



* B R 1 0 2 0 2 3 0 0 5 4 9 5 A 2 *

República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102023005495-1 A2

(22) Data do Depósito: 24/03/2023

(43) Data da Publicação Nacional:
24/09/2024

(54) **Título:** PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA FABRICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS ALONGADAS DE ÓXIDOS METÁLICOS DE ESTEQUIOMETRIA MISTA

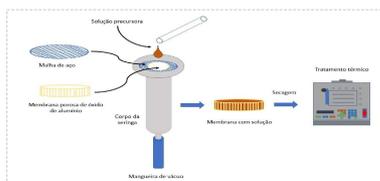
(51) **Int. Cl.:** B01D 71/02.

(52) **CPC:** B01D 71/024; B01D 2323/10; B01D 2325/0281.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO.

(72) **Inventor(es):** EDUARDO PADRÓN HERNÁNDEZ; PEDRO HENRIQUE PESSOA; EMANOEL LAURERTAN TAVARES FRANÇA; LILIAN KÁSSIA CAVALCANTE DA SILVA DE ASSIS.

(57) **Resumo:** PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA FABRICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS ALONGADAS DE ÓXIDOS METÁLICOS DE ESTEQUIOMETRIA MISTA. Nesta patente de invenção, há a descrição de uma nova metodologia de deposição, para formação de nanoestruturas alongadas, em membranas porosas comerciais, sem distinção de material. Diante das barreiras existentes, na utilização de métodos convencionais, para formação destas nanoestruturas, um sistema adaptado foi montado com itens de baixo custo. Tal metodologia é indicada para fabricação de nanoestruturas de óxidos metálicos de estequiometria mista, que não podem ser facilmente produzidas por métodos convencionais, como a eletrodeposição, ou somente pela ação da gravidade. A montagem utiliza de um sistema de vácuo acoplado ao aparato, que auxilia na entrada da solução precursora utilizada, rompendo as barreiras relacionadas à tensão superficial existente. Em suma, os resultados apresentados mostram que o aparato montado é eficiente para a produção de tais nanoestruturas, sem prejuízo à estrutura das membranas, de alta fragilidade.



PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA FABRICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS ALONGADAS DE ÓXIDOS METÁLICOS DE ESTEQUIOMETRIA MISTA

1. A presente patente de invenção aborda uma nova metodologia para deposição de nanofios de óxidos metálicos, de estequiometria mista, em membranas porosas comerciais. Entre eles, a granada de ítrio e ferro ($Y_3Fe_5O_{12}$), descrita neste documento.

2. Um sistema de sucção a vácuo de laboratório, geralmente utilizado em equipamentos como *spincoater* e bombas de vácuo, configura uma pressão negativa no interior do sistema, em relação à pressão atmosférica.

3. Tal pressão negativa é responsável por facilitar a penetração da solução precursora, depositada nos poros na membrana, diminuindo as interações de interface solução/membrana.

4. Esta metodologia surge da necessidade de se otimizar as técnicas de deposição, encontradas atualmente na literatura, para fabricação de nanofios de óxidos bimetálicos. Geralmente, são obtidos através de métodos químicos, por possuírem uma estequiometria mista na formação de sua estrutura molecular. Dessa forma, se faz necessária a preparação de uma solução precursora contendo os elementos quantificados em frações molares exatas, para formação do óxido bimetálico.

5. Por esses motivos, técnicas convencionais, a exemplo da de eletrodeposição, ficam inviáveis, já que, em muitos casos, os potenciais de redução dos metais envolvidos são muito distintos. Além disso, a divergência na estequiometria se torna outro ponto de dificuldade deste processo, o que não ocorre para nanofios metálicos de estequiometrias simples.

6. As técnicas, atualmente observadas na literatura, para obtenção de nanofios de óxido de ítrio e ferro ($Y_3Fe_5O_{12}$), não incluem sistema de vácuo no processo de deposição (Zhang *et al.*, 2019; Shin, Son, 2017). Quando há inclusão, utilizam um aparato metálico de fabricação laboriosa (Hayati *et al.*, 2018), quando comparado com os materiais utilizados nesta patente de invenção.

7. Este método de síntese pode ser utilizado para deposição química, tanto em membranas de alta fragilidade e de difícil manipulação, a exemplo das membranas porosas de alumina, utilizadas neste trabalho, como para membranas mais resistentes, como é o caso das fabricadas a partir de policarbonato.

8. Doravante, o processo de síntese da solução precursora é apresentado, contendo os reagentes químicos essenciais para formação dos nanofios de granada de óxido de ítrio e ferro, obtidos neste estudo. Processo similar deve ser realizado para outros óxidos de estequiometria mista.

9. A solução precursora é preparada em três etapas. A primeira consiste da mistura de quantidades estequiométricas de nitratos de ferro nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) e de ítrio hexahidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), obtidos da Sigma Aldrich, na proporção de 3:5 de Y:Fe, em 10mL de água deionizada, de modo a se obter uma concentração de 17% em precursores, sob agitação constante por 1h, em um agitador magnético.

10. Na segunda etapa, foi adicionada, à solução, uma quantidade estequiométrica de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), na proporção de nitratos/citratos de 1:1, agindo como quelante dos íons dissolvidos, e a mistura passou por agitação constante, por mais 1h.

11. Por fim, na terceira etapa, a solução foi aquecida a 65°C, por 1h, para evaporação parcial do solvente e aumento da viscosidade da mistura.

12. É válido enfatizar que o aumento da viscosidade, na solução precursora, é de fundamental importância para a permanência da solução dentro dos nanoporos da membrana, uma vez que soluções mais diluídas (com menor viscosidade) possuem uma forte tendência de perder precursores durante o processo de tratamento térmico.

13. Agora, serão descritos os componentes da montagem experimental adaptada e do processo de deposição da solução precursora, à base de ítrio e ferro, em membrana porosa de alumina. Posteriormente, serão descritas as condições de tratamento térmico utilizadas, bem como, as análises realizadas para atestar a funcionalidade da patente.

14. Para montagem experimental, é necessário um suporte universal, uma garra, um corpo de seringa de 5mL (sem o êmbolo e a agulha), um disco fino de malha de aço, e uma mangueira de sucção a vácuo. A disposição de todos os elementos do aparato está representada esquematicamente na Figura 1.

15. O disco fino de malha de aço é posicionado na parte superior do cilindro da seringa, com o objetivo de servir como suporte para apoio da membrana porosa de alumina, que é bastante frágil e de difícil manuseio, evitando sua ruptura devido à aplicação de vácuo na base da seringa.

16. Com o sistema devidamente ajustado e firme, a solução precursora pode ser então depositada, por gotejamento, na superfície da membrana porosa, que se encontra devidamente apoiada sobre a malha de aço circular.

17. O vácuo então é acionado, e o sistema é deixado em atividade por cerca de 10 a 15 minutos, sendo possível observar partes da malha de aço umedecidas, pela solução, através da membrana, que fica translúcida. Este é um indicativo que a solução percorreu seus poros, de uma superfície a outra. Finalizado o processo de deposição, a membrana é submetida ao tratamento térmico em mufla, como indicado no esquema da Figura 1. Imagens do aparato de deposição a vácuo foram registradas em laboratório com: o posicionamento da membrana no aparato (a), gotejamento da solução precursora na superfície da membrana (b) e efeito do vácuo na permeabilidade (c), podendo ser observadas na Figura 2.

18. É importante destacar que esse método de deposição não danifica a membrana porosa, de nenhuma maneira. Além disso, o vácuo é utilizado como um meio facilitador da permeabilidade da solução na membrana. Nestes aspectos, têm-se uma solução para problemas de deposição em meios como membranas porosas, independente do diâmetro dos poros ou material, se utilizando de materiais simples e de baixo custo.

19. Após o processo de deposição, as amostras foram secas superficialmente com papel, e seguiram para tratamento térmico em forno mufla 3000 10P, da marca EDG, com taxa de aquecimento de 20°C/min, até 900°C, onde permaneceram nesta temperatura por 2h, para formação dos nanofios dentro dos poros da membrana.

20. Todo o processo de preparação da solução precursora, montagem experimental, deposição de nanofios e processo de tratamento térmico, foi realizado no laboratório MESOMAG, localizado no Departamento de Física, da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

21. As amostras produzidas, pela metodologia supracitada, foram caracterizadas através das seguintes técnicas: ensaio de ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

22. Um ensaio de ângulo de contato, entre a solução precursora e a superfície da membrana, foi realizado no Laboratório de Compostos Híbridos e Coloides (CHICO), localizado no Departamento de Química Fundamental, da UFPE.

23. Para observação das nanoestruturas formadas no interior dos poros da membrana, a técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada, por meio de um microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss, modelo Auriga. O mesmo se encontra localizado no Departamento de Física da UFPE.

24. A técnica de DRX foi utilizada por meio do uso do difratômetro RIGAKU SMARTLAB, dotado com filtro de níquel e usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,541874\text{\AA}$), também localizado no Departamento de Física da UFPE. A técnica foi utilizada para observação da presença de fases cristalinas formadas, diante das condições de tratamento térmico utilizadas. Além disso, serviu para identificação do material depositado na membrana, previamente observado em análise de MEV. Os dados obtidos foram analisados utilizando-se o software HighScore Plus.

25. Para análise da composição elementar, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura TESCAN, modelo MIRA 3, que possui um detector de energia dispersiva (EDS). O mesmo encontra-se localizado no Departamento de Ciências de Materiais, da UFPE.

26. Deste ponto em diante, serão introduzidos os principais resultados que levaram à criação desta patente de invenção.

27. Uma vez que a tentativa de preencher os poros apenas pela gravidade é ineficiente, se faz importante a realização de estudos cuidadosos de interações de interface líquido-sólido. Dessa forma, a compreensão das propriedades interfaciais auxiliou no entendimento do mecanismo de introdução das moléculas nos poros da membrana, a partir do aparato.

28. Assim, um teste de ângulo de contato foi realizado entre a membrana e a solução precursora, conforme apresentado na Figura 3. O ângulo observado entre a gota e a superfície da membrana foi de $35,4^\circ$. Este resultado indica a boa afinidade existente entre as interfaces da membrana e da gota. Como resultado, têm-se um bom espalhamento da solução na superfície do material, oriunda da interação do solvente utilizado (a água) com os grupos de oxigênio existentes da estrutura da membrana de alumina. Isto, mesmo diante de problemas relacionados à tensão superficial, é conseqüente de sua porosidade (Hiemenz, Paul C.).

29. Tal comportamento congrega com o uso de vácuo no sistema, facilitando a penetração da solução nos poros da membrana. Tal análise se faz importante, uma vez que a polaridade da superfície, e da solução precursora utilizada, devem ter compatibilidade.

30. A Figura 4, à esquerda, mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura, em vista superior, da membrana de alumina. À direita, é possível observar um histograma com o diâmetro de Feret médio dos poros, e seu respectivo desvio padrão.

31. A Figura 5 mostra uma microscopia eletrônica de varredura, em corte transversal, de uma amostra, após os processos de deposição e de tratamento térmico. Foi possível observar a formação de nanofios de granada de ítrio e ferro no interior dos canais da membrana, contendo comprimentos de cerca de $3\mu\text{m}$. Tal resultado comprova a eficácia do

uso de vácuo na deposição de nanofios de comprimento considerável, no interior dos poros da membrana.

32. Fios de granada de ítrio e ferro foram obtidos na literatura por (Hayati *et al.*, 2020), porém, a membrana utilizada possuía poros com diâmetros muito superiores (na ordem de micrômetros), quando comparado com os da alumina. E, além disso, a metodologia para deposição consistia da utilização de materiais de difícil fabricação.

33. A difração de raios-X foi utilizada para investigar a estrutura química dos nanofios depositados nos poros da membrana utilizada. Na Figura 6, é possível observar um difratograma com faixa de varredura 2θ variando entre 25° e 80° , com seus respectivos picos.

34. O difratograma apresentou fase única da estrutura cúbica da granada de ítrio e ferro, referente ao material formado nos poros da membrana, em acordo com a ficha cristalográfica (ICDD 01-089-8182). Devido às suas propriedades magnéticas particulares, esta é a fase e estrutura de interesse. Também foi identificada uma fase secundária referente ao material da membrana, em acordo com ficha cristalográfica (ICDD 00-046-1215), de estrutura ortorrômbica.

35. Para complementar os resultados obtidos pela difração de raios-X, anteriormente, um mapa de espectroscopia, por energia dispersiva (EDS), foi realizado em uma área de um corte, em seção transversal, de amostra, para obtenção da composição elemental em termos dos componentes constituintes dos nanofios formados (Figura 7).

36. A partir dos dados obtidos pelo EDS, o oxigênio apresentou 34% da relação em massa, o alumínio constituinte da membrana aparece com 12,1%, o ferro surge com 1,1%, e o ítrio com 1,0%. Tal composição é coerente, devido à membrana apresentar maior massa, em relação aos nanofios de granada de óxido de ítrio e ferro, formados em seu

interior. O carbono, elemento externo à amostra, surge apresentando 51,6%, sendo proveniente da fita de carbono, utilizada para fixação da amostra, no suporte para análise.

37. Os resultados acima obtidos ensejam concluir que o uso de uma metodologia simples, assistida de vácuo, de fácil obtenção e baixo custo, permite a fabricação de nanoestruturas alongadas, de comprimento considerável, no interior de membranas porosas. São destacadas as nanoestruturas constituídas de óxidos metálicos de estequiometria mista, que dificilmente seriam obtidas por metodologias tradicionais. Tais materiais, assim, são estruturas aptas a terem seu comportamento magnético estudado, assim como, para futuras aplicações na área de Spintrônica.

38. As figuras apresentadas previamente, nesta patente de invenção, serão descritas a seguir.

39. Figura 1 - Modelo esquemático de montagem experimental adaptada, para fabricação de nanoestruturas alongadas, de óxidos metálicos de estequiometria mista.

40. Figura 2 - Posicionamento da membrana no aparato (a), gotejamento da solução precursora na superfície da membrana (b) e efeito do vácuo na permeabilidade (c).

41. Figura 3 - Ensaio de ângulo de contato, de uma gota da solução precursora, na superfície de uma amostra de membrana porosa, de óxido de alumínio.

42. Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura, de vista superior, de uma amostra de membrana de óxido de alumínio porosa (esquerda), e histograma contendo o diâmetro de Feret médio dos poros observados (direita), com o respectivo desvio padrão.

43. Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura de corte, em seção transversal, de membrana de óxido de alumínio, depositada com nanofios de granada de ítrio e ferro, utilizando a montagem experimental adaptada.

44. Figura 6 - Difratoograma de amostra de membrana de óxido de alumínio, depositada com nanofios de granada de ítrio e ferro.

45. Figura 7 - Mapa de espectroscopia, por dispersão em energia, de uma amostra de membrana de óxido de alumínio, depositada com nanofios de granada de ítrio e ferro, contendo visualização elemental por região, para o alumínio, o oxigênio, o ferro e o ítrio, assim como, sua percentagem em peso.

46. A seguir, serão apresentadas as referências utilizadas para elaboração desta patente de invenção.

47. Hayati, L.; Zare, S.; Lombardi, F.; Vittoria, C. **Ferromagnetic Resonance of $Y_3Fe_5O_{12}$ Nanowires**. *IEEE Magnetics Letters*, 1-1, 2018.

48. Hayati, L.; Ghanbarzadeh, A.; Lombardi, F.; Vittoria, C. **Synthesis and Characterization of High-Purity Yttrium-Iron-Garnet Nanowires Inside a Porous Silicon Membrane by the Sol-Gel Method**. *IEEE Magnetics Letters*, 11:1-4, 2020.

49. Hiemenz, Paul C. **Principles of colloid and surface chemistry**. 3^a edição.

50. Jin, L.; Hong, C.; Zhang, D.; Gao, P.; Rao, Y.; Wang, G.; Yang, Q.; Zhong, Z.; Zhang, H. **Synthesis of yttrium iron garnet/bismuth quantum dot heterostructures with localized plasmon enhanced magneto-optical performance**. *Journal of Materials Science & Technology*, 51:32-39, 2020.

51. Peña-Garcia, R.; Delgado, A.; Guerra, Y.; Farias, B. V. M.; Martinez, D.; Skovroinski, E.; Padrón-Hernández, E. **Magnetic and**

structural properties of Zn-doped yttrium iron garnet nanoparticles. *Physica Status Solidi (a)*, 213(9):2485-2491, 2016.

52. Redón, R.; Vázquez-Olmos, A.; Mata-Zamora, M. E.; Ordóñez-Medrano, A.; Rivera-Torres, F.; Saniger, J. M. **Contact angle studies on anodic porous alumina.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(2):664-670, 2005.

53. Shin, H. W.; Son, J. Y. **Magnetic domain structure and magnetic anisotropy in ferromagnetic $Y_3Fe_5O_{12}$ nanowires formed by step-edge decoration.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 444:102-105, 2017.

54. Zhang, X. M.; Li, W. J.; Irfan, M.; Parajuli, S.; Wei, J. W.; Yan, Z. R.; Wang, X.; Ahmad, N.; Feng, J. F.; Yu, G. Q.; Han, X. F. **Fabrication and characterization of YIG nanotubes.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 482:358-363, 2019.

REIVINDICAÇÕES

1) PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA FABRICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS ALONGADAS DE ÓXIDOS METÁLICOS DE ESTEQUIOMETRIA MISTA, **caracterizada por** ser uma maneira eficiente na produção de nanofios de óxidos metálicos de estequiometria particular em membranas porosas.

2) PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA FABRICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS ALONGADAS DE ÓXIDOS METÁLICOS DE ESTEQUIOMETRIA MISTA, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada por** facilitar a penetração da solução precursora pelo uso de vácuo.

3) PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA FABRICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS ALONGADAS DE ÓXIDOS METÁLICOS DE ESTEQUIOMETRIA MISTA, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada por** ser um método eficiente e de baixo custo, utilizando de materiais de fácil obtenção.

DESENHOS

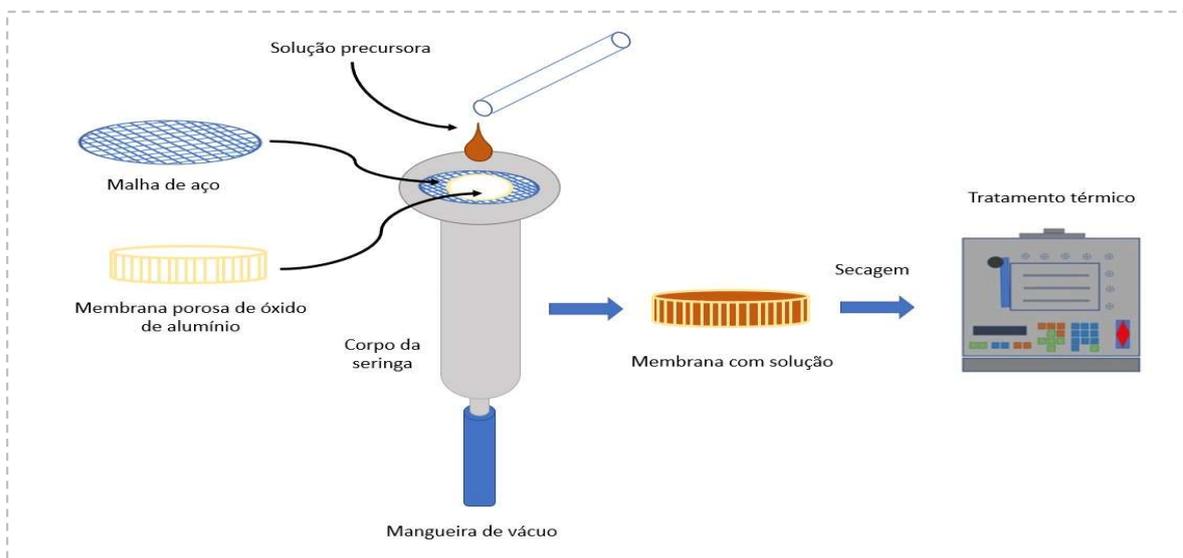


Figura 1

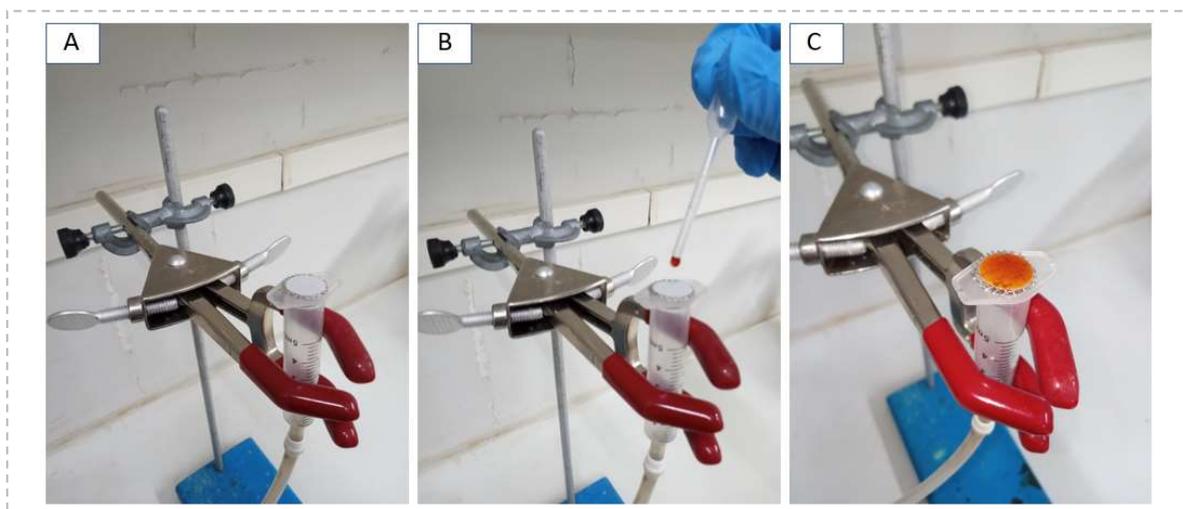


Figura 2

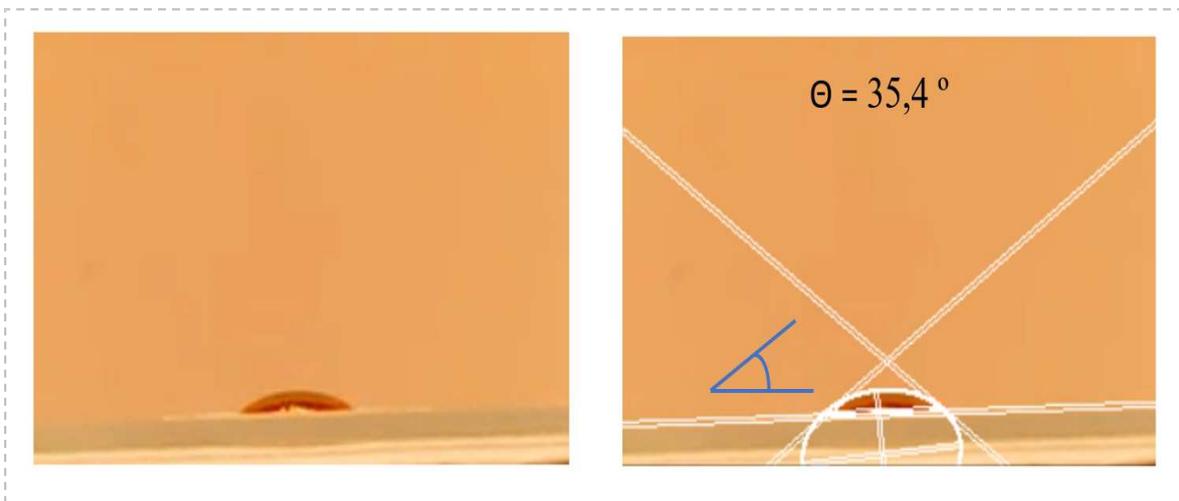


Figura 3

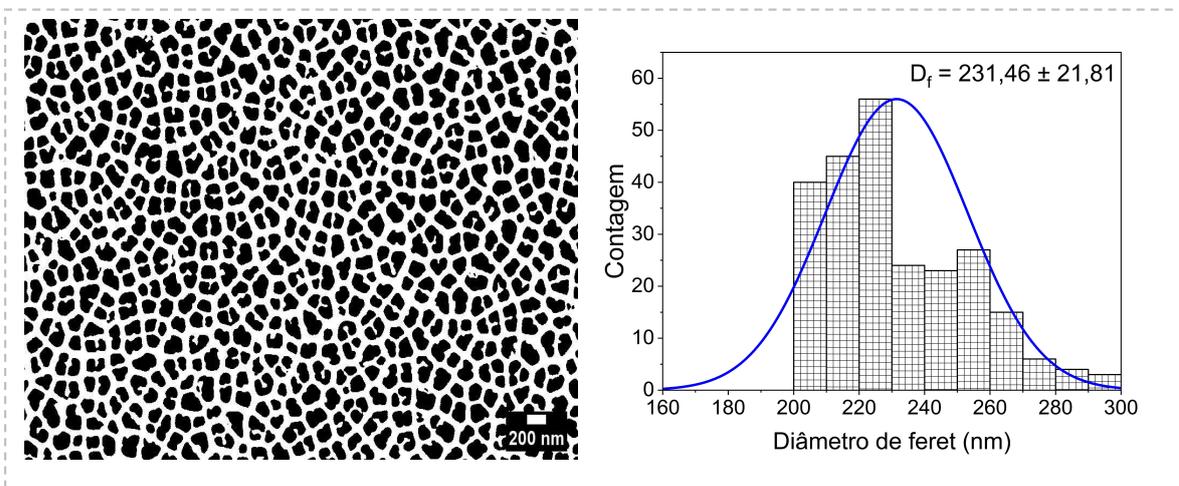


Figura 4

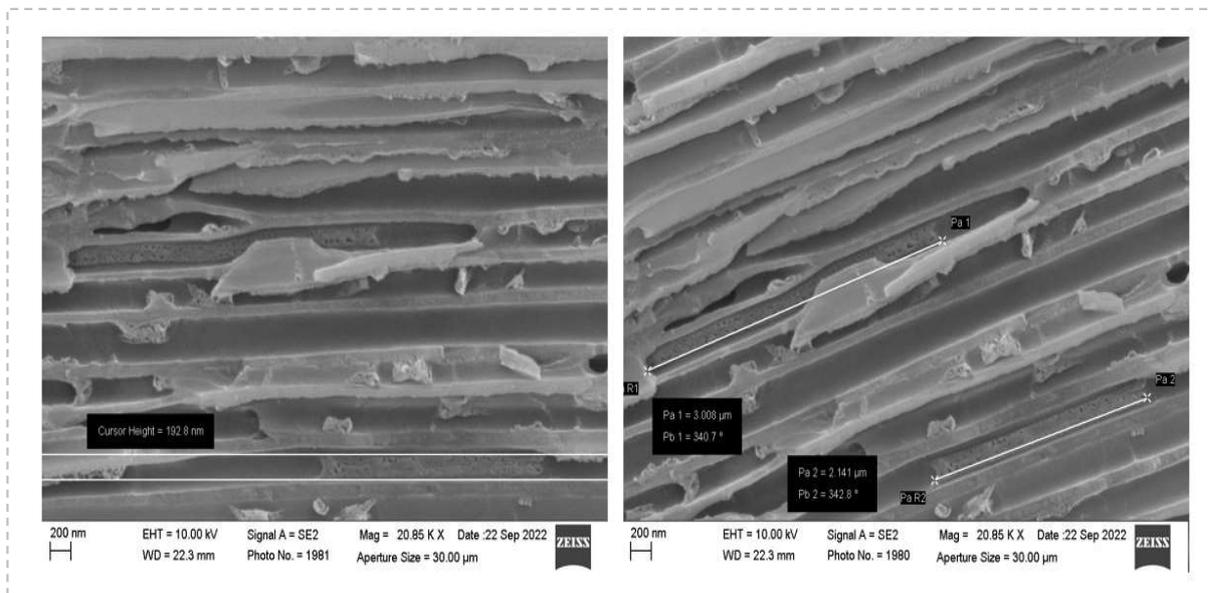


Figura 5

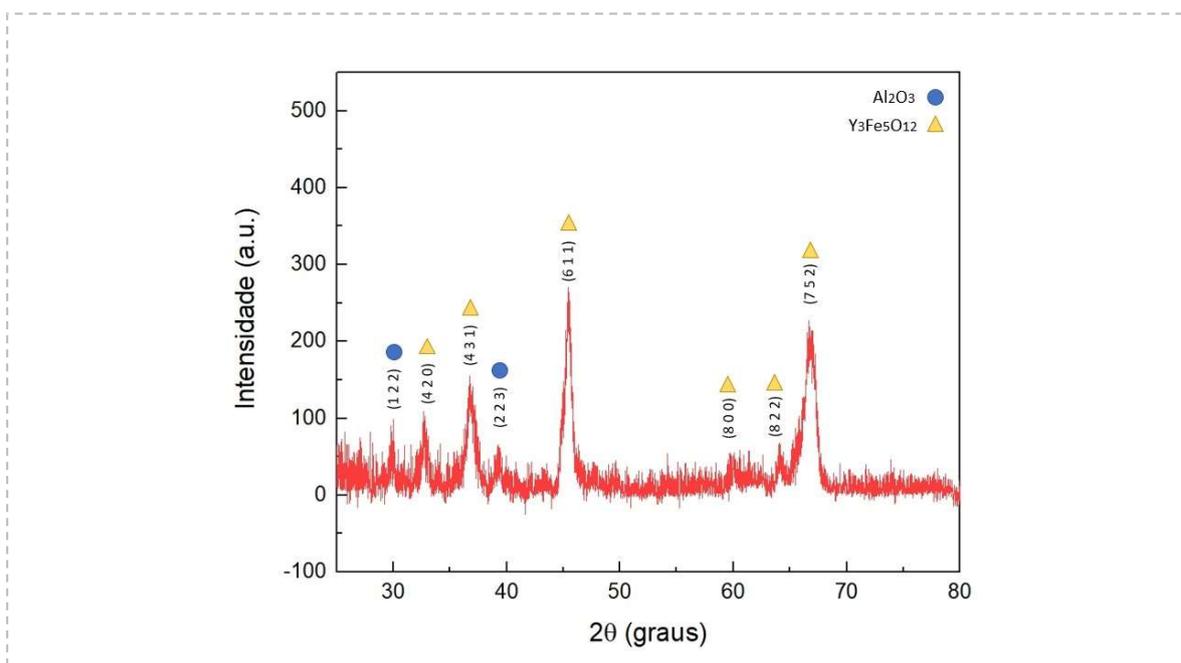


Figura 6

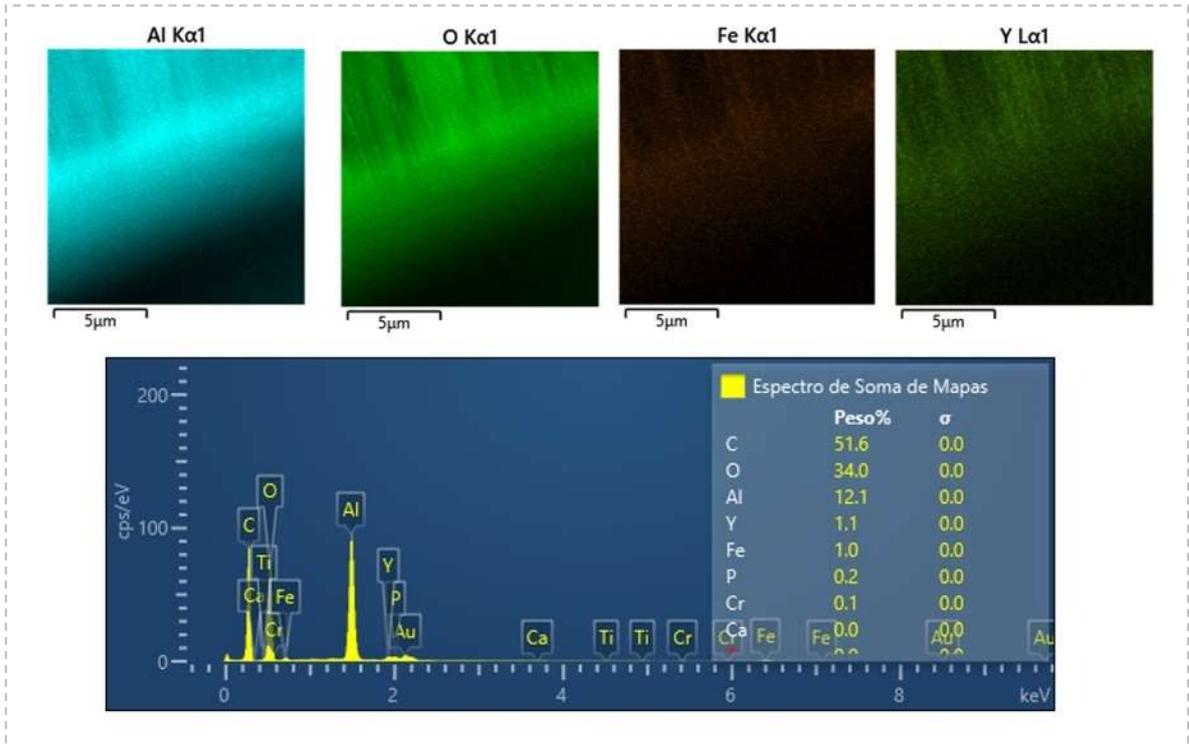


Figura 7

RESUMO**PROPOSTA DE METODOLOGIA PARA FABRICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS ALONGADAS DE ÓXIDOS METÁLICOS DE ESTEQUIOMETRIA MISTA**

Nesta patente de invenção, há a descrição de uma nova metodologia de deposição, para formação de nanoestruturas alongadas, em membranas porosas comerciais, sem distinção de material. Diante das barreiras existentes, na utilização de métodos convencionais, para formação destas nanoestruturas, um sistema adaptado foi montado com itens de baixo custo. Tal metodologia é indicada para fabricação de nanoestruturas de óxidos metálicos de estequiometria mista, que não podem ser facilmente produzidas por métodos convencionais, como a eletrodeposição, ou somente pela ação da gravidade. A montagem utiliza de um sistema de vácuo acoplado ao aparato, que auxilia na entrada da solução precursora utilizada, rompendo as barreiras relacionadas à tensão superficial existente. Em suma, os resultados apresentados mostram que o aparato montado é eficiente para a produção de tais nanoestruturas, sem prejuízo à estrutura das membranas, de alta fragilidade.