra produz uma variedade de sinais (elétrons secundários, elétrons de *back-*

scattering (BSE), elétrons transmitidos, etc). A interação deste feixe com elétrons de orbitais interiores dos átomos da amostra, pode provocar a sua ejeção e assim um elétron de subníveis externos poderá preencher esta lacuna emitindo um raio X com energia relacionada à diferença de energia entre os subníveis envolvidos. Uma parcela destes raios X chega ao detector e pode ser mensurada, gerando um espectro e permitindo a identificação dos elementos químicos presentes. O volume de interação do feixe com a amostra é inversamente proporcional a densidade e ao número atômico médio da amostra dificultando a análise quantitativa. Na tabela 7 é possível observar os números atômicos dos elementos detectados de acordo com a energia do feixe (ZHOU; WANG, 2006).

Tabela 7 - Número atômico (Z) dos átomos que podem ser detectados na amostra de acordo com a energia do feixe de elétrons.

Faixa de energia (KeV)	Kα (Z)	Lα (Z)	Mα (Z)
0-1	4-10	21-29	57-60
1-2	11-14	30-39	61-77
2-3	15-18	40-47	78-90
3-4	19-20	48-53	91-98
4-5	21-23	54-58	
5-6	24-25	59-63	
6-7	26-27	64-68	
7-8	28	69-72	

Fonte: Zhou eWang (2006).

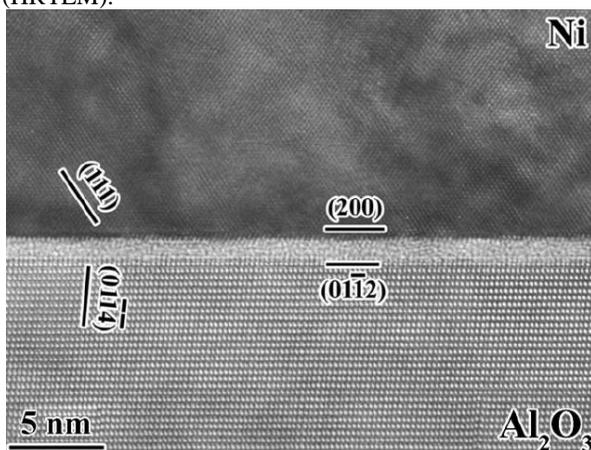
4.2.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A análise da morfologia das nanopartículas de óxido de cobre foi realizada no LCME da UFSC, no microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL-JEM 1011, com diferença de potencial elétrico de aceleração de 100 kV. As amostras foram preparadas para análise em uma grade de cobre recoberta com uma película de carbono, modelo CF200-Cu, pelo método de gotejamento. Para cada amostra, uma pequena porção foi diluída em isopropanol e agitada em ultrassom por 20 minutos. A mistura contendo as nanopartículas desagregadas foi gotejada na grade e as amostras encaminhadas para análise no MET após 48 horas de secagem à temperatura ambiente.

Este método é versátil e um dos mais importantes na caracterização de sistemas nanoestruturados, possibilitando uma resolução capaz de avaliar a rede cristalina dos materiais (RODRÍGUEZ; FERNÁNDEZ-GARCIA, 2007). Basicamente, a única limitação nesta análise é obter uma amostra suficientemente fina que seja estável, para evitar danos causados pela radiação do feixe de elétrons (AMELINCKX et al., 1997). Geralmente, o espaço disponível para amostras é de apenas três mm e as amostras devem possuir no máximo 0,1 μm de espessura para que os elétrons não percam muita energia ao atravessar a amostra. A imagem neste tipo de microscópio é formada pelo fenômeno de difração e pode atingir resoluções da ordem de 0,1 nm (BRANDON; KAPLAN, 2008).

O microscópio eletrônico de transmissão pode ser ajustado para produzir imagens diretas da amostra (campo claro) ou do seu padrão de difração (BRANDON; KAPLAN, 2008). Distingue-se da técnica convencional a microscopia de alta resolução (HRTEM), que permite observar a estrutura cristalina dos materiais, figura 14 (AMELINCKX et al., 1997).

Figura 14 - Interface entre um grão de alumina e uma partícula de níquel, mostrando suas fases cristalinas e um filme amorfo na extremidade do grão (HRTEM).



Fonte: Brandon e Kaplan (2008).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados de análises realizadas por: difração de raios X, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X foi utilizada para identificar qualitativamente a composição e as fases cristalinas presentes nas amostras de nanopartículas sintetizadas.

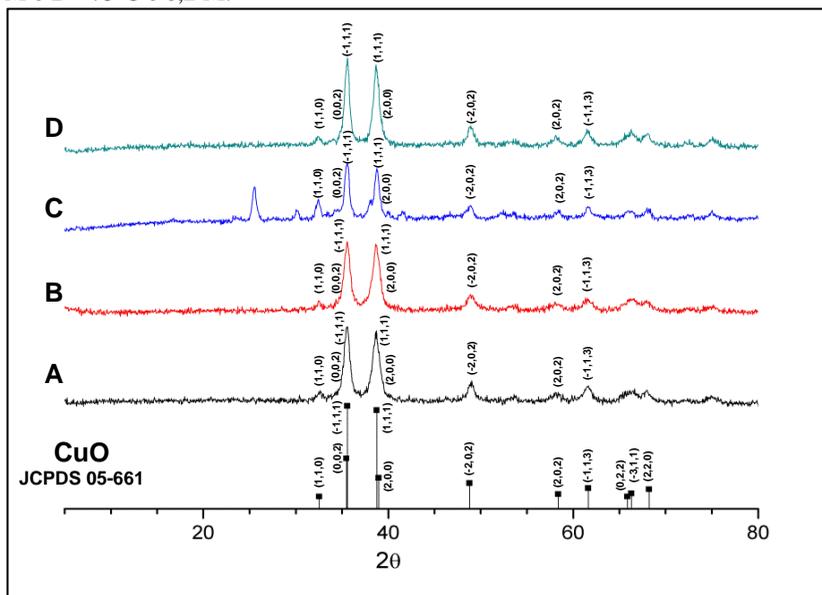
5.1.1 Amostras de nanopartículas sintetizadas a partir de sulfato de cobre

Os difratogramas dos precipitados preparados com sulfato de cobre como precursor são apresentados na figura 15. A comparação foi realizada com o padrão JCPDS 05-661 e confirma a formação de CuO nas amostras. Os picos característicos apresentados nos difratogramas estão em $2\theta = 35,6^\circ$; $2\theta = 38,7^\circ$ e $2\theta = 48,9^\circ$; que correspondem aos planos (002) e (-1,1,1); (200) e (1,1,1); e (-202) do CuO, respectivamente, na célula monoclinica.

Os picos característicos do precipitado de óxido de cobre (II) apresentam os mesmos valores de 2θ encontrados por Lange et al. (2010), que utilizou o método de coprecipitação com acetato de sódio 0,02 M como precursor.

Resultados semelhantes na difração de raios X foram encontrados usando sulfato de cobre como precursor e o método de coprecipitação para recobrir fibras de algodão (EL-NAHHAL et al., 2012) e na aplicação do método de coprecipitação com posterior aplicação de ultrassom realizado por Wongpisutpaisan et al. (2011).

Figura 15 - Difratomogramas das amostras preparadas com o precursor $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nas condições: A - 50°C e $0,1\text{ M}$; B - 50°C e $0,2\text{ M}$; C - 75°C e $0,1\text{ M}$ e D - 75°C e $0,2\text{ M}$.

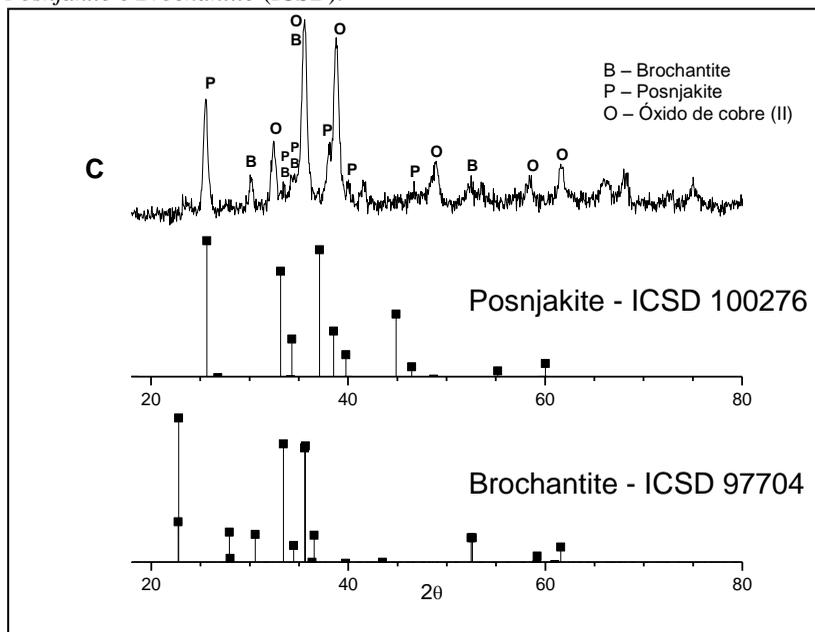


Na amostra C, os picos adicionais observados se devem a formação de *brochantite* ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) e de *posnjakite* ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), confirmado pelos difratogramas apresentados na figura 16. Vale ressaltar que Darezeshki e Bakhtiari (2011) obtiveram resultados semelhantes ao utilizar CuSO_4 como precursor.

Segundo Frost (2003), em meio altamente alcalino o óxido de cobre (II) é a forma mais estável e, a *brochantite* se torna a fase mais estável se o pH estiver entre 4 e 6.

A variação da temperatura e concentração dos reagentes apresentou difratogramas similares, com pequenas variações na intensidade e largura dos picos. Apenas na temperatura de 75°C e na concentração de $0,1\text{M}$ foi detectada a presença dos compostos *brochantite* e *posnjakite* indicando que o aumento da temperatura e o uso de concentrações menores dificulta a eliminação do íon sulfato (SO_4^{2-}) na formação dos cristais de CuO .

Figura 16 - Comparação do difratograma obtido da amostra C, preparada com precursor 0,1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e temperatura de 75°C com os difratogramas de *Posnjakite* e *Brochantite* (ICSD).



5.1.2 Amostras de nanopartículas sintetizadas a partir de cloreto de cobre

Nos difratogramas obtidos para as amostras sintetizadas com o precursor cloreto de cobre houve a formação de diferentes fases cristalinas (figura 17), com picos característicos do CuO encontrados em $2\theta = 35,5^\circ$; $2\theta = 38,7^\circ$ e $2\theta = 48,9^\circ$. Estas informações evidenciam a presença do óxido de cobre (II) nas partículas.

Entretanto, outros picos foram encontrados, sugerindo uma mistura de fases cristalinas. Os picos em $2\theta = 16,3^\circ$; $2\theta = 32,5^\circ$ e $2\theta = 39,7^\circ$ e $2\theta = 53,8^\circ$ correspondem a formação de compostos clorados como a *clinoatacamite* ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) na forma monoclinica (figura 18) e seus polimorfos.

De acordo com Frost (2003), o mineral *clinoatacamite* (monoclinico) possui polimorfismo e se apresenta também na forma de *botallackite* (monoclinico) e *atacamite* (ortorrômbico). Os picos

observados em $2\theta = 31,8^\circ$ e $2\theta = 45,5^\circ$ na figura 18 ocorrem, provavelmente, devido a presença destas fases. A ordem de estabilidade entre estas fases é *clinoatacamite* > *atacamite* > *botallackite* e, de acordo com a regra de Ostwald, em uma reação química que forma diversos produtos, o primeiro a ser formado é preferencialmente o de menor energia livre de formação. Neste caso a *botallackite* seria o primeiro composto a ser formado. Na tabela 8 são apresentados os parâmetros cristalográficos dos três compostos.

Figura 17 - Difratogramas das amostras preparadas com o precursor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nas condições: E - 50°C e 0,1 M; F - 50°C e 0,2 M; G - 75°C e 0,1 M e; H - 75°C e 0,2 M.

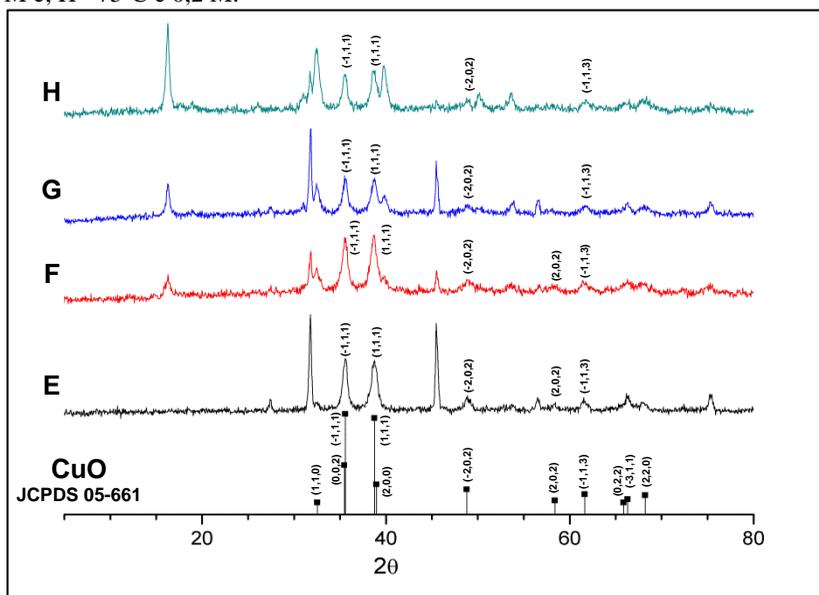
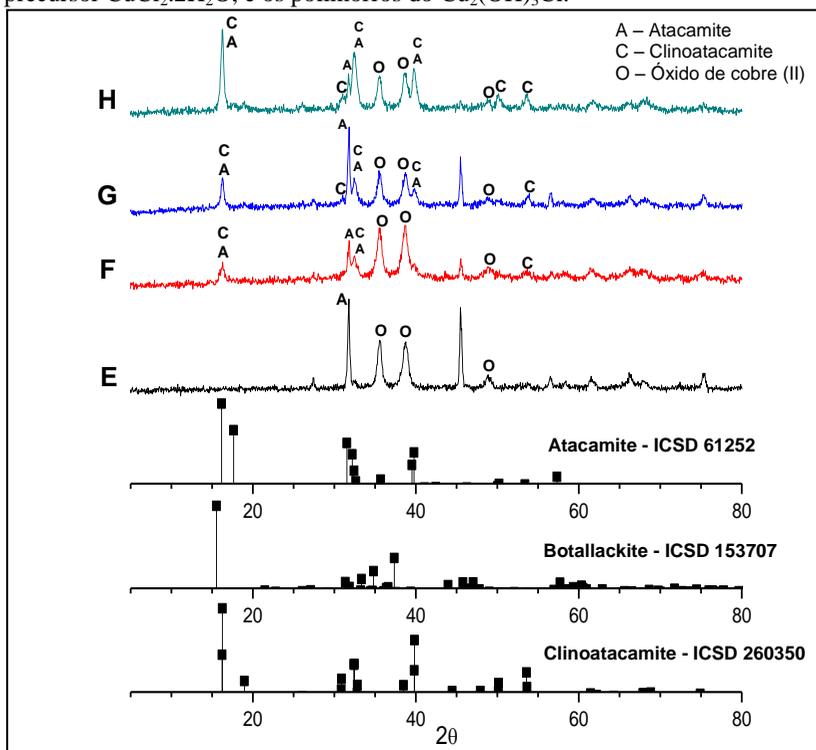


Tabela 8 - Parâmetros cristalográficos do $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Fase	<i>clinoatacamite</i>	<i>atacamite</i>	<i>botallackite</i>
Densidade (g/cm^3)	3,77	3,78	3,60
Sistema cristalino	monoclínico	ortorrômbico	monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{n}$	Pmcn	$\text{P2}_1/\text{m}$
Parâmetros de rede (Å)	a = 6,157 b = 6,814 c = 9,105 $\beta = 99,65^\circ$	a = 6,03 b = 6,865 c = 9,12	a = 5,717 b = 6,126 c = 5,636 $\beta = 93,07^\circ$
Volume da célula unitária (Å ³)	376,58	377,53	197,10

Fonte: Adaptado de Russian Academy of Sciences (2014).

Figura 18 - Comparação dos difratogramas das amostras sintetizadas com o precursor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e os polimorfos do $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.



O uso de cloreto de cobre como precursor é frequente em reações de síntese de nanopartículas. Neste trabalho os resultados indicaram a formação de partículas constituídas por uma mistura de fases de óxido de cobre (II) e de compostos clorados como a *clinoatacamite*. Aparna, Rao e Subbarao (2012) conseguiram obter apenas uma fase de óxido de cobre (II) utilizando o método sol-gel.

A influência da temperatura de reação e da concentração do precursor cloreto de cobre apresenta comportamento complexo, de maneira geral, observa-se nos difratogramas que o aumento da temperatura ou o aumento da concentração de precursor promove a formação dos compostos clorados. Nas condições utilizadas neste estudo não ocorreu a formação de apenas uma fase de óxido de cobre (II) com o uso de cloreto de cobre como reagente precursor.

A presença de apenas uma fase cristalina de óxido de cobre (II) nas amostras sintetizadas com o precursor sulfato de cobre permite a aplicação do material obtido sem a necessidade de um processo de purificação prévio.

5.1.3 Tamanho médio de cristalito

O tamanho de cristalito foi estimado de acordo com a equação de Scherrer (equação 6), utilizando como referência o pico de maior intensidade em $2\theta = 35,6^\circ$. Os parâmetros ângulo de pico (θ) e *FWHM* foram calculados utilizando o software OriginPro 8 e os resultados estão apresentados na tabela 9.

Tabela 9 - Tamanho médio de cristalito (nm) do CuO, calculado pela equação de Scherrer, de acordo com o tipo de precursor e condições de reação.

Precursor	Temperatura (°C)	Concentração (M)	Tam. de Crist. (nm)
CuSO ₄ .5H ₂ O	50	0,1	10,7
		0,2	10,0
	75	0,1	13,8
		0,2	14,1
CuCl ₂ .2H ₂ O	50	0,1	14,5
		0,2	12,0
	75	0,1	14,5
		0,2	13,2

Os resultados indicam que o precursor CuSO_4 apresenta nanopartículas com menores tamanhos médios de cristalito. A temperatura de reação e a concentração do precursor também influenciam no tamanho de cristalito, com o aumento de temperatura provocando o aumento do tamanho de cristalito.

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A morfologia, o tamanho das nanopartículas, a formação de estruturas policristalinas e diferentes orientações de crescimento foram verificadas nas microfotografias realizadas no MET.

5.2.1 Amostras de nanopartículas preparadas a partir de sulfato de cobre

As figuras 19 e 20 mostram microfotografias de MET para as nanopartículas obtidas a partir do precursor $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. As nanopartículas sintetizadas a 50°C apresentam a forma de aglomerados, com cristalitos na forma de um pequeno bastão e com tamanho médio entre 10 e 11 nm. Estes aglomerados possuem inicialmente a forma de um bastão com cerca de 190 nm de largura no centro que se afinam na direção das suas extremidades. Estes bastões maiores formam aglomerados tridimensionais com diâmetro variando de 400 a 700 nm. Na figura 19b, a imagem realizada por difratometria de elétrons indica que o material é nanoestruturado e policristalino.

Figura 19 - Nanopartículas obtidas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, concentração 0,1 M e temperatura 50 °C: a) imagem em campo claro; b) imagem por difração de elétrons; c) ampliação do aglomerado formado; d) detalhamento dos cristalitos.

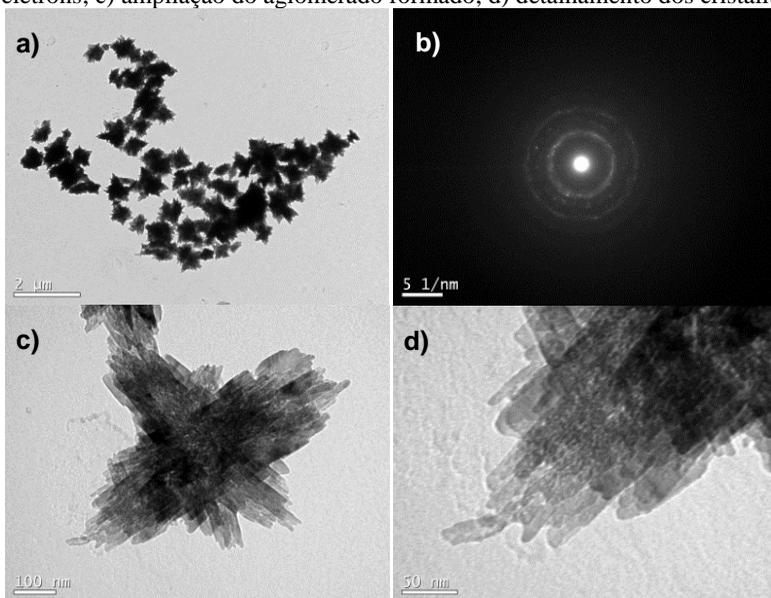
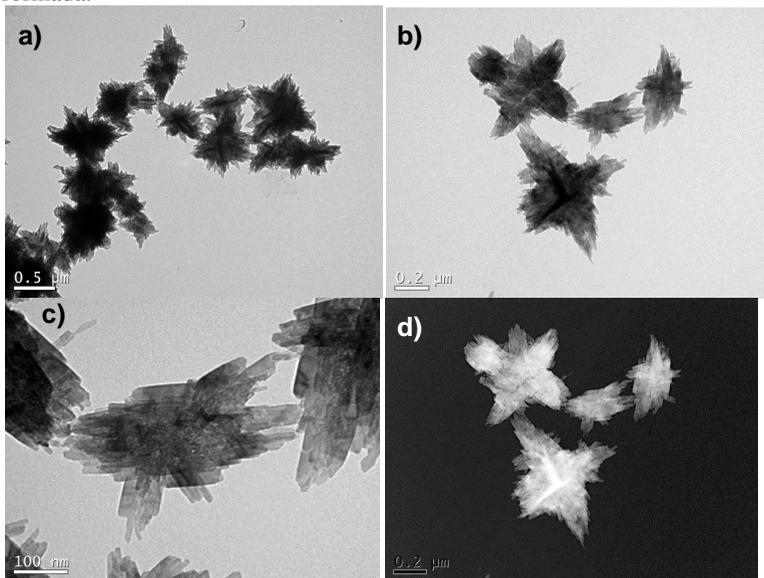


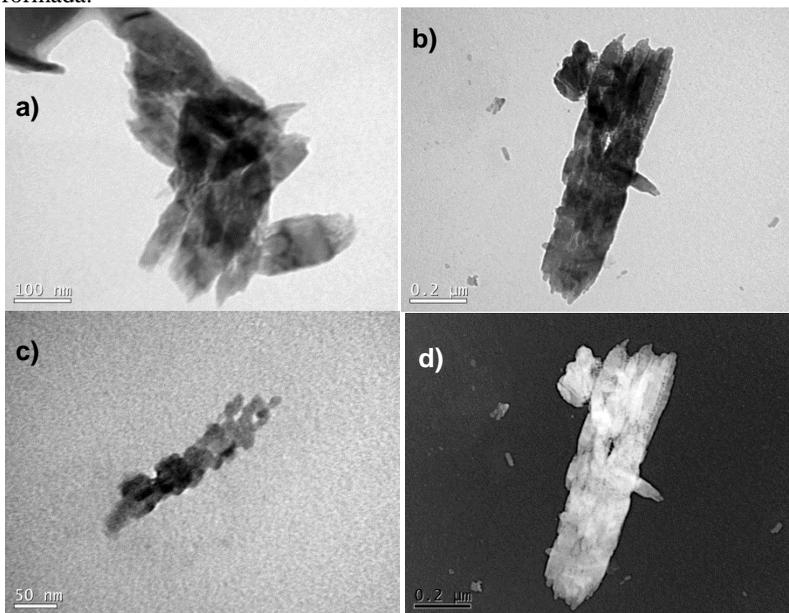
Figura 20 - Nanopartículas obtidas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, concentração 0,2 M e temperatura 50 °C: a) imagem em campo claro das partículas; b) e d) microfotografia em campo claro e campo escuro; c) ampliação da partícula formada.



Com o aumento da temperatura para 75 °C os cristalitos apresentaram dimensões maiores, com tamanho médio de 14,5 nm na amostra sintetizada com 0,2 M de concentração do precursor. A amostra preparada com 0,1 M do precursor (figura 21) apresentou muitas estruturas irregulares, provocada provavelmente pela presença dos compostos *brochantite* ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) e *posnjakite* ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), detectados na difração de raios X.

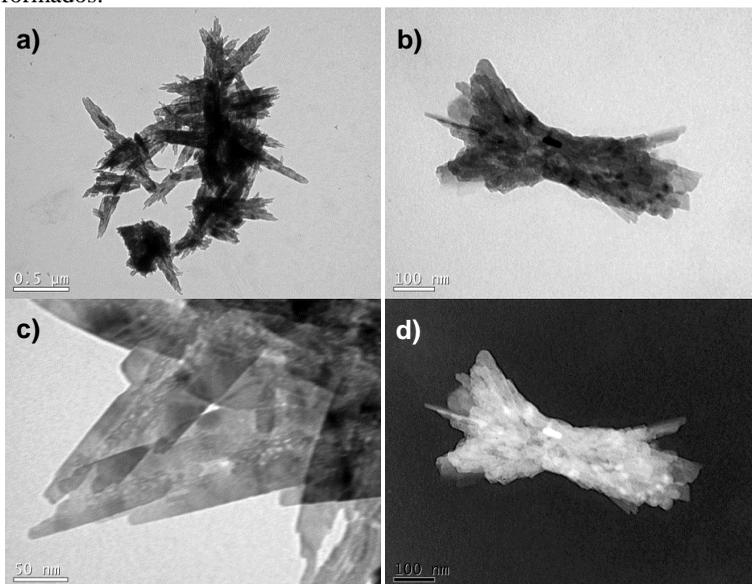
Os bastões formados na amostra D (figura 22) apresentaram largura média de 220nm e comprimento médio de 800 nm, formando estruturas maiores do que na síntese realizada a 50 °C.

Figura 21 - Nanopartículas obtidas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, concentração 0,1 M e temperatura 75 °C: a) imagem em campo claro das partículas; b) e d) microfotografia em campo claro e campo escuro; c) ampliação de uma partícula formada.



A temperatura de reação apresenta influência na orientação preferencial de crescimento dos cristais. Na temperatura de 50 °C, os cristalitos se aglomeram em estruturas tridimensionais com 6 pontas, e na temperatura de 75 °C, o crescimento dos cristais segue uma orientação linear, formando partículas semelhantes a um pequeno bastão.

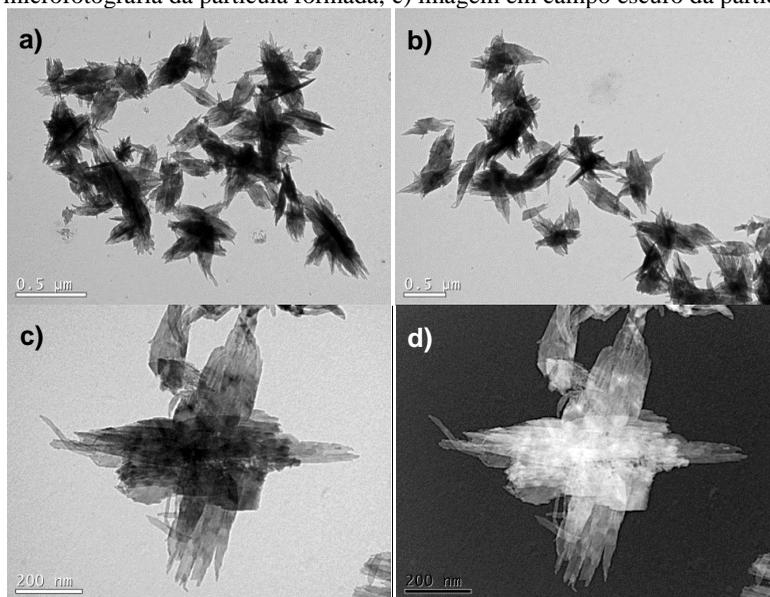
Figura 22 - Nanopartículas obtidas com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, concentração 0,2 M e temperatura 75 °C: a) imagem em campo claro das partículas; b) e d) microfotografia em campo claro e campo escuro; c) ampliação dos cristallitos formados.



5.2.2 Amostras de nanopartículas preparadas a partir de cloreto de cobre

Nos resultados obtidos com o precursor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi selecionada para análise no MET a amostra E, apresentada na figura 23, e mostrou também a formação de aglomerados, e tamanho médio de cristalito maior do que os desenvolvidos com o precursor sulfato de cobre nas mesmas condições (0,1 M e 50 °C). Neste caso, os cristallitos com tamanho médio de 21 nm, formaram estruturas em forma de folha com dimensões médias de 220 nm na largura e de 830 nm no comprimento, também com posterior aglomeração em estruturas tridimensionais.

Figura 23 - Nanopartículas obtidas com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, concentração 0,1 M e temperatura 50 °C: a) e b) imagem em campo claro das partículas; c) microfotografia da partícula formada; d) imagem em campo escuro da partícula.



Os tamanhos de cristalito calculados a partir das microfotografias de MET e os valores obtidos pelo método de Scherrer apresentaram boa correlação, vide tabela 10. A diferença encontrada nas amostras C e E correspondem a condições de reação onde as nanopartículas sintetizadas apresentaram misturas de óxido de cobre (II) com outros compostos.

Tabela 10 – Comparação dos tamanhos médios de cristalito (nm) obtidos pelo método de Scherrer e pelas microfotografias de MET.

Precursor	Amostra	Scherrer (nm)	MET (nm)
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	A	10,7	10,7
	B	10,0	10,9
	C	13,8	36,9
	D	14,1	14,6
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	E	14,5	20,8

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

A composição química qualitativa das amostras de nanopartículas sintetizadas foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando a análise por energia dispersiva de raios X (EDX).

5.3.1 Amostras de nanopartículas desenvolvidas com sulfato de cobre

As amostras A, B, C e D (precursor CuSO_4) são apresentadas nas figuras 24, 25, 26 e 27, respectivamente. As análises de EDX foram realizadas com ampliação de 500X e podem ser observadas nas figuras a seguir.

Os resultados da análise por energia dispersiva indicam a presença de apenas cobre e oxigênio nas amostras desenvolvidas com este precursor. Os outros dois picos que aparecem nas figuras 24 (b), 25 (b), 26 (b) e 27 (b), correspondem à presença de carbono e ouro utilizados, respectivamente, na fita de suporte e no recobrimento das amostras.

Figura 24 - Nanopartículas de CuO , obtidas com o precursor CuSO_4 , conc. 0,1 M e temp. 50°C : a) ampliação 500X; b) análise elemental realizada por EDX.

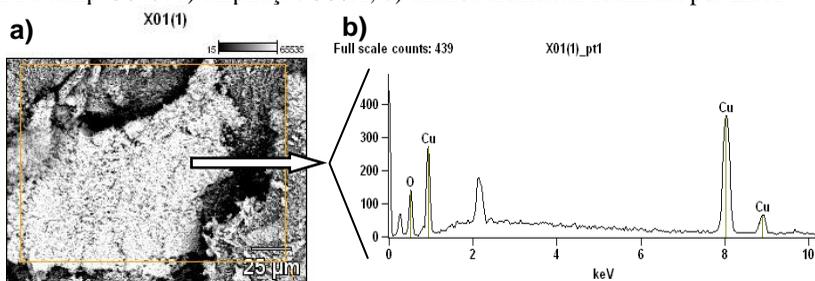


Figura 25 - Nanopartículas de CuO, obtidas com o precursor CuSO_4 , conc. 0,2 M e temp. 50°C : a) ampliação 500X; b) análise elemental realizada por EDX.

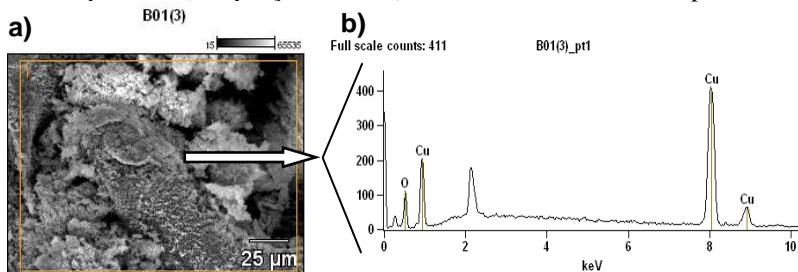


Figura 26 - Nanopartículas de CuO, obtidas com o precursor CuSO_4 , conc. 0,1 M e temp. 75°C : a) ampliação 500X; b) análise elemental realizada por EDX.

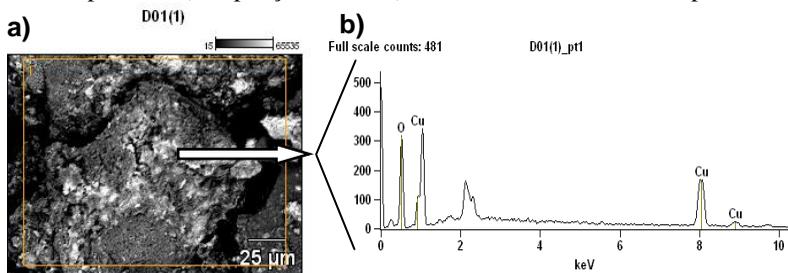
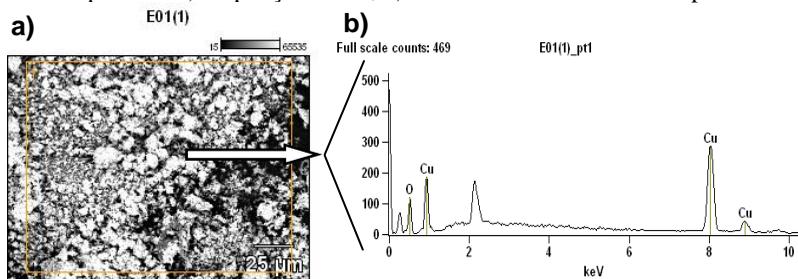


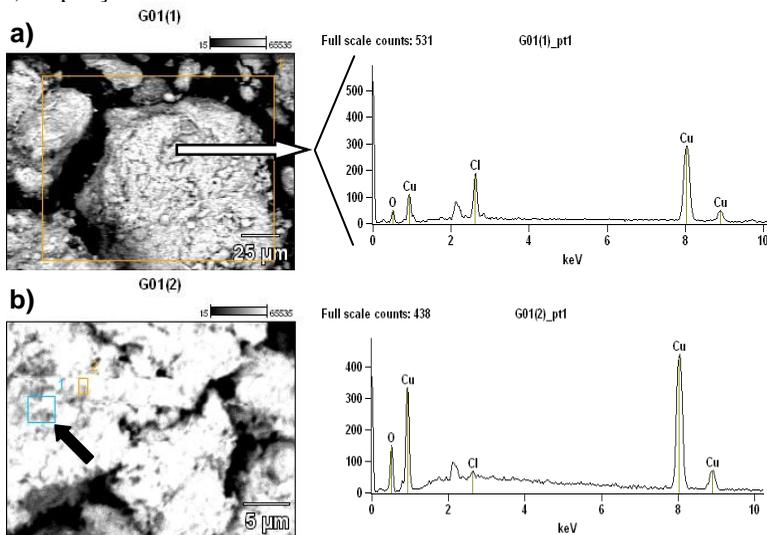
Figura 27 - Nanopartículas de CuO, obtidas com o precursor CuSO_4 , conc. 0,2 M e temp. 75°C : a) ampliação 500X; b) análise elemental realizada por EDX.



5.3.2 Amostras de nanopartículas desenvolvidas com cloreto de cobre

Entre as amostras preparadas com o precursor cloreto de cobre (CuCl_2) foi selecionada para esta análise a amostra E, preparada a 50°C e com concentração de 0,1 M do precursor. A análise realizada por EDX indica a presença do elemento Cloro na sua composição, figura 28 (a). A análise realizada com ampliação de 3000 vezes indicou a presença de cloro na amostra mesmo quando realizada em uma pequena porção da amostra, figura 28(b).

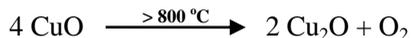
Figura 28 - Análise elemental realizada por EDX de nanopartículas de CuO , obtidas com o precursor CuCl_2 , conc. 0,1 M e temp. 50°C : a) ampliação 500X; b) ampliação 3000X.



5.4 ANÁLISE TÉRMICA (TG e DSC)

Foram realizadas análises por termogravimetria (TG) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC) nas amostras sintetizadas a 50°C e com concentração do precursor de 0,2 M (Amostras B e F), vide figuras 29 e 30.

De acordo com Patnaik (2003), o aquecimento acima de 800 °C, converte o óxido de cobre (II) em óxido de cobre (I), pela reação descrita pela equação química:

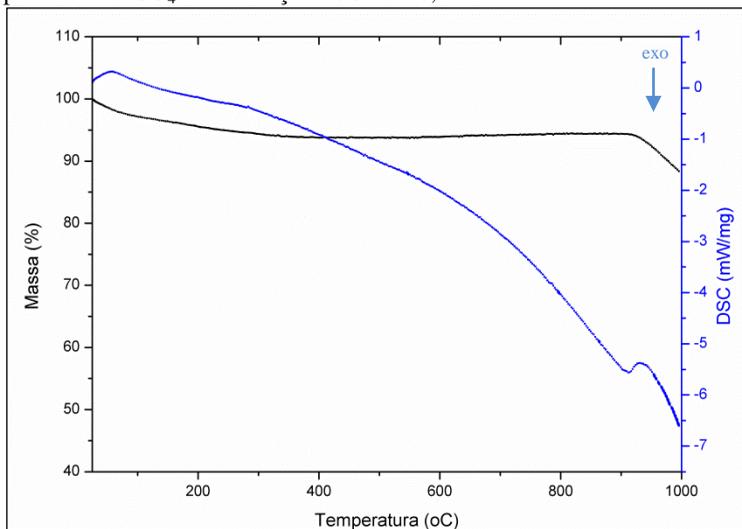


Acima desta temperatura, o óxido de cobre (I) se torna mais estável.

Por este motivo, as amostras foram submetidas até a temperatura de 1000 °C para se observar a estabilidade térmica dos precipitados obtidos e a decomposição térmica do CuO.

Observando os gráficos contidos nas figuras 29 e 30, pode-se notar a grande diferença entre os dois materiais sintetizados. A amostra B (figura 29), produzida com o precursor sulfato de cobre, apresentou perda de massa de aproximadamente 3,4% na faixa de temperatura entre 25 e 136 °C, provavelmente pela vaporização de água contida na amostra. Existe um pequeno pico em 283 °C, associado a uma perda de massa de 1,15%, devido a eliminação de água de cristalização, os eventos estão descritos na tabela 11.

Figura 29 - Análise térmica por TG e DSC da amostra B, obtida com o precursor CuSO₄ nas condições: 50 °C e 0,2 M.



Essa amostra apresentou boa estabilidade térmica, perdendo 5,6% da sua massa até o início da decomposição do CuO em aproximadamente 900 °C. A diferença encontrada na temperatura de decomposição do óxido de cobre (II) pode ser provocada pela resolução utilizada no ensaio (10 °C/min).

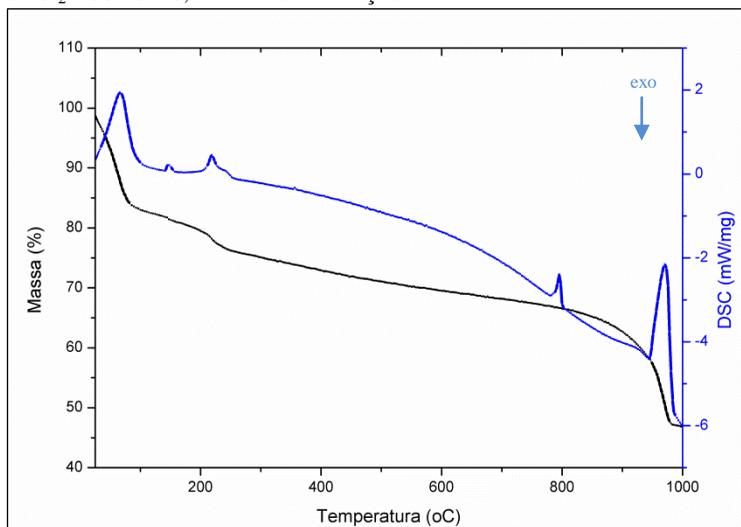
Tabela 11 - Resultados obtidos experimentalmente na análise térmica da amostra B, obtida com o precursor CuSO₄ nas condições: 50 °C e 0,2 M.

Evento	Intervalo Temp. (°C)	Pico (°C)	Perda de massa (%)
1	25,6 - 136,4	58,2	3,38
2	230,8 - 349,0	283,1	1,15
3	909,2 - 995,6	943,8	5,98

Fonte: Dados estimados no software OriginPro 8.

O comportamento térmico da amostra F (figura 30) composta pela mistura de óxido de cobre II e os compostos clorados de fórmula química Cu₂(OH)₃Cl, apresentou maior instabilidade e maior perda de massa na faixa de temperatura utilizada.

Figura 30 - Análise térmica por TG e DSC da amostra F, obtida com o precursor CuCl₂ a 50 °C e 0,2 M de concentração.



Efetuada a análise pela curva diferencial (DSC), são observados três picos endotérmicos na curva DSC até 250 °C, que devem ser provocados pela desidratação dos cristais formados. Os eventos são apresentados detalhadamente na tabela 12. Outro pico endotérmico aparece em cerca de 800 °C, com uma pequena perda de massa associada (0,36%), caracterizando uma provável transição cristalina, seguida de uma grande perda de massa indicando a decomposição dos compostos presentes.

Tabela 12 - Resultados obtidos experimentalmente na análise térmica da amostra B, obtida com o precursor CuSO_4 nas condições: 50 °C e 0,2 M.

Evento	Intervalo Temp. (°C)	Pico (°C)	Perda de massa (%)
1	25,9 - 107,3	66,1	15,84
2	141,4 - 154,1	147,8	0,63
3	201,3 - 252,0	218,5	3,25
4	782,7 - 800,1	796,1	0,36
5	943,7 - 985,7	970,8	11,20

Fonte: Dados estimados no software OriginPro 8.

6 CONCLUSÃO

A obtenção de nanopartículas de óxido de cobre (II) foi realizada neste trabalho a partir de dois precursores: sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), utilizando concentrações de 0,1 M e 0,2 M; e temperaturas de 50 °C e 75 °C.

A caracterização por difração de raios X mostrou a presença de uma fase cristalina de óxido de cobre (II) nas amostras sintetizadas com o precursor sulfato de cobre. Porém, com este mesmo precursor, aumento da temperatura para 75 °C provocou o aparecimento dos compostos *brochantite* ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) e *Posnjakite* ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em conjunto com a fase de óxido de cobre (II), apenas na concentração de 0,1 M do precursor.

Nas amostras desenvolvidas a partir do precursor cloreto de cobre foi identificada uma mistura de fases com a presença de compostos clorados com a fórmula química $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, e uma fase de óxido de cobre (II). Este composto clorado apresenta polimorfismo e sua forma mais estável é denominada *clinoatacamite*.

O tamanho de cristalito foi calculado pela Fórmula de Scherrer e os menores tamanhos médios de cristalito foram obtidos no uso de sulfato de cobre como precursor. Observou-se que o aumento da temperatura favorece o desenvolvimento de outras fases cristalinas além do óxido de cobre (II), durante a reação entre o precursor e o hidróxido de sódio.

A análise térmica evidenciou a diferença dos materiais obtidos com a amostra feita a partir de sulfato de cobre perdendo 5,6% da massa até a temperatura de decomposição do CuO. Como comparação, a amostra feita a partir de cloreto de cobre perdeu mais de 30% da massa, considerando 800 °C como a temperatura de decomposição.

A análise de sua composição elementar por EDX demonstrou a presença de cloro, cobre e oxigênio na amostra feita com o precursor cloreto de cobre e de apenas cobre e oxigênio nas amostras desenvolvidas a partir de sulfato de cobre.

A morfologia das nanopartículas e suas dimensões foram observadas em microfotografias de MET, nas quais, as nanopartículas se apresentam como agregados de cristalitos na forma de um pequeno bastão, organizados em estruturas tridimensionais com dimensões médias variando de acordo com as condições de síntese. As amostras sintetizadas a 50 °C com o precursor sulfato de cobre apresentaram estruturas com menores dimensões do que na temperatura de 75 °C, formando assim um material mais interessante para futuras aplicações.

Com a utilização de cloreto de cobre como precursor os aglomerados tem a forma de uma folha, que depois formam estruturas tridimensionais maiores com cerca de 830 nm no seu comprimento, com forma similar às encontradas com o outro precursor.

O tamanho médio de cristalito apresentou boa correlação entre os valores obtidos pelo método de Scherrer e as microfotografias de MET. A formação de uma única fase de óxido de cobre (II) no material sintetizado a partir do precursor sulfato de cobre, utilizando as condições de reação adequadas, permite a preparação de nanocristais para diversas aplicações posteriores.

O método de coprecipitação utilizado se mostrou rápido e simples, utilizando apenas materiais comuns a um laboratório de química e temperaturas de reação moderadas.

Como sugestão de trabalhos futuros, seria interessante: (i) avaliar o tipo de nanoestrutura que se formaria com diferentes precursores; (ii) utilizar outras faixas de concentração e temperatura para controlar a formação de agregados; (iii) aplicar nanopartículas de óxido de cobre em substrato têxtil, ou tintas para avaliar suas características antimicrobianas; e (iv) avaliar o efeito combinado com outros óxidos metálicos em substratos têxteis.

REFERÊNCIAS

AMELINCKX, S. et al. (Org.). **Eletron microscopy: principles and fundamentals**. Weinheim: VCH, 1997.

ANANTH, A. et al. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 179-188, out. 2014. In Print.

APARNA, Y.; RAO, K. V. E.; SUBBARAO, P. S. Synthesis and Characterization of CuO Nano Particles by Novel Sol- Gel Method. **2nd International Conference on Environment Science and Biotechnology**, Singapore, v. 48, p. 156-160, 2012.

BERNAL, Cláudia et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**. São Paulo, v. 25, n. 5, 2002.

BRANDON, David; KAPLAN, Wayne D. **Microstructural characterization of materials**. Chichester: John Wiley and Sons, 2008.

CADIOLI, Luiz P.; SALLA, Luzia D. Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. **Revista de Ciências Exatas e Tecnologia**. São Paulo, v.1, n.1, p. 98-105, 2006.

CAMACHO, Cristiano S.; **Produção por plasma de nanotubos alinhados e suas aplicações em sensores de gases**. Orientando por Fernando Lázaro Freire Junior. Rio de Janeiro, 2009, 100f. Tese (Doutorado em Física)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CHEN, Han et al. Preparation of uniform flower-like CuO and flower-like CuO/graphene composite and their application in lithium ion batteries. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. v. 22, n. 10, p. 2523-2528, 2012.

CLEARFIELD, A.; REIBENSPIES, J.; BHUVANESH, N. **Principles and applications of powder diffraction**. Oxford: John Wiley and Sons, 2008.

CORRIU, Robert; ANH, Nguyễn T. **Molecular chemistry of sol-gel derived nanomaterials**. Great Britain: John Wiley and Sons, 2009.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Reading: Addison-Wesley, 1978.

DAFF, Thomas D. et al. Computer simulations of the effect of atomic structure and coordination on the stabilities and melting behaviour of copper surfaces and nano-particles. **Surface Science**, v. 603, n. 3, p. 445-454, fev. 2009.

DAREZERESHKI, E.; BAKHTIARI, F. A novel technique to synthesis of tenorite (CuO) nanoparticles from low concentration CuSO₄ solution. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 47, n. 1, p. 73-78, 2011.

DAS, D. et al. Synthesis and evaluation of antioxidant and antibacterial behavior of CuO nanoparticles. **Colloids and surfaces. B, Biointerfaces**, v. 101, p. 430-433, jan. 2013.

DEVI, A. B. et al. Novel synthesis and characterization of CuO nanomaterials: Biological applications. **Chinese Chemical Letters**, jul. 2014. In Print.

DINNEBIER, Robert E.; BILLINGE, Simon J. L. (Org.). **Powder diffraction: theory and practice**. Cambridge: RSC, 2008.

DIZAJ, S. M. et al. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, v. 44, p. 278-284, nov. 2014.

EL-NAHHAL, Issa M. et al. Nanostructured copper oxide-cotton fibers: synthesis, characterization, and applications. **International Nano Letters**, v. 2, n. 1, p. 14-18, 2012.

EL-TRASS, A. et al. CuO nanoparticles: Synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 7, p. 2997-3001, jan. 2012.

FREESTONE, Ian et al. The Lycurgus Cup - A Roman nanotechnology. **Gold Bulletin**. England, v. 40, n. 4, p. 270-277, 2007.

FROST, R. L. Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v.59, n. 6, p. 1195-1204, abr. 2003.

GABBAY, J. et al. Copper Oxide Impregnated Textiles with Potent Biocidal Activities. **Journal of Industrial Textiles**, v. 35, n. 4, p. 323-335, abr. 2006.

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica - parte II. **Cerâmica**. São Paulo, v. 34, p. 163-164, 1988.

HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: fundamentals and applications to polymer science**. Chichester: John Wiley and Sons, 1999.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**. São Paulo, v. 26, p. 17 - 24, 1980.

JOLIVET, Jean-Pierre et al. **Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state**. Chichester: John Wiley and Sons, 2000.

LALINA, John N.; CLEARY, David A. **Principles of Inorganic Materials Design**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2010.

LANJE, Amrut S. et al. Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles. **Advances in Applied Science Research**. v. 1, n. 2, p. 36-40, 2010.

LIU, Ru-Shi (Org.). **Controlled Nanofabrication: advances and applications**. New York: Taylor and Francis, 2013.

MARZÁN, Luis M. L.; KARMAT, Prashant V. **Nanoscale Materials**. New York: Kluwer, 2004.

MORITZ, M.; GESZKE-MORITZ, M. The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial

nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 596-613, jul. 2013.

NALWA, Hari S. (Org.). **Nanostructured materials and nanotechnology**. San Diego: Academic Press, 2002.

POOLE Jr., Charles P. P.; OWENS, Frank J. **Introduction to nanotechnology**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2003.

PATNAIK, Pradyot. **Hanbook of inorganic chemicals**. New York: McGraw-Hill, 2003.

PHIWDANG, K. et al. Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors. **Energy Procedia**, v. 34, p. 740-745, jan. 2013.

RODRÍGUEZ, José A.; FERNÁNDEZ-GARCIA, Marcos (Org.). **Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2007.

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES. Institute of Experimental Mineralogy. **Crystallographic and crystallochemical database for minerals and their structural analogues**. [S. l.], 2006. Disponível em: <<http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>>. Acesso em: 16 jun. 2014.

SANKAR, R. et al. Anticancer activity of Ficus religiosa engineered copper oxide nanoparticles. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 44, p. 234-239, nov. 2014.

SCHLAGER, N.; WEISBLATT, J.; NEWTON, David E. (Org.). **Chemical compounds**. New York: Thomson Gale, 2006.

SERGEEV, G. B.; KLABUNDE, K. J. **Nanochemistry**, 2 ed. Amsterdam: Elsevier, 2013.

SHACKELFORD, James F. **Ciencia dos Materiais**. São Paulo: Pearson, 2008.

SUNAGAWA, Ichiro. **Crystals: growth, morphology and perfection**. Cambridge: Cambridge University, 2005.

VOGEL, Ulla et al. (Org.). **Handbook of nanosafety**: measurement, exposure and toxicology. London: Elsevier, 2014.

WOLD, Aaron; DWIGHT, Kirby. **Solid state chemistry**: synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides. [S.l.]: Springer, 1993.

WONGPISUTPAISAN et al. Sonochemical synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles. **Energy Procedia**, v. 9, p. 404-490, 2011.

ZHOU, Weilie; WANG, Zhong L. **Scanning microscopy for nanotechnology**: techniques and applications. New York: Springer, 2006.