

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGE3M

**Síntese por CVD de borato de magnésio $Mg_2B_2O_5$
nanoestruturado (*nanorods*) e sua caracterização
microestrutural**

Rúbia Young Sun Zampiva

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

Março 2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais - PPGE3M**

**Síntese por CVD de borato de magnésio $Mg_2B_2O_5$
nanoestruturado (*nanorods*) e sua caracterização
microestrutural**

Rúbia Young Sun Zampiva

Bacharel em Química Industrial /Licenciada em Química

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre

2013

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovada em sua forma final, pelos orientadores e pela banca examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Tania Maria Hubert Ribeiro

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Carlos Pérez Bergmann pelos ensinamentos, pela oportunidade e excelente orientação.

À Professora Annelise Kopp Alves por toda sua assistência, generosidade.

Aos colegas e amigos Gabriel Kaufman, Luiz Acauan, Marcieli Lubini Priscila Panta, pelo apoio e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho e principalmente pela amizade sincera.

À minha amiga Mariane Giacomini pela amizade e companheirismo em todos esses anos.

Ao aluno de IC, Raul Bica Carlos, que esteve, sempre solícito, atuante em todas as etapas deste trabalho.

Aos alunos de IC e amigos: Gustavo Cunha, Guilherme Adams, Paulo Foschiera sempre dispostos a ajudar, seja para montar um reator ou apenas fazer café.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) e a todos os seus integrantes, que ao longo desses anos se tornaram muito mais que colegas.

Ao Laboratório de Óptica do Instituto de Física pelas análises de refletância difusa e pela colaboração do Prof. Marcelo Pereira.

Ao CME pelas análises de Micrografia Eletrônica de Varredura e Micrografia Eletrônica de Transmissão e pela inspiração e apoio do Prof. Luis Negresco.

A CAPES pelo apoio financeiro, fundamental para realização deste trabalho.

Aos meus pais, com muito carinho, Neudir e Ilda Zampiva por todo o amor e dedicação, e ao meu irmão Samir Zampiva, por todo o apoio e companheirismo que sempre demonstrou.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	X
ABSTRACT	XII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA	4
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
4.1 BORATOS	5
4.2 BORATOS DE MAGNÉSIO	8
4.3 SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE BORATO DE MAGNÉSIO	11
4.3.1 <i>Síntese de Mg₂B₂O₅</i>	12
4.4 DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR (CVD)	13
4.4.1 <i>Classificação segundo pressão de operação</i>	14
4.4.2 <i>Classificação pelas características físicas da fase vapor</i>	15
4.5 MECANISMOS DE CRESCIMENTO DO GRÃO	15
4.5.1 <i>Mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (VLS)</i>	15
4.5.2 <i>Mecanismo Solução-Líquido-Sólido</i>	16
4.5.3 <i>Mecanismo Sólido-Líquido-Sólido (SLS)</i>	17
4.5.4 <i>Mecanismo Vapor- Sólido (VS)</i>	18
4.6 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA POR REFLECTÂNCIA DIFUSA	19
5 METODOLOGIA	21
5.1 MATERIAIS	21
5.2 MÉTODOS	22
5.2.1 <i>Síntese do Borato de Magnésio</i>	22
TABELA 5.1. GASES UTILIZADOS NA SÍNTESE.....	24
5.2.2 <i>Caracterização dos Boratos de Magnésio Sintetizados</i>	25
6 RESULTADOS.....	27
6.1 AVALIAÇÃO DAS FASES E CRISTALINIDADE DOS PRECURSORES	27

6.2	OBTENÇÃO DO BORATO DE MAGNÉSIO	28
FIGURA 6.12.	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO PRECURSOR MG PURO.....	37
6.3	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PARÂMETRO TEMPERATURA.....	38
6.4	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA POR DRS.....	41
7	CONCLUSÕES	42
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	43
	REFERÊNCIAS.....	44

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES POR ANO DE 2000 ATÉ O ANO DE 2012. ACESSADO EM 27.02.2013 WWW.SCIENCEDIRECT.COM	2
FIGURA 4.1: ESTRUTURA DOS BORATOS: BASEADA, ESSENCIALMENTE, EM COMBINAÇÕES DE GRUPOS TRIANGULARES PLANOS BO_3^{3-} E/OU DE GRUPOS TETRAÉDRICOS BO_4^{5-}	5
FIGURA 4.2. ESTRUTURA DO ÍON TETRABORATO (BÓRAX).....	7
FIGURA 4.3. CHAMA DO BORATO DE ETILA ²⁷	8
FIGURA 4.4. DIAGRAMA DE FASES PSEUDO-BINÁRIO DO SISTEMA B_2O_3 -MGO ³³ . ONDE: $\text{MB}_2 = \text{MGB}_4\text{O}_7$, $\text{M}_2\text{B} = \text{MG}_2\text{B}_2\text{O}_5$, AND $\text{M}_3\text{B} = \text{MG}_3\text{B}_2\text{O}_6$	9
FIGURA 4.5. SUANITA: A) SISTEMA CRISTALINO MONOCLÍNICO-PRISMÁTICO; B) MINERAL SUANITA ³⁴	10
FIGURA 4.6. MINERAL KOTOÍTA: A) SISTEMA CRISTALINO ORTORRÔMBICO DIPIRAMIDAL; B) MINERAL KOTOÍTA ³⁵	10
FIGURA 4.7. MODELO DE UM REATOR DE TUBO HORIZONTAL PARA CVD.....	14
FIGURA 4.8. MECANISMO DE CRESCIMENTO VLS: O MATERIAL PRECURSOR DA NANOESTRUTURA, EM FASE VAPOR, É ADSORVIDO PELA GOTA LÍQUIDA (CATALISADOR) E APÓS O ESTADO DE SUPERSATURAÇÃO ESSE MATERIAL FORMA A NANOESTRUTURA (SÓLIDA).....	16
FIGURA 4.9. MECANISMO DE CRESCIMENTO SOLUÇÃO-LÍQUIDO-SÓLIDO, MUITO SIMILAR AO VLS.....	17
FIGURA 4.10. MECANISMO DE CRESCIMENTO SÓLIDO-LÍQUIDO-SÓLIDO.....	18
FIGURA 4.11. MECANISMO DE CRESCIMENTO VAPOR-SÓLIDO.....	18
FIGURA 5.1. FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA EMPREGADA NESSE TRABALHO. ETAPAS DE SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.....	21
FIGURA 5.2. DIAGRAMA DE ELLINGHAM PARA OS ÓXIDOS B_2O_3 E MGO ⁸⁶	22
FIGURA 5.3. REATOR DE LEITO HORIZONTAL PARA CVD UTILIZADO NA SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS.....	23
FIGURA 5.4. ESQUEMA DO REATOR UTILIZADO NO PROCESSO DE SÍNTESE.....	24
FIGURA 6.1. DIFRATOGRAMA DO PRECURSOR B_2O_3	27
FIGURA 6.2. DIFRATOGRAMA DO PRECURSOR MG.....	27

FIGURA 6.3. DIFRATOGRAMA DOS PÓS SINTETIZADOS, MOSTRANDO AS FASES FORMADAS CONFORME A METODOLOGIA APLICADA.	28
FIGURA 6.4. ESPECTRO DE FTIR APRESENTANDO A DIFERENÇA ENTRE BANDAS DAS AMOSTRAS EM RELAÇÃO AOS PARÂMETROS DE SÍNTESE APLICADOS.	29
FIGURA 6.5. MICROGRAFIA DE VARREDURA DA AMOSTRA A1 _{AR} : A) 1000 X, B) SUPERFÍCIE DA AMOSTRA 5000 X C) INTERIOR DA AMOSTRA 5000 X.	31
FIGURA 6.6. MICROGRAFIA DE VARREDURA DA AMOSTRA A2 _{H2} : A) 1000 X, B) SUPERFÍCIE DA AMOSTRA 5000 X C) INTERIOR DA AMOSTRA 5000 X.	32
FIGURA 6.7. MICROGRAFIA DE VARREDURA DA AMOSTRA A3 _{ARAC} : A) 1000 X, B) SUPERFÍCIE DA AMOSTRA 5000 X C) INTERIOR DA AMOSTRA 5000 X.	33
FIGURA 6.8. DISPOSIÇÃO DOS PÓS PRECURSORES NA BARCA DE ALUMINA, APRESENTANDO FUSÃO DA CAMADA SUPERFICIAL COM O AUMENTO DA TEMPERATURA.....	34
FIGURA 6.9. MICROGRAFIA AMOSTRA A4 _{H2AC} : A) 5000 X, B) 50000 X, C) 1000 X, D) 2500 X, E) 5000X E F) 10000 X.	35
FIGURA 6.10. AMOSTRA A4 _{H2AC} : A) MICROGRAFIA DE VARREDURA 50000X; B) MICROGRAFIA DE TRANSMISSÃO.	36
FIGURA 6.11. DIAGRAMA DE FASES B-O ⁹³	36
FIGURA 6.12. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO PRECURSOR MG PURO.....	37
FIGURA 6.13. DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS A4 A 900°C E A 1100°C.	38
FIGURA 6.14. A4 _{H2AC} A) SÍNTESE A 1100 °C, 5000X; B) SÍNTESE A 1100 °C, 15000X; C) SÍNTESE A 900 °C, 5000X; D) SÍNTESE A 900 °C, 15000X.	40
FIGURA 6.15. ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DA AMOSTRA A4 _{H2AC}	41

LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1. GASES UTILIZADOS NA SÍNTESE.	24
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A1_{Ar} – Amostra sintetizada em atmosfera de Ar

A2_{H2} – Amostra sintetizada em atmosfera de H₂

A3_{ArAc} – Amostra sintetizada em atmosfera de Ar e acetonitrila

A4_{H2Ac} – Amostra sintetizada em atmosfera de H₂ e acetonitrila

AACVD – CVD assistido por aerosol

APCVD – CVD à Pressão atmosférica

CVD – Deposição química a vapor

DLICVD – CVD com injeção direta de líquido

DRS – (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*) Espectroscopia de Refletância Difusa

DRX – Difração de raios x

FTIR – (*Fourier Transformer Infrared Spectroscopy*) espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

IV – Infravermelho

LPCVD – CVD à Baixa pressão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

SLS – Sólido-Líquido-Sólido

VLS – Vapor-Líquido-Sólido

VS – Vapor-Sólido

UV – Ultravioleta

UHV CVD – CVD em ultra vácuo

Vis – Visível

1D – uma dimensão

RESUMO

Ao longo dos últimos anos tem aumentado o interesse da comunidade científica no desenvolvimento de estruturas de borato de magnésio. Geralmente, o borato de magnésio é utilizado em conjunto com outros materiais como metais, polímeros, cerâmicas ou macromoléculas formando compósitos. Este borato tem sido largamente utilizado para reduzir o coeficiente de fricção e aprimorar as propriedades mecânicas de compósitos, atuando como material anti-desgaste e inibidos de corrosão. Dentre as fases de borato de magnésio, o $Mg_2B_2O_5$ se destaca por apresentar potencial para aplicações tais como catalisador para conversão de hidrocarbonetos, agente para tratamento eletrocondutivo, semicondutor e material luminescente para aplicação em tubos de raios catódicos. Acredita-se que ao reduzir as dimensões do *bulk* de borato de magnésio a dimensões nanométricas, pode-se oferecer excelentes características para desenvolver e melhorar as potenciais aplicações acima mencionadas. Em geral, estruturas em nanoescala como tubos, fios, *rods*, cintos e *whiskers* têm sido o foco de intensiva pesquisa. Buscando a compreensão dos mecanismos para produção de nanoestruturas de boratos de magnésio, este trabalho está focado no desenvolvimento de uma rota de síntese de *nanorods* de $Mg_2B_2O_5$ que permita a produção de um material com elevada pureza e homogeneidade estrutural a fim de possibilitar uma futura aplicação em dispositivos nanotecnológicos. Os *nanorods* foram sintetizados utilizando como precursor B_2O_3 e Mg metálico em um reator de CVD. Foi analisado o emprego de diferentes atmosferas para a reação, partindo de H_2 , Ar e acetonitrila (CH_3CN). Foi estudado também a influência da temperatura na morfologia e composição dos *nanorods*. As propriedades físico-químicas das estruturas desenvolvidas foram caracterizadas por FTIR e DRX. A estrutura morfológica foi analisada por MEV e MET e as propriedades óticas por DRS. De acordo com os resultados, os *nanorods* foram obtidos com alto grau de pureza e homogeneidade morfológica utilizando uma atmosfera redutora composta por H_2 e CH_3CN .

Palavras-chave: Nanorods , Borato de Magnésio, Rotas de Síntese

ABSTRACT

Over the last few years the interest of the scientific community has increased in the development of magnesium borate structures. Borate has been widely used to reduce the coefficient of friction and improve the mechanical properties of composite materials such as anti-wear and corrosion. Generally, the magnesium borate is used together with other materials such as metals, polymers, ceramics and macromolecules to form compounds. Among the borate magnesium phases, $Mg_2B_2O_5$ contrasts for presenting potential for applications such as acting as a catalyst for hydrocarbon conversion, as an agent for electroconductive treatment, as a semiconductor and luminescent material for application in cathode ray tubes. It is believed that by reducing the borate magnesium bulk dimensions to dimensions of nanostructures, it can provide excellent characteristics to develop and improve the potential applications mentioned above. In general, nanoscale structures such as tubes, wires, rods, belts and whiskers have been the focus of intensive research. Seeking to understand the mechanisms for production of magnesium borate nanostructures, this work is focused on the development of a synthesis method for $Mg_2B_2O_5$ nanorods, enabling the production of a material with high purity and structural homogeneity to enable future application in nanotechnological devices. The physicochemical properties of the structures developed were characterized by FTIR and XRD. The morphological structure was examined by SEM and TEM and the optical properties by DRS. According to the results, high purity and morphological uniform nanorods were obtained using a H_2 and CH_3CN reducing atmosphere.

Keywords: Nanorods, Magnesium Borate, Synthesis method

1 INTRODUÇÃO

A síntese de materiais nanoestruturados unidimensionais tais como nanotubos, nanofios e *nanorods*, é um trabalho de extrema importância quando direcionado à compreensão das propriedades fundamentais das pequenas estruturas, possibilitando a criação de novos materiais funcionais, contribuindo para o desenvolvimento da nanotecnologia¹⁻³. Os nanomateriais têm atraído grande atenção devido às suas propriedades diferenciadas que sugerem aplicações óticas, magnéticas e elétricas⁴⁻⁶.

Os boratos de metais estão no grupo das mais importantes cerâmicas técnicas devido a suas propriedades como alta resistência à temperatura e corrosão, elevada resistência mecânica, características de superisolante, alta leveza e coeficiente de elasticidade, entre outros⁵⁻⁷.

Um importante representante dessa classe de materiais é o borato de magnésio que tem sido largamente utilizado para reduzir o coeficiente de fricção e aprimorar as propriedades mecânicas de compósitos como material anti-desgaste e corrosão^{8,10,11}. Geralmente, o borato de magnésio é utilizado na formação de compostos com outros materiais como metais, polímeros, cerâmicas ou macromoléculas.

Existem três formas de borato de magnésio termodinamicamente estáveis: MgB_4O_7 , $Mg_3B_2O_6$ e $Mg_2B_2O_5$. O $Mg_2B_2O_5$ se destaca por apresentar potencial para aplicações como catalisador para conversão de hidrocarbonetos^{4,20}, agente para tratamento eletrocondutivo, semicondutor e material luminescente para aplicação em tubos de raios catódicos²¹. Além do mais, $Mg_2B_2O_5$ é referenciado como um fósforo para aplicação termoluminescente^{12,13}.

Encontram-se na literatura diversos relatos do desenvolvimento de estruturas de borato de magnésio, em geral, estruturas em nanoescala como tubos, fios, *rods*, cintos e *whiskers* têm sido o foco de intensa pesquisa devido a aplicações em nanodispositivos tecnológicos^{1-8,11-15}.

Em acesso ao portal de buscas *Science Direct* (www.sciencedirect.com), no dia 27 de fevereiro de 2013, foram encontrados 9.967 artigos com a palavra chave “*magnesium borate*”. Foram encontrados ao cruzar este termo com os principais

métodos de síntese 266 artigos utilizando o método de ablação por laser, 1158 utilizando evaporação térmica e, 1061 utilizando deposição química de vapor.

Uma observação importante é que o número de estudos publicados referentes ao borato de magnésio vem aumentando aos poucos ao longo dos anos e neste último ano apresentou um aumento de 24,7% em relação ao ano de 2011, conforme apresentado da Figura 1.1.

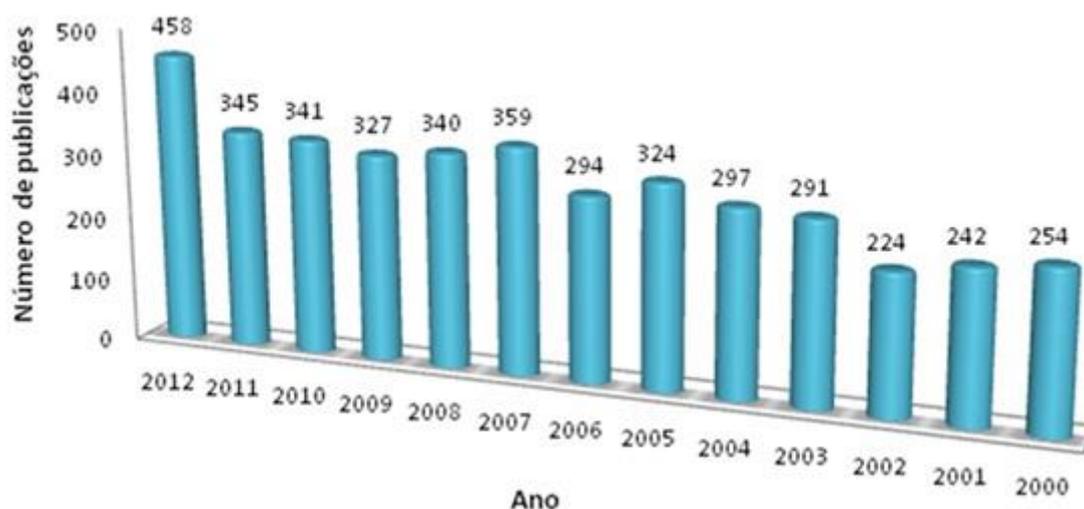


Figura 1.1. Número de publicações por ano de 2000 até o ano de 2012. Acessado em 27.02.2013 www.sciencedirect.com.

A maioria dos boratos de metal podem ser encontrados na natureza e fabricados em laboratório^{4,9,11-19}. Uma variedade de métodos sintéticos é apresentada na literatura, por exemplo, deposição química a vapor (CVD)¹³, métodos sem catalisador¹⁵, sínteses a altas temperaturas em estado sólido^{10,14} e métodos solvotérmicos¹² têm sido largamente utilizados na síntese de 1D micro-/nanoestruturas de borato de magnésio.

Buscando a compreensão dos mecanismos para produção de nanoestruturas de boratos de magnésio, este trabalho está focado no desenvolvimento de uma rota de síntese de *nanorods* de $Mg_2B_2O_5$ que permita a produção de um material com elevada pureza e homogeneidade estrutural a fim de possibilitar uma futura aplicação em dispositivos tecnológicos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar $Mg_2B_2O_5$ nanoestruturado e caracterizá-lo quanto a suas características microestruturais.

2.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral proposto, é necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar os parâmetros de síntese: composição dos gases e a temperatura, para a obtenção dos *nanorods*;
- Caracterizar a estrutura dos *nanorods* por diferentes técnicas: Difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET), Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), propriedades óticas por Espectroscopia de reflectância difusa (DRS).

3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

Para a correta avaliação do alcance dos resultados obtidos neste trabalho investigativo, devem ser consideradas as seguintes limitações no trabalho experimental a ser realizado:

- i) Durante o processo de obtenção, assim como na caracterização das amostras, pode ter ocorrido variações devido a fatores externos como temperatura e umidade atmosférica;
- ii) Durante a síntese das nanoestruturas, por vezes foi necessário trocar peças fundamentais do reator utilizado, como o tubo (câmara de reação) e os controladores. Essas variáveis podem interferir no produto final das sínteses.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Boratos

Borato (derivado do latim *borax-ácis*, que significa sal natural) é o nome dado a todos os sais oxigenados que contêm boro e oxigênio na composição química como ânion de um sal.

O mais simples ânion borato, BO_3^{3-} , tem uma estrutura trigonal planar que é análoga ao ânion carbonato, CO_3^{2-} , sendo isoeletrônica. Boratos de cadeia longa são compostos de unidades estruturais de BO_3 (trigonal planar) ou BO_4 (tetraédrico), unidas por átomos de oxigênio compartilhados²² e podem ter a estrutura cíclica ou linear (Figura 4.1). O borato é a forma mais frequente de ocorrência do boro na natureza, principalmente boratos minerais e borossilicatos.

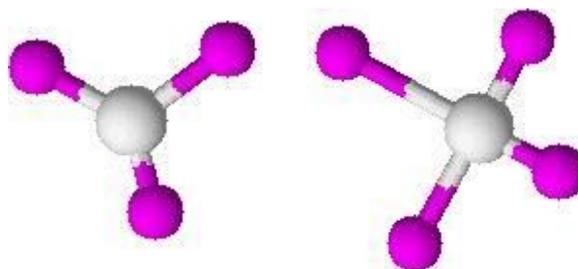


Figura 4.1: Estrutura dos boratos: Baseada, essencialmente, em combinações de grupos triangulares planos BO_3^{3-} e/ou de grupos tetraédricos BO_4^{5-} .

Os boratos possuem propriedades cristaloquímicas similares às dos silicatos e dos fluoretos de alumínio, pois podem se polimerizar, formando cadeias, camadas ou grupos múltiplos isolados, e por isto são de grande interesse para os mineralogistas. Isto se deve ao fato do íon B^{3+} , muito pequeno, coordenar três O^- em sua configuração estável. Como a carga do cátion central é 3 e existem três vizinhos bivalentes, a força de ligação B–O vai ser igual à unidade, portanto exatamente a metade da energia de ligação dos íons oxigênio. Isto permite que um único átomo de oxigênio seja compartilhado por dois átomos de boro ligando assim os triângulos da unidade fundamental dos boratos.

A maior parte dos boratos comuns é formada por folhas interrompidas de triângulos BO_3 nos quais todos os três oxigênios são compartilhados. As folhas são

separadas por camadas de moléculas de água e unidas pelos íons sódio ou cálcio, resultando minerais ou cristais de baixa simetria, moles e bastante solúveis.

É possível preparar uma estrutura tridimensional constituída exclusivamente de triângulos BO_3 , gerando a fórmula B_2O_3 , todavia esta apresenta baixa estabilidade e se desintegra rapidamente, produzindo vidro. Devido a este fato e a tendência de formar redes de triângulos BO_3 , algo desordenado, o boro é utilizado na fabricação de vidro como um "formador de redes", sendo usado na preparação de vidros especiais de baixa densidade e elevada transparência.

Quando o boro forma três ligações covalentes, como no íon borato, BO_3^{3-} , fica dividido em três pares de elétrons. A teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência, mais conhecida pela sigla em inglês *VSEPR* (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*)²³, prediz que para o BO_3^{3-} a estrutura trigonal planar apresenta a configuração que minimiza a energia de repulsão entre os elétrons determinando sua estrutura. Também prediz que em compostos onde o boro faz ligações com três átomos de oxigênio o ângulo entre as ligações será de 120° . Em termos de teoria de ligações de valência, as ligações são formadas por orbitais híbridos sp^2 . O fato deste composto não completar o octeto, o caracteriza como um ácido de Lewis.

Se um átomo de boro trigonal aceita um par de elétrons de uma base de Lewis, ele se torna tetraédrico com configuração sp^3 , satisfazendo a regra do octeto. Ambas as unidades trigonal e tetraédrica podem coexistir em um borato complexo, tal como no ânion bórax, $(\text{B}_4\text{O}_7^{-2})$ (Figura 4.2).

Os boratos podem ser anidros e hidratados. Os anidros, insolúveis em água, frequentemente também em ácidos, são fusíveis a alta temperatura e podem atingir dureza superior a 7. Formam-se em jazidas de alta temperatura. Na sua maioria, formam-se em depósitos salinos, especialmente nos lagos de bórax, como, por exemplo, da Califórnia e marismas da Toscana. Os hidratados, como os boratos com Na e Ca e hidroxilas e/ou água são normalmente solúveis e de dureza baixa. O principal borato anidro é a boracita ($\text{Mg}_6\text{Cl}_2\text{B}_{14}\text{O}_{26}$) e o principal borato hidratado é o bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

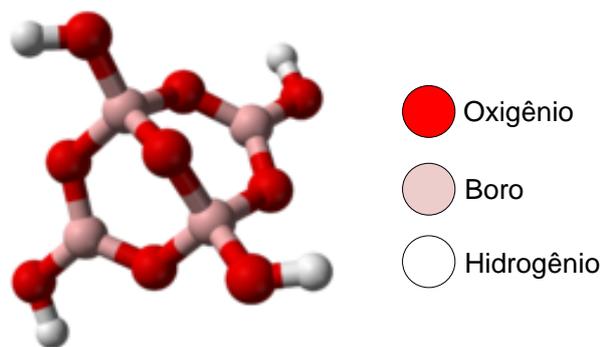
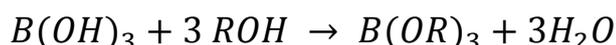


Figura 4.2. Estrutura do íon tetraborato (bórax).

Existe uma diversidade de boratos, desde compostos comuns, mais simples, como o metaborato de sódio, NaBO_2 , e o bórax até compostos complexos como os que apresentam íons poliméricos e ésteres boratados.

Uma quantidade de íons de boratos poliméricos é conhecida. Eles podem ser sintetizados reagindo B(OH)_3 ou B_2O_3 com óxidos metálicos. Por exemplo, diborato $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ em $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (suanita); triborato $\text{B}_3\text{O}_7^{5-}$ em CaAlB_3O_7 (johachidolita); tetraborato $\text{B}_4\text{O}_9^{6-}$ em $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$; metaboratos, tais como LiBO_2 , contendo cadeias longas de estruturas unitárias de BO_3 trigonal, cada uma compartilhando dois átomos de oxigênio com as unidades adjacentes; boratos contendo número de coordenação três ou quatro, incluindo o ânion no bórax e vidros borossilicatos, também conhecidos como *Pirex*[®]. Estruturalmente este é um silicato no qual alguns SiO_4 são substituídos por BO_4 , unidos com um cátion para compensar a diferença de estado de oxidação entre o Si(IV) e o B(III)^{22,24}.

Os ésteres boratados são compostos orgânicos do tipo B(OR)_3 onde o *R* é um grupo orgânico (por exemplo, alquil ou aril). Eles são convenientemente preparados por reações na presença de um agente desidratante, tal como ácido sulfúrico concentrado²⁵, tais como:



O éster boratado é volátil e pode ser removido de uma solução por destilação. Este processo é utilizado em análises de traços de borato e para análise de presença de boro no combustível²⁶. Boratos carbonados queimam com uma chama característica verde (Figura 4.3). Esta propriedade é utilizada para determinar a presença de boro em análises qualitativas²⁷.



Figura 4.3. Chama do borato de etila ²⁷.

O trimetil borato, $B(OCH_3)_3$ é utilizado para produção de ésteres bóricos pela companhia Suzuki ²⁸. Ésteres boratados são conhecidos como efetivos agentes acopladores na síntese de amidos de ácidos carboxílicos e amidos primários ²⁹.

4.2 Boratos de Magnésio

As três fases de borato de magnésio termodinamicamente estáveis: MgB_4O_7 , $Mg_3B_2O_6$ e $Mg_2B_2O_5$, são apresentadas no diagrama de fases pseudo-binário de B_2O_3 – MgO desenvolvido por Davis e Knight ³² em 1945 e Miyagawa *et al.* ³³ em 1972. A Figura 4.6 apresenta o diagrama de fases pseudo-binário de B_2O_3 – MgO apresentado por Miyagawa *et al.* ³³.

Como visto na Figura 4.4, as fases são estequiometricamente compostas: MgB_4O_7 (MB_2) é resultante de uma reação peritética e é estável até cerca de 1276 K (1003°C), enquanto ambos $Mg_2B_2O_5$ (M_2B) e $Mg_3B_2O_6$ (M_3B) são compostos que fundem congruentemente em temperaturas muito altas ~1628K (1355°C) para o M_2B e ~1676 K (1403°C) para o M_3B . Deve ser mencionado que foi utilizado no eixo X, % mássico de MgO . Sendo, 22,72 % mássico de MgO correspondente a 66,66 % molar de B_2O_3 e 33,33 % molar de MgO - MB_2 . Do mesmo modo, 53,18 % mássico de MgO corresponde a 33,33 % molar de B_2O_3 e 66,66 % molar de MgO - M_2B , e por fim, 63,64 % mássico de MgO corresponde a 25 % molar de B_2O_3 e 75 % molar de MgO - M_3B .

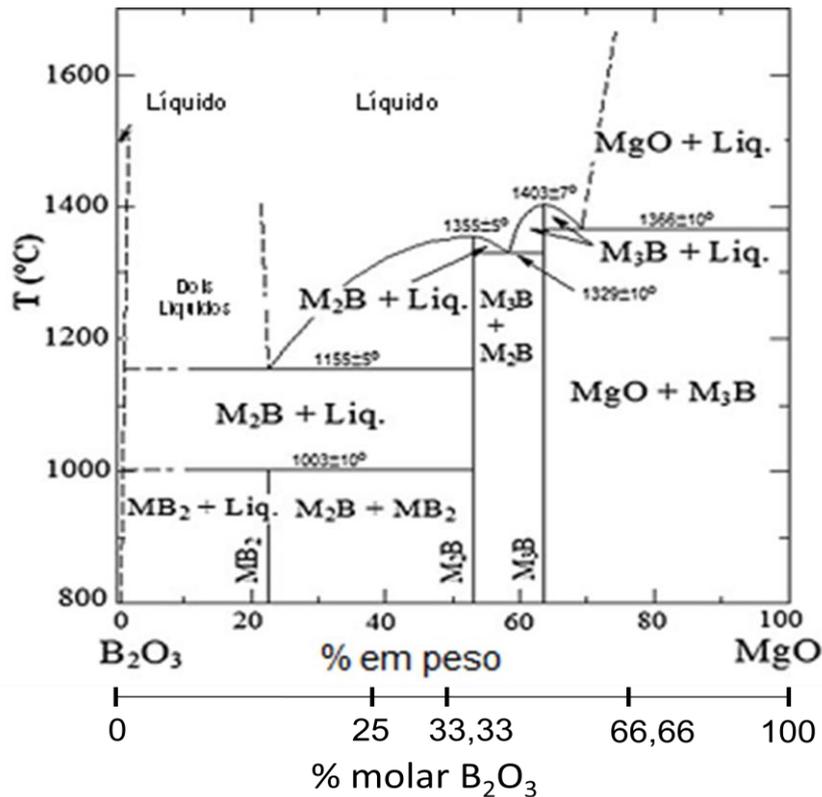


Figura 4.4. Diagrama de fases pseudo-binário do sistema B_2O_3 - MgO ³³.
 Onde: $MB_2 = MgB_4O_7$, $M_2B = Mg_2B_2O_5$, and $M_3B = Mg_3B_2O_6$.

Dentre as fases do borato de manganês, a fase $Mg_2B_2O_5$ se destaca devido as suas aplicações. Geralmente é utilizado em compostos com outros materiais tais como metais, plásticos, cerâmicas ou macromoléculas. Agindo como um excelente material anticorrosivo e antidesgastante e também como um redutor do coeficiente de fricção ⁵. Por exemplo; o $Mg_2B_2O_5$ é adicionado à liga Alnico (Fe, Al, Ni e Co) a fim de melhorar a capacidade mecânica e aumentar significativamente o tempo de vida do compósito. O $Mg_2B_2O_5$ apresenta outras potenciais aplicações: catalisador para conversão de hidrocarbonetos, ^{5,20} material termoluminescente para descarga de lâmpadas fluorescentes e telas de raios X ^{21,38,39}, agente de tratamento eletrocondutor, material ferroelástico, semiconductor de *band gap* largo ^{4,40}.

O $Mg_2B_2O_5$ é encontrado na natureza como o mineral suanita. Este mineral é composto por um sistema cristalino monoclinico-prismático (Figura 4.5a), é de cor verde oliva escura com tendência a ser opaco (Figura 4.5b).

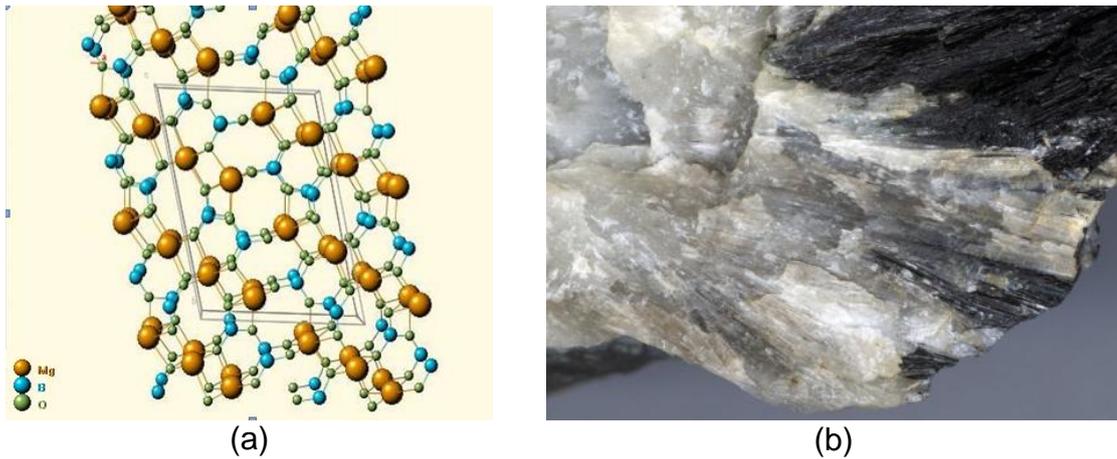


Figura 4.5. Suanita: a) Sistema cristalino monoclinico-prismático; b) Mineral suanita³⁴.

O $Mg_3B_2O_6$ é encontrado na natureza como o mineral kotoita. O mineral é composto por um sistema cristalino ortorrômbico-dipiramidal (Figura 4.6a), apresentando-se na forma de cristal branco (Figura 4.6b).

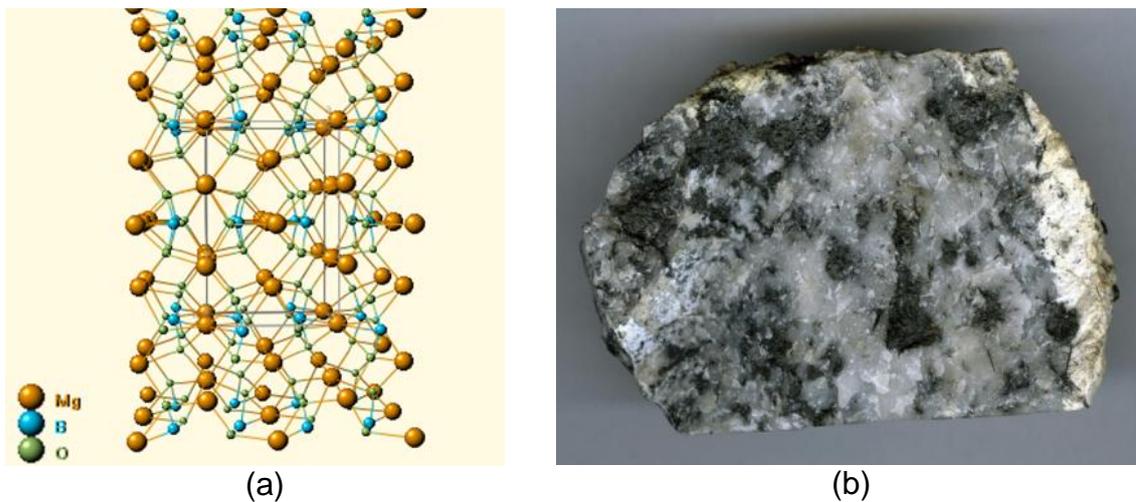


Figura 4.6. Mineral kotoíta: a) Sistema cristalino ortorrômbico dipiramidal; b) Mineral kotoíta³⁵.

Não são encontrados relatos da ocorrência natural de MgB_4O_7 , porém existem muitos estudos referentes a síntese, geralmente, para aplicações em dosímetros termoluminescentes^{36,37}.

4.3 Síntese de nanoestruturas de borato de magnésio

A produção sintética de nanoestruturas de borato de magnésio data de 2004 com a síntese de nanofios de $Mg_2B_2O_5$ pelo método de CVD realizada por Yan Li *et al.* ⁴. Desde então, diversas técnicas têm sido utilizadas para a produção de nanoestruturas de borato de magnésio: ablação a laser ⁴³, crescimento catalítico ⁴⁴, deposição química a vapor (CVD) ^{4,45}, evaporação térmica ⁴⁶ entre outras. As mais amplamente exploradas tem sido a síntese por CVD e evaporação térmica dos precursores devido à possibilidade que estas técnicas proporcionam de desenvolver estruturas de maior complexidade ⁵⁸.

Bando *et al.* prepararam nanofios de MgB_4O_7 ⁴⁷ e $Mg_3B_2O_6$ ¹³ pelos métodos de evaporação térmica e irradiação infravermelha, respectivamente. Chang *et al.* descreveu a síntese de nanofios de $Mg_2B_2O_5$ pelo método de CVD usando Pt/Pd como catalisador ⁴. Este composto pôde ser também obtido por um método simples envolvendo o aquecimento direto de $Mg(BO)_2$ sobre uma placa de grafite em um forno a vácuo entre 1150°C e 1250°C ⁹. Eles podem ser sintetizados partindo de uma solução de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, H_3BO_3 e H_2O via um método utilizando fluxo de NaCl/KCl ¹¹.

Zhang *et al.* sintetizou nanocintos cristalinos de $Mg_3B_2O_6$ e algumas partículas anexas de $Mg_2B_2O_5$, aquecendo pós de boro metálico e nanopartículas de MgO na presença de H_2O à 1100°C ^{6,12}. Os efeitos do moinho de bolas de alta energia nas sínteses térmicas de diferentes compostos de borato de magnésio partindo de misturas de $MgO-B_2O_3$ e $MgO-B(OH)_3$ foram investigadas entre 500°C e 900°C ⁴⁹.

Micro e *nanowiskers* foram formados através da reação de uma mistura de $MgO-H_3BO_3-KCl$ com razão molar 2:3:5 entre 650°C e 700°C em uma rota de conversão térmica de fluxo assistido ^{14,51,52}. Compostos de $Mg_2B_2O_5$ monoclinico e triclinico foram gerados em reações de estado sólido a alta temperatura usando H_3BO_3 e MgO ⁵³. Adicionalmente, cerâmicas de $Mg_3B_2O_6$ e $Mg_2B_2O_5$ de fase única foram preparadas pela combinação de reações em estado sólido e a técnica de moagem, com pré-reação entre 600 e 1200°C, seguida por prensagem a frio e sinterização entre 1200 e 1300°C, utilizando um excesso de B_2O_3 ⁵⁴.

4.3.1 Síntese de $Mg_2B_2O_5$

Ao se restringir especificamente a síntese de $Mg_2B_2O_5$ nanoestruturado aos *nanorods*, poucos trabalhos foram descritos na literatura:

i) Em 2006, Jiang Ji-Wei *et al.* apresentaram a síntese de *nanorods* de $Mg_2B_2O_5$ pela técnica de sol-gel, utilizando como reagentes precursores $Mg(NO_3)_2$, H_3BO_3 , e $C_6H_8O_7$ ⁴⁸;

ii) Em 2007, E.M. Elssfah *et al.* obtiveram *nanorods* cristalinos por um rota baseada em calcinações de uma mistura de pós de $Mg(OH)_2$ e H_3BO_3 ¹⁶;

iii) Em 2008, Bing She Xu *et al.* descreveram a obtenção de *nanorods* cristalinos de $Mg_2B_2O_5$ triclinicos e *nanorods* por um método solvotérmico a $400^\circ C$ usando $MgCl_2$ e $NaBH_4$ como materiais precursores ¹⁷;

iv) Em 2010, Li Tian-Bao *et al.* descreveram a síntese de *nanorods* baseado no processo solvotérmico de Bing She Xu *et al.* porém em condições supercríticas ⁴¹. Neste mesmo ano Shuang Li *et al.* produziu *nanorods* partindo dos pós de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $NaBH_4$ por um processo de duas etapas envolvendo uma técnica mecanoquímica e de sinterização ¹⁸;

v) Em 2012, novamente Shuang Li *et al.* apresentaram um processo para produção de *nanorods*, porém desta vez parte de um processo solvotérmico utilizando $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ e $NaBH_4$ e brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB) como precursores e seguido por um processo de calcinação ⁴¹.

A maioria dos métodos citados na literatura para sintetizar nanoestruturas de MgB_4O_7 , $Mg_2B_2O_5$ e $Mg_3B_2O_6$ requerem várias etapas e reações entre fases líquidas e gasosas e/ou requerem a utilização de catalisadores para a produção das nanoestruturas. Entretanto, sínteses em meios aquosos causam baixo rendimento final devido às dificuldades com a solubilidade do produto, obtenção de um produto cristalino e de resultados reprodutivos ^{11,48,17,50,53}. A utilização de catalisadores implica em etapas adicionais de purificação. Em adição, ambas as reações na fase líquida e na fase gasosa resultam em baixa produção de pó ^{4,11,48,17,50}.

Embora o processo de CVD seja muito utilizado para a produção de diversas nanoestruturas de borato de magnésio, a produção de *nanorods* de borato de magnésio por esta técnica ainda não foi reportada.

4.4 Deposição química a vapor (CVD)

O processo de deposição química a vapor (CVD) é usado para produzir materiais sólidos de alta pureza e alta complexidade estrutural. O processo é frequentemente usado na indústria de semicondutores para produzir filmes finos ⁵⁸.

Basicamente, o processo de CVD ocorre pelo aquecimento de um material catalisador até uma determinada temperatura, que pode variar entre 300 a 1800°C, em um forno tubular no qual passa uma corrente de gás contendo um, ou mais precursores do material desejado, que é então depositado⁵⁷. Pode-se dividir o CVD na seguinte sequência de eventos:

- i) Evaporação e transporte dos precursores na região do gás de arraste do reator;
- ii) Os reagentes (precursor) em fase gasosa entram no reator com um fluxo forçado de um gás;
- iii) Difusão dos gases através da zona de reação, produzindo intermediários reativos e co-produtos gasosos;
- iv) Gases entram em contato com a superfície do substrato;
- v) Acontecem as reações de deposição na superfície do substrato com crescimento de sítios ou ilhas de átomos após a nucleação, levando à formação de um filme;
- vi) Os co-produtos gasosos da reação são desorvidos e saem da zona de reação da superfície, através da camada limite ⁵⁷.

A Figura 4.7 apresenta esquematicamente o modelo de um reator de tubo horizontal para CVD. Este tipo de reator é o mais comumente utilizado para a produção de nanoestruturas por CVD.

Em um típico processo de CVD, o *wafer* (substrato) é exposto a um ou mais precursores voláteis, os quais reagem ou se decompõem na superfície do substrato produzindo a deposição desejada. Frequentemente, coprodutos voláteis são produzidos, os quais são removidos por um fluxo de gás que atravessa a câmara de reação.

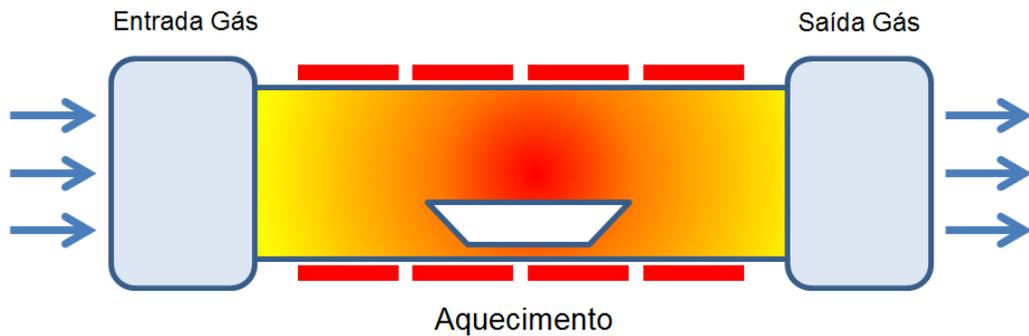


Figura 4.7. Modelo de um reator de tubo horizontal para CVD.

Processos de microfabricação usam CVD para depositar materiais de várias formas incluindo: monocristalino, policristalino, amorfo e epitaxial. Estes materiais incluem: silicone, fibra de carbono, nanofibras de carbono, filamentos, nanotubos de carbono, sílica, silício-germânio, tungstênio, carvão de silício, nitreto de silício, oxinitreto de silício, nitreto de titânio, e outros dielétricos. O processo de CVD é também usado para produzir diamantes sintéticos.

Existe um grande número de formas na qual o processo de CVD é aplicado e frequentemente referenciado na literatura. Este processo pode diferir no modo como a reação é inicializada (por exemplo, processo de ativação) e nas condições do processo.

4.4.1 Classificação segundo pressão de operação

Os processos CVD podem ser classificados segundo a pressão de trabalho:

i) CVD a pressão atmosférica (APCVD): Processo de CVD na pressão atmosférica;

ii) CVD a baixa pressão (LPCVD): Processo de CVD em pressão sub-atmosférica⁵⁹. Pressões reduzidas tendem a reduzir as reações na fase gasosa e aumentar a uniformidade do filme depositado na superfície do *wafer*;

iii) CVD em ultra vácuo (UHVCVD): Processo de CVD em pressão muito baixa, tipicamente abaixo de 10^{-6} Pa ($\sim 10^{-8}$ torr) ou ultra-alto vácuo, frequentemente 10^{-7} Pa.

A maior parte dos processos de CVD modernos são ou LPCVD ou UHVCVD.

4.4.2 Classificação pelas características físicas da fase vapor

Os processos CVD podem ser classificados segundo as características físicas da fase vapor:

i) CVD assistido por aerosol (AACVD): Processo de CVD no qual os precursores são transportados para o substrato por meio de um aerosol líquido/gás, o qual é gerado ultrassonicamente. Esta técnica é aplicável para o uso como precursores não voláteis;

ii) CVD com injeção direta de líquido (DLICVD): Processo de CVD no qual os precursores estão na fase líquida (ou sólido dissolvido em um solvente conveniente). Soluções líquidas são injetadas em uma câmara de vaporização através de injetores (tipicamente carros injetores). Os vapores precursores são então transportados até o substrato para o clássico processo de CVD. O uso desta técnica é aplicável para precursores sólidos ou líquidos. Altas taxas de crescimento podem ser alcançadas com o uso dessa técnica.

4.5 Mecanismos de crescimento do grão

Os principais mecanismos de crescimento são catalogados em Vapor-Líquido-Sólido (VLS)⁶¹, Solução-Líquido-Sólido⁶², Sólido-Líquido-Sólido (SLS) e Vapor-Sólido (VS), classificados pelas diferentes fases envolvidas na reação⁶³.

4.5.1 Mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (VLS)

O mecanismo de crescimento VLS foi proposto inicialmente por Wagner e Ellis⁶⁴ para explicar o crescimento unidirecional de cristais de silicone. No crescimento VLS, uma nanopartícula catalisadora ao passar para a fase líquida envolve o material que desenvolverá a nanoestrutura.

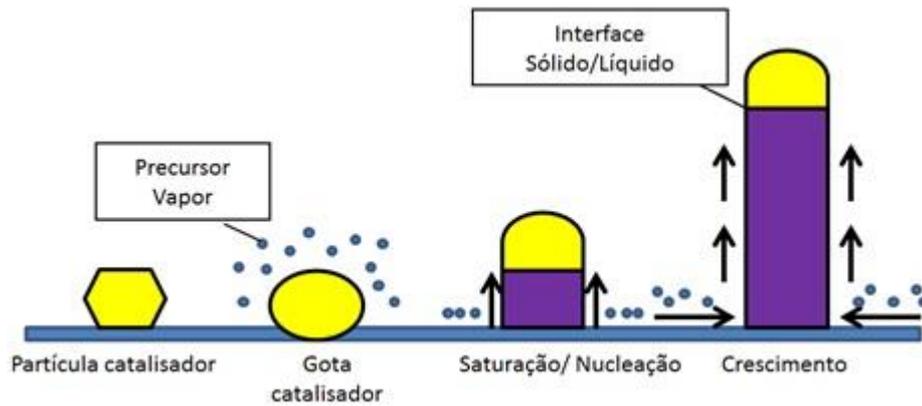


Figura 4.8. Mecanismo de crescimento VLS: o material precursor da nanoestrutura, em fase vapor, é adsorvido pela gota líquida (catalisador) e após o estado de supersaturação esse material forma a nanoestrutura (sólida).

O VLS baseia-se na introdução de um catalisador líquido que permite que os reagentes na forma de vapor sejam rapidamente adsorvidos em níveis de supersaturação, onde o crescimento do cristal pode ocorrer partindo da nucleação de sementes na interface sólida-líquida (Figura 4.8).

As características físicas das nanoestruturas crescidas são determinadas pelas propriedades físicas da liga em fase líquida. Por exemplo: O diâmetro da nanoestrutura é determinado pelo tamanho da partícula catalisadora ⁶¹.

O mecanismo VLS geralmente é descrito em 3 estágios ⁶⁵:

- i) Preparação de uma gota de liga líquida sobre um substrato, da qual se dará o crescimento da nanoestrutura;
- ii) Introdução do precursor em forma de vapor que será adsorvido na superfície líquida, e então difundido dentro da gota;
- iii) Supersaturação e nucleação na interface líquido/sólido permitindo um crescimento axial do cristal.

4.5.2 Mecanismo Solução-Líquido-Sólido

O mecanismo Solução-Líquido-Sólido é muito similar ao mecanismo VLS. A diferença é que a fase solução na reação Solução-Líquido-Sólido está no lugar da fase vapor na reação de mecanismo VLS como representado na Figura 4.9.

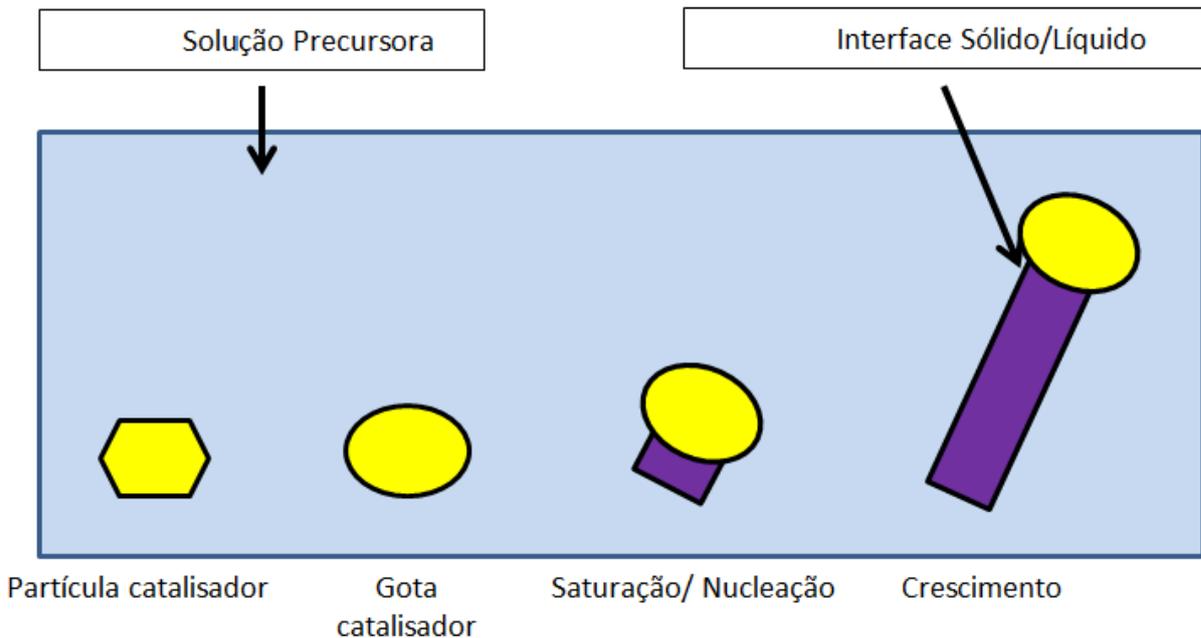


Figura 4.9. Mecanismo de crescimento Solução-Líquido-Sólido, muito similar ao VLS.

Esta estratégia tem sido reportada para sintetizar nanofios de InP, InAs e GaAs⁶⁶, e *nanowiskers* de $Al_x Ga_{1-x}$ ⁶⁷. O grupo de pesquisa de Buhro⁶⁶ relatou que os diâmetros dos nanofios de GaAs que eles produziram eram menores que o diâmetro inicial das nanopartículas catalisadoras de onde os fios cresceram. Este resultado contrasta com os resultados do mecanismo VLS que apresenta o diâmetro dos fios produzidos similares ou maiores que os diâmetros das nanopartículas catalisadoras^{68,69}. Esses autores concluíram que a diferença era devido a alta temperatura das reações por VLS ($\geq 500^\circ\text{C}$), que aumenta o tamanho da partícula catalisadora primeiramente e então ocorre o crescimento do nanofio. De maneira contrária, são obtidos nanofios com diâmetros menores utilizando baixas temperaturas (203°C) pelo método Solução-Líquido-Sólido⁶⁶.

4.5.3 Mecanismo Sólido-Líquido-Sólido (SLS)

O mecanismo Sólido-Líquido-Sólido também é muito similar ao mecanismo VLS. O que o diferencia é a inexistência de uma fase vapor. No crescimento SLS, uma nanopartícula catalisadora em contato com o precursor sólido é aquecida até passar para a fase líquida. A gota em contato com o precursor sólido inicia a nucleação de sementes de cristal na interface sólido-líquido, possibilitando a formação dos cristais (Figura 4.10). Assim como na VLS, as características físicas

das nanoestruturas crescidas são determinadas pelas propriedades físicas da liga líquida ^{4,16}.

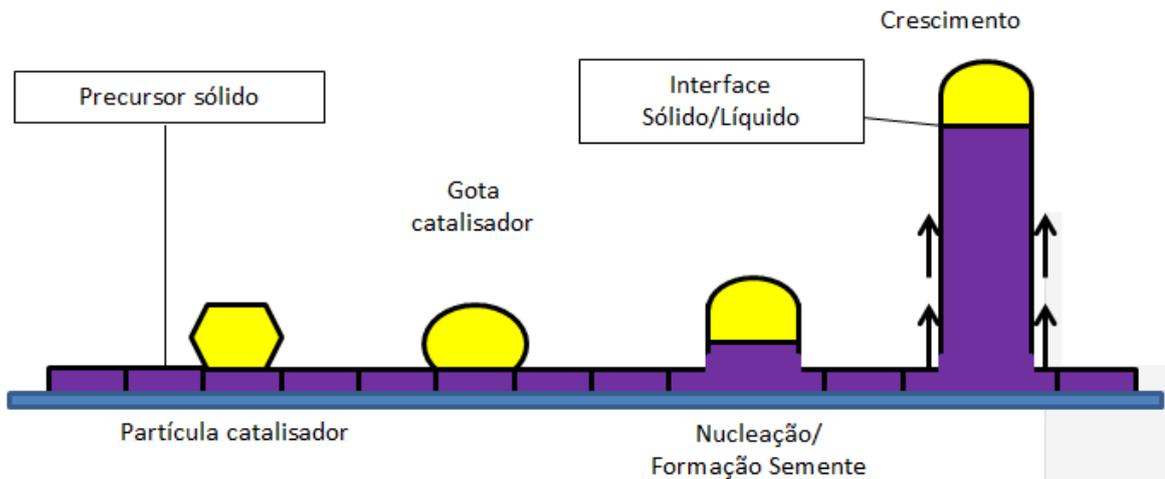


Figura 4.10. Mecanismo de crescimento Sólido-Líquido-Sólido.

Este método pode atuar utilizando ou não catalisadores, possibilitando assim a síntese de nanoestruturas de alta pureza livres de impurezas metálicas ⁷⁰⁻⁷².

4.5.4 Mecanismo Vapor- Sólido (VS)

O mecanismo de crescimento vapor-sólido baseia-se na precipitação de um sólido cristalino a partir de uma fase vapor (Figura 4.11). Neste caso, o material de partida (geralmente um óxido) é aquecido e evaporado na zona quente de um forno tubular, o material é então transportado para regiões mais frias do tubo onde os processos de nucleação e crescimento dos cristais ocorrerão ^{74,75}.

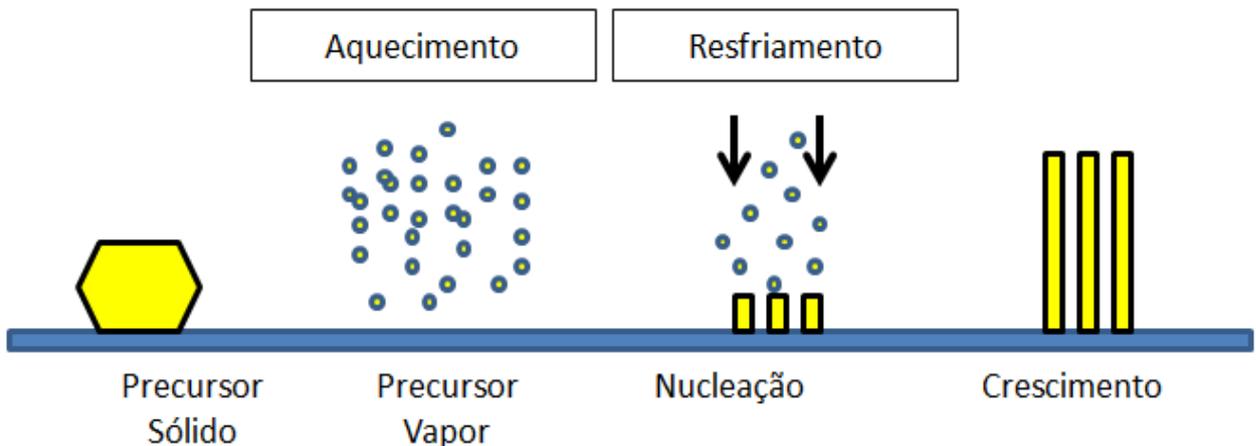


Figura 4.11. Mecanismo de crescimento Vapor-Sólido.

A morfologia aproximadamente unidimensional do produto final se deve à anisotropia da energia superficial de sólidos, o que leva a minimização da área de certos planos cristalinos, para que haja uma redução da energia livre do sistema. Estas estruturas não apresentarão esferas em suas extremidades. Este método é baseado apenas nas transformações físicas do material de partida, pois não há reação química envolvida. O material sofre transformações físicas devido à temperatura a que é submetido. No crescimento VS o controle dos níveis de supersaturação do vapor é fundamental para o crescimento de nanoestruturas 1D⁷⁶.

4.6 Caracterização óptica por refletância difusa

A técnica de Espectroscopia de Refletância Difusa (*Diffuse Reflectance Spectroscopy – DRS*) na faixa do UV-Vis possibilita a determinação da energia da banda proibida ou energia do *gap* que é uma propriedade muito importante na caracterização de materiais semicondutores. A sua determinação pode ser efetuada utilizando diferentes métodos, sendo que a forma como será obtido o E_G depende do tipo de amostra (pó, filme) e de características como espessura e tamanho de cristais⁸⁵. Um modelo muito utilizado é o de Kubelka e Munk⁸⁴, baseado no pressuposto de que a refletância difusa origina-se a partir da absorção e do espalhamento da luz por uma superfície. Kubelka e Munk desenvolveram uma expressão simples (Equação 4.1) que transforma os dados de refletância difusa em absorbância.

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 4.1}$$

onde R é o valor de refletância no comprimento de onda, e α e S são os coeficientes de absorbância e espalhamento, respectivamente. Comumente, eleva-se a razão α/S ao quadrado, no intuito de ampliar a região a ser observada em gráfico.

Para semicondutores como o TiO_2 , que apresentam a energia do *gap* definida, o coeficiente de absorção, α , depende da energia do fóton ($h\nu = hc/\lambda$) conforme a Equação 4.2.

$$\alpha = \frac{\sqrt{h\nu - E_g}}{h\nu} \quad \text{Equação 4.2}$$

Neste caso, é esperado que a primeira derivada da refletância diverja para $\lambda_g = hc/E_g$. Desta forma, a expressão matemática pode ser apresentada pela Equação 4.3.

$$E_g = h\nu_g = h \frac{c}{\lambda_g} = \frac{1240}{\lambda_g} \quad \text{Equação 4.3}$$

onde $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s, constante de Planck, ν_g é a frequência da transição $B_V \rightarrow B_C$ e c , a velocidade da luz no vácuo ($\sim 3 \times 10^8$ m/s).

5 METODOLOGIA

Neste trabalho, o borato de magnésio $Mg_2B_2O_5$ foi sintetizado por CVD, variando-se parâmetros como a composição química dos precursores e a temperatura de síntese. A Figura 5.1 apresenta um fluxograma da metodologia empregada.

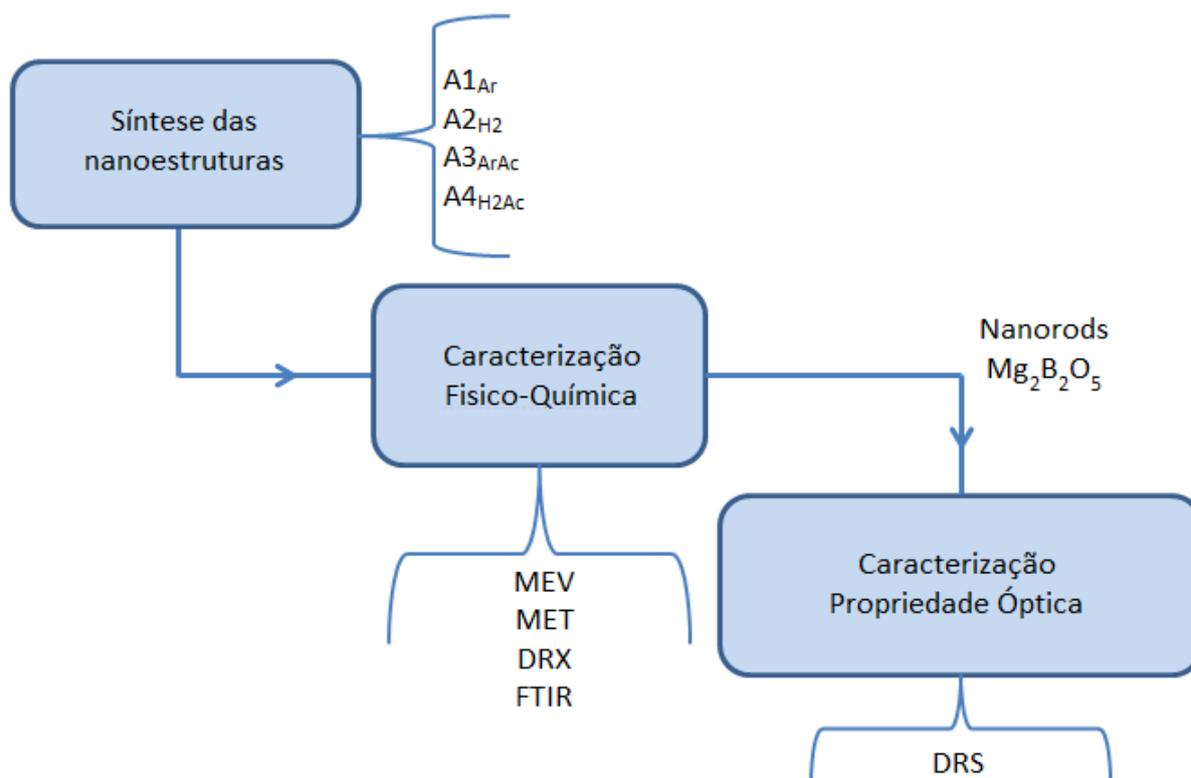


Figura 5.1. Fluxograma da metodologia empregada nesse trabalho. Etapas de síntese e caracterização.

5.1 Materiais

Para a síntese de borato de magnésio $Mg_2B_2O_5$, foram utilizados magnésio metálico (pureza de 99,5%), fornecido pela VETEC, B_2O_3 (98%) fornecido pela Sigma-Aldrich e acetonitrila (99,5%), fornecido pela SYNTH. Foram empregados os gases hidrogênio (*up* 99,999%) e argônio (99,9%), ambos fornecidos pela Linde Gases Industriais.

5.2 Métodos

5.2.1 Síntese do Borato de Magnésio

Para a produção de $Mg_2B_2O_5$, foram utilizados como precursores sólidos magnésio metálico e B_2O_3 . A utilização desses precursores foi baseada nos seus potenciais de oxiredução. Como observado no diagrama de Ellingham (Figura 5.2), o magnésio metálico tende a reduzir o B_2O_3 a boro metálico, sendo a rota preferencial na direção da produção de $Mg_2B_2O_5$.

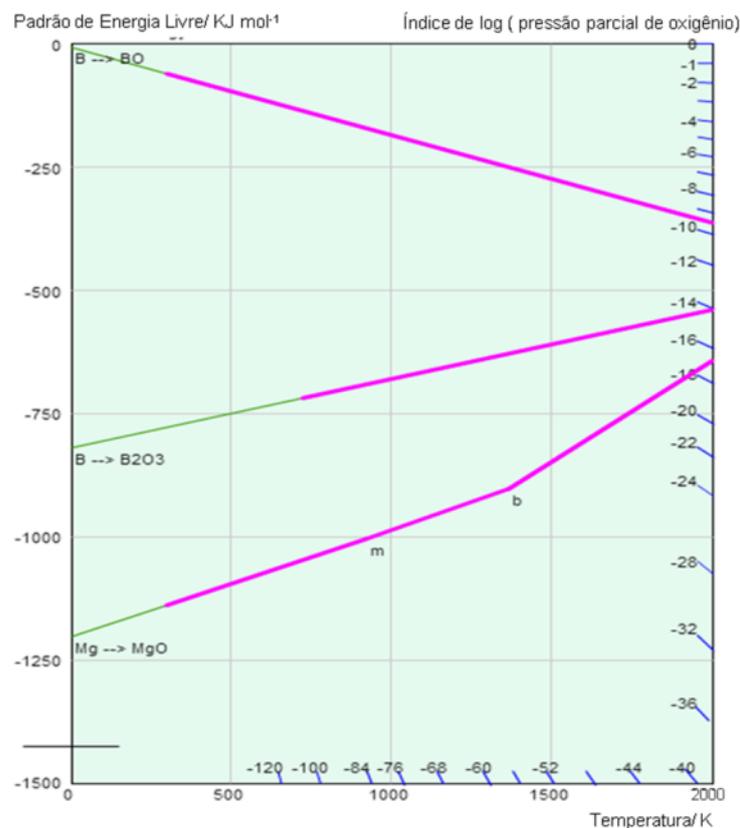


Figura 5.2. Diagrama de Ellingham para os óxidos B_2O_3 e MgO ⁸⁶.

O reator tubular empregado foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS, constituído por um tubo de mulita, tendo aquecimento externo que alcança $1200^{\circ}C$. O reator tem capacidade para utilização de três diferentes gases simultaneamente, com controladores de fluxo, possibilitando minucioso controle deste parâmetro. O reator era dotado também de um borbulhador que possibilita a inserção de um precursor líquido. A Figura 5.3 apresenta uma

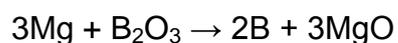
imagem fotográfica do reator de leito horizontal para CVD utilizado para a síntese dos *nanorods* de borato de magnésio.



Figura 5.3. Reator de leito horizontal para CVD utilizado na síntese de nanoestruturas.

Em busca do maior índice de conversão, com elevado grau de pureza, optou-se por testar a utilização de atmosferas redutoras, sendo avaliada a utilização de hidrogênio e acetonitrila (CH_3CN) que neste caso age como um carboredutor⁸⁷. A acetonitrila líquida é inserida na reação através da utilização do borbulhador.

Uma mistura de 3 mg de magnésio metálico e 2,8 mg de B_2O_3 foi disposta em uma barquinha de alumina e então colocada no reator tubular de mulita, conforme Figura 5.4. Os valores mássicos dos precursores sólidos foram estipulados de acordo com a estequiometria da reação de redução do B_2O_3 :



Como fonte gasosa, foram testadas 4 diferentes composições, conforme descrito na Tabela 5.1.

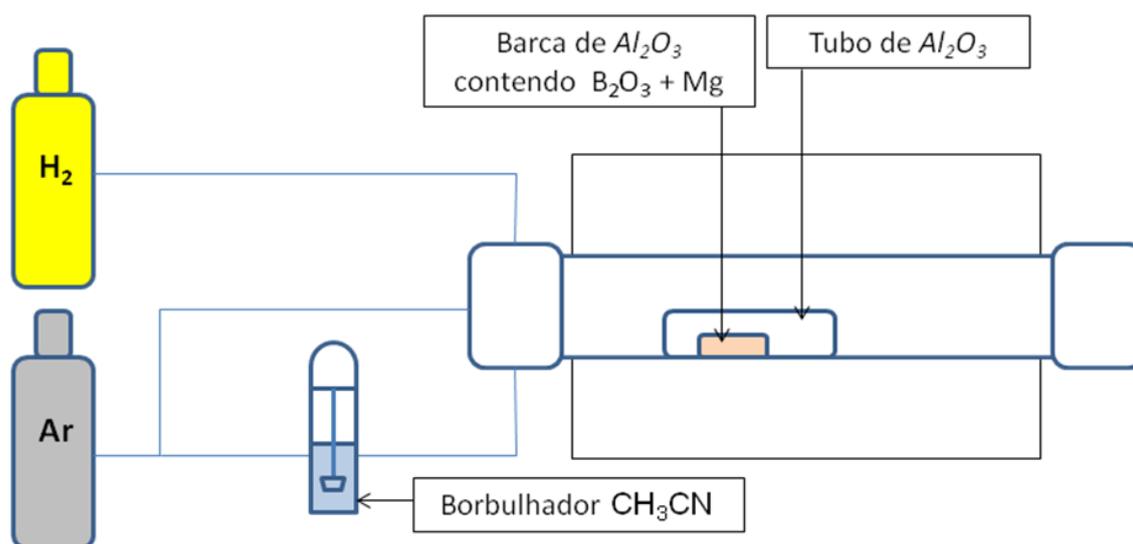


Figura 5.4. Esquema do reator utilizado no processo de síntese.

Tabela 5.1. Gases utilizados na síntese.

Amostras	Ar	H₂	CH₃CN
A1 Ar	sim	--	--
A2 H ₂	--	sim	--
A3 ArAc	sim	--	sim
A4 H ₂ Ac	--	sim	sim

5.2.1.1 Síntese A1_{Ar}

A barquinha foi submetida a uma atmosfera de Ar com taxa de aquecimento de 24,44°C/min até alcançar 1100°C mantendo-se um patamar de 30 min nesta temperatura. Resfriou-se o reator até temperatura ambiente, mantendo-se o fluxo de Ar, para retirada da amostra.

5.2.1.2 Síntese A2_{H₂}

A barquinha foi submetida a uma atmosfera de H₂ com taxa de aquecimento de 24,44°C/min até alcançar 1100°C mantendo-se um patamar de 30 min. nesta temperatura. Resfriou-se o reator até temperatura ambiente, mantendo-se o fluxo de H₂, para retirada da amostra.

5.2.1.3 Síntese A3_{ArAc}

A barquinha foi submetida a uma atmosfera de Ar com taxa de aquecimento de 24,44°C/min até alcançar 1100°C mantendo-se um patamar de 30 min nesta temperatura. Após o patamar, resfriou-se o reator até 900°C (30°C/min). Nesta temperatura liberou-se o fluxo de vapor de CH₃CN tendo como gás de arraste Ar. A diminuição da temperatura para a liberação do CH₃CN é necessária para evitar a competição entre as atmosferas redutoras CH₃CN e H₂ que ocorre a temperaturas maiores que 900°C. Manteve-se o patamar de 900°C por 15 min. Resfriou-se o reator até temperatura ambiente, mantendo-se o fluxo de Ar, para retirada da amostra.

5.2.1.4 Síntese A4_{H2Ac}

A barquinha foi submetida a uma atmosfera de H₂, com taxa de aquecimento de 24,44 °C/min até alcançar 1100°C mantendo-se um patamar de 30 min nesta temperatura. Após o patamar, resfriou-se o reator até 900°C (30°C/min). Nesta temperatura liberou-se o fluxo de vapor de CH₃CN tendo como gás de arraste Ar. Manteve-se o patamar de 900°C por 15 min. Resfriou-se o reator até temperatura ambiente, mantendo-se o fluxo de Ar, para retirada da amostra.

5.2.2 Caracterização dos Boratos de Magnésio Sintetizados

5.2.2.1 Caracterização Morfológica

A análise morfológica das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) empregou um microscópio JEOL, modelo JSM-6060, operado entre 15 e 20 kV. A preparação da amostra consistiu em depositar o pó sintetizado sobre uma fita de carbono amorfo, previamente anexada a um porta amostras de alumínio. Na análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET), foi utilizado o equipamento JEM 1200EXII. As amostras foram dispersas em álcool etílico e depositadas em um *grid* de cobre recoberto com filme de carbono vazado. A distribuição granulométrica

dos pós foi executada pelo método de difração a laser, em um equipamento Cilas-180L.

5.2.2.2 *Cristalinidade e Fases*

A cristalinidade dos pós de borato de magnésio obtidos foi avaliada pela técnica de difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite e um ânodo rotativo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. As análises foram realizadas em uma faixa 2θ de 5° - 75° , com passo de $0,05^{\circ}/s$, com radiação $Cu\ K\alpha$. Os difratogramas foram analisados e comparados ao banco de dados JCPDS (Join Cards Pattern Diffraction Stand).

5.2.2.3 *Composição química e presença de grupos funcionais*

A técnica de caracterização da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*FTIR*) foi utilizada para analisar as mudanças nas ligações químicas superficiais na região de frequência de 4000 a 650 cm^{-1} . O espectrômetro utilizado foi um Perkin Elmer modelo Spectrum 1000.

5.2.2.4 *Caracterização das propriedades óticas*

As medidas de espectroscopia de refletância difusa (*DRS*), para determinação da energia do *gap* óptico, foram realizadas no Laboratório Laser & Óptica do Instituto de Física da UFRGS. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR, com esfera integradora modelo DRA-1800. A coleta de dados ocorreu em luz visível na faixa espectral de 200 a 1200 nm . As medições foram analisadas com auxílio do *software* que acompanha o espectrofotômetro.

6 RESULTADOS

6.1 Avaliação das fases e cristalinidade dos precursores

As difrações de raios X dos precursores B_2O_3 (Figura 6.1) e Mg (Figura 6.2) condizem com as fichas JCPDS nº 6-297 e nº 72-626 para o B_2O_3 e nº 65-7219 e nº 89-4894 para o Mg, apresentando os picos específicos para a composição destes.

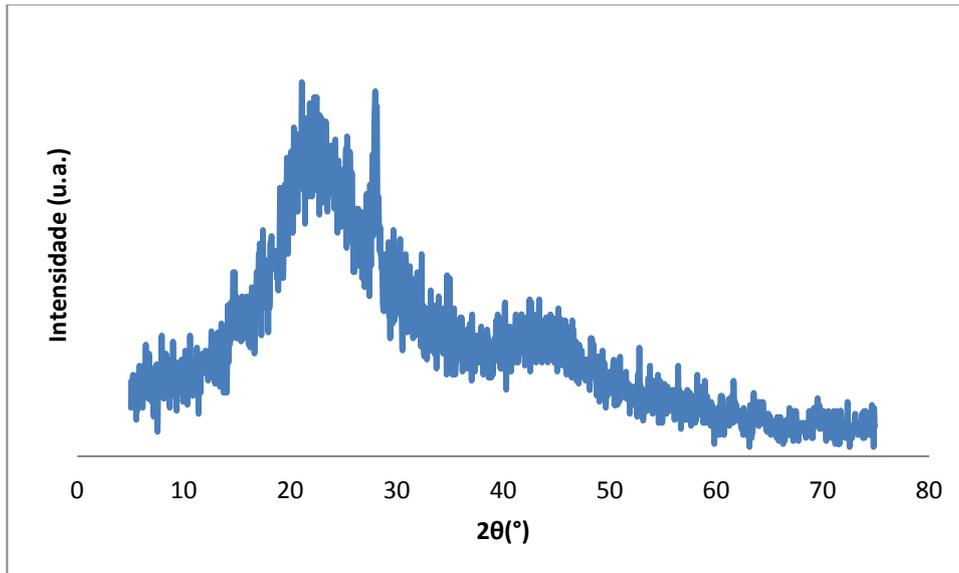


Figura 6.1. Difratograma do precursor B_2O_3 .

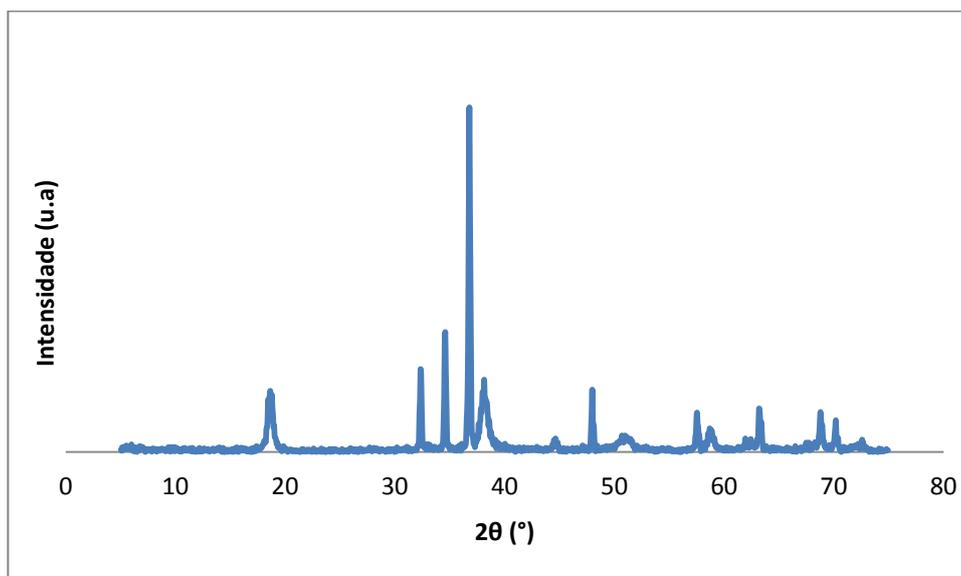


Figura 6.2. Difratograma do precursor Mg.

6.2 Obtenção do Borato de Magnésio

A Figura 6.3 apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas pelo processo de CVD. Pode-se observar a formação de diferentes composições para cada metodologia aplicada: as amostras A1_{Ar} e A3_{ArAc} apresentaram picos característicos de duas fases distintas ($Mg_2B_2O_5$ e $Mg_3B_2O_6$), enquanto as amostras A2_{H2} e A4_{H2Ac} mostraram apenas a formação de uma fase ($Mg_3B_2O_6$) presente na amostra A2_{H2} e $Mg_2B_2O_5$ na amostra A4_{H2Ac}. É interessante mencionar que as amostras que apresentaram somente a formação de uma fase tinham em comum a utilização de atmosfera de H₂. Os dados utilizados na análise da cristalinidade foram obtidos dos trabalhos de Li Tian-Bao e Duygu Ag5^{42,88} e comprovados pelas fichas JCPDS nº 11-427 referente à Suanita, nº 15-537 referente à Suanita sintética, nº 73-1541 referente à Kotoita e nº 75-1807 referente à Kotoita sintética.

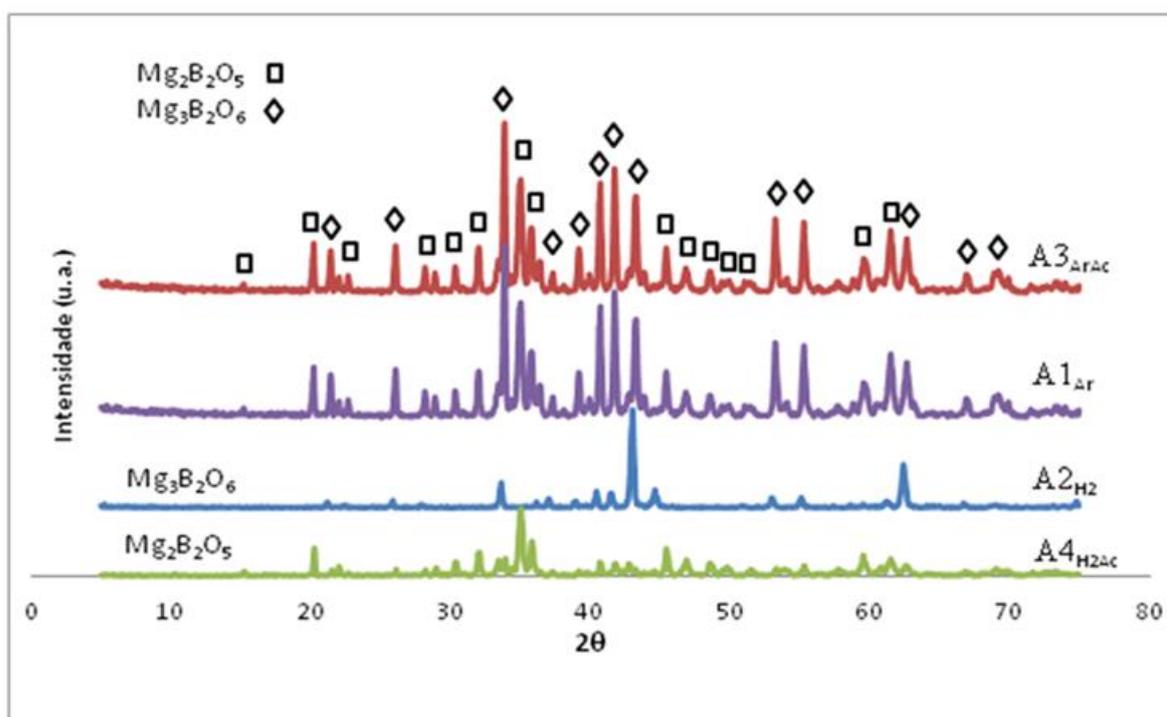


Figura 6.3. Difratograma dos pós sintetizados, mostrando as fases formadas conforme a metodologia aplicada.

Não foi observada a formação da fase MgB_4O_7 . A ausência desta fase pode ser explicada pela temperatura em que as sínteses foram realizadas. A temperatura estabelecida para os patamares das sínteses foi de $1100^\circ C$, e de acordo com o diagrama de fases pseudo-binário do sistema B_2O_3 - MgO , o MgB_4O_7 é estável até cerca de $1000^\circ C$ (Figura 4.4).

Observando o espectro de FTIR (Figura 6.4), percebe-se que os espectros das amostras $A1_{Ar}$ e $A3_{ArAc}$ são extremamente similares, indicando a semelhança na composição, enquanto o conjunto de bandas para as amostras $A2_{H_2}$ e $A4_{H_2Ac}$ apresentam diferenças. Estes resultados estão de acordo com as formações de fases apresentadas na difração de raios X.

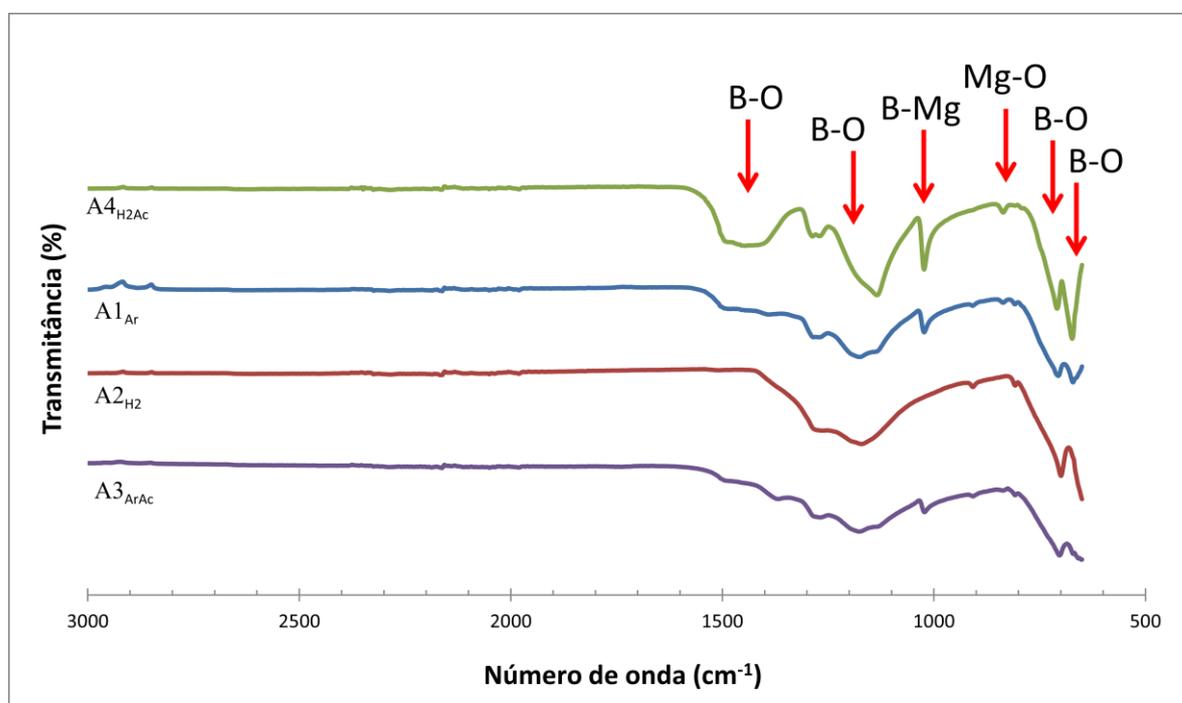


Figura 6.4. Espectro de FTIR apresentando a diferença entre bandas das amostras em relação aos parâmetros de síntese aplicados.

As bandas que caracterizam as energias de ligação do B-O encontram-se entre a região de 650 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} do espectro apresentado acima sendo as bandas específicas encontradas próximas a 1423 , 1193 , 690 e 650 cm^{-1} ⁹⁶. A banda observada na região de 1100 cm^{-1} geralmente indica a presença de ligações Mg-B⁹⁸.

A banda em 860 cm^{-1} caracteriza a ligação Mg-O. As outras bandas relativas à ligação Mg-O aparecem em regiões abaixo de 650 cm^{-1} , não podendo ser

observadas neste espectro⁹⁷. O equipamento utilizado para as medidas de FTIR neste trabalho abrange um espectro entre 650 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

Não foram observadas bandas características de ligações com carbono, que geralmente são apresentadas em regiões acima de 1600 cm⁻¹⁹⁹. Através desta análise, pode-se deduzir que as amostras sintetizadas com acetonitrila como agente carboredutor não apresentaram contaminação de carbono significativa.

As diferenças morfológicas entre cada uma das amostras podem ser analisadas nas micrografias de varredura (Figuras 6.5, 6.6, 6.7 e 6.9).

Assim como por DRX foi possível observar que existem diferentes estruturas cristalinas na composição das amostras, as micrografias, em concordância, apresentaram diferentes estruturas morfológicas para cada amostra.

A amostra A1_{Ar}, preparada em atmosfera de Ar, apresentou a formação de dois tipos diferentes de estrutura (Figura 6.5 a); uma camada plana sólida porosa na superfície do *cluster* (Figura 6.5 b) e na parte interior (ao retirar-se uma camada de material superficial), observa-se uma formação granular (Figura 6.5 c), tendendo ao início da formação de *nanorods*.

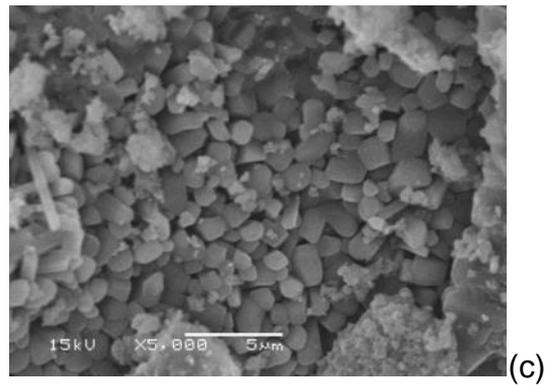
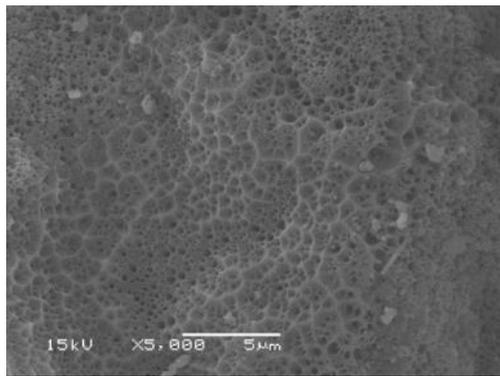
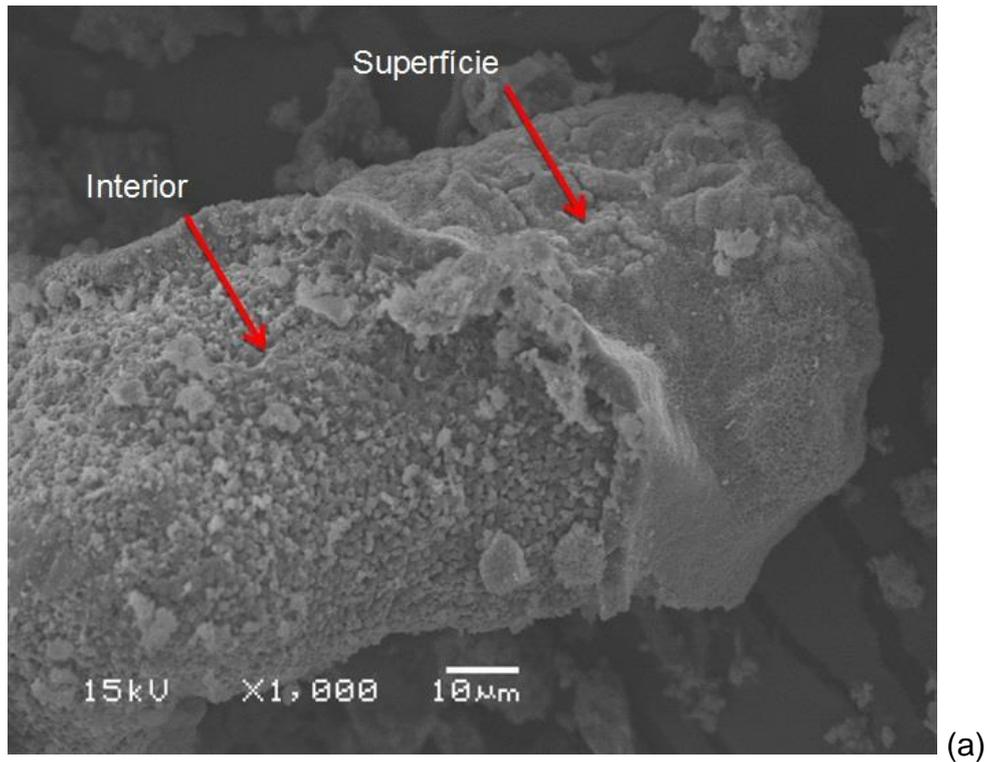


Figura 6.5. Micrografia de varredura da amostra A1_{Ar}: a) 1000 x, b) Superfície da amostra 5000 x c) Interior da amostra 5000 x.

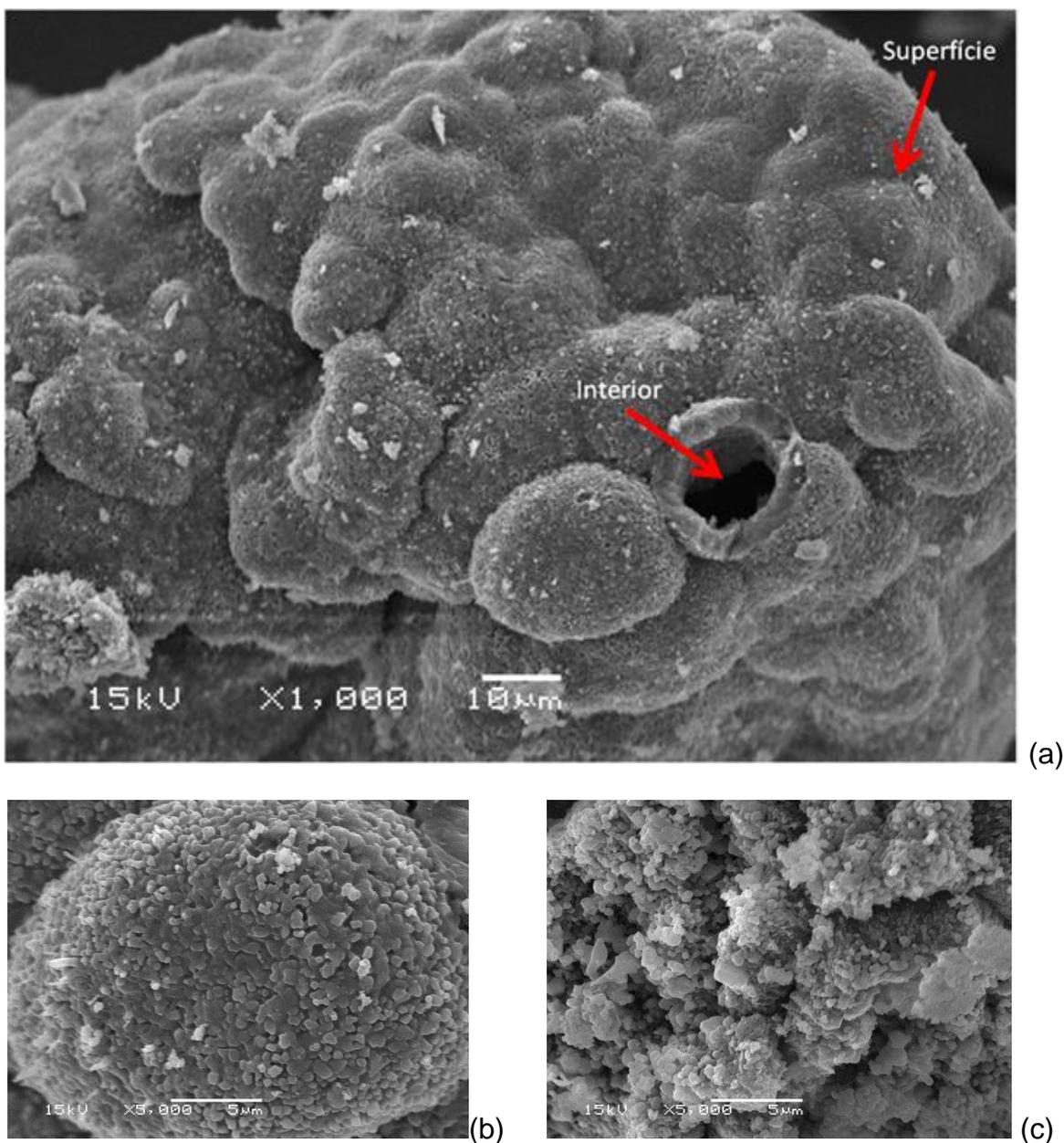


Figura 6.6. Micrografia de varredura da amostra A2_{H2}: a) 1000 x, b) Superfície da amostra 5000 x c) Interior da amostra 5000 x.

Da mesma maneira que a amostra A1_{Ar}, a amostra A3_{ArAc} (Figura 6.7 a), preparada com Ar e CH₃CN, apresenta duas diferentes estruturas. Porém, as estruturas formadas nesta amostra são muito mais complexas que as apresentadas nas amostras anteriores. A superfície se mostra sólida homogênea, possivelmente produto de uma fusão, recoberta com uma camada de nanofios que cresceram a partir desta superfície sólida (Figura 6.7 b). Já no interior da amostra, observa-se a formação de micro/*nanorods* (Figura 6.7 c).

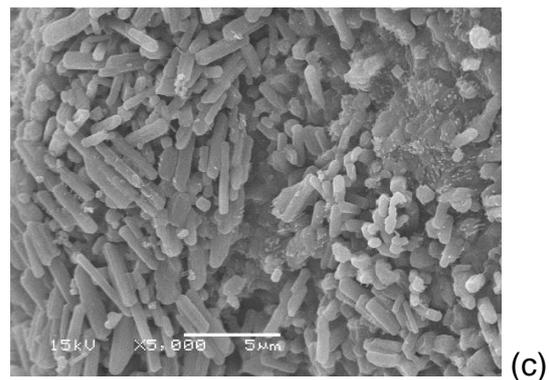
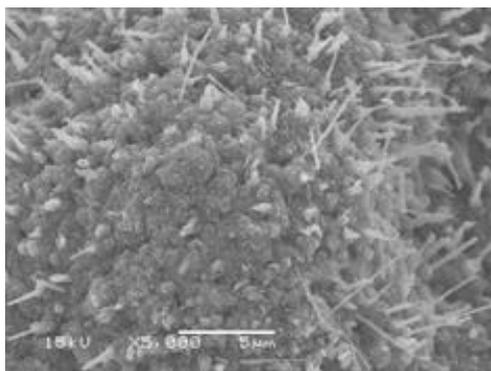
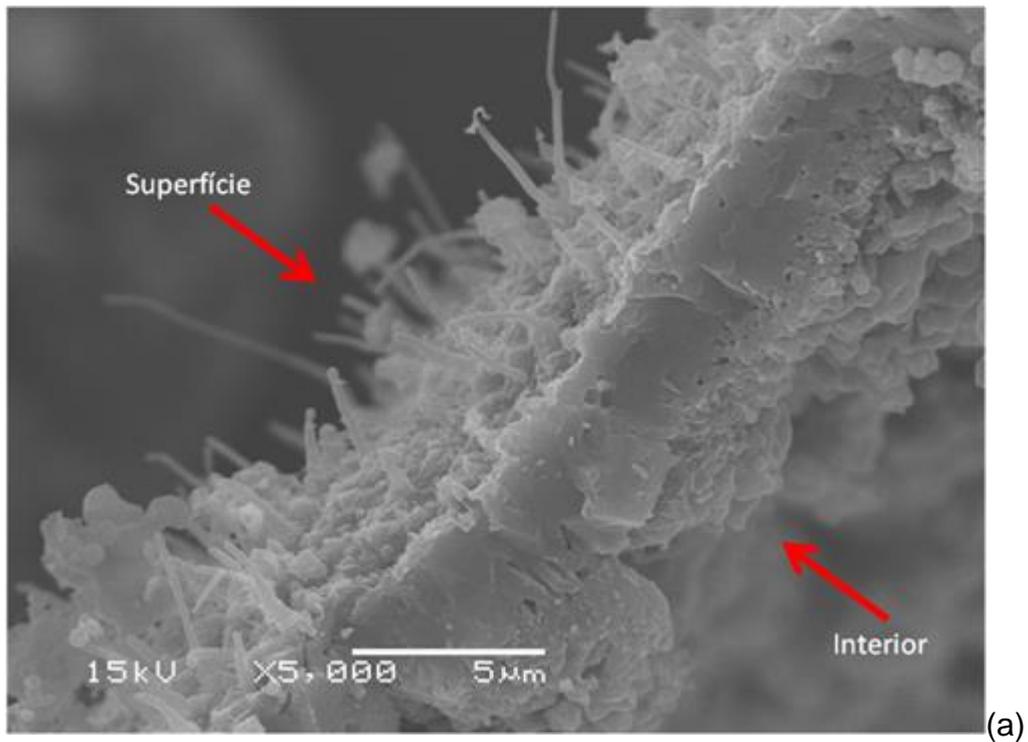
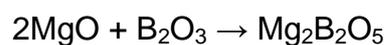
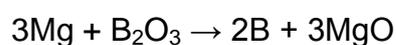


Figura 6.7. Micrografia de varredura da amostra A3_{ArAc}: a) 1000 x, b) Superfície da amostra 5000 x c) Interior da amostra 5000 x.

A camada superficial do pó disposto na barca de alumina (Figura 6.8) ao passar pelas etapas de fusão, nucleação e recristalização possivelmente promova três tipos de interações: entre o material fundido na superfície e o pó no interior, reações entre este mesmo pó e os gases formados no interior da amostra e as reações entre o gás formado no interior e o líquido fundido, justificando assim as diferentes estruturas encontradas nas amostras. Provavelmente a rota para obtenção de Mg₂B₂O₅ nestas amostras tenha sido:



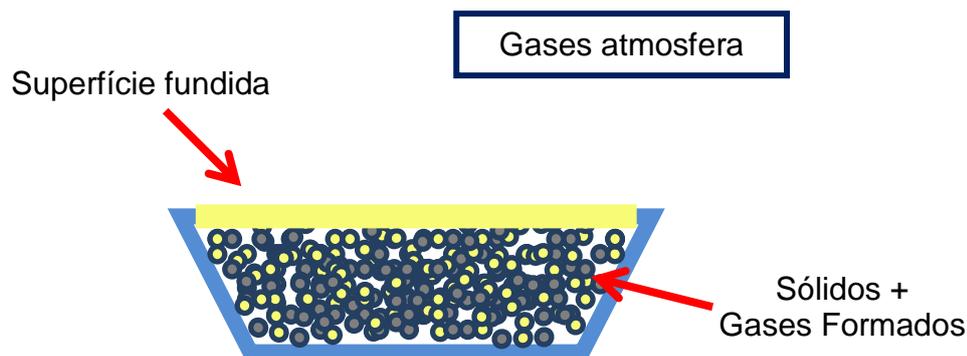


Figura 6.8. Disposição dos pós precursoros na barca de alumina, apresentando fusão da camada superficial com o aumento da temperatura.

A amostra A4_{H₂Ac} preparada com H₂ e acetonitrila apresentou uma formulação completamente diferenciada em relação às amostras anteriores, exibindo a formação de micro/*nanorods* tanto na superfície quanto na parte interna da amostra. As micrografias apresentadas na Figura 6.9 indicam homogeneidade de tamanho (em média menos de 500 nm) e de tipo de estrutura formada.

O mecanismo de crescimento VLS não pode ser responsável pelo crescimento dos *nanorods*, pois ao analisar as micrografias de varredura e transmissão (Figura 6.10 a e b), não foi observada a presença de partículas catalisadoras nas pontas dos *nanorods*. O crescimento da estrutura partindo de uma partícula catalisadora é uma característica fundamental do mecanismo^{42,62}.

Pelo MET (Figura 6.10 b) conclui-se também que não estão presentes agentes dopantes ou estruturas cristalinas secundárias na constituição dos *rods*. Indicando elevada pureza no produto¹⁶.

Alguns trabalhos tem sugerido um mecanismo alternativo ao mecanismo VLS no crescimento de nanoestruturas que tem funcionamento em temperaturas elevadas (acima de 1000°C); o mecanismo de crescimento SLS⁹². Baseando-se nos resultados, acredita-se que um mecanismo SLS possa ser responsável pelo crescimento dos *nanorods*.

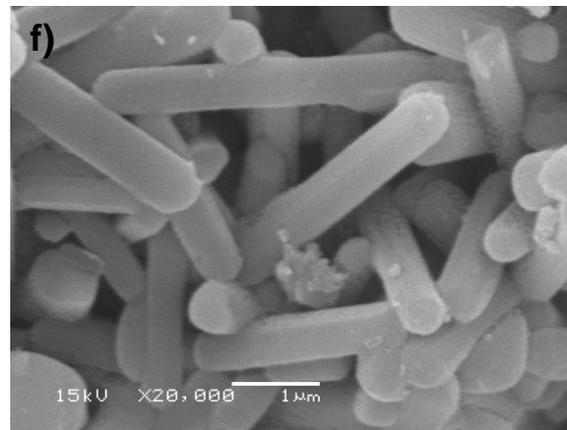
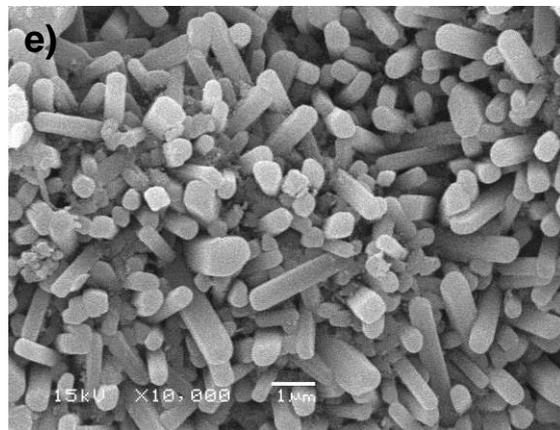
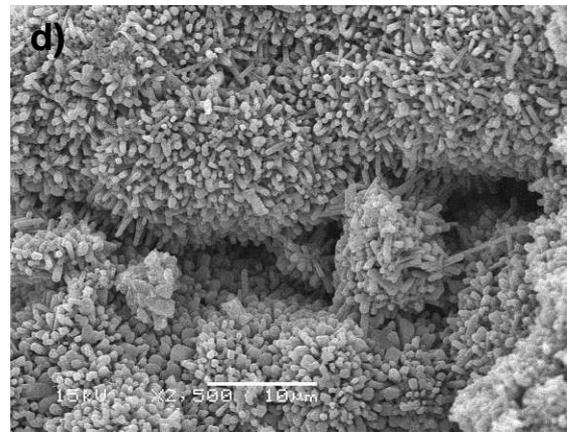
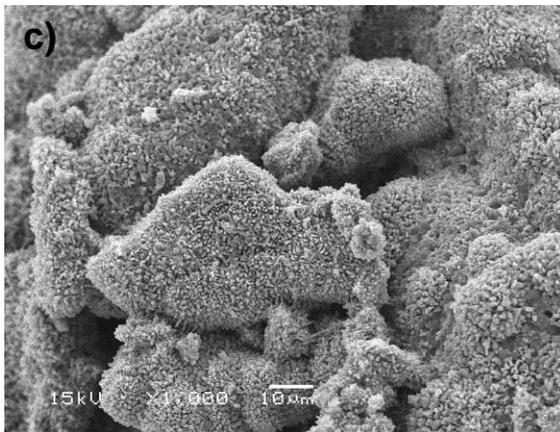
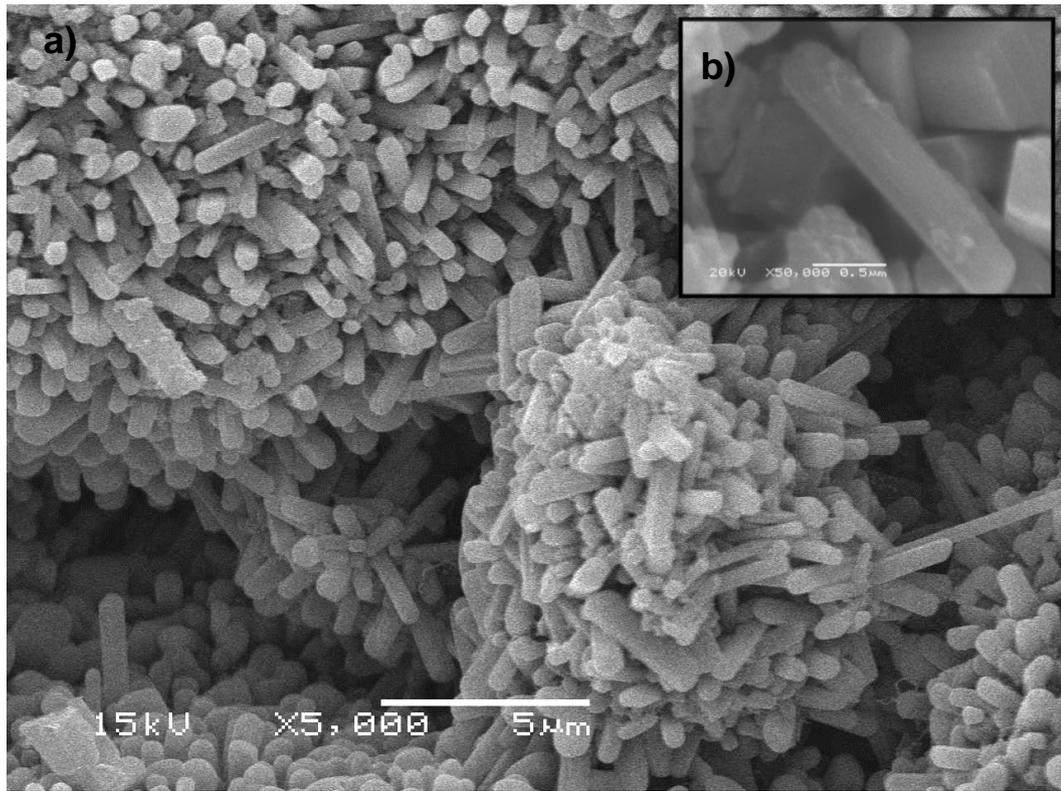


Figura 6.9. Micrografia amostra A4_{H2Ac}: a) 5000 x, b) 50000 x, c) 1000 x, d) 2500 x, e) 5000x e f) 10000 x.

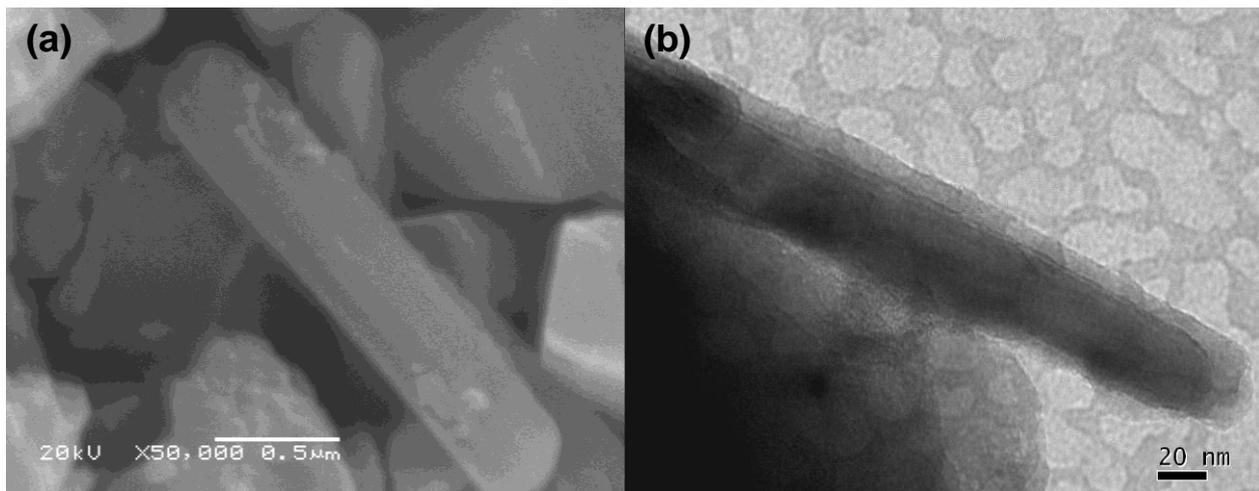


Figura 6.10. Amostra A4_{H2Ac}: a) Micrografia de varredura 50000x; b) Micrografia de transmissão.

Os *nanorods* foram formados pelo aquecimento de uma mistura de pós de Mg e B₂O₃. O B₂O₃ funde a 450°C de acordo com o diagrama de fases (Figura 6.11).

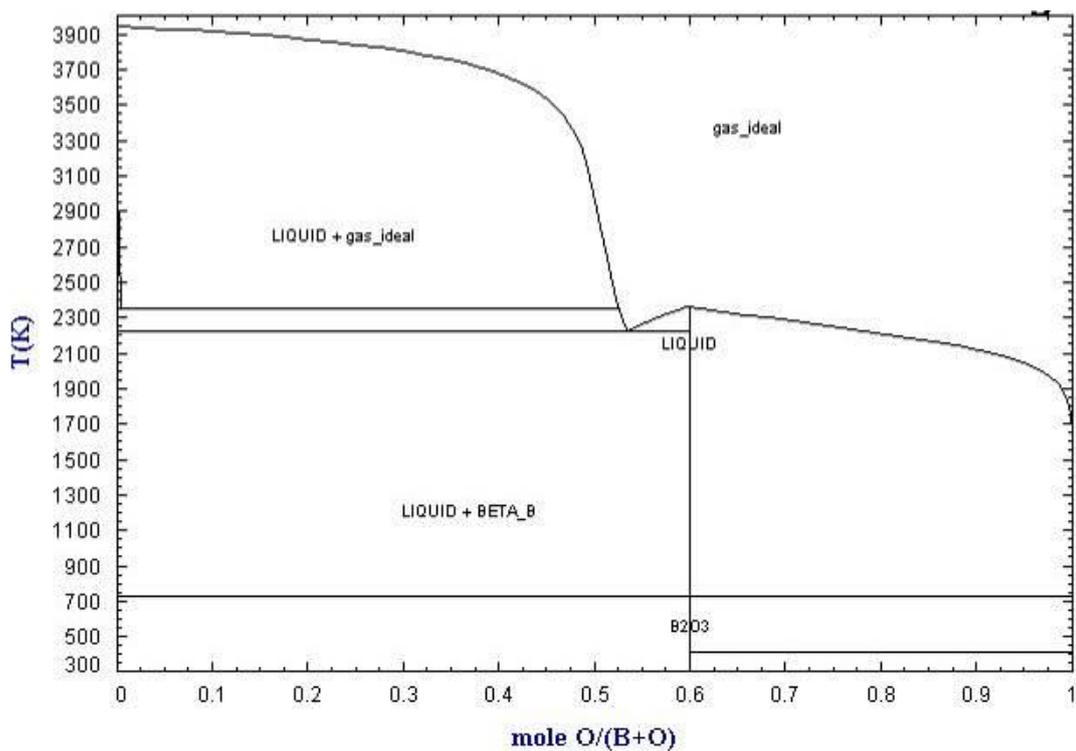
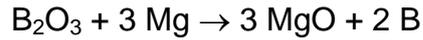


Figura 6.11. Diagrama de fases B-O⁹³.

O líquido escoou formando gotículas que envolveram as partículas de Mg. Ao chegar a cerca de 800°C as partículas de Mg têm energia suficiente para a reação:



Porém, a utilização de uma atmosfera redutora de H_2 e/ou C possibilita que ao invés da conversão de $\text{Mg} + \text{O} \rightarrow \text{MgO}$ ocorra a formação de uma solução com Mg-B-O dissolvidos. No ponto de saturação das gotículas, inicia-se a formação de cristais de $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ¹⁶. A gotícula de solução que dá início a formação do cristal é denominada auto-catalisador^{89,90,91}.

Comparando os resultados da granulometria (Figura 6.12) com a largura dos *rods* observados na micrografia (Figura 6.9) constata-se que o diâmetro médio dos grãos de Mg (145,29 μm) é superior a largura dos *rods* produzidos, reforçando a teoria de que o crescimento dos *rods* tenha partido da solução Mg-B-O e não do crescimento do grão de Mg .

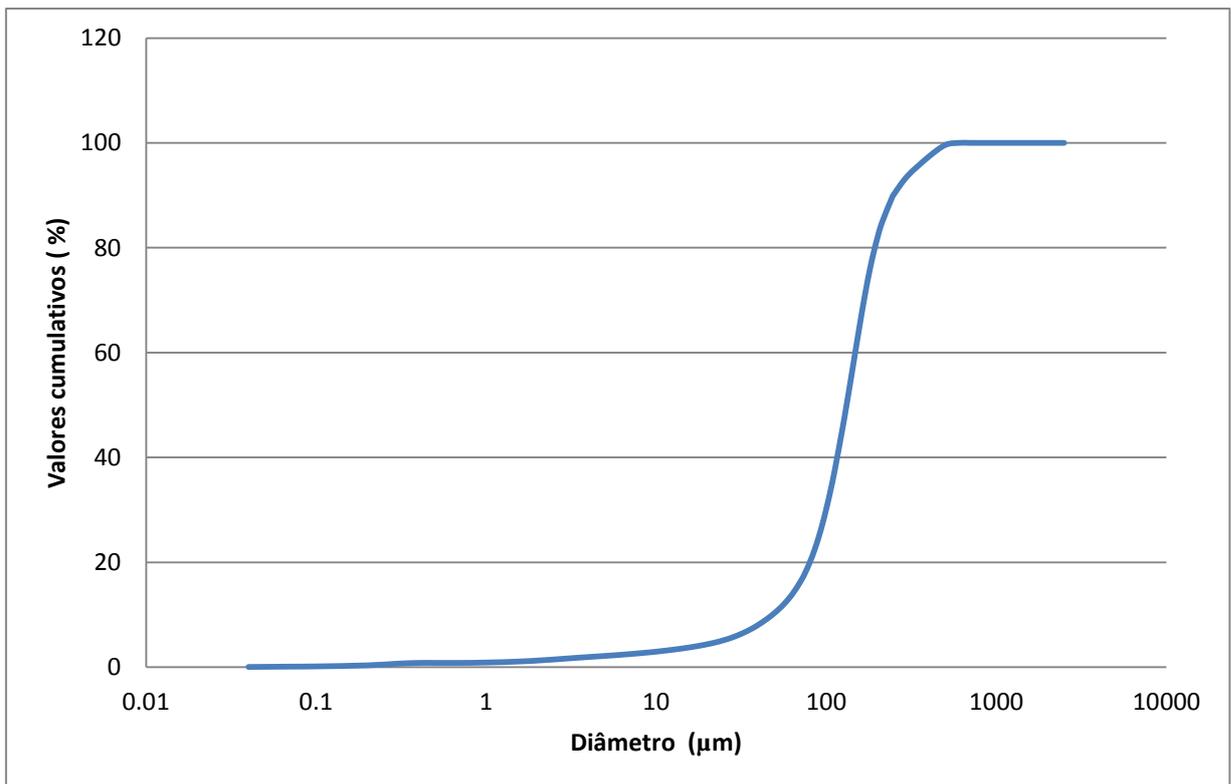


Figura 6.12. Distribuição granulométrica do precursor Mg puro.

6.3 Estudo da influência do parâmetro temperatura

Pelo fato da amostra A4_{H2Ac} ter apresentado somente a fase $Mg_2B_2O_5$ na análise por DRX, os parâmetros de sua síntese foram reproduzidos (gases, atmosfera com acetonitrila, taxa de aquecimento e tempo de patamar) para uma temperatura de 900°C, 200°C abaixo da temperatura da síntese inicial, com o objetivo de observar a influência da temperatura na obtenção da mesma fase e nas dimensões dos *nanorods* sintetizados.

De acordo com o difratograma (Figura 6.13) a diminuição da temperatura de síntese não alterou a composição da amostra. A maior intensidade apresentada pelos picos da amostra preparada em 1100°C deve ser imputada a um maior grau de cristalinidade.

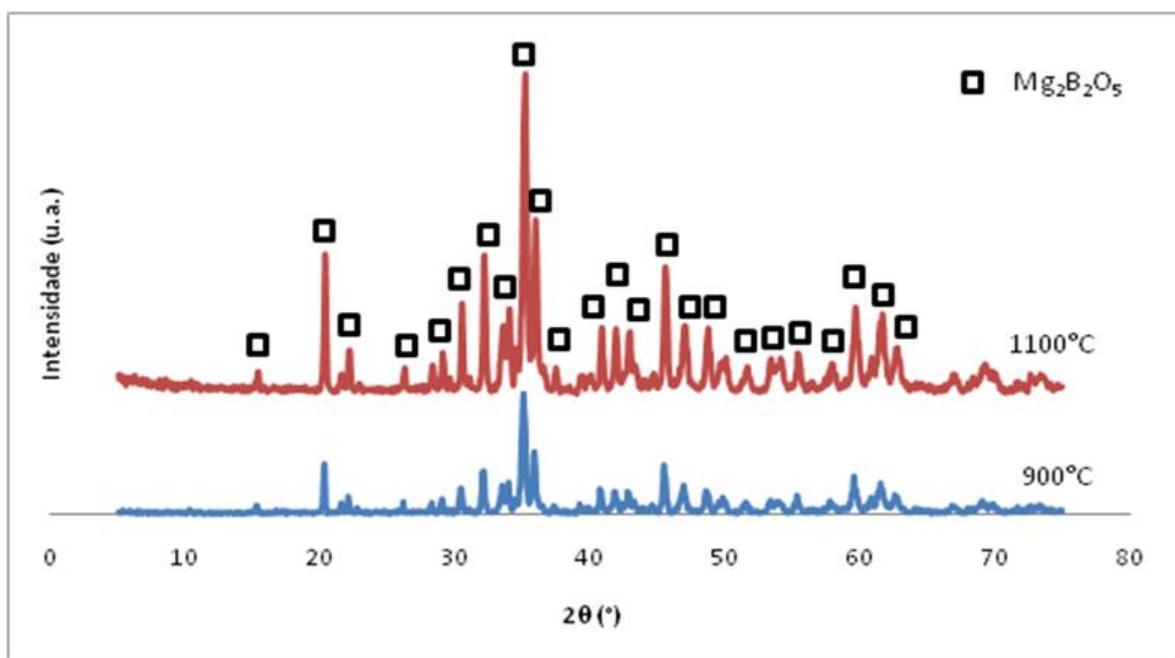


Figura 6.13. Difratograma das amostras sintetizadas A4 a 900°C e a 1100°C.

Os resultados das micrografias (Figura 6.14) indicam que sínteses em menor temperatura levam à formação de *rods* menores. Ao aumentar a temperatura, possivelmente se forneça mais energia para que ocorra a difusão entre os materiais, aumentando assim o tamanho dos cristais formados. Em contrapartida, embora o diâmetro dos *rods* formados seja menor, é possível observar uma quantidade de material que não foi convertido em *rod*, estando de acordo com os resultados da difração de raios X que apresentaram um indicativo de menor cristalinidade para a

amostra preparada a 900°C. A mesma energia que uma temperatura mais elevada fornece para que ocorra uma difusão mais acelerada do material, possibilita que uma maior porcentagem da amostra seja convertida em *rod*¹⁶.

Se a intenção for obter um elevado nível de pureza na amostra, com um maior índice de conversão de precursor à produto, o indicado seriam reações em temperaturas mais elevadas, caso o interesse seja em obter estruturas menores, o ideal seria trabalhar em temperaturas mais baixas, porém, deve-se levar em consideração que materiais remanescentes no fim da síntese, podem levar a necessidade de etapas de purificação.

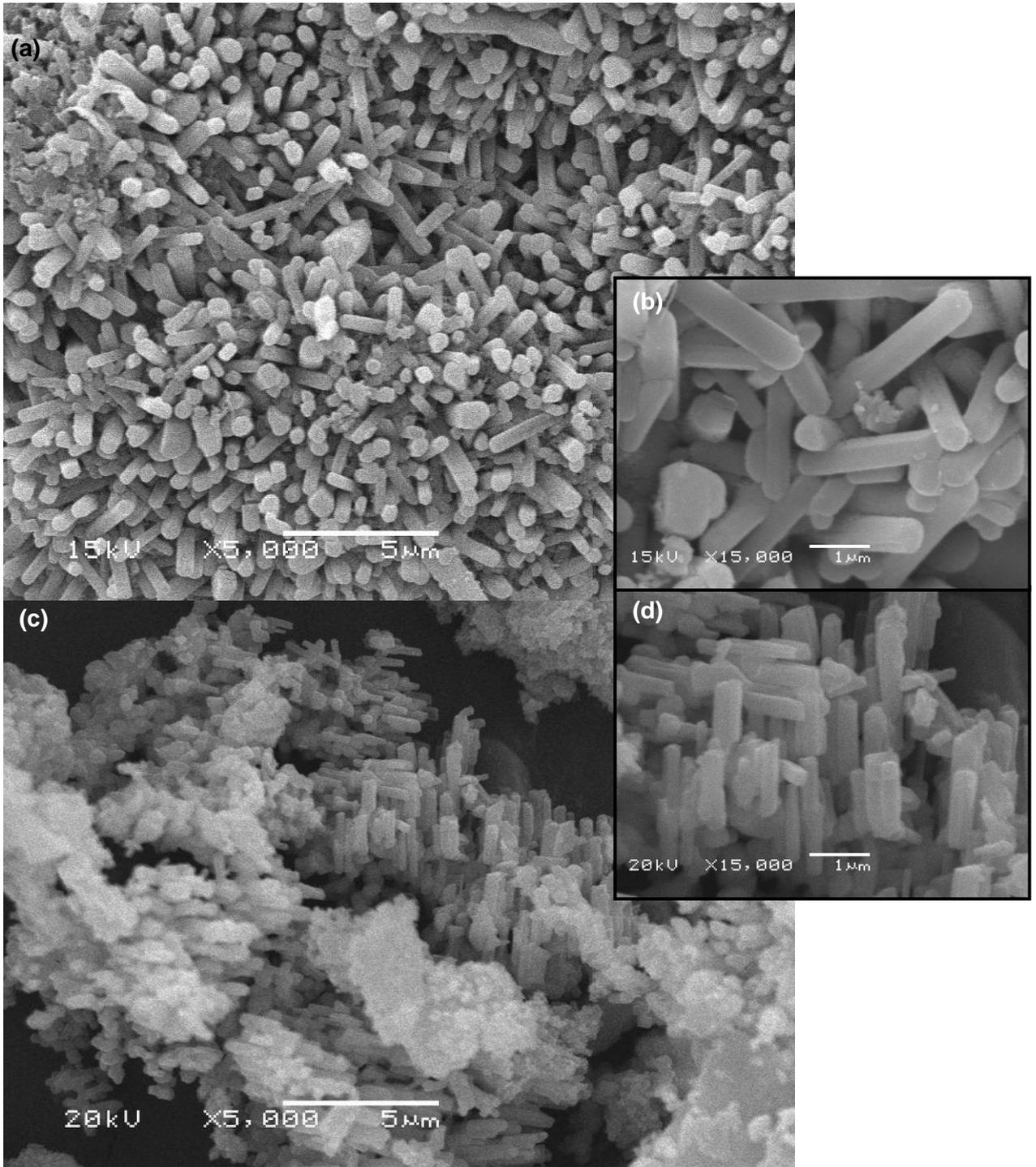


Figura 6.14. $A4_{H2Ac}$ a) síntese a 1100 °C, 5000x; b) síntese a 1100 °C, 15000x; c) síntese a 900 °C, 5000x; d) síntese a 900 °C, 15000x.

6.4 Caracterização óptica por DRS

A Figura 6.15 apresenta o gráfico relativo à reflectância do borato de magnésio sintetizado como A4_{H2Ac}.

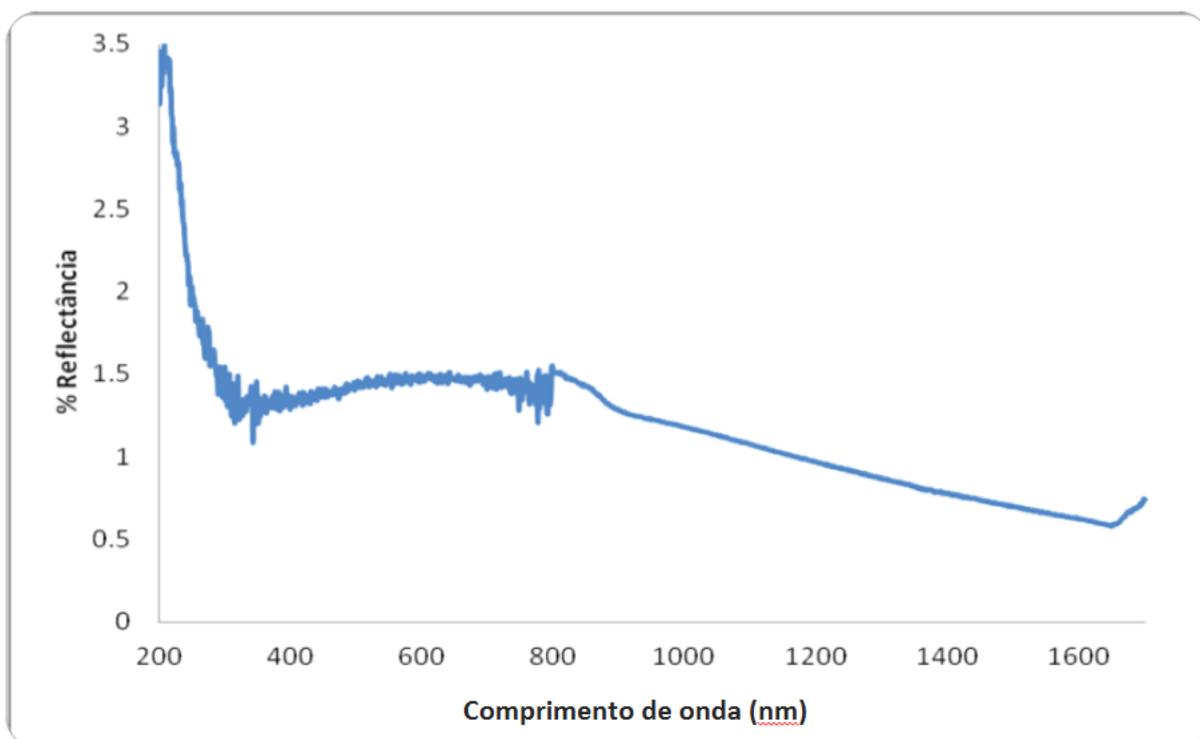


Figura 6.15. Espectro de Reflectância Difusa da amostra A4_{H2Ac}.

Através da obtenção de dados de reflectância de um material é possível determinar a energia do *gap do mesmo*. Materiais com *gap* largo refletem grande porcentagem dos fótons, enquanto materiais com *gap* curto absorvem grande quantidade de fótons.^{94,95}

Os fótons com energia superior a do *gap* são absorvidos, como na análise por DRS, os boratos de magnésio absorveram energia em todo o espectro desde 200 nm na região UV até 1500 nm na região do IV indica que o *gap* deve estar em regiões de energia mais baixa, no infravermelho, correspondendo a uma distância bem pequena entre a banda de condução e a de valência. Pode-se sugerir através desta análise que os *nanorods* sintetizados são semicondutores de *gap* curto.

7 Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

- Os *nanorods* de $Mg_2B_2O_5$ foram obtidos com sucesso ao utilizar H_2 e acetona nitrila como atmosfera redutora na reação.

- A análise da cristalinidade mostrou que ocorreu a formação de diferentes fases para cada tipo de atmosfera aplicada sendo que para a produção dos *nanorods* é de fundamental importância a atmosfera redutora, inibindo assim as reações paralelas à formação de $Mg_2B_2O_5$.

- A formação dos *nanorods* de $Mg_2B_2O_5$ seguiu o mecanismo de crescimento SLS, visto nas micrografias a ausência de partículas catalisadoras. A SLS foi possível devido às elevadas temperaturas de síntese aplicadas. Através desse mecanismo, obtiveram-se estruturas de diâmetro homogêneo e de elevada pureza.

- Ao sintetizar os *nanorods* aplicando um patamar de $900^\circ C$ observou-se a diminuição dos diâmetros dos *rods*, porém em contra partida, apresenta-se uma grande quantidade de material remanescente que não foi convertido a *rod*. A diminuição da temperatura propicia menores tamanhos de *nanorod*, porém isto pode significar a necessidade de etapas de purificação para a utilização deste material para aplicações em dispositivos tecnológicos.

- De acordo com a análise de DRS, embora não tenha sido possível realizar uma medida conclusiva da energia de *gap* do *nanorod* sintetizado, tem-se como indicativo ser um semicondutor de *gap* curto.

8 Sugestões para trabalhos futuros

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar a caracterização das propriedades elétricas e fotoluminescentes dos *nanorods*.
- Realizar uma difração por dispersão de elétrons para caracterizar a estrutura cristalina dos *nanorods* sintetizados.
- Aplicá-los em um material matriz, para a formação de um nanocompósito e avaliar as propriedades mecânicas do compósito formado.

Referências

1. Y. Kong, D. Yu, B. Zhang, W. Fang, S. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 4.
2. X. Daun, Y. Yang, Y. Cui, J. Wang, C. Lieber, *Nature* 409 (2001) 66.
3. Z. Pan, Z. Dai, Z. Wang, *Science* 291 (2001) 1947.
4. Y. Li, Z. Fan, J.G. Lu, and R.P.H. Chang: *Chem. Mater.*, 2004, vol. 16, pp. 2512–14.
5. A.F. Qasrawi, T.S. Kayed, A. Mergen, and M. Gu“ ru“: *Res. Bull.*, 2005, vol. 40, pp. 583–89.
6. J. Zhang, Z. Li, and B. Zhang: *Mater. Chem. Phys.*, 2006, vol. 98, pp. 195–97.
7. Furetta C, Kitis G, Weng PS. *Methods Phys Res, Sect A, Accel Spectrum Detect Assoc Equip* 1999;420:441.
8. Z.S. Hu, R. Lai, F. Lou, L.G. Wang, Z.L. Chen, G.X. Chen, J.X. Dong, *Wear* 252(2002) 370.
9. Zeng, Y. Yang, H. Fu, W. Qiao, L. Chang, L. Chen, J. Zhu, H. Zou, *Guangtian, Mater.Res. Bull.* 43 (August (8–9)) (2008) 2239–2247.
10. A.F. Qasrawi, T.S. Kayed, A. Mergen, M. Gurn, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 583.
11. X.Y. Tao, X.D. Li, *Nano Lett.* 8 (2) (2008) 505–510.
12. J. Zhang, Y.M. Zhao, *Acta Phys. Chim. Sin.* 22 (2006) 110–113.
13. R.Z.Ma, Y.Bando, D.Golberg, T. Sato, *Angew.Chem.Int. Ed.* 42 (2003) 1836–1838.
14. W. Zhu, Q. Zhang, L. Xiang, S. Zhu, *CrystEngComm* 13 (2011) 1654–1663.
15. Wang, Y. Shan Zhang, Y. Qi Wang, D. Mei Cao, X. Ping Huang, Y. Liu, *Adv.Mater. Res.* 287–290 (2011) 683–687.
16. E.M. Elssfah, A. Elsanousi, J. Zhang, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4358–4361.
17. B.S. Xu, T.B. Li, Y. Zhang, Z.X. Zhang, X.G. Liu, *Cryst. Growth Des.* 8 (4) (2008) 1218–1222.
18. S. Li, X. Fang, J. Leng, H.Z. Shen, Y. Fan, D.P. Xu, *Mater. Lett.* 64 (2010) 151–153.

19. L. Cong Wang, Y. Shan Zhang, Y. Qi Wang, D. Mei Cao, X. Ping Huang, Y. Liu, *Adv. Mater. Res.* 287–290 (2011) 683–687.
20. E.G. Baker, Boron zinc oxide and boron magnesium oxide catalysts for conversion hydrocarbons, US Patent 2,889,266 (1959).
21. P.W. Ranby, Titanium activated magnesium borate, US Patent 2,758,094 (1956).
22. Egon Wiberg, Arnold Frederick Holleman (2001) *Inorganic Chemistry*, Elsevier ISBN 0-12-352651-5
23. Jolly, W. L., *Modern Inorganic Chemistry*, McGraw-Hill, (1984).
24. Goldberg, R.; Kishore, N.; Lennen, R. (2002) *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31 (2): 231–370. Bibcode 1999JPCRD..31..231G. doi:10.1063/1.1416902.
25. Brown, Herbert C.; Mead, Edward J.; Shoaf, Charles J. (1956). *J. Am. Chem. Soc* 78 (15): 3613–3614.
26. Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M.J.K.; Denney, R. C.; Thomas, M. J. K. (2000), *Vogel's Quantitative Chemical Analysis* (6th ed.), New York: Prentice Hall, p. 666, ISBN 0-582-22628-7
27. Vogel, Arthur I.; Svehla, G. (1979), *Vogel's Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis* (5th ed.), London: Longman, ISBN 0-582-44367-9
28. Li, W.; Nelson, D. P.; Jensen, M. S.; Hoerner, R. S.; Cai, D.; Larsen, R. D.; Reider, P. J. *J. Org. Chem.* (2002), 67, 5394
29. Starkov, P.; Sheppard, T. D. (2011). *Org. Biomol. Chem.* doi:10.1039/c0ob01069c. Retrieved 2010-12-16.
30. Glossário de Geologia da Universidade de Brasília. Acesso 25-12-2013
31. Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use, Donald E. Garrett Academic Press EUA 1998.
32. H.M. Davis and M.A. Knight: *J. Am. Ceram. Soc.*(1945), vol. 28, pp. 97–102.
33. S. Miyagawa, S. Hirano, and S. Somiya: *Bull. Tokyo Inst. Technol.*, 1972, vol. 108, pp. 33–42.

34. Guo G-C, Cheng W-D, Chen J-T, Zhuang H-H, Huang J-S, Zhang Q-E, *Acta Crystallographica, Section C*, 51 (1995) p.2469-2471, Monoclinic Mg₂B₂O₅, Locality: synthetic
35. Effenberger H, Pertlik F, *Zeitschrift fur Kristallographie*, 166 (1984) p.129-140, Verfeinerung der kristallstrukturen der isotypen verbindungen, M₃(BO₃)₂ mit M=Mg, Co und Ni (strukturtyp: kotoit), Locality: synthetic
36. Furetta C, Prokic M, Salamon R, Kitis G. *Appl Radiat Isot.* (2000) Feb;52(2):243-50.
37. Kawashima, Y.S. *Radiat. Phys. Chem.* (2013)
38. D.I. Shahare, S.J. Dhoble, S.V. Moharil, *J. Mater. Sci. Lett.* 12 (1993) 1873.
39. M. Prokic, *Nucl. Instrum. Methods* 175 (1980) 83.
40. Kashiwada, Y.; Furuhashi, Y. *Phys Status Solidi (A)* (1976), 36, K2.
41. Shuang Li, Dapeng Xu, Hongzhi Shen, Jing Zhou, Ya Fan *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 3650–3653
42. Li Tian-Bao, Liang Jian, Xu Bing-She, Wang Jin *Journal of Inorganic Materials* Vol. 25 No. 9 Sep., (2010)
43. R. Savu, E. Joanni, *Scripta Mater.* 55 (2006) 979.
44. C.H. Liang, G.W. Meng, Y. Lei, F. Phillipp, L.D. Zhang, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1330.
45. C.J. Otten, O.R. Lourie, M.F. Yu, J.M. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4564.
46. L. Cao, Z. Zhang, L. Sun, C. Gao, M. He, Y. Wang, Y. Li, X. Zhang, G. Li, J. Zhang, W. Wang, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1701.
47. Ma, R. Z.; Bando, Y.; Sato, T. *Appl. Phys. Lett.* (2002), 81, 3467.
48. J.W. Jiang, L. Wang, Q. Yang, and D.R. Yang: *J. Inorg. Mater.*, (2006), vol. 21, pp. 833–37.
49. A. Obut: *J. Alloys Compd.*, (2008), vol. 457, pp. 86–89.
50. M. Kořruřk and I. Girgin: *J. Non-Cryst. Solids*, (2009), vol. 355, pp. 965–69.

51. K. Sakane, T. Kitamura, H. Wada, and M. Suzue: *Adv. Powder Technol.*, (1992), vol. 3, pp. 39–46.
52. W. Zhu, L. Xiang, Q. Zhang, X. Zhang, L. Hu, and S. Zhu: *J. Cryst. Growth*, (2008), vol. 310, pp. 4262–67.
53. A. U" c, yildiz and I. Girgin: *Cent. Eur. J. Chem.*, (2010), vol. 8, pp.758–65.
54. U. Dosřler, M.M. Krzřmanc, and D. Suvorov: *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2010), vol. 30, pp. 413–18.
55. C. Suryanarayana: *Prog. Mater. Sci.*, (2001), vol. 46, pp. 1–184.
56. E. Gaffet and N. Malhouroux-Gaffet: *J. Alloys Compd.*, (1994), vol. 205, pp. 27–34.
57. Jones A.C., Hitchman, M.L. *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Process and Applications - Capitulo 1 (pg 1-36)*, 2009.
58. Schropp, R.E.I.; B. Stannowski, A.M. Brockhoff, P.A.T.T. van Veenendaal and J.K. Rath.. *Materials Physics and Mechanics*. pp. 73–82.
59. Pierson, H. O., *Thin Solid Films*, 72:511–516, 1980.
60. Pierson, H.O., *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) - Principles, Technology and and Applications 2° Ed*, 1999.
61. C.M. Lieber, *Mrs Bull.* 28 (2003) 486.
62. H. Yu, Buhro, W. E. *Adv. Mater.* 15 (2003) 416.
63. Y. Hsu and S. Lu, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 4398.
64. Wagner, R. S.; Ellis, W. C. (1964).*Appl. Phys. Lett.* 4 (5)
65. Lu, Yicheng; Zhong, Jian (2004). Todd Steiner. ed.*Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*. Norwood, MA: Artech House, Inc.. pp. 191–192. ISBN 978-1-58053-751-3.
66. Tang, X. L. et AL., *Physica E*, v. 31, p. 103, (2006).
67. Nagano, T. et al, *J. Phys. Chem, C*, v, 111, p. 7211, 2011.
68. Cnkaya, G. et al., *Zeitschrft fur Naturforschung A*, v.59, p. 795-798, Jul. (2004).
69. Guo, J.D et al, *Applied Physics Letters*, v. 67, n. 18, p. 2657-2659, (1995).

70. T. F. Young, J. F. Chang and H. Y. Ueng, *Thin Solid Films* 322, 319 (1998).
71. D. Bahloul-Hourlier and P. Perrot, *J. Phase Equilib. Diffus.* 28, 150 (2007).
72. Y. F. Zhang et al. *Appl. Phys. Lett.* 72 (1988) 1835.
73. Z. W. Pan, Z. R. Dai and Z. L. Wang, *Science*, 291 (2001) 1947-(1949).
74. Dai, Z. R.; Pan, Z. W.; Wang, Z. L., *Advanced Funcional Mateials*, v. 13, n. 9 (2003).
75. Blakely, J. M.; Jackson, K.A.; *J. Chem. Phys.*, v. 37, p. 428, (1962).
76. Levitt, A. P., *Whisker Technology*, 1. Ed. Nova York: Wiley-Interscience, (1970).
77. D. B. Williams, C. B. Carter (1996) *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*. Plenum Press, New York.
78. Goldstein, J.I. (1981). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum press, New York.
79. Goodhew, P.J. (2001). *Electron Microscopy and Analysis*. Taylor & Francis, London.
80. L.Reimer (1989) *Transmission electron microscopy. Physics of image formation and microanalysis*. Springer-Verlag, Berlin.
81. H. Dosh, (1986). *Critical phenomena at surface and interface. Evanescent X-ray and neutron scattering*. Springer, Berlin.
82. Pávlov, P.V. (1987). *Física del Estado Sólido*. Editorial Mir, Moscú.
83. Helena M. A. R. Silva *Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Fundamentos e aplicação na caracterização de materiais de construção ITMC 36 de Edição/reimpressão: 2007 Páginas: 78 Editor: LNEC ISBN: 9789724921228*
84. Kubelka P., and Munk F., 'Ein Beitrag Zur Optik der Farbanstriche', *Zeitschrift fur technische Physik* 12, p.593-601, 1931
85. L. Yang and B. Kruse Vol. 21, No. 10/October 2004/*J. Opt. Soc. Am. A* 1933
86. doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php 2004-2012 University of Cambridge. Acesso: 25-02-2013
87. Sun, S.H. et al., *Journal of physics D: Applied Physics*, v. 37, p. 409-412, (2004).

88. Duygu Ağaçoğlu Ullari, Özge Balci, Hasan Göçken, Elmas Duman, And M. Lütfi Özlü, *Journal of Lumetallurgical And Materials Transactions A Volume 43a*, July (2012)—2533
89. Y.M. Liu, Q.Q. Li, S.S. Fan, *Chem. Phys. Lett.* 375 (2003) 632.
90. Mohammad Afzaal, Kibriya Ahmad and Paul O'Brien *J. Mater. Chem.*, (2012), 22, 12731–12735 | 12735
91. Shashank Sharma and Mahendra K. Sunkara *J. Am. Chem. Soc.* 9 Vol. 124, No. 41, (2002) 12293
92. Y. J. Xing, Z. H. Xi, D. P. Yu, Q. L. Hang, H. F. Yan, S. Q. Feng and Z. Q. Xue, *Chin. Phys. Lett.* 19, 240 (2002).
93. Data from TDnucl-Thermodata nuclear database. Acesso: 25-02-2013.
94. J. M. Nunzi, *C. R. Physique* (2002), 3, 523.
95. A. Jacobs and G. Lisensky from that of P. S. Hale, L. M. Maddox, J. G. Shapter, N. H. Voelcker, M. J. Ford, and E. R. Waclawik, *J. Chem. Educ.* (2005) 82, 775-778.
96. L. Jun, X. Shuping, G. Shiyang, *Spectrochim. Acta*, 51A (4) (1995), p. 519
97. A.M. Hofmeister, E. Keppel e A.K. Speck ; *Mon. Not. R. Asteon. Soc.* (2003) 345, 16-38
98. Zhanling Wu, Yizhen Bai, Wenchao Qu, Aimin Wu, Dong Zhang, Jijun Zhao, *Xin Jiang Vacuum* 85 (2010) 541e 545
99. T. Jeevananda, Siddaramaiah, Nam Hoon Kim, Seok-Bong Heo and Joong Hee Lee, *Polym. Adv. Technol.* (2008) 19: 1754–1762