

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**NANOESEFERAS DE SÍLICA  
OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE E ESTUDO DE  
PROPRIEDADES**

**Yuri Kokitsu Ferreira**

**São Carlos  
2004**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**NANOESEFERAS DE SÍLICA  
OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE E ESTUDO DE  
PROPRIEDADES**

**Yuri Kokitsu Ferreira**

**Orientador: Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta-González**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na Área de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise.

**São Carlos  
2004**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

F383ns

Ferreira, Yuri kokitsu.

Nanoesferas de sílica - otimização das condições de síntese e estudo de propriedades / Yuri Kokitsu Ferreira. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

104 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Catálise heterogênea. 2. Nanotecnologia. 3. Nanoesferas. 4. Nanomateriais. 5. Sílica. I. Título.

CDD: 660.2844 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **YURI KOKITSU FERREIRA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 19 DE ABRIL DE 2004.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta-González  
PPG-EQ/UFSCar, orientador

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo Rangel Santos Varela  
IQ/UFBA

Prof. Dr. Edson Roberto Leite  
DQ/UFSCar

Prof. Dr. Dilson Cardoso  
PPG-EQ/UFSCar

Prof. Dr. Martin Wallau  
PPG-EQ/UFSCar (PVE/CAPES)

à minha esposa Milena  
por todo o seu amor

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Ernesto pela orientação, confiança, amizade e ajuda, o meu sincero agradecimento.

Ao Martin, pelas orientações e ajuda.

À toda minha família pelo apoio e carinho.

Aos meus amigos da Toca: Biguá, Fabrício, Guaxupé, Ísis, Joelmir, Nádia, Ramirez e Uga pelo companheirismo e pelas risadas.

Aos amigos e companheiros de laboratório, Ana Cláudia, Benê, Carlos, Eliezer, Lorena, Marcelo, Mônica, Natália, Tui, Sânia e Vádila.

Aos professores Dílson Cardoso e José Maria Correa Bueno por terem aceito o convite de participar como banca na etapa de qualificação e pelas sugestões dadas.

Às colegas do CENPES, Aline, Luciene e Meg pelas análises realizadas e ajuda na interpretação dos resultados.

Ao Prof. Fernando Galembeck e ao Instituto de Química da Unicamp pelas análises realizadas.

Aos técnicos Espanhol, Oscar e Rômulo pela ajuda prestada.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Este trabalho não teria sido possível sem a ajuda de todos vocês.

---

## RESUMO

A limitação na aplicação de peneiras moleculares microporosas no processamento em catálise ou adsorção de moléculas com diâmetros cinéticos maiores que em torno de 0,8 nm, tem levado à busca de sólidos com poros maiores. Nesse sentido, sólidos porosos sob medida podem ser obtidos a partir da aglomeração de nanoesferas monodispersas, sendo que o sistema poroso resultante e às suas propriedades serão uma consequência direta do diâmetro das nanoesferas e das suas características físicas e químicas. Neste trabalho foram preparadas nanoesferas de sílica através da hidrólise de tetra-etil-orto-silicato (TEOS) catalisada por amônia na presença de água e etanol. Para tanto, numa primeira etapa foi realizado um estudo dirigido à otimização das condições de síntese de nanoesferas em função da temperatura e das concentrações de água e amônia. Em etapa posterior foram preparados sólidos a partir da aglomeração das nanoesferas através da evaporação do meio líquido ou por centrifugação. Na determinação do diâmetro das nanoesferas foram utilizados espalhamento de luz dinâmico e microscopia eletrônica de varredura. A caracterização dos aglomerados foi realizada através de microscopia eletrônica de transmissão e varredura, espectrometria no infravermelho, termogravimetria e medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio. Os resultados mostraram a possibilidade de sintetizar nanopartículas de sílica monodispersas com formato esférico e diâmetro pré-definido (40 a 180 nm), controlando-se a temperatura e a concentração de água e amônia. A preparação de aglomerados de nanoesferas via centrifugação conduziu a sólidos com arranjo regular e compactação do tipo cúbica de corpo centrado ou hexagonal. Esse tipo de arranjo para nanoesferas menores que 250 nm, foi favorecido pela aplicação de velocidades de centrifugação mais altas, e apresentou áreas superficiais específicas maiores que as calculadas a partir do diâmetro das partículas, o que foi atribuído à provável presença de microporos. Apesar das nanoesferas formarem uma estrutura regular, de acordo com resultados de termogravimetria e espectroscopia no infravermelho, poucas nanoesferas encontram-se unidas por ligações Si-O-Si, estando em sua maioria ligadas por pontes de hidrogênio, o que justifica a baixa resistência mecânica dos aglomerados.

---

## ABSTRACT

The restriction in the application of molecular sieves in adsorption or catalytic process involving molecules with diameters higher than 0.8 nm, have lead to the study of solids possessing higher pore size. In that sense, pre-established porous solids might be obtained from the agglomeration of mono-disperse nanospheres, with the resulting porous system being a consequence of the nanospheres diameter and of their physical and chemical properties. In this work, silica-nanospheres were prepared through the tetra-ethyl-orto-silicate (TEOS) hydrolysis catalyzed by ammonia and in the presence of water and ethanol. In a first step it was developed an optimization of nanospheres synthesis conditions as a function of the temperature and the water and ammonia concentrations. In a later step, solids were prepared from the agglomeration of nanospheres by the liquid medium evaporation or centrifugation. The nanospheres diameter was determined using dynamic light scattering or scanning electron microscopy. The characterization of the agglomerates was realized by scanning and transmission electron microscopy, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and adsorption/desorption measurements. The results showed that it is possible to synthesize spherical mono-disperse nanospheres with pre-defined diameter (40 – 180 nm) by controlling the temperature and water and ammonia concentrations in the synthesis medium. The preparation of nanospheres agglomerates by centrifugation leads to solids with regular array and body centered cubic or hexagonally compact organization. This type of arrangement for nanospheres smaller than 250 nm was favoured by the application of higher centrifugation rates and the obtained solids presented specific surface area higher than the calculated from the obtained diameter, which was attributed to the probable presence of microporous in the nanospheres. Nevertheless of the regular structure of nanospheres agglomerates, the thermogravimetric and infrared spectroscopy data showed that the nanospheres are linked by few Si-O-Si bonds, being the most of them linked by hydrogen bonds, this justifying its low mechanical strength.



---

## SUMÁRIO

|   |            |
|---|------------|
| <b>RESUMO</b>                                     | <b>I</b>   |
| <b>ABSTRACT</b>                                   | <b>II</b>  |
| <b>SUMÁRIO</b>                                    | <b>III</b> |
| <b>LISTA DE TABELAS</b>                           | <b>VI</b>  |
| <b>LISTA DE FIGURAS</b>                           | <b>VII</b> |
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>                               | <b>1</b>   |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                    | <b>4</b>   |
| 2.1 Aplicações de Sílicas Puras e Seus Pós        | 4          |
| 2.2 Etapas do Processo Sol-Gel                    | 6          |
| 2.2.1 Hidrólise                                   | 6          |
| 2.2.2 Condensação                                 | 7          |
| 2.3 Síntese de Nanoesferas                        | 10         |
| 2.4 Perspectivas de Aplicação de Nanoesferas      | 13         |
| 2.5 Métodos de Preparação das Nanoesferas         | 14         |
| 2.5.1 Método de Stöber                            | 14         |
| 2.5.2 Método Ácido                                | 17         |
| 2.6 Avaliação do Tamanho e Forma das Nanoesferas  | 18         |
| 2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)   | 18         |
| 2.6.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 20         |
| 2.6.3 Espalhamento de Luz Dinâmico (ELD)          | 21         |

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>2.7 Aglomeração das Nanoesferas</b>  | <b>24</b> |
| 2.7.1 Sedimentação  | 24        |
| 2.7.2 Filtração   | 24        |
| 2.7.3 Deposição Eletroforética  | 25        |
| 2.7.4 Centrifugação   | 26        |
| <b>2.8 Caracterização dos Sólidos Obtidos por Aglomeração das Nanoesferas</b> | <b>28</b> |
| 2.8.1 Fisissorção de Nitrogênio   | 28        |
| 2.8.1.1 Área Específica Total   | 28        |
| 2.8.1.2 Volume dos Poros  | 31        |
| 2.8.2 Análise Termogravimétrica (ATG/DTG)                                     | 32        |
| 2.8.3 Espectrometria no Infravermelho   | 32        |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>  | <b>34</b> |
| <b>3.1 Síntese das Nanoesferas</b>  | <b>34</b> |
| <b>3.2 Aglomeração das Nanoesferas</b>  | <b>37</b> |
| <b>3.3 Determinação do Tamanho e Forma das Nanoesferas</b>                    | <b>37</b> |
| 3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura                                     | 38        |
| 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão                                   | 38        |
| 3.3.3 Espalhamento de Luz Dinâmico  | 38        |
| <b>3.4 Caracterização dos Aglomerados</b>                                     | <b>39</b> |
| 3.4.1 Análise Termogravimétrica   | 39        |
| 3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura                                     | 39        |
| 3.4.3 Fisissorção de Nitrogênio   | 40        |
| 3.4.4 Espectrometria no Infravermelho   | 40        |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>  | <b>41</b> |
| <b>4.1 Diâmetro das Nanoesferas</b>   | <b>41</b> |
| 4.1.1 Espalhamento dinâmico de luz  | 41        |
| 4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura                                     | 55        |
| <b>4.2 Influência da concentração de TEOS no diâmetro das nanoesferas</b>     | <b>58</b> |

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.3 Aglomeração das Nanoesferas</b>                             | <b>60</b>  |
| 4.3.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura       | 60         |
| 4.3.2 Caracterização dos aglomerados por fisissorção de nitrogênio | 65         |
| 4.3.3 Caracterização dos aglomerados por termogravimetria          | 72         |
| 4.3.4 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho           | 80         |
| <br>   |            |
| <b>5 CONCLUSÕES</b>  | <b>89</b>  |
| <br>   |            |
| <b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>                          | <b>91</b>  |
| <br>   |            |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>                                  | <b>92</b>  |
| <br>   |            |
| <b>ANEXO A</b>   | <b>100</b> |

---

## Lista de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| TABELA 3.1: COMBINAÇÕES DE CONCENTRAÇÕES DE H <sub>2</sub> O E NH <sub>3</sub> UTILIZADOS NA SÍNTESE DAS NANOESFERAS DE SÍLICA. _____                                      | 35 |
| TABELA 3.2: MASSAS E VOLUMES DE REAGENTES USADOS NOS DIFERENTES ENSAIOS *. _____   | 36 |
| TABELA 3.3: REAGENTES UTILIZADOS NOS ENSAIOS. _____  | 36 |
| TABELA 4.1: DIÂMETRO [NM] DE NANOESFERAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DE H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , TEOS. _____                                     | 59 |
| TABELA 4.2: DESVIO PADRÃO NA MEDIDA EXPERIMENTAL DO DIÂMETRO DAS NANOESFERAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DE H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> E TEOS. _____ | 59 |
| TABELA 4.3: SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DE SÓLIDOS OBTIDOS POR AGLOMERAÇÃO DE NANOESFERAS POR CENTRIFUGAÇÃO. _____   | 67 |
| TABELA 4.4: PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA EM SÓLIDOS OBTIDOS POR AGLOMERAÇÃO DE NANOESFERAS POR CENTRIFUGAÇÃO. _____   | 78 |
| TABELA 4.5: NÚMERO DE GRUPOS HIDROXILA PRESENTES NA SUPERFÍCIE DAS NANOESFERAS. _____  | 79 |
| TABELA 4.6: BANDAS DE INFRAVERMELHO ATRIBUÍDAS A DIFERENTES GRUPOS HIDROXILA PRESENTES NA SUPERFÍCIE DAS NANOESFERAS DE SÍLICA. _____                                      | 85 |
| TABELA 4.7: BANDAS DE INFRAVERMELHO ATRIBUÍDAS A LIGAÇÕES N-H E GRUPOS ORGÂNICOS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA. _____  | 86 |

---

## Lista de Figuras

- FIGURA 2.1: MICROGRAFIA DAS ESFERAS OBTIDAS EM ETANOL (STÖBER ET AL., 1968) \_\_\_\_\_ 11
- FIGURA 2.2: DIÂMETRO DAS ESFERAS DE SÍLICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE REAGENTES E TEMPERATURA DE SÍNTESE (GIESCHE, 1994). \_\_\_\_\_ 6
- FIGURA 2.3: MICROGRAFIAS DAS ESFERAS OBTIDAS POR HIDRÓLISE CATALISADA POR ÁCIDOS (KARMAKAR ET AL., 2000). \_\_\_\_\_ 18
- FIGURA 2.4: SISTEMA BÁSICO DE UM ESPECTRÔMETRO DE ESPALHAMENTO DE LUZ. \_\_\_\_\_ 211
- FIGURA 2.5: MICROGRAFIAS DE DUAS ÁREAS TÍPICAS DA SUPERFÍCIE DE SÓLIDOS OBTIDOS POR FILTRAÇÃO DE ESFERAS DE LÁTEX DE 300 NM DE DIÂMETRO. A) ARRANJO HEXAGONAL E B) ARRANJO CÚBICO. A BARRA CORRESPONDE A 1  $\mu\text{M}$  (VELEV ET AL., 1998). \_\_\_\_\_ 25
- FIGURA 2.6: MICROGRAFIA DE ESFERAS DE SÍLICA COM 870 NM DE DIÂMETRO SEDIMENTADAS SOB CAMPO ELÉTRICO (HOLGADO ET AL., 1999). \_\_\_\_\_ 26
- FIGURA 2.7: MICROGRAFIA DE SÓLIDOS OBTIDOS PELA CENTRIFUGAÇÃO DE ESFERAS DE LÁTEX (HOLLAND ET AL., 1999). \_\_\_\_\_ 27
- FIGURA 2.8: TIPOS DE ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO (SING, 1982). \_ 30
- FIGURA 3.1: ESQUEMA DO APARATO UTILIZADO NA SÍNTESE DAS NANOESFERAS. 34
- FIGURA 4.1: DIÂMETRO DAS NANOESFERAS MEDIDAS POR ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO DE FÓTONS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA, PARAMETRIZADA NA TEMPERATURA, PARA A CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA IGUAL A: A) 0,1 MOL/L, B) 0,2 MOL/L E C) 0,3 MOL/L. \_\_\_\_\_ 42
- FIGURA 4.2: DIÂMETRO DAS NANOESFERAS MEDIDAS POR ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO DE FÓTONS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA, PARAMETRIZADA NA TEMPERATURA, PARA A CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA IGUAL A: A) 2,0 MOL/L, B) 4,0 MOL/L E C) 6,0 MOL/L. \_\_\_\_\_ 43
- FIGURA 4.3: DIÂMETRO DAS NANOESFERAS MEDIDAS POR ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO DE FÓTONS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA, PARAMETRIZADA NA CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA, PARA A TEMPERATURA IGUAL A: A) 20 °C, B) 40 °C E C) 60 °C. \_\_\_\_\_ 44

---

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 4.4: DIÂMETRO DAS NANOESFERAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA, AMÔNIA E TEMPERATURA. _____  | 45 |
| FIGURA 4.5: DEPENDÊNCIA DO DIÂMETRO DAS NANOESFERAS COM A CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA E DE ÁGUA PARA A TEMPERATURA DE (A) 20; (B) 40 OU (C) 60 °C. _____  | 47 |
| FIGURA 4.6: DEPENDÊNCIA DO DIÂMETRO DAS NANOESFERAS COM A CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA E TEMPERATURA PARA CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA DE (A) 2,0; (B) 4,0 OU (C) 6,0 MOL/L. _____   | 48 |
| FIGURA 4.7: DEPENDÊNCIA DO DIÂMETRO DAS NANOESFERAS COM CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA E TEMPERATURA PARA CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA DE (A) 0,1; (B) 0,2 OU (C) 0,3 MOL/L. _____   | 49 |
| FIGURA 4.8: DESVIO PADRÃO NA MEDIDA EXPERIMENTAL DO DIÂMETRO DAS NANOESFERAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA, AMÔNIA E TEMPERATURA _____   | 50 |
| FIGURA 4.9: DEPENDÊNCIA DO DESVIO PADRÃO NA DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO DIÂMETRO DAS NANOESFERAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA E DE ÁGUA PARA A TEMPERATURA DE (A) 20; (B) 40 OU (C) 60 °C. _____                   | 52 |
| FIGURA 4.10: DEPENDÊNCIA DO DESVIO PADRÃO NA DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO DIÂMETRO DAS NANOESFERAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA E TEMPERATURA PARA CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA DE (A) 2,0; (B) 4,0 OU (C) 6,0 MOL/L. _____ | 53 |
| FIGURA 4.11: DEPENDÊNCIA DO DESVIO PADRÃO NA DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO DIÂMETRO DAS NANOESFERAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA E TEMPERATURA PARA CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA DE (A) 0,1; (B) 0,2 OU (C) 0,3 MOL/L. _____ | 54 |
| FIGURA 4.12: MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DE NANOESFERAS COM DIÂMETRO DE 161 NM (AMOSTRA E(0,2/6)20). _____  | 56 |
| FIGURA 4.13: MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DE NANOESFERAS COM DIÂMETRO DE 140 NM (AMOSTRA E(0,3/4,0)20). _____  | 56 |
| FIGURA 4.14: MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DE NANOESFERAS COM DIÂMETRO DE 170 NM (AMOSTRA E(0,3/6,0)20). _____  | 57 |
| FIGURA 4.15: MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DE NANOESFERAS COM DIÂMETRO DE 62 NM (BARRA DA ESCALA = 100 NM). AMOSTRA E(0,2/2,0)60. _   | 58 |

- 
- FIGURA 4.16: MICROGRAFIA MEV DE SÓLIDO OBTIDO PELA AGLOMERAÇÃO DE NANOESFERAS POR CENTRIFUGAÇÃO A 1000 RPM. AMOSTRA E(0,2/6)20 ; DIÂMETRO DAS NANOESFERAS: 161 NM. \_\_\_\_\_ 60
- FIGURA 4.17: MICROGRAFIA MEV DE SÓLIDO OBTIDO PELA AGLOMERAÇÃO DE NANOESFERAS POR CENTRIFUGAÇÃO A 2000 RPM. AMOSTRA E(0,2/6)20; DIÂMETRO DAS NANOESFERAS: 161 NM. \_\_\_\_\_ 61
- FIGURA 4.18: : MICROGRAFIA MEV DE SÓLIDO OBTIDO POR AGLOMERAÇÃO DE NANOESFERAS POR CENTRIFUGAÇÃO A 3000 RPM. AMOSTRA E(0,2/6)20; DIÂMETRO DAS NANOESFERAS 161NM. \_\_\_\_\_ 62
- FIGURA 4.19: MICROGRAFIAS MEV EM DIFERENTE AMPLIAÇÃO DE SÓLIDO OBTIDO POR AGLOMERAÇÃO DE NANOESFERAS POR VAPORIZAÇÃO DO MEIO LÍQUIDO À TEMPERATURA AMBIENTE. AMOSTRA E(0,3/4)40; DIÂMETRO DAS NANOESFERAS: 132 NM. \_\_\_\_\_ 63
- FIGURA 4.20: DESLOCAMENTO DAS NANOESFERAS DE SÍLICA EM ETANOL A 20°C. 65
- FIGURA 4.21: ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DE SÓLIDOS OBTIDOS POR AGLOMERAÇÃO POR CENTRIFUGAÇÃO EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO DAS NANOESFERAS ( $\rho = 2,2 \text{ G/CM}^3$ ) CALCULADA PELA EQUAÇÃO 4.5 ( VALORES OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE (TABELA 4.3). \_\_\_\_\_ 68
- FIGURA 4.22: DENSIDADE CALCULADA COM EQUAÇÃO 4.5 VS. DIÂMETRO DAS NANOESFERAS. \_\_\_\_\_ 69
- FIGURA 4.23: ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE  $\text{N}_2$ . AMOSTRA (0,2/6,0)20 CENTRIFUGADA A: A) 1000 RPM, B) 2000 RPM E C) 3000 RPM. DIÂMETRO DE PARTÍCULA DE 161 NM. \_\_\_\_\_ 71
- FIGURA 4.24: DISTRIBUIÇÃO DO RAIO DOS POROS PARA SÓLIDOS OBTIDOS POR AGLOMERAÇÃO A 1000 (C1K), 2000 (C2K) E 3000 (C3K) RPM. AMOSTRA (0,2/6,0)20; DIÂMETRO DAS NANOESFERAS 161 NM. \_\_\_\_\_ 72
- FIGURA 4.25: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVATIVA DO SÓLIDO (0,1/6,0)20 C3K. DIÂMETRO DAS NANOESFERAS: 136 NM. \_\_\_\_\_ 73
- FIGURA 4.26: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMOGRAVIMÉTRICA DO SÓLIDO (0,2/6,0)20 C1K. DIÂMETRO DAS NANOESFERAS: 161 NM. \_\_\_\_\_ 73
- FIGURA 4.27: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMOGRAVIMÉTRICA DO SÓLIDO (0,2/6,0)20 C2K. DIÂMETRO DAS NANOESFERAS: 161 NM. \_\_\_\_\_ 74
- FIGURA 4.28: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVATIVA DO SÓLIDO (0,2/6,0)20 C3K. DIÂMETRO DAS NANOESFERAS: 161 NM. \_\_\_\_\_ 74

- 
- FIGURA 4.29: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMOGRAVIMÉTRICA DO SÓLIDO (0,2/6,0)40 C3K GEL. DIÂMETRO DAS NANOESFERAS: 170 NM. \_\_\_\_\_ 75
- FIGURA 4.30: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMOGRAVIMÉTRICA DO SÓLIDO (0,2/6,0)60 C3K. DIÂMETRO DAS NANOESFERAS: 133 NM. \_\_\_\_\_ 75
- FIGURA 4.31: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVATIVA DO SÓLIDO (0,3/6,0)20 C3K. DIÂMETRO DAS NANOESFERAS:170 NM. \_\_\_\_\_ 76
- FIGURA 4.32: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVATIVA DO SÓLIDO (0,3/6,0)40 C3K. DIÂMETRO DAS NANOESFERAS: 137 NM. \_\_\_\_\_ 76
- FIGURA 4.33: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVATIVA DO SÓLIDO (0,3/6,0)60 C3K. DIÂMETRO DAS NANOESFERAS: 136 NM. \_\_\_\_\_ 77
- FIGURA 4.34: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE SÓLIDO OBTIDO POR AGLOMERAÇÃO DE NANOESFERAS VIA CENTRIFUGAÇÃO A 3000 RPM. AMOSTRA (0,1/6,0)20, DIÂMETRO DAS NANOESFERAS 136 NM. CURVA: (---) ANTES E (---) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO. \_\_\_\_\_ 80
- FIGURA 4.35: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE SÓLIDO OBTIDO POR AGLOMERAÇÃO DE NANOESFERAS VIA CENTRIFUGAÇÃO A 1000 RPM. AMOSTRA (0,2/6,0)20, DIÂMETRO DAS NANOESFERAS 161 NM. CURVA: (---) ANTES E (---) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO. \_\_\_\_\_ 81
- FIGURA 4.36: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE SÓLIDO OBTIDO POR AGLOMERAÇÃO DE NANOESFERAS VIA CENTRIFUGAÇÃO A 2000 RPM. AMOSTRA (0,2/6,0)20, DIÂMETRO DAS NANOESFERAS 161 NM. CURVA: (---) ANTES E (---) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO. \_\_\_\_\_ 81
- FIGURA 4.37: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE SÓLIDO OBTIDO POR AGLOMERAÇÃO DE NANOESFERAS VIA CENTRIFUGAÇÃO A 3000 RPM. AMOSTRA (0,2/6,0)20, DIÂMETRO DAS NANOESFERAS 161 NM. CURVA: (---) ANTES E (---) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO. \_\_\_\_\_ 82
- FIGURA 4.38: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE SÓLIDO OBTIDO POR AGLOMERAÇÃO DE NANOESFERAS VIA CENTRIFUGAÇÃO A 3000 RPM. AMOSTRA (0,2/6,0)40; DIÂMETRO DAS NANOESFERAS 150 NM. CURVA: (---) ANTES E (---) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO. \_\_\_\_\_ 82
- FIGURA 4.39: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE SÓLIDO OBTIDO POR AGLOMERAÇÃO DE NANOESFERAS VIA CENTRIFUGAÇÃO A 3000 RPM. AMOSTRA (0,2/6,0)60, DIÂMETRO DAS NANOESFERAS 133 NM. CURVA: (---) ANTES E (---) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO. \_\_\_\_\_ 83
- FIGURA 4.40: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE SÓLIDO OBTIDO POR AGLOMERAÇÃO DE NANOESFERAS VIA CENTRIFUGAÇÃO A 3000 RPM.



---

|  |     |
|--|-----|
| AMOSTRA (0,3/6,0)20, DIÂMETRO DAS NANOESFERAS 170 NM. CURVA: (---) ANTES E (---) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO.  | 83  |
| FIGURA 4.41: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE SÓLIDO OBTIDO POR AGLOMERAÇÃO DE NANOESFERAS VIA CENTRIFUGAÇÃO A 3000 RPM. AMOSTRA (0,3/6,0)40, DIÂMETRO DAS NANOESFERAS 137 NM. CURVA: (---) ANTES E (---) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO. | 84  |
| FIGURA 4.42: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE SÓLIDO OBTIDO POR AGLOMERAÇÃO DE NANOESFERAS VIA CENTRIFUGAÇÃO A 3000 RPM. AMOSTRA (0,3/6,0)60, DIÂMETRO DAS NANOESFERAS 136 NM. CURVA: (---) ANTES E (---) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO. | 84  |
| FIGURA A.1: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA AMOSTRA (0,1/2,0)60, COM DIÂMETRO DE PARTÍCULA DE 50 NM (IMAGEM DE CAMPO CLARO).  | 101 |
| FIGURA A.2: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA AMOSTRA (0,1/2,0)60, COM DIÂMETRO DE PARTÍCULA DE 50 NM (IMAGEM DE CAMPO ESCURO).   | 102 |
| FIGURA A.3: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA AMOSTRA (0,1/2,0)60, COM DIÂMETRO DE PARTÍCULA DE 50 NM (IMAGEM DE CAMPO CLARO).  | 103 |
| FIGURA A.4: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA AMOSTRA (0,1/2,0)60, COM DIÂMETRO DE PARTÍCULA DE 50 NM (IMAGEM DE CAMPO CLARO).  | 104 |

## 1 Introdução

Por volta de 1950, as zeólitas ácidas foram os primeiros sólidos microporosos utilizados em escala industrial (van Bekkum et al., 1991) e desde então têm sido largamente utilizadas na indústria, principalmente nos processos de isomerização de alcanos, nos processos de oxidação de compostos orgânicos, no refino de petróleo e na indústria petroquímica (van Bekkum et al., 1991).

A seletividade de forma é um dos principais fatores para o sucesso das zeólitas como catalisadores. Apenas os substratos que conseguem penetrar no sistema poroso são transformados. O sistema de poros das zeólitas é determinado pela estrutura cristalina. O mesmo ocorre para outras peneiras moleculares microporosas. Exemplos destes zeotipos são os aluminofosfatos ( $\text{AlPO}_4$ ) e seus derivados: silicoaluminofosfatos (SAPO), metal-aluminofosfatos (MeAPO) e outros (van Bekkum et al., 1991). Estas estruturas incluem materiais com poros muito pequenos ( $\sim 0,3\text{nm}$ ), pequenos ( $\sim 0,4\text{nm}$ ), intermediários ( $\sim 0,5$  a  $0,6\text{nm}$ ), grandes ( $0,7 - 0,8\text{nm}$ ) e poros muito grandes ( $1,25\text{nm}$ ). Dessa maneira, zeólitas e zeótipos podem ser preparados somente com poros com diâmetro inferior a  $1,25\text{nm}$ , o que restringe sua aplicação. Assim, não é possível a adsorção ou transformação catalítica no interior de seus poros de moléculas com diâmetro maior do que  $1,25\text{nm}$ , muitas vezes necessárias para a produção de produtos farmacêuticos ou de química fina.

Neste contexto surgiu a necessidade de se desenvolver e estudar sólidos com uma estrutura mesoporosa, que permitisse a sua utilização em processos de adsorção ou catálise de moléculas grandes.

Estes materiais mesoporosos tiveram seu início em 1992, quando foram descobertos por Beck et. al. (1992). A família M41S é uma classe de materiais com mesoporos ordenados com diâmetros de poros na faixa de 2 a  $50\text{nm}$ . Dentro dessa classe de materiais tem-se dado maior ênfase ao

estudo da peneira molecular MCM 41, um material com arranjo mesoporoso hexagonal. Os materiais mesoporosos têm sua utilização direcionada à transformação catalítica de moléculas orgânicas grandes, as que não conseguem penetrar nos poros das zeólitas ou outras peneiras moleculares. Trabalhos têm sido publicados objetivando a funcionalização da estrutura de poros da MCM 41, desde a impressão molecular, até propondo-se a zeolitização da superfície interna dos poros (Ying et al., 1999).

A MCM 41 apresenta uma estrutura de poros unidimensionais, nos quais as moléculas podem movimentar-se somente em duas direções. Nestes sistemas, defeitos na estrutura do sólido, tais como deslocamentos lineares, levam à formação de poros cegos, o que dificulta o acesso do substrato aos centros ativos. A dificuldade no acesso é agravada pela formação de obstruções por resíduos formados durante a reação, como por exemplo a formação de coque.

Mais recentemente alguns trabalhos na literatura têm apresentado uma nova opção para a formação sob medida de estruturas mesoporosas, obtida a partir de nanoesferas monodispersas (Beck et al., 1999, Stein, 2001). Nanoesferas de sílica, por exemplo, podem ser preparadas com diâmetros uniformes entre 20nm até alguns milímetros. A aglomeração destas nanoesferas resulta em sólidos porosos onde o tamanho dos poros é determinado pelo arranjo e pelo diâmetro das nanoesferas. Estas nanoesferas são preparadas através da hidrólise de tetraetilortossilicato (TEOS:  $C_2H_5O)_4Si$ ) catalisada por amônia na presença de água e etanol (Stöber et al., 1968). Como o diâmetro das nanoesferas é uma função da concentração de amônia, de água e da temperatura, torna-se possível sintetizar as nanoesferas com diversos tamanhos, o que poderá permitir a preparação de aglomerados porosos pré-definidos. A presença de grupos hidroxila na superfície das nanoesferas permite o ancoramento de sílicas organofuncionalizadas. O ancoramento de grupos orgânicos na superfície das nanoesferas pode ser utilizado para criar sítios de adsorção, o que

poderá conduzir à preparação de adsorventes seletivos que podem ser aplicados em diversas áreas. Desse modo, torna-se interessante a preparação e a caracterização deste tipo de material, visando sua utilização em catálise como suporte para complexos cataliticamente ativos.

Tendo em vista o interesse de se dispor de técnicas de preparação de materiais mesoporosos sob medida, visando sua utilização posterior como catalisadores ou suporte, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de sólidos a partir da aglomeração de nanoesferas de sílica. Para tanto, foram realizados a otimização das condições de síntese de nanoesferas de sílica a partir da variação das concentrações dos reagentes e da temperatura e o estudo das propriedades da nanoesferas e dos sólidos obtidos por aglomeração via centrifugação ou sedimentação. Para esse fim foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e varredura, espectrometria no infravermelho, termogravimetria e medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio.

## **2 Revisão Bibliográfica**

Dos métodos de preparação da sílica, a rota sol-gel é a mais estudada e conseqüentemente a mais documentada. O processo sol-gel não é usado somente para a preparação dos géis de sílica, mas também para a síntese de produtos cerâmicos, variando desde filmes finos até membranas porosas e materiais compósitos (MacKenzie, 1988). O sucesso deste método é devido a sua habilidade em formar produtos homogêneos e puros em temperaturas relativamente baixas.

O processo sol-gel é um método químico, envolvendo a hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos e sais inorgânicos. Desde os anos 80 o processo sol-gel tem recebido grande atenção com a descoberta de um vasto campo de aplicações e com o conhecimento das várias etapas do processo.

### **2.1 Aplicações de Sílicas Puras e Seus Pós**

Devido à variedade na estrutura porosa, tamanho de partícula e área superficial, géis e pós de sílica pura são amplamente utilizados. As variações no método de preparação e parâmetros permitem o ajuste das propriedades do substrato para uma aplicação específica. As principais propriedades da sílica são sua porosidade, área específica, tamanho de partícula e às suas propriedades viscosas e tixotrópicas. Entretanto, a maioria das propriedades é baseada na combinação destas.

Quanto à porosidade, a sílica pura é usada como fase estacionária em vários tipos de cromatografia líquida. Na cromatografia, a separação de compostos poliméricos utilizando sílica é efetuada com base na taxa de difusão de vários tamanhos de moléculas através de microporos empacotados com diâmetro uniforme.

A superfície da sílica permite uma variedade de tipos de interações na qual uma grande área superficial específica, assim como, o sítio químico superficial tem um importante papel.

Adsorção: na cromatografia líquido-líquido, leitos de sílica são usados e atuam como uma esponja para segurar a fase líquida estática como um adsorvente ativo. A sílica pura pode também ser usada como a fase estacionária em uma coluna cromatográfica líquida. As características de adsorção são aplicadas no uso da sílica como base catalítica. Espécies de catalisadores ativos são adsorvidos em grande área da sílica. A adsorção de moléculas de pigmentos sobre sílica em pinturas e tintas resulta em uma coloração menos intensa. A sílica é usada sob várias formas (desde pós finamente divididos até grânulos) como dessecante. Esta é provavelmente a maior de todas as aplicações. Água é física e quimicamente ligada à superfície sílica. A sílica é adicionada em qualquer produto que pode estar sujeito à corrosão ou deteriorização pela umidade.

Troca iônica: a capacidade de troca iônica da superfície de sílica é usada para ligação de cátions metálicos ou complexos metálicos. Esta propriedade é aplicada na separação cromatográfica de espécies catiônicas.

A natureza da superfície de sílica pode ser modificada por uma variedade de moléculas, levando a uma ainda maior faixa de aplicações.

A força e propriedades abrasivas dos géis e pós de sílica são de interesse no seu uso como agente reforçador em materiais compostos. A resistência e força de tensão de borrachas e polímeros têm sido melhorados pela introdução da sílica na rede orgânica. Para preservar esse aumento na qualidade em condições úmidas, a superfície da sílica tem que ser modificada para assegurar a ligação interfacial.

Devido ao seu caráter disperso e tamanho de partículas pequeno, as diversas formas de sílica são usadas para melhorar o comportamento do escoamento de outros materiais. A adsorção das finas partículas de sílica

sobre outro tipo de compostos em pó reduz a interação e a adesão entre partículas.

Quando partículas coloidais suspensas formam redes através do líquido, a viscosidade aumenta. Assim, os efeitos da tixotropia e espessamento em géis de sílica são usados em uma variedade de aplicações. Aproveitando-se essa propriedade, a sílica é misturada com tintas, fármacos e cosméticos.

## 2.2 Etapas do Processo Sol-Gel

### 2.2.1 Hidrólise

A síntese da sílica via sol-gel é baseada na condensação controlada do  $\text{Si(OH)}_4$ . O ácido silícico pode ser formado por hidrólise de silicatos de metais alcalinos solúveis ou de alcoxissilanos. Os compostos mais comuns são silicatos de sódio e tetraetilortossilicato (TEOS) (Stöber et al., 1968).

#### Hidrólise de silicato de sódio

Espécies de silicato em solução são controladas pelo pH do meio e pela concentração de silício.  $\text{Si(OH)}_4$  monomolecular é predominante em solução com pH abaixo de 7. Com pH maior, espécies aniônicas e polinucleares são formadas.

Soluções de silicato de sódio são neutralizadas usando ácido sulfúrico para obter o  $\text{Si(OH)}_4$ . As características da solução de silicato de sódio são dependentes da razão  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$

#### Hidrólise de Alcoxissilanos

Alcoxissilanos têm a fórmula geral  $\text{Si(OR)}_4$ . Na maioria dos casos o radical orgânico R é um grupo metil ou etil. Devido a água e o alcoxissilano

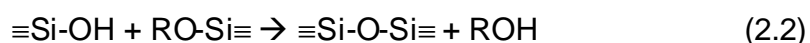
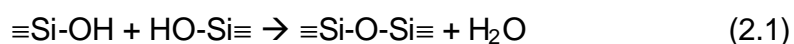
serem imiscíveis, um solvente como álcool é usado como agente homogeneizante. Entretanto, géis podem ser preparados a partir de uma mistura do alcoxissilano e água sem solvente adicionado, desde que o álcool produzido como produto da reação de hidrólise seja suficiente para homogeneizar a fase inicial do sistema.

Para que a hidrólise complete-se rapidamente, um catalisador ácido ou básico deve ser usado. Em ambos os casos a reação ocorre por ataque nucleofílico do oxigênio contido na água, no átomo de silício. O mecanismo de hidrólise foi estudado por Osterholz e Pohl (apud Vansant et al. 1995) usando triálquilortossilicato em vez de tetraálquilortossilicato.

A hidrólise catalisada por base é um processo de duas etapas, com a formação de um intermediário pentacoordenado. A hidrólise catalisada por ácido ocorre por um mecanismo do tipo  $S_N2$  (Osterholz e Pohl, apud Vansant et al. 1995), onde o grupo alcóxido é rapidamente protonado e uma molécula de água é responsável pelo ataque nucleofílico no átomo central de silício.

### 2.2.2 Condensação

Moléculas de ácido silícico condensam com formação de água (Equação 2.1). A condensação pode também proceder pela reação do alcoxissilano com o grupo silanol, formando um álcool (Equação 2.2).



A condensação pode ser catalisada por um ácido ou uma base. Osterholz e Pohl (1995, apud Vansant et al.) concluíram que a



condensação catalisada por ácido procede através de um mecanismo do tipo  $Sn_2$ -Si, enquanto a condensação catalisada por base é bem menos conhecida.

No processo sol-gel, a hidrólise e a condensação ocorrem simultaneamente. A taxa relativa entre ambos processos determina a estrutura do sol. Como discutido por Ying et al. (1993), em condições ácidas, a hidrólise é mais rápida do que a condensação. A taxa de condensação diminui com o aumento do número de ligações Si-O ao redor do átomo central de silício. Isso leva a redes poliméricas fracamente ramificadas. Em condições básicas, ao contrário, a taxa de condensação é relativamente mais acelerada do que a de hidrólise. A taxa de condensação aumenta com o aumento do número de ligações Si-O. Então, redes altamente ramificadas com estruturas em anéis são formadas. Isso gera polímeros maiores e mais ramificados.

De acordo com Ro et al. (1991), devido à hidrólise incompleta, géis feitos de sois com pouca água contêm resíduos de grupos orgânicos, o que contribui para a formação de microporos durante o tratamento térmico. Em géis preparados em meio ácido formam-se sólidos com estrutura fibrosa ou lamelar e apresentam microporos em formato de rachaduras. Nos géis catalisados por base formam-se partículas esféricas, as que apresentam poros cilíndricos.

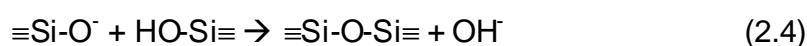
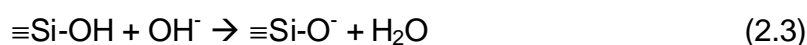
Três estágios são reconhecidos na polimerização ácida do silício:

- a) polimerização dos monômeros para formar partículas primárias pequenas;
- b) crescimento das partículas primárias;
- c) ligação das partículas em cadeias ramificadas, depois em rede e finalmente se estendendo através do meio líquido, formando o gel.

Através do controle do pH e com a adição de eletrólitos que induzem à floculação, a relativa importância das etapas b e c podem ser variadas.

A condensação acontece para maximizar o número de ligações de Si-O-Si e minimizar o número de grupos hidroxilas terminais por condensação interna. Então, anéis são rapidamente formados aos quais os monômeros são adicionados, formando partículas tridimensionais. Através da variação do pH e da adição de sal, a agregação das partículas em partículas secundárias ou o crescimento de partículas pode ser controlado. Assim o tamanho de partícula e a estrutura porosa da sílica são determinados.

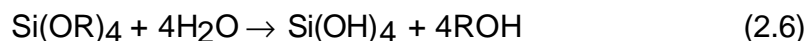
Iler (1979) diferenciou três domínios de pH no processo de polimerização. Em pH abaixo de 2, o tempo de gel, que indica a taxa de polimerização, é proporcional a concentração de H<sup>+</sup>. Em pH=2 as partículas alcançam o ponto isoelétrico. Acima deste pH o valor da taxa de condensação é proporcional à concentração de OH<sup>-</sup>, conforme as equações 2.3 e 2.4:



A Equação 2.4 ocorre preferencialmente entre espécies mais condensadas e espécies neutras menos condensadas. Por exemplo, monômeros adicionados às partículas pequenas polimerizadas (trímeros, tetrâmeros). O crescimento subsequente envolve uma contínua deposição de monômeros e agregação de partículas. O crescimento da partícula é limitado a aproximadamente 2nm pela solubilidade da sílica nessa faixa de pH. Acima do pH=7, as partículas ficam carregadas por ionização. A agregação é então reduzida. O crescimento ocorre pela deposição de monômeros e a agregação pode somente acontecer depois da adição de sais, que reduzem a espessura da dupla camada estabilizante.

### 2.3 Síntese de Nanoesferas

As nanoesferas de sílica foram sintetizadas pela primeira vez por Stöber et al. (1968). Estas partículas de sílica com formato esférico são formadas através da hidrólise e condensação de um alquil silicato em solução alcólica na presença de amônia e água. Estas reações podem ser representadas respectivamente pelas Equações 2.5 e 2.6, onde R corresponde ao grupo alquil, podendo variar de metil a butil.



Stöber et al. (1968) mostraram que na ausência de amônia, as partículas se formam em formas irregulares e não em esferas. Mostraram, ainda, que o diâmetro das esferas depende da concentração da amônia e que variações na concentração do alquil-silicato entre 0,02 e 0,5 mol/L na mistura reacional não interfere significativamente no tamanho das partículas. Um exemplo das partículas obtidas por Stöber et al. encontra-se na Figura 2.1.

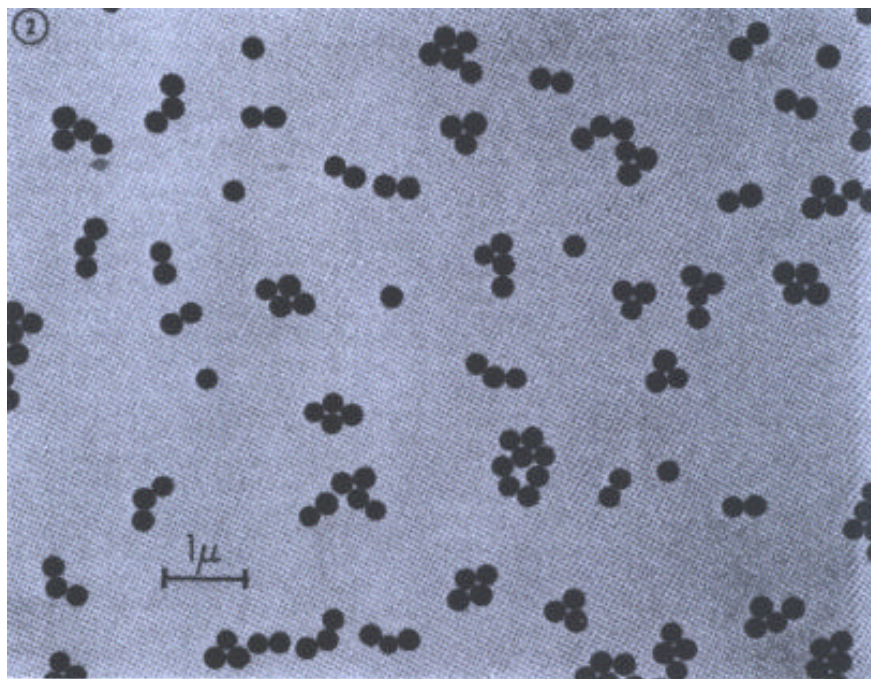


Figura 2.1 : Micrografia das esferas obtidas em etanol (Stöber et al., 1968)

Diversos pesquisadores têm tentado explicar o mecanismo de formação e crescimento das nanoesferas. Matsoukas e Gulari (1988) apresentaram um modelo em que a reação de condensação se dá entre dois monômeros hidrolisados e que o crescimento das partículas de sílica ocorre por adição de monômeros. Através de análises de espalhamento de luz, esses autores observaram que o número de partículas no meio reacional permanece constante a partir do momento em que essas partículas atingem 50% do seu tamanho final. Isto indica que a etapa de nucleação é limitada nos estágios iniciais do processo. Desse modo, os autores afirmam que a hidrólise é a etapa lenta do processos de formação e crescimento das esferas, sendo que o processo de nucleação acontece apenas nos instantes iniciais da reação.

Em outro trabalho, Matsoukas e Gulari (1989) mostraram ainda que a amônia interfere nas taxas de reação de hidrólise e nucleação e que o tamanho das partículas é uma função da concentração da água, amônia e

tetraetilortossilicato  $[(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_4\text{Si}]$ ; TEOS], bem como função da taxa de hidrólise e condensação.

Bogush e Zukoski (1991) propuseram outro mecanismo de formação e crescimento de partículas de sílica a partir da hidrólise de TEOS na presença de amônia. Experimentos com crescimento monitorado indicaram que as reações entre as espécies solúveis ocorrem a taxas que são independentes do tamanho ou do número de partículas. Estimativas da concentração do TEOS hidrolisado indicaram que a concentração de sílica solúvel fica abaixo da requerida para que a nucleação ocorra até a reação de precipitação. Estes autores mostraram ainda que a condensação ocorre por agregação de subpartículas, que são formadas durante todo o período de reação.

Ainda na tentativa de se estabelecer um mecanismo para as reações de hidrólise e condensação de TEOS, Van Blaaderen, Van Geest e Vrij (1992), através do acompanhamento do crescimento de nanoesferas por espalhamento de luz mostraram que a hidrólise do TEOS é a reação limitante. Fica evidente, então, que o mecanismo de formação das nanoesferas não se encontra totalmente elucidado.

Gruen et al. (2001), prepararam aglomerados de nanoesferas de sílica mesoporosas com diâmetros entre 10 e 2000 nm através do uso de *n*-alquilaminas como direcionador. Usando um microscópio eletrônico de alta resolução, esses autores verificaram a formação de um arranjo aleatório de nanopartículas, sem evidências de uma estrutura periódica ordenada bi ou tridimensional. Os aglomerados formaram poros intersticiais com diâmetro médio de 0,4 vezes o diâmetro das partículas, de acordo com medidas de adsorção de nitrogênio.

Vacassy e colaboradores (2000) sintetizaram nanoesferas de sílica microporosas na presença de glicerol. Estes autores ainda mostraram que nanoesferas rígidas sintetizadas durante um período de 4 horas apresentaram uma maior distribuição de diâmetros do que as esferas que

reagiram por um período de 24 horas. De acordo com Bogush e Zukoski (1991 b) a taxa de crescimento de partículas de sílica é independente do tamanho da partícula, indicando que este é um crescimento com reação limitada na superfície, onde a transferência de massa para a superfície da partícula é limitada pela difusão das espécies reativas. Assim, partículas menores crescem mais rápido do que partículas maiores, levando a uma maior uniformidade das partículas ao final da reação.

## **2.4 Perspectivas de Aplicação de Nanoesferas**

A previsão do diâmetro dos poros resultantes dos aglomerados através da preparação das microsferas com um diâmetro adequado e a possibilidade de variar as propriedades adsorptivas através do revestimento da superfície polar, permitirá a preparação de novos materiais cujas propriedades poderão ser selecionadas e realizadas sob medida (Jilge et al., 1987; Lork et al., 1986; Unger et al., 1986). A modificação da superfície por revestimento com moléculas orgânicas pode permitir não somente a manipulação da polaridade, mas também a preparação de sítios de adsorção com seletividade de forma através de impressão molecular (Davis et al., 1996; Sellergren, 2000). No conjunto estas possibilidades abrem novos caminhos para a preparação de materiais nanométricos (nanotecnologia).

Nanoestruturas e nanopartículas são estudados e aplicados como materiais semicondutores, reatores moleculares, materiais com propriedades óticas não lineares (Wijnhoven e Vos, 1998), e novos sensores químico-seletivos.

Hempelmann, Beck e Härtl (1999), na tentativa de desenvolvimento de uma aplicação para as nanoesferas, ancoraram grupos orgânicos na superfície de nanoesferas dispersas.

Em consequência destes diversos estudos com relação à síntese e aplicação das nanoesferas, já são encontradas algumas aplicações para este tipo de material. Giesche (1996) reporta o seu uso em modelos para estudos de sinterização. Nanoesferas com modificações na superfície são empregadas em cromatografia líquida de alta performance. Outro tipo de aplicação é o uso das nanoesferas em pigmentos, quando recobertas com, por exemplo,  $TiO_2$  (Fu e Qutubuddin, 2001), como meio de diminuir os custos do produto.

## 2.5 Métodos de Preparação das Nanoesferas

São apresentados a seguir os métodos mais utilizados na síntese de nanoesferas de sílica.

### 2.5.1 Método de Stöber

A precipitação de nanopartículas de sílica se baseia na reação de hidrólise e na condensação de um alquil silicato na presença de um álcool, água e amônia. Esta reação resulta na formação de esferas regulares, com uma distribuição de diâmetros muito estreita. A reação é uma função do tempo da reação, da temperatura e das concentrações de água, amônia e do alquil-silicato e pode ser representada por equações empíricas, como a Equação 2.7 (Giesche, 1996):

$$\frac{d}{dt}[SiO_2] = 2,36s^{-1} \left( \frac{mol}{dm^3} \right)^{-2.15} * e^{\frac{-3256K}{T}} * [H_2O]^{1.18} * [NH_3]^{0.97} * [TEOS] \quad (2.7)$$

Stöber, Fink e Bohn (1968) foram os primeiros a sintetizarem nanoesferas de sílica. Foram utilizados como solvente metanol, etanol, n-

propanol e n-butanol e como reagentes água, amônia e tetra-alkil-silicatos (metil, etil, n-propil, n-butil e n-pentil). O álcool ou a mistura de álcoois, sob agitação, é misturado com solução de amônia em um frasco de Erlenmeyer. Em seguida, é adicionado o alkil-silicato e o frasco reacional mantido sob agitação ou vibração de ultra-som em banho de água. Os dois modos de agitação se mostraram eficientes. As esferas atingem seu tamanho final após aproximadamente 15 minutos. Este método é o mais comumente encontrado na literatura. Normalmente, encontra-se o método aplicado com algumas pequenas modificações, tal como a concentração inicial dos reagentes e o tempo de agitação.

Uma variação do método de Stöber (1968) foi desenvolvida por Giesche (1994): Como pré-tratamento dos reagentes, foi adicionado CaO ao TEOS para remoção de HCl, freqüentemente encontrado como subproduto da síntese do TEOS. O TEOS então foi destilado. Uma mistura A (composta por álcool, água e amônia) e uma mistura B (composta por TEOS e álcool) foram aquecidos em recipientes fechados até a temperatura de reação. A mistura A foi colocada em um balão de fundo redondo equipado com um agitador tipo palheta e um condensador. A mistura B foi então adicionada sob forte agitação (1000rpm). A agitação foi interrompida após 15 segundos. Segundo o autor, a reprodutibilidade na síntese, no que diz respeito ao tamanho das esferas, é assegurada quando o procedimento é bem controlado.

Este estudo foi feito variando-se as condições de síntese: concentração de  $\text{NH}_3$  (0,8 a 4,2 mol/l), concentração de  $\text{H}_2\text{O}$  (3,0 a 13,0 mol/l) e a temperatura de reação (20 a 60°C). Os resultados obtidos por Giesche são apresentados na Figura 2.2:



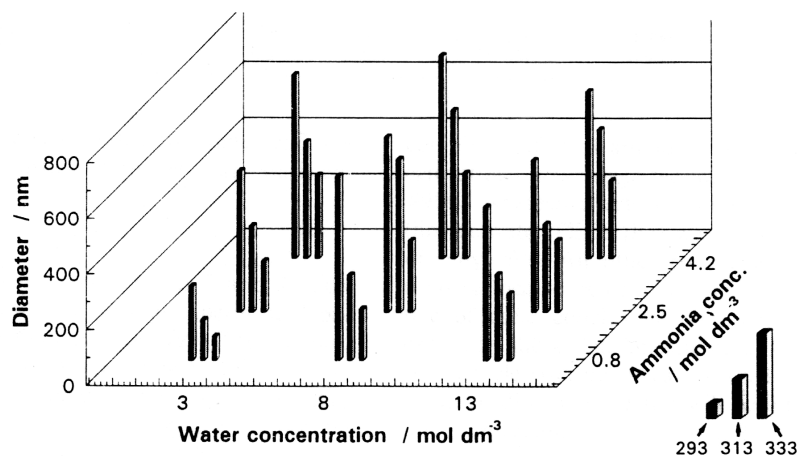


Figura 2.2: Diâmetro das esferas de sílica em função da concentração inicial de reagentes e temperatura de síntese (Giesche, 1994).

Pode-se notar que o tamanho das esferas diminui com o aumento da temperatura e aumenta com o aumento da concentração de amônia no meio reacional. Com relação à concentração de água, o diâmetro das esferas passa por um máximo próximo à concentração de 6,0 mol/l.

Os resultados obtidos por Giesche (1996) mostraram ainda que a distribuição dos diâmetros das partículas preparadas por este método pode ser diminuída, se as partículas são submetidas a uma fase adicional de crescimento. Nesta fase adicional, uma mistura de tetraetilortossilicato e etanol é adicionada gota à gota à mistura. Tratamento semelhante durante a síntese das nanoesferas foi dado por Bogush e Zukoski (1990) e por van Blaaderen, van Geest e Vrij (1992) em seus estudos sobre o mecanismo de formação desse material.

Vacassy et. Al. (2000) sintetizaram nanoesferas variando o tempo de reação entre 4 e 24 horas. Eles mostraram que as partículas obtidas pelo método Stöber para um tempo de reação de 4 horas apresentaram uma distribuição de diâmetros maior do que as partículas que reagiram por 24 horas.

A síntese de nanoesferas pelo método Stöber permite preparar esferas com uma estreita distribuição de diâmetros, podendo-se obter esferas com diâmetro entre 20 nm (Matsoukas e Gulari, 1988) e 1  $\mu\text{m}$ , entretanto, a formação de partículas com diâmetros maiores do que 1  $\mu\text{m}$  não pode ser efetuada com a mistura de TEOS e etanol, sendo necessário o uso de álcoois e alquil-silicato maiores (Stöber, Fink e Bohn, 1968).

### 2.5.2 Método Ácido

Outro método de síntese de nanoesferas de sílica encontrado na literatura é a síntese ácida.

Muito semelhante ao método Stöber, a síntese ácida se diferencia por utilizar um ácido ao invés de amônia na reação. Karmakar, De e Ganguli (2000), sintetizaram nanoesferas de sílica através da hidrólise de TEOS com água destilada, na presença de ácido fórmico, acético, propanoico, pentanoico, clorídrico, nítrico sulfúrico e fosfórico. O TEOS foi adicionado à mistura de água e ácido sob agitação à temperatura de 25°C. A mistura de TEOS, água e ácido é inicialmente bifásica, tornando-se monofásica sob agitação. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que as esferas apresentaram diâmetros variando entre 10 e 60  $\mu\text{m}$ , apresentando grande faixa de distribuição de diâmetros e variação na forma. Micrografias das esferas obtidas por estes autores são apresentadas na Figura 2.3.

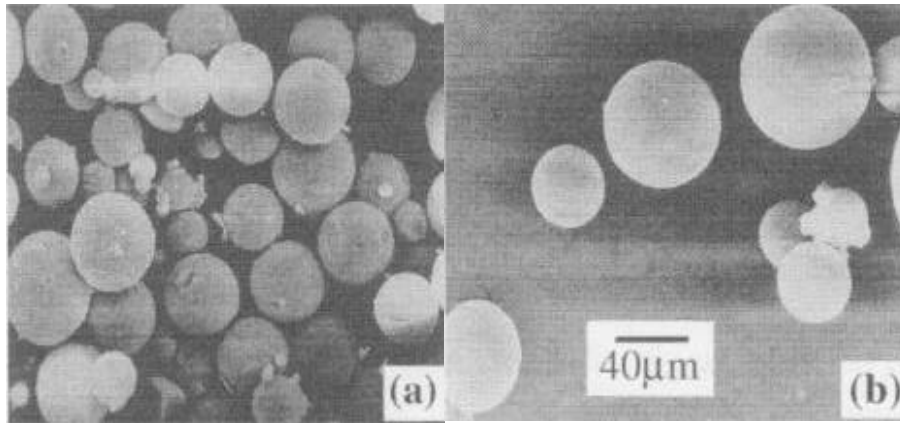


Figura 2.3: Micrografias das esferas obtidas por hidrólise catalisada por ácidos (Karmakar et al., 2000).

Dessa forma, pode-se observar que o método ácido é pouco adequado quando se deseja a aglomeração das esferas, devido à pouca uniformidade no tamanho e forma das esferas obtidas.

## 2.6 Avaliação do Tamanho e Forma das Nanoesferas

### 2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é amplamente utilizado devido ao seu alto poder de resolução e a grande profundidade de foco (300 vezes maior que o microscópio ótico).

As imagens no MEV são construídas ponto a ponto (Jordão, 2001). Um feixe de elétrons de alta energia incide sobre um ponto da amostra, causando emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico, que será utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos (TRC). A imagem completa é construída quando o feixe varre uma área da superfície da amostra enquanto que um feixe no TRC é

varrido sincronicamente sobre um rastro geometricamente similar. O aumento é simplesmente a relação entre o comprimento da linha de varredura sobre a amostra e o comprimento da linha de varredura sobre o TRC. Aumentos maiores são obtidos com a diminuição da área varrida sobre a superfície da amostra. As fontes de elétrons comumente utilizadas são a partir de um filamento de tungstênio, ou um filamento de hexaborato de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ) ou um canhão de emissão de campo (FEG). Este último utiliza uma agulha fina de tungstênio, com raio menor que 100nm, que emite elétrons através da aplicação de um forte campo elétrico em uma região altamente localizada, resultando em um desempenho do brilho de 1000 a 10.000 vezes melhor que o filamento de tungstênio utilizado convencionalmente.

Os elétrons gerados pela interação do feixe primário com a amostra podem ser divididos em: elétrons retroespalhados, secundários e Auger. Os elétrons retroespalhados elasticamente saem praticamente com a mesma energia do feixe incidente, e os espalhados inelasticamente sofrem interações de espalhamento e saem da amostra com um espectro de energia menor que a energia do feixe. Elétrons secundários são de baixa energia (menor do que 50eV) e são utilizados para obtenção de imagens de alta resolução no MEV.

A interpretação das imagens no MEV é direta, sendo possível associar, na maioria dos casos, a imagem observada às características superficiais da amostra. No entanto, deve-se ressaltar que se conhecendo detalhadamente as condições de emissão e coleta dos diferentes tipos de sinais (diferentes contrastes em função do número atômico, características magnéticas, orientação do feixe em relação à amostra), tem-se informações adicionais do que simplesmente a análise das características topográficas da amostra.

Informações topográficas são obtidas através de imagens formadas por elétrons secundários, e imagens formadas por elétrons retroespalhados revelam o contraste por número atômico.

### 2.6.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão, além de possuir um alto poder de resolução (atingindo valores na faixa de 0,2nm), oferece importantes vantagens para o estudo de materiais, entre elas a possibilidade de observar o interior dos materiais (uma vez que o feixe de elétrons atravessa a amostra) e identificação de uma micro-estrutura utilizando a técnica de difração de Raios-X ou a imagem obtida em alta resolução, quando é possível observar planos cristalográficos (Jordão, 2001).

O microscópio eletrônico de transmissão é composto por um sistema de iluminação e um sistema de formação e projeção da imagem. O primeiro sistema consiste de uma fonte de elétrons. Normalmente se utiliza um filamento aquecido de tungstênio, lentes condensadoras, que permitem escolher o tamanho do feixe incidente, bem como o ângulo de convergência no plano da amostra.

A imagem observada na tela é uma reprodução fiel e ampliada da distribuição dos elétrons que deixam a amostra pela superfície inferior. O contraste na imagem aumenta quando a abertura objetiva bloqueia todos os elétrons espalhados ou difratados, permitindo somente a passagem dos elétrons transmitidos. Neste caso, é observada a imagem em "campo claro". A mesma área da amostra pode também ser observada em "campo escuro", quando a imagem é formada apenas pelos elétrons difratados.

Imagens em alta resolução podem ser obtidas, e são de grande interesse uma vez que é possível visualizar imagens de rede cristalina e

assim, ser possível estimar a estrutura cristalográfica do composto ou elemento em estudo.

A técnica de MET vem sendo extensivamente aplicada no estudo de catalisadores devido às informações que podem ser obtidas, entre elas a distribuição do tamanho de partícula, dispersão e formação de ligas entre metais.

### 2.6.3 Espalhamento de Luz Dinâmico (ELD)

O espalhamento de luz é uma interação de radiação laser com partículas suspensas em um meio através do qual a radiação é transmitida. Ao incidir na partícula, parte da radiação é espalhada (Figura 2.4) e a intensidade do espalhamento depende, basicamente, do tamanho da partícula. Isto torna a técnica de espalhamento de luz muito útil na determinação do tamanho de partículas.

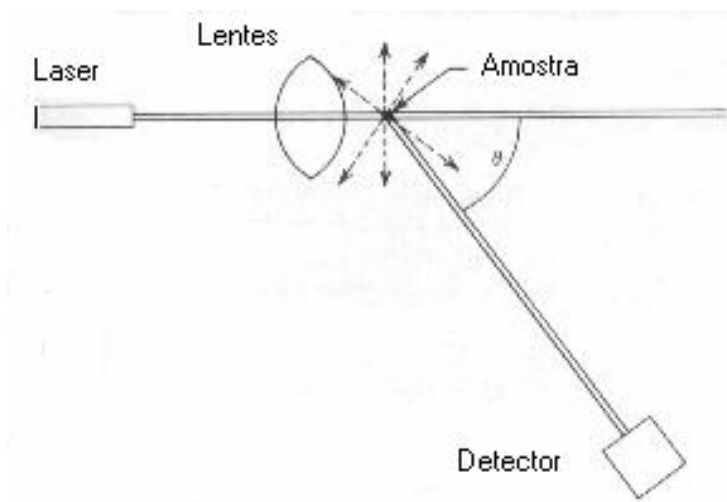


Figura 2.4: Sistema básico de um espectrômetro de espalhamento de luz.

Antigamente, pensava-se que partículas em solução não tinham movimento, a menos que se aplicasse uma força externa. Mais tarde, já se considerava o movimento molecular como sendo evidente. Este movimento molecular causa flutuações de concentração em um dado volume da solução em função do tempo. No espalhamento de luz dinâmico (DLS: Dynamic Light Scattering), a intensidade do espalhamento (em curtos intervalos de tempo) é registrada como uma função do tempo e das flutuações de concentração no volume de espalhamento.

A técnica de ELD permite a rápida obtenção do coeficiente de difusão de partículas em solução, a partir da análise da distribuição de frequência das flutuações na intensidade de luz espalhada em uma dada direção, isto é, detecção da intensidade de luz espalhada a um ângulo fixo. Estas flutuações originam-se das variações no índice de refração dentro do volume de espalhamento, devido ao movimento browniano das partículas. Sendo assim, as flutuações locais dentro do volume de espalhamento estão relacionadas com o coeficiente de difusão aparente e o vetor de onda do espalhamento (Lucas, 2001), segundo a Equação 2.8.

$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad (2.8)$$

onde:

$\Gamma$ : constante de correlação ou de relaxação,

D: coeficiente de difusão aparente e

q: vetor de onda do espalhamento.

O experimento de ELD (Weiner, 1984), consiste em obter a flutuação do sinal de intensidade de luz espalhada com o tempo, realizar o cálculo da correlação desses valores e obter, por transformada de Fourier, o espectro de frequências de flutuação. Esse espectro é então, ajustado por uma curva lorentziana, a partir da qual obtém-se o valor da constante de

correlação ou de relaxação  $G(\tau)$  (Equação 2.9), utilizando-se o valor da meia altura à meia largura da curva. O valor do coeficiente de difusão  $D$  é então calculado, por meio da equação 2.8.

$$G(\tau) = A + B \exp(-2Dq^2\tau) \quad (2.9)$$

Onde:

A: valor da linha base e

B: fator pré-exponencial contendo constantes ópticas do equipamento e da amostra.

O coeficiente de difusão aparente pode conter contribuições tanto do movimento rotacional como do translacional. Para se obter o coeficiente de difusão translacional puro ( $D_o$ ), é necessário extrapolar o coeficiente de difusão aparente ao vetor de onda de espalhamento zero.

O raio hidrodinâmico das partículas ( $R_H$ ) é obtido de  $D_o$ , utilizando a equação de Stokes-Einstein (2.10).

$$R_H = \frac{kT}{6\pi\eta D_o} \quad (2.10)$$

onde:

k: constante de Boltzmann,

T: temperatura absoluta e

$\eta$ : viscosidade do solvente.



## 2.7 Aglomeração das Nanoesferas

Diversos métodos são empregados na literatura para a aglomeração de micropartículas. Os métodos mais empregados são: sedimentação, filtração, deposição eletroforética e centrifugação.

### 2.7.1 Sedimentação

O processo de sedimentação foi usado por Giesche et al. (1989) para aglomerar esferas de sílica com diâmetros superiores a 90 nm. A sedimentação de partículas com diâmetro inferior a 90 nm é muito lenta, podendo demorar semanas ou meses.

### 2.7.2 Filtração

Stein (2001) utilizou uma membrana de policarbonato com poros de 50nm de diâmetro, para a filtragem de esferas de poliestireno. O filtro permitiu a passagem do solvente, restando as esferas.

Velev et al. (1998) filtrou esferas de látex através de membranas de policarbonato com poros de 0,1 $\mu$ m de diâmetro com controle preciso de pressão. Os autores obtiveram sólidos com estrutura cúbica e hexagonal na filtração de esferas de látex de 300 nm de diâmetro, conforme pode ser verificado pela Figura 2.5.

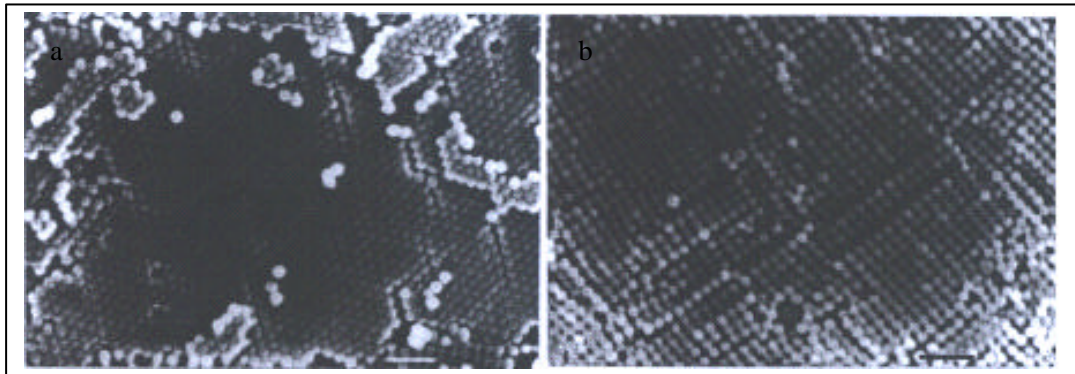


Figura 2.5: Micrografias de duas áreas típicas da superfície de sólidos obtidos por filtração de esferas de látex de 300 nm de diâmetro. a) arranjo hexagonal e b) arranjo cúbico. A barra corresponde a 1  $\mu\text{m}$  (Velev et al., 1998).

O processo de filtração permite o controle da espessura da camada de partículas depositadas. Outra grande vantagem da filtração frente aos outros métodos é a facilidade de lavagem da amostra, uma vez que a camada de esferas encontra-se depositada.

### 2.7.3 Deposição Eletroforética

Holgado et al. (1999) aglomeraram esferas de sílica com diâmetros entre 300nm e 870nm através de deposição eletroforética. A célula eletroforética utilizada consistiu de um tubo cilíndrico (2cm de diâmetro) fixado em uma base condutora, sobre a qual foram depositadas as esferas. Dois eletrodos foram conectados a uma fonte elétrica de corrente contínua para obter um campo elétrico. Com este método, o qual permite o controle da velocidade de deposição das partículas, foram obtidos aglomerados com espessuras variando entre poucas camadas até 1mm, dependendo da quantidade de esferas usadas. A sedimentação de esferas grandes sob

campo elétrico produziu sólidos bem ordenados e com periodicidade (Figura 2.6).

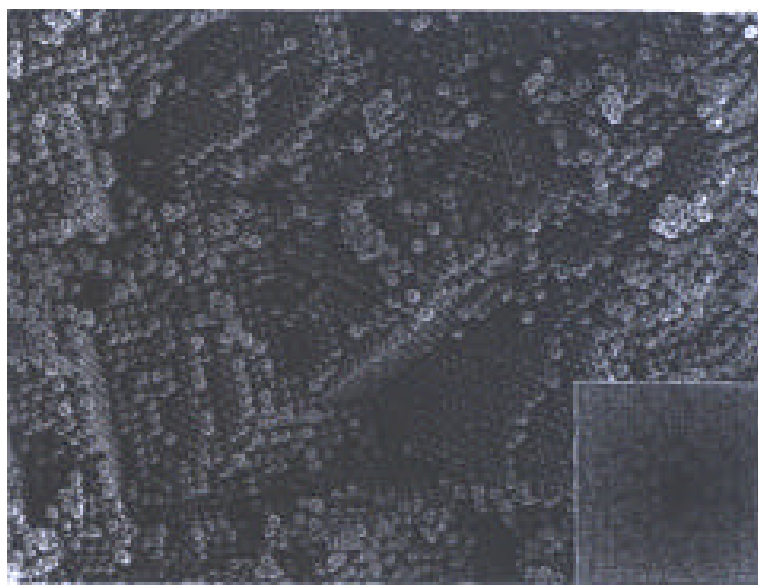


Figura 2.6: Micrografia de esferas de sílica com 870 nm de diâmetro sedimentadas sob campo elétrico (Holgado et al., 1999).

O problema encontrado na aplicação da deposição eletroforética, está na freqüente ocorrência de eletrólise durante os experimentos.

#### **2.7.4 Centrifugação**

Giesche (1989) aplicou esta técnica para a aglomeração de esferas com 90nm de diâmetro. Neste trabalho foram utilizadas rotações de 680 e 3000rpm.

Holland et al. (1999) aglomeraram esferas de látex com diâmetros entre 420 e 700nm centrifugando-as a 1000rpm por um período entre 12 e 24 horas. O líquido sobrenadante foi retirado e as amostras foram secas à temperatura ambiente.

Os arranjos mais ordenados foram formados por uma sedimentação mais lenta, embora uma centrifugação rápida tenha levado à formação de uma estrutura periódica. A centrifugação concentra as esferas dispersas em um pequeno volume, removendo o solvente dos espaços entre as partículas, gerando uma estrutura bem empacotada.

Apesar das esferas centrifugadas por Holland et al. (1999) terem apresentado falhas, defeitos de linha e regiões desordenadas, análises feitas por microscopia eletrônica de varredura mostraram faces de planos cristalográficos correspondentes aos planos de uma estrutura cúbica de face centrada (Figura 2.7).

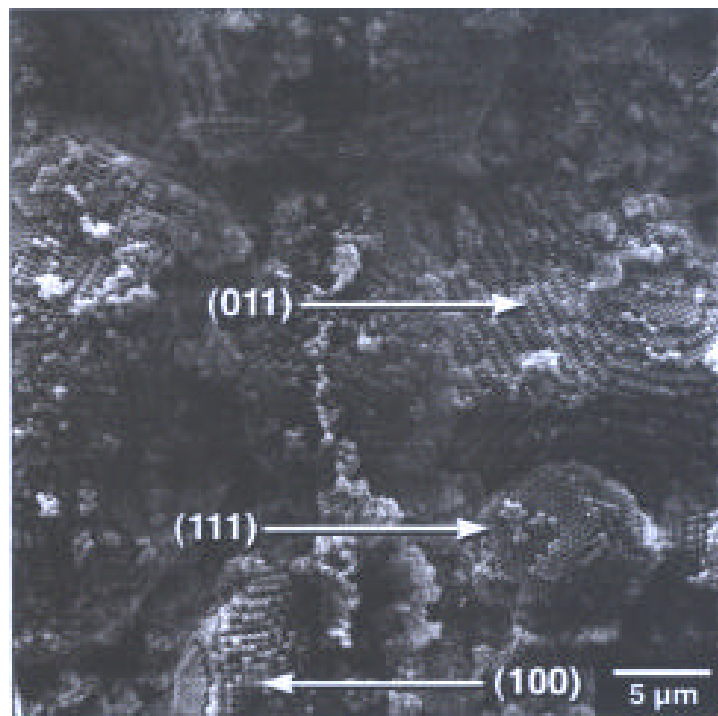


Figura 2.7: Micrografia de sólidos obtidos pela centrifugação de esferas de látex (Holland et al., 1999).

Dentre todos os métodos usados na aglomeração de esferas a centrifugação é o que se mostra o mais adequado para a formação de um aglomerado compacto e regular.

## **2.8 Caracterização dos Sólidos Obtidos por Aglomeração das Nanoesferas**

### **2.8.1 Fisissorção de Nitrogênio**

#### **2.8.1.1 Área Específica Total**

A área superficial específica total de um sólido poroso é a soma das áreas interna e externa da sua superfície e é consequência do seu sistema poroso particular. A superfície externa é difícil de ser determinada com precisão, pois a superfície de um sólido raramente é lisa numa escala atômica, mas, pode ser considerada como um envoltório que cerca as partículas ou aglomerados, superfícies de rachaduras, poros e cavidades que são mais largos do que profundos. A superfície interna compreende as paredes dos demais poros, rachaduras e cavidades.

O método de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é o procedimento padrão mais utilizado para a determinação da área superficial específica total. Este método é um processo estático que emprega uma mistura de 10% N<sub>2</sub>/He como gás de medida; o gás passa sobre uma amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), a pressões de até 2 atmosferas e pressões relativas ( $P/P_0$ ) inferiores a 0,3.

O nitrogênio adsorvido fisicamente em cada pressão produz uma alteração na composição de saída, registrada por um detector de condutividade térmica, ligado a um registrador potenciométrico. Ao aquecer a amostra, pela perda de contato do nitrogênio líquido com a

célula de amostragem, o nitrogênio é dessorvido. A área dos picos é proporcional à massa de nitrogênio dessorvido. A partir do volume de nitrogênio obtido no ensaio e utilizando a equação B.E.T (equação 2.11), determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada ( $V_M$ ).

$$P/[V*(P-P_0)] = [(C-1)*P-P_0]/[C*V_M+1/(C*V_M)] \quad (2.11)$$

onde:

$V_M$ : volume de  $N_2$  necessário para recobrir com uma monocamada completa a superfície do adsorvente.

$V$ : volume de  $N_2$  adsorvido nas condições do ensaio

$C$ : constante particular para cada sistema gás-sólido e temperatura de adsorção

$P/P_0$ : pressão relativa do  $N_2$  nas condições do ensaio.

Uma vez determinado o valor de  $V_M$ , a área superficial do sólido poderá ser obtida utilizando-se a Equação 2.12:

$$S_{BET} = V_M * A * N_A / (V * M) \quad (2.12)$$

onde,

$N_A$ : Número de Avogadro

$A$ : área de projeção da molécula de  $N_2$  para monocamada ( $16,2\text{Å}^2$  a  $192^\circ\text{C}$ )

$M$ : massa de adsorvente

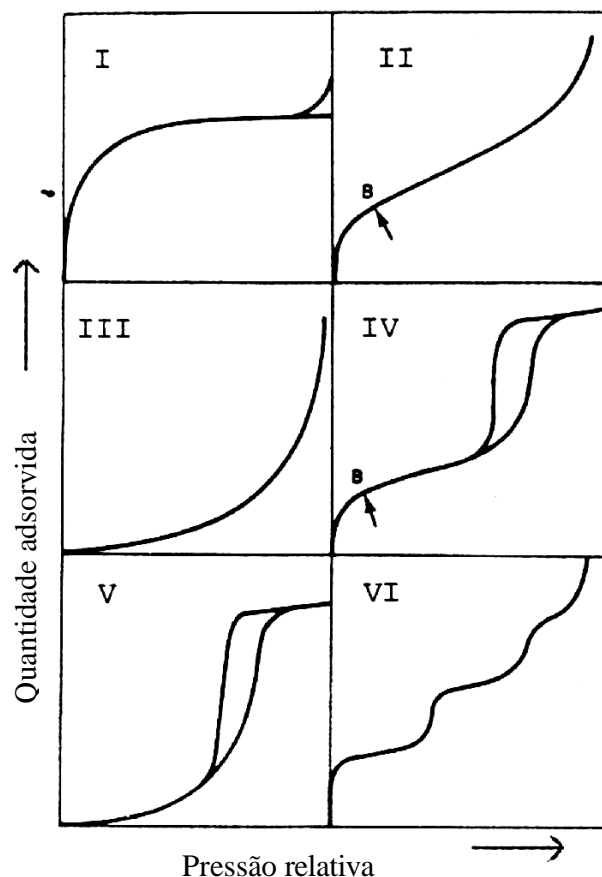


Figura 2.8: Tipos de isothermas de equilíbrio de adsorção (Sing, 1982).

As isothermas de adsorção, obtidas experimentalmente, são classificadas em seis tipos característicos, como mostra a Figura 2.8. As isothermas do tipo I caracterizam-se pela existência de um patamar, que começa a se definir a partir de pressões relativas baixas. Correspondem ao mecanismo de adsorção em microporos e são características de sólidos essencialmente microporosos ( $d_p < 20\text{Å}$ ). O patamar corresponde ao enchimento completo dos microporos, e, portanto, a sua altura é proporcional ao volume de microporos.

Nas isotermas dos tipos II e III a adsorção sempre cresce com a pressão. Podem ocorrer em sólidos não porosos (neste caso, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas do material) ou em materiais com mesoporos de geometria tal que a condensação só ocorre à pressão de saturação (caso dos mesoporos em forma de fenda entre placas paralelas). O ponto B indica o ponto de formação da monocamada de nitrogênio adsorvido.

As isotermas dos tipos IV e V, que apresentam um patamar bem definido a pressões relativas altas, indicam a ocorrência de condensação capilar, que corresponde ao enchimento de todos os poros com o nitrogênio condensado nos poros. Estas isotermas são observadas em sólidos com mesoporos de geometria tal que permite a ocorrência de condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade (por exemplo, poros cilíndricos ou cônicos).

As isotermas dos tipos III e V são pouco freqüentes e características de interações gás-sólido fracas.

### 2.8.1.2 Volume dos Poros

O sistema poroso de catalisadores sólidos é diverso podendo variar quanto à forma, tamanho e disposição dentro de cada estrutura. Os poros podem ser classificados de acordo com o seu tamanho: a) poros com diâmetro acima de aproximadamente  $500\text{Å}$  são denominados macroporos; b) poros com diâmetro menores do que  $20\text{Å}$  são denominados microporos e c) poros com tamanho intermediário são denominados mesoporos.

O volume de poros ou volume específico de poros, quando referido à unidade de massa, é o volume interno total por unidade de massa de catalisador.

O volume de microporos pode ser determinado pelo método T (t-plot), a partir do coeficiente linear do gráfico do volume adsorvido em



função de  $t$  (espessura estatística do filme formado por um adsorbato sobre um adsorvente não poroso a uma determinada pressão). O valor de  $t$  pode ser determinado pela equação de Harkins e Jura (equação 2.13).

$$T = [13,9900 / (0,0340 - \log(P/P_0))]^{0,5} \quad (2.13)$$

### **2.8.2 Análise Termogravimétrica (ATG/DTG)**

Esta técnica é de especial interesse na determinação das propriedades da nanoesferas, pois poderá permitir a verificação da presença de grupos ( $C_2H_5O$ ) não reagidos ou amônia, que podem resultar na presença de microporosidade nas esferas (Giesche, 1996).

A técnica consiste em acompanhar a variação da massa de uma amostra durante um certo tempo enquanto faz-se variar a temperatura segundo uma taxa de aquecimento (Lucas, 2001). Essa variação de massa pode resultar da ruptura ou da formação de diferentes ligações físicas ou químicas a altas temperaturas, conduzindo à liberação de produtos voláteis. Uma vez obtido o termograma da amostra, pode-se então fazer uma derivada da mesma (primeira derivada, DTG), de modo a tornar mais clara a visualização dos eventos de perda de massa, já que a DTG apresenta a velocidade de perda de massa com a temperatura.

### **2.8.3 Espectrometria no Infravermelho**

A região de um espectro no infravermelho (IV) abrange uma faixa de radiação de comprimentos de onda desde 0,78 a 1000  $\mu\text{m}$  ou número de onda de 12.800 a 10  $\text{cm}^{-1}$ , entre a região do visível e de micro-ondas.

O espectro obtido na região do infravermelho de uma molécula é resultado de uma absorção de mesma energia das vibrações dos átomos dentro da molécula (Silverstein et al., 1979). A simetria e a força das

ligações das moléculas como um todo determinam o número e a frequência das vibrações. Diferentes espectros na região do IV podem ser obtidos se as moléculas estiverem física ou quimicamente adsorvidas. Grupos de superfície e moléculas adsorvidas são normalmente identificadas por comparação de suas frequências de absorção com frequência de grupos ou espectros de compostos conhecidos.

A espectrometria no infravermelho tem sido largamente utilizada no estudo da superfície de sílicas.

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Síntese das Nanoesferas

As nanoesferas foram sintetizadas pelo método de Stöber, conforme procedimento descrito por Beck, Härtl e Hempelmann (1999): etanol, água e amônia foram aquecidos à temperatura reacional e misturados sob agitação em balão de 125 ml com tripla conexão e acoplado a condensador de refluxo total. Em seguida era adicionado o tetraetilortossilicato (TEOS) e a mistura reacional resultante mantida sob aquecimento e agitação por 24 horas. Um esquema do aparato utilizado é apresentado na Figura 3.1.

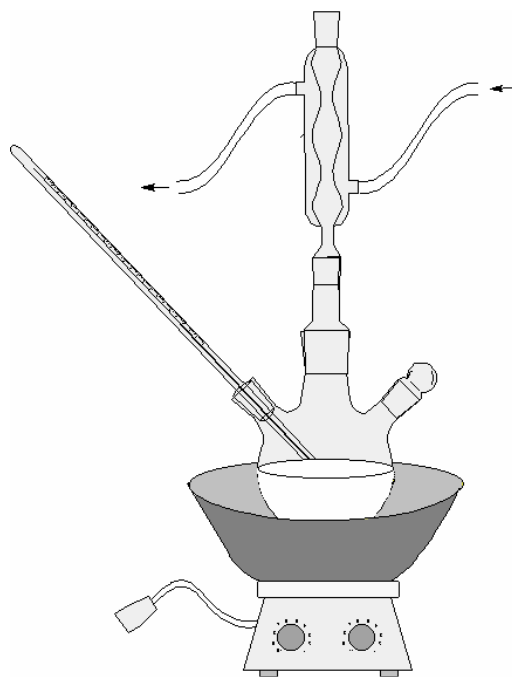


Figura 3.1: Esquema do aparato utilizado na síntese das nanoesferas.

Nesta etapa foi estudada a influência das seguintes variáveis no diâmetro das partículas:

Concentração de água: 2,0; 4,0; 6,0 mol/L

Concentração de amônia: 0,1; 0,2; 0,3 mol/L

Temperatura: 20; 40; 60 °C

Concentração de TEOS: 0,14 e 0,28 mol/L

Estas condições foram escolhidas uma vez que se desejava obter partículas com tamanho na ordem de nanômetros e, de acordo com os resultados apresentados por Giesche (1994), as condições de síntese mais apropriadas para esse fim estariam nas faixas acima especificadas. Esta faixa de concentração de reagentes não foi estudada por nenhum outro grupo. Na Tabela 3.1 se mostram as combinações entre as variáveis estudadas e a nomenclatura da amostra gerada e na Tabela 3.2, as massas e volumes de cada reagente usados na mistura reacional em cada ensaio.

Para se verificar a influência da concentração de TEOS no diâmetro das nanoesferas, algumas sínteses foram realizadas também com concentração de TEOS igual a 0,28 mol/L: E(0,2/2,0)20, E(0,2/2,0)60, E(0,2/6,0)20, E(0,2/6,0)60, E(0,3/2,0)20, E(0,3/2,0)60, E(0,3/6,0)20, E(0,3/6,0)60.

Tabela 3.1: Combinações de concentrações de H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub> utilizados ns síntese das nanoesferas de sílica.

| [NH <sub>3</sub> ] | [H <sub>2</sub> O] |            |            |
|--------------------|--------------------|------------|------------|
|                    | 2,0                | 4,0        | 6,0        |
| 0,1                | E(0,1/2,0)         | E(0,1/4,0) | E(0,1/6,0) |
| 0,2                | E(0,2/2,0)         | E(0,2/4,0) | E(0,2/6,0) |
| 0,3                | E(0,3/2,0)         | E(0,3/4,0) | E(0,3/6,0) |

Tabela 3.2: Massas e volumes de reagentes usados nos diferentes ensaios\*.

| Ensaio     | TEOS |       | NH <sub>3</sub> (29%) |       | H <sub>2</sub> O |       | Etanol |        |
|------------|------|-------|-----------------------|-------|------------------|-------|--------|--------|
|            | [ml] | [g]   | [ml]                  | [g]   | [ml]             | [g]   | [ml]   | [g]    |
| E(0,1/2,0) | 2,00 | 1,868 | 0,860                 | 0,774 | 1,751            | 1,751 | 59,435 | 46,657 |
| E(0,1/4,0) | 2,00 | 1,868 | 0,860                 | 0,774 | 4,059            | 4,059 | 57,127 | 44,845 |
| E(0,1/6,0) | 2,00 | 1,868 | 0,860                 | 0,774 | 6,367            | 6,367 | 54,819 | 43,033 |
| E(0,2/2,0) | 2,00 | 1,868 | 1,720                 | 1,548 | 1,194            | 1,194 | 59,133 | 46,419 |
| E(0,2/4,0) | 2,00 | 1,868 | 1,720                 | 1,548 | 3,502            | 3,502 | 56,825 | 44,607 |
| E(0,2/6,0) | 2,00 | 1,868 | 1,720                 | 1,548 | 5,810            | 5,810 | 54,517 | 42,795 |
| E(0,3/2,0) | 2,00 | 1,868 | 2,580                 | 2,322 | 0,636            | 0,636 | 58,830 | 46,182 |
| E(0,3/4,0) | 2,00 | 1,868 | 2,580                 | 2,322 | 2,944            | 2,944 | 56,522 | 44,370 |
| E(0,3/6,0) | 2,00 | 1,868 | 2,580                 | 2,322 | 5,253            | 5,253 | 54,214 | 42,558 |

\* Em cada ensaio o volume total foi de 64,047ml.

As amostras foram identificadas como E(x/y)z, onde x representa a concentração de amônia em [mol/L], y a concentração de água em [mol/L], e z a temperatura em [°C].

Os reagentes utilizados nos ensaios são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Reagentes utilizados nos ensaios.

| Reagente                           | Fornecedor   | Concentração (%) | Massa molar | Densidade (g/mL) |
|------------------------------------|--------------|------------------|-------------|------------------|
| TEOS                               | Aldrich      | 98               | 208,33      | 0,930            |
| NH <sub>3</sub> OH                 | Mallinckrodt | 29               | 35,05       | 0,902            |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH | J. T. Baker  | 99,9             | 46,07       | 0,785            |
| H <sub>2</sub> O deionizada        |              |                  | 18,02       | 0,997            |

### 3.2 Aglomeração das Nanoesferas

A aglomeração das nanoesferas de sílica conduz a formação de sólidos porosos, cujas propriedades e características são função das nanoesferas individuais e do método utilizado na aglomeração. Conforme visto na revisão bibliográfica, apenas os métodos de sedimentação e centrifugação levam a formação de aglomerados regulares. Devido ao seu tamanho, partículas com diâmetro inferior a 136 nm não sedimentam em meio aquoso, sendo necessário o uso de efeitos externos para provocar à sua precipitação. Neste caso, as suspensões foram centrifugadas utilizando rotações de 1000, 2000 ou 3000rpm. Os tempos de centrifugação foram de 10 horas (1000 rpm), 6 horas (2000 rpm) e 2 horas (3000 rpm). Ao final dessa operação, o líquido sobrenadante foi cuidadosamente removido e o sólido secado sob vácuo em sistema dessecador.

Devido à impossibilidade de aglomerar por centrifugação esferas com diâmetro inferior a 136 nm, foram adicionados à suspensão contendo essas partículas 0,220 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , o que permitiu à sua aglomeração realizando a centrifugação a 3000 rpm.

A fim de se comparar o ordenamento das nanoesferas, a amostra E(0,3/4,0)40 foi aglomerada pela simples vaporização da solução alcoólica, não passando pela fase de centrifugação.

### 3.3 Determinação do Tamanho e Forma das Nanoesferas

Uma vez sintetizadas, as nanoesferas tiveram sua forma e tamanho avaliados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Espalhamento de Luz Dinâmico.

### **3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas em um microscópio eletrônico Leica Stereoscan 440 (Leo), no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM/UFSCar/UNESP). As partículas foram preliminarmente dispersas em acetona e depositadas sobre um porta-amostra previamente polido e limpo. Após a evaporação do líquido, o porta-amostra foi coberto com uma camada de ouro e a análise realizada.

### **3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

Uma pequena quantidade da amostra a ser analisada foi finamente dividida em almofariz, dispersa em acetona (P.A.) e submetida a ultra-som. A suspensão foi cuidadosamente gotejada sobre o porta amostras. Após a evaporação do solvente, o porta amostra foi armazenado em dessecador a vácuo até o momento da análise.

As análises de microscopia de transmissão foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa – UFSCar) num microscópio eletrônico de transmissão Philips CM 120, operando a 120 kV.

### **3.3.3 Espalhamento de Luz Dinâmico**

As análises de Espalhamento de Luz Dinâmico foram realizadas em um equipamento Zeta Plus (Brookhaven Instruments), no Instituto de Química/UNICAMP, utilizando como fonte de radiação um laser com comprimento de onda de 670 nm e potência de 15 mW.

Antes da análise as amostras foram dialisadas. Esse processo consiste em substituir o meio alcoólico onde as esferas foram sintetizadas por um meio aquoso através de diferença de concentração entre dois meios

separados por uma membrana. Após síntese as esferas ainda em suspensão alcoólica foram colocadas em membranas apropriadas para a realização da diálise. As membranas foram posteriormente fechadas formando pequenos sacos e imersas em água desionizada. Devido à permeabilidade da membrana e à diferença de concentração entre o meio alcoólico e aquoso ocorre o transporte de partículas até se atingir o equilíbrio. Atingido o equilíbrio, foi medida a condutividade do banho, que foi então trocado por novo volume de água deionizada. O procedimento foi repetido até que não mais houvesse variação na condutividade do banho, indicando apenas a presença de água no meio.

### **3.4 Caracterização dos Aglomerados**

#### **3.4.1 Análise Termogravimétrica**

Como comentado, a análise termogravimétrica (ATG) foi usada para verificar a presença de grupos (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O) não reagidos, grupos O-H presentes na superfície das esferas ou amônia, o que pode resultar na presença de microporosidade nas esferas (Giesche, 1989). Para estas análises foi utilizada uma termobalança Perkin-Elmer TGA-7 – Thermogravimetric Analyser. Para a realização da análise, aproximadamente 7 mg das nanoesferas foram pesadas em um cadinho de porcelana e previamente dessecadas. Foram então aquecidas sob fluxo de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 30 a 800 °C a uma taxa de 10 °C por minuto.

#### **3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para se verificar o empacotamento das nanoesferas após a aglomeração. O procedimento de



análise, a preparação das amostras e o equipamento de análise foram os mesmos descritos no item 3.3.1.

### **3.4.3 Fisissorção de Nitrogênio**

A porosidade dos aglomerados foi determinada em um aparelho Quantachrome NOVA modelo 1200. As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas a temperatura 77K e a área superficial específica dos aglomerados determinada pelo método BET. As amostras foram submetidas a um pré tratamento a 200 °C em nitrogênio por um período de 1 hora antes das análises.

### **3.4.4 Espectrometria no Infravermelho**

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos num equipamento Perkin-Elmer System 2000 FT-IR.

As pastilhas usadas nas análises foram preparadas misturando-se em almofariz 0,4 mg das nanoesferas em 200 mg de KBr. As pastilhas foram prensadas e as amostras analisadas.

## **4 Resultados e Discussões**

### **4.1 Diâmetro das Nanoesferas**

#### **4.1.1 Espalhamento dinâmico de luz**

O diâmetro das esferas sintetizadas foi determinado por espalhamento dinâmico de luz. Nas figuras a seguir (Figura 4.1 a Figura 4.3) se apresenta a dependência do diâmetro das nanoesferas em função da concentração de amônia, concentração de água e temperatura. Nas respectivas figuras apresenta-se, também, o desvio padrão em cada determinação, o qual se indica através de barras tipo erro.

De maneira a se visualizar o efeito simultâneo dos parâmetros em estudo, na Figura 4.4 se apresenta um gráfico do diâmetro das nanoesferas em função da concentração da água, de amônia e da temperatura.

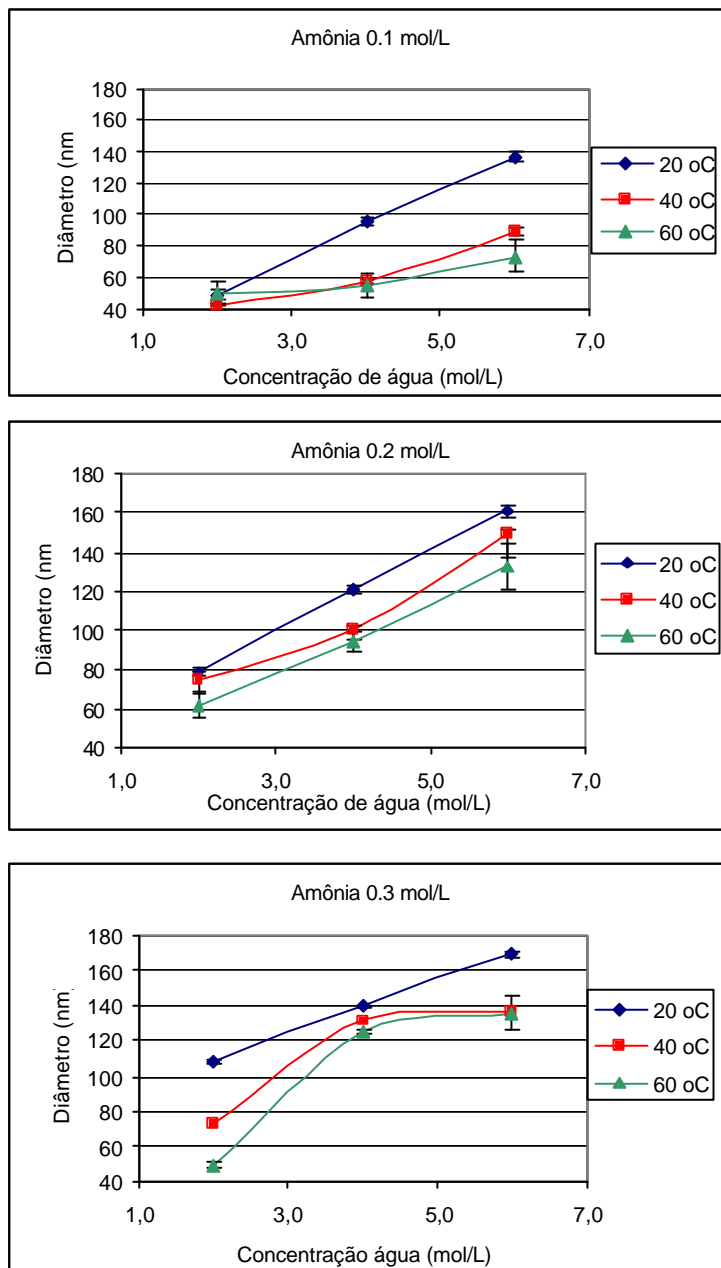


Figura 4.1: Diâmetro das nanoesferas medidas por espalhamento de luz dinâmico em função da concentração de água, parametrizada na temperatura, para a concentração de amônia igual a: a) 0,1 mol/L; b) 0,2 mol/L e c) 0,3 mol/L.

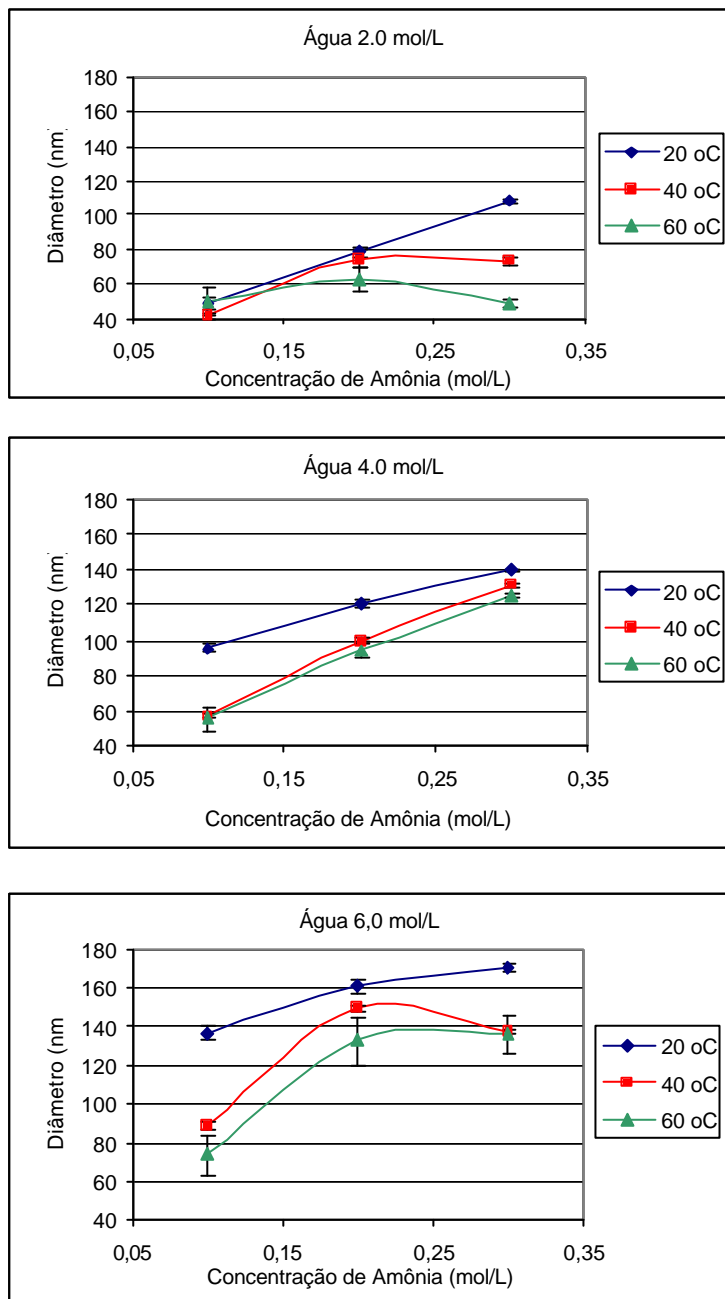


Figura 4.2: Diâmetro das nanoesferas medidas por espalhamento de luz dinâmico em função da concentração de amônia, parametrizada na temperatura, para a concentração de água igual a: a) 0,2 mol/L; b) 0,4 mol/L e c) 6,0 mol/L.

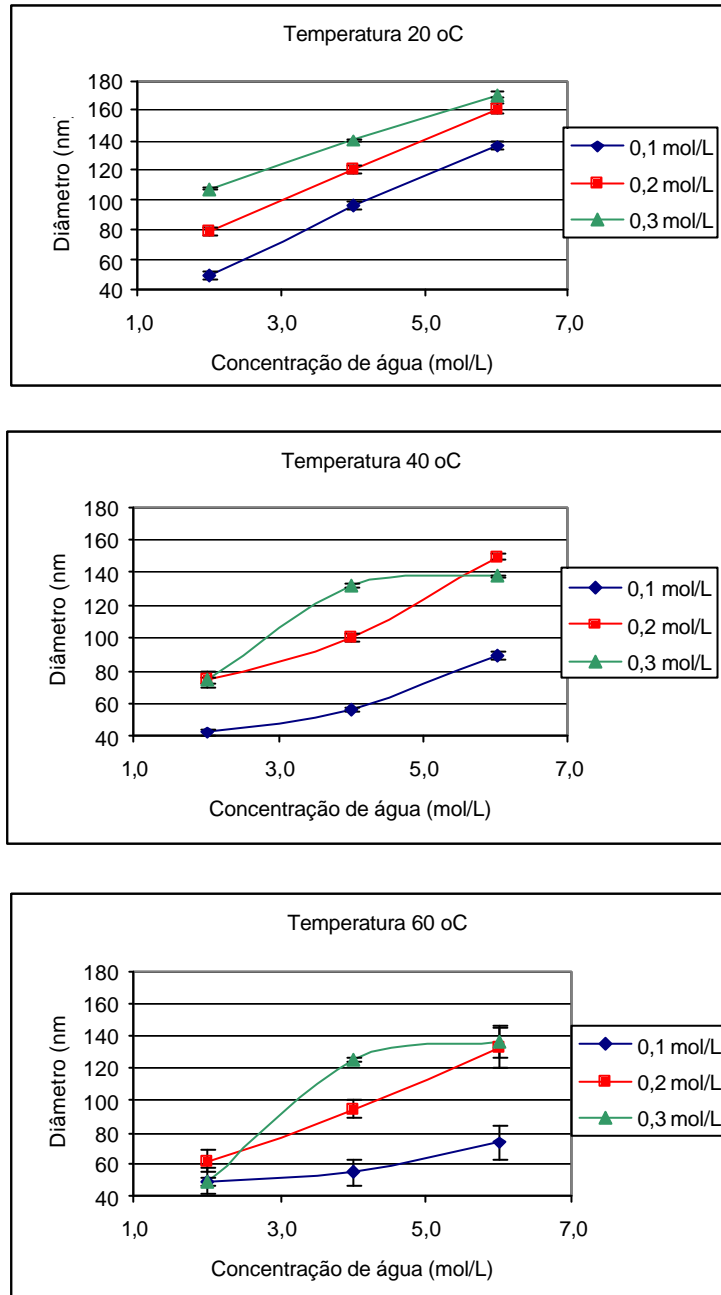


Figura 4.3: Diâmetro das nanoesferas medidas por espalhamento de luz dinâmico em função da concentração de água, parametrizada na concentração de amônia, para a temperatura igual a: a) 20 °C; b) 40 °C e c) 60 °C.

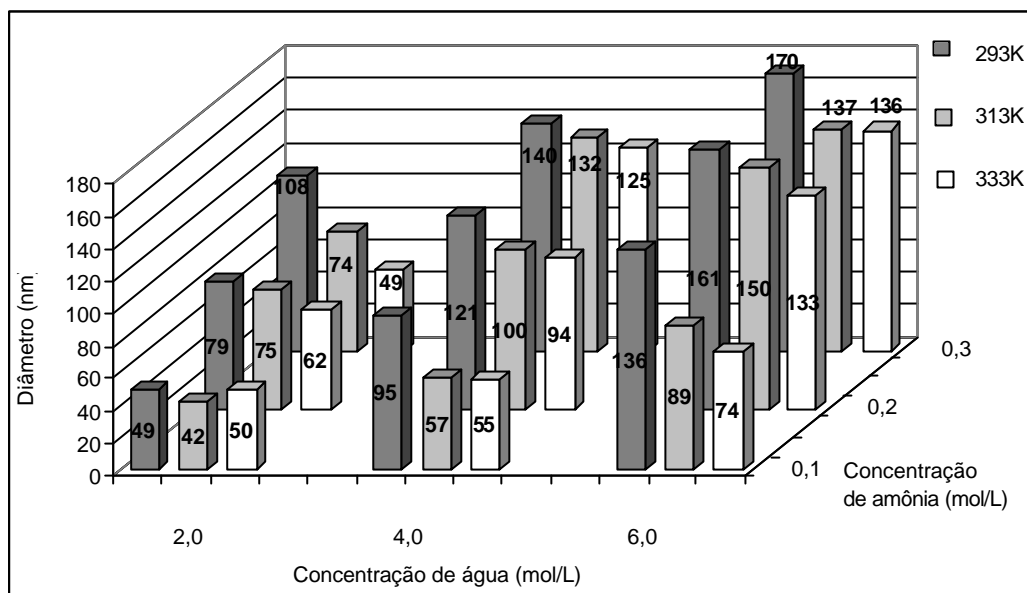


Figura 4.4: Diâmetro das nanoesferas em função da concentração de água, amônia e temperatura.

De acordo com os resultados apresentados pode observar-se que de modo geral, o diâmetro das nanoesferas aumenta com o aumento da concentração de água e de amônia, e diminui com o incremento da temperatura.

Para se obter um modelo da dependência simultânea dessas variáveis, aplicouse aos dados uma regressão linear através do programa MODREG (Neto et al. 1995), o qual permitiu obter a Equação 4.1, que descreve a dependência do diâmetro das nanoesferas com os fatores de síntese:

$$\Phi[nm] = 17,31 + 23517 \cdot c_{NH_3} [mol/l] + 1663 \cdot c_{H_2O} [mol/l] - 0,78 \cdot T [^{\circ}C] \quad (4.1)$$

$$R = 0,880$$

O resíduo da equação deve-se provavelmente à dificuldade em se controlar a concentração de água no meio reacional durante as sínteses.

Como se utilizou grande quantidade de etanol nas sínteses, pode ter ocorrido absorção de água do ambiente pelo etanol durante os ensaios. Uma alternativa para minimizar este problema seria realizar as sínteses das nanoesferas em câmara seca.

A partir da Equação 4.1 obtiveram-se figuras (Figura 4.5, Figura 4.6 e Figura 4.7), as quais podem ser utilizadas para estimar o diâmetro esperado para uma combinação dada de fatores de reação (concentração de água, de amônia ou temperatura). Os referidos diagramas foram obtidos utilizando o programa PLOT (Neto et al. 1995).

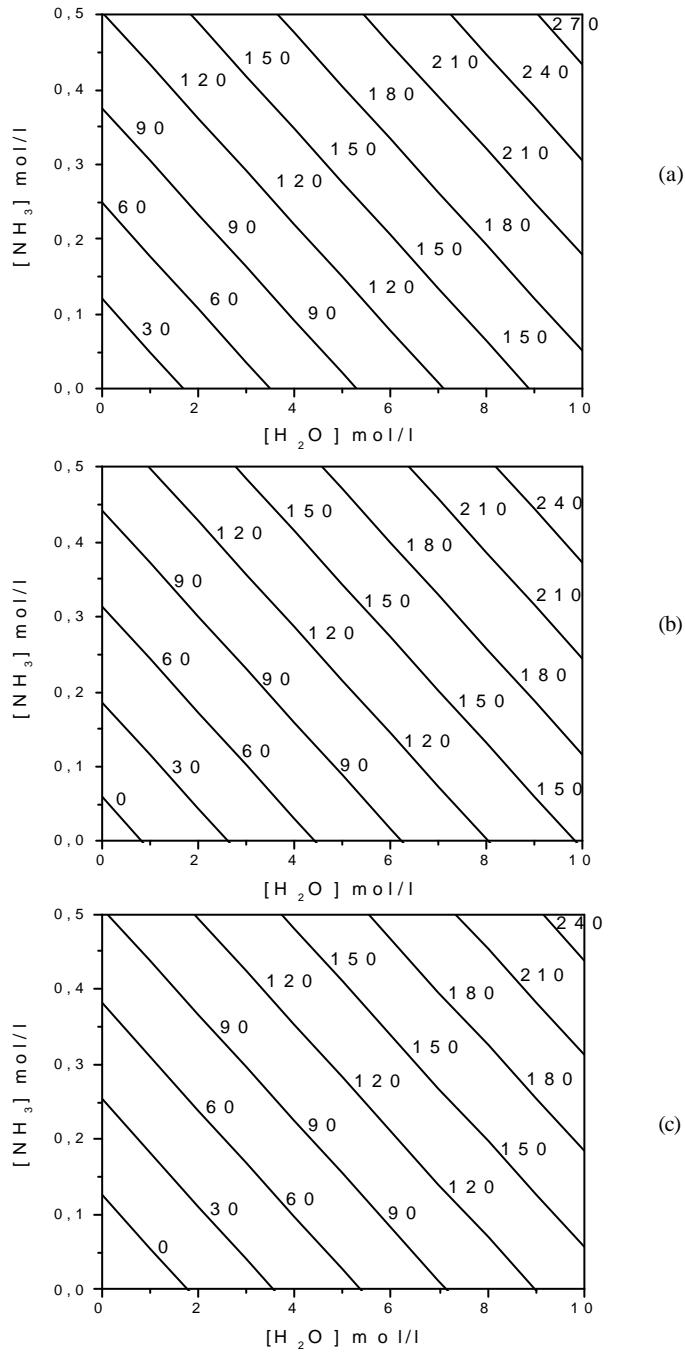


Figura 4.5: Dependência do diâmetro das nanoesferas com a concentração de amônia e de água para a temperatura de (a) 20; (b) 40 ou (c) 60 °C.



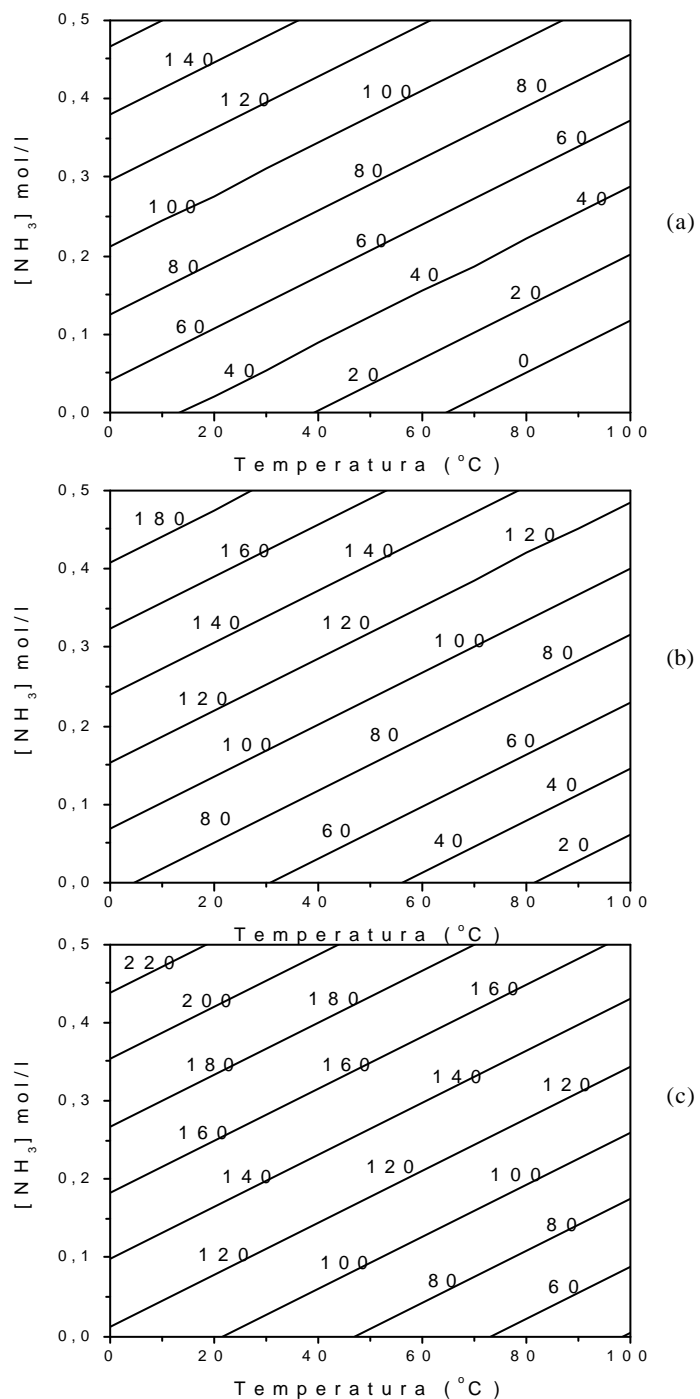


Figura 4.6: Dependência do diâmetro das nanoesferas com a concentração de amônia e temperatura para concentração de água de (a) 2,0; (b) 4,0 ou (c) 6,0 mol/L.

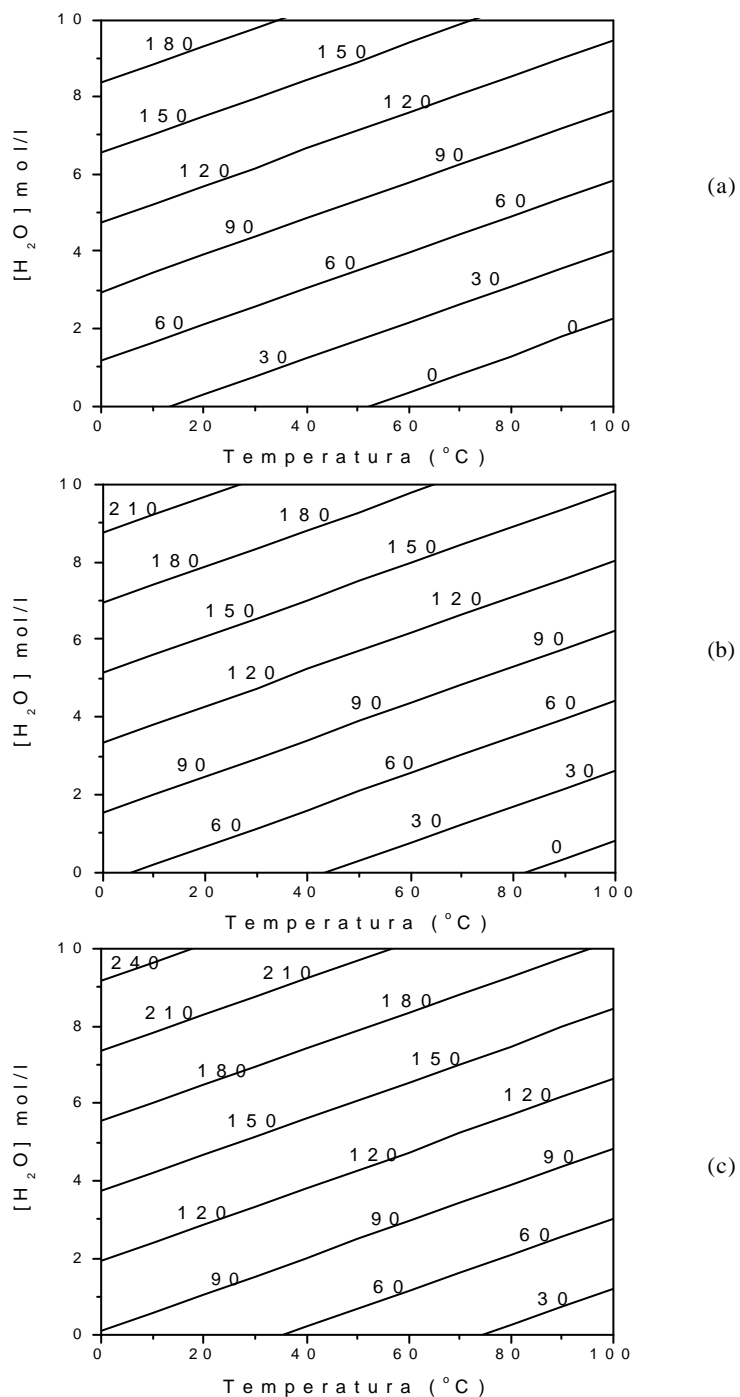


Figura 4.7: Dependência do diâmetro das nanoesferas com concentração de água e temperatura para concentração de amônia de (a) 0,1; (b) 0,2 ou (c) 0,3 mol/L.

Devido ao fato de que o diâmetro das nanoesferas é o fator principal na determinação do tamanho de poros e cavidades de aglomerados formados a partir dessas nanopartículas, a medida experimental desse diâmetro com um pequeno desvio padrão é um pré-requisito fundamental para preparação de materiais com estrutura porosa regular sob medida. A dependência do desvio padrão com a concentração de água, de amônia e da temperatura é ilustrada na Figura 4.8. Essa figura mostra um menor desvio padrão na determinação de nanoesferas obtidas a partir de concentrações de água media e alta ( $C_{H_2O} = 4,0$  ou  $6,0$  mol/L) que é, nessas condições, pouco influenciada pela concentração de amônia, mas aumenta com o aumento da temperatura. Pode-se observar ainda que há uma diminuição pequena do desvio padrão com o aumento da concentração de amônia e uma pequena dependência do desvio padrão com a temperatura para a concentração de água de  $4,0$  mol/L. Pode-se observar ainda da Figura 4.8 que para uma concentração de amônia constante existe uma tendência ao aumento do desvio padrão com o aumento da concentração de água ou da temperatura.

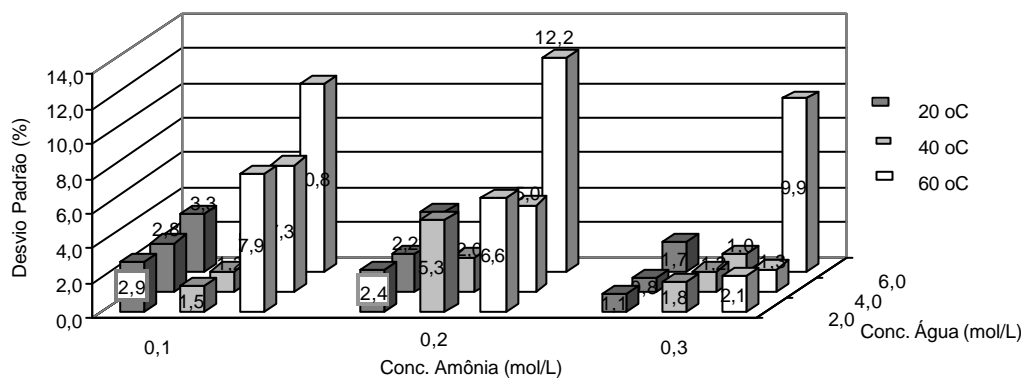


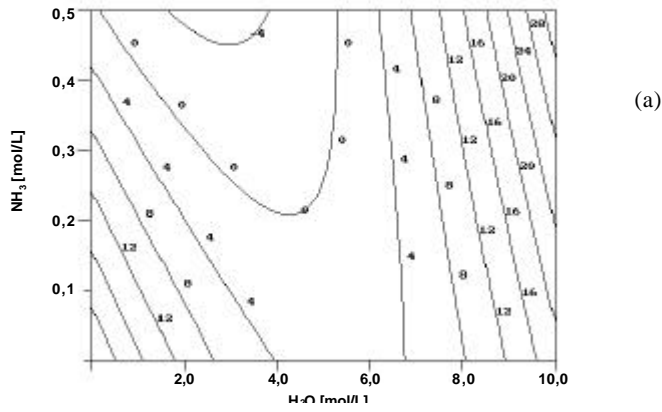
Figura 4.8: Desvio padrão na medida experimental do diâmetro das nanoesferas em função da concentração de água, amônia e temperatura

A Figura 4.4 e a Figura 4.8 mostram ainda que para partículas pequenas o desvio padrão está na faixa entre 2 e 12 % do diâmetro, enquanto que para as partículas maiores o desvio padrão se situa na faixa entre 0,8 e 2 %, ou seja, a uniformidade das partículas obtidas tende a aumentar com o aumento do seu diâmetro.

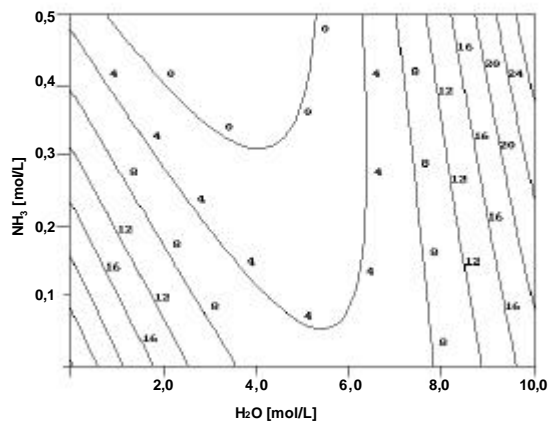
Ao contrário do diâmetro que mostra uma dependência linear dos fatores estudados (Equação 4.1), o desvio padrão da medida experimental do diâmetro não mostra uma dependência óbvia dos parâmetros estudados. A melhor representação dos valores de desvio padrão obtida foi numa equação de segundo grau mostrada a seguir (Equação 4.2):

$$s_f[\%] = 17,13 - 3818 \cdot c_{NH_3} - 6,95 \cdot c_{H_2O} + 0,23T + 2,24 \cdot c_{NH_3}^2 + 0,77c_{H_2O}^2 + 0,0008T^2 + 7,13 \cdot c_{NH_3} \cdot c_{H_2O} - 0,33 \cdot c_{NH_3} \cdot T - 0,03c_{H_2O} \cdot T \quad (4.2)$$

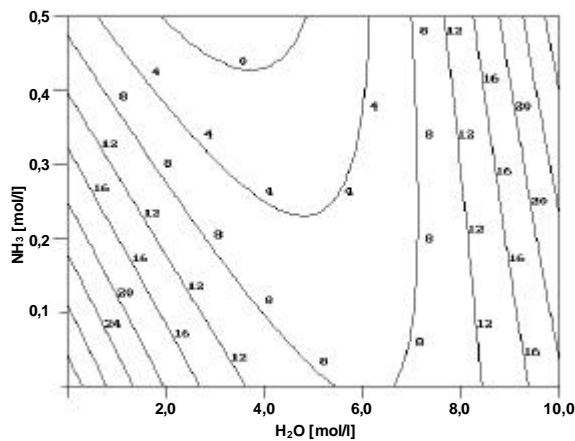
A Figura 4.9, Figura 4.10 e Figura 4.11 a seguir mostram a dependência do desvio padrão na medida experimental do diâmetro das nanoesferas dos fatores estudados na forma de diagramas, os quais foram obtidos a partir da Equação 4.2 utilizando o programa PLOT (Neto et al. 1995).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.9: Dependência do desvio padrão na determinação experimental do diâmetro das nanoesferas em função da concentração de amônia e de água para à temperatura de (a) 20; (b) 40 ou (c) 60 °C.

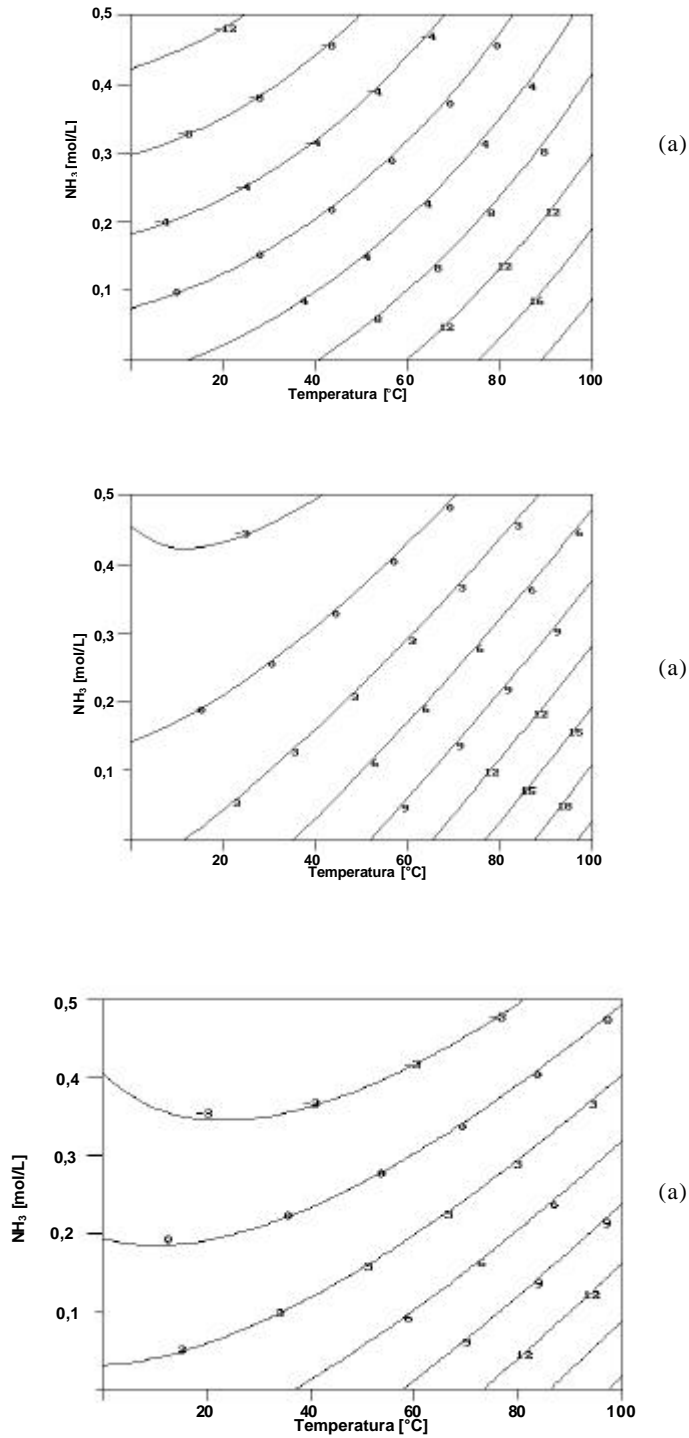


Figura 4.10: Dependência do desvio padrão na determinação experimental do diâmetro das nanoesferas em função da concentração de amônia e temperatura para concentração de água de (a) 2,0; (b) 4,0 ou (c) 6,0 mol/L.

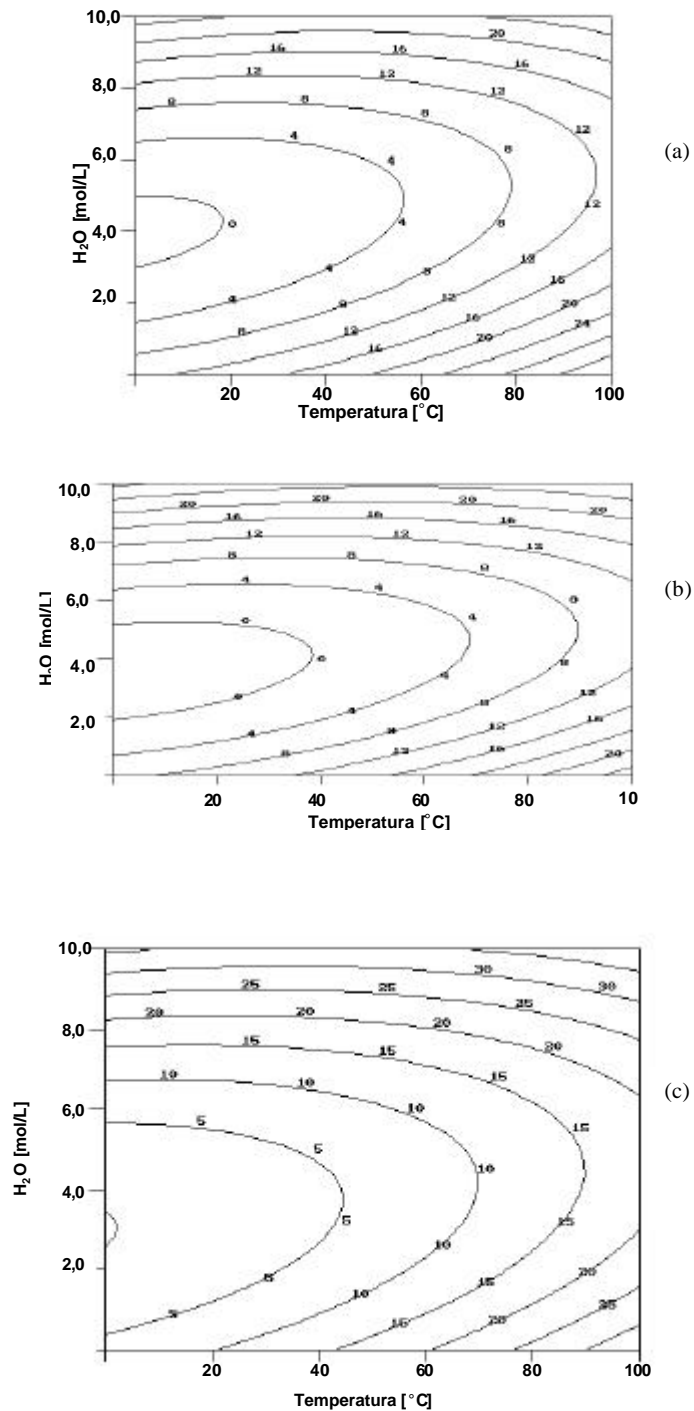


Figura 4.11: Dependência do desvio padrão na determinação experimental do diâmetro das nanoesferas em função da concentração de água e

temperatura para concentração de amônia de (a) 0,1; (b) 0,2 ou (c) 0,3 mol/L.

Os gráficos mostrados na Figura 4.5 à Figura 4.7 e na Figura 4.9 à Figura 4.11 poderão vir a ser utilizados para o planejamento otimizado na obtenção de nanoesferas com diâmetro otimizados e desvio padrão minimizado. Por exemplo, como pode ser visto na Figura 4.11, nanoesferas com diâmetro de 90 nm podem ser obtidas a 20 °C variando a concentração de água entre 0 e 5 mol/L ou a concentração de amônia entre 0 e 0,4 mol/L. Como pode ser visto na Figura 4.8, a 20 °C o desvio padrão é mínimo para concentrações de água entre 4 e 6 mol/L e concentrações de amônia entre 0 e 0,5 mol/L. Portanto, espera-se que nanoesferas com um diâmetro de aproximadamente 90 nm e um desvio padrão mínimo podem ser obtidos para uma concentração de água de 5 mol/L e concentrações de amônia inferiores a 0,1 mol/L.

### 4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

As Figura 4.12, Figura 4.13 e Figura 4.14 mostram os resultados típicos obtidos da observação por microscopia eletrônica de varredora (MEV) para as amostras E(0,2/6,0)20, E(0,3/4,0)20 e E(0,3/6,0)20. Estas micrografias revelam o formato esférico das partículas e confirmam a monodispersão das nanoesferas já revelada pelo desvio padrão reportado na Figura 4.8.



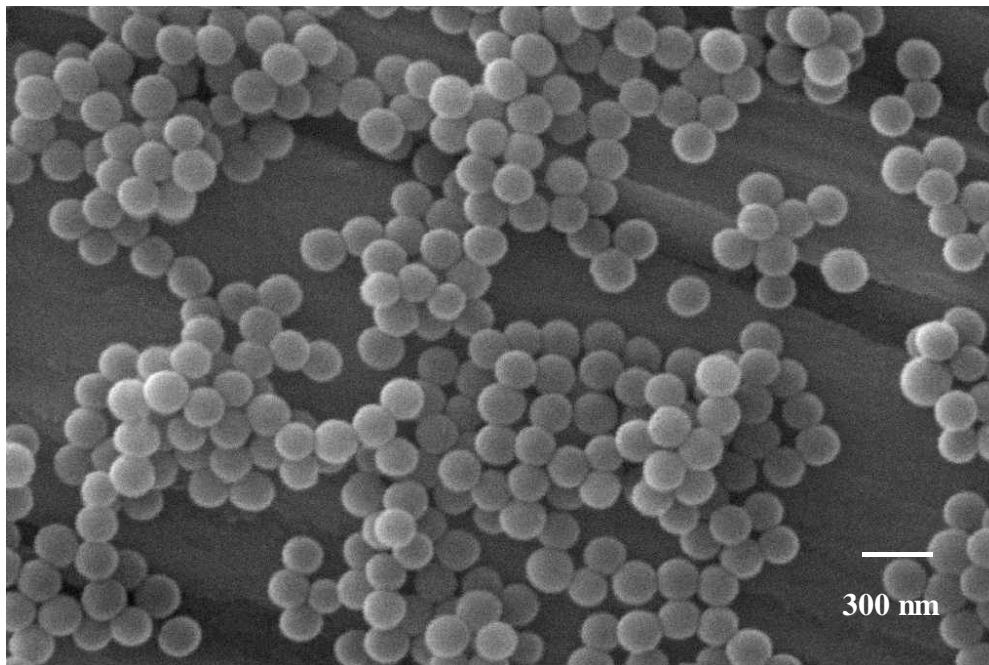


Figura 4.12: Micrografias obtidas por MEV de nanoesferas com diâmetro de 161 nm (amostra E(0,2/6)20).

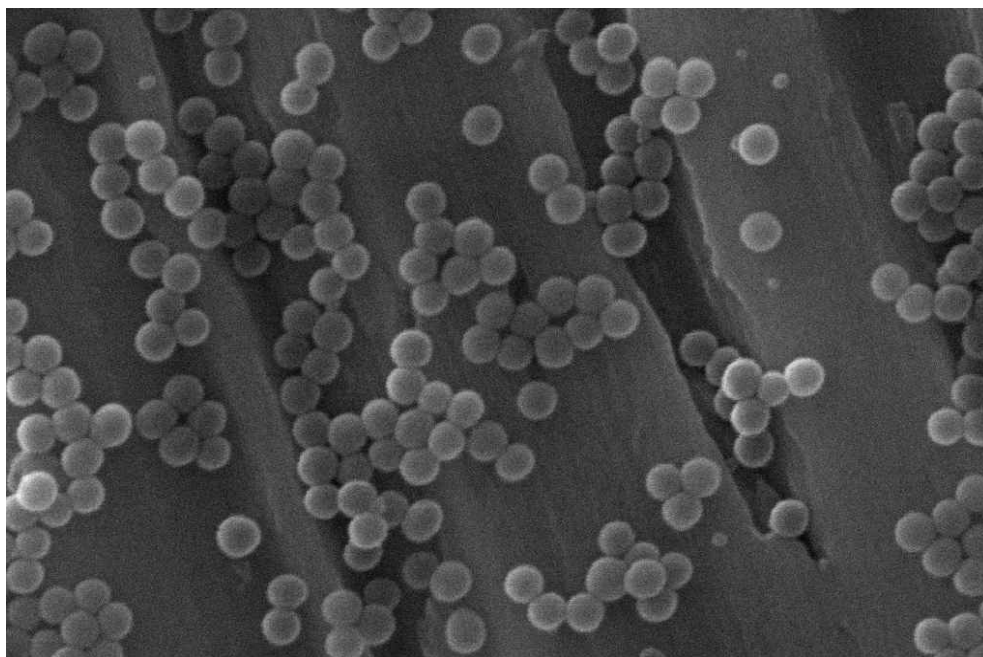


Figura 4.13: Micrografias obtidas por MEV de nanoesferas com diâmetro de 140 nm (amostra E(0,3/4,0)20).

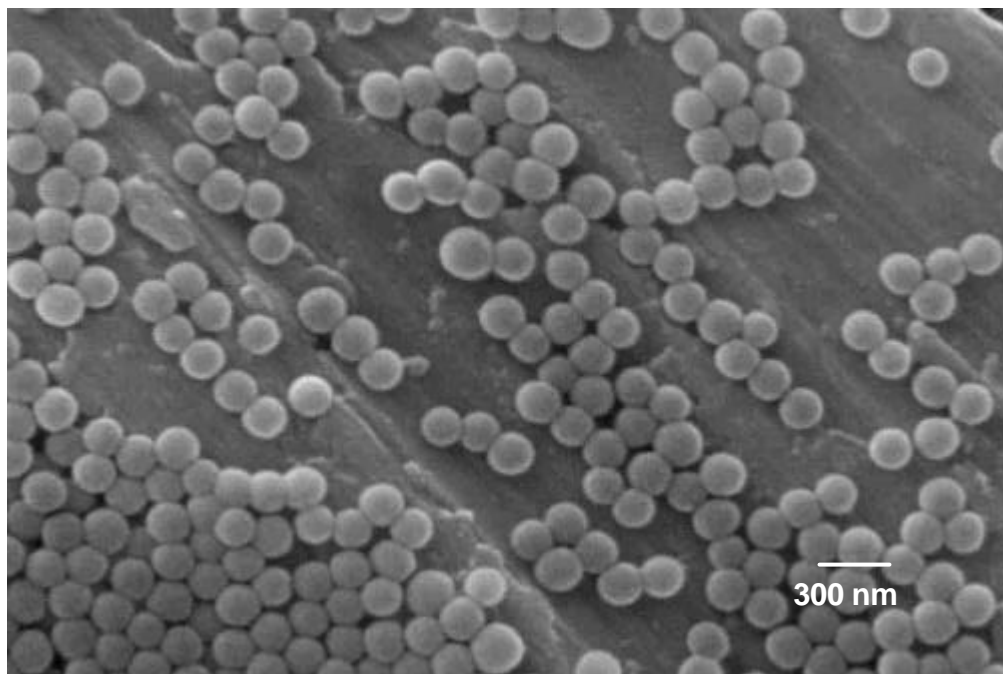


Figura 4.14: Micrografias obtidas por MEV de nanoesferas com diâmetro de 170 nm (amostra E(0,3/6,0)20).

A limitação da microscopia eletrônica de varredura é a resolução possível de se obter com o equipamento utilizado, o que dificulta a caracterização de partículas pequenas. Em particular, como pode ser visto na Figura 4.15, que mostra a micrografia de um aglomerado de nanoesferas correspondentes à amostra E(0,2/2,0)60, devido à falta de sinal do equipamento não foi possível se diferenciar nitidamente as nanopartículas que compõem o aglomerado. O diâmetro dessas nanoesferas, determinado por espalhamento dinâmico de luz foi de 62 nm. A tentativa de usar microscopia eletrônica de transmissão (MET) para caracterização de nanoesferas com diâmetros menores foi realizada para a amostra (0,1/2,0)60, cujo diâmetro de partícula medido por espalhamento de luz dinâmico (DLS) foi de 50 nm. As imagens apresentadas no Anexo A revelam que durante a preparação da amostra as nanoesferas se quebraram em partículas menores, formando aglomerados sem forma definida com tamanho maior que 200 nm.

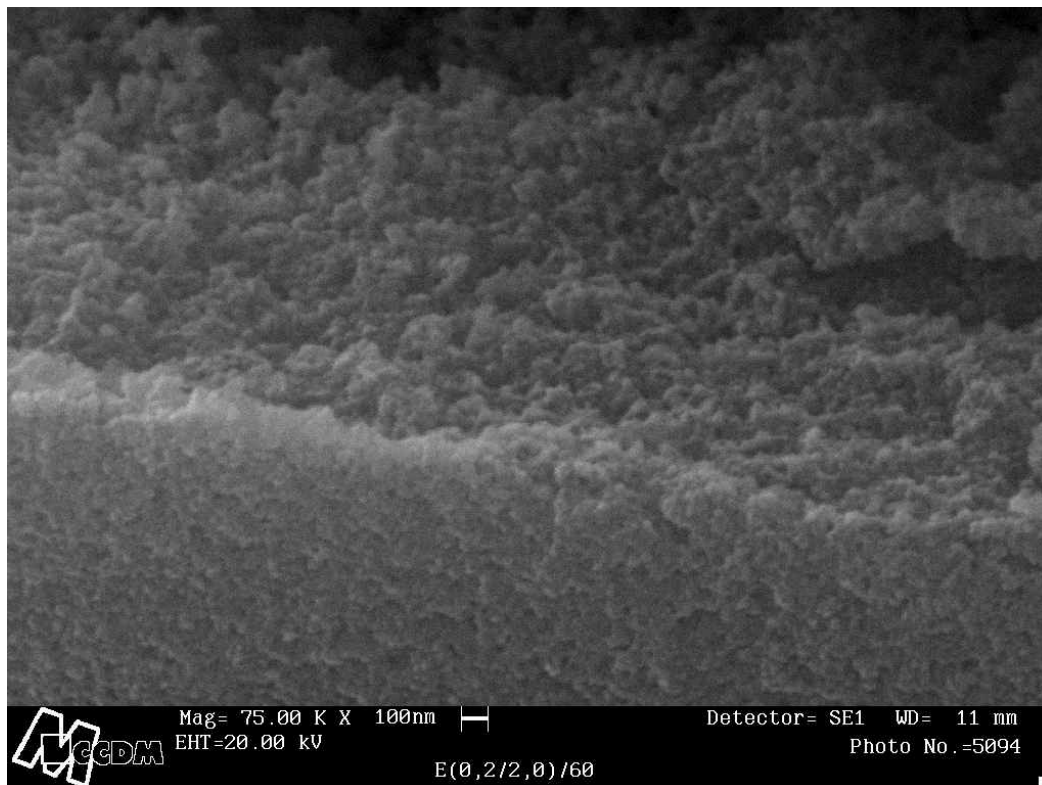


Figura 4.15: Micrografias obtidas por MEV de nanoesferas com diâmetro de 62 nm (barra da escala = 100 nm). Amostra E(0,2/2,0)60.

## 4.2 Influência da concentração de TEOS no diâmetro das nanoesferas

Visando avaliar o efeito da concentração de TEOS no diâmetro das nanoesferas foram realizados alguns experimentos variando-se esse fator. Dessa maneira, algumas sínteses foram feitas utilizando-se uma concentração de 0,28 mol/L de TEOS. Os diâmetros resultantes e o desvio padrão são apresentados nas Tabela 4.1 e Tabela 4.2 a seguir. Para efeito de comparação, nestas tabelas mostram-se também os resultados obtidos para uma concentração de TEOS igual a 0,14 mol/L. Observa-se dos resultados um pequeno aumento do diâmetro das nanoesferas e uma leve

tendência à diminuição do desvio padrão com o aumento da concentração do TEOS.

Tabela 4.1: Diâmetro [nm] de nanoesferas em função da temperatura e da concentração de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, TEOS.

| Concentração de água [mol/L] | Temperatura [°C] | Concentração de amônia [mol/L] |      |                              |      |                              |      |
|------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------------------------------|------|------------------------------|------|
|                              |                  | 0,1                            |      | 0,2                          |      | 0,3                          |      |
|                              |                  | Concentração de TEOS [mol/L]   |      | Concentração de TEOS [mol/L] |      | Concentração de TEOS [mol/L] |      |
|                              |                  | 0,14                           | 0,28 | 0,14                         | 0,28 | 0,14                         | 0,28 |
| 2,0                          | 20               | 49                             |      | 79                           | 94   | 106                          | 110  |
|                              | 40               | 42                             |      | 75                           |      | 74                           |      |
|                              | 60               | 50                             |      | 62                           | 66   | 49                           | 63   |
| 4,0                          | 20               | 95                             |      | 121                          |      | 140                          |      |
|                              | 40               | 57                             |      | 100                          |      | 132                          |      |
|                              | 60               | 55                             |      | 94                           |      | 125                          |      |
| 6,0                          | 20               | 136                            |      | 161                          | 183  | 170                          | 201  |
|                              | 40               | 89                             |      | 150                          |      | 137                          |      |
|                              | 60               | 74                             |      | 133                          | 165  | 136                          | 165  |

Tabela 4.2: Desvio padrão na medida experimental do diâmetro da nanoesferas em função da temperatura e da concentração de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e TEOS.

| Concentração de água [mol/L] | Temperatura [°C] | Concentração de amônia [mol/L] |      |                              |      |                              |      |
|------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------------------------------|------|------------------------------|------|
|                              |                  | 0,1                            |      | 0,2                          |      | 0,3                          |      |
|                              |                  | Concentração de TEOS [mol/L]   |      | Concentração de TEOS [mol/L] |      | Concentração de TEOS [mol/L] |      |
|                              |                  | 0,14                           | 0,28 | 0,14                         | 0,28 | 0,14                         | 0,28 |
| 2,0                          | 20               | 2,9                            |      | 2,4                          | 0,7  | 1,1                          | 1,6  |
|                              | 40               | 1,5                            |      | 5,3                          |      | 1,8                          |      |
|                              | 60               | 7,9                            |      | 6,6                          | 3,7  | 2,1                          | 4,2  |
| 4,0                          | 20               | 2,8                            |      | 2,2                          |      | 0,8                          |      |
|                              | 40               | 1,2                            |      | 2,0                          |      | 1,2                          |      |
|                              | 60               | 7,3                            |      | 5,0                          |      | 1,3                          |      |
| 6,0                          | 20               | 3,3                            |      | 3,4                          | 1,0  | 1,7                          | 2,7  |
|                              | 40               | 2,2                            |      | 1,5                          |      | 1,0                          |      |
|                              | 60               | 10,8                           |      | 12,2                         | 1,9  | 9,9                          | 1,0  |

### 4.3 Aglomeração das Nanoesferas

#### 4.3.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

A Figura 4.16, Figura 4.17 e Figura 4.18 mostram os aglomerados de nanoesferas obtidos por centrifugação a 1000, 2000 e 3000 rpm da amostra E(0,2/6,0/20), cujo diâmetro médio, determinado por DLS, foi de 161 nm.

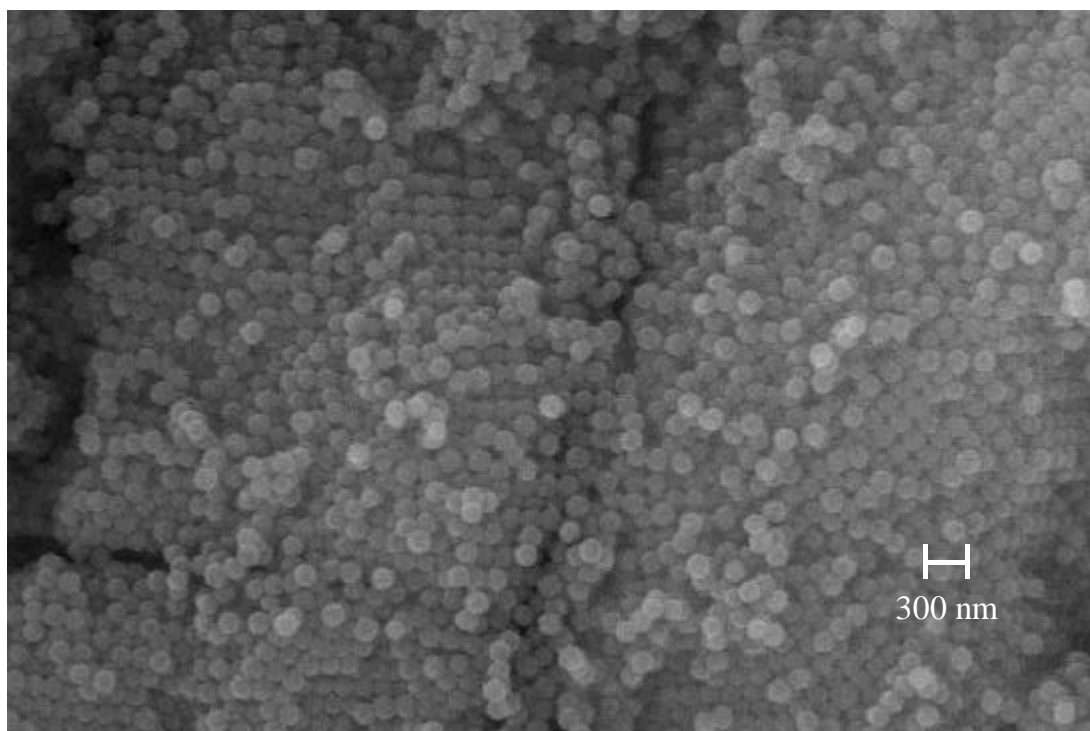


Figura 4.16: Micrografia MEV de sólido obtido pela aglomeração de nanoesferas por centrifugação a 1000 rpm. Amostra E(0,2/6)20 ; diâmetro das nanoesferas: 161 nm.

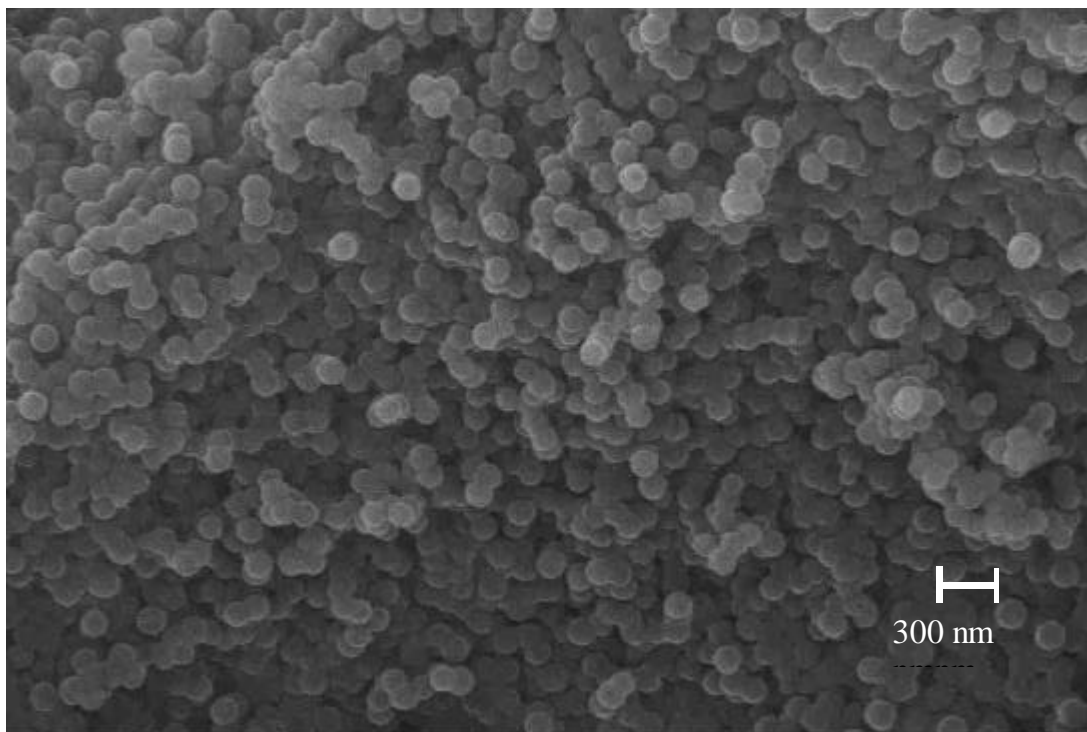


Figura 4.17: Micrografia MEV de sólido obtido pela aglomeração de nanoesferas por centrifugação a 2000 rpm. Amostra E(0,2/6)20; diâmetro das nanoesferas: 161 nm.

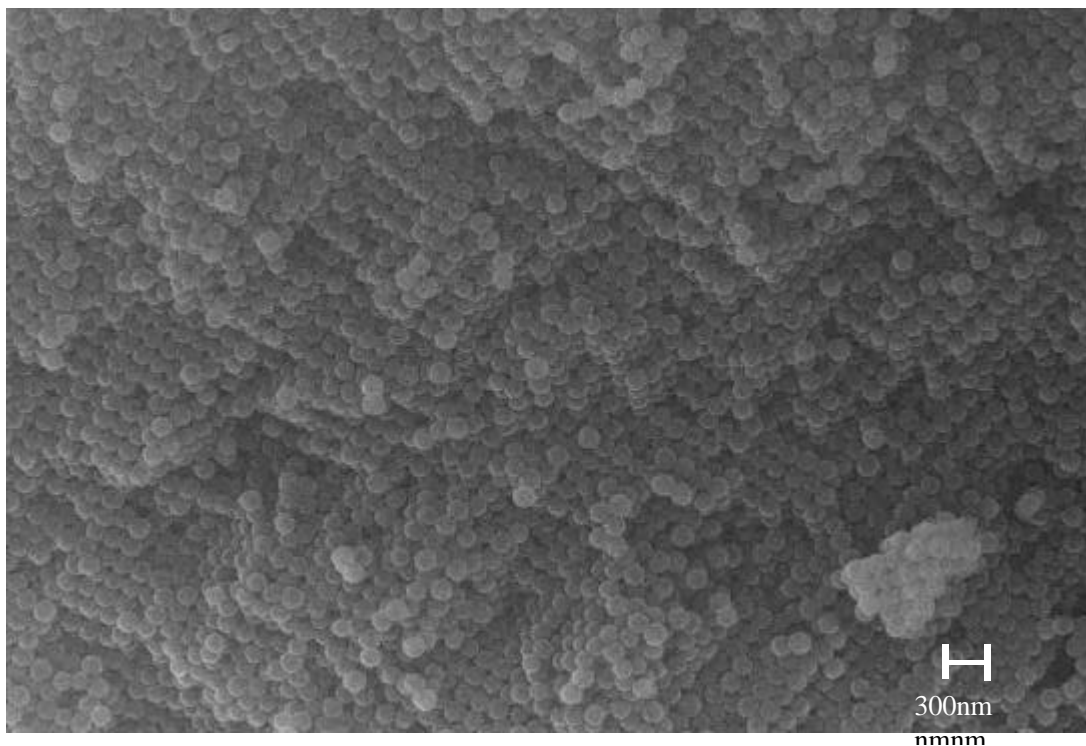


Figura 4.18: Micrografia MEV de sólido obtido por aglomeração de nanoesferas por centrifugação a 3000 rpm. Amostra E(0,2/6)20; diâmetro das nanoesferas 161nm.

Observa-se das micrografias que as nanoesferas se aglomeram em estrutura mais ordenada e mais compacta conforme aumenta-se número de rotações por minuto, ou seja, com o aumento da velocidade de sedimentação.

Observou-se que os aglomerados obtidos por centrifugação mostraram-se muito quebradiços, o que dificultou a preparação das amostras para a observação por MEV. Na Figura 4.19 mostram-se as micrografias de sólidos obtidos por aglomeração de nanoesferas por vaporização do meio líquido da suspensão à temperatura ambiente. Pode-se notar que o procedimento para aglomeração por vaporização resultou num sólido menos ordenado que o obtido por centrifugação, mas aparentemente com maior estabilidade mecânica.

Estas observações coincidem com as de Holland et al. (1999) e Holgado et al. (1999), os quais obtiveram sólidos com arranjos melhor ordenados através de sedimentação lenta, embora velocidades de sedimentação ou centrifugação altas levem também a arranjos ordenados.

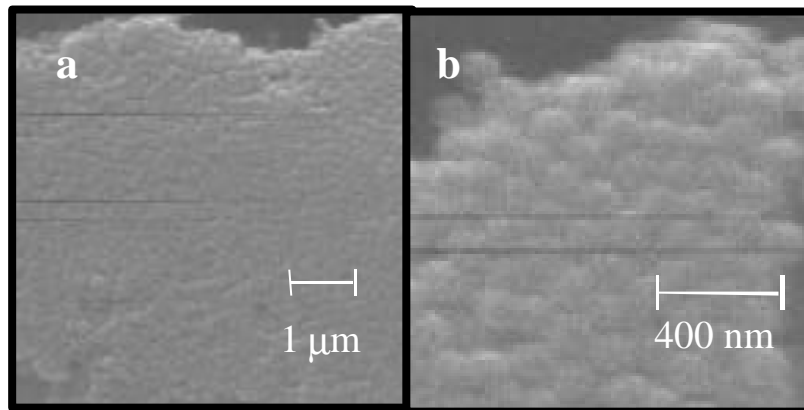


Figura 4.19: Micrografias MEV em diferente ampliação de sólido obtido por aglomeração de nanoesferas por vaporização do meio líquido à temperatura ambiente. Amostra E(0,3/4)40; diâmetro das nanoesferas: 132 nm.

Segundo Woodcock (1997), a diferença de entalpia na formação de estruturas com arranjo cúbico de face centrada e hexagonal compacto é desprezível, afirmando que para esferas sólidas, o primeiro arranjo é ligeiramente mais estável que o segundo.

Este efeito pode ser explicado considerando que no decorrer da aglomeração as nanoesferas sofrem influência da força gravitacional, que age sobre o deslocamento somente numa direção e resultando num arranjo regular, e da movimentação Browniana, que age aleatoriamente resultando numa desordem das nanoesferas. A velocidade da sedimentação ( $u_t$ ) das nanoesferas causada pela gravitação pode ser descrita pela Equação 4.3 e



o quadrado do deslocamento médio causado pela movimentação Browniana pela Equação 4.4.

$$u_t = \frac{gd_p^2(\mathbf{r}_p - \mathbf{r})}{18h} \quad (4.3)$$

onde:

g = aceleração gravitacional;

d<sub>p</sub> = diâmetro da partícula;

ρ<sub>p</sub> = densidade da partícula;

ρ = densidade do solvente;

η = viscosidade do solvente.

$$\bar{x}^2 = \frac{kT}{3phr} t \quad (4.4)$$

onde:

T = temperatura absoluta;

k = constante de Boltzmann;

τ = tempo da observação;

η = viscosidade do solvente;

r = raio da partícula.

A Figura 4.20 mostra a velocidade de movimento de partículas de sílica (ρ = 2,1 g/cm<sup>3</sup>) a 20 °C em etanol causada pela movimentação Browniana (Equação 4.4) e pela sedimentação gravitacional durante a centrifugação a 1000, 2000, e 3000 rpm (Equação 4.3). Foram

consideradas para o etanol uma densidade de  $0,785 \text{ g/cm}^3$  e uma viscosidade de  $1,79 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$  (Perry, 1999).

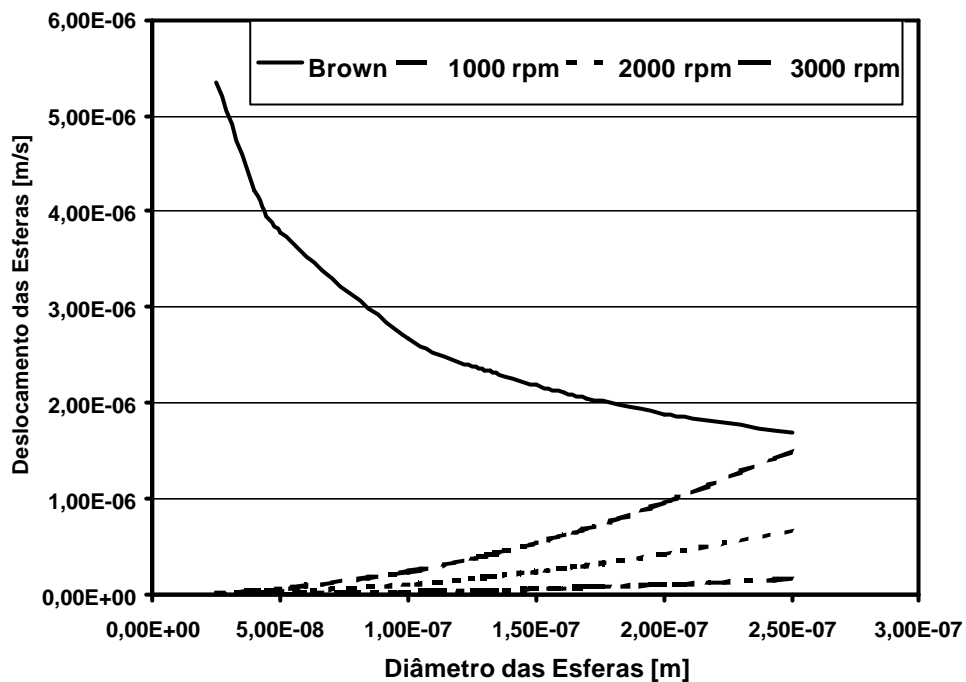


Figura 4.20: Deslocamento das nanoesferas de sílica em etanol a 20°C.

Esta Figura demonstra que para as nanoesferas estudadas que possuem um diâmetro menor que 250 nm o deslocamento por efeito Browniano é maior que a velocidade de sedimentação mesmo no caso de centrifugação realizada a 3000 rpm. Portanto, a preparação de aglomerados altamente ordenados a partir de nanoesferas com diâmetros inferiores a 250 nm, necessita de centrifugação com rotação maior.

#### 4.3.2 Caracterização dos aglomerados por fisissorção de nitrogênio

Os resultados da fisissorção de nitrogênio são mostrados na Tabela 4.3 e na Figura 4.21. Os dados apresentados comparam a área específica determinada experimentalmente com a área específica calculada pela

Equação 4.5 abaixo, onde se utilizam as densidades reportadas para diversas fases de sílica (Wheast, 1983). Observa-se que a superfície específica determinada experimentalmente é consideravelmente maior que a estimada geometricamente, o que pode indicar a presença de microporos nas esferas. Microporos foram também identificados em nanoesferas nos trabalhos de van Helden et al.(1980) e Giesche (1994), que encontraram por picnometria de hélio densidades de microesferas de sílica inferiores a 2 g/cm<sup>3</sup>. Estes valores de densidade aumentaram após calcinação a 800 °C para 2,2 –2,3 g/cm<sup>3</sup>.

$$S_{calc} = \frac{S_{esfera}}{V_{esfera} \rho} = \frac{6}{d_{esfera} \rho} [m^2 / g] \quad (4.5)$$

Onde:

$S_{calc}$  = área específica calculada;

$S_{esfera}$  = área específica obtida;

$V_{esfera}$  = volume da esfera;

$\rho$  = densidade da esfera;

$d_{esfera}$  = diâmetro da esfera.

Tabela 4.3: Superfície específica de sólidos obtidos por aglomeração de nanoesferas por centrifugação.

| Velocidade de rotação [rpm] | Amostra         | Diâmetro da partícula (nm) | S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g] | S <sub>calc.</sub> [m <sup>2</sup> /g]* |
|-----------------------------|-----------------|----------------------------|--------------------------------------|---|
| 3000                        | (0,1/6,0)20 C3k | 136                        | 37,91                                | 16,6 - 20,3                             |
| 1000                        | (0,2/6,0)20 C1k | 161                        | 20,35                                | 14,0 - 17,2                             |
| 2000                        | (0,2/6,0)20 C2k | 161                        | 21,24                                | 14,0 - 17,2                             |
| 3000                        | (0,2/6,0)20 C3k | 161                        | 21,15                                | 14,0 - 17,2                             |
| 3000                        | (0,2/6,0)40 C3K | 150                        | 30,01                                | 15,0 - 18,4                             |
| 3000                        | (0,2/6,0)60 C3K | 133                        | 65,17                                | 17,0 - 20,8                             |
| 3000                        | (0,3/6,0)20 C3K | 170                        | 26,59                                | 13,3 - 16,3                             |
| 3000                        | (0,3/6,0)40 C3K | 137                        | 19,26                                | 16,5 - 20,2                             |
| 3000                        | (0,3/6,0)60 C3K | 136                        | 37,36                                | 16,6 - 20,3                             |

\* $\rho = 2,66 \cdot 10^6 - 2,17 \cdot 10^6$  [g/m<sup>3</sup>] (Weast, 1983)

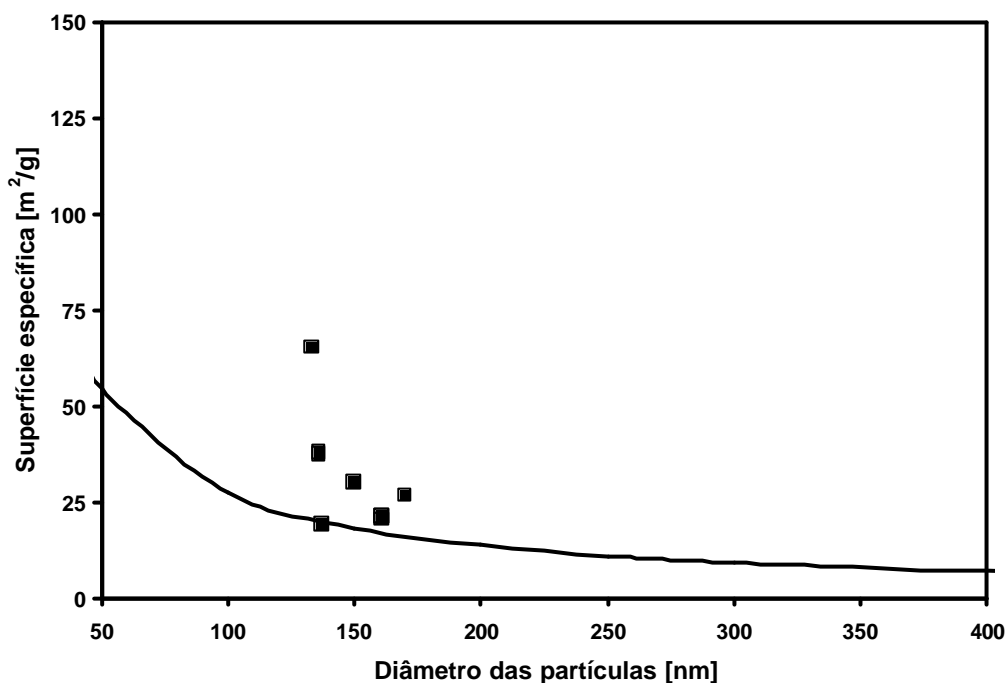


Figura 4.21: Área superficial específica de sólidos obtidos por aglomeração por centrifugação em função do diâmetro das nanoesferas ( $\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$ ) calculada pela Equação 4.5 (□ valores obtidos experimentalmente (Tabela 4.3)).

A grande diferença entre a área superficial específica esperada e a obtida experimentalmente (Tabela 4.3 e Figura 4.21), pode ser resultado, também, da variação da densidade das nanoesferas, devido ao seu tamanho. Assim, ao se expressar na Equação 4.5 a densidade das nanoesferas em função do seu diâmetro obtém-se os pontos inseridos na Figura 4.22. Embora a dispersão dos valores obtidos seja muito grande, os resultados mostrados na Figura 4.22 indicam que a densidade das partículas diminui com a diminuição do seu diâmetro. Este fato pode ser explicado pela formação de nanoesferas a partir de partículas menores (estrutura fina de partículas), como foi sugerido por Helden, van et al. (1980, 1981).

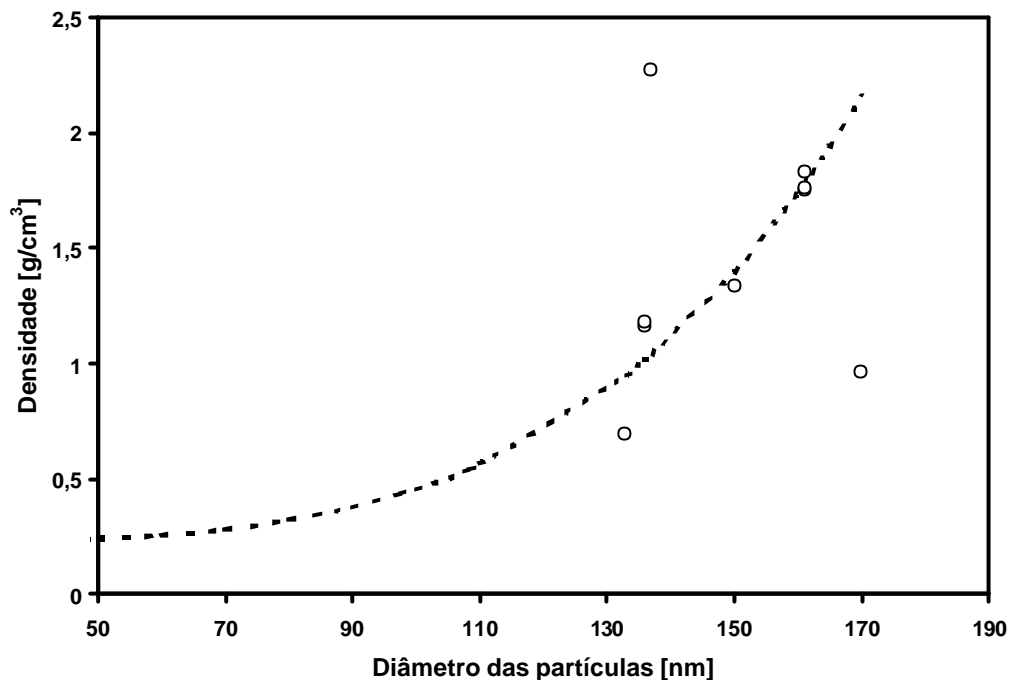


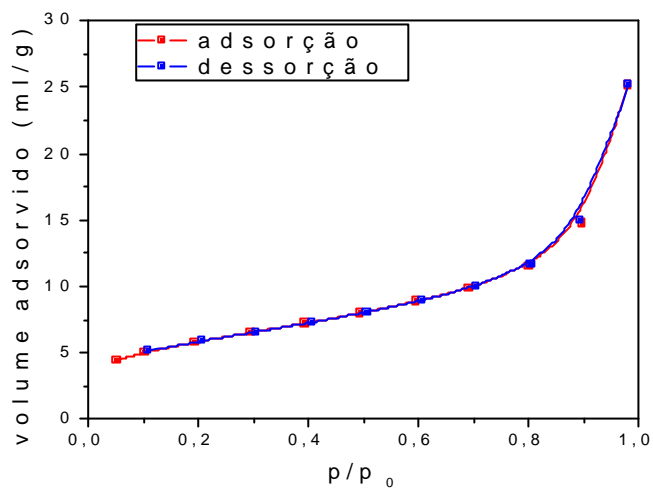
Figura 4.22: Densidade calculada com Equação 4.5 vs. diâmetro das nanoesferas.

Helden, van et al. (1980, 1981) investigaram partículas de sílica preparadas pelo método de Stöber por difração de raios -X a baixo ângulo com o objetivo de determinar o diâmetro das partículas. Esses autores observaram que no espectro obtido, além de picos atribuídos a partículas com diâmetros maiores, era também possível observar um outro pico bem definido correspondente a partículas com diâmetro de 1 nm. Embora esses autores não excluam a possibilidade de essa difração ser resultado de um outro material, essa observação pode indicar a presença de um sólido com estrutura fina de partículas. Neste contexto é interessante lembrar que as micrografias da microscopia eletrônica de transmissão apresentadas no Anexo A permitem a identificação de partículas com tamanho na faixa de 1 a 2 nm. A constituição das nanoesferas por partículas menores é um outro fator que pode explicar a diferença entre os valores de área superficial

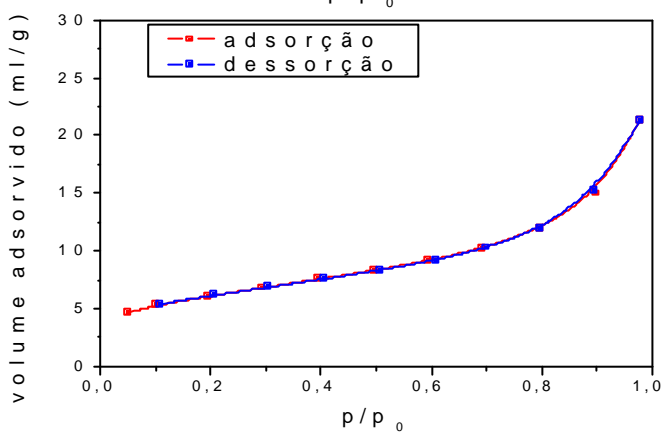
específica experimental e a calculada. A presença de micropartículas nas nanoesferas resultaria em irregularidades na sua superfície, podendo então ser esse o fator responsável pelo aumento da superfície. Uma outra observação de van Helden et al. (1980, 1981) pode explicar a dependência da densidade com o diâmetro das partículas ilustrada na Figura 4.22. Estes autores observaram que o índice de refração no centro das partículas é menor que na sua camada externa o que é explicado pelo crescimento mais rápido no início da reação o que resulta numa estrutura menos densa para partículas menores.

As isotermas de adsorção da amostra E(0,2/6,0/20) aglomeradas a 1000, 2000 e 3000 rpm são mostradas nas Figura 4.23. As isotermas podem ser caracterizadas segundo nomenclatura da IUPAC (Roquerol et al., 1994) como isotermas do tipo II, característica para materiais macro ou não porosos. A distribuição do tamanho dos poros mostrada na Figura 4.24 indica a ausência de mesoporos na faixa de 25 a 67 nm, como era esperado para esferas de 161 nm em arranjo compacto (sólidos obtidos por centrifugação da amostra (0,2/6,0)20 a 1000 ou 2000 rpm). Somente para o sólido obtido por centrifugação da amostra (0,2/6,0)20 a 3000 rpm, mesoporos com diâmetro maior que 15 nm podem ser observados. Esse resultado indica que os aglomerados obtidos por centrifugação praticada com um menor número de rotações podem ter-se desaglomerado durante a manipulação devido à fragilidade. Enquanto que para o aglomerado obtido a 3000 rpm, o sistema mesoporoso permaneceu parcialmente intacto.

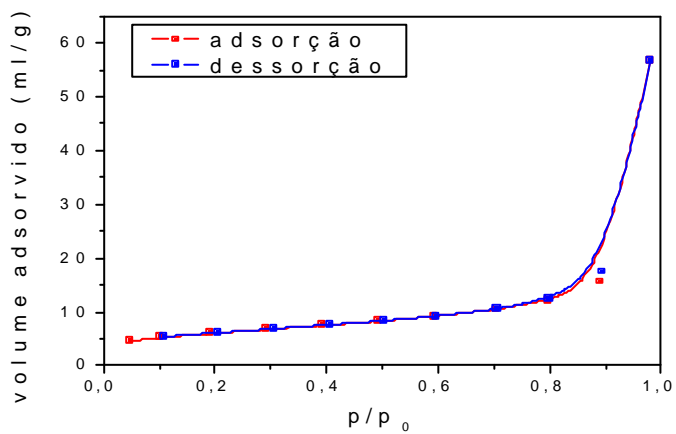
A fragilidade dos aglomerados já havia sido observada na preparação das amostras para microscopia. Uma possibilidade para se aumentar a estabilidade dos aglomerados pode ser o tratamento térmico ou a desidroxilação da superfície das esferas, catalisada por HCl gasoso.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.23: Isotherma de adsorção de  $N_2$ . Amostra (0,2/6,0)20 centrifugada a: a) 1000 rpm; b) 2000 rpm e c) 3000 rpm. Diâmetro de partícula de 161 nm.



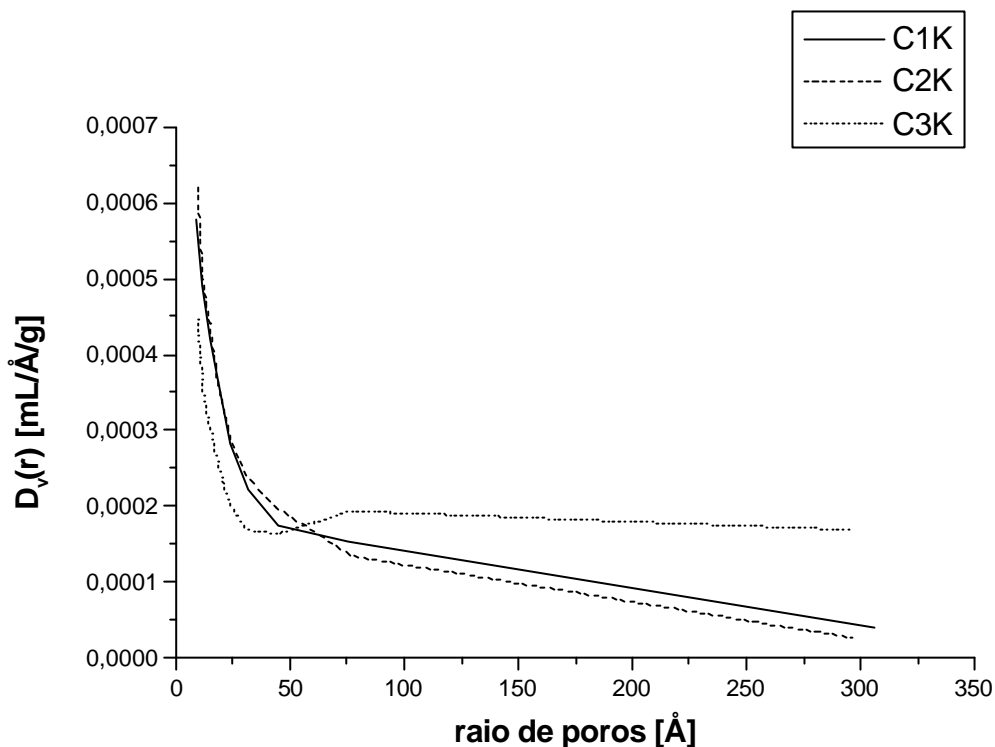


Figura 4.24: Distribuição do raio dos poros para sólidos obtidos por aglomeração a 1000 (C1K), 2000 (C2K) e 3000 (C3K) rpm. Amostra (0,2/6,0)20; diâmetro das nanoesferas 161 nm.

### 4.3.3 Caracterização dos aglomerados por termogravimetria

A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de se verificar a perda de massa nas nanoesferas com a temperatura e relacionar esse resultado com suas propriedades químicas e físicas. As curvas de perda de massa e suas derivadas encontram-se ilustradas da Figura 4.25 à Figura 4.33. As análises foram realizadas com réplicas a fim de se verificar a reprodutibilidade dos resultados.

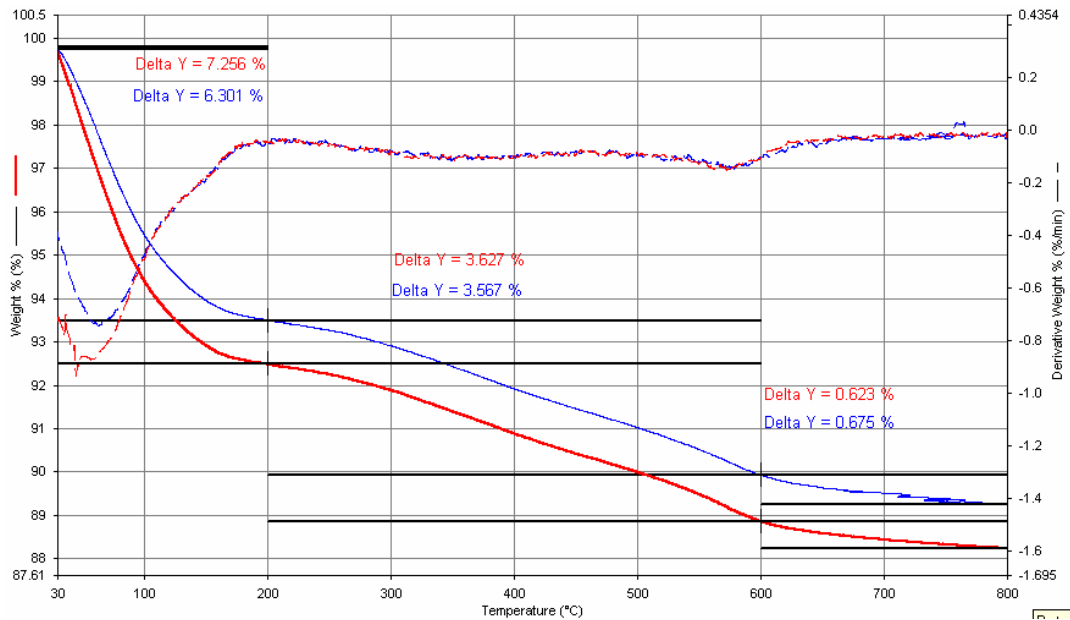


Figura 4.25: Análise termogravimétrica e termogravimétrica derivativa do sólido (0,1/6,0)20 C3K. Diâmetro das nanoesferas: 136 nm.

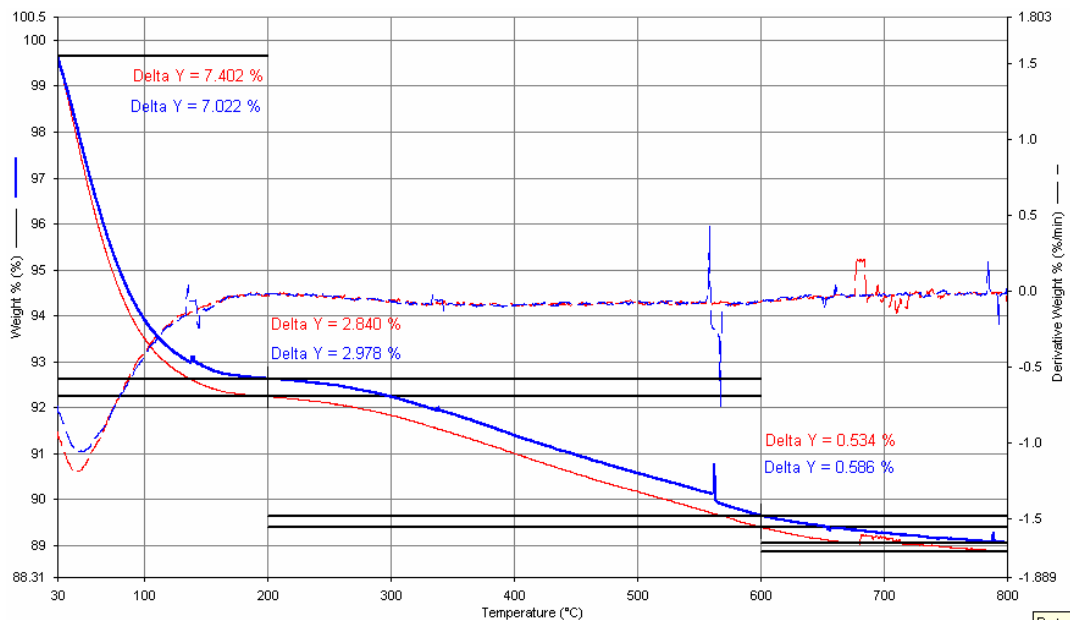


Figura 4.26: Análise termogravimétrica e termogravimétrica do sólido (0,2/6,0)20 C1K. Diâmetro das nanoesferas: 161 nm.

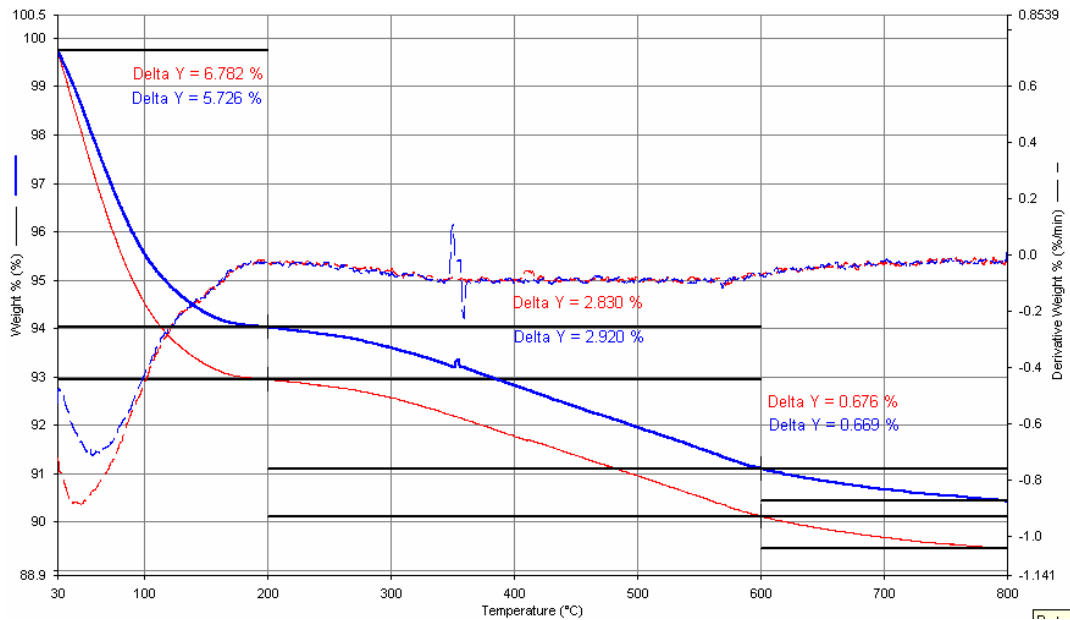


Figura 4.27: Análise termogravimétrica e termogravimétrica do sólido (0,2/6,0)20 C2K. Diâmetro das nanoesferas: 161 nm.

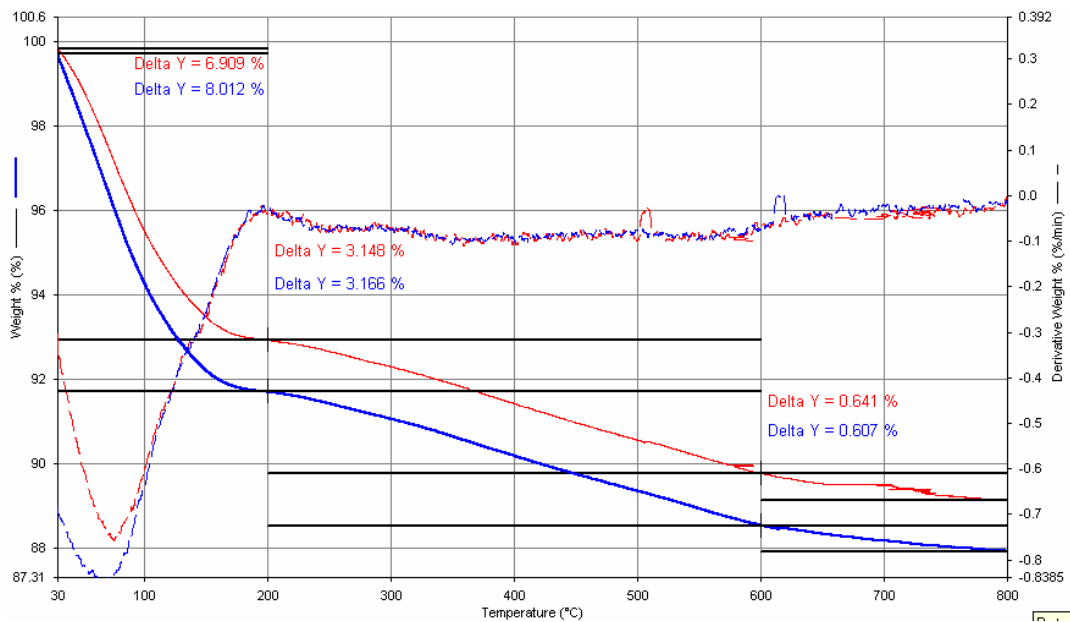


Figura 4.28: Análise termogravimétrica e termogravimétrica derivativa do sólido (0,2/6,0)20 C3K. Diâmetro das nanoesferas: 161 nm.

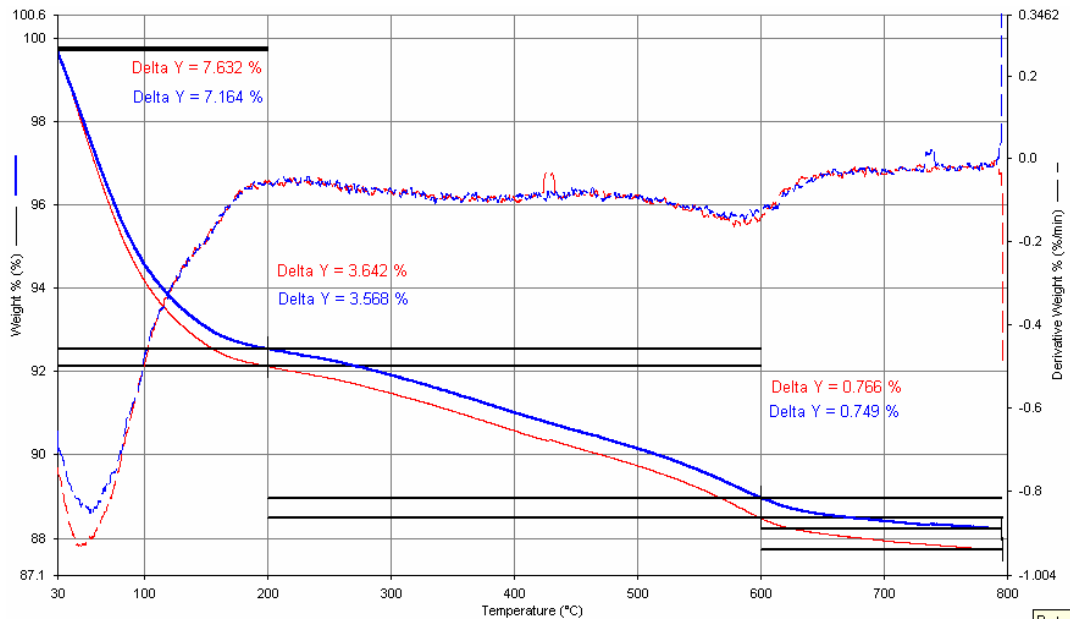


Figura 4.29: Análise termogravimétrica e termogravimétrica do sólido (0,2/6,0)40 C3K Gel. Diâmetro das nanoesferas: 170 nm.

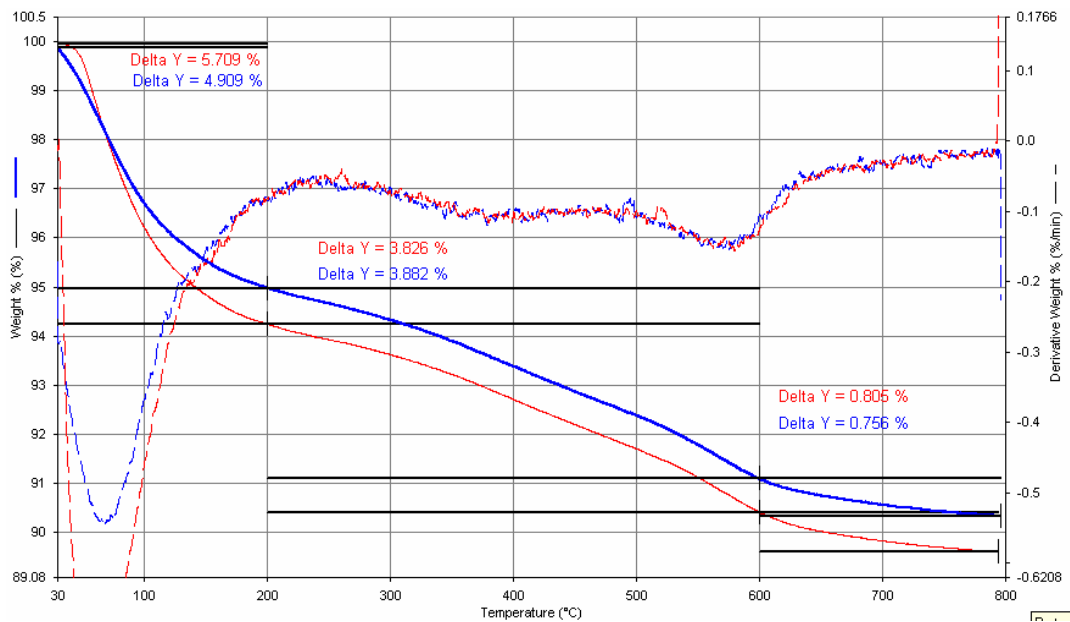


Figura 4.30: Análise termogravimétrica e termogravimétrica do sólido (0,2/6,0)60 C3K. Diâmetro das nanoesferas: 133 nm.

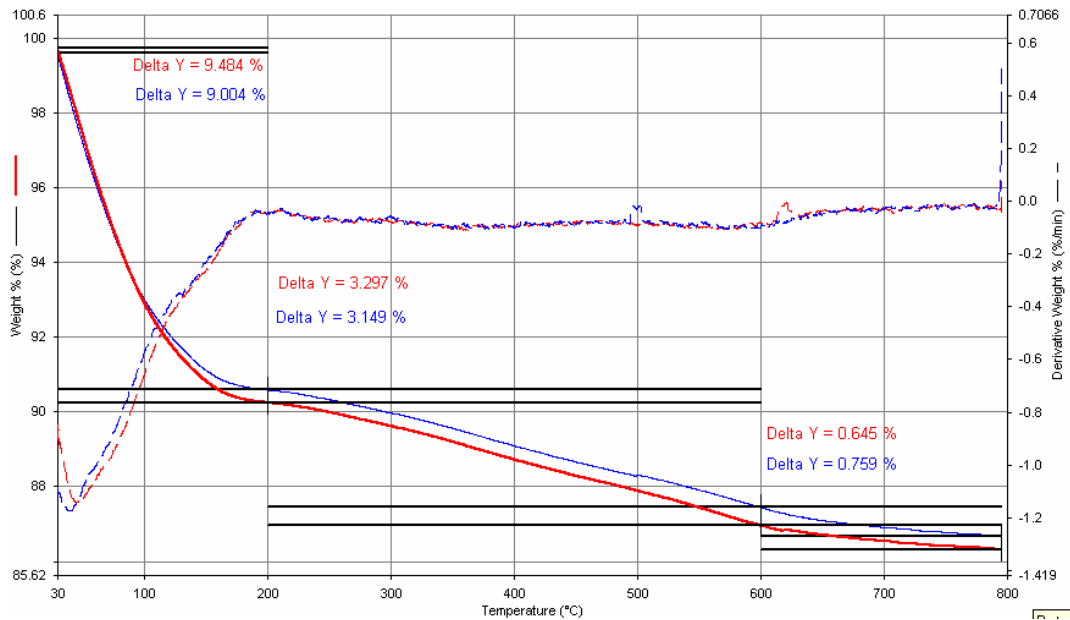


Figura 4.31: Análise termogravimétrica e termogravimétrica derivativa do sólido (0,3/6,0)20 C3K. Diâmetro das nanoesferas:170 nm.

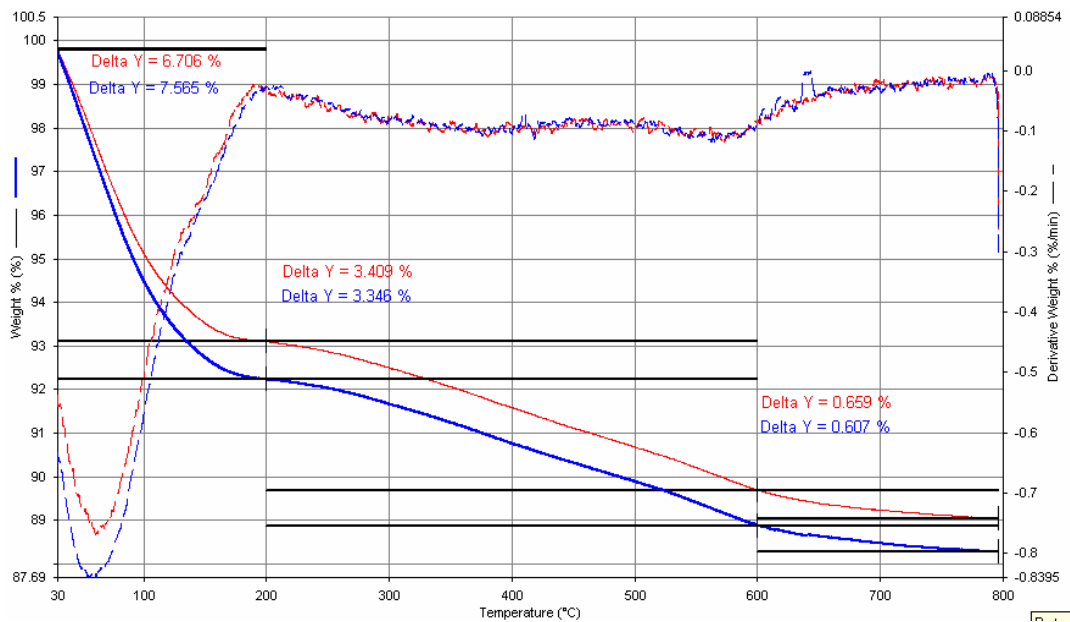


Figura 4.32: Análise termogravimétrica e termogravimétrica derivativa do sólido (0,3/6,0)40 C3k. Diâmetro das nanoesferas: 137 nm.

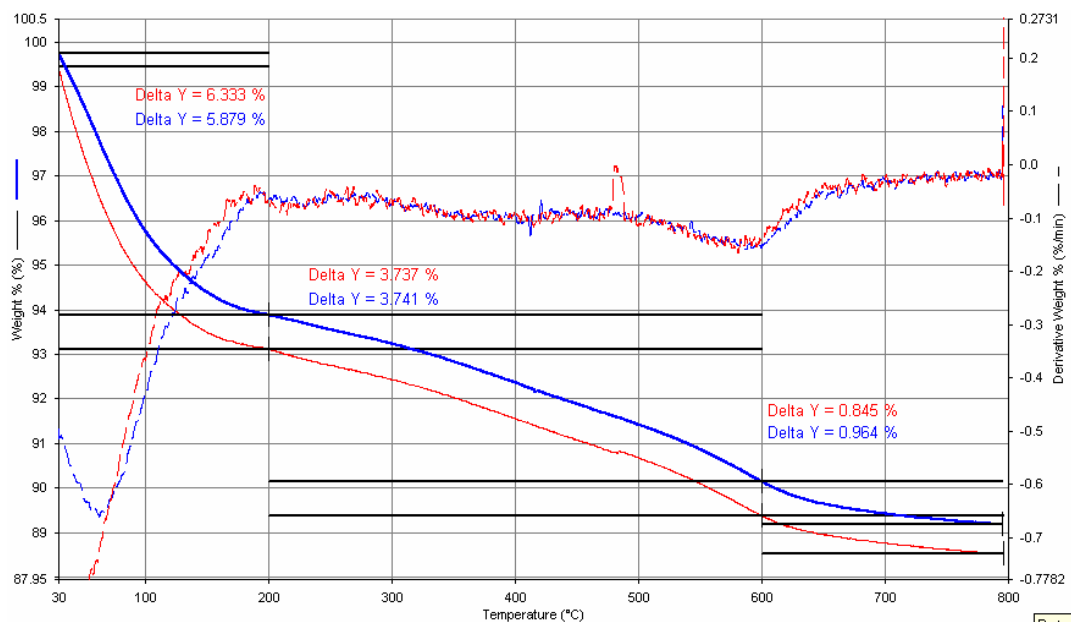


Figura 4.33: Análise termogravimétrica e termogravimétrica derivativa do sólido (0,3/6,0)60 C3K. Diâmetro das nanoesferas: 136 nm.

A perda de massa de cada um dos sólidos analisados nas diferentes faixas de temperatura obtida a partir da análise dos gráficos apresentados acima é resumidas na Tabela 4.4 a seguir.

Tabela 4.4: Perda de massa em função da temperatura em sólidos obtidos por aglomeração de nanoesferas por centrifugação.

| Amostra         | Diâmetro da partícula (nm) | Perda de massa (%) |             |             |
|-----------------|----------------------------|--------------------|-------------|-------------|
|                 |                            | 30 – 200°C         | 200 – 600°C | 600 – 800°C |
| (0,1/6,0)20 C3k | 136                        | 7,26               | 3,63        | 0,65        |
| (0,2/6,0)20 C1k | 161                        | 7,40               | 2,84        | 0,56        |
| (0,2/6,0)20 C2k | 161                        | 6,78               | 2,83        | 0,67        |
| (0,2/6,0)20 C3k | 161                        | 6,91               | 3,15        | 0,62        |
| (0,2/6,0)40 C3K | 150                        | 7,63               | 3,64        | 0,76        |
| (0,2/6,0)60 C3K | 133                        | 5,71               | 3,83        | 0,78        |
| (0,3/6,0)20 C3K | 170                        | 9,48               | 3,30        | 0,70        |
| (0,3/6,0)40 C3K | 137                        | 6,71               | 3,41        | 0,63        |
| (0,3/6,0)60 C3K | 136                        | 6,33               | 3,74        | 0,90        |

Pode-se verificar que a perda de massa ocorre em três etapas. A primeira etapa, caracterizada pela perda de massa entre 20 e 200 °C, é atribuída a dessorção de água fisissorvida, a segunda, entre 200 e 600 °C, é atribuído a dessorção de amônia e a combustão de eventuais grupos etanólicos não reagidos, e a terceira etapa acima de 600 °C a desidroxilação dos grupos hidroxila localizados na superfície das nanoesferas. Pode-se observar uma maior perda de massa nas esferas de menor diâmetro na faixa de temperaturas mais altas (600 a 800°C). Isso ocorre devido às esferas menores possuírem também maiores áreas específicas e conseqüentemente, espera-se que possuam um maior número de grupos hidroxila. Os diagramas mostrados na Figura 4.25 à Figura 4.33 revelam, também, que a curva de perda de massa não está ainda estabilizada a 800 °C, o que indica que ainda existem grupos hidroxilas nestas amostras.

A Tabela 4.5 apresenta o número de grupos hidroxilas por nm<sup>2</sup> presentes na superfície das nanoesferas calculados pela perda de massa entre 600 e 800 °C usando a Equação 4.6.

$$\frac{n_{OH}}{nm^2} = \frac{2 \left( \frac{\Delta m(\%)}{100} \right) / 18,02 \cdot N_A}{S_{BET} \cdot 10^{18}} \quad (4.6)$$

$$N_A = 6,02214 \cdot 10^{23}$$

Tabela 4.5: Número de grupos hidroxila presentes na superfície das nanoesferas.

| Amostra         | Diâmetro da partícula (nm) | S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g] | Dm (%) (600 - 800 °C) | n <sub>OH</sub> /nm <sup>2</sup> |
|-----------------|----------------------------|--------------------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| (0,1/6,0)20 C3K | 136                        | 37,91                                | 0,65                  | 11,46                            |
| (0,2/6,0)20 C1K | 161                        | 20,35                                | 0,56                  | 18,39                            |
| (0,2/6,0)20 C2K | 161                        | 21,24                                | 0,67                  | 21,08                            |
| (0,2/6,0)20 C3K | 161                        | 21,15                                | 0,62                  | 19,59                            |
| (0,2/6,0)40 C3K | 150                        | 30,01                                | 0,76                  | 16,93                            |
| (0,2/6,0)60 C3K | 133                        | 65,17                                | 0,78                  | 8,00                             |
| (0,3/6,0)20 C3K | 170                        | 26,59                                | 0,70                  | 17,60                            |
| (0,3/6,0)40 C3K | 137                        | 19,26                                | 0,63                  | 21,86                            |
| (0,3/6,0)60 C3K | 136                        | 37,36                                | 0,90                  | 16,10                            |

Os valores encontrados para concentração de grupos hidroxilas na superfície das nanoesferas é maior que o número reportado para sílicas comerciais que variam entre 4,2 e 5,4 (Unger, 1972 e Kumar et al., 2001 e Muster et al. 2001).

Isto não somente pode indicar a presença de grupos SiO<sup>-</sup> em microporos não acessíveis, como indica também pelos resultados da adsorção de nitrogênio que somente um pequeno número de ligações covalentes Si-O-Si existem entre as nanoesferas aglomeradas por centrifugação. Portanto, estas nanoesferas são conectadas somente por



ligações de ponte de hidrogênio, o que explica a baixa estabilidade mecânica observada.

#### 4.3.4 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho

As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas para se verificar a presença dos grupos OH na superfície da nanoesferas antes e após o tratamento térmico, sendo utilizadas para tanto as amostras após terem sido submetidas a análise termogravimétrica. Os espectros obtidos estão apresentados nas Figura 4.34 a Figura 4.42.

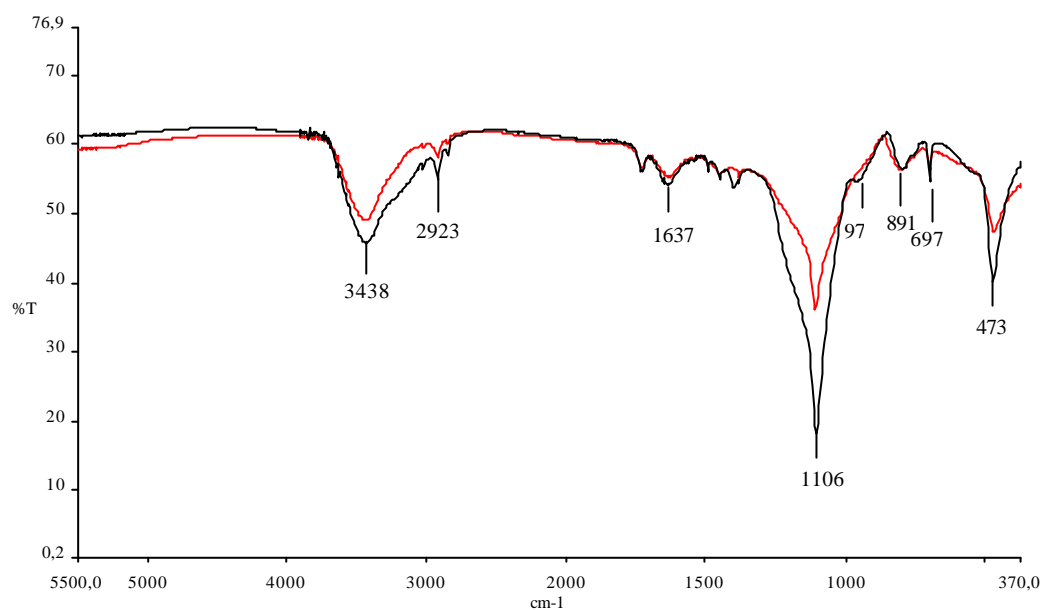


Figura 4.34: Espectro de infravermelho de sólido obtido por aglomeração de nanoesferas via centrifugação a 3000 rpm. Amostra (0,1/6,0)20, diâmetro das nanoesferas 136 nm. Curva: (---) antes e (---) após tratamento térmico.

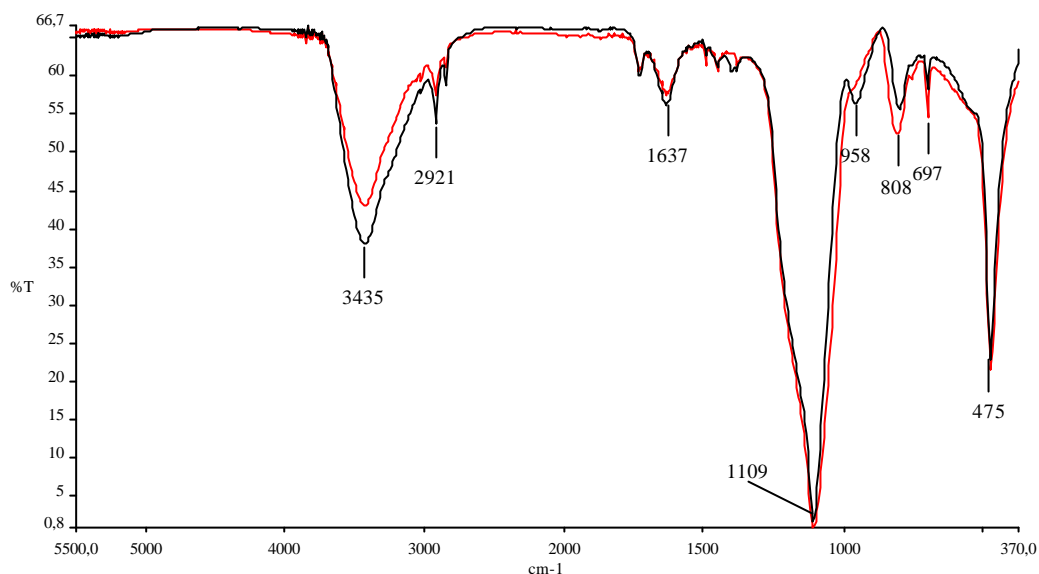


Figura 4.35: Espectro de infravermelho de sólido obtido por aglomeração de nanoesferas via centrifugação a 1000 rpm. Amostra (0,2/6,0)20, diâmetro das nanoesferas 161 nm. Curva: (---) antes e (---) após tratamento térmico.

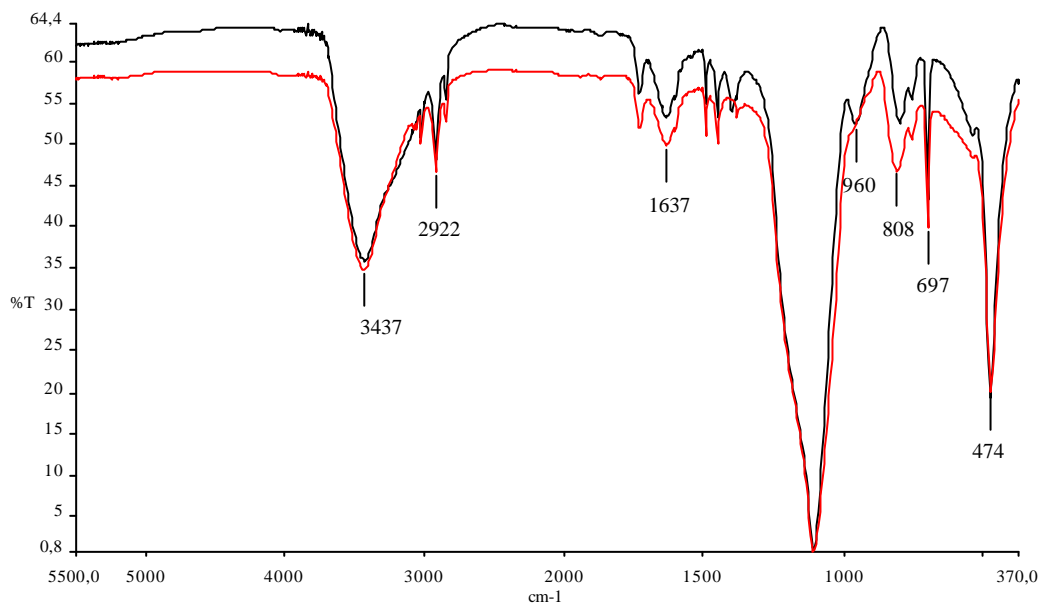


Figura 4.36: Espectro de infravermelho de sólido obtido por aglomeração de nanoesferas via centrifugação a 2000 rpm. Amostra (0,2/6,0)20, diâmetro das nanoesferas 161 nm. Curva: (---) antes e (---) após tratamento térmico.

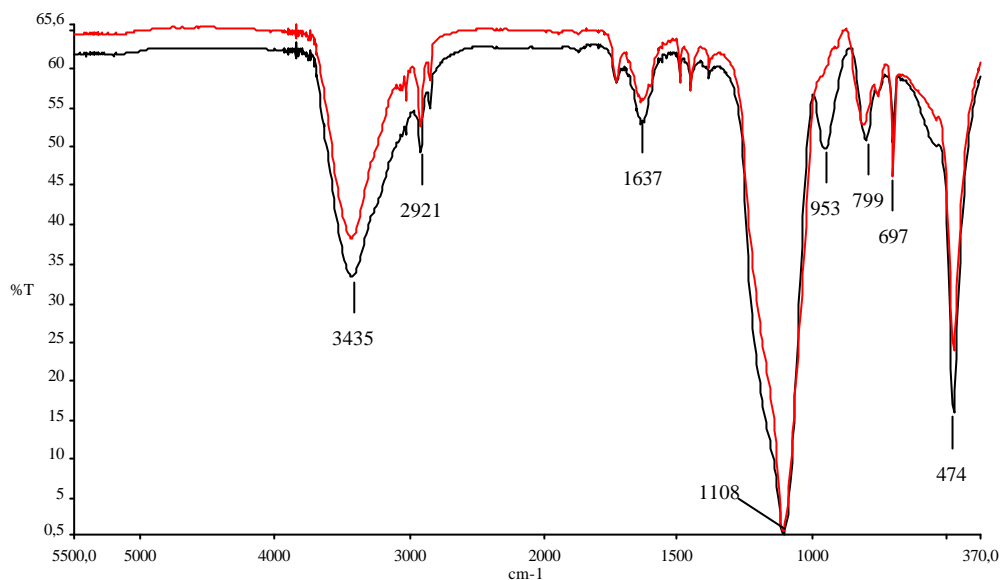


Figura 4.37: Espectro de infravermelho de sólido obtido por aglomeração de nanoesferas via centrifugação a 3000 rpm. Amostra (0,2/6,0)20, diâmetro das nanoesferas 161 nm. Curva: (---) antes e (---) após tratamento térmico.

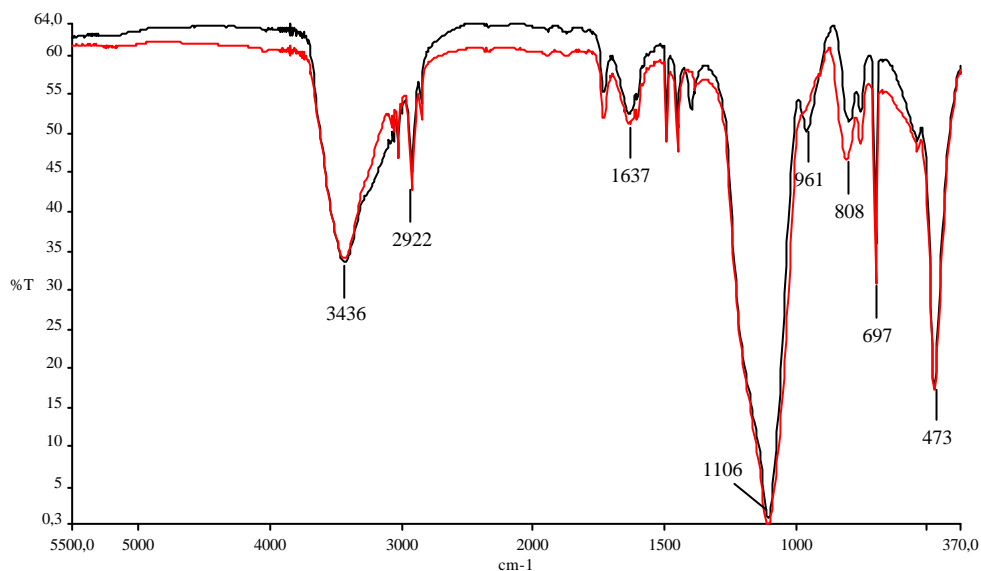


Figura 4.38: Espectro de infravermelho de sólido obtido por aglomeração de nanoesferas via centrifugação a 3000 rpm. Amostra (0,2/6,0)40; diâmetro das nanoesferas 150 nm. Curva: (---) antes e (---) após tratamento térmico.

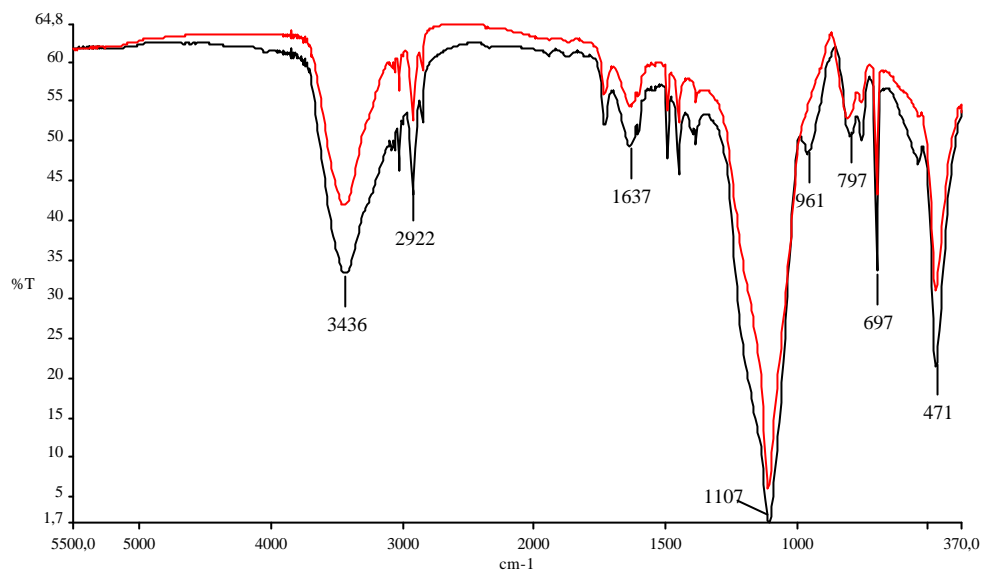


Figura 4.39: Espectro de infravermelho de sólido obtido por aglomeração de nanoesferas via centrifugação a 3000 rpm. Amostra (0,2/6,0)60, diâmetro das nanoesferas 133 nm. Curva: (---) antes e (---) após tratamento térmico.

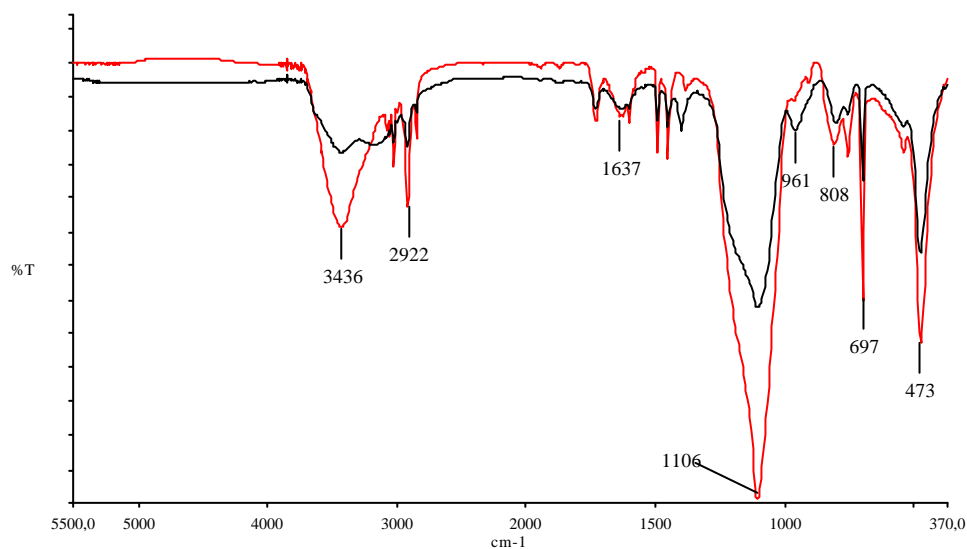


Figura 4.40: Espectro de infravermelho de sólido obtido por aglomeração de nanoesferas via centrifugação a 3000 rpm. Amostra (0,3/6,0)20, diâmetro das nanoesferas 170 nm. Curva: (---) antes e (---) após tratamento térmico.

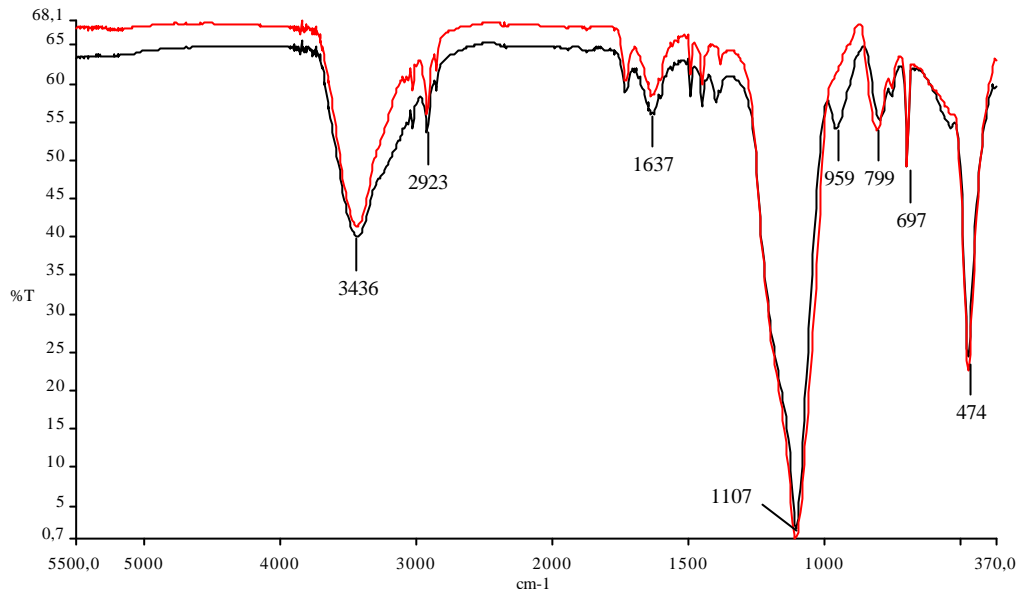


Figura 4.41: Espectro de infravermelho de sólido obtido por aglomeração de nanoesferas via centrifugação a 3000 rpm. Amostra (0,3/6,0)40, diâmetro das nanoesferas 137 nm. Curva: (---) antes e (---) após tratamento térmico.

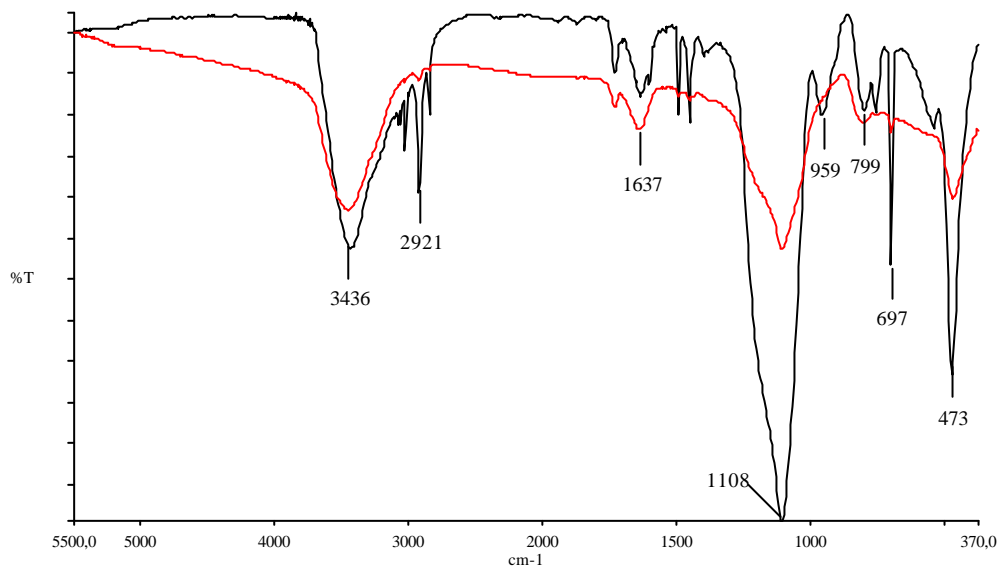
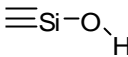
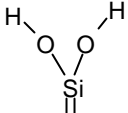
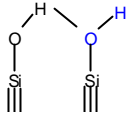
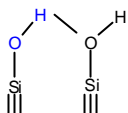
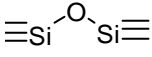
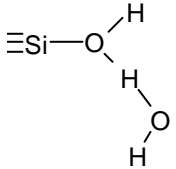
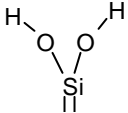


Figura 4.42: Espectro de infravermelho de sólido obtido por aglomeração de nanoesferas via centrifugação a 3000 rpm. Amostra (0,3/6,0)60, diâmetro das nanoesferas 136 nm. Curva: (---) antes e (---) após tratamento térmico.

Tabela 4.6: Bandas de infravermelho atribuídas a diferentes grupos hidroxila presentes na superfície das nanoesferas de sílica.

| Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Espécie  |   |
|------------------------------------|--|---|
| 3746                               | SiO-H livre  |    |
| 3742                               | SiO-H geminal  |    |
| 3730-3720                          | OH perturbado por H  |    |
| 3650                               | OH intraglobular   |   |
| 3520                               | OH perturbado por oxigênio   |  |
| 3400-3500<br>1625                  | H <sub>2</sub> O molecular adsorvido<br>Ligação O-H (água molecular) |   |
| 1250-1020                          | Si-O-Si  |  |
| 970                                | Ligação Si-O-(H...H <sub>2</sub> O)                                  |  |
| 800                                | Ligação planar (geminal)   |  |

Pode-se observar que todas os sólidos analisados (Figura 4.34 a Figura 4.42) apresentam um espectro muito semelhante, identificando-se diversas bandas correspondentes a grupos funcionais presentes na superfície das nanoesferas. As principais bandas relacionados a grupos OH, Si-O e água encontram-se listadas na Tabela 4.6.

Outros grupos funcionais, entretanto, podem ainda estar presentes na superfície das nanoesferas. Na Tabela 4.7 a seguir, são listadas bandas relacionadas a ligações N-H e grupos orgânicos.

Tabela 4.7: Bandas de infravermelho atribuídas a ligações N-H e grupos orgânicos presentes na superfície da sílica.

| Frequência (cm <sup>-1</sup> )       | Espécie                               |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 3535                                 | Si-NH <sub>2</sub> assimétrico        |
| 3450                                 | Si-NH <sub>2</sub> simétrico          |
| 3160<br>3060<br>2925<br>1775<br>1410 | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>          |
| 1000 – 1100                          | Si-O-R (alifático)                    |
| 1100                                 | Si-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> |

Pode-se verificar que não há redução significativa de intensidade no espectro dos sólidos após o tratamento térmico das bandas de maior intensidade, entre elas, as situadas em aproximadamente 3419 cm<sup>-1</sup>, 1635 cm<sup>-1</sup>, 1108 cm<sup>-1</sup> e 796 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas que permanecem nas amostras calcinadas e correspondem principalmente à água molecular (1635 cm<sup>-1</sup>), a ligações Si-O-Si e a ligações geminais planares.

Em todos os espectros a banda situada entre 4000 e 3000 cm<sup>-1</sup> é resultante da sobreposição de diferentes bandas, as que correspondem a

amônia e a diferentes grupos OH ligados à superfície das nanoesferas (OH livres, geminais, perturbados por oxigênio e hidrogênio e água adsorvida). Apesar de ter sido detectada na análise termogravimétrica uma perda de massa significativa correspondente a água adsorvida, a banda relacionada com essa espécie está presente no espectro de IV, o que significa que houve re-adsorção após o experimento. Entretanto, a maior parte dos grupos OH, teriam sido removidos da superfície das esferas, visto que a banda situada em  $870\text{ cm}^{-1}$  desaparece completamente com o aquecimento das amostras. A análise desta banda pode confirmar a perda de grupos OH. Esta banda encontra-se presente nas nanoesferas, mas desaparece após o aquecimento do sólido. Esta banda é atribuída a ligações do grupo (Si-O)-H com água ligada ao hidrogênio (ponte de hidrogênio). Com o desaparecimento da banda com o aquecimento pode-se afirmar que houve por consequência o desaparecimento do grupo OH ao qual a água encontrava-se ligada.

Uma observação interessante pode ser feita para as bandas estreitas de intensidade média, que podem ser observadas nas faixas em torno de  $2850$  a  $2960\text{ cm}^{-1}$  e  $1370$  a  $1470\text{ cm}^{-1}$ . Usualmente estas bandas são atribuídas a vibrações de estiramento, respectivamente, de grupos metil ( $-\text{CH}_3$ ) ou metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) (Hesse et al., 1979). Como pode ser visto nos espectros de IV mostrados na Figura 4.34 a Figura 4.42 estas bandas permanecem em todas as amostras com a mesma intensidade antes e depois do tratamento térmico, exceto para a amostra (0,3/6,0)40 C3K. Isto significa, que nesses sólidos os grupos Si-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> não se decompõem mesmo após o aquecimento a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Uma provável explicação para esse fenômeno é a inclusão dos grupos alcóxidos em cavidades no interior das partículas. Tendo em vista, que devido à maior velocidade de crescimento da nanoesfera no início da reação, a densidade no centro das partículas é menor que na camada superficial (van Helden et al. 1980, 1981), a probabilidade da presença de grupos alcóxidos não reagidos no interior das



partículas é maior que na superfície. Como os grupos ocluídos nas cavidades no interior das partículas são inacessíveis, eles por conseguinte não são decompostos e não desorvem durante o tratamento térmico e podem, por conseguinte, ser detectados por espectroscopia no IV. Na amostra (0,3/6,0)60 C3K com uma densidade de  $1,18 \text{ g/cm}^3$ , calculada pela Equação 4.5, as nanoesferas provavelmente contém poros que permitem a decomposição e desorção dos grupos alcóxidos durante o tratamento térmico.

## 5 Conclusões

A partir das observações e dados obtidos da análise das nanoesferas pelas diferentes técnicas de caracterização utilizadas, pode-se chegar às seguintes conclusões.

- Foi possível sintetizar nanopartículas de sílica de formato esférico com diâmetro pré-definido (40 a 180 nm), controlando-se a temperatura e as concentrações de água e da amônia. A dependência do diâmetro das nanoesferas,  $\Phi[nm]$ , foi correlacionada em função das condições de síntese pela equação abaixo.
- $$\Phi[nm] = 17,31 + 235,17 \cdot c_{NH_3} [mol / l] + 16,63 \cdot c_{H_2O} [mol / l] - 0,78 \cdot T [^{\circ}C]$$
- A determinação do diâmetro das nanoesferas por espalhamento de luz dinâmico apresentou pequeno desvio padrão,  $s_f[\%]$ . A equação a seguir mostra a dependência do desvio padrão em função das variáveis de síntese. Dessa equação verifica-se que o desvio padrão é menor quanto maior for o diâmetro da partícula
- $$s_f[\%] = 17,13 - 38,18 \cdot c_{NH_3} - 6,95 \cdot c_{H_2O} + 0,23 \cdot T + 2,24 \cdot c_{NH_3}^2 + 0,77 \cdot c_{H_2O}^2 + 0,0008 \cdot T^2 + 7,13 \cdot c_{NH_3} \cdot c_{H_2O} - 0,33 \cdot c_{NH_3} \cdot T - 0,03 \cdot c_{H_2O} \cdot T$$
- Para a obtenção de sólidos com sistema poroso controlado pelo diâmetro das nanoesferas é necessária a sua aglomeração. Verificou-se que para a aglomeração de nanoesferas com diâmetros inferiores a 250 nm, é necessário à ação de uma força externa para se conseguir uma compactação em arranjo regular. A aglomeração das nanoesferas por

centrifugação conduziu a obtenção de sólido com um arranjo compacto de partículas, sendo que esse arranjo foi mais compacto quando se aplicaram velocidades de centrifugação mais altas.

- As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos sólidos obtidos são típicas de materiais não porosos, obtendo-se valores de área superficial específica experimentais (BET) razoavelmente maiores que aqueles calculados geometricamente. A variação da densidade das nanoesferas em função do seu tamanho, juntamente com a possível presença de microporos podem ser os responsáveis por essa grande diferença.
- A análise termogravimétrica dos sólidos indicou valores de concentração entre 8 e 21 grupos hidroxilas superficiais por  $\text{nm}^2$ . Nos sólidos aglomerados por centrifugação poucas nanoesferas unem-se através de ligações Si-O-Si, estando as partículas, em sua maioria, ligadas por pontes de hidrogênio, o que explica a baixa resistência mecânica dos aglomerados.
- Os espectros no infravermelho permitiram a identificação de bandas relacionadas a grupos OH e também bandas relacionadas a ligações N-H e grupos orgânicos presentes na superfície das nanoesferas. O desaparecimento da banda em  $870 \text{ cm}^{-1}$  confirmou a perda de grupos O-H superficiais após tratamento térmico dos sólidos a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os espectros ainda indicaram a presença de grupos alcóxidos não reagidos. Postula-se que devido à maior velocidade de crescimento das nanoesferas no início da reação, a densidade no centro das partículas é menor que na camada superficial e a probabilidade da presença de grupos alcóxidos não reagidos no interior das partículas é maior do que na superfície.

## **6 Sugestões para Trabalhos Futuros**

Como sugestões para trabalhos futuros, tem-se:

- Desenvolvimento de metodologia visando melhorar a resistência mecânica dos aglomerados promovendo à sua ligação através de promotores adequados.
- Obtenção de nanoesferas de composição diferente (óxidos de alumínio, titânio, nióbio, etc), com possíveis aplicações em catálise, adsorção, nanociência e nanotecnologia. Utilização de sólidos obtidos pela aglomeração das nanoesferas como suporte para o ancoramento de grupos funcionais específicos e sua utilização em catálise ou adsorção.
- Utilização das nanoesferas de sílica como moldes para a formação de estrutura meso- ou macroporosa de carbono ou outro composto, com poros esféricos interconectados.
- Preparação de sólidos micro-/meso-porosos através da técnica que envolve seqüencialmente a síntese das nanoesferas, aglomeração, preenchimento de poros com material carbonáceo, dissolução das nanoesferas, síntese do material microporoso nos poros esféricos e por fim queima do material carbonáceo, obtendo-se um sólido com micro e mesoporos interconectados (*nano-casting*).

**Referências Bibliográficas**

- BECK, J. S. et al.**- Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism, *Nature*, 359, pp. 710-712, 1992.
- BECK, C.; HÄRTL, W.; HEMPELMANN, R.** – Covalent Surface Funcionalization and Self-Organization of Silica Nanoparticles, *Angewandte Chemie - International Edition*, 38, pp. 1297-1300, 1999.
- BLAADEREN, A. V.; GEEST, J. V.; VRIJ, A.** – Monodisperse Colloidal Silica Spheres from Tetraalkoxysilanes: Particle Formation and Growth Mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science*, 154, 2, pp. 481-501, 1992.
- BOGUSH, G. H.; ZUKOSKI IV, C. F.** – Studies of the Kinetics of the Precipitation of Uniform Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, 142, 1, pp. 1-18, 1991.
- BOGUSH, G. H.; ZUKOSKI IV, C. F.** – Uniform Silica Particle Precipitation: An Aggregative Growth Model, *Journal of Colloid and Interface Science*, 142, 1, pp. 19-34, 1991.
- DAI, S., et al.** – Imprint Coating: A Novel Synthesis of Selective Functionalized Ordered Mesoporous Sorbents, *Angewandte Chemie - International Edition*, 38, pp. 1235-1239, 1999.
- DAVIS, M. E.; KATZ, A.; AHMAD, W. R.** - Rational Catalyst Design via Imprinted Nanostructured Materials. *Chemistry of Materials*, 8, 8, pp. 1820 – 1839, 1996.

- FU, X.; QUTUBUDDIN, S.** – Preparation and Characterization of Titania Nanocoating on Monodisperse Silica Particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 186, pp. 245-250, 2001.
- GIESCHE, H.** – Monodispersed Silica, a Fascinating Field of Science, *GIT Special Chromatography International* 96, pp. 91-95, 1996.
- GIESCHE, H.** – Synthesis of Monodispersed Silica Powders I – Particle Properties and Reaction Kinetics, *Journal of the European Ceramic Society*, 14, pp. 189-204, 1994.
- GIESCHE, H.; et al.** – Hysteresis in Nitrogen Sorption and Mercury Porosimetry on Mesoporous Model Adsorbents Made of Aggregated Monodisperse Silica Spheres, *Colloids and Surfaces*, 37, pp. 93-113, 1989.
- GRUEN, M. et al.** – MCMoidal Adsorbents – Mesoporous Silica Polymorphs Bridging the Gap Between Highly Ordered MCM-41 and Disordered Silica Xerogels: Synthesis, Characterisation and Classification, 13th International Zeolite Conference Montpellier, 2001.
- HELDEN, A.K. VAN; VRIJ, A J.** – Contrast Variation in Light-Scattering – Silica Spheres Dispersed in Apolar Solvent Mixtures, *Colloid Interface Sci.* 76, pp. 418, 1980.
- HELDEN, A.K. VAN; JANSEN, J.W.; VRIJ, A J.** – Preparation and Characterization of Spherical Monodisperse Silica Dispersions in Non-Aqueous Solvents, *Colloid Interface Science* 81, pp. 354, 1981.

**HESSE, M.; MEIER, H; ZEEH, B.** - Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart, 1979.

**HOFFMANN, P.; KNÖZINGER, E.** – Novel Aspects of Mid and Far IR Fourier Spectroscopy Applied to Surface and Adsorption Studies on SiO<sub>2</sub>. Surface Science, 188, pp. 181-198, 1987.

**HOLGADO, M.; GARCÍA-SANTAMARÍA, F.; BLANCO, A.; IBISATE, M.; CINTAS, A.; MIGUEZ, H.; SERNA, C. J.; MOLPECERES, C.; REQUENA, J.; MIFSUD, A.; MESEGUER, F.; LÓPEZ, C.** – Electrophoretic Deposition to Control Artificial Opal Growth, Langmuir, 15, pp. 4701-4704, 1999.

**HOLLAND, B. T.; BLANDFORD, C. F.; DO, T.; STEIN, A.** – Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites, Chemistry of Materials, 11, pp. 795-805, 1999.

**ILER, R. K.** – The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. New York, J. Wiley, 1979.

**JILGE, G.; JANZEN, R; GIESCHE, H.; UNGER, K. K.; KINKEL, J. N.; HEARN, M. T. W.** - Evaluation of Advanced Silica Packings for the Separation of Biopolymers by High-Performance Liquid Chromatography : III. Retention and Selectivity of Proteins and Peptides in Gradient Elution on Non-Porous Monodisperse 1.5- $\mu$ m Reversed-Phase Silicas, Journal of Chromatography A. 397, pp. 71-80, 1987.

- JORDÃO, M. H.** - Catalisadores Bimetálicos e Bifuncionais para Isomerização do *n*-Hexano: Ni-Pt Suportados na Zeólita HY. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2001.
- KARMAKAR, B.; DE, G.; GANGULI, D.** – Dense Silica Microspheres from Organic and Inorganic Acid Hydrolysis of TEOS, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 272, pp. 119-126, 2000.
- KRATOCHVILA, J.; SALAJKA, Z.; KAZDA, A.; KADLC, Z.; SOUCEK, J.; GHEORGHIU, M.** – Determination of Hydroxyl Groups and Free Water on Silica Gel in the Near Infrared Region. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 116, pp. 93-99, 1990.
- KUMAR, D.; SCHUMACHER, K.; VON HOHENESCHE, D. F.; GRÜN, M.; UNGER, K. K.** – MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188, pp. 109-116, 2001.
- LORK, K. D.; UNGER, K. K.; KINKEL, J. N.** - Role of the functional group in *n*-octydimethylsilanes in the synthesis of C<sub>8</sub> reversed-phase silica packings for high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*. 352, pp. 199-211, 1986.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E.** – Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica, e-papers, Rio de Janeiro, 2001.
- MACKENZIE, J. D.** – Applications of the Sol-Gel Process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, pp. 162-168, 1988.



- MATSOUKAS, T.; GULARI, E.** – Dynamics of Growth of Silica Particles from Ammonia-Catalyzed Hydrolysis of Tetra-ethyl-orthosilicate, *Journal of Colloid and Interface Science*, 124, 1, pp. 252-261, 1988.
- MATSOUKAS, T.; GULARI, E.** – Monomer-Addition Growth with a Slow Initiation Step: A Growth Model for Silica Particles from Alkoxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, 132, 1, pp. 13-21, 1989.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.** – Planejamento e Otimização de Experimentos, Editora da Unicamp, Campinas, 1995.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W.** - *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, 1999.
- RO, J. C.; CHUNG, I. J.** – Structures and Properties of Silica Gels Prepared by the Sol-Gel Method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 130, 1, pp. 8-17, 1991.
- ROQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIGDE, C.W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K.** – Recommendations for the Characterization of Porous Solids, *Pure & Applied Chemistry*, 66, pp. 1739-1758, 1994.
- SELLERGREN, B.** - Imprinted Polymers with Memory for Small Molecules, Proteins, or Crystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 39, 6, pp. 1031-1037, 2000.

- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.** – Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 3<sup>a</sup> edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.
- SING, K. S. W.** – Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems, *Pure & Applied Chemistry*, 54, 11, pp. 2201-2218, 1982.
- SMIRNOV, K. S.** – Vibrational Spectrum of the Geminal Hydroxyl Groups on a Silica Surface. *Vibrational Spectroscopy*, 4, 2, pp. 255-259, 1993.
- STEIN, A.** – Sphere Templating Methods for Periodic Porous Solids, *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45, pp. 227-239, 2001.
- STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E.** – Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, *Journal of Colloid and Interface Science*, 26, pp. 62-69, 1968.
- UNGER, K. K.** - Structure of Porous Adsorbents, *Angewandte Chemie – International Edition*, 11, pp. 267, 1972.
- UNGER, K. K.; JILGE, O.; KINKELM, J. N.; HEARN, T. W.** - Evaluation of advanced silica packings for the separation of biopolymers by high-performance liquid chromatography II. Performance of non-porous monodisperse 1.5- $\mu$ m Silica beads in the separation of proteins by reversed-phase gradient elution high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*. 359 pp. 61-72, 1986.
- VACASSY, R.; FLATT, R. J.; HOFMANN, H.; CHOI, K. S.; SINGH, R. K.** – Synthesis of Microporous Silica Spheres, *Journal of Colloid and Interface Science*, 227, pp. 302-315, 2000.

- VAN BEKKUM H.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, K. J. C. (ED.)** – Introduction to Zeolite Science and Practice, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- VANSANT, E. F.; VAN DER VOORT, P.; VRANCKEN, K. C.** – Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- VELEV, O. D.; JEDE, T. A.; LOBO, R. F.; LENHOFF, A. M.** – Microstructured Porous Silica Obtained via Colloidal Crystal Templates, Chemistry of Materials, 10, pp. 3597-3602, 1998.
- WEAST, R.C. (ed.)** - CRC Handbook of Chemistry and Physics, 64th ed., CRC Press, Boca Raton, p. B-135, 1983.
- WEINER, B. B.** – Particle Sizing Using Photon Correlation Spectroscopy. In: Barth, H. G. (ed.). Modern Methods of Particle Size Analysis, John Wiley & Sons, 1984.
- WIJNHOFEN, J. E. G.; VOS, W. L.** – Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titânia. Science, 281, 5378, pp. 802-804, 1998.
- WOODCOCK, L. V.** – Entropy Difference Between the Face-Centred-Cubic and Hexagonal Close-Packed Crystal Structures, Nature, vol. 385, 9, pp. 141-143, 1997.
- YING, J. Y.; BENZINGE, J. B.; NAVROTSKY, A.** – Structural Evolution of Alkoxide Silica-Gels to Glass – Effect of Catalyst pH, Journal of the American Ceramic Society, 76, 10, pp. 2571, 1993.

**YING, J. Y.; MEHNERT, C. P.; WONG; M. S.** – Synthesis and Applications of Supramolecular – Templated Mesoporous Materials, *Angewandte Chemie - International Edition*, 38, pp. 56-77, 1999.

**Anexo A**

**Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão**



Figura A.1: Microscopia eletrônica de transmissão da amostra  $(0,1/2,0)_{60}$ , com diâmetro de partícula de 50 nm (imagem de campo claro).



Figura A.2: Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (0,1/2,0)60, com diâmetro de partícula de 50 nm (imagem de campo escuro).

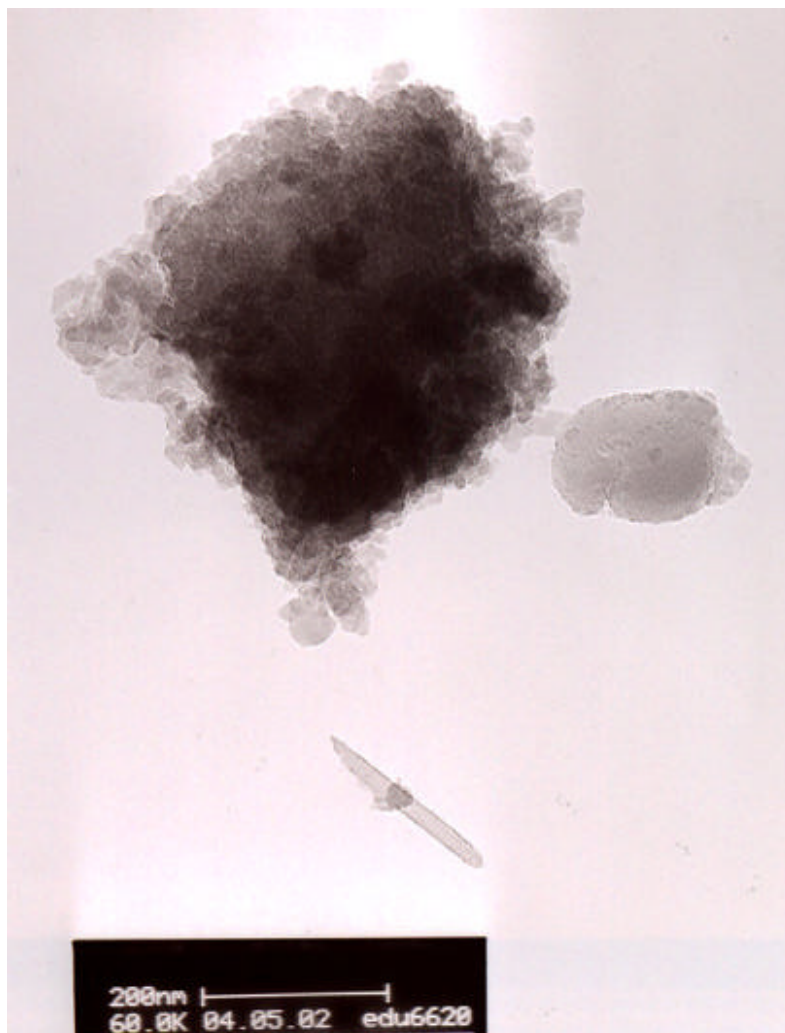


Figura A.3: Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (0,1/2,0)60, com diâmetro de partícula de 50 nm (imagem de campo claro).





Figura A.4: Microscopia eletrônica de transmissão da amostra (0,1/2,0)60, com diâmetro de partícula de 50 nm (imagem de campo claro).