

# 1 Introdução

Desde o começo da civilização é notória a influência do Homem sobre o meio em que vive e vice-versa. Ao longo desta trajetória de mudanças, percebe-se que alguns exemplos dessa interação são marcantes, tais como, a manipulação do fogo, a utilização das diversas formas de energia, o descobrimento da roda e a elaboração de máquinas.

Atualmente, a sociedade tem preocupações crescentes com as questões ambientais e a sustentabilidade. A administração dos recursos minerais tem sido um foco correlato e, paralelamente, as pressões sociais exigem providências dos agentes econômicos [1]. Aliado a isso, os ambientalistas do mundo inteiro ganharam força para questionar e condicionar o modelo industrial, onde administradores (públicos e privados), assim como pesquisadores, têm buscado soluções que apontam para a redução dos desperdícios e a reciclagem.

A questão dos resíduos, por exemplo, está sendo direcionada no sentido de minimizar sua geração[2]. Isso é o resultado da intensidade do uso de materiais ao longo do tempo, que tende a aumentar, visto estarem ligadas ao aumento da população e da economia; fazendo com que aumentem as inquietações a respeito do futuro, no que tange questões como exaustão de recursos e energia.

Assim sendo, no campo das soluções, as evoluções tecnológicas e o desenvolvimento de materiais são novas concepções e, portanto, exigem inovações. No âmbito dos materiais houve uma complexa combinação de materiais primários, associados a metais, cerâmicos e plásticos[3-5].

Cabe destacar, dentro deste cenário, a participação das engenharias, especialmente a de materiais, como peça fundamental na promoção de pesquisas e busca por novos materiais com características diferenciadas, com grau crescente de especificidade, Essas características conferem propriedades aos materiais que, quando ajustadas apropriadamente, implicam em maior durabilidade e,

conseqüentemente menor consumo de matéria prima. Dentro dessa ampla faixa de novos materiais encontram-se os compósitos.

Os compósitos caracterizam-se por combinar propriedades de distintos materiais. Podem ser constituídos por dois ou mais componentes, onde cada um individualmente contribui para a característica final do produto desejado. Podem ser citados como exemplos, os compósitos com matriz metálica e os com matriz cerâmica, sendo que este último tem disperso em sua composição, geralmente, um metal de transição e apresenta aplicações intensas na indústria eletrônica[6-9].

Os compósitos podem ser elaborados pelos mais diversos métodos, tais como, precipitação, implantação, deposição química de vapores [10-16].

Vale ressaltar, que no segmento dos compósitos, existe ainda a possibilidade de construções nanoestruturadas. Dessa forma, percebe-se claramente que novas tecnologias estão em processo de desenvolvimento para atender ao atual nível de possibilidades, dentre as quais, aquelas onde tais características conferem propriedades específicas e diferenciadas aos materiais[17]. Diante deste quadro, diversas investigações tem sido conduzidas no âmbito dos materiais compósitos e nanocompósitos[18]. Todavia, percebe-se que a grande maioria destas concentram-se nos aspectos associados com a caracterização, sem maiores preocupações quanto a influência das condicionantes operacionais sobre o processo de síntese. Assim sendo, torna-se oportuna à investigação de processos que produzem compósitos, inclusive os nanoestruturados, onde a ênfase é dada na termodinâmica e cinética das principais reações químicas envolvidas nos mesmos. Além disso, é extremamente conveniente a obtenção de materiais compósitos que se caracterizem pela homogeneidade, tais como os varistores, onde partículas metálicas são dispersas em uma matriz cerâmica (óxido) pizeoelétrica. Isto porque as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas são decorrentes das micro/nano estruturas e seus arranjos no interior do material.

Então, o presente trabalho é dedicado ao estudo da obtenção e caracterização do compósito (Co-ZnO) que apresenta interesse no segmento dos varistores<sup>1</sup>. Também, de maneira a atender as expectativas micro/nano estruturais o processo está baseado na preparação de um precursor, constituído dos óxidos de

---

<sup>1</sup> Vide Anexo I

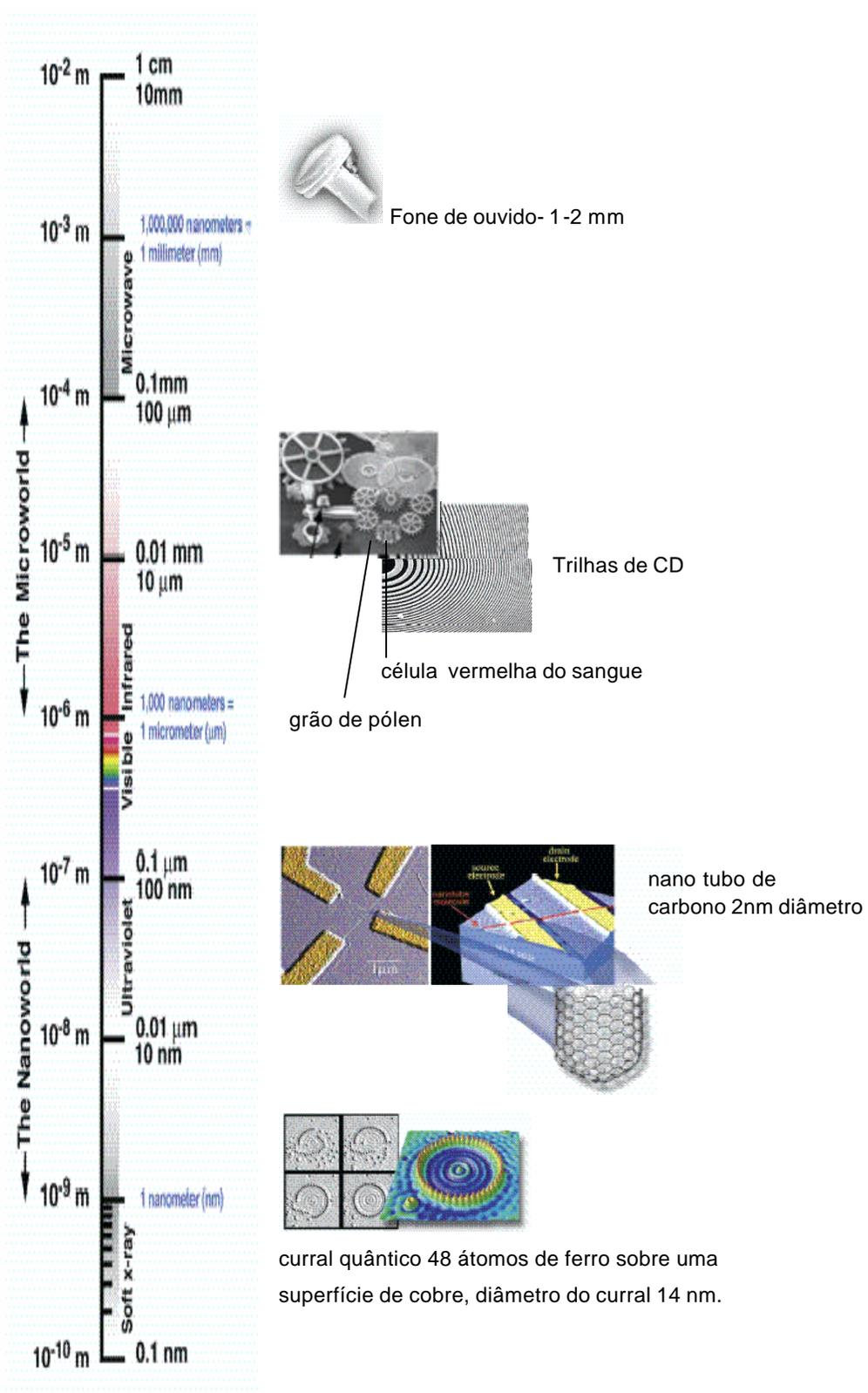
Co e Zn na forma de solução sólida, seguida de uma redução preferencial do cobalto com hidrogênio.

Os objetivos do trabalho estão canalizados para uma abordagem termodinâmica (teórica) das principais reações do processo (obtenção dos óxidos de Co e Zn a partir da pirólise dos respectivos nitratos e redução dos óxidos com hidrogênio) assim como para estudo cinético (experimental) da etapa de redução. Os materiais obtidos experimentalmente (óxidos, óxidos co-precipitados, metal e composto) foram caracterizados por diferentes métodos, tendo em vista uma avaliação do processo proposto, através de uma apreciação de suas características mais marcantes, inclusive nanoestruturais dos mesmos.

Considerando o vínculo deste trabalho com as nanoestruturas, parece oportuno incluir o relato que se segue, onde são descritos aspectos da nanotecnologia, incluindo algumas possibilidades de utilização dos materiais nanoestruturados e mencionando também alguns dos processos de síntese/processamento.

**Nanotecnologia,** É interessante observar, que esse termo tem sido vinculado à tecnologias que lidam com partículas com comprimento entre 1 e 100 nanômetros (nm)[19]. O nanômetro é um bilionésimo do metro e significa, por exemplo, a dimensão de uma coluna com 10 átomos de hidrogênio, ao passo que o diâmetro de um fio de cabelo humano encontra-se entre 50.000 e 150.000 nm. A Figura 1, a seguir, ilustra estes comentários.

Figura 1 Escala dos materiais naturais e os construídos pelo homem.



Muitos dos comportamentos físicos e químicos dos materiais isoladamente são conhecidos e bem estabelecidos, todavia no nível nanométrico, esses materiais exibem propriedades que não podem ser explicadas pelos modelos e teorias tradicionais. Algumas dessas diferenças resultam da contínua modificação das características com a mudança de escala e atingem a eletrônica, biotecnologia, medicina, transportes, agricultura, meio ambiente entre outras áreas.

Dentre os avanços associados com a nanotecnologia podem ser citados os laptops, mais poderosos que os antigos mainframes, materiais supercondutores para transmissão de energia de alta eficiência, compósitos com resistência muito maior que o aço[20-22]. Outros exemplos marcantes citados na literatura, incluem catalisadores altamente específicos, sensores para detecção de substâncias químicas e biológicas, máquinas movidas à energia solar (fótons), ou de fontes de energia de origem molecular, geradas por reações químicas. Materiais que sejam fortes, dúcteis e leves, que possibilitarão o aumento de eficiência dos transportes aéreos e terrestres, magnetos de alto desempenho, que deixarão os motores elétricos mais eficientes. Ligas e cerâmicas de alta dureza para fabricação de ferramentas de corte, que irão melhorar ainda mais a eficiência das peças produzidas. Melhoria da superfície dos materiais que levarão à redução do atrito e que possuam boa resistência, diminuindo o consumo dos combustíveis. Materiais inteligentes para as tintas de recobrimento, que permitam a mudança de cor com a temperatura, para que possam proporcionar maior conforto térmico, possibilitando também melhorias na eficiência energética.

Dentre as inúmeras propriedades que podem ser modificadas, temos a magnética e a quantização entre outros efeitos que podem ocorrer nos materiais magnéticos nanoestruturados. A habilidade para controlar o crescimento de filmes finos em escala atômica proporciona desempenhos nunca antes imaginados. O progresso nesta área é movido pela necessidade crescente de armazenamento de dados.

As propriedades de transporte térmico de materiais nanoestruturados receberam pouca atenção na década passada. É sabido que materiais policristalinos exibem baixa condutividade térmica, tanto quanto simples cristais com poucos defeitos na rede cristalina do mesmo material. Muitos pesquisadores concluíram que isso pode resultar numa significativa redução da condutividade térmica de materiais nanoestruturados tais como yttrium estabilizado em zircônio

(YSZ), que pode levar a sua aplicação como barreira térmica em materiais de recobrimento. A redução na condutividade é esperada, em função do espalhamento dos contornos de grão. Em contraste com a redução de condutividade térmica exibida por filmes finos nanoestruturados, surgem oportunidades para o aumento das taxas de transporte de calor em fluidos, que tenham partículas nanocristalinas metálicas em suspensão, esses nanofluidos exibem aumento na taxa de transporte térmico em detrimento dos fluidos que não possuem os nanocristais em suspensão[24-31]. Pesquisas nos campos das propriedades ópticas, eletrônicas e transporte, dos semicondutores de estrutura nanométrica podem ser dramaticamente alteradas, pelo controle de suas formas e tamanhos sem alteração de sua composição. Quando elétrons e vacâncias de uma rede cristalina são confinados em dimensões menores que seus comprimentos de onda (de Bröglie, de comprimento tipicamente entre 1 e 30 nm), os efeitos quântico-mecânicos aparecem[32-34].

Gaiolas moleculares podem ser uma alternativa para o isolamento, remoção e deposição de rejeitos radioativos, que são um dos grandes desafios para os cientistas atualmente. Dados estruturais obtidos por DRX de pós a alta pressão, demonstram que armadilhas tais como as zeólitas, podem separar rejeitos tóxicos do meio ambiente. Usando-se uma super hidratação, a absorção seletiva do excesso de água pelas zeólitas, possibilita a troca iônica de radioisótopos tais como  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{60}\text{Co}$ , por meio de um mecanismo de aprisionamento isso pode ser realizado. A troca iônica dar-se-á a alta pressão, os poros das zeólitas uma vez expandidos devido ao excesso de água admitem em seu interior os radioisótopos, após a diminuição de pressão os poros contraem-se e aprisionam os radioisótopos[35].

Evoluções científicas (baseadas em pesquisa e desenvolvimento) no segmento da engenharia de materiais estão sensivelmente atreladas ao progresso da síntese e do processamento. A nanotecnologia também trilha por este caminho. São basicamente três as estratégias empregadas para a produção de materiais nanoestruturados: a produção de nanopartículas e sua distribuição sobre superfícies, crescimento de filmes finos e de grãos ultrafinos e síntese de materiais compósitos [36-39].

A síntese de nanopartículas é uma área de grande extensão no segmento de pesquisa, que no passado foi impulsionada pela necessidade do desenvolvimento

de catalisadores. Todavia, o desenvolvimento de análises e caracterizações, *in situ*, no estudo da síntese de nanopartículas em tempo real, oferece agora novas possibilidades para a obtenção de materiais com propriedades diferenciadas, para uma vasta gama de funções específicas. Progressos neste campo requerem avançados equipamentos de síntese e sistemas de caracterização sofisticados, tais como, AFM<sup>2</sup>, SEM<sup>3</sup>, TEM<sup>4</sup> e STEM<sup>5</sup> que auxiliam no entendimento das estruturas e propriedades dos materiais estudados. Jamais tinha sido possível investigar o impacto causado por um único átomo. Átomos individuais podem modificar significativamente as propriedades físicas de um simples cristal. Em semicondutores, por exemplo, a presença de um único átomo dopante entre 10<sup>19</sup> átomos, leva a mudanças drásticas nas propriedades macroscópicas. A possibilidade de identificar, localizar e medir um só átomo é de fundamental importância na era nanotecnológica. As correções de aberrações nos microscópios eletrônicos de transmissão possibilitam não somente a obtenção da imagem de um átomo individualmente, mas também sua caracterização química. Isso traz melhorias na sensibilidade das informações no limite quântico e aumento na capacidade de investigação no ambiente eletrônico de um único átomo[40].

Outra importante classe de transformações de fase na nanotecnologia envolve métodos de aerosol para síntese de nanopartículas, bem como a condensação de gases inertes e a pirólise. A preparação de nanocristais tiveram, também, na química dos colóides um importante aliado[41-44].

Os esquemas básicos de processamento incluem a consolidação direta de nanopartículas, a sinterização de pós, que consiste em partículas que são submetidas a aquecimento e prensagem mecânica, acompanhadas às vezes de transformações de fase. Esses processos estão sujeitos a problemas associados com porosidade e o crescimento dos grãos, que requerem estudos fundamentais do comportamento cinético bem como das propriedades mecânicas desses sistemas, para que possam ser solucionados[45].

---

<sup>2</sup> Abreviatura de microscopia de força atômica (Atomic Force Microscopy).

<sup>3</sup> Abreviatura de microscopia eletrônica de varredura (Scanning Eletronic Microscopy).

<sup>4</sup> Abreviatura de microscopia eletrônica de transmissão (Transmission Eletronic Microscopy).

<sup>5</sup> Abreviatura de microscopia eletrônica de transmissão modo varredura (Scanning Transmission Eletronic Microscopy).