

FLÁVIA VALÉRIO ESTEVES DOS REIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESFERAS DE
SÍLICA MONODISPERSAS PARA OBTENÇÃO DE FILMES**

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Química.**

**Orientadora: Profa. Dra. Sandra Helena Pulcinelli
Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Bertholdo**

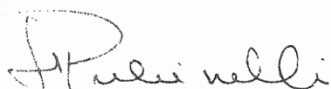
**Araraquara
2011**

FLÁVIA VALÉRIO ESTEVES DOS REIS

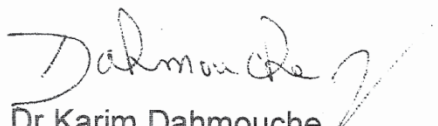
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 08 de junho de 2011.

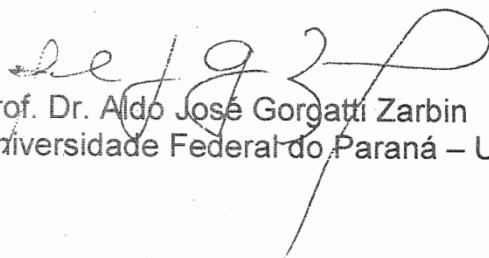
BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Sandra Helena Pulcinelli (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr Karim Dahmouche
Instituto de Macromoléculas – UFRJ, Rio de Janeiro



Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba

Dados Pessoais

Nome: Flávia Valério Esteves dos Reis
Filiação: Marly Valério Esteves dos Reis e Leonardo Esteves dos Reis
Data de nascimento: 01 de abril de 1986
Naturalidade: Juiz de Fora/MG
Estado Civil: Solteira
RG: 12.383.103 – SSP/MG
CPF: 061.872.386.21
Endereço residencial: Rua João Gurgel, n° 1131, bloco 03, APTO 301 – Bairro: Jardim Carmo – Araraquara/SP.

Formação Acadêmica

- Ensino Fundamental:

Colégio dos Jesuítas, no período de 1993 -1999

- Ensino Médio

Colégio Opção Vestibulares, no período de 2000-2003

-Ensino Superior

Graduada no curso de Licenciatura plena em Química pela Universidade Federal de Viçosa (MG), no período de 2004 a 2008.

Graduada no curso de Bacharelado em Química pela Universidade Federal de Viçosa (MG), no período de 2004 a 2008.

- Pós-graduação

Mestrado em química, área de concentração: Físico-Química, Título: “**Síntese e caracterização de nanoesferas de sílica monodispersas para obtenção de filmes**” sob orientação da Prof. Dra. Sandra Helena Pulcinelli, no Instituto de Química, UNESP, Araraquara, no período de 2009 a 2011 com auxílio financeiro da Capes.

Estágios e Bolsas auxílio

-Estágio realizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, com Projeto intitulado: Tutoria em Química para o ensino médio, no período de março de 2005 a julho de 2006, sob orientação da Prof. Dra. Mayura Marques Magalhães Rubinger.

- Estágio em Físico-Química realizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, no laboratório QUIVECOM com projeto intitulado Preparação de soluções, medidas de coeficiente de difusão e de partição para sistemas aquosos bifásicos, no período de novembro de 2006 a novembro de 2007, sob a orientação do Prof. Dr. Luis Henrique Mendes da Silva.

- Iniciação Científica em Físico-Química realizado no Departamento de Química, laboratório QUIVECOM, da Universidade Federal de Viçosa, com projeto intitulado: Estudo reológico, medidas de viscosidade e influência de sais no processo de micelização de surfactantes, no período de março de 2008 a novembro de 2008 sob a orientação do Prof. Dr. Luis Henrique Mendes da Silva.

Apresentação de Trabalhos em Congressos

-SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; BERTHOLDO, R.; REIS, F. V. E. ; BERGAMIN, B.. Litografia de nanoesferas de sílica para obtenção de moldes de materiais nanoestruturados suportados. In: 19º. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2010. p. 1366-1366.

- BERGAMIN, B.; REIS, F. V. E. ; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.. Estudo da cinética de formação de nanoesferas de sílica por espalhamento quase-elástico da luz In: XXII Simpósio de Iniciação Científica, Extensão Universitária, 2010, UNESP- Araraquara-SP

- BERTHOLDO, R. ; BERGAMIN, B. ; REIS, F. V. E. ; PULCINELLI, S. H. ; SANTILLI, C. V. . Spherical silica nanoparticles obtained by an aminoacid catalyzed reaction. In: sol-gel - XV International Sol-Gel Conference, 2009, Porto de Galinhas-PE. Abstracts of the XV International Sol-Gel Conference, 2009. p. 269-269

- BERTHOLDO, R.; LIMA, P. S.; PULCINELLI, S. H. ; SANTILLI, C. V. . Monodisperse silica nanoparticles obtained by an aminoacid catalyzed reaction. In: PNCSXII - XII International Conference on the Physics of Non-crystalline Solids, 2009, Foz do Iguaçu-PR. Program and Book of Abstracts of the PNCSXII - XII International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, 2009. p. 77-77

- REIS, F. V. E. ; MAGESTE, A. B.; SILVA, L. H. M.; Lima, L. P.; da Silva, M. C. H. Wetter,E.B. . Interação entre o PEO e Dodecil Sulfato de Sódio: Dependência da reologia do sistema em relação à presença de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ e NaCl . In: XXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG, 2008, Belo Horizonte.

- MAGESTE, A. B.; REIS, F. V. E. ; SILVA, L. H. M., Interação PEO SDS: efeito de cosolutos iônicos (NaCl e Na₂[Fe(CN)₅NO] na termodinâmica de formação e na morfologia dos agregados. In: I Encontro Sobre Estruturas Auto-Organizadas em Soluções e Interfaces, 2008, São Pedro-SP. Interação PEO SDS: efeito de cosolutos iônicos (NaCl e Na₂[Fe(CN)₅NO] na termodinâmica de formação e na morfologia dos agregados, 2008.

- REIS, F. V. E. ; ALEIXO, H.; SENRA, T. D. A.; LEMOS L. R.; RODRIGUES, F. F.. Estudo do posicionamento de professores e escolas frente às práticas interdisciplinares no ensino de química. In: XXII ERSBQ, 2008, Belo Horizonte.

- LIBERTO N. A.; REIS, F. V. E. ; MAGALHÃES, M.M.; Dias, G. R.; SOUZA, E. M.; Bernadinelli, S.. A influência da extensão universitária na melhoria da aprendizagem de química no ensino médio. In: XVI Simpósio de Iniciação Científica, e IV Simpósio de Extensão Universitária, 2007, Viçosa.

Participação de Eventos

- Workshop SR & MS Synchrotron Radiation & Materials Science 20 Years of Advanced Studies and International Actions in relato científico e cultural, 2010.

- XIX. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2010.

- Workshop 2009 dos Programas de Pós-graduação em Química e em Biotecnologia.UNESP, Araraquara-SP, 2009.

- XXII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de UFMG- Química, Belo Horizonte – MG, 2008.

- I Encontro Sobre Estruturas Auto-Organizadas em Soluções e Interfaces, Águas de São Pedro - SP, 2008.

- II Semana Acadêmica de Química e Engenharia Química, UFV, Viçosa-MG, 2008.

- XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, UFU, Uberlândia-MG. 2007.

- Primeira semana Acadêmica de Química e Engenharia Química,UFV, Viçosa-MG, 2007.

- II Simpósio de Agroquímica, UFV, Viçosa – MG, 2007.

Publicações

- BERTHOLDO, R.; REIS, F. V. E.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. SAXS study of monodisperse silica nanospheres obtained by an amino acid route. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2622-2625, 2010.

Cursos

- Fundamentos e Tratamento de Dados de SAXS. (Carga horária: 16h). Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- Imobilização de enzimas para aplicações industriais (Carga horária 20h). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Farmácia - UNESP, 2010.
- Microscopia de Força Atômica (AFM). (Carga horária: 20h). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, 2009.
- Materiais poliméricos avançados (Carga horária: 8h): Estrutura, propriedades e aplicações UFMG- Belo Horizonte- MG – 2008.
- "Purificação de água em laboratórios" (Carga horária: 4h), UFV, Viçosa-MG, 2008.
- Gestão de resíduos de laboratório- um desafio permanente. (Carga horária: 8h) UFV, Viçosa, 2007.
- Calorimetria Isotérmica de Titulação. (Carga horária: 4h), Sociedade Brasileira de Química de Minas Gerais, 2007.

***À memória de meu pai, Leonardo Esteves dos Reis
dedico este trabalho.***

AGRADECIMENTOS

- A minha mãe Marly, pelo apoio durante toda a minha formação pessoal e profissional;
- Ao meu irmão Leonardo, a minha cunhada Nádia e família, pelo apoio, pela força e pelo amor;
- A Prof. Dra. Sandra Helena Pulcinelli pela oportunidade, pela orientação durante a realização deste trabalho; e pela compreensão e amizade;
- Ao Prof. Dr. Celso Valentin Santilli pela oportunidade e pela cooperação científica crucial durante todo o trabalho;
- Ao meu co-orientador Prof. Dr. Roberto Bertholdo pelos ensinamentos científicos, parceria e pela dedicação e paciência;
- Aos colegas de laboratório pelo auxílio nas tarefas do dia-a-dia e pela amizade sincera;
- Ao meu namorado Rodrigo, pela amizade, compreensão e companheirismo;
- Aos funcionários do instituto, pela disposição em auxiliar nas tarefas necessárias para realização deste trabalho;
- Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por possibilitar a realização de experimentos fundamentais;
- A Capes e a FAPESP pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO	18
1.1 - Motivações	19
1.2 - Objetivos.....	21
1.3 - Organização do trabalho	21
CAPÍTULO 2 - CONCEITOS BÁSICOS E REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1- Sistemas coloidais monodispersos.....	23
2.2- Nanoesferas de sílica	26
2.3- Métodos de preparação das nanoesferas de sílica	32
2.4- Método sol-gel	35
2.5- Filmes de nanopartículas e nanoesferas	39
CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	45
3.1- Preparação das nanoesferas de sílica.....	46
3.2- Preparação dos filmes de nanoesferas de sílica	50
3.3- Métodos físicos de caracterização.....	52
3.3.1- Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV).....	52
3.3.2- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ²⁹ Si....	53
3.3.3- Potencial zeta (ζ).....	53
3.3.4- Espalhamento quase-elástico da luz (QELS).....	54
3.3.5- Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM)	54
3.3.6- Adsorção e dessorção de N ₂ (BET).	55
3.3.7- Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS)	55
CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS NANOESFERAS DE SÍLICA	56
4.1- Caracterização da superfície das nanoesferas de sílica.....	57
4.2- Caracterização do tamanho, da polidispersão e da morfologia das nanoesferas de sílica	64
CAPÍTULO 5 - CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DAS NANOESFERAS	78
5.1- Espalhamento de raios-x a baixos ângulos (SAXS)	79
5.2- Influência do tempo de reação no processo de formação e crescimento das nanoesferas	83
5.3- Influência da concentração de catalisador no processo de formação e crescimento das nanoesferas	89

5.4- Influência do tipo de catalisador no processo de formação e crescimento das nanoesferas	91
5.5- Influência do tipo de solvente orgânico no processo de formação e crescimento das nanoesferas	92
CAPÍTULO 6 - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE NANOESFERAS DE SÍLICA.....	94
6.1- Estrutura dos filmes analisados FEG-SEM.....	95
6.2- Estrutura dos filmes analisados por espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS)	100
6.2.1- Estrutura em função do diâmetro das nanoesferas	100
6.2.2-Estrutura em função da concentração das nanoesferas em dispersão	104
6.2.3-Estrutura em função da velocidade por “dip-coating”	106
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	108

Lista de Figuras

Figura 1: (a) Estrutura tetraédrica básica dos silicatos, (b) possível organização da rede tridimensional de sílica	27
Figura 2: (a) Esquema representativo geral da sílica gel. (b) Esquema dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica: (a) livre; (b) geminais; (c) ponte siloxano e (d) vicinais.	28
Figura 3: Imagem de microscopia eletrônica das nanoesferas de STÖBER... 33	33
Figura 4: Estruturas moleculares do (a) TEOS e do (b) TMOS.	36
Figura 5: Esquema ilustrativo do processo de litografia de nanoesferas.....	40
Figura 6: Esquema ilustrativo do método de deposição: “dip-coating”.	41
Figura 7: Sedimentação gravimétrica: (a) horizontal e (b) inclinada.....	43
Figura 8: Esquema de preparação das nanoesferas de sílica.....	46
Figura 9: Fórmula estrutural da L-arginina e da L-histidina.	48
Figura 10: Espectro no IV da amostra AC6i.....	57
Figura 11: Espectro na região do infravermelho das amostras AC6i, AC6T e AC6.	59
Figura 12: Estruturas das espécies químicas do núcleo do silício na sílica gel: (a) Q^4 , (c) Q^2 e (d) Q^1	60
Figura 13: Espectros de RMN de ^{29}Si da amostra (a) AC2 e da amostra (b) AC6.	61
Figura 14: Potencial Zeta da amostra AC6 (após tratamento térmico e diálise) e da amostra AC6T (após tratamento térmico).....	63
Figura 15: Variação do D_h e da Intensidade em função do tempo de reação da amostra AC0 e o histograma da distribuição de tamanho.	65
Figura 16: Variação do D_h e da Intensidade em função do tempo de reação da amostra AC2.e o histograma da distribuição de tamanho.	65
Figura 17: Variação do D_h e da Intensidade em função do tempo de reação da amostra AC5 e histograma de distribuição de tamanho.	66
Figura 18: Variação do D_h e da Intensidade em função do tempo de reação da amostra AC6 e o histograma de distribuição de tamanho.	66
Figura 19: Variação do D_h e da intensidade em função do tempo de reação da amostra AH1 e o histograma de distribuição de tamanho.	66
Figura 20: Variação do D_h e da intensidade em função do tempo de reação da amostra AH2 e o histograma de distribuição de tamanho.	67
Figura 21: Variação do D_h e da intensidade em função do tempo de reação da amostra AH3 e o histograma de distribuição de tamanho.	67
Figura 22: Variação do D_h e da intensidade em função do tempo de reação da amostra LC1 e o histograma de distribuição de tamanho.	67
Figura 23: Variação do D_h e da intensidade em função do tempo de reação da amostra LC3 e o histograma de distribuição de tamanho.	68

Figura 24: Variação do D_h e da intensidade em função do tempo de reação da amostra HiC1 e o histograma de distribuição de tamanho.....	68
Figura 25: Variação do D_h e da intensidade em função do tempo de reação da amostra HiC2 e o histograma de distribuição de tamanho.....	68
Figura 26: Variação do D_h e da intensidade em função do tempo de reação da amostra A1 e o histograma de distribuição de tamanho.....	69
Figura 27: Variação do D_h e da intensidade em função do tempo de reação da amostra C1 e o histograma de distribuição de tamanho.	69
Figura 28: Gráfico do diâmetro das nanoesferas em função da concentração de catalisador e do tipo de solvente.	72
Figura 29: Gráfico do diâmetro das nanoesferas em função da concentração de catalisador e do tipo de catalisador.	73
Figura 30: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para a amostra AC8.....	74
Figura 31: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para a amostra AC6.....	75
Figura 32: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para a amostra AC2.....	75
Figura 33: Evolução temporal da curvas de SAXS “in situ” para as amostras (a) AC4 (b) AC5, (c) AC6, (d) AC8, (e) AH2 e (f) AH3.....	81
Figura 34: Evolução temporal das curvas de SAXS durante 60 minutos de reação a 60 °C.	84
Figura 35: Evolução temporal “in situ” da curvas de SAXS em função de q entre 280 e 1260 minutos de reação para a amostra AC6.	85
Figura 36: Densidade numérica $D(R)$ como função do raio R (nm) da amostra AC6.	86
Figura 37: Evolução temporal do raio médio e da fração de volume (amostra AC6).	87
Figura 38: R_g obtidos por SAXS em função da concentração de L-arginina...	90
Figura 39: R_g obtidos por SAXS em função do tipo de catalisador.	92
Figura 40: R_g obtidos por SAXS em função do tipo de solvente orgânico da fase apolar.....	93
Figura 41: Imagens de microscopia em duas regiões diferentes do filme obtido a partir da amostra AC6.	96
Figura 42: Imagem de microscopia na qual pode-se observar a destacada formação de ilhas e de buracos.	97
Figura 43: Micrografia que mostra a formação de múltiplas camadas de nanoesferas de sílica.	97
Figura 44: Micrografias de regiões com monocamadas de filmes obtidos por “dip-coating”.	98
Figura 45: Micrografias de regiões com múltiplas camadas de filmes obtidos por deposição gravitométrica.	99
Figura 46: Filmes depositados em mica variando-se o diâmetro das nanoesferas.....	101

Figura 47: (a) Arranjo hexagonal das esferas e em vermelho: a cela unitária. (b) Representação de parâmetros da fase hexagonal.	103
Figura 48: Filmes depositados em mica variando-se a concentrações de nanoesferas.....	105
Figura 49: Filmes depositados em mica variando-se a velocidade de emersão por “dip-coating”.	107

Lista de Tabelas

Tabela I: Condições de síntese das amostras sintetizadas	49
Tabela II: Filmes preparados por deposição: gravimétrica horizontal e inclinada.	51
Tabela III: Filmes em mica e em silício preparados por “dip-coating”.	52
Tabela IV: Bandas no IV atribuídas a grupos hidroxila e Si-O presentes na superfície das nanoesferas de sílica	58
Tabela V: Bandas no IV atribuídas a ligações N-H e grupos presentes na superfície das nanoesferas de sílica.	59
Tabela VI: Valores relacionados as amostras cujas cinéticas foram acompanhadas por QELS.	70
Tabela VII: Valores obtidos a partir das amostras analisadas por adsorção/dessorção de N ₂	77
Tabela VII: Parâmetros de síntese das amostras analisadas “in situ”.	81
Tabela IX: Variação do R _g e do R das nanoesferas em função da concentração de catalisador.	89
Tabela X: Variação do raio final (após 1260 min. de reação) em função da variação do tipo de catalisador.	91
Tabela XI: Variação do raio final (após 1260 min. de reação) em função da variação do tipo de solvente.....	92
Tabela XII: Filmes obtidos a partir de nanoesferas de tamanhos diferentes..	100
Tabela XIII: Seqüência dos picos: q*, $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$	102
Tabela XIV: Valores de q*, “d” e “a” para as respectivas amostras.....	104
Tabela XV: Filmes obtidos a partir de concentrações diferentes de nanoesferas	105
Tabela XVI: Seqüência dos picos: q*, $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$	106
Tabela XVII: Filmes obtidos a partir de diferentes velocidades de deposição	106

Lista de Símbolos

π : Constante pi

λ : Comprimento de onda

Dh: Diâmetro hidrodinâmico

Rh: Raio hidrodinâmico

θ : Theta

μm : Micrômetros

nm: Nanômetros

Hz: Hertz

Kcps: Kilo contagens por segundo

mV: Mili-Volt

Ω : Ohm

n: Índice de refração

η : Viscosidade

K: Temperatura Kelvin

p/p₀: Pressão parcial

mA: Mili-Ampere

IDP: Índice de polidispersão

q: Módulo do vetor espalhamento

I(q): Intensidade Espalhada por SAXS

P(q): Fator de forma

S(q): Fator de Estrutura

Rg: Raio de Giro

R: Raio

RESUMO

Neste trabalho foram estudados métodos para síntese de nanoesferas de sílica com diâmetros entre 10 e 50 nm e com estreita distribuição de tamanho. A síntese das nanoesferas teve como base metodologias existentes na literatura que utilizam aminoácido como catalisador, com o objetivo de se obter um maior controle do diâmetro final e da distribuição de tamanho. A caracterização das amostras foi realizada utilizando-se as técnicas de IV, RMN, BET, Potencial Zeta (ζ), QELS, SAXS e FEG-SEM. O estudo da cinética da síntese das nanoesferas revelou que é possível controlar o tamanho e a dispersão das partículas a partir da variação de parâmetros tais como o tempo de reação e a concentração de catalisador utilizado. As medidas de QELS e SAXS “ex situ” mostraram que foi possível obter suspensões coloidais monodispersas de nanoesferas de sílica com diâmetros de partículas entre 10 e 50 nm. As medidas “in situ” mostraram que as nanoesferas crescem de forma homogênea após o processo de nucleação e que o diâmetro final das mesmas depende do tipo e da concentração do catalisador utilizado. Os espectros de IV e RMN mostraram a presença de grupos silanóis na superfície das esferas e as medidas de Potencial Zeta (ζ) revelaram a estabilidade do sistema em decorrência da presença desses grupos. As nanoesferas de sílica foram ordenadas na forma de filmes, em monocamadas a partir dos métodos: deposição gravitacional e “dip-coating” em substratos (silício ou mica) previamente dimensionados, limpos e ativados. A partir dos gráficos obtidos por SAXS verificou-se que o diâmetro das nanoesferas, a concentração de partículas em suspensão e a velocidade de emersão influenciam na qualidade dos filmes. Pelas imagens de FEG-SEM verificou-se a formação de arranjos bidimensionais (monocamadas) e tridimensionais (múltiplas camadas) assim como a boa monodispersidade das esferas. O conjunto de informações obtidas pela caracterização destes sistemas pode conduzir à proposição de modelos que descrevam o processo de síntese desses materiais assim como a organização das nanopartículas em substratos de silício.

Palavras chave: nanoesferas de sílica, processo sol-gel, filmes.

ABSTRACT

In this work methods for the synthesis of silica nanospheres showing diameters in between 10 and 50 nm and a narrow size distribution were studied. These nanospheres syntheses were based on methodologies existing in the literature that use amino acid as catalyst in order to better control both the final diameter and distribution. Samples characterization was performed using IR, NMR, BET, Zeta Potential, QELS, SAXS and FEG-SEM measurements. The kinetics of synthesis of nanospheres revealed that it is possible to control the size and the size dispersion of particles by varying parameters such as the synthesis time and the catalyst concentration. The SAXS and QELS "ex situ" measurements have shown the possibility to obtain colloidal suspensions of monodisperse silica nanospheres with particles diameters in between 10 and 50 nm. Otherwise, the "in situ" measurements have shown that nanospheres grow homogeneously after nucleation process and that the overall diameter depends on the type and concentration of the catalyst. The IR and NMR spectra analyses have shown the presence of hydroxyl groups on the spheres surface, while Zeta potential (ζ) measurements revealed the stability of the system is due to the presence of these groups. The silica nanospheres were ordered in form of films, monolayers, using the methods: gravitational deposition and dip-coating on substrates (silicon or mica) previously scaled, cleaned and activated. The SAXS results have shown that both the diameter and concentration of the particles in suspension and the deposition rate influence the films quality. FEG-SEM images have shown both the formation of two (monolayers) and three (multiple layers) dimensional arrays as well as high monodispersity of spheres. The set of information obtained from these systems characterization could lead to the proposition of models that describe the process of synthesizing these materials as well as the nanoparticles organization on silica substrates.

Keywords: silica nanospheres, sol-gel, films.

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1- MOTIVAÇÕES

Sistemas de nanoesferas de sílica (SiO_2) monodispersas são amplamente estudados devido as suas extensas aplicações [1] em áreas tais como catálise, cromatografia, farmácia, cerâmica, fotoquímica, óptica e espectroscopia. Além disso, as indústrias de alta tecnologia aumentaram a demanda por esses materiais para a produção de filmes bidimensionais e tridimensionais com arranjo periódico [2,3] para aplicação em filtros ópticos, grades de difração [4], cristais fotônicos [5], e como moldes para o preparo de arranjos de polímeros orgânicos, metais e semicondutores com dimensões controladas [6].

As nanoesferas de SiO_2 podem também ser utilizadas como revestimento de outras partículas, como por exemplo, partículas de TiO_2 alterando suas propriedades fotocatalíticas [7]. Há ainda, a possibilidade de modificação da superfície [8] das mesmas, permitindo o controle da polaridade e a preparação de sítios de adsorção com diversas aplicações em catálise, cromatografia líquida de alta performance e preparação de materiais luminescentes [9]. Outro estudo, utilizando nanopartículas de sílica funcionalizadas, está relacionado à habilidade das mesmas em se ligar, condensar e proteger eletrostaticamente o DNA plasmídeo, permitindo a proteção do mesmo durante reações químicas [10]. As nanoesferas de sílica funcionalizadas podem ser empregadas em protetores solares através da modificação de sua superfície a partir da interação com filtros orgânicos.

Outra aplicação para as soluções coloidais de nanoesferas de sílica é a nanolitografia [11], processo no qual elas são depositadas sobre substratos hidrofílicos formando, por exemplo, monocamadas de esferas. Posteriormente um filme fino de algum tipo de metal será depositado nas interseções entre as esferas e essas serão removidas. Dessa forma cria-se um padrão de catalisadores para o crescimento de nanofios ou de nanotubos de carbono. As maiores vantagens desta técnica são o baixo custo, a possibilidade de cobrir áreas da ordem de $1,0 \text{ cm}^2$ e a facilidade em alterar o diâmetro do catalisador e o espaçamento entre os catalisadores simplesmente mudando o diâmetro das nanoesferas.

A síntese de nanopartículas de sílica foi reportada em 1968, a partir de

um método baseado na hidrólise e condensação de um alquil silicato em solução alcoólica na presença de água e amônia (pH 10-11) por STÖBER e seus colaboradores [12]. Essa síntese gerou esferas de sílica monodispersas com alto grau de pureza e com raio médio entre 25 e 1000 nm. A composição, o tamanho e a forma das partículas obtidas por esse método, são características fortemente dependentes de fatores experimentais, tais como: taxa de hidrólise e condensação, concentração dos reagentes, pH, tipo de solvente e temperatura [13,14,15]. No entanto, esse método não permitia a síntese de nanoesferas com diâmetro inferior a 25 nm, o que gerou um desafio científico devido ao interesse de se obter filmes com arranjos periódicos de nanoesferas de diâmetros inferiores. A partir desse momento novas sínteses propostas por DAVIS e colaboradores [16] e por YOKOI e colaboradores [17] permitiram a síntese de nanopartículas de sílica monodispersas com raio próximo a 6 nm. O método proposto por YOKOI ocorre através da hidrólise e condensação do TEOS a 60 °C, na presença de água, octano e aminoácidos de caráter básico (pH 9-10), utilizados como catalisador, produzindo nanoesferas com raio entre 5 e 10 nm.

O mecanismo de formação de nanoesferas utilizando-se aminoácidos como catalisadores ainda não foi completamente compreendido. Por isso, nesse trabalho estudou-se a influência de alguns parâmetros de síntese no resultado final e como ocorre a cinética de formação dessas nanopartículas. Esses estudos foram monitorados por técnicas como espalhamento quase-elástico da luz (QELS) e espalhamento de Raios-X a baixos ângulos (SAXS). A técnica de SAXS é um método indireto para a determinação do tamanho das partículas, mas que proporciona uma informação estatística mais segura se comparada a outras técnicas tais como QELS e técnicas de microscopia eletrônica.

Em função da natureza coloidal dos sistemas de nanoesferas obtidos, desafios foram encontrados na caracterização físico-química das nanopartículas. A caracterização das suspensões nesse trabalho englobou a avaliação morfológica, a distribuição de tamanho de partícula, a caracterização da superfície das nanoesferas, a determinação do potencial Zeta (ζ) e do pH, a elucidação do mecanismo da cinética de formação e crescimento das nanoesferas e, ainda, a avaliação da organização das mesmas em substratos.

1.2 - OBJETIVOS

Os objetivos gerais deste trabalho foram o preparo e a caracterização de nanoesferas de sílica monodispersas para serem depositadas em filmes com monocamadas e o estudo da cinética de evolução da síntese das mesmas.

Especificamente as etapas para a obtenção desses materiais consistiram em:

- Sintetizar nanoesferas de sílica a partir de adaptações de métodos existentes na literatura;
- Analisar como a variação de alguns parâmetros de síntese interfere no controle do tamanho, da estrutura e da reprodutibilidade do processo;
- Estudar a cinética de formação e crescimento das nanoesferas variando-se alguns parâmetros de síntese;
- Estabelecer condições de deposição de filmes (monocamadas) de nanoesferas monodispersas ordenadas em substratos devidamente tratados.

1.3 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

A segunda parte deste trabalho é uma revisão bibliográfica, onde serão abordados temas sobre sistemas coloidais monodispersos, propriedades das nanoesferas de sílica junto ao seu histórico de síntese, estudos presentes na literatura e seus métodos de preparação como o método sol-gel. Além disso, os filmes de nanoesferas de sílica, especificando a sua estrutura, as técnicas de obtenção dos filmes e uma discussão sobre suas diversas aplicações e vantagens também serão temas abordados. Na terceira parte será apresentado o procedimento experimental com os materiais utilizados, os parâmetros de processamento e as técnicas de caracterização. Na quarta parte serão apresentados os resultados e discussões e uma descrição sobre a técnica de SAXS. A quinta parte traz uma conclusão geral dos resultados obtidos e as perspectivas futuras.

CAPÍTULO 2 - CONCEITOS BÁSICOS E REVISÃO DE LITERATURA

2.1- SISTEMAS COLOIDAIS MONODISPERSOS

Os colóides estão presentes na natureza, na forma de neblina, poeira, argila, espumas e minerais, nos produtos industriais como tintas, cosméticos e alimentos e no nosso organismo na forma de colóides biológicos tais como o sangue, o humor vítreo e o cristalino [18]. A ciência dos colóides estuda sistemas nos quais um ou mais componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1 nm a 1 μ m [19]. Coloquialmente, diz-se que as dispersões coloidais são intermediárias entre as soluções verdadeiras e os sistemas heterogêneos, sendo as partículas dispersas maiores do que as moléculas, mas não suficientemente grandes para se depositarem pela ação da gravidade.

As partículas coloidais podem apresentar diferentes formas, tais como, elipsóides de revolução, esferas, bastões, discos, entre outros, sendo que estas variações são conseqüências das interações e ligações entre as cadeias que as formam [19]. A caracterização de dispersões coloidais quanto ao tamanho, à forma, à estrutura cristalina e molecular e às propriedades superficiais, constitui uma etapa importante, pois as propriedades físicas e químicas dos materiais dependem desses parâmetros. A variação da composição e do tamanho de partículas sólidas finamente dispersas resulta na mudança das propriedades da matéria [20] incluindo propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e de superfície. A forma é especialmente importante para definir mecanismos de formação, para quantificação de dados e reprodutibilidade dos procedimentos de preparação [20].

Os colóides possuem, em geral, características específicas, como relação área/superfície, dimensão, forma e flexibilidade das partículas. Nas interfaces entre a fase dispersa e o meio de dispersão, manifestam-se fenômenos de superfície característicos, tais como efeitos de adsorção, dupla camada elétrica, interações partícula-partícula e partícula-solvente [21] fenômenos estes, de grande importância na determinação de propriedades físico-químicas do sistema como um todo.

A teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons, e, portanto da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada. A dupla camada elétrica é formada porque as partículas coloidais

tendem a interagir, em sua superfície, íons e/ou moléculas presentes no meio de dispersão, em um sol, por exemplo, partículas carregadas eletricamente atraem íons, formando uma dupla camada elétrica responsável pela estabilidade do colóide. Por exemplo, se duas partículas de um material insolúvel não possuem uma dupla camada, elas podem se aproximar o suficiente para que a força atrativa de van der Waals possa fazê-las ficar juntas, mas com a dupla camada elétrica as partículas se repelem a grandes distâncias impedindo uma proximidade maior das partículas e estabilizando o colóide. Esta etapa é necessária para compreender observações experimentais referentes a propriedades eletrocinéticas e de estabilidade de sistemas coloidais com partículas carregadas [19]. Os possíveis mecanismos de formação dessa dupla camada são a ionização ou a adsorção de íons. Essa carga superficial influencia a distribuição das partículas no meio e dos íons próximos a ela [19]. Se ocorrerem atrações, alguns íons formam uma rígida camada adjacente ao redor da superfície do colóide; esta camada é conhecida como camada de STERN. Ao redor dessa camada ocorre formação de uma camada difusa de contra-íons. Os contra-íons têm uma alta concentração próxima da superfície, a qual diminui gradualmente com a distância, até que se atinge um equilíbrio com a concentração dos contra-íons na solução.

As partículas dispersas podem ter tamanhos diferentes e nesse caso o sistema coloidal é denominado polidisperso. Os sistemas com partículas praticamente de um mesmo tamanho são denominados monodispersos [19].

A busca por as partículas monodispersas (partículas com tamanho e composição uniformes) e pelo controle da sua cristalização são interesses tanto da área acadêmica (física e química) como das indústrias cerâmicas, farmacêuticas e de pigmentos. Desde o início do século passado muitos esforços foram feitos para se conseguir a preparação de partículas coloidais monodispersas, sendo que na década de 70, MATIJEVIC [22] e colaboradores foram pioneiros no preparo de diferentes óxidos metálicos, obtendo partículas uniformes na forma, tamanho e composição, a partir do método de co-precipitação.

A grande importância de sistemas monodispersos está relacionada com a uniformidade de propriedades físico-químicas das partículas individuais, que permite relacionar suas características específicas com as de todo o sistema, o

que facilita a elucidação e compreensão das propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas destes materiais. Sistemas monodispersos possuem grande aplicabilidade e despertam interesses não somente quanto à sua composição química, mas também na correlação existente entre as propriedades físicas, forma e tamanho de partícula. O controle da forma e do tamanho das mesmas é de grande importância, principalmente na produção de materiais catalíticos, luminescentes, pigmentos e no processamento de filmes finos [23].

Os principais métodos de obtenção de dispersões coloidais objetivando controle na forma e na distribuição de tamanho das partículas podem ser resumidamente divididos em três classes [24]: (i) precipitação homogênea, (ii) transformação de fases e (iii) reações com aerossóis. O método mais utilizado é a precipitação homogênea, que consiste em atingir a supersaturação crítica das espécies que formam a fase sólida, tal que, a formação de núcleos se faça por um processo extremamente rápido e único. O desenvolvimento destes núcleos ocorre posteriormente ao processo de nucleação resultando assim, em dispersões com estreita distribuição de tamanho e com homogeneidade de forma. Uma grande variedade de colóides pode ser sintetizada na forma de sistemas monodispersos, onde as distribuições de tamanho, forma e cargas superficiais encontram-se na faixa de 1-2% [22,23].

Os interesses em materiais nanoestruturados, com partículas essencialmente menores que 100 nm estão relacionados com a dependência entre as propriedades físicas e químicas e a forma e o tamanho das partículas. Neste sentido, as propriedades gerais desses materiais podem ser controladas através da variação do tamanho das partículas, tornando-as elementos a serem aplicados tecnologicamente em dispositivos magnéticos, ópticos e como catalisadores. Há várias maneiras das propriedades ópticas, magnéticas e elétricas serem afetadas pelo tamanho de partícula [25]. Normalmente, as mudanças mais significativas nas propriedades desses materiais ocorrem quando as partículas apresentam um diâmetro compreendido na faixa de 1-10 nm. Tais mudanças são conhecidas como confinamento quântico (efeitos quânticos de tamanho), e suas origens relacionam-se diretamente ao tipo de ligação química do cristal [26].

A elevada razão entre a área de superfície e o volume nos nanomateriais afeta tanto as propriedades das partículas isoladas quanto a sua interação com

outros sistemas. A elevada área superficial é um fator crucial no desempenho de catalisadores e eletrodos, permitindo a melhoria de tecnologias tais como as aplicadas em células de combustível e baterias de lítio. Essa propriedade gera uma série de interações entre os materiais e conseqüentemente propriedades especiais tais como o aumento da força e / ou o aumento da resistência química/ térmica. As propriedades térmicas e elétricas proporcionam muitas possibilidades para a fabricação de novos materiais no estado sólido e de dispositivos que apresentam melhores propriedades físicas, em decorrência da interação entre nanopartículas próximas. Há vários tipos de nanopartículas disponíveis no mercado, dentre elas, as mais comuns são as nanopartículas de óxido de zinco, ouro, cobre e titânia [27]. Outra propriedade dos sistemas coloidais monodispersas é que eles possuem dimensões inferiores ao comprimento de onda crítico da luz visível, tornando-os transparentes, uma propriedade que os torna muito úteis para aplicações em embalagens, cosméticos e revestimentos.

2.2- NANOESFERAS DE SÍLICA

Atualmente é grande o interesse no desenvolvimento de novas nanotecnologias e na pesquisa de nanomateriais tais como sistemas coloidais monodispersos de nanoesferas de sílica, que recebem atenção especial por apresentarem aplicações em muitas áreas da ciência que abrangem desde seu uso como agente de recobrimento, de transporte e liberação controlada de fármacos, até como agente em sistemas relacionados com óptica, microscopia, catálise, cromatografia e fotônica [28]. As nanopartículas esféricas monodispersas de sílica são foco de muitas pesquisas não apenas pela sua grande aplicabilidade, mas também pelo interesse em se compreender o processo de formação desses sistemas a partir de diferentes rotas de síntese.

Os sistemas coloidais formados por esferas de sílica destacam-se dos demais por apresentarem uma elevada monodispersidade, sendo que este parâmetro é uma condição indispensável para a obtenção de um cristal coloidal com um alto grau de ordenamento e com pequeno número de defeitos [29].

A substância que compõe essas nanoesferas é a sílica, nome comercial dado ao dióxido de silício (SiO_2), uma das substâncias mais abundantes na

crosta terrestre (constitui aproximadamente 55% da superfície terrestre) e o principal constituinte da maioria das rochas. A unidade estrutural básica da sílica e dos silicatos é um arranjo tetraédrico de quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo de silício centralizado, sendo que esse arranjo pode se organizar de diversas formas gerando diferentes redes tridimensionais como mostra a Figura 1. A estrutura tridimensional resultante desse tipo de ligação forma uma rede cristalina estável e não volátil. De todas as ligações que o silício forma, a ligação Si-O possui grande energia sendo inferior apenas a energia de ligação Si-F, dessa forma a química do silício é dominada por compostos contendo ligações Si-O.

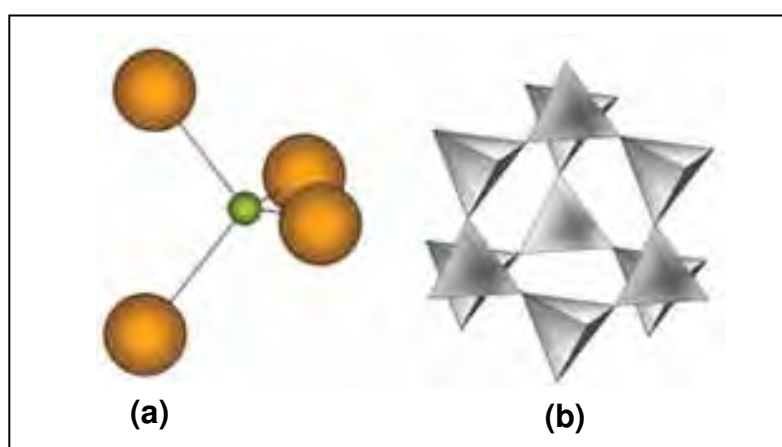


Figura 1: (a) Estrutura tetraédrica básica dos silicatos, (b) possível organização da rede tridimensional da sílica.

A sílica ocorre na natureza como uma fase cristalina, e pequenas variações na orientação de um tetraedro em relação a outro desenvolvem novas simetrias, produzindo diferentes polimorfos da sílica como o quartzo, a tridimita, a cristobalita e a coesita. Enquanto que uma orientação totalmente aleatória destas unidades resulta nas variedades amorfas do material [30].

O quartzo, a principal forma cristalina natural da sílica, possui estrutura periódica de tetraedros conectados pelos vértices de forma regular (Figura 1 (b)). Os grupos ativos do material que podem participar de muitas interações químicas e físicas são limitados à superfície externa em partículas cristalinas [31]. A sílica natural também é encontrada na forma não cristalina, denominada sílica vítrea, em que os tetraedros não formam um arranjo regular, mesmo possuindo as mesmas razões atômicas da forma cristalina e também sendo

formadas por unidades tetraédricas elementares. Uma das principais características da sílica não cristalina é a sua porosidade que gera uma grande área superficial nas partículas, o que aumenta a sua reatividade e a sua eficiência quando destinada a aplicações físicas e químicas [32].

A sílica não cristalina pode ser transformada em forma cristalina como a tridimita e a cristobalita por aquecimento a altas temperaturas próximas a 1143 K e 1743 K, respectivamente. Este é um processo estritamente dependente da pressão e da temperatura [33].

Uma das possíveis formas sintéticas desse óxido é a sílica-gel: um polímero inorgânico, constituído por grupos siloxano (Si-O-Si) no seu interior, e grupos silanol (Si-OH) na sua superfície [34].

A superfície da sílica, em qualquer uma de suas formas, seja a forma natural ou a forma sintética, exerce papel dominante em suas características proporcionando a esse polímero grande aplicabilidade em catálise, cromatografia e como adsorvente. A reatividade química da superfície da sílica é determinada principalmente pelos grupos silanóis, os quais são fracamente ácidos com $pK_a \sim 7$. Os grupos silanóis podem se distribuir na superfície da sílica gel de três modos diferentes [34] como está representado na Figura 2.

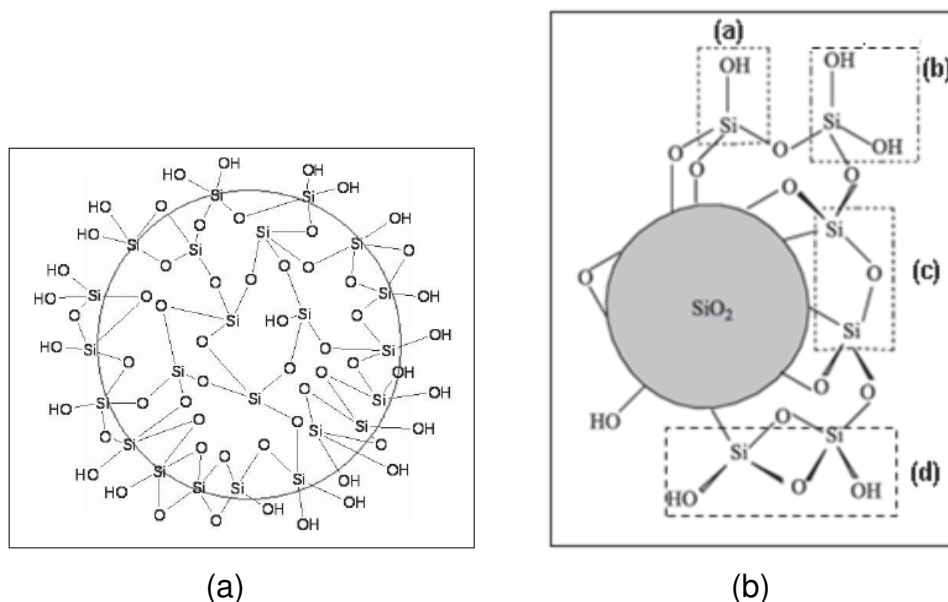
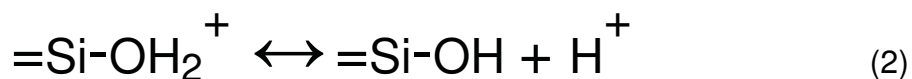
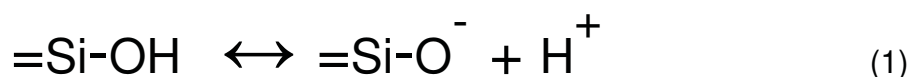


Figura 2: (a) Esquema representativo geral da sílica gel. (b) Esquema dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica: (a) livre; (b) geminais; (c) ponte siloxano e (d) vicinais.

Os grupos silanóis são classificados como: i) livres (isolados), os átomos de silício da superfície se ligam a três átomos de oxigênio do interior da rede inorgânica e a apenas um grupo OH; ii) vicinais, dois grupos hidroxila são ligados a diferentes átomos de silício e estão suficientemente perto para formar ligações de hidrogênio e iii) geminais, dois grupos hidroxila estão ligados a apenas um átomo de silício. Além destes, verifica-se a presença de grupos siloxano na superfície da sílica, como mostra a Figura 2.

Os grupos silanóis são os responsáveis pela presença de carga na superfície das nanoesferas de acordo com as reações em equilíbrio representadas pelas equações (1) e (2), sendo a primeira de desprotonação da superfície das partículas e a segunda de protonação. As cargas geradas na superfície dessas partículas podem ser positivas ou negativas de acordo com o pH do meio.



Essas cargas interferem na estabilidade coloidal do sistema que é determinada pela soma das forças atrativas de Van de Waals e pelas forças repulsivas da dupla camada elétrica existentes entre as partículas, que interagem umas com as outras em decorrência do movimento Browniano. Essa teoria sobre a estabilidade do sistema foi criada por DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY E OVERBEEK e é chamada Teoria DLVO [35], que pode ser descrita pela equação 3:

$$V_T = V_A + V_R \quad (3)$$

onde, V_A é a energia de atração (convencionalmente, a energia de atração adquire sinal negativo), V_R é a energia de repulsão (adquire sinal positivo) e V_T

é a energia resultante total da soma das energias de atração e repulsão [19].

A força de Van der Waals entre duas partículas de mesma natureza, em água ou em outro solvente, é sempre atrativa e depende da natureza da partícula, do solvente e da distância entre elas. Mas, essa energia de atração independe da carga das partículas, do valor do pH do meio e da concentração de eletrólitos em solução. No entanto, a energia de repulsão é resultado da interação entre as duplas camadas elétricas de partículas com cargas superficiais idênticas e é dependente da distância entre as partículas, da magnitude da carga da superfície e, em alguns casos do valor de pH do sistema. As interações elétricas são também sensíveis a natureza e a concentração do eletrólito, mas para uma dada carga superficial, independem da natureza da partícula [36].

A teoria DLVO propõe que se a resultante das forças for uma barreira de forças repulsivas ao invés de forças atrativas, isso impede que duas partículas se agreguem. Porém, se as partículas colidem com energia suficiente para superar essa barreira, a força atrativa as aproximará a ponto de ocorrer uma adesão que pode ser irreversível. Por outro lado, se as partículas apresentam uma repulsão suficientemente alta, a dispersão resistirá à floculação e o sistema coloidal das nanoesferas de sílica será estável [19]. Uma das características das dispersões coloidais é a tendência de agregação das partículas, pois com o movimento Browniano freqüentes são os choques entre as partículas dispersas em um meio líquido; e a estabilidade de uma dispersão é determinada pela interação entre as partículas durante esses choques como é proposto pela teoria do DLVO.

A presença dos grupos silanóis foi detectada pela primeira vez em 1936 [35]. Estudos foram desenvolvidos para verificar o número de grupos presentes na superfície da sílica gel: α_{OH} (expresso por unidade de área superficial em nm^2). Um estudo com sílica [37], utilizando o método de troca de deutério acoplado à espectrometria de massas, determinou um valor aproximado de α_{OH} da ordem de $5,0 \text{ OH}/\text{nm}^2$. Este valor é considerado uma constante físico-química da sílica, pois é independente da origem do material e das suas características estruturais, como a área superficial, o tamanho da partícula, os tipos de poros, o tamanho dos poros e o empacotamento das partículas. A

termogravimetria forma um dos métodos que confirmou o mesmo valor para a constante α_{OH} [38]. Assim como a maioria das superfícies hidroxiladas, a superfície da sílica gel pode formar ligações de hidrogênio com diversas espécies, como moléculas de água, por exemplo. Essa cobertura dos grupos silanóis pelas moléculas de água influencia na própria reatividade da superfície. A sílica seca adsorve água diretamente da atmosfera, aumentando sua massa em até 20% [32].

A remoção de moléculas de água por tratamento térmico é importante para tornar livres os grupos silanóis e, conseqüentemente, melhorar a reatividade da superfície da sílica. As moléculas de água fisicamente adsorvidas podem ser removidas com tratamento térmico na faixa de temperatura entre 373K e 423 K, na qual o suporte é ativado sem afetar a quantidade de grupos silanóis. Esta ativação consiste em eliminar as moléculas de água residuais, através de vácuo com aquecimento a 423 K. Acima dessa temperatura, os grupos silanóis começam a condensar formando grupos siloxanos, reduzindo desta forma, a reatividade da superfície [33].

Para cada possível aplicação, a sílica deve ter características específicas dependentes do processo e/ou do precursor a partir do qual ela é obtida. As principais características consideradas envolvem parâmetros morfológicos, como forma e tamanho das partículas, superfície específica e porosidade.

As principais propriedades da sílica além da sua porosidade e da sua elevada área específica são a sua viscosidade e a sua variedade no tamanho de partícula, o que faz com que géis e pós de sílica pura sejam amplamente utilizados. As variações no método de preparação permitem o ajuste das propriedades do substrato para aplicação específica. Quanto à porosidade, a sílica pura é usada como fase estacionária em vários tipos de cromatografia líquida, na qual a separação de compostos, como os poliméricos, por exemplo, é efetuada com base na taxa de difusão de vários tamanhos de moléculas através de microporos empacotados com diâmetro uniforme. Quanto à viscosidade, o aumento dessa propriedade na transição sol-gel permite as aplicações de géis de sílica na produção de tintas, fármacos e cosméticos e outros produtos.

As nanoesferas de sílica constituem um dos sistemas coloidais de dimensões nanométricas mais utilizados porque, além de possuírem uma elevada monodispersidade, possuem uma grande área superficial de carga negativa em condições básicas de síntese. O controle da morfologia das partículas de sílica é feito variando-se sua síntese. Mas ainda assim a polidispersão e a natureza amorfa da sílica representa um desafio em entender e controlar essa síntese em nível nanométrico. Entre as vantagens das nanoesferas de sílica estão também: sua alta estabilidade, versatilidade química, biocompatibilidade (não são tóxicas ao organismo humano), aptidão a armazenar e liberar gradualmente drogas e fácil obtenção a partir de simples processos de síntese.

Existem diversos métodos de síntese para a fabricação de nanoesferas de sílica, no entanto, para compreender suas propriedades e vislumbrar os seus potenciais de aplicação é necessário o conhecimento de inúmeras técnicas de análise e o desenvolvimento de novas metodologias analíticas, de modo a compreender e interferir na morfologia do material a ser fabricado. A rota de síntese mais utilizada para a síntese de nanoesferas de sílica é o método sol-gel, que se baseia no preparo e manipulação controlada de certas suspensões coloidais gerando uma ampla variedade de composições e morfologias de partículas variando-se apenas alguns parâmetros simples de síntese como concentração e temperatura.

2.3- MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS NANOESFERAS DE SÍLICA

Nanoesferas de sílica monodispersas e de fácil reprodutibilidade de síntese foram sintetizadas por STÖBER e colaboradores [13] em 1968, por um método simples baseado na hidrólise e condensação de um alquil silicato em solução alcoólica na presença de água e amônia, o que gerou esferas regulares de ordem micrométrica com uma estreita distribuição de tamanhos, que podem ser observadas a partir da imagem de microscopia apresentada na Figura 3, e elevado grau de pureza. Esta reação proposta por STÖBER é dependente do tempo de síntese, da temperatura, da concentração dos reagentes, do pH, do tipo de catalisador e da taxa de hidrólise e condensação do precursor, pois esses parâmetros influenciam no grau de polimerização da

rede, interferindo diretamente na organização da estrutura da sílica formada.

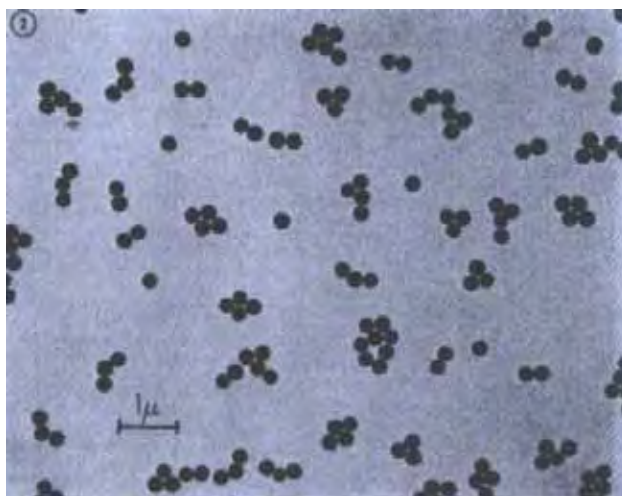


Figura 3: Imagem de microscopia eletrônica das nanoesferas de STÖBER [13].

Nas sínteses realizadas por STÖBER e colaboradores utilizou-se água, solução de amônia, álcool e um precursor (tetraalquilssilicato ou organoalcoxissilano) em razões molares distintas. Como solventes foram utilizados metanol, etanol, propanol e n-butanol. Um desses alcoóis ou uma mistura desses foi submetido à agitação e em seguida adicionou-se solução de amônia. Posteriormente acrescentou-se o organoalcoxissilano ou o tetraalquilssilicato correspondente (metil, etil, n-propil, n-butil e n-pentil) mantendo-se o sistema sob agitação por até 24 horas. Sucessivos experimentos levaram os autores a importantes conclusões: i) na ausência de amônia a sílica produzida possui forma irregular; ii) o uso de alcoóis de elevada massa molecular reduz a velocidade da reação de condensação aumento o tamanho médio das esferas; iii) para evitar mais de uma população de partículas a reação deve ocorrer a temperatura ambiente e sob agitação. Essas observações permitem o controle das condições de síntese.

Em seus primeiros estudos STÖBER determinou o tamanho final das partículas para uma variedade de concentrações iniciais de reagentes (0,1 a 0,5 M [TEOS]; 0,5 a 17,0 M [H₂O] e 0,1 a 3,0 M [NH₃] e conclui que o crescimento depende da composição inicial dos reagentes e se baseia em reações de hidrólise e condensação.

Semelhante ao método de STÖBER, a síntese ácida se diferencia por

utilizar um ácido ao invés de amônia na reação. Essa síntese foi realizada pela hidrólise de TEOS com água destilada, na presença de ácido fórmico, acético, propanóico, pentanóico, clorídrico, nítrico, sulfúrico ou fosfórico. O TEOS foi adicionado à mistura de água e ácido sob agitação a temperatura de 25 °C. A mistura de TEOS, água e ácido, inicialmente bifásica, torna-se monofásica sob agitação. Micrografias obtidas mostram que as esferas apresentam diâmetro variando entre 10 e 60 μm , apresentando grande faixa de distribuição de tamanho e variação na forma.

Trabalhos mais recentes [17,39-41], utilizando aminoácidos de caráter básicos, em substituição à amônia empregada no método de STÖBER, e solventes orgânicos como, por exemplo, octano [17], foram realizados, e observou-se um maior controle do tamanho e da monodispersidade das partículas.

YOKOI [17], ao utilizar um sistema bifásico, sendo uma fase constituída pelo aminoácido lisina dissolvido em água e a outra fase por octano e TEOS, obteve nanoesferas de sílica com tamanho em torno de 12 nm e estrutura tridimensional organizada com espaçamento ordenado entre as esferas próximo a 3 nm. Essa estrutura tridimensional das esferas é induzida pelo aminoácido enquanto que a estrutura mesoporosa é atribuída ao espaço intersticial que existe entre as nanoesferas de sílica de tamanho uniforme. Utilizando-se o aminoácido arginina resultados semelhantes foram obtidos [39].

Existem na literatura, trabalhos que mostram a preparação de nanopartículas de sílica pelo método de STÖBER, porém em microemulsões reversas [40,41] e não em soluções alcoólicas como é usualmente reportado. Neste tipo de preparação as micelas de surfactantes agem como meios confinados de reação e assume-se que o formato e o tamanho das partículas podem ser controlados variando-se alguns parâmetros da microemulsão, como por exemplo, a razão molar água/surfactante. Nesse mecanismo as micelas em determinadas concentrações (concentração micelar crítica) se auto-organizam formando estruturas esféricas ou elipsoidais (micelas), que atuam como microreatores onde ocorrerá a polimerização da sílica.

Composição, tamanho e forma das partículas obtidas por todos esses métodos de síntese, são características fortemente dependentes de fatores experimentais, tais como: concentração dos reagentes [42,43], pH, temperatura

e natureza dos íons presentes no sistema reacional. Mudanças nas rotas de síntese geram diferentes materiais, com aplicações específicas [44]. Isso é visível na catálise, pois um processo catalítico eficiente e seletivo é definido pela arquitetura dos poros, composição e morfologia. Desse modo torna-se interessante a síntese e a caracterização desse tipo de material variando-se alguns parâmetros com o objetivo da sua utilização futura em diversas aplicações: preparo de filmes finos, encapsulamento de cosméticos e medicamentos, isolamento acústico, materiais piezelétricos e na manufatura de materiais avançados.

O estudo das propriedades únicas dos nanomateriais está relacionado diretamente com o tamanho e deve ser feito preferencialmente com sistemas isolados e monodispersos [14]. Para isso, todos os métodos de síntese citados, exigem um controle da estrutura, tamanho e também da composição das partículas.

Nanoesferas de sílica foram sintetizadas por STÖBER [13] e YOKOI [17] a partir do método sol-gel, que é o mais utilizado e conseqüentemente o mais estudado para a preparação das mesmas, no entanto, esse método, não é utilizado somente na preparação de nanoesferas, mas também na síntese de produtos cerâmicos, variando desde filmes finos até membranas porosas e materiais compósitos. O fator principal de sua grande utilização se dá pela sua habilidade em formar produtos homogêneos e puros em temperaturas relativamente baixas, evitando assim, a decomposição de determinados componentes [43,44].

2.4- MÉTODO SOL-GEL

O primeiro passo na metodologia sol-gel é a formulação de um sol que é uma solução coloidal. Uma solução verdadeira não apresenta espalhamento de luz (efeito Tyndall), enquanto que em um sol este efeito pode ser observado [45]. Durante essa etapa se ocorrer precipitação ou turvamento pode ser indicação de agregação das partículas. Dependendo do precursor, o sol pode ser obtido em meio aquoso ou não. No caso do método de STÖBER [13], o precursor TEOS leva a formação do sol em meio alcóolico. Através de uma série de processamentos que podem envolver a concentração do sol, adição de determinados agentes e o controle do pH, um sol pode sofrer a transição ao

estado gel. Na prática o fenômeno de transição sol-gel pode ser observado quando há um súbito aumento da viscosidade do sistema. Nesta etapa o sistema é constituído por duas fases: a rede tridimensional do óxido e a fase solvente no interior dos poros. No entanto, na síntese de nanoesferas de sílica não ocorre a etapa sol-gel e o sistema permanece na fase de sol. O termo sol é usado para definir dispersões de partículas coloidais em um líquido (diâmetro de 1 a 100 nm), enquanto o termo gel é usado para descrever um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios [46].

Pelo método sol-gel as nanoesferas de sílica são formadas pelas reações de hidrólise/policondensação de precursores silicatos. Essas reações podem envolver catálise ácida ou básica mesmo que a básica seja mais usualmente empregada.

Nesse processo, o precursor pode ser um metal ou semimetal cercado por vários ligantes, como por exemplo, óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos, alcóxidos, entre outros. Os alcóxidos são os precursores mais utilizados na pesquisa sol-gel. Um alcóxido contém ligantes formados pela remoção de um próton do grupo hidroxila de um álcool, como por exemplo, o metóxi (-OCH₃) ou etóxi (-OC₂H₅). Dentre os mais utilizados destacam-se o tetraetilortossilicato (TEOS) e o tetrametoxiortossilicato (TMOS), cujas estruturas moleculares estão representadas na Figura 4:

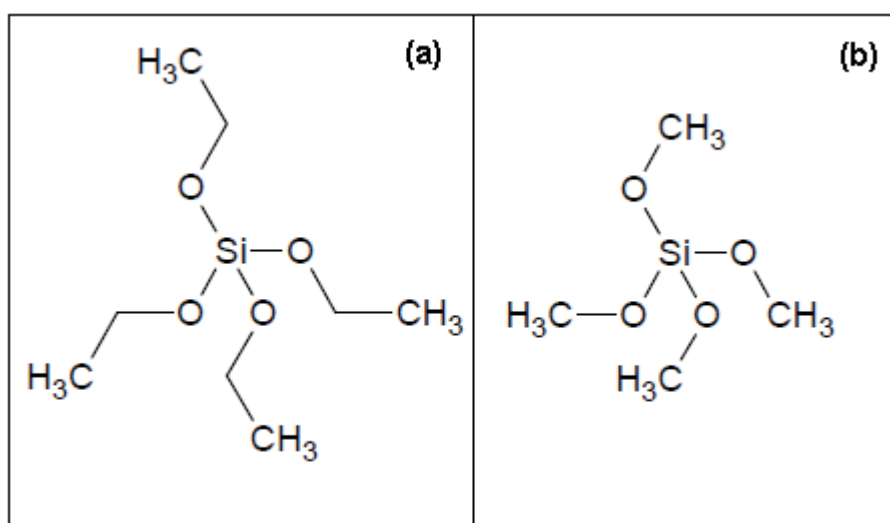
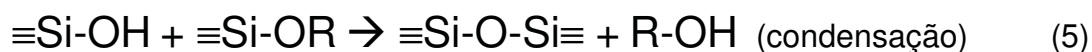


Figura 4: Estruturas moleculares do (a) TEOS e do (b) TMOS.

Os grupos orgânicos metila e etila do TMOS e do TEOS, respectivamente, possuem um papel importante nessas reações, uma vez que as velocidades de hidrólise e condensação podem ser afetadas por fatores estéricos e indutivos. Estudos mostram que a hidrólise/condensação do TMOS é bem mais rápida, portanto, mesmo que os efeitos indutivos sejam importantes, os efeitos estéricos são preponderantes na determinação da cinética de um processo sol-gel [47].

As reações envolvidas no processo sol-gel são:



(onde R = metil, etil, iso-propil, propil)

Na reação de hidrólise (4) o grupo alquila (OR) é substituído pelo grupo hidroxila (OH). Devido à imiscibilidade entre a água e os alcóxidos, é necessário um solvente para homogeneizar o sol, porém os géis podem ser preparados sem solvente, uma vez que hidrólise pode gerar álcool para que as condensações ocorram. A hidrólise ocorre por meio de uma reação nucleofílica do átomo de oxigênio da água com o átomo de silício produzindo um álcool e uma molécula hidrolisada do alcóxido de silício, independente do catalisador utilizado. Essa ocorre de forma mais rápida e completa quando são utilizados catalisadores.

Na etapa seguinte, reações de condensação (5 e 6) envolvendo os grupos silanóis (Si-OH) produzem ligações Si-O-Si, geralmente, a reação de condensação se inicia antes da hidrólise estar completa. A reação de condensação também acontece por ataque nucleofílico resultando em um complexo de transição pentavalente. Assim, a influência do catalisador usado na taxa de reação da água, é a mesma que para a etapa de hidrólise [47].

Devido à baixa reatividade de tetralcóxisilanos, a sua hidrólise é

usualmente catalisada, usando como catalisador um ácido mineral ou uma base. As reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente, sendo que em condições básicas a taxa de condensação é relativamente mais rápida que a taxa de hidrólise. A taxa de condensação aumenta com a formação de ligações Si-O-Si, tendendo assim a formar redes mais ramificadas e estruturadas que reações realizadas sob condições básicas [48].

As taxas de hidrólise e condensação são diretamente dependentes das condições reacionais, principalmente do pH da solução. A dependência da taxa de condensação com o pH foi investigada utilizando-se solução aquosa de ácido silícico, observou-se que em solução ácida a taxa de condensação atinge um máximo entre pH 6,0 a 7,0 e um mínimo entre pH 1,5 a 2,0. Na região alcalina a taxa de condensação do ácido silícico diminui acentuadamente, sendo que em pH ~ 11,0 praticamente não ocorre mais condensação [34].

Outros pesquisadores, utilizando TEOS como precursor, encontraram resultados discrepantes, provavelmente devido ao complexo mecanismo de reação do TEOS com a água, que não inclui somente condensação na presença de grupos silanóis, mas também condensação na presença de Si-OEt e formação prévia de grupos silanóis por reações de hidrólise [49].

A variação da força iônica no meio reacional também foi investigada por BOGUSH [50] e colaboradores, onde se observou que o crescimento das partículas de sílica é determinado pelas taxas de hidrólise (reação limitante) e condensação, indicando que este é um fenômeno com reação limitada na superfície da partícula. Assim a taxa de nucleação é principalmente dependente das concentrações iniciais de água e amônia, por isso, o pH reacional é uma variável tão importante. A taxa de nucleação é resultante do balanço de massa na superfície da partícula de sílica, limitada pela difusão das espécies reativas (monômeros hidrolisados).

Recentemente, dois modelos foram propostos para elucidar os mecanismos químicos e/ou físicos do crescimento da sílica: adição de monômeros [51] e agregação controlada [52]. Esses modelos dividem a formação da sílica em dois eventos, a nucleação e o crescimento. O modelo da adição de monômeros foi suportado no modelo clássico de LAMER [53], de síntese de partículas coloidais monodispersas por precipitação homogênea. Esse modelo negligencia a idéia de agregação e assume que a estreita

distribuição do tamanho das partículas pode ser alcançada por uma rápida nucleação inicial, seguida por um crescimento por difusão, limitado a adição de monômeros hidrolisados diretamente na superfície da partícula.

O modelo de agregação controlada assume que a nucleação ocorre continuamente durante toda a reação, de tal forma que as partículas primárias ou núcleos agregam-se uns aos outros ou a agregados maiores, produzindo assim uma eventual distribuição de tamanhos. Esse foi o modelo de maior aceitação, porém outros autores acreditam que ambos os mecanismos ocorram simultaneamente [54]. Independentemente do modelo é evidente a que o entendimento dos mecanismos que controlam a formação das primeiras partículas e seu subsequente crescimento ainda precisa ser esclarecido.

2.5- FILMES DE NANOPARTÍCULAS E NANOESFERAS

As propriedades de um material na forma de filme diferem substancialmente das do mesmo material na forma maciça devido à influência da superfície, já que a relação entre a superfície e o volume é muito maior no caso do filme. Por outro lado, as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição.

Filmes finos de nanoesferas despertam atenção devido à formação de poros em sua estrutura, os quais podem permitir sua aplicação como sensores químicos ou membranas seletivas [55]. As nanoesferas de sílica obtidas podem ser depositadas em substratos gerando filmes finos constituídos de estruturas porosas periódicas formadas a partir do auto-ordenamento dessas esferas e que são utilizados como molde. Os interstícios da máscara podem ser preenchidos por um metal (Fe, Co ou Ni) catalisador do crescimento de nanotubos de carbono (NTC). O tamanho e a forma desses “nanopontos” metálicos serão determinados pela morfologia dos espaços vazios na matriz de nanoesferas como pode ser visto na Figura 5. A estrutura periódica de metais, assim formada, pode servir ainda como uma máscara secundária a ser preenchida por um terceiro material, gerando uma réplica perfeita da estrutura coloidal original [56]

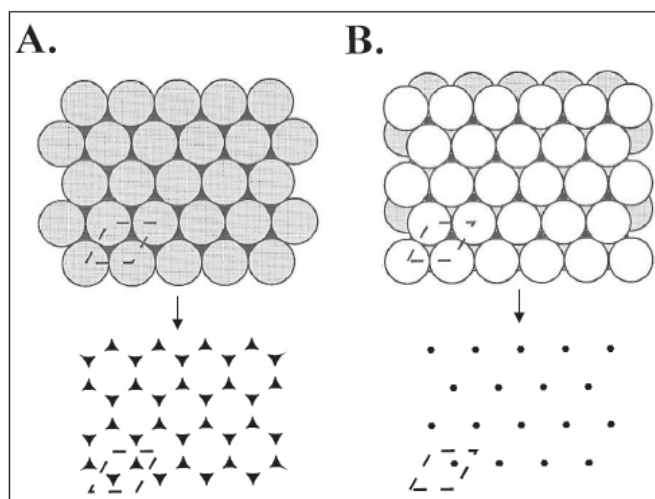


Figura 5: Esquema ilustrativo do processo de litografia de nanoesferas [56].

Diferentes estruturas periódicas de metais podem ser formadas variando-se o número de camadas de nanoesferas como está representado na Figura 5. Em “A” obteve-se um filme de monocamadas com estrutura periódica diferente de “B”, onde se obteve um filme de bicamadas com uma estrutura periódica diferente.

O processo de nanoestruturação por meio de filmes também recebe o nome de litografia de nanoesferas [55]. A estrutura formada por litografia é um material periódico, geralmente bidimensional (monocamada), formada pelo auto-ordenamento das esferas a partir da evaporação de uma suspensão coloidal, em geral, aquosa, com concentrações de nanoesferas em torno de 1% a 10% em peso.

Para ordenamento de nanoesferas de sílica, alguns métodos podem ser utilizados a fim de formar filmes finos (monocamadas) em substratos de vidro, silício ou mica. Dentre estes métodos estão o “dip-coating”, o “spin-coating” e a deposição vertical do substrato com evaporação do solvente e a deposição gravitométrica. Nessas técnicas as nanoesferas devem estar diluídas em um solvente adequado, seguida de sua deposição na superfície do substrato e subsequente evaporação controlada do solvente e/ou tratamento térmico.

Na técnica de “dip-coating” [57], o substrato, após imersão, é emerso de uma suspensão homogênea a uma velocidade controlada. Durante o movimento de emersão a suspensão é arrastada com o substrato, causando um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, formando uma

camada delgada. Neste processo, parâmetros como temperatura, velocidade de emersão e viscosidade devem ser controlados, pois determinam a qualidade dos filmes. O processo de inserção e retirada do substrato na solução deve ser realizado com velocidade controlada, constante e sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa, de modo a garantir a deposição de um filme homogêneo. O tempo de permanência do substrato na solução anteriormente à sua retirada também é um fator de controle importante. Isto significa que para se obter filmes de qualidade, além das características do substrato e da solução precursora (solvente, concentração, viscosidade, tipo de precursor, etc), é necessária a utilização de um equipamento que promova a inserção e a retirada do substrato com alta estabilidade, com controle fino da velocidade e livre de vibrações.

A técnica de “dip coating”, cujo esquema ilustrativo está representado na Figura 6, apresenta uma série de vantagens, tais como: i) obtenção de depósitos sob substratos com dimensões e formas variadas; ii) controle de espessura; iii) custo operacional baixo; iv) reprodutibilidade dos filmes obtidos; v) quantidades reduzidas de reagentes e vi) controle da estequiometria.

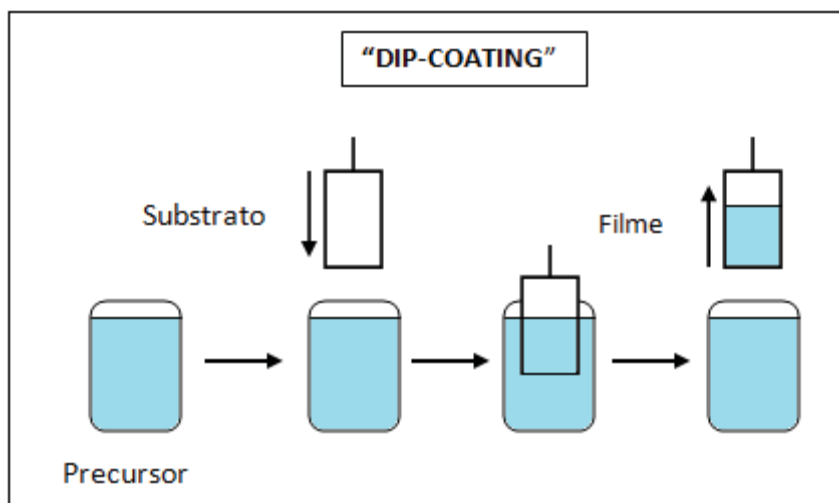


Figura 6: Esquema ilustrativo do método de deposição: “dip-coating”.

Já na técnica de “spin-coating” o substrato é colocado sob uma placa capaz de realizar movimentos rotacionais em alta velocidade. A suspensão coloidal é gotejada no centro do substrato e em seguida é dado início aos movimentos giratórios, a fim de se espalhar a dispersão pela ação da força centrípeta. Durante o experimento, o solvente vai evaporando até a formação

de uma camada fina. A espessura do filme depende da concentração da solução utilizada e do solvente.

A técnica evaporação do solvente com o substrato na posição vertical semelha-se ao processo de deposição por “dip-coating”. No entanto, o auto-ordenamento ocorre pela retirada do solvente e não do substrato. Neste método, uma suspensão coloidal e um substrato, posicionado verticalmente no centro do recipiente contendo esta suspensão, são submetidos a um tratamento térmico a temperatura controlada, geralmente próxima da temperatura de ebulição do solvente, através de uma câmara ou um banho termostatzado. Com isso, tem-se a formação de um molde de esferas de sílica [58].

A sedimentação gravitométrica [59] é o método mais simples, mais econômico e mais disseminado. Um determinado volume de suspensão coloidal é confinado em uma área e deixado em repouso. À medida que o solvente evapora, as nanoesferas se auto-ordenam, formando desde filmes com monocamadas de esferas até filmes com centenas de camadas. A quantidade de camadas é controlada pela concentração do colóide confinado. O elevado grau de compactação, a possibilidade de se obter filmes com grandes áreas e o baixo custo são as principais vantagens desse método. A desvantagem está no longo tempo de secagem, na possibilidade de uma secagem não homogênea, na baixa reprodutibilidade e na dificuldade de controle da espessura dos filmes obtidos.

No caso da sedimentação gravitométrica inclinada o substrato é fixado em ângulo com a horizontal, pipeta-se sobre este uma quantidade de suspensão coloidal de maneira que esta escoar, espalhando-se sobre o mesmo. Para que a técnica se torne possível, primeiramente é necessário tratar os substratos de forma a torná-los mais hidrofílicos, o que gera um aumento da interação entre o solvente e o substrato. A formação dos filmes inicia-se a partir do topo do substrato, onde a espessura do filme é menor, em decorrência do escoamento, e a taxa de evaporação maior. A espessura do filme depende do volume adicionado, da concentração de partículas do colóide, da inclinação do substrato e da qualidade da interação entre as nanopartículas e o substrato. Os filmes produzidos por esse método possuem uma variação na espessura, sendo a parte mais alta em relação a horizontal a mais fina e o centro a região

mais homogênea em espessura. A Figura 7 (a) apresenta um desenho ilustrativo de como ocorre a sedimentação gravitométrica; e a (b) mostra a sedimentação gravitométrica inclinada.

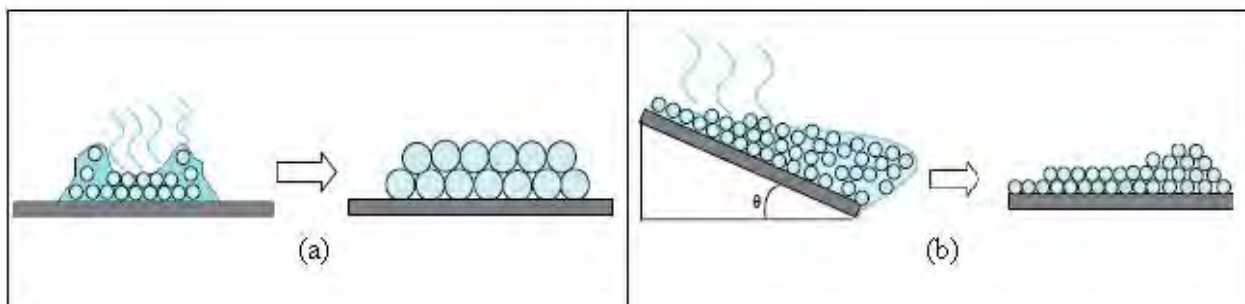


Figura 7: Sedimentação gravitométrica: (a) horizontal e (b) inclinada.

A produção dos filmes depende fortemente das condições ambiente principalmente da umidade e da temperatura da sala. Esses dois fatores determinam a taxa de evaporação do solvente que compõe a suspensão coloidal, assim é preciso controlá-los para que o processo de formação do cristal seja reproduzível.

Antes de iniciar o processo de deposição nos substratos é executado o processo de tratamento dos mesmos para reduzir a presença de contaminantes provenientes do ambiente e aumentar a interação entre as nanopartículas e o substrato.

O ordenamento das esferas em substrato ocorre a partir do movimento convectivo das mesmas em solução, por isso, DENKOV e colaboradores [60] mostraram que a formação de filmes bidimensionais é pouco influenciada por forças eletrostáticas e de van der Waals. A formação desses filmes é decorrente de forças capilares entre as partículas, uma vez que a energia de interação entre elas é muito forte.

As propriedades dos filmes finos estão diretamente relacionadas com o método de deposição, o tipo de material do qual é constituído o substrato, a temperatura do substrato, a velocidade de imersão, a velocidade de emersão e a pressão do ambiente de deposição. Para aplicações específicas são enumeradas as propriedades relevantes dos filmes finos tais com: reflexão/transmissão óptica, dureza, adesão porosidade, resistência a ambientes corrosivos, estabilidade em relação à temperatura entre outros [61].

Uma vantagem do uso desses filmes de dimensões nanométricas e morfologia uniforme é o ganho de área em relação aos suportes tradicionais. Estes filmes de nanopartículas ou nanoesferas podem imobilizar tanto catalisadores homogêneos como catalisadores heterogêneos, por exemplo, nanopartículas metálicas através de metodologias reprodutíveis. Neste trabalho apresentamos estratégias para a obtenção de filmes de nanoesferas de sílica a partir do controle da sua morfologia e tipo de deposição.

CAPÍTULO 3 - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1- PREPARAÇÃO DAS NANOESFERAS DE SÍLICA

As esferas de SiO_2 foram sintetizadas por um método baseado nos procedimentos experimentais descritos por YOKOI e colaboradores [17] e por HARTLEN e colaboradores [39] que envolvem a hidrólise do TEOS na presença de aminoácidos de caráter básico. Para a obtenção de esferas com boa monodispersidade é necessário um controle rígido de todas as condições experimentais e dos possíveis contaminantes.

Em um béquer enjaquetado de 80 mL de capacidade um aminoácido de caráter básico (L-arginina, L-lisina ou L-histidina; Sigma-Aldrich, 98%) foi solubilizado em 13,8 mL de água Milli-Q (Millipore) sob agitação a temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se a esta solução 0,9 mL de ciclohexano (Synth) ou 1,2 mL de heptano (Synth), e posteriormente o sistema foi aquecido até $60 \pm 0,2^\circ\text{C}$ sob agitação constante. Quando a temperatura atingiu 60°C adicionou-se 1,1 mL do precursor TEOS (98%, Sigma-Aldrich). O volume reacional total é equivalente a 15,8 mL.

Após a adição de todos os reagentes o béquer foi completamente vedado para evitar a evaporação dos reagentes. A reação foi acompanhada até seu término (~ 20 h), sob agitação e temperatura constantes. O recipiente no qual ocorre a síntese deve ser limpo com acetona, para remover qualquer impureza ou resíduo de gordura, e com uma solução 2% de ácido fluorídrico (HF) para remover resquícios de sílica entre uma síntese e outra.

Um esquema geral ilustrando o processo de preparação das esferas de sílica está representado na Figura 8.

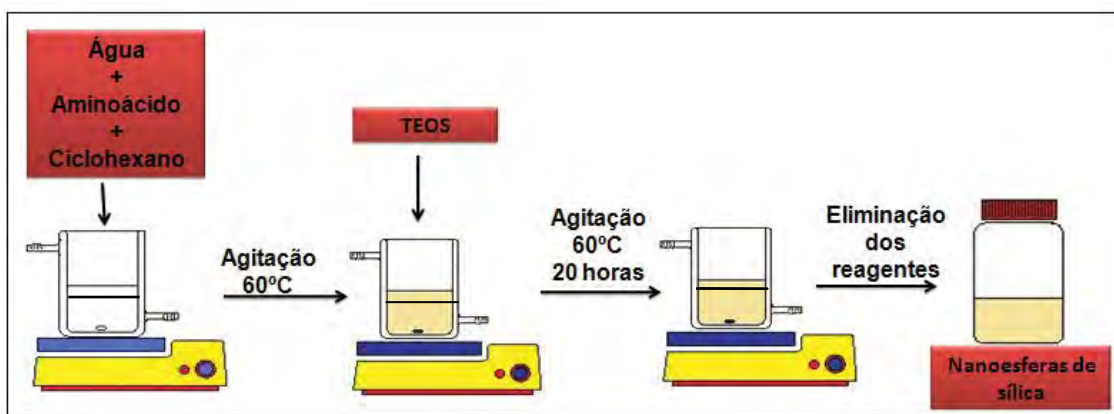
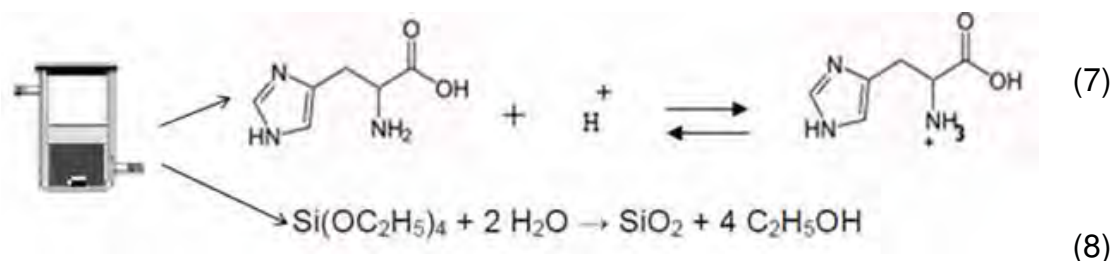


Figura 8: Esquema de preparação das nanoesferas de sílica.

Nesse método, duas fases são formadas no sistema reacional: uma apolar e menos densa constituída pelo solvente orgânico (cicloexano ou heptano) e pelo TEOS e outra, polar constituída pela água e pelo catalisador. Essa síntese é baseada na redução da quantidade de precursor que é hidrolisado num dado tempo, pois como a hidrólise ocorre na interface entre as duas fases, a reação fica limitada fisicamente, levando à redução da taxa de hidrólise do TEOS adicionado. Essa redução na velocidade é também responsável pela melhor reprodutibilidade dessa síntese, se comparada a outros métodos como o de STÖBER.

A síntese ocorre em pH (9-10) levemente básico porque a L-lisina, a L-arginina e a L-histidina são bases fracas. Isso também reduz a taxa de hidrólise se comparada a outros métodos que utilizam amônia (NH_3) como catalisador. Esses aminoácidos, quando dissolvidos em água reagem com o íon hidrônio (H^+) resultando em grupos NH_3^+ presentes na molécula do catalisador. A equação 7 apresenta a protonação do grupo amina na molécula de histidina. Essa reação gera ácidos conjugados fortes, que reagem com qualquer base para retornar à molécula do aminoácido. Dessa forma, os aminoácidos atuam como catalisadores do processo de hidrólise do TEOS (equação 8).



Nas moléculas de L-arginina e de L-lisina também ocorre a protonação dos grupos NH_2 presentes em suas estruturas que estão apresentadas na Figura 9.

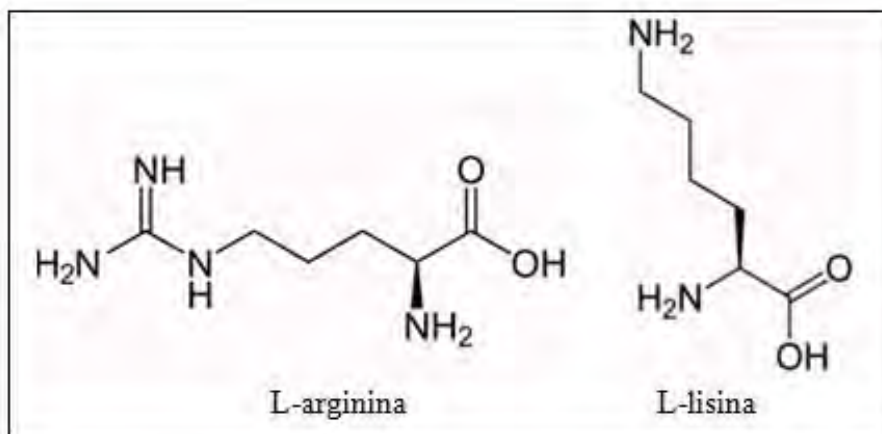


Figura 9: Fórmula estrutural da L-arginina e da L-histidina.

Após a síntese, as suspensões coloidais foram devidamente tratadas a fim de se eliminar qualquer resquício dos reagentes restando apenas as nanoesferas de sílica diluídas em pequena quantidade de água com volume de aproximadamente 3 mL. A opção por esse volume de solução deve-se ao fato da necessidade em se obter uma quantidade de suspensão coloidal suficiente para ser possível medir o tamanho e a dispersão das moléculas por espalhamento quase-elástico da luz (QELS).

Após o final da síntese, primeiramente é feita uma diálise, onde a suspensão é colocada no interior de um saco de diálise de celulose fechado nas extremidades, que por sua vez, é inserido num reservatório de água deionizada, mantida a relação equivalente a 3 mL de suspensão para 1000 mL de água [62]. A água do reservatório foi trocada a cada 12 horas durante 3 dias. O pH da suspensão, que antes da diálise era básico, tornou-se aproximadamente neutro indicando que os aminoácidos foram eliminados através dos poros da membrana. De fato, o saco de diálise é constituído por uma rede de celulose entrelaçada com limiar de permeabilidade entre 12000-14000 g.mol⁻¹ correspondente a um diâmetro de poro de 25 Å que é permeável ao aminoácido.

Depois de finalizar a diálise, a amostra é tratada a 80±0,2°C em um rotoevaporador de forma a eliminar os solventes (ciclohexano ou heptano) e o excesso de água.

Os parâmetros analisados foram: a concentração do catalisador, o tipo de catalisador e o tipo de solvente orgânico da fase apolar.

A Tabela I agrupa todas as sínteses realizadas e as condições experimentais utilizadas na preparação de sílica em suspensão aquosa. A amostra **AC6** foi a que apresentou melhor reprodutibilidade de síntese.

Para todas as amostras a concentração de TEOS foi de 0,31 mol. L⁻¹ e a de solvente (cicloexano ou heptano) foi de 0,53 mol. L⁻¹.

Tabela I: Condições de síntese das amostras sintetizadas

AMOSTRA	CATALISADOR	(CATALISADOR) (mol. L ⁻¹)	SOLVENTE
AC0	L-arginina	$3,3 \times 10^{-1}$	Cicloexano
AC1	L-arginina	$6,6 \times 10^{-2}$	Cicloexano
AC2	L-arginina	$3,3 \times 10^{-2}$	Cicloexano
AC3	L-arginina	$1,8 \times 10^{-2}$	Cicloexano
AC4	L-arginina	$1,3 \times 10^{-2}$	Cicloexano
AC5	L-arginina	$6,6 \times 10^{-3}$	Cicloexano
AC6	L-arginina	$3,3 \times 10^{-3}$	Cicloexano
AC7	L-arginina	$6,6 \times 10^{-4}$	Cicloexano
AC8	L-arginina	$3,3 \times 10^{-4}$	Cicloexano
AH1	L-arginina	$3,3 \times 10^{-2}$	Heptano
AH2	L-arginina	$6,6 \times 10^{-3}$	Heptano
AH3	L-arginina	$3,3 \times 10^{-3}$	Heptano
AH4	L-arginina	$3,3 \times 10^{-4}$	Heptano
LC1	L-lisina	$6,6 \times 10^{-2}$	Cicloexano
LC2	L-lisina	$1,3 \times 10^{-2}$	Cicloexano
LC3	L-lisina	$3,3 \times 10^{-3}$	Cicloexano
LC4	L-lisina	$3,3 \times 10^{-4}$	Cicloexano
LH1	L-lisina	$6,6 \times 10^{-2}$	Heptano
LH2	L-lisina	$3,3 \times 10^{-3}$	Heptano
HiC1	L-histidina	$3,3 \times 10^{-2}$	Cicloexano
HiC2	L-histidina	$3,3 \times 10^{-3}$	Cicloexano
A1	L-arginina	$3,3 \times 10^{-3}$	-----
C1	-----	0	Cicloexano

3.2- PREPARAÇÃO DOS FILMES DE NANOESFERAS DE SÍLICA

As sínteses dos filmes de nanoesferas de sílica foram efetuadas a partir dos seguintes métodos de deposição: sedimentação gravimétrica horizontal, inclinada e "dip-coating".

Os substratos de silício possuíam resistência máxima de 0,005 Ω sendo o arsênio o elemento dopante. Também foram utilizadas lâminas de silício tipo p (100), com resistência entre 10 a 20 Ω , dopadas com boro. Os substratos foram adquiridos na forma de lâminas com 10 cm de diâmetro e 0,05 cm de espessura. A lâmina foi clivada em quadrados com 1,0 cm de aresta, pois superfícies de área igual a 1,0 cm² são suficientes para o desenvolvimento dos dispositivos. Após cortados, os substratos foram imersos em uma solução aquosa 10% de Extran (Merck) por 30 minutos, seguida da imersão dos mesmos em água Milli-Q por mais 30 minutos. Esse tratamento foi realizado sob banho de ultrassom, pois esse gera oscilações mecânicas na água que auxiliam de forma mais eficiente no tratamento da superfície dos substratos.

Após o tratamento, cada substrato foi seco sob fluxo de N₂ antes de ser utilizado para a deposição do filme de esferas de sílica. Substratos de silício podem ter suas superfícies tornadas mais limpas e hidrofílicas a partir de um processo de oxidação química. Dessa forma, os substratos foram imersos em uma solução 3:1:H₂SO₄:H₂O₂ (30%) [63] que foi colocada em banho-maria a temperatura de 80±2 °C por 1 hora. Ao final dessa etapa os substratos foram bem lavados com água deionizada e imersos em uma solução 5:1:1:H₂O:NH₄OH:H₂O₂ (30%) [64] sob banho de ultra-som durante mais 1 hora. Por último, os substratos foram novamente bem lavados com água deionizada. Depois desse tratamento inicial feito com os substratos de silício, as suspensões coloidais de nanoesferas de sílica (após a diálise e o tratamento térmico) foram depositadas sobre os mesmos. Na deposição gravimétrica horizontal, 30 μ L de suspensão coloidal, previamente homogeneizada pelo banho de ultrassom, foram gotejados, utilizando-se uma micropipeta automática, no centro do substrato, fixado em uma placa. Para a secagem das amostras, os substratos foram mantidos em um dessecador onde permaneceram por um período de 12 horas e em seguida mantidos em uma estufa a 50 °C durante 2 horas.

Para a deposição gravimétrica com o substrato inclinado a metodologia utilizada foi praticamente a mesma, sendo que o gotejamento foi feito na região de altura máxima (1,0 mm) do substrato em relação a placa fixadora.

Para a deposição por “dip-coating”, o substrato, previamente imerso na suspensão coloidal, foi retirado desta em diferentes valores de velocidade utilizando-se o Controlador Microprocessado MQCTL2000 – MP, Microquímica.

As condições experimentais analisadas na preparação dos filmes foram: o tamanho das nanoesferas em suspensão, a concentração de partículas em suspensão e a velocidade de emersão do substrato. O estudo dos filmes foi feito por MEV e por SAXS, sendo que os analisados por SAXS foram obtidos utilizando-se mica natural como substrato.

A Tabela II agrupa os filmes preparados em mica e silício por deposição gravimétrica horizontal e gravimétrica inclinada e a Tabela III os filmes preparados por “dip-coating”.

Tabela II: Filmes preparados por deposição: gravimétrica horizontal e inclinada em mica e silício.

AMOSTRA	CATALISADOR	(CATALISADOR) (mol. L ⁻¹)	SOLVENTE
FAC0	L-arginina	$3,3 \times 10^{-1}$	Cicloexano
FAC2	L-arginina	$3,3 \times 10^{-2}$	Cicloexano
FAC6	L-arginina	$3,3 \times 10^{-3}$	Cicloexano
FAC8	L-arginina	$3,3 \times 10^{-4}$	Cicloexano

A Tabela III contém filmes depositados utilizando-se a mesma amostra (AC6) com diferentes velocidades de emersão FV1, FV2, FV3 E FV4 que correspondem respectivamente às seguintes velocidades: 0,050 mm/mim, 0,075 mm/mim, 0,10 mm/mim e 0,15 mm/mim e filmes depositados utilizando-se a mesma velocidade de emersão (0,15 mm/mim), mas variando-se a concentração das partículas em suspensão: FC0, FC1, FC2, FC3 E FC4. “FC0” indica o filme preparado a partir da concentração original da amostra AC6 e as amostras FC2, FC3 e FC4 foram preparadas a partir da amostra AC6 diluída 5 vezes, 50 vezes e 100 vezes em água deionizada.

Tabela III: Filmes em mica e em silício preparados por “dip-coating”.

AMOSTRA	VELOCIDADE DE DEPOSIÇÃO (mm/mim)	DILUIÇÃO
FV1	0,05	-
FV2	0,075	-
FV3	0,10	-
FV4	0,15	-
FC0	0,15	-
FC1	0,15	5 X
FC2	0,15	50 X
FC3	0,15	100 X

3.3- MÉTODOS FÍSICOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (IV)

A radiação infravermelha é a radiação eletromagnética localizada nos comprimentos de onda maiores (baixas frequências) que do que o da luz vermelha com o valor próximo 1000 nm. Esse comprimento é comparável à frequência com que as moléculas vibram, conseqüentemente, as moléculas podem absorver a radiação infravermelha e tornar-se vibracionalmente excitadas [65]. A análise dos espectros na região do IV é uma importante técnica de caracterização, pois permite uma avaliação qualitativa dos grupos funcionais próprios das nanoesferas de sílica e de grupos funcionais diferentes, como de possíveis contaminantes, por exemplo.

Os espectros vibracionais na região do IV foram obtidos utilizando-se um espectrômetro FT-IR SPECTRUM 2000 da Perkin Elmer, com resolução de 4 cm^{-1} , usando em média 32 acumulações por espectro, na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As medidas foram efetuadas no modo transmissão empregando-se pastilhas preparadas a partir da mistura de KBr (grau de pureza 99,9% - Aldrich) com a amostra a ser analisada na proporção 1:10. A pressão utilizada para a prensagem da pastilha foi de aproximadamente 4 toneladas. As amostras sólidas de nanoesferas foram obtidas através do tratamento térmico das suspensões a $80 \pm 0,2^\circ\text{C}$ (até total secagem da amostras) e para todas as

pastilhas a massa das amostras e do KBr foram mantidas constantes, assim como a relação entre as massas.

As observações feitas sobre as posições e as intensidades relativas das bandas associadas aos modos vibracionais da sílica permitiram avaliar as características dos sólidos obtidos em função das diferentes condições de síntese empregadas.

3.3.2- ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) DE ^{29}Si

A RMN é uma importante técnica para a determinação de estruturas orgânicas, pois fornece informações sobre as relações quantitativas de espécies ligadas, reatividade, elucidação de estrutura de ligantes ancorados na matriz, composição e também, informações sobre superfícies quimicamente modificadas [66].

As análises quantitativas por espectroscopia de RMN de ^{29}Si no estado sólido foram obtidas utilizando-se um aparelho Varian Inova 300 MHz sendo o TMS o padrão interno. As medidas foram feitas utilizando-se nanoesferas de sílica sólidas após a eliminação da água e dos solventes por tratamento térmico e do catalisador por diálise.

3.3.3- POTENCIAL ZETA

As medidas de Potencial Zeta (ζ) foram realizadas para determinar as cargas superficiais presente nas esferas de sílica e o valor do ponto de carga nula (ponto isoelétrico) [19]. Para isso foram preparadas amostras com diferentes valores de pH de 1 a 10.

Inicialmente, a amostra foi submetida a um tratamento térmico a 600 °C, para eliminar todos os demais reagentes e obter somente a sílica. Após esta secagem a amostra foi diluída em uma solução de NaCl (1mM) preparada com água deionizada. Os diferentes valores de pH foram obtidos pela adição de solução de HCl ou de NaOH ambas com uma concentração de 0,1mol.L⁻¹ e devidamente preparadas com água deionizada. O pH foi medido em um

pHmetro (Qualxtron 8010) devidamente calibrado e a medida da carga de superfície foi realizada no equipamento Zeta Plus (Zeta Potencial Analyzer, Brookhaven Instruments Corporation). O potencial de carga nula foi determinado a partir de um gráfico do potencial zeta (mV) versus pH.

As medidas foram realizadas a $25 \pm 3^\circ\text{C}$, com uma intensidade de corrente de 0,1 mA e frequência de 250 Hz.

3.3.4- ESPALHAMENTO QUASE-ELÁSTICO DA LUZ (QELS)

A técnica de QELS foi empregada para determinar o diâmetro médio (a partir do diâmetro hidrodinâmico) e a distribuição de população de esferas a partir das suspensões coloidais das mesmas.

As medidas de espalhamento foram realizadas em um equipamento da Brookhaven Instruments Corporation constituído por um laser de estado sólido de 25 mW de potência ($\lambda = 532 \text{ nm}$), um porta amostras e um fotodetector (posicionados a um ângulo de 90°). Esse equipamento permite fazer medidas à temperatura controlada e o tratamento dos dados foi realizado pelo software BI – 9000, versão 2.19. Os principais parâmetros informados ao software foram a viscosidade do solvente (água, viscosidade = 1,003 cP), índice de refração da água igual a 1,330, o índice de refração das partículas de sílica igual a 1,44 e coeficiente de absorção que é nulo. A contagem no fotodetector foi ajustada entre 100 e 200 Kcps através de filtros ópticos. A distribuição de tamanho das partículas para cada amostra foi obtida a partir dos dados do gráfico MSD (Multimodal Size Distribution) [67].

3.3.5- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO (FEG-SEM)

O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para se obter um controle da qualidade das esferas de sílica sintetizadas (diâmetro e polidispersão) e dos filmes de nanoesferas depositados por diferentes técnicas (controle do ordenamento e espessura dos filmes).

As análises por microscopia foram realizadas em um microscópio Zeiss-DSM960, do Laboratório LIEQ do IQ-Unesp. As amostras foram inicialmente

preparadas em substratos de silício e em seguida recobertas com uma monocamada de ouro em uma evaporadora Bal-TEC SDC 050 através da aplicação de uma corrente de 40 mA durante 60 s. Esse recobrimento foi necessário pois as esferas de sílica nada mais são do que dióxido de silício, material isolante que se carrega eletricamente quando bombardeado pelo feixe de elétrons do microscópio, o que faz com que a imagem obtida fique distorcida devido à saturação de elétrons.

3.3.6- ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N₂ (BET).

As informações sobre aspectos estruturais e área de superficial das amostras de nanoesferas de sílica foram obtidas a partir dos dados obtidos pela técnica de adsorção e dessorção de N₂. As análises foram realizadas em um equipamento ASAP 2010 (Micrometrics) equipado com uma bomba molecular extra de N₂ e transdutores para baixas pressões, $P < 10$ mmHg. A área superficial foi determinada a partir do método volumétrico estático, considerando o modelo de BET [68]. A água residual e os resíduos das amostras foram removidos através de um pré-tratamento térmico a $80 \pm 0,2$ °C.

3.3.7- ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)

A morfologia e a cinética de formação da nanopartículas de sílica foram estudadas por SAXS. Os dados foram coletados na linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncronon (LNLS), Campinas-SP. A linha de SAXS é equipada com um conjunto de fendas assimétricas e um monocromador de silício, permitindo a obtenção de um feixe monocromático e colimado de $\lambda = 1,488$ Å. Um detector de raios-X sensível a posição e um analisador multicanal foram utilizados para monitorar a intensidade do feixe espalhado, $I(q)$. A distância entre a amostra e o detector utilizada foi de 800 mm e a intensidade espalhada foi normalizada pelo branco (solução de água com aminoácido) e pela atenuação da amostra. As medidas “ex situ” foram realizadas a temperatura ambiente e as “in situ” foram realizadas a 60 °C.

CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS NANOESFERAS DE SÍLICA

4.1-CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS NANOESFERAS DE SÍLICA

As análises por espectroscopia no infravermelho (IV) foram realizadas para verificar a composição química da superfície das nanoesferas e comparar a presença de grupos, como por exemplo, a hidroxila (OH) e a amina (NH₂) após tratamento térmico e diálise, para isso foram analisadas amostras tratadas e amostras não tratadas.

A Figura 10 apresenta espectros da amostra AC6i (que não foi submetida a nenhum tipo de tratamento) com os devidas ligações referentes as devidas bandas de absorção de IV. As diversas bandas presentes no espectro correspondem a grupos funcionais presentes na superfície das nanoesferas de sílica.

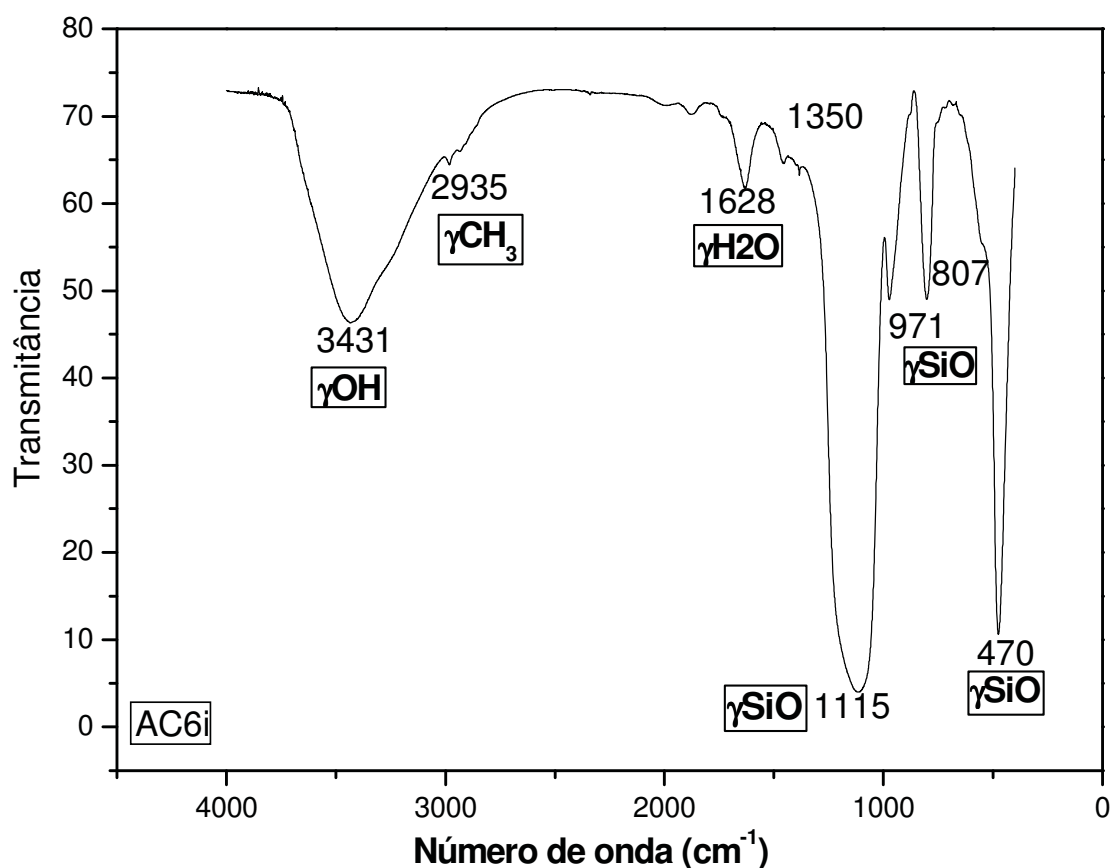


Figura 10: Espectro no IV da amostra AC6i.

Os espectros no IV permitiram a identificação de bandas relacionadas a grupos OH e também bandas relacionadas a ligações N-H, provenientes do catalisador, e outros grupos orgânicos presentes na superfície.

Como se pode observar no espectro da Figura 10 bandas de absorção estão presentes em 3431, 2935, 1628, 1115, 971, 807 e 470 cm^{-1} . A banda intensa e larga em 3431 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações O-H tanto das moléculas de H_2O adsorvidas quanto dos grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície das nanoesferas de sílica.

A banda estreita e de baixa intensidade em 2935 cm^{-1} é usualmente atribuída a vibrações de estiramento de grupos metil, Si-CH_3 . Isto significa que nesses sólidos há a presença de grupos $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$ em decorrência do precursor TEOS, um alcóxido.

A banda localizada em 1628 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular dos grupos hidroxila da água ($\delta\text{H}_2\text{O}$). As bandas em 1115, 807 e 470 cm^{-1} estão relacionadas aos estiramentos da ligação Si-O das nanoesferas (Si-O). Há ainda uma pequena banda em 2350 cm^{-1} referente ao grupo CO_2 [65].

As principais bandas relacionadas às ligações O-H e Si-O encontram-se listadas na Tabela IV, enquanto as bandas atribuídas a ligações N-H presentes na superfície das nanoesferas de sílica estão agrupadas na Tabela V.

Tabela IV: Bandas no IV atribuídas as ligações O-H e Si-O presentes na superfície das nanoesferas de sílica

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	ESPÉCIE
3746	Si-OH livre
3742	Si-OH geminal
3730-3720	OH perturbado por H
3520	OH perturbado por O
3400-3500	H_2O molecular adsorvido
1625	Ligação O-H água molecular
1250-1020	Si-O-Si
970	Ligação Si-O-(H... H_2O)

Tabela V: Bandas no IV atribuídas a ligações N-H e grupos presentes na superfície das nanoesferas de sílica.

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	ESPÉCIE
3535	Si-NH ₂ assimétrico
3450	Si-NH ₂ simétrico
3160, 2925, 1410	NH ₄ ⁺
1000-1100	Si-O-R alifático
1100	Si-O-CH ₂ -CH ₃

A Figura 11 apresenta espectros das amostras: AC6i (amostra não tratada), AC6T (amostra AC6i após tratamento térmico a 600 °C) e AC6 (amostra AC6i após tratamento térmico a 600 °C e diálise).

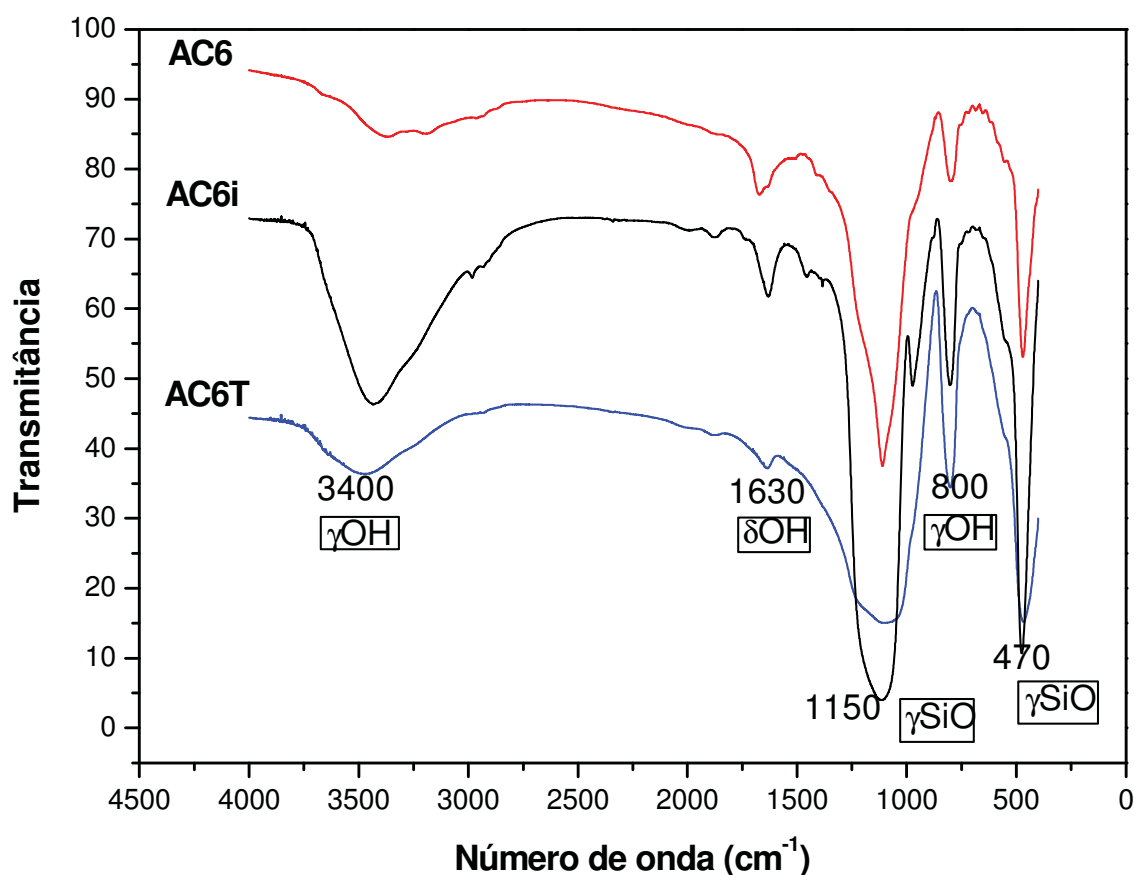


Figura 11: Espectro na região do infravermelho das amostras AC6i, AC6T e AC6.

Como as análises por IV foram realizadas principalmente para se verificar a presença de grupo hidroxila após o tratamento térmico e para

verificar a presença de grupos NH_2 após a diálise das suspensões coloidais, por comparação dos espectros verifica-se uma pequena redução de intensidade no espectro do sólido após o tratamento térmico das bandas de maior intensidade, como as situadas em aproximadamente 3431, 1628, 1115 e 807 cm^{-1} . Isso pode ser afirmado, pois em todas as medidas a massa das amostras e do KBr foram mantidas constantes e na mesma proporção. Em todos os espectros (Figura 11) há uma banda situada em aproximadamente 3431 cm^{-1} que é referente à sobreposição de sinais relacionados a ligações com nitrogênio: $\nu\text{ N-H}_2$ e $\nu\text{ Si-NH}_2$ (Tabela V) e grupos OH ligados a superfície das nanoesferas (OH livres, geminais, água adsorvida). A banda em 807 cm^{-1} diminui consideravelmente de intensidade e é atribuída a ligações do grupo (Si-O)-H com água ligada ao hidrogênio. Além disso, após a diálise ocorre uma grande redução da intensidade da banda em 3431 cm^{-1} , indicando que aminoácidos foram eliminados através da diálise.

Além das medidas de IV, medidas de RMN foram feitas utilizando-se nanoesferas de sílica sólidas após a eliminação da água, do catalisador e dos solventes para caracterização da estrutura das nanopartículas.

Os espectros de RMN de ^{29}Si podem apresentar as seguintes espécies representadas na Figura 12: Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 cujos os picos aparecem em aproximadamente -85, -90, -103, -112 Hz, respectivamente [66].

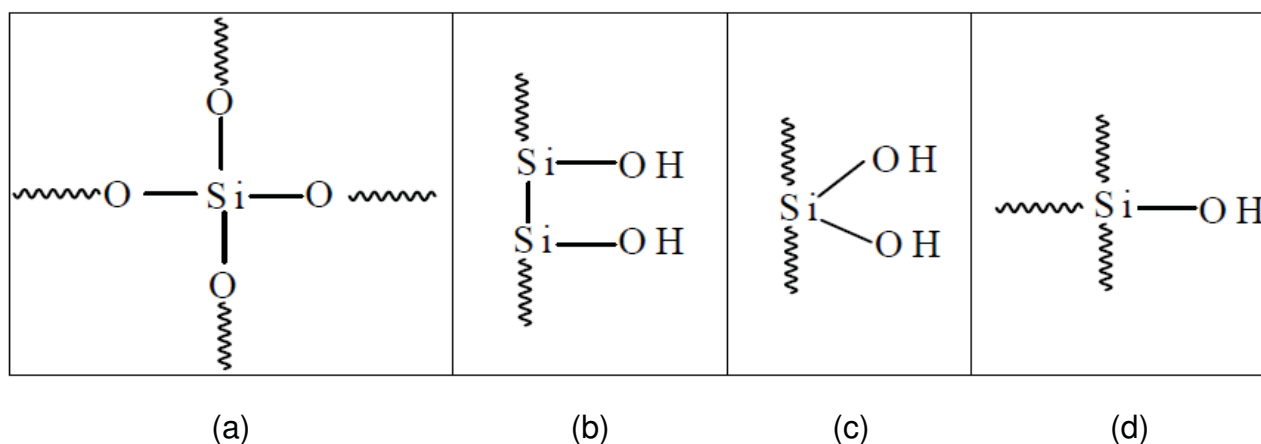


Figura 12: Estruturas das espécies químicas do núcleo do silício na sílica gel: (a) Q^4 , (b) Q^3 , (c) Q^2 e (d) Q^1 .

Nestas representações que o índice “Q” indica o numero de ligações Si-O-Si no fragmento considerado da sílica.

Os espectros de RMN de ^{29}Si apresentados na Figura 13 permitiram distinguir os átomos de silício envolvidos nas ligações do grupo siloxano $(\text{SiO})_4\text{Si}$, que forma o esqueleto da sílica, cujo sinal de ressonância é denominado Q^4 e permitiu verificar a presença de grupos silanóis livres do tipo $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$, cujo o sinal de ressonância é denominado Q^3 [66]

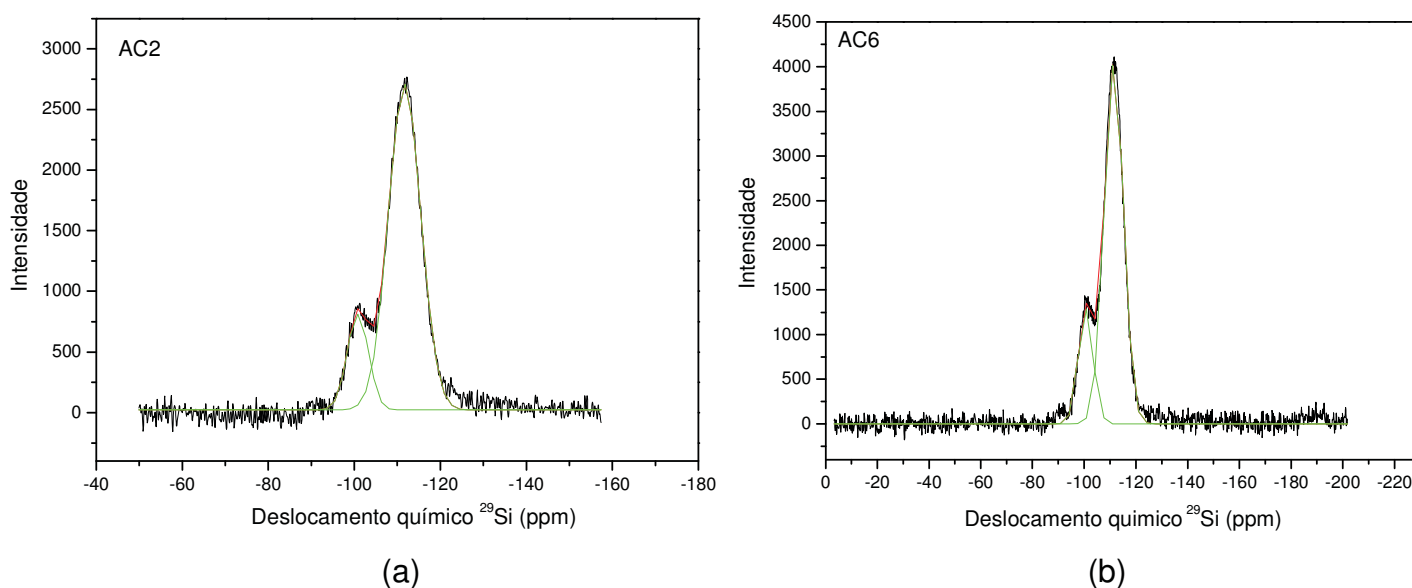


Figura 13: Espectros de RMN de ^{29}Si da amostra (a) AC2 e da amostra (b) AC6.

A Figura 13 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear do ^{29}Si para as amostras (a) AC2 e (b) AC6, onde verificou-se a presença dos grupos Q^3 (-100,86 ppm) que indica a presença de hidroxilas (OH) na superfície das partículas e o predomínio do grupo Q^4 (-111,79 ppm), que indica uma estrutura densa e uma superfície pouco porosa das nanoesferas.

Na amostra AC2 a porcentagem de sítios Q^4 é de 80,2% e a de sítios Q^3 de 19,8%, enquanto na amostra AC6 a porcentagem de sítios Q^4 é de 83,8% e a de sítios Q^3 de 16,2%. Para a amostra AC2 a relação Q^4/Q^3 é igual a 4,0 e para a amostra AC6 é igual a 5,17. Assim, pode-se concluir que ao adicionar mais aminoácido, a formação de sítios Q^3 é favorecida, indicando uma maior área de superfície total, devido a um maior número de grupos silanol (Si-OH) na superfície. Dessa forma, é possível sugerir que quanto maior a

concentração de catalisador menor é o raio médio das nanoesferas.

Outra técnica que permitiu a análise da superfície das nanoesferas é o potencial Zeta (ζ) que reflete a carga global da superfície das nanoesferas e pode indicar o grau de estabilidade das suspensões, visto que quanto maior for o valor do módulo do potencial (maior quantidade de cargas), maior é a probabilidade do sistema ser estável. Além disso, quando há presença de grupos ionizáveis na superfície da partícula, o valor do potencial depende do pH da suspensão [69]. O que é o caso desse trabalho, devido à comprovação da presença de grupos silanóis na superfície das nanoesferas pelas técnicas de espectroscopia no IV e RMN de ^{29}Si .

A estabilidade cinética das nanopartículas depende de um equilíbrio de determinadas forças, mas especificamente, das forças dipolares entre as partículas, que podem ser atrativas (van der Waals) ou repulsivas (eletrostáticas, sobreposição das duplas camadas elétricas) dependendo da orientação das partículas, como descrito anteriormente pela teoria DLVO. Se a força de atração foi maior que a de repulsão, a tendência é que estruturas maiores sejam formadas, gerando assim aglomerados. A formação desses gera menor estabilidade à dispersão coloidal, podendo haver sedimentação dos agregados por ação da força gravitacional. Se a força de repulsão for maior que a de atração o sistema é estável e as nanoesferas ficam dispersas na suspensão [69].

A Figura 14 mostra o comportamento do potencial Zeta (ζ) para as amostras AC6 (após tratamento térmico e diálise) e AC6T (após tratamento térmico) em função do pH do sistema. Nota-se que os valores em módulo do potencial variam entre 2,5 e 38,1 e que a suspensão no seu valor original de pH (9-10) apresenta boa estabilidade. Além disso, em pH muito ácido os valores de potencial são positivos refletindo a densidade positiva da superfície das partículas, uma vez que, os grupos silanóis (Si-OH) encontram-se protonados (Si-OH_2^+). Em pH igual a 2,1 o potencial é zero indicando o ponto de carga nula na superfície (ponto isoelétrico). Em meio básico os valores apresentam sinal negativo, pois nesses valores de pH os grupos silanóis (Si-OH) presentes encontram-se desprotonados (Si-O^-) e a superfície adquire carga negativa.

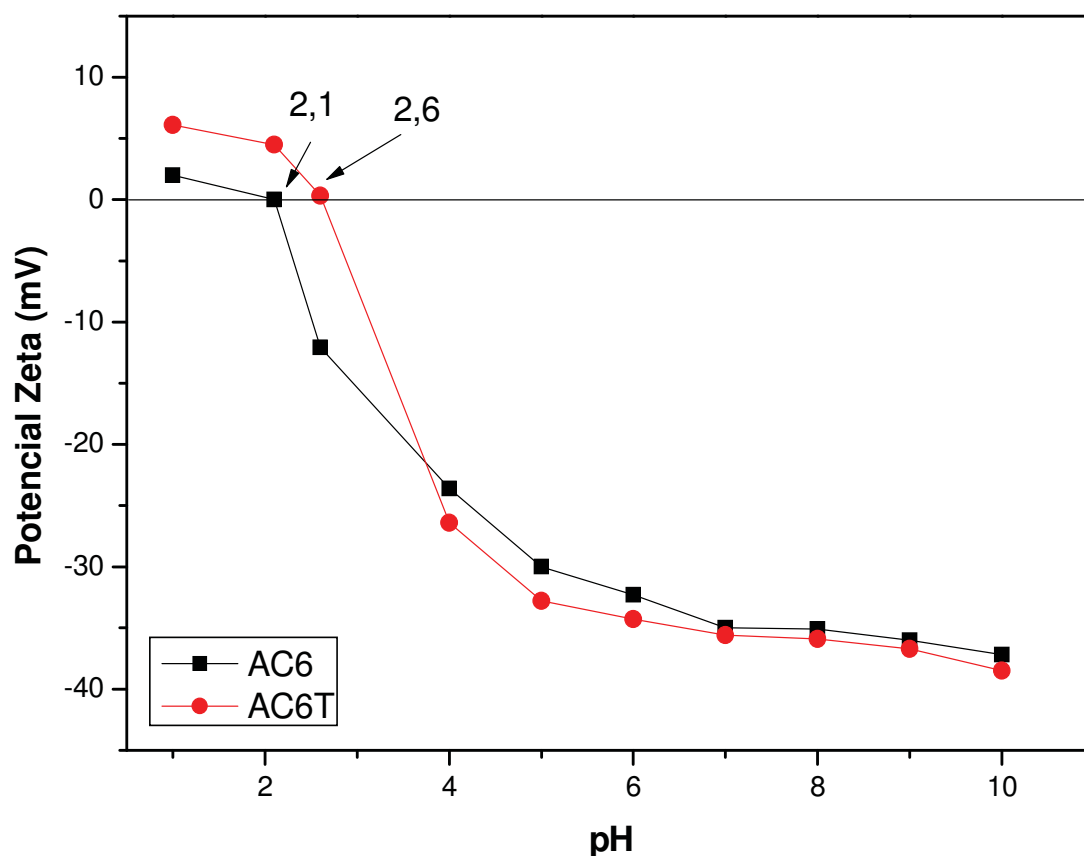


Figura 14: Potencial Zeta da amostra AC6 (após tratamento térmico e diálise) e da amostra AC6T (após tratamento térmico).

O ponto isoelétrico (PIE) para a amostra AC6 mostrado na Figura 14, apresentou um valor de pH igual a 2,1 e para amostra AC6T um valor de pH igual a 2,6, valores próximos ao valor encontrado na literatura para a sílica que está em torno de pH igual a 2. Com isso verifica-se que é possível controlar a estabilidade do sistema a partir da variação do pH de modo que a dispersão coloidal possa ser utilizada para a preparação de filmes. Geralmente, um valor de potencial inferior a -30 mV indica que as partículas em solução são possivelmente estáveis, assim as suspensões são classificadas como instáveis ou estáveis de acordo com o intervalo +30 mV e -30 mV, sendo que partículas com potencial superiores a +30 mV também formam suspensões coloidais estáveis [69]. Com essa definição pode-se dizer que entre pH 1 e 4 as dispersões não apresentam boa estabilidade. O pesquisador WANG e colaboradores ressaltam que um valor de potencial Zeta maior que 30 mV significa uma maior estabilidade das partículas contra floculação e sedimentação.

A partir da Figura 14 verifica-se que tanto a amostra que foi submetida a um tratamento térmico a $80 \pm 0,2^\circ\text{C}$ quanto a amostra que foi submetida a esse tratamento e a um processo de diálise, apresentam ponto isoeletrônico próximo e ambas são estáveis no seu pH original.

4.2- CARACTERIZAÇÃO DO TAMANHO, DA POLIDISPERSÃO E DA MORFOLOGIA DAS NANOESFERAS DE SÍLICA

A técnica de espalhamento quase-elástico da luz (QELS) permitiu determinar o diâmetro médio no final da cinética (a partir do diâmetro hidrodinâmico) e a distribuição da população das esferas de sílica a partir das suspensões coloidais das mesmas. O diâmetro hidrodinâmico (D_h) é um dado importante, pois estima o raio da partícula em suspensão, levando em conta não só o tamanho isolado da esfera como também a região difusa de cargas formada pelos contra-íons e pela camada de hidratação. Além disso, a técnica permite calcular a variação da intensidade espalhada com o tempo de reação, e essa relação fornece informações dos tempos característicos dos processos de flutuação presentes na amostra, mostrando a cinética de evolução da síntese.

O QELS leva em conta o movimento Browniano das partículas, através da análise das flutuações da intensidade da luz espalhada por elas durante o tempo de medida. O movimento Browniano é o movimento aleatório de partículas num fluido como consequência dos choques entre moléculas e partículas do sistema. A relação entre o movimento e o tamanho das partículas é dada pela equação de STOKES-EINSTEIN (equação 9), onde para uma suspensão de partículas esféricas, com viscosidade η , sob temperatura T , o raio hidrodinâmico (R_h) é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão (D) das partículas como mostra a equação 9 [19]:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (9)$$

onde k é a constante de Boltzmann.

Pelas medidas de QELS obtiveram-se de gráficos de evolução da

cinética de síntese, a determinação do D_h das partículas em suspensão e o histograma de distribuição para as amostras AC0, AC2, AC5, AC6, AH1, AH2 AH3, LC1, LC3, HiC1, HiC2, A1 e C1. A evolução do valor do D_h na síntese e o histograma de distribuição de tamanhos estão apresentados nas Figuras 15 a 27. A cinética de formação das nanoesferas foi acompanhada por QELS em até no máximo 1700 minutos de reação. A cada 30 min uma alíquota era retirada da solução reacional e fazia-se a medida de QELS da amostra.

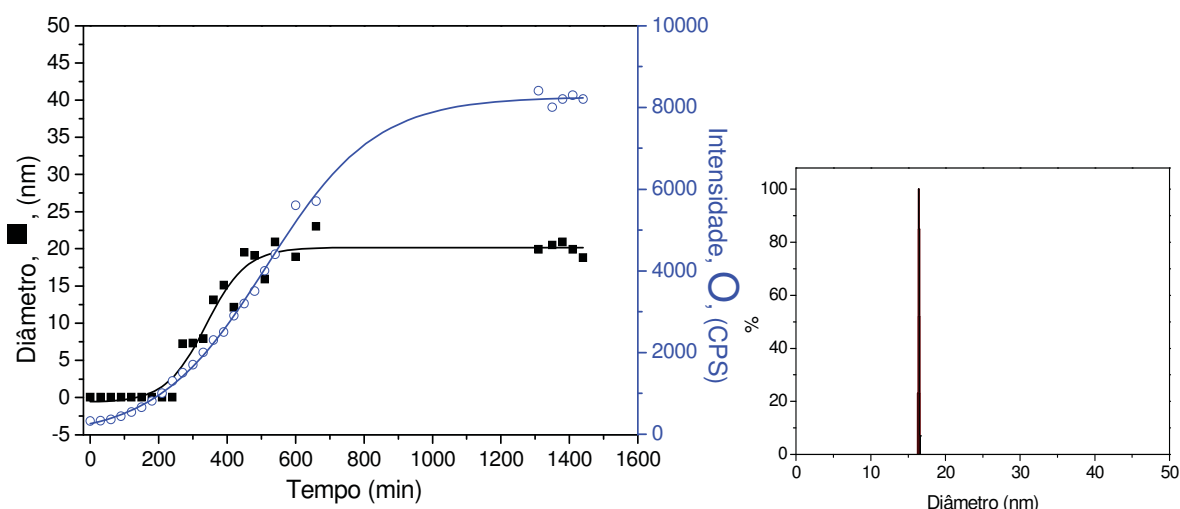


Figura 15: Variação do D_h e da Intensidade em função do tempo de reação da amostra AC0 e o histograma da distribuição de tamanho.

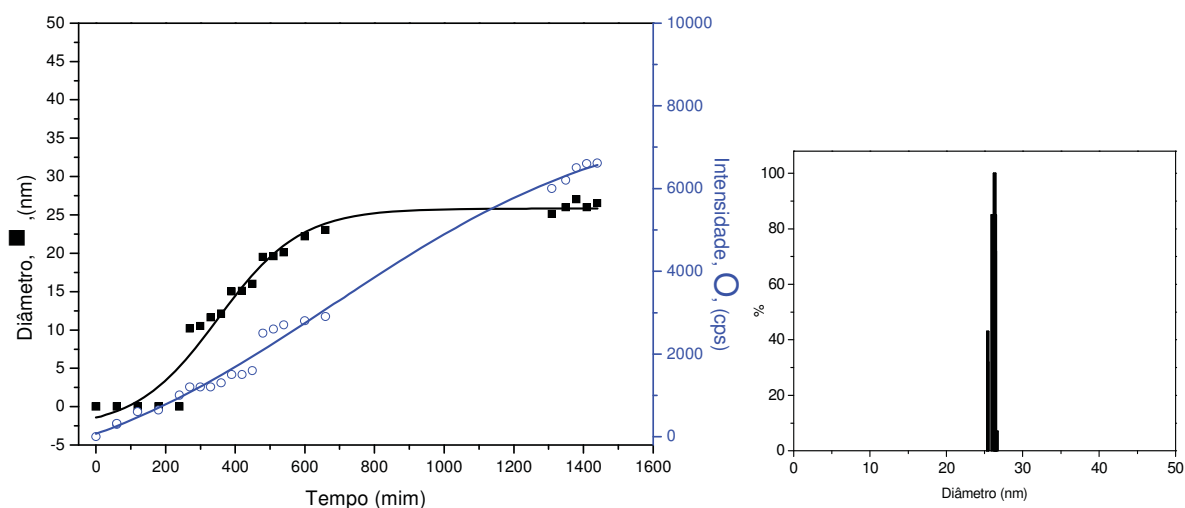


Figura 16: Variação do D_h e da Intensidade em função do tempo de reação da amostra AC2.e o histograma da distribuição de tamanho.

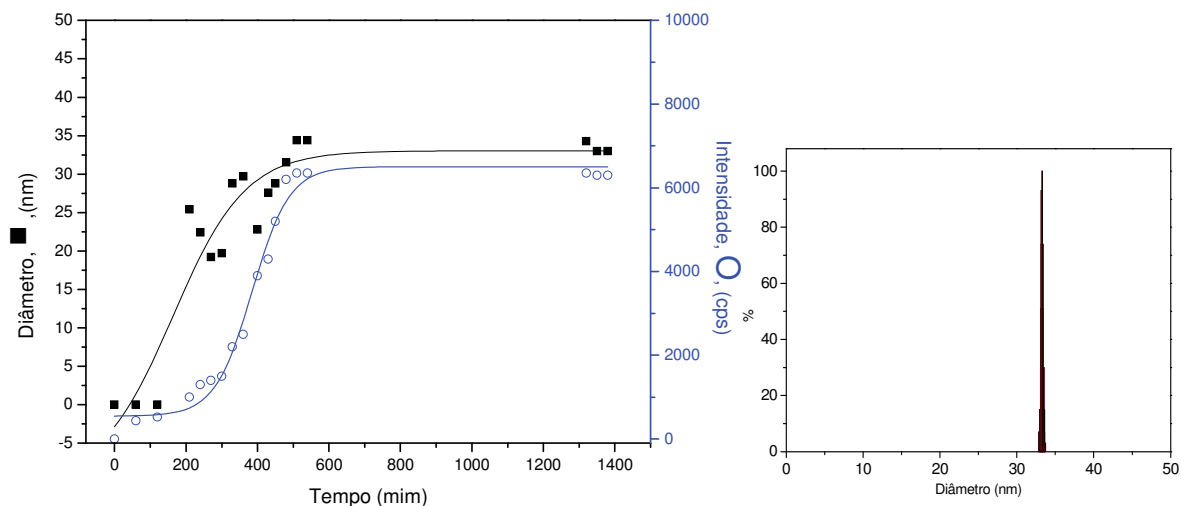


Figura 17: Variação do Dh e da Intensidade em função do tempo de reação da amostra AC5 e histograma de distribuição de tamanho.

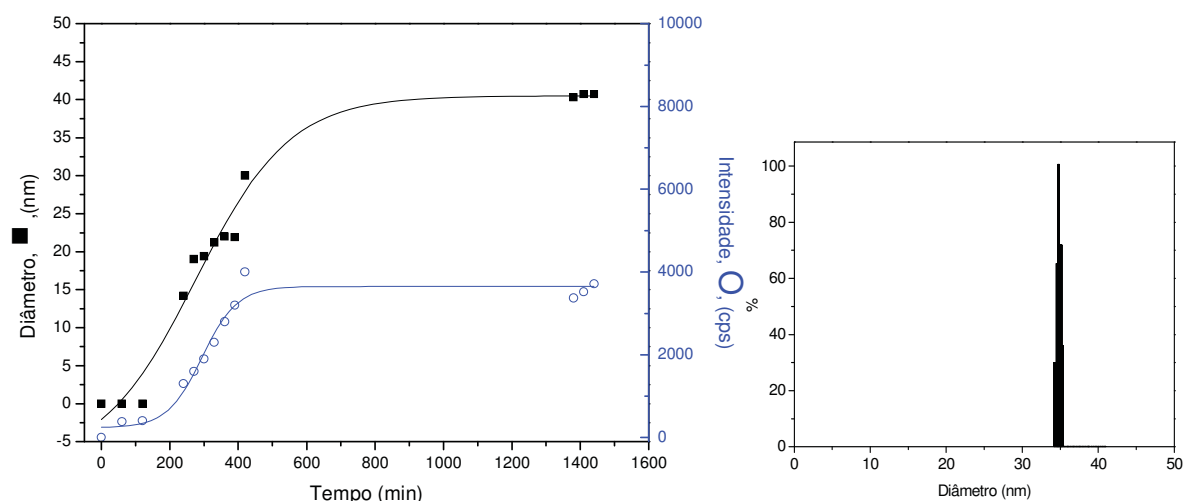


Figura 18: Variação do Dh e da Intensidade em função do tempo de reação da amostra AC6 e o histograma de distribuição de tamanho.

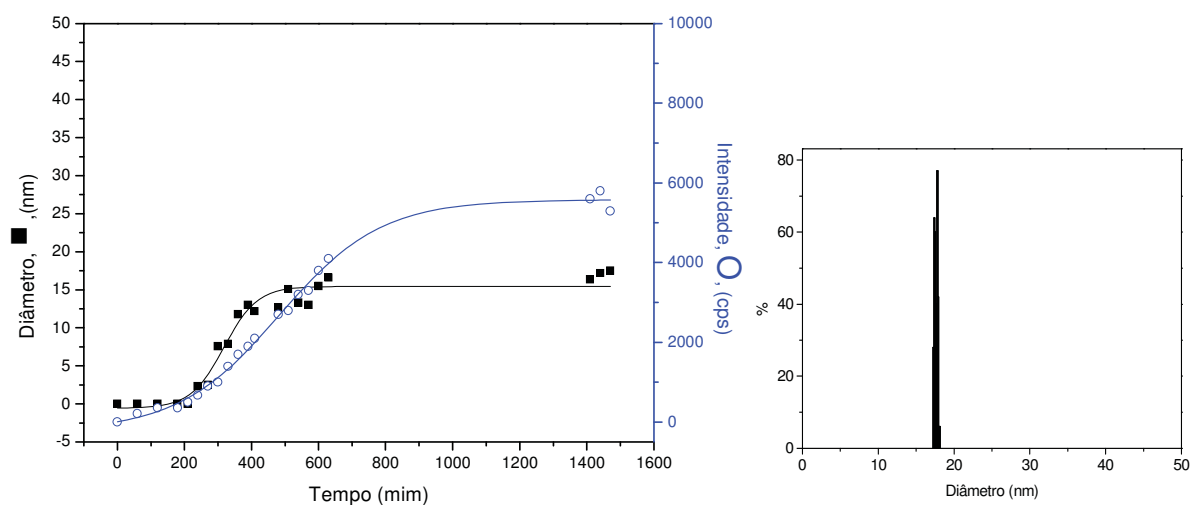


Figura 19: Variação do Dh e da intensidade em função do tempo de reação da amostra AH1 e o histograma de distribuição de tamanho.

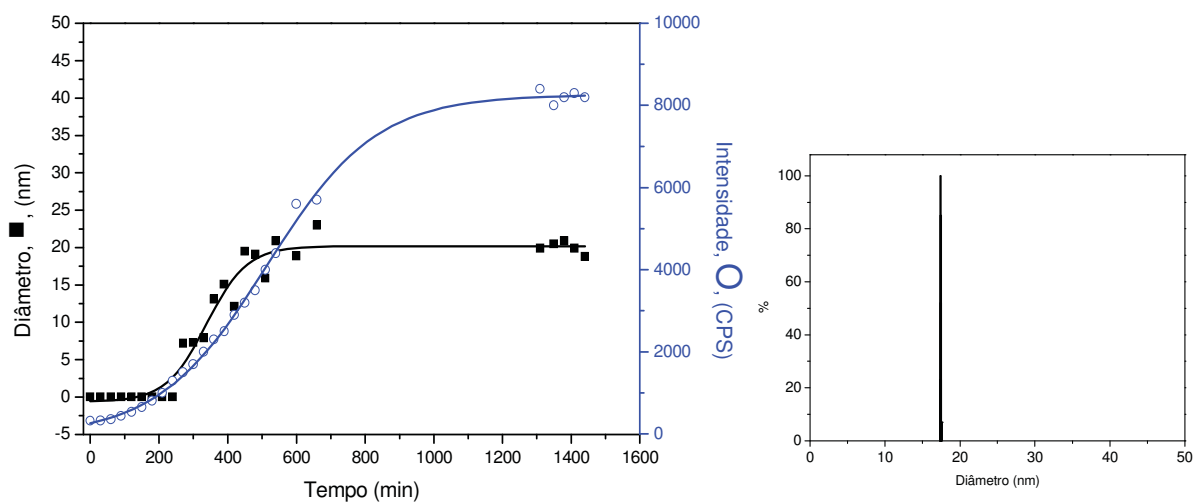


Figura 20: Variação do Dh e da intensidade em função do tempo de reação da amostra AH2 e o histograma de distribuição de tamanho.

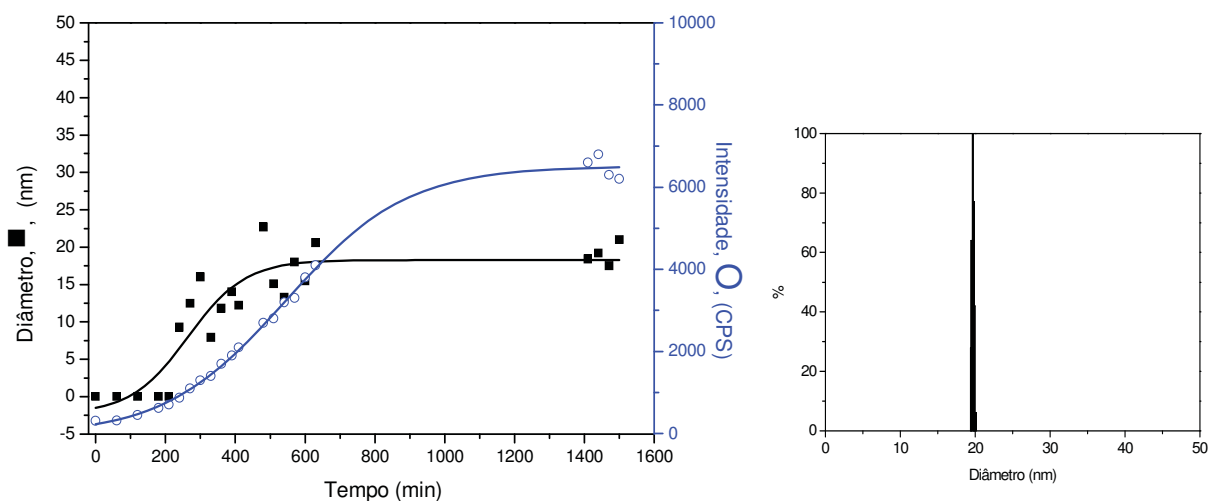


Figura 21: Variação do Dh e da intensidade em função do tempo de reação da amostra AH3 e o histograma de distribuição de tamanho.

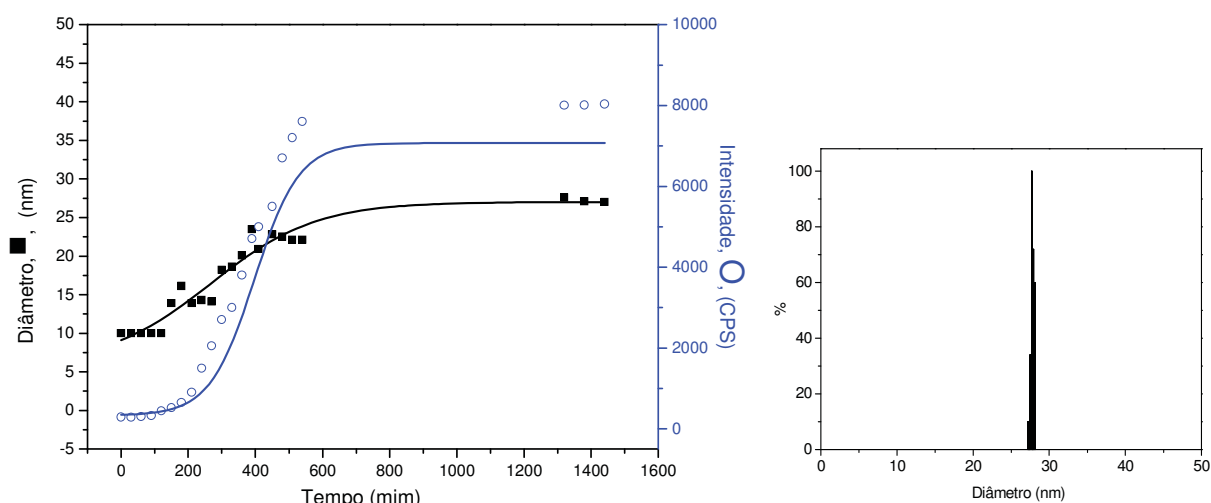


Figura 22: Variação do Dh e da intensidade em função do tempo de reação da amostra LC1 e o histograma de distribuição de tamanho.

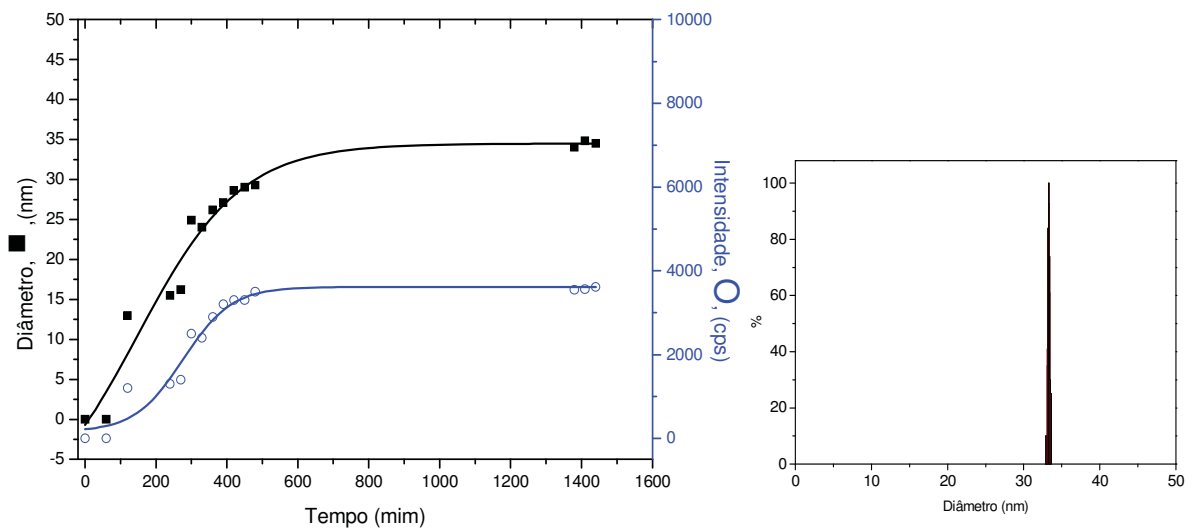


Figura 23: Variação do Dh e da intensidade em função do tempo de reação da amostra LC3 e o histograma de distribuição de tamanho.

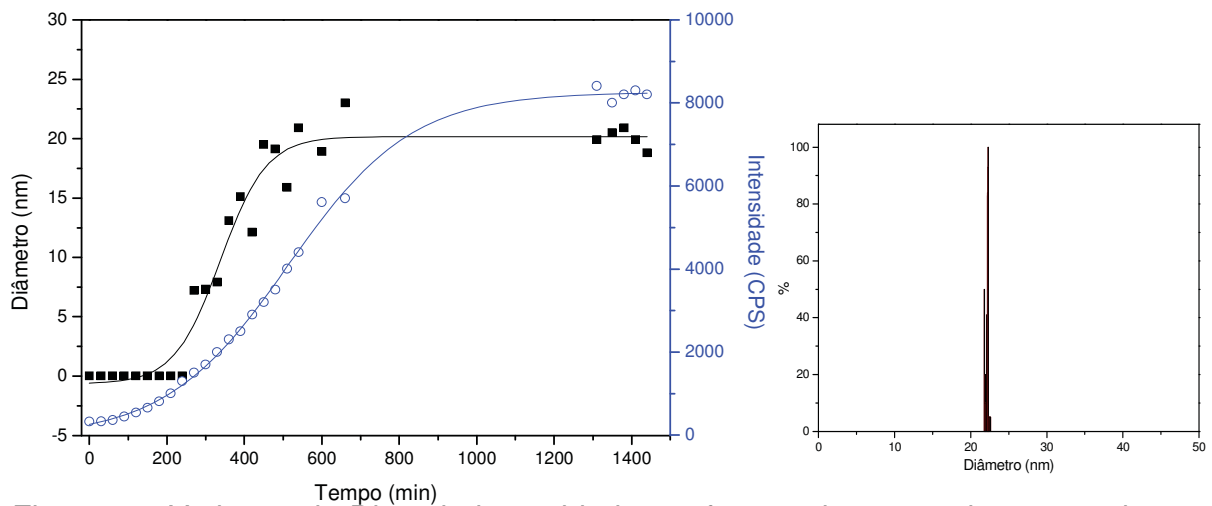


Figura 24: Variação do Dh e da intensidade em função do tempo de reação da amostra HiC1 e o histograma de distribuição de tamanho.

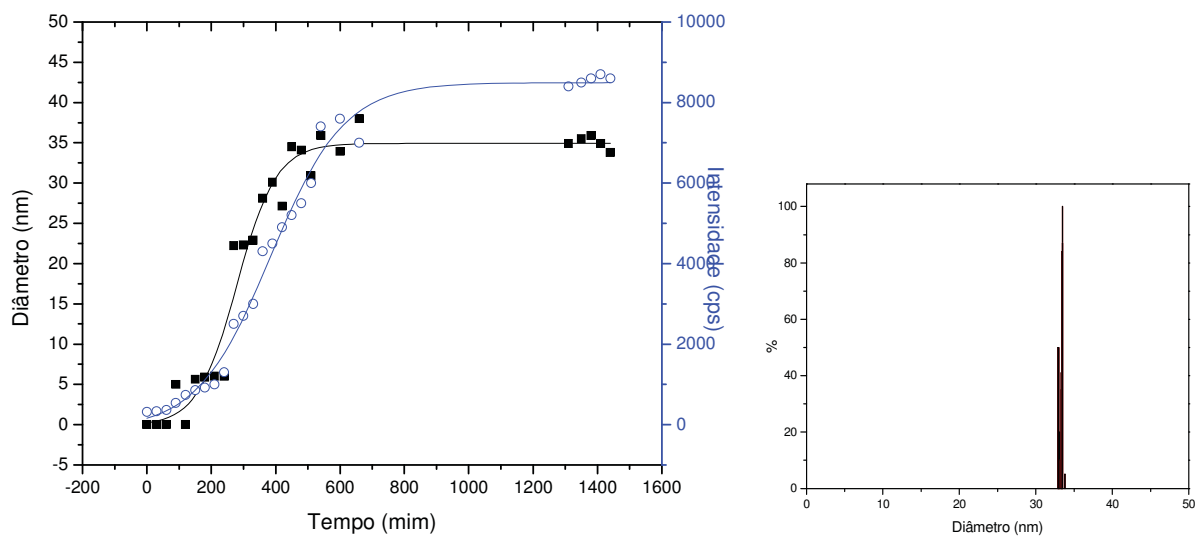


Figura 25: Variação do Dh e da intensidade em função do tempo de reação da amostra HiC2 e o histograma de distribuição de tamanho.

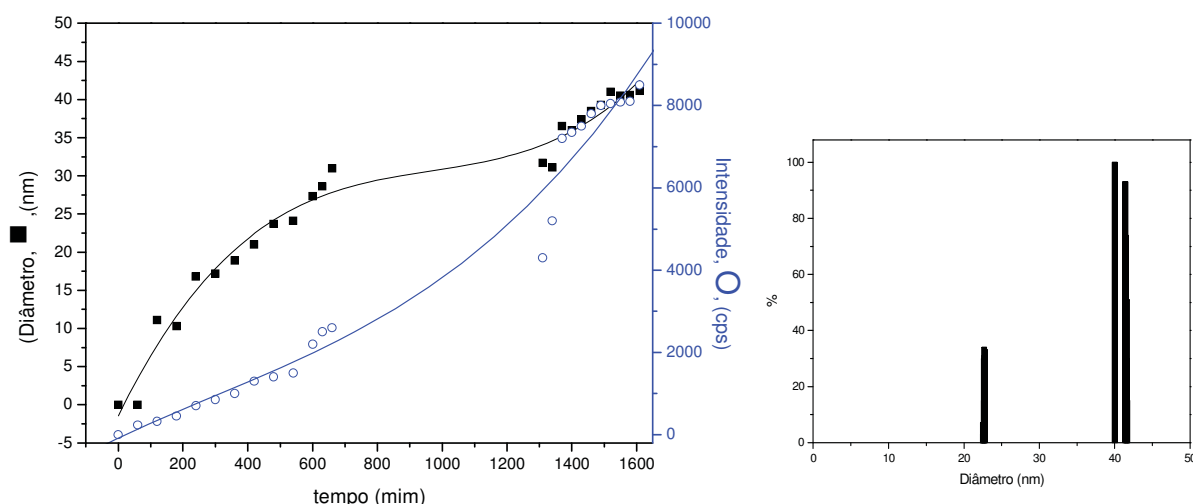


Figura 26: Variação do D_h e da intensidade em função do tempo de reação da amostra A1 e o histograma de distribuição de tamanho.

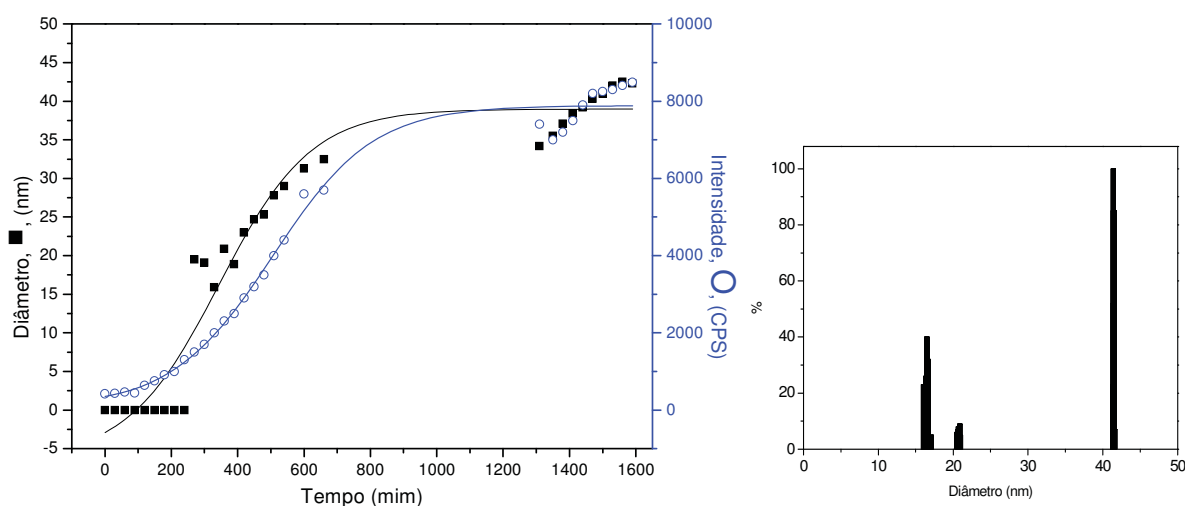


Figura 27: Variação do D_h e da intensidade em função do tempo de reação da amostra C1 e o histograma de distribuição de tamanho.

A análise das Figuras 15 (a) a 27 (a) que apresentam a evolução temporal da intensidade de radiação espalhada e do D_h das partículas para amostras preparadas com diferentes tipos e concentrações de catalisador e diferentes tipos de solventes orgânicos da fase apolar mostram que após aproximadamente 120 minutos de reação (amostra AC6, Figura 18) o valor da intensidade da luz espalhada sofre um aumento abrupto que está relacionado com a formação de núcleos (partículas), que por sua vez, passam a espalhar a radiação. Esta etapa de nucleação dura até aproximadamente 400 minutos de reação. Em seguida as curvas apresentam um patamar, indicando que as partículas nucleadas começam a crescer. Este crescimento das partículas pode

ocorrer por diferentes processos, como coagulação entre núcleos, dissolução dos núcleos menores seguida de reprecipitação nos maiores, entre outros. Essa mesma evolução no tamanho das partículas pode ser observada para as demais amostras, sendo que os tempos iniciais de nucleação e crescimento variam de uma amostra para outra como mostra a Tabela VI. A cinética da amostra A1 é uma exceção em relação às demais, já que apresenta um comportamento diferente devido à ausência de catalisador na síntese, ou seja, na ausência do aminoácido o início da nucleação é mais lento e no fim da síntese três populações de nanoesferas são formadas.

O Dh das partículas de sílica nas suspensões coloidais variou de 16 a 43 nm e as Figuras 15 (b) a 27 (b) mostram os histogramas de distribuição de diâmetro para as diversas amostras, que em sua maioria apresentam uma única população. Esses dados são fortes indícios de que os sistemas são monodispersos. Entretanto, somente pelas medidas de QELS não se pode descartar a existência de agregados de partículas nas dispersões

A Tabela VI apresenta a composições das amostras, o Dh das partículas no final da reação, os índices de polidispersão (IDP) e o tempo inicial de nucleação dos gráficos cujas das cinéticas estão expostas acima.

Tabela VI: Valores relacionados as amostras cujas cinéticas foram acompanhadas por QELS.

Amostra	Catalisador	Catalisador (mol. L ⁻¹)	Solvente	Dh final (nm)	IDP	Início da nucleação (min)	Desvio padrão (%)
AC0	L-arginina	3.3×10^{-1}	Cicloexano	18,8	0,19	250	1.2
AC2	L-arginina	$3,3 \times 10^{-2}$	Cicloexano	26,5	0,16	130	1.4
AC5	L-arginina	6.6×10^{-3}	Cicloexano	33,0	0,13	200	0.3
AC6	L-arginina	3.3×10^{-3}	Cicloexano	35,7	0,12	120	0.6
AH1	L-arginina	$3,3 \times 10^{-2}$	Heptano	16,5	0,18	160	1.2
AH2	L-arginina	6.6×10^{-3}	Heptano	17,3	0,16	110	0,5
AH3	L-arginina	3.3×10^{-3}	Heptano	19,2	0,21	130	1,5
LC1	L-lisina	$6,6 \times 10^{-2}$	Cicloexano	27,0	0,12	220	1,6
LC3	L-lisina	$3,3 \times 10^{-3}$	Cicloexano	35,4	0,12	120	1,6
HiC1	L-histidina	$3,3 \times 10^{-1}$	Cicloexano	22,2	0,15	210	1,8
HiC2	L-histidina	3.3×10^{-2}	Cicloexano	33,8	0,17	125	1,7
A1	L-arginina	$3,3 \times 10^{-3}$	-----	41,8	0,42	60	2,9
C1	-----	0	Cicloexano	42,6	0,46	420	6,3

A análise das Figuras 15 (b) a 27 (b) e dos valores de Dh e de IDP apresentados na Tabela VI mostram que de uma forma geral, as nanopartículas obtidas através de diferentes parâmetros de síntese, após a preparação, apresentam uma distribuição unimodal, ou seja, com um baixo índice de polidispersão (os valores dos IDP, em geral, são baixos, inferiores a 0,15). Dessa forma, as medidas mostram que o método de síntese utilizado permitiu a obtenção de colóides de nanoesferas de sílica monodispersos. No entanto, na ausência de catalisador (Figura 27) ou de solvente orgânico da fase apolar (Figura 26) formaram-se mais de uma população de nanoesferas, o que mostra a importância desses compostos para a obtenção de uma única população.

O tempo inicial de nucleação é considerado como sendo o primeiro ponto da curva em que ela muda de comportamento (primeira assíntota) e observa-se que na ausência de solvente orgânico na fase apolar essa mudança de comportamento ocorre após 60 minutos a partir do início da reação, indicando que o processo de formação das esferas nesse caso é muito mais rápido, já que o TEOS difunde para a fase polar mais rapidamente. No entanto, na ausência de catalisador o processo é bem mais lento, já que a taxa de hidrólise é reduzida e nanoesferas polidispersas são formadas mais lentamente. Na ausência de catalisador também se verifica a formação de um sistema mais polidisperso, além disso, o processo de nucleação é mais lento iniciando-se em aproximadamente 420 min, o que mostra que a taxa de hidrólise é altamente reduzida na ausência do aminoácido.

Também foi possível determinar o tempo inicial da nucleação (a partir de 120 min após o início da reação) e o tempo final da síntese, pois após aproximadamente 1400 min de reação o tamanho das partículas não se altera.

Este conjunto de resultados permite afirmar que à medida que a concentração de L-arginina (catalisador) aumenta, o diâmetro final das nanoesferas de sílica diminui, e que o início da etapa de nucleação é retardado, passando de 120 para 250 minutos quando a concentração aumenta de $3,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ para $3,3 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Dessa forma, os dados de QELS reafirmam a suposição feita por RMN, de que a área superficial total das nanoesferas aumenta com a diminuição da concentração de aminoácido.

A Figura 28 mostra a relação entre o tipo de solvente e o Dh mantendo constantes os outros parâmetros de síntese.

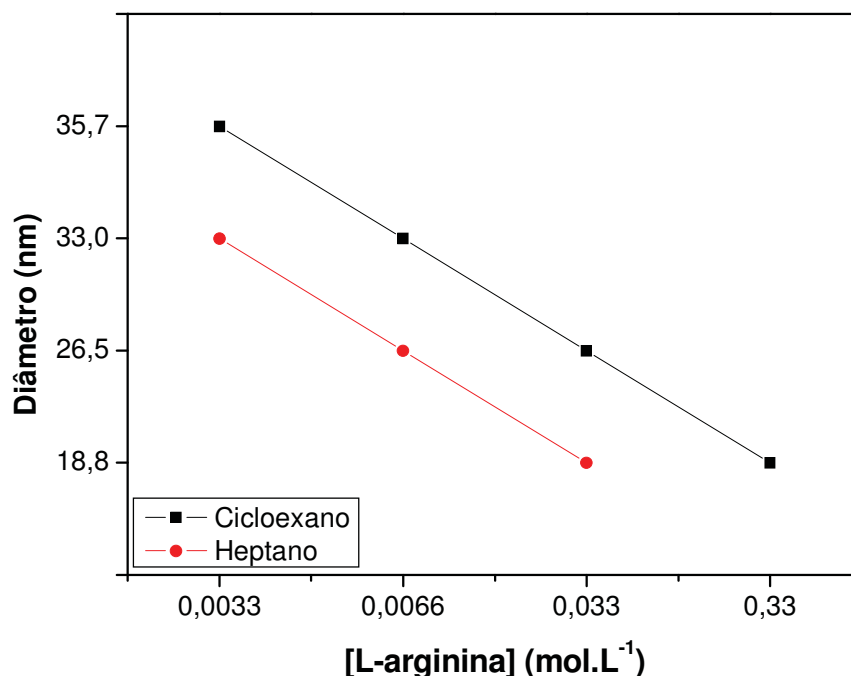


Figura 28: Gráfico do diâmetro das nanoesferas em função da concentração de catalisador e do tipo de solvente.

Ao observar a Figura 28 é nítido que as amostras preparadas com cicloexano, em substituição ao heptano, mantendo-se as demais condições de síntese constantes, apresentam partículas com Dh finais maiores. A Figura também mostra a relação entre a concentração de catalisador e o Dh final das nanoesferas. Além disso, verifica-se que independente do tipo de solvente orgânico utilizado, ao aumentar a concentração de catalisador (L-arginina) o Dh final das nanoesferas sintetizadas é menor.

Os estudos feitos por QELS também permitiram concluir que ao alterar o tipo de catalisador mantendo constantes os outros parâmetros de síntese, o valor final do Dh varia, sendo menores os valores obtidos ao se utilizar L-arginina em substituição a L-histidina, como pode ser visto na Figura 29. Já em relação a substituição da L-arginina pela L-lisina, não se observou significativa variação entre os valores dos diâmetros obtidos no final da síntese.

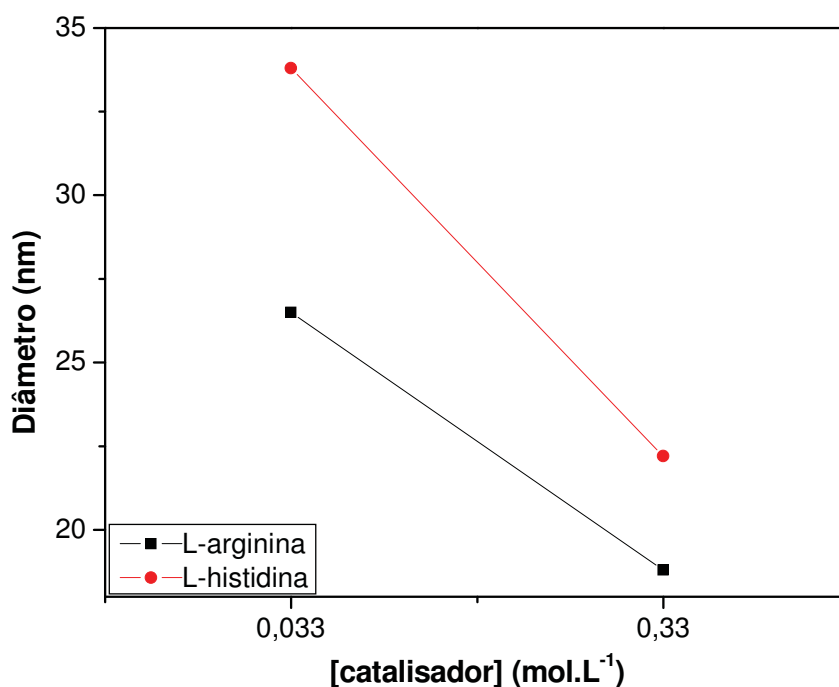


Figura 29: Gráfico do diâmetro das nanoesferas em função da concentração de catalisador e do tipo de catalisador.

No entanto, alterar a concentração de catalisador, tipo de catalisador e tipo de solvente da fase orgânica não altera possibilidade de síntese de sistemas coloidais monodispersos. Além disso, verificou-se a forte influência da concentração do catalisador, do tipo de catalisador e do tipo de solvente na evolução da cinética.

Devido ao fato de que o diâmetro das nanoesferas é o fator principal na determinação do tamanho dos poros de aglomerados formados a partir das mesmas e que esferas monodispersas são cruciais na nanolitografia, os pequenos valores de desvio padrão (Tabela VI) são um pré-requisito fundamental para preparação de materiais com estrutura porosa regular sob medida confiável. Essas medidas mostram que os menores valores de desvio

padrão são obtidos quando se utiliza L-arginina como catalisador em maiores concentrações e cicloexano como solvente da fase apolar. Dessa forma, essas amostras são preferenciais para a obtenção de arranjos periódicos. A Tabela VI mostra também que os valores do desvio padrão para as partículas de maior diâmetro são menores do que para as de menor diâmetro.

Além da análise por QELS foi feita a determinação da área superficial e do diâmetro de poros das nanoesferas. Esses valores foram obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 usando a equação de BET (em referência a equação de S. BRUNAUER, P. EMMETT e E. TELLER) [70].

Foram analisadas três amostras (AC2, AC6 e AC8) variando-se a concentração de arginina ($3,3 \times 10^{-2}$, $3,3 \times 10^{-3}$, $3,3 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, respectivamente) e utilizando cicloexano como catalisador. As isotermas de adsorção/dessorção destas amostras estão apresentadas nas Figuras 30,31 e 32.

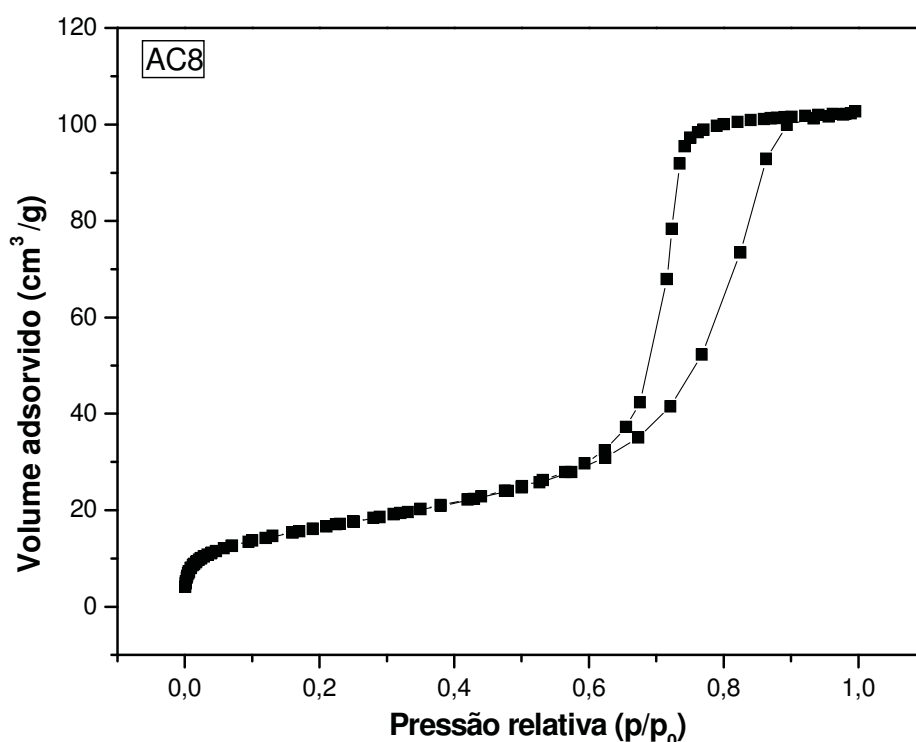


Figura 30: Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 para a amostra AC8.

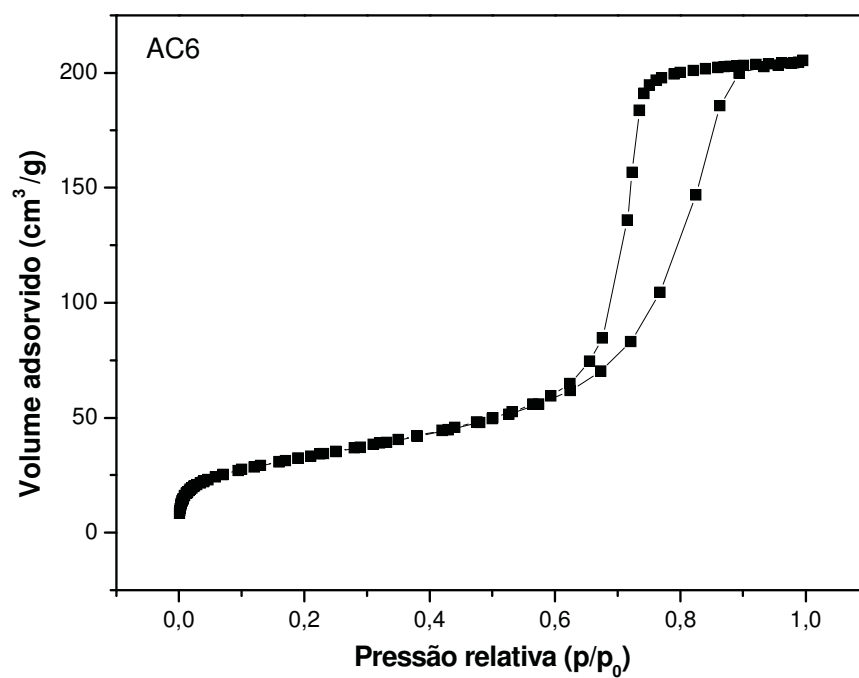


Figura 31: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para a amostra AC6.

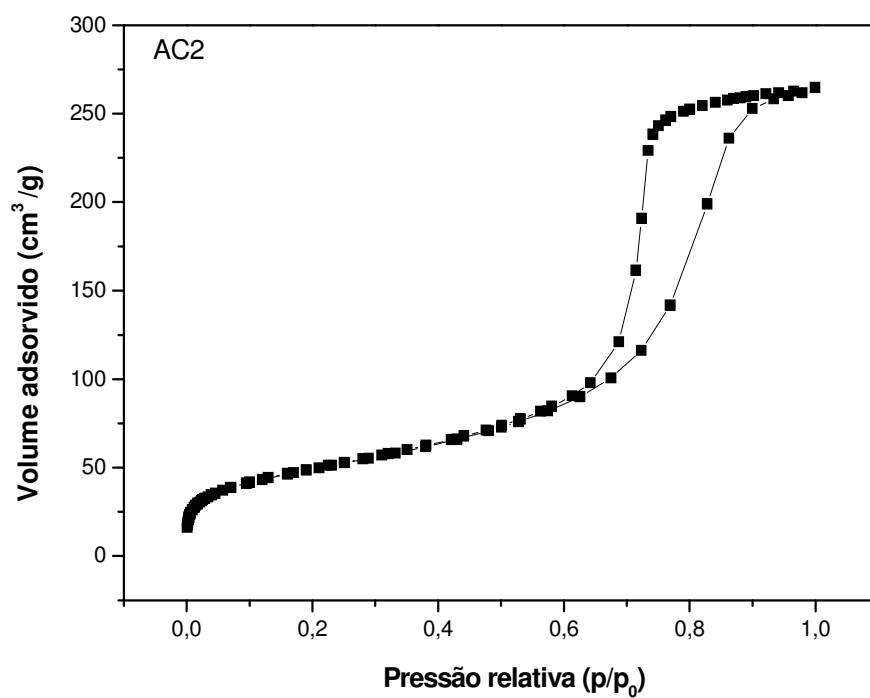


Figura 32: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para a amostra AC2.

As curvas das isotermas são obtidas a partir dos valores de volume de nitrogênio adsorvido no material em função da pressão relativa p/p_0 , onde p_0 é a pressão de saturação do gás, ou seja, a pressão em que o gás entrará em equilíbrio com a forma líquida na temperatura de ebulição do nitrogênio. Deste modo, a isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás n adsorvido ou dessorvido por um sólido, a uma temperatura constante em função da pressão do gás. As isotermas obtidas se enquadram nas do tipo IV (classificação IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry), características de materiais mesoporosos. Estas isotermas apresentam uma região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido varia muito. Esse formato está relacionado com o preenchimento completo dos mesoporos em pressões relativas menor que 1 ($p/p_0 < 1$). Esta isoterma serve como uma impressão digital da geometria específica da estrutura dos poros, na qual esses fenômenos ocorrem. Sua posição determina o tamanho do poro característico do material e fornece indícios sobre o volume do poro. Quanto menor sua inclinação mais homogênea é a distribuição de tamanho dos poros

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido devido à diferença de raios entre a “boca” do poro e o interior do poro. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros. As histereses observadas nas Figuras 30, 31 e 32 estão localizadas entre de $p/p_0 = 0,6$ e $0,9$ e são do tipo H2 de acordo com a IUPAC e são características de materiais mesoporosos (com diâmetro de poros entre 2,5 e 100 nm). Esse tipo de histerese está associado a uma estrutura mais complexa, na qual a distribuição de tamanho de poros e a forma não estão bem definidas.

A Tabela VII apresenta a relação entre os valores do diâmetro das nanoesferas e a área superficial e o diâmetro dos poros das amostras analisadas utilizando o método proposto por BET.

Tabela VII: Valores obtidos a partir das amostras analisadas por adsorção/dessorção de N₂.

AMOSTRA	DIÂMETRO (nm)	ÁREA SUPERFICIAL (m ² g ⁻¹)	DIÂMETRO DOS POROS (nm)
AC2	26,5	178,7	9,5
AC6	35,7	170,7	8,2
AC8	39,0	111,1	9,5

A partir da análise das isotermas foram determinadas as áreas superficiais das amostras de nanoesferas de sílica; os resultados (Tabela VII) mostram que quanto menor o diâmetro das nanoesferas maior é a área superficial total. Por outro lado, o diâmetro dos poros permanece aproximadamente o mesmo independentemente do diâmetro das nanoesferas, enquanto o valor de $\sim 180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ observado para a área de superfície evidencia o sucesso na síntese de um material nanométrico com uma área superficial considerável. Com as devidas proporções, esta área pode ser comparada a da sílica-gel 60 (Merck), que possui área superficial de $341,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [71]. Além disso, a relação entre diâmetro das nanoesferas e área superficial confirma o que foi proposto a partir das medidas de RMN ao relacionar que menores diâmetros geram maior área superficial total e conseqüentemente um maior número de grupos silanóis de superfície.

CAPÍTULO 5 - CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DAS NANOESFERAS

5.1- ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)

Partículas com tamanho na ordem de dimensões coloidais numa matriz de densidade eletrônica homogênea espalham a raios X, portanto apresentam espectros de SAXS se existir diferenças na densidade eletrônica entre as fases [72]. Essa técnica fornece informações sobre a geometria das partículas (tamanho e forma) e sobre a posição de uma das partículas em relação às outras. A intensidade desse espalhamento $I(q)$ é descrita em termos do módulo do vetor de espalhamento q , definido pela equação 10.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (10)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ o ângulo de espalhamento. Esse ângulo de espalhamento é $\frac{1}{2}$ do ângulo de difração de Bragg. A dependência angular da intensidade espalhada está diretamente relacionada ao fator de forma $P(q)$ das partículas e ao fator de estrutura $S(q)$ do conjunto. Então, para um sistema concentrado de N partículas idênticas distribuídas ao acaso a intensidade espalhada será dada por (equação 11):

$$I(q) \propto \sum_n P_n \quad (11)$$

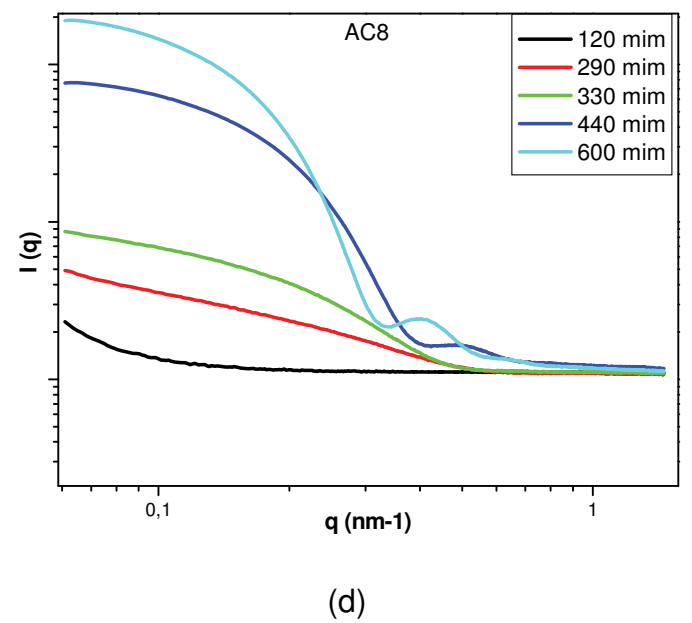
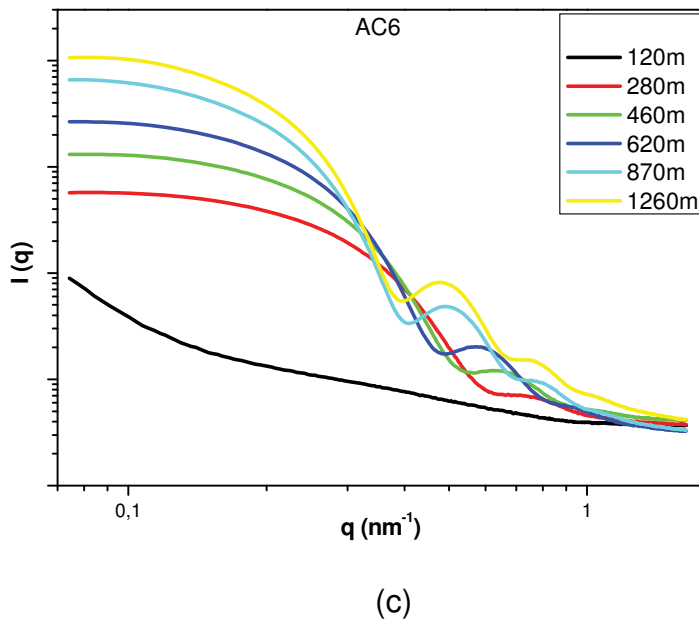
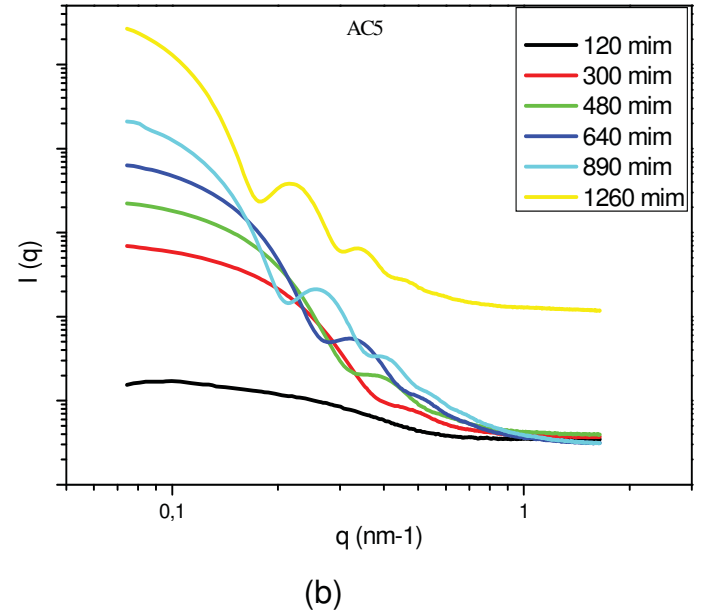
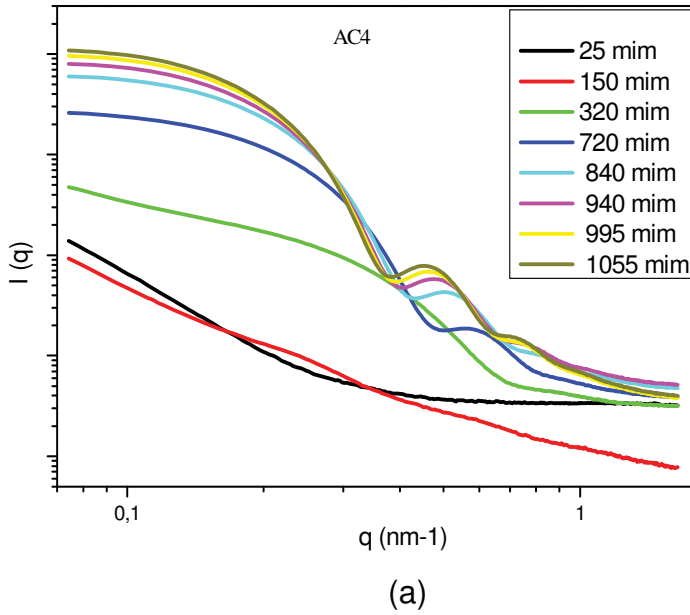
Para um sistema diluído de esferas ou partículas esferoidais, orientadas ao acaso, a intensidade espalhada $I(q)$, pela teoria de GUINIER é dada por [72]:

$$I(q) = K \Delta\rho \int_0^\infty D(R) V(R)^2 P(q, R)^2 dR \quad (12)$$

onde, K é uma constante relacionada à densidade do número de partículas, $\Delta\rho$ é o contraste eletrônico entre a partícula e o meio, $D(R)$ é a distribuição de tamanho, $V(R)$ é o volume de cada esfera e $P(q, R)$ é o fator de forma da esfera uniforme de raio R , dada por [73] :

$$P(q, R) = \frac{3 \sin(q, R) - qR \cos(q, R)}{(qR)^3} \quad (13)$$

A evolução temporal "in-situ" das curvas de intensidade de SAXS, $I(q)$, em função do módulo do vetor de espalhamento, q , em escala log-log são apresentados na Figura 33.



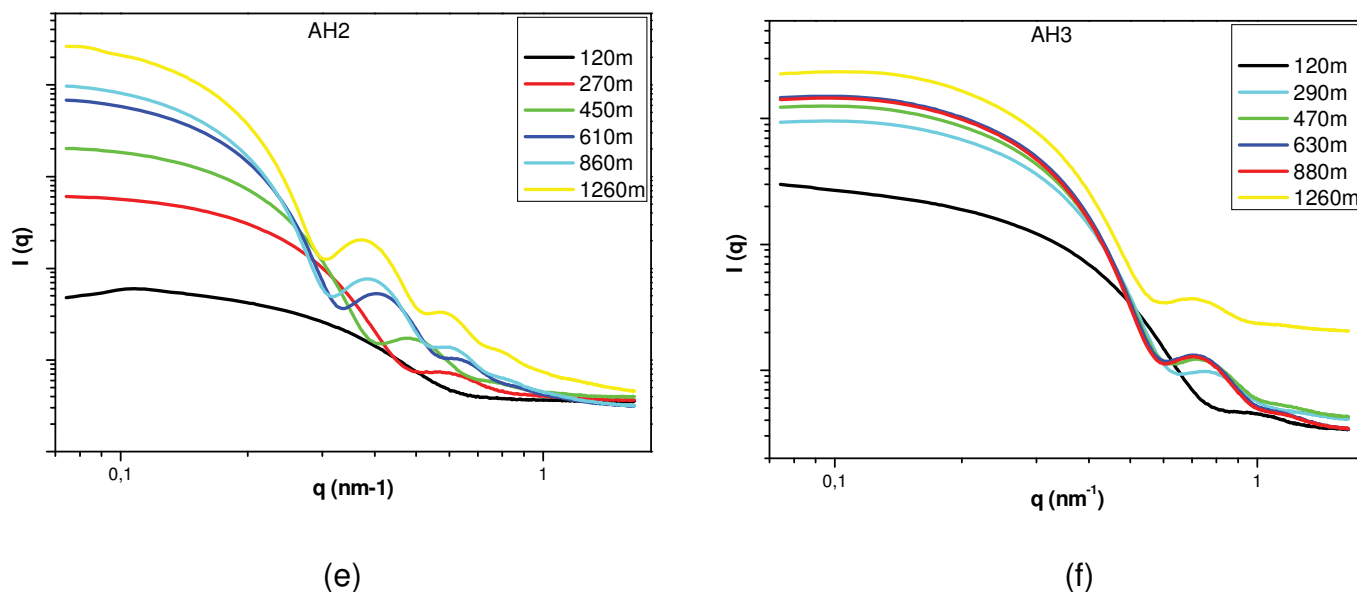


Figura 33: Evolução temporal da curvas de SAXS “in situ” para as amostras (a) AC4 (b) AC5, (c) AC6, (d) AC8, (e) AH2 e (f) AH3.

A tabela VIII apresenta o resumo dos parâmetros de síntese utilizados no preparo dessas suspensões de nanoesferas de sílica, sendo que para todas utilizou-se L-arginina como catalisador.

Tabela VIII: Parâmetros de síntese das amostras analisadas “in situ”.

Amostra	Solvente	[Catalisador] (mol/L)	Raio (nm) GUINIER
AC4	cicloexano	1.3×10^{-2}	9,5
AC5	cicloexano	6.6×10^{-3}	10,2
AC6	cicloexano	3.3×10^{-3}	10,9
AC8	cicloexano	3.3×10^{-4}	13,9
AH2	heptano	6.6×10^{-3}	8,7
AH3	heptano	3.3×10^{-3}	6,2

As curvas experimentais mostram, para todas as amostras, a presença de duas regiões praticamente lineares, ou seja, independentes do módulo do vetor espalhamento: uma em pequenos valores de q ($q < 0,1 \text{ nm}^{-1}$) e outra em grandes valores de q ($q > 1 \text{ nm}^{-1}$). Na primeira região ($q < 0,1 \text{ nm}^{-1}$), observa-se que a curva $I(q)$ é praticamente independente de q , indicando que os objetos espalhadores constituem um sistema diluído de partículas não correlacionadas

especialmente [74]. Conseqüentemente, o modelo de GUINIER pode ser aplicado nessa região.

Na segunda região linear ($q > 1 \text{ nm}^{-1}$), ao fim da curva de espalhamento, todas as amostras investigadas por SAXS, possuem inclinação da reta de acordo com a lei de POROD [74] dada pela equação:

$$I(q) = \frac{A}{q^4} + B \quad (14)$$

onde A é proporcional a área da interface entre as partículas e a matriz líquida, e B é a contribuição das flutuações da densidade eletrônica na matriz e nas partículas. A intensidade $I(q)$ é proporcional a q^{-D} , onde D é uma dimensão. A lei de Porod foi desenvolvida para um sistema monodisperso e prevê que para $D = -4$, a interface entre as partículas espalhadoras e a matriz é bem definida (existem apenas duas densidades eletrônicas), ou seja, as partículas possuem superfície lisa e bem definida não apresentando assim uma quantidade significativa de poros.

O limite de POROD consiste na análise da região da curva de espalhamento onde os valores de q são muito maiores que os valores do inverso do tamanho médio das partículas espalhadoras. Logo, nessa região a intensidade espalhada possui informações apenas sobre características da interface. Entre essas duas regiões aparece outra região formada por franjas de interferência, características da presença de esferas monodispersas e seu tamanho podem ser estimados a partir da distância entre estes máximos.

De um modo geral, quando a curva de espalhamento apresenta um máximo de espalhamento a baixos ângulos, podemos relacioná-lo com a presença de correlações entre as posições dos centros espalhadores. Podemos deduzir uma distância média, d , entre as partículas vizinhas a partir do valor da posição do máximo ($q_{\text{máx}}$), empregando a relação da equação 15.

$$d = \frac{2\Pi}{q_{\text{máx}}} \quad (15)$$

O programa Fit2D foi usado para resolver a integral da equação de

GUINIER (equação 12) e assim obter os valores das intensidades experimentais de SAXS em função de q . O programa SASfit foi utilizado para calcular parâmetros relacionados as nanoesferas de sílica tais como: Raio de giro (R_g), fator de forma $P(q)$ e fator de estrutura $S(q)$.

5.2- INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO NO PROCESSO DE FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DAS NANOESFERAS

A influência do tempo de síntese sobre o processo de formação e crescimento das partículas foi analisada por SAXS. A Figura 33 apresenta gráficos da $I(q)$ por SAXS em função do módulo de q das cinéticas de reação de diferentes sínteses, onde em cada uma foi variado um determinado parâmetro como mostra a Tabela IX.

De um modo geral, esses gráficos apresentam um comportamento análogo e indicam perfeitamente a influência do tempo de reação no tamanho dos objetos espalhadores, pois a intensidade de $I(q)$ aumenta com a evolução da reação, ou seja, quanto maior a nanoesfera maior será o deslocamento da intensidade para maiores valores na região de módulos pequenos de q .

Em valores maiores do módulo do q ($q > 1 \text{ nm}^{-1}$) as curvas tendem a formar uma curva só, com inclinação de aproximadamente -4, em razão da monodispersidade das partículas. Esse comportamento é característico de um sistema com duas densidades eletrônicas (uma referente às nanoesferas e a outra referente ao meio no qual elas estão suspensas). Observa-se que essa inclinação permanece constante com o tempo.

Entre essas duas regiões existe a presença de franjas caracterizam a presença de esferas monodispersas e seu tamanho pode ser estimado a partir da distância entre estes máximos.

Para a maioria das amostras após 120 minutos de síntese inicia-se o aparecimento das franjas, o que caracteriza o processo de formação e crescimento das nanoesferas. Nota-se ainda que o valor de q para o primeiro máximo desloca-se para valores de q menores com o aumento do tempo de reação, indicando o crescimento das esferas. Para a amostra AC8 essa evolução só é observada após 320 minutos de reação indicando um processo

de formação e crescimento de partículas mais lento. Os valores de tamanho foram agrupados na Tabela IX.

Observa-se claramente que, independentemente da natureza do catalisador, a evolução temporal de todas as curvas de espalhamento obedecem a uma mesma tendência, portanto uma análise detalhada deste comportamento é apresentada apenas para a amostra AC6.

A Figura 34 apresenta a evolução das curvas originais de SAXS obtidas durante os primeiros minutos de reação. Cada medida teve duração de 150s, e a análise foi iniciada 90 minutos após o início da reação e finalizada 150 minutos após o início da reação. Observa-se um aumento nas intensidades das curvas de SAXS com o tempo, que é mais pronunciada durante os primeiros 25 min observados e depois apresenta pouca evolução.

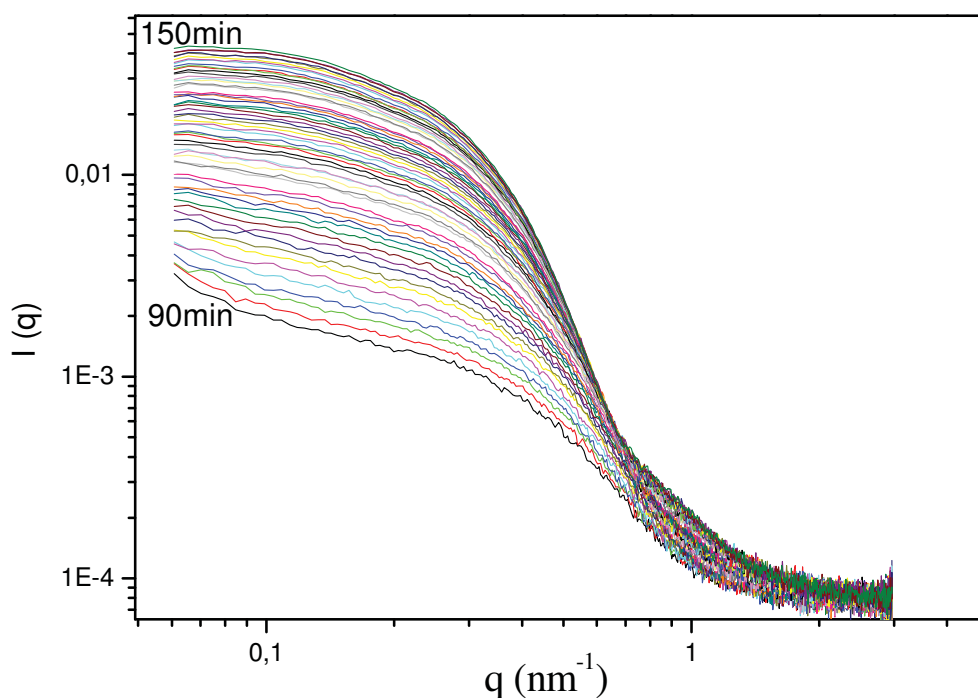


Figura 34: Evolução temporal das curvas de SAXS durante 60 minutos de reação a 60°C.

A Figura 35 mostra a evolução temporal "in-situ" das curvas experimentais das intensidades de SAXS, $I(q)$, após 280 minutos de reação, em função do módulo do vetor de espalhamento, q , em escala logarítmica, assim como as curvas teóricas (linhas contínuas) a partir das quais é possível verificar claramente as três regiões descritas para a amostra AC6.

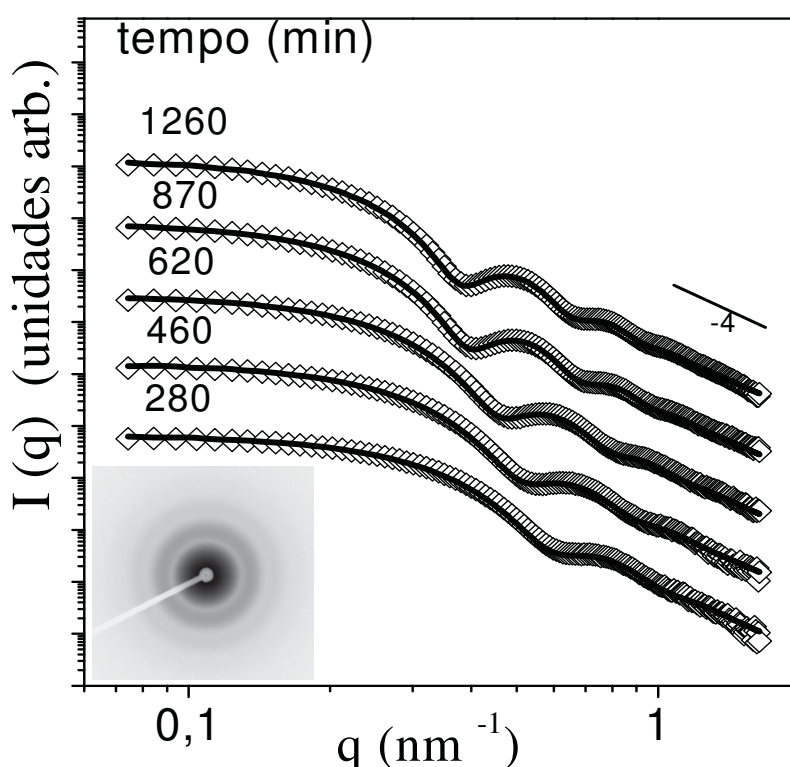


Figura 35: Evolução temporal "in situ" da curvas de SAXS em função de q entre 280 e 1260 minutos de reação para a amostra AC6.

O insert da Figura 35 é a imagem bidimensional obtida por SAXS. Quando o feixe de raios X incide nesses materiais, este gera um espalhamento através do qual se obtêm informações sobre a estrutura do material. Com as imagens de SAXS, que são informações bidimensionais captadas pelo detector após a difração do feixe de raios X, uma quantidade de intensidade é medida gerando uma imagem do feixe de raios X espalhada pela posição de cada átomo da estrutura, sendo possível obter assim informações sobre o arranjo estrutural do material.

A figura 36 mostra a evolução da densidade numérica $D(R)$ das nanoesferas, obtido a partir do melhor ajuste da curva experimental dos dados

de SAXS (linha contínua na Figura 36 gerada pelo programa SASfit em função do valor do raio das partículas. O valor de densidade numérica é obtido pela equação 16:

$$D(R) = \int N(R).dR \quad (16)$$

na qual $N(R).dR$ é o número de partículas por unidade de volume com raio entre R e $R+dR$.

O valor do raio corresponde ao máximo da função de distribuição (vide Tabela VII), que se desloca continuamente de 6,9 para 11,3 nm com a evolução do tempo de síntese de 280 para 1260 min. Verifica-se que o tamanho das nanoesferas aumenta com o avanço da reação indicando que o tamanho das partículas pode ser controlado por meio do tempo de reação. Além disso, a área e altura das curvas são funções independentes do tempo, o que permite concluir que o número de nanoesferas permanece constante durante a reação, ocorrendo apenas o crescimento das mesmas.

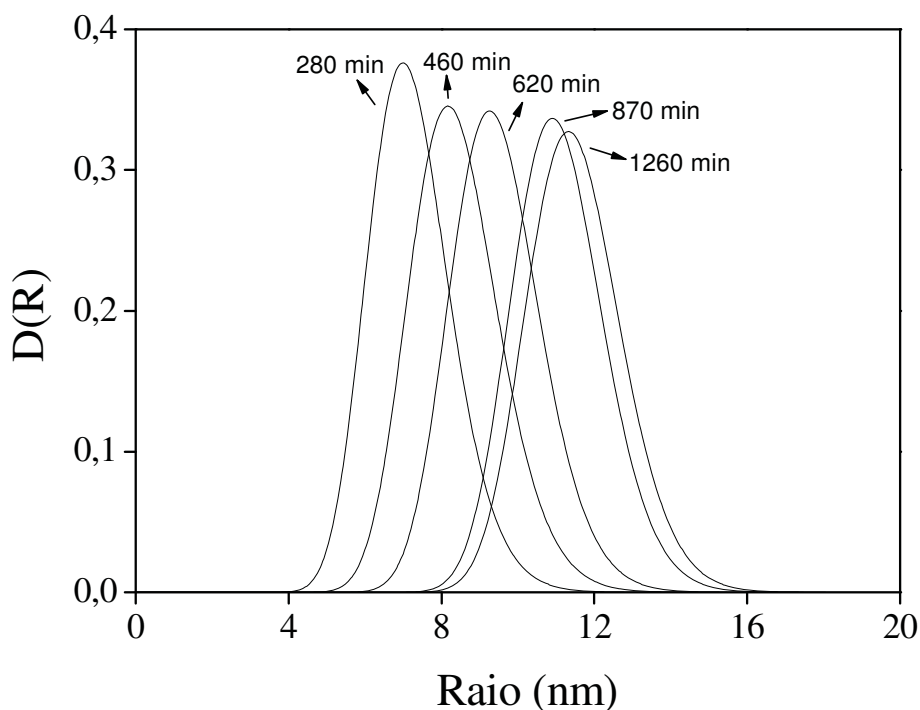


Figura 36: Densidade numérica $D(R)$ como função do raio R (nm) da amostra AC6.

A Figura 37 mostra valores da fração em volume do raio médio obtidos por SAXS em função do tempo de reação. Inicialmente o crescimento das partículas é fortemente dependente do tempo, mas após aproximadamente 900 min de reação o valor do raio praticamente não muda. Uma relação similar é observada para a evolução da fração volumétrica. Como as duas curvas possuem a mesma inclinação, conclui-se que o crescimento das esferas ocorre de maneira homogênea, elas crescem juntas e atingem o mesmo tamanho.

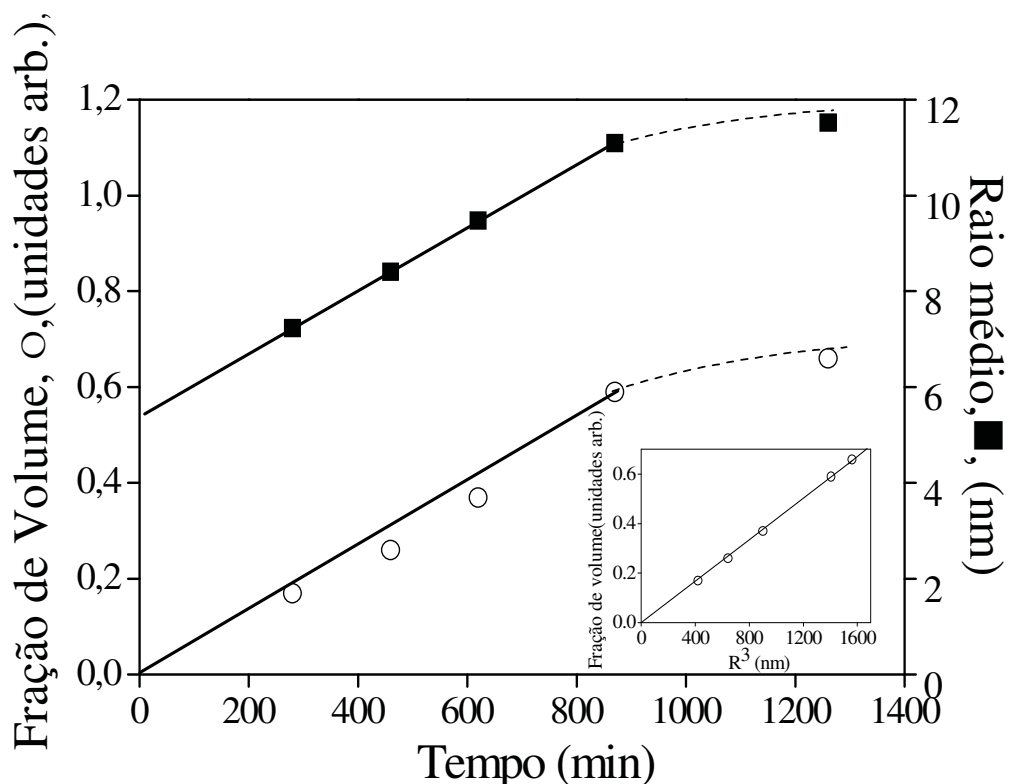


Figura 37: Evolução temporal do raio médio e da fração volumétrica (amostra AC6).

No caso particular de um sistema formado por duas fases (nanoesferas e solvente), que apresenta somente dois valores de densidade eletrônica, tem-se:

$$\langle \eta^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (17)$$

onde $\langle \eta^2 \rangle$ é o valor médio do quadrado das variações de densidade eletrônica, $\varphi_1 \varphi_2$ são as frações do volume total ocupadas pelas fases 1 e 2,

respectivamente, e $\rho_1 - \rho_2$ é a diferença de densidade eletrônica entre as fases. Dessa forma, a fração de volume das nanoesferas de sílica está diretamente relacionada com as variações de densidade eletrônica.

Tanto a relação entre a fração de volume e o tempo, como a do raio médio com tempo (Figura 37), são lineares e pode ser dada pela equação 18 a seguir, no caso do tempo:

$$R(t) = R(0) + Kt \quad (18)$$

onde K é a inclinação da reta e $R(0)$ é o Raio inicial da partícula. Essa relação permite afirmar que o crescimento das nanoesferas ocorre a partir da adição de monômeros na superfície das partículas. Além disso, como a relação entre a fração em volume e o tempo é linear, a reação é de ordem zero. Isso pode ser consequência das duas fases presentes no sistema reacional sendo uma, indicando que a difusão de espécies reativas para o meio polar é mais rápida do que a taxa de hidrólise e a consequente formação de monômeros. Dessa forma, monômeros são formados lentamente na interface entre as duas fases, através da hidrólise básica do TEOS e em seguida são consumidos pela reação de condensação contínua que ocorre na superfície das partículas permitindo assim o crescimento das nanoesferas.

A inserção na Figura 37 mostra a dependência linear entre a fração em volume e o cubo do tamanho, R^3 . Esta dependência é esperada quando: *i*) todas as partículas crescem de forma idêntica e, portanto, a curva de distribuição de tamanhos é estreita; e *ii*) o número de partículas permanece constante durante o crescimento. Portanto, a análise desta relação permite concluir que as partículas crescem de forma igual, o sistema é monodisperso e o número de partículas não se altera durante a reação após a fase inicial de nucleação.

A presença de duas fases no meio reacional associado ao uso de catalisadores pouco ácidos (aminoácidos) são algumas das vantagens desse processo de síntese que gera nanoesferas menores e mais monodispersas, quando comparadas a outros métodos tais como o de STÖBER.

5.3- INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR NO PROCESSO DE FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DAS NANOESFERAS

A influência da concentração do catalisador L-arginina no processo de formação e crescimento das partículas foi analisada por SAXS. A Tabela X apresenta as condições de preparação das amostras analisadas variando-se a concentração de catalisador, agrupadas aos valores calculados para o raio de giro, R_g , e aos raios, R das nanoesferas calculados no final da reação.

Para sistemas monodispersos, é possível determinar o tamanho dos centros espalhadores diretamente através da intensidade $I(q)$ medida. Para tanto se utiliza a aproximação de GUINIER para regiões do espectro a baixos ângulos, a partir da qual é possível determinar o R_g das partículas, ou seja, a raiz quadrática média das distâncias de todos os elétrons em relação ao seu centro de gravidade. O R_g é um parâmetro geométrico característico da partícula.[5] Em primeira aproximação, podemos supor simetria esférica entre as nanoesferas de sílica. Neste caso, a relação entre o R_g e o raio da partícula é expresso da seguinte forma:

$$R^2 = \frac{5}{3} R_g^2 \quad (19)$$

onde R é o raio da nanoesfera.

A Tabela IX relaciona os valores de R_g obtidos por SAXS, os valores dos raios obtidos pela equação 19 e os valores de raio hidrodinâmico obtidos QELS

Tabela IX: Variação do R_g e do R das nanoesferas em função da concentração de catalisador.

Amostra	L-arginina (mol. L ⁻¹)	R_g -SAXS (nm)	R (nm)	R_h -QELS (nm)
AC2	$3,3 \times 10^{-2}$	8,9	6,9	13,25
AC4	$1,3 \times 10^{-2}$	9,5	7,4	—
AC5	$6,6 \times 10^{-3}$	10,2	7,9	16,5
AC6	$3,3 \times 10^{-3}$	10,9	8,4	17,3
AC8	$3,3 \times 10^{-4}$	13,9	10,8	—

A Figura 38 mostra a relação entre o R_g e a concentração de catalisador. A partir dos resultados de SAXS é possível afirmar que a medida que a concentração de L-arginina (catalisador) aumenta, o diâmetro final das nanoesferas de sílica diminui, e conseqüentemente o início da etapa de nucleação é retardado. Estas observações corroboram os resultados obtidos pelas análises de QELS, discutidos anteriormente. Isso ocorre porque ao aumentar o pH da solução a taxa de hidrólise aumenta, e como conseqüência o número de partículas primárias formadas aumenta favorecendo a etapa de nucleação em detrimento da etapa de crescimento.

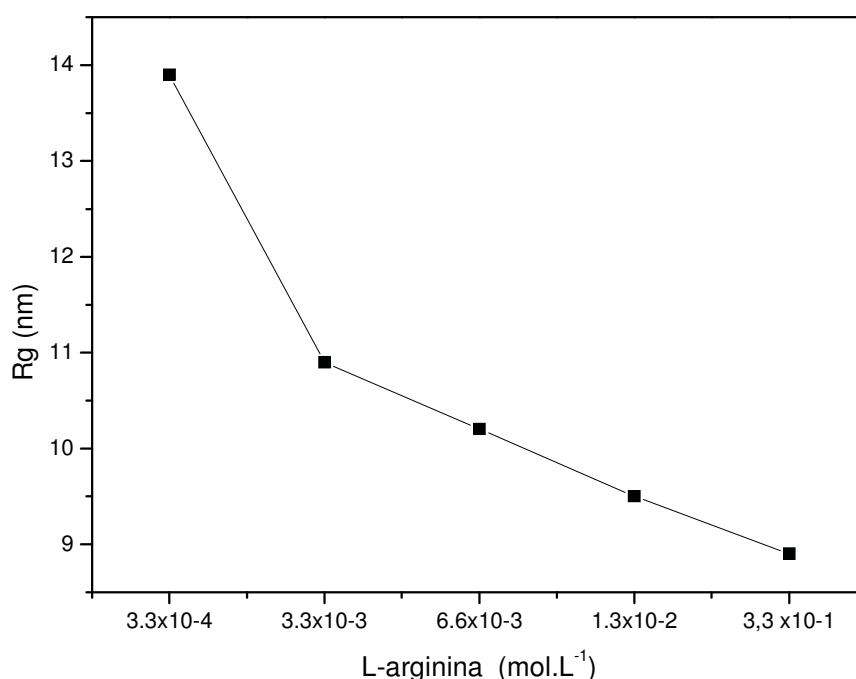


Figura 38: R_g obtidos por SAXS em função da concentração de L-arginina.

Outra possível explicação para a relação entre o tamanho das partículas e a concentração de L-arginina é que esse aminoácido além de atuar como catalisador da polimerização da sílica, ele também poderia interagir e formar ligações químicas com a superfície das esferas. Dessa forma, em concentrações maiores de aminoácido, várias moléculas do mesmo se ligariam na superfície das nanoesferas e impedindo o crescimento das mesmas.

Há uma diferença visível entre os tamanhos das nanoesferas obtidos por SAXS e os tamanhos obtidos por QELS (Tabela IX), pois a técnica de SAXS é utilizada para obter informações na escala de 1-1000 nm com melhor resolução do que a técnica de QELS.

5.4- INFLUÊNCIA DO TIPO DE CATALISADOR NO PROCESSO DE FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DAS NANOESFERAS

Por SAXS analisou-se também a influência do tipo de catalisador (L-arginina, L-lisina) sobre o processo de formação e crescimento das partículas. A Tabela X apresenta as variáveis de síntese e o raio de giro das nanoesferas no final da reação para as amostras analisadas por SAXS, mantendo-se o cicloexano como o solvente orgânico utilizado.

Tabela X: Variação do raio final (após 1260 min. de reação) em função da variação do tipo de catalisador.

Amostra	Catalisador	L-arginina (mol.L ⁻¹)	Rg-SAXS (nm)
AC6	L-arginina	$3,3 \times 10^{-3}$	10,9
LC3	L-lisina	$3,3 \times 10^{-3}$	12,0
AC4	L-arginina	$1,3 \times 10^{-2}$	9,5
LC2	L-lisina	$1,3 \times 10^{-2}$	10,6

Ao substituir o catalisador L-arginina pelo L-lisina, verificou-se um aumento do *Rg* das nanoesferas. Como a L-arginina é mais básica (pKa=12,5) do que a L-lisina (pKa=10,5) ao fazer essa substituição ocorre uma diminuição no pH do sistema e nessas condições a taxa de hidrólise do TEOS é menor, o que resulta em uma diminuição do número de partículas primárias e conseqüente aumento no diâmetro final das nanoesferas. de fato, um aumento no valor do pH aumenta a taxa de hidrólise do TEOS produzindo mais partículas primárias reacionais resultando num diâmetro final menos das nanoesferas. O mesmo comportamento é observado nos dados de QELS ao substituir a L-arginina, que é mais básica, pela L-histidina, que é menos básica. Figura 39 mostra essa relação entre o *Rg* e o tipo de catalisador utilizado na síntese.

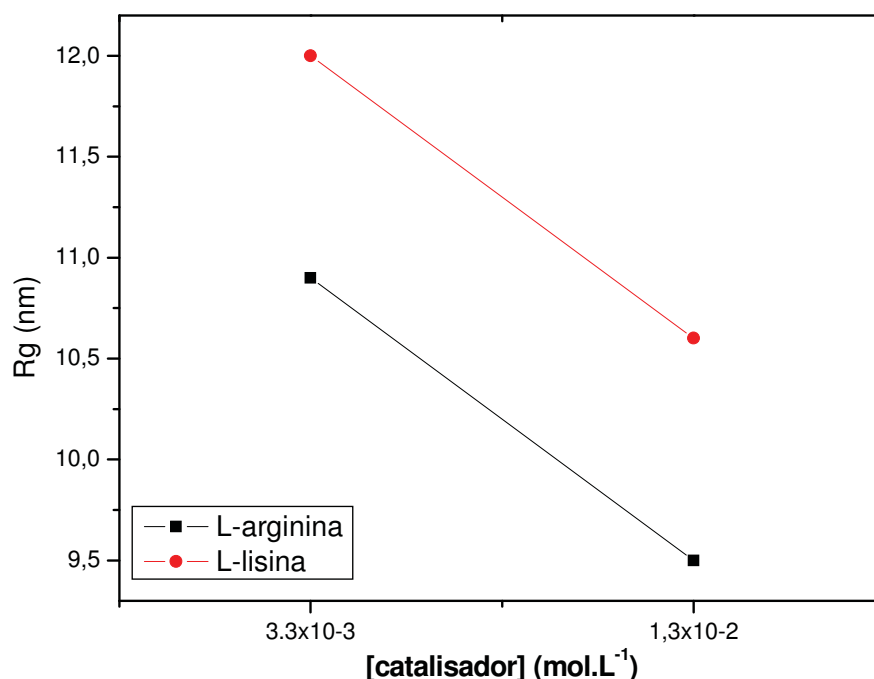


Figura 39: R_g obtidos por SAXS em função do tipo de catalisador.

5.5- INFLUÊNCIA DO TIPO DE SOLVENTE ORGÂNICO NO PROCESSO DE FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DAS NANOESFERAS

A influência do tipo solvente, cicloexano ou heptano, sobre o processo de formação e crescimento das partículas também foi acompanhado por SAXS. A tabela XI relaciona o tipo de solvente aos valores de R_g das nanoesferas no final da reação.

Tabela XI: Variação do raio final (após 1260 min. de reação) em função da variação do tipo de solvente.

Amostra	L-arginina (mol.L ⁻¹)	Solvente	Rg-SAXS (nm)
AC2	3,3x10 ⁻²	cicloexano	8,9
AH1	3,3x10 ⁻²	heptano	8,1
AC5	6,6x10 ⁻³	cicloexano	10,2
AH2	6,6x10 ⁻³	heptano	8,7
AC6	3,3x10 ⁻³	cicloexano	10,9
AH3	3,3x10 ⁻³	heptano	6,2

Verifica-se que as amostras preparadas com ciclohexano em substituição ao heptano apresentam diâmetro final maior. Como a velocidade

com a qual uma molécula difunde-se em um solvente depende do seu tamanho, da sua forma, da temperatura do sistema, e da viscosidade do solvente, essa diferença no diâmetro final ocorre possivelmente devido a maior viscosidade do ciclohexano (1,020 cP) em relação ao heptano (0,386 cP). Assim a difusão das moléculas de TEOS é mais lenta quando dissolvida em ciclohexano do que quando dissolvida em heptano. Dessa forma, a difusão de precursor para a fase polar fica reduzida, a taxa de hidrólise diminui gerando um número menor de monômeros na fase inicial da reação, e conseqüentemente, uma diminuição no número de partículas primárias e um diâmetro final maior. A Figura 40 mostra essa relação entre o R_g e o tipo de solvente orgânico utilizado na síntese.

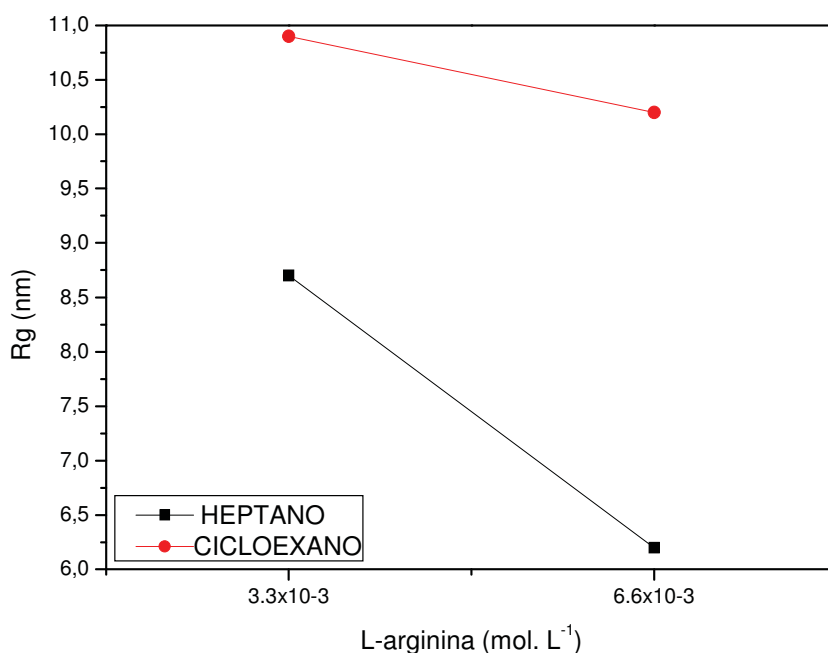


Figura 40: R_g obtidos por SAXS em função do tipo de solvente orgânico da fase apolar.

CAPÍTULO 6 - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE NANOESFERAS DE SÍLICA

O procedimento para obtenção de monocamadas ordenadas de esferas foi feito variando-se parâmetros de deposição seguida da análise por micrografia e por SAXS dos filmes obtidos.

6.1- ESTRUTURAS DOS FILMES ANALISADOS FEG-SEM

Essa parte do trabalho destinou-se à obtenção dos melhores parâmetros para obtenção de filmes com uma camada de esferas para futura aplicação em nanolitografia. Para este fim, foram utilizadas as técnicas de “dip-coating” e deposição gravitométrica com ou sem inclinação para deposição de esferas de sílica com diâmetros entre 15 e 25 nm.

Durante o desenvolvimento desse trabalho as imagens obtidas por MEV foram necessárias para o controle da qualidade, tanto das esferas de sílica sintetizadas (diâmetro e dispersão) quanto das máscaras coloidais (controle do ordenamento e espessura dos filmes).

Na MEV um feixe de elétrons primários incide sobre a região da amostra que se deseja analisar. A interação desse feixe com a superfície da amostra permite a observação de vários tipos de radiações como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger e fótons. Analisando essas radiações podem-se obter várias informações importantes referentes à topologia da amostra e composição dos materiais que a compõe.

Os filmes de nanoesferas a serem analisados por MEV foram preparados em substratos de silício previamente tratados (como descrito anteriormente). Para poder caracterizar os filmes foi necessário evaporar uma pequena camada de ouro sobre as amostras, pois as esferas de sílica são constituídas por óxido de silício, material isolante que se carrega eletricamente quando bombardeado pelo feixe de elétrons do microscópio, o que faz com que a imagem obtida fique distorcida devido à saturação de elétrons.

A Figura 41 apresenta micrografias de um filme de nanoesferas em silício obtido a partir da deposição gravitométrica horizontal da amostra AC6 em duas regiões diferentes da amostra. Nota-se que as partículas são esféricas, com pequena deformação e que seu diâmetro varia pouco.

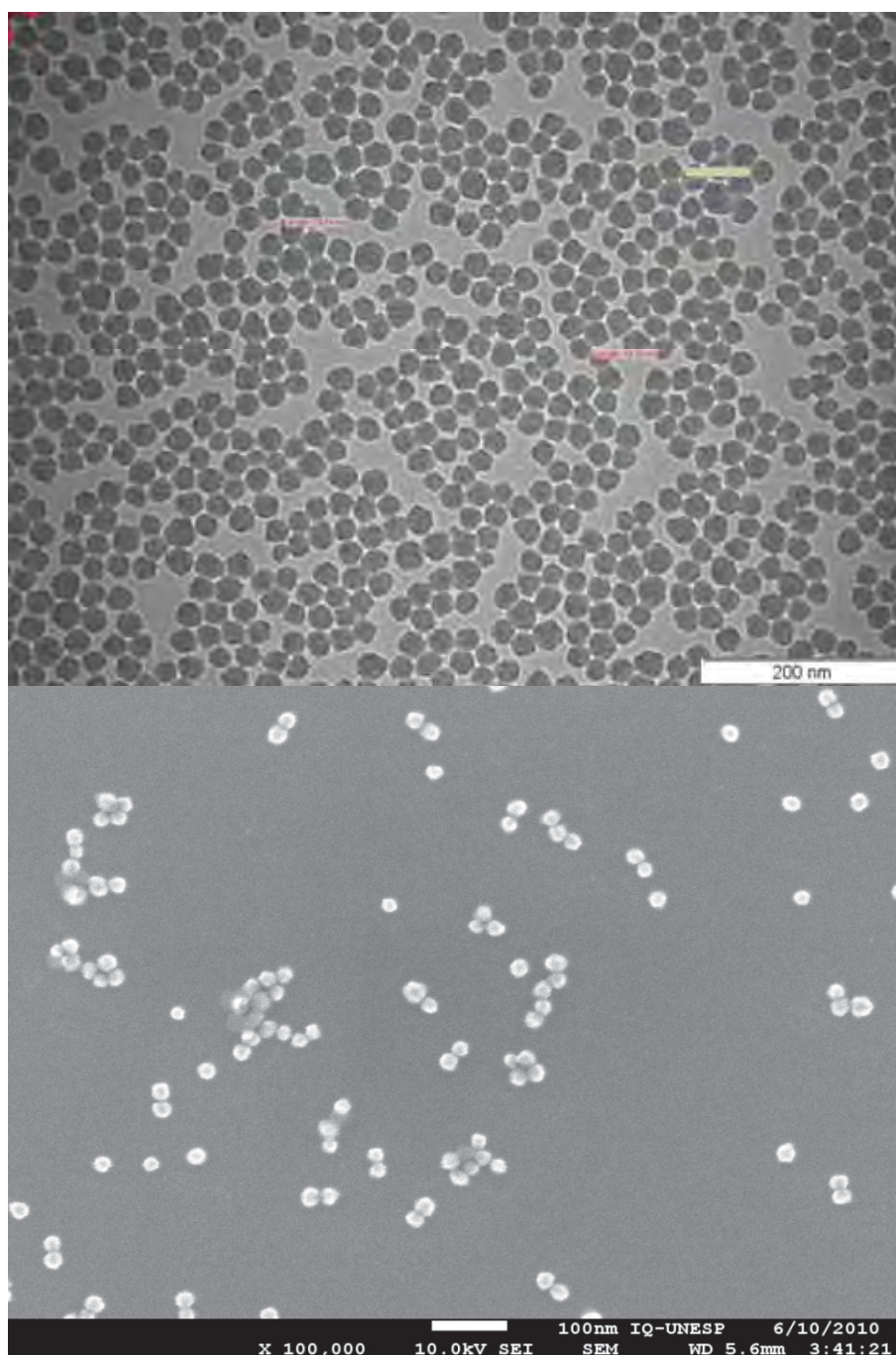


Figura 41: Imagens de microscopia em duas regiões diferentes do filme obtido a partir da amostra AC6.

Ao variar os métodos de deposição dos filmes (“dip-coating”, deposição gravimétrica horizontal e inclinada) observou-se nas amostras um padrão de ilhas, buracos, e regiões de múltiplas camadas. Ilhas são os aglomerados de esferas que possuem de uma a várias camadas. Buraco é como são chamadas as regiões onde não há esferas, nessas regiões a superfície do substrato (silício) é observada. E nas regiões de múltiplas camadas verifica-se uma

grande aglomeração de nanoesferas. A Figura 42 mostra a microscopia de um filme obtido por “dip-coating” da amostra AC6, onde se pode observar tanto ilhas como buracos, enquanto a Figura 43 mostra uma região de múltiplas camadas de um filme (a partir da amostra AC6) obtido por deposição gravimétrica horizontal.

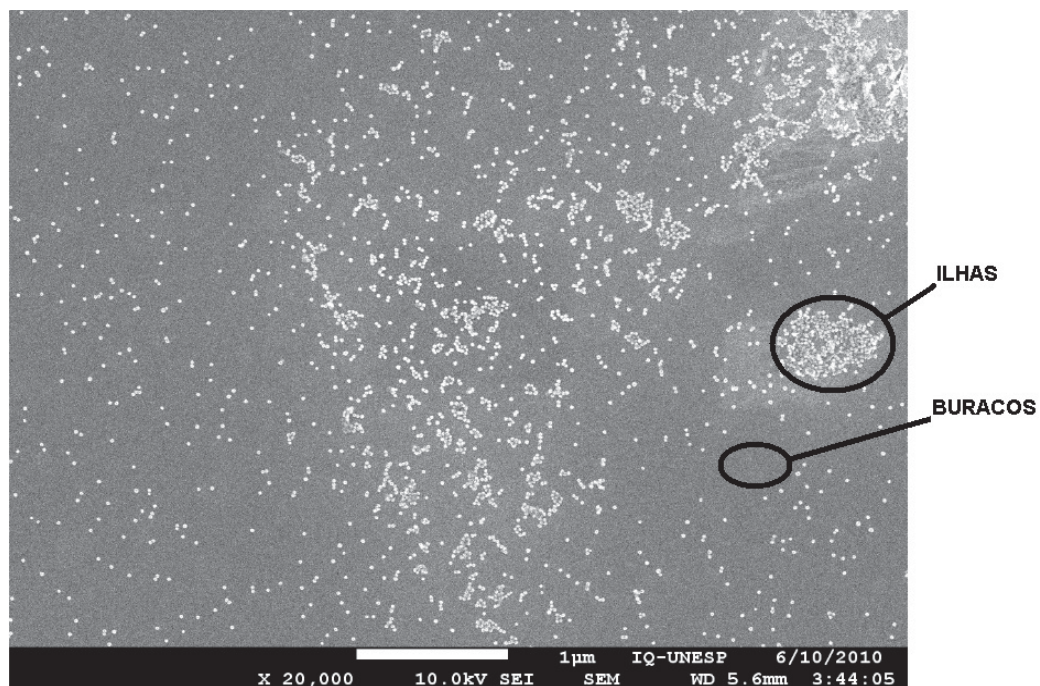


Figura 42: Imagem de microscopia na qual pode-se observar a destacada formação de ilhas e de buracos.

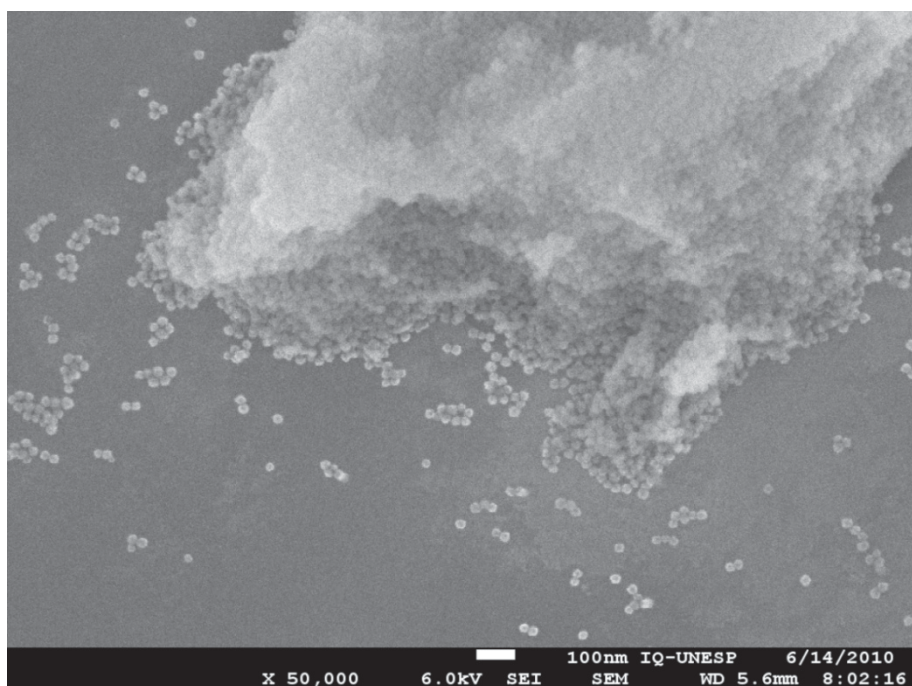


Figura 43: Micrografia que mostra a formação de múltiplas camadas de nanoesferas de sílica.

As ilhas e buracos, obtidas a partir da técnica de “dip-coating”, são muito úteis para determinar os parâmetros utilizados na obtenção de monocamadas, pois em imagens de melhor resolução verifica-se que nas regiões de ilhas é onde se encontra o maior número de monocamadas, como se pode observar na Figura 44.

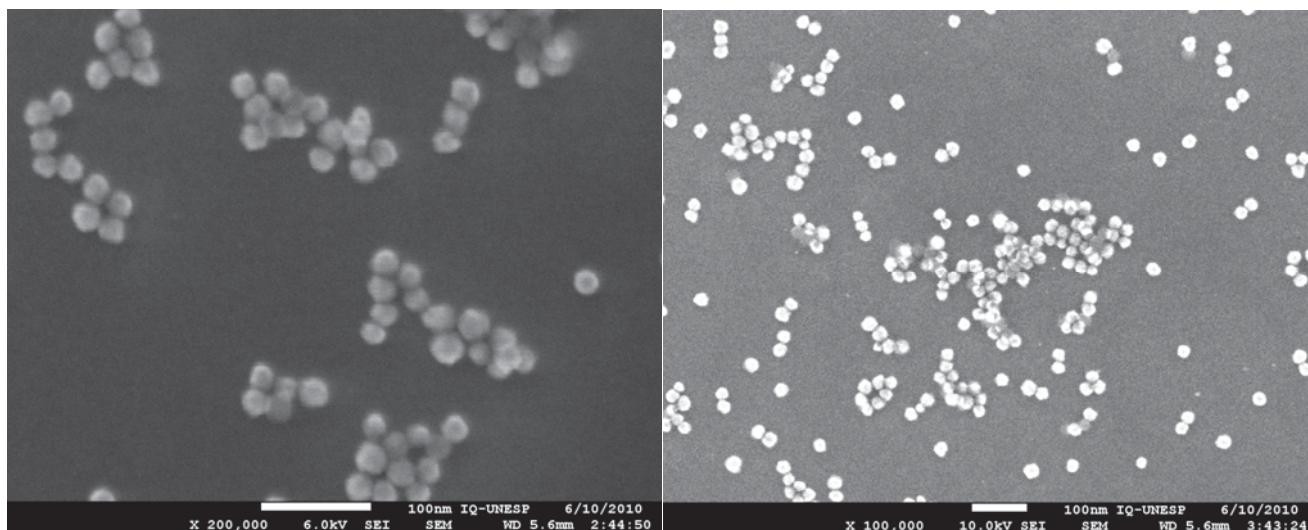


Figura 44: Micrografias de regiões com monocamadas de filmes obtidos por “dip-coating”.

A deposição por “dip-coating” proporciona a formação de um número maior de ilhas como mostram as imagens, enquanto na deposição gravimétrica é visível que a deposição das nanoesferas ocorre preferencialmente em múltiplas camadas ocupando uma área considerável da superfície do substrato. Esses comportamentos foram observados independentemente do diâmetro das nanoesferas, da velocidade de deposição e da concentração de partículas em solução. A partir das imagens apresentadas na Figura 45 é possível observar não apenas o grande número de camadas formadas como também a forma esférica das partículas e a estreita distribuição de tamanho.

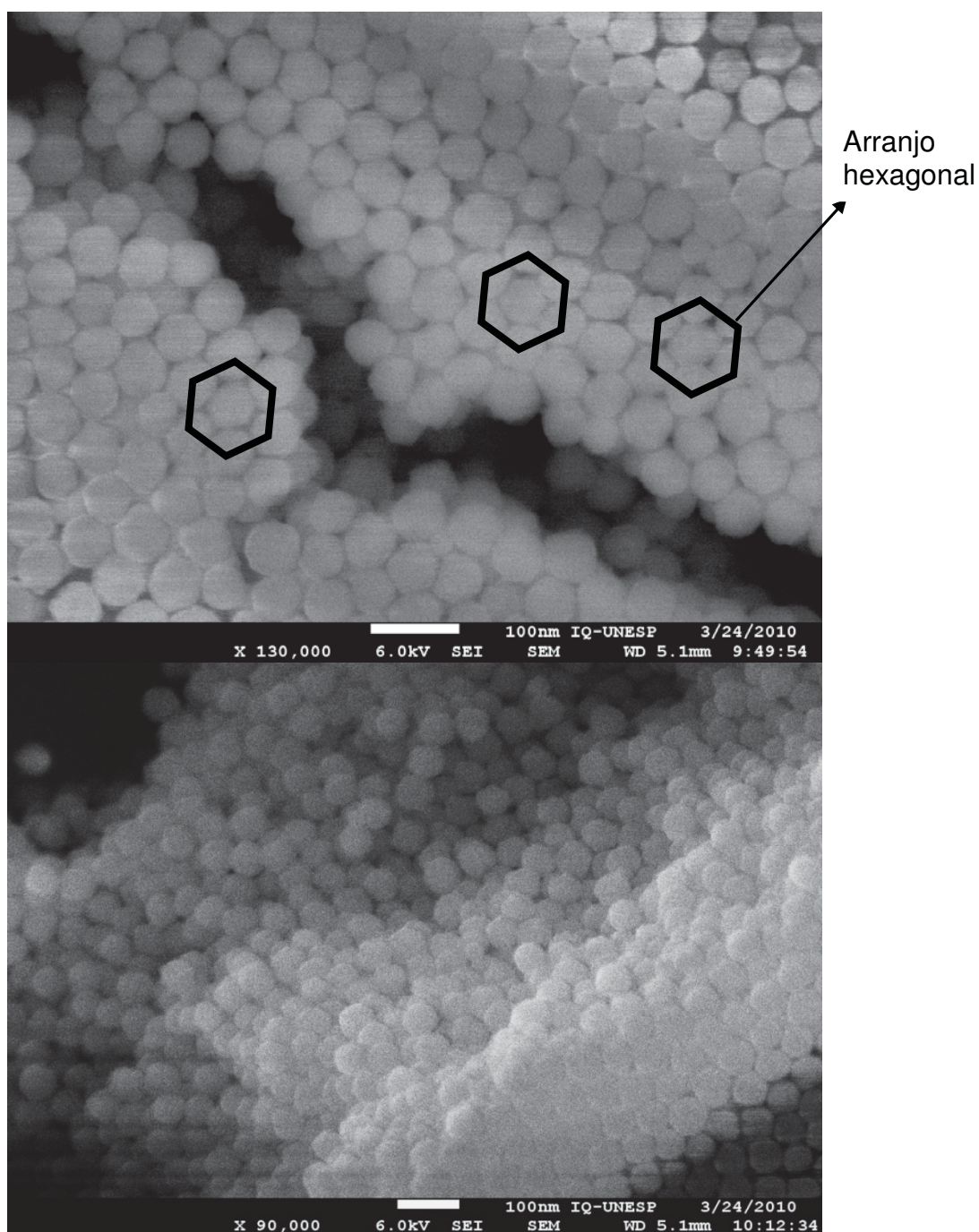


Figura 45: Micrografias de regiões com múltiplas camadas de filmes obtidos por deposição gravitométrica.

Verifica-se também pelas imagens de MEV presentes na Figura 45 que cada uma das nanoesferas está rodeada por outras seis e assim periodicamente, formando um arranjo hexagonal a longo alcance e que elas se tocam de um plano para outro. Assim, as imagens de microscopia forneceram informações sobre o arranjo das nanoesferas de sílica em filmes de silício.

Como um dos objetivos desse trabalho é a síntese de filmes de nanoesferas de sílica bidimensionais para futura aplicação em nanolitografia o método de escolha para deposição deve ser o método de “dip-coating”, que independente da velocidade de deposição e da concentração de nanoesferas de sílica em suspensão, gerou o mesmo padrão de deposição com a presença de ilhas e buracos na amostra.

6.2- ESTRUTURA DOS FILMES ANALISADOS POR ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)

Os filmes foram preparados em mica utilizando-se diferentes amostras de suspensões de nanoesferas de diâmetros variados, diferentes o método de deposição e concentrações das nanoesferas em suspensão.

6.2.1- ESTRUTURA EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO DAS NANOESFERAS

Um dos parâmetros analisados na síntese dos filmes foi a influência do diâmetro das nanoesferas de sílica nas características estruturais dos filmes produzidos. Os filmes para esse estudo foram preparados em mica, a partir da técnica de deposição gravimétrica e suas respectivas curvas de SAXS estão apresentadas na Figura 46. A Tabela XII apresenta os filmes sintetizados e os diâmetros das nanoesferas em suspensão das diferentes amostras. O nome dos filmes está relacionado com a amostra utilizada na sua síntese, ou seja, a amostra AC0, gerou o filme FAC0 e assim sucessivamente.

Tabela XII: Filmes obtidos a partir de nanoesferas de tamanhos diferentes

AMOSTRA	[CATALISADOR] (mol. L ⁻¹)	Rg (nm)
FAC1	$6,6 \times 10^{-2}$	8,1
FAC2	$3,3 \times 10^{-2}$	8,9
FAC5	$6,6 \times 10^{-3}$	10,2
FAC6	$3,3 \times 10^{-3}$	10,9
FAC7	$3,3 \times 10^{-4}$	13,5
FAC8	$3,3 \times 10^{-4}$	13,9

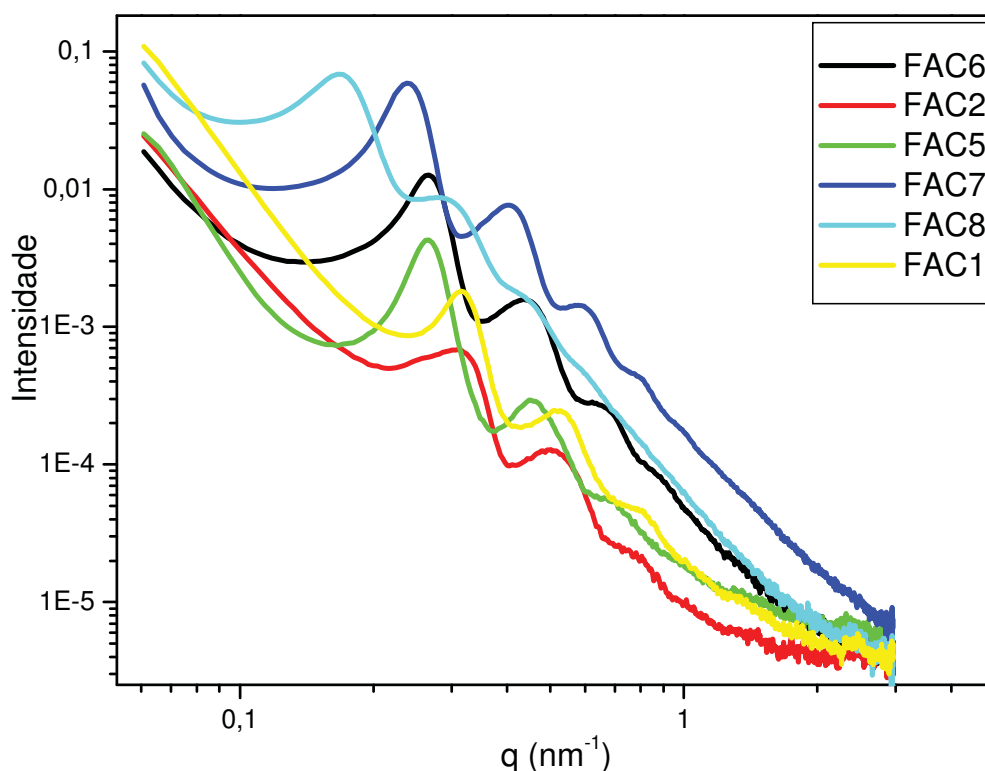


Figura 46: Filmes depositados em mica variando-se o diâmetro das nanoesferas.

Para as amostras FAC8, FAC6 e FAC2 observou-se uma relação direta entre a intensidade espalhada e o diâmetro das esferas, indicando que esferas maiores formaram um filme mais espesso, que por sua vez espalhou mais radiação. Já para as demais amostras não se obteve essa relação direta.

Nas curvas referentes às amostras FAC5, FAC6 e FAC8 é possível observar a presença de quatro picos, sendo que na amostra FAC6 o pico de menor intensidade é um pouco indefinido enquanto que na amostra FAC5 a segunda franja apresenta dois picos, o que pode estar relacionado a alguma irregularidade na estruturação do filme.

A curva gerada pela amostra FAC0 apresenta dois picos, sendo o de menor intensidade pouco definido. Para essa amostra não foi possível obter o diâmetro das nanoesferas monodispersas na suspensão através do programa Fit2D e essa amostra ao final da síntese apresentou-se muito turva ao contrário das demais amostras. Isso pode ter ocorrido devido à elevada concentração de catalisador utilizada nessa síntese.

A Figura 46 apresenta curvas de SAXS que mostram $I(q)$ em função de

q . A partir destas curvas determina-se a posição de q^* , e., a posição da reflexão de primeira-ordem em pontos de elevada intensidade. A partir dessas curvas e de acordo com a posição dos picos é possível identificar a estrutura das nanoesferas depositadas em filmes. Por exemplo, no caso de uma estrutura hexagonal cilíndrica a seqüência dos picos de q se encontrará a razões de q^* , $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{4}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$ [75].

Pode ser vista na Figura 46 a seqüência de picos bem definidos para todas as amostras exceto para a amostra FAC0. Para as demais o pico referente a $\sqrt{4}q^*$ não é visível, devido a fatores de estrutura, já que o fator de forma $P(q)$ é um fator que depende da posição espacial das estruturas que geram os picos de difração.

Dessa forma, os filmes apresentam a seqüência de picos: q^* , $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$. Esses resultados indicam que os filmes possuem uma estrutura hexagonal cilíndrica.

A Tabela XIII apresenta as seqüências de picos obtidos a partir das curvas de SAXS, dos valores calculados e dos valores experimentais. Os valores calculados foram obtidos a partir da multiplicação do valor de q^* por $\sqrt{3}$, $\sqrt{7}$ e $\sqrt{9}$.

Tabela XIII: Seqüência dos picos: q^* , $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$.

AMOSTRA	$q^*(nm^{-1})$	$\sqrt{3}q^*$		$\sqrt{7}q^*$		$\sqrt{9}q^*$	
		Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
FAC1	0,320	0,530	0,554	0,830	0,847	-	-
FAC2	0,315	0,526	0,546	0,808	0,833	-	-
FAC5	0,267	0,454	0,462	0,707	0,706	-	-
FAC6	0,262	0,454	0,454	0,660	0,693	-	-
FAC7	0,238	0,401	0,412	0,607	0,630	0,784	0,714
FAC8	0,166	0,290	0,288	0,450	0,440	-	-

Os valores apresentados na Tabela XIII mostram que: os valores experimentais estão bem próximos dos valores calculados, o pico experimental de razão $\sqrt{9}q^*$ é definido apenas para as amostras FAC7.

Um esquema com as nanoesferas de sílica organizadas de forma hexagonal está apresentado na Figura 47:

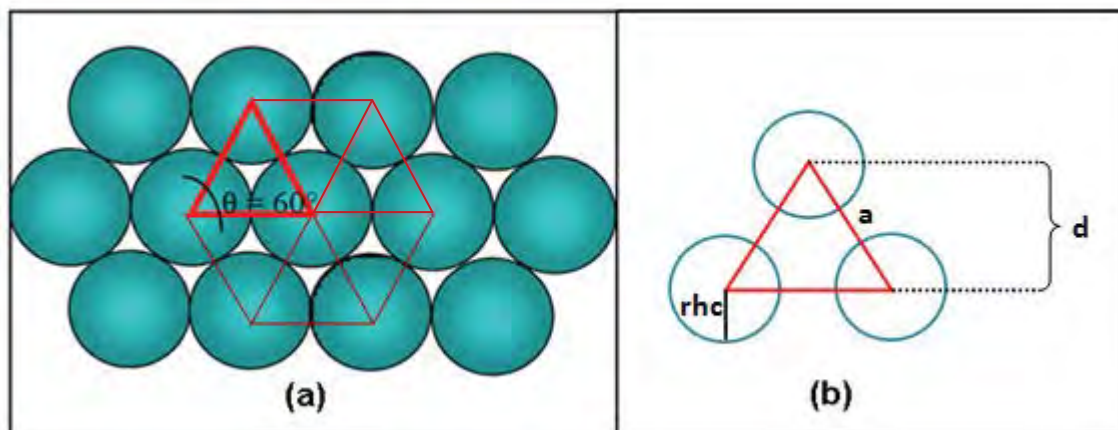


Figura 47: (a) Arranjo hexagonal das esferas e em vermelho: a cela unitária. (b) Representação de parâmetros da fase hexagonal.

Como é visível pelas imagens de MEV e pelos resultados de SAXS, no plano do substrato as esferas se organizam em um arranjo hexagonal. Assim, pode-se representar essa estrutura a partir de uma cela unitária hexagonal, um triângulo equilátero de lado igual a duas vezes o raio das esferas, como mostrado na Figura 47 (b). A partir da estrutura hexagonal é possível calcular alguns parâmetros da cela unitária tais como o raio da nanoesfera, “ rhc ”, o parâmetro de rede “ a ”, que corresponde ao lado do triângulo equilátero e “ a ” distância entre os planos dos centros das nanoesferas, “ d ”. Os valores obtidos a partir destes cálculos foram agrupados à Tabela XIV.

Com o pico referente a q^* também é possível calcular a distância entre os planos “ d ” e a distância entre os centros dos domínios cilíndricos “ a ”. A Figura 47 mostra o esquema geométrico das relações entre “ d ” e “ a ” com a cela unitária do sistema.

A equação que fornece o valor de “ d ” é dada por:

$$d = \frac{2\Pi}{q^*} \quad (20)$$

onde q^* é o pico de espalhamento de primeira ordem.

A equação que fornece o valor de “ a ” é dada por:

$$a = \frac{d}{\cos 30^\circ} \quad (21)$$

Os valores de “d” e “a” estão apresentados na Tabela XV.

Tabela XIV: Valores de q^* , “d” e “a” para as respectivas amostras.

AMOSTRA	q^* (nm ⁻¹)	d (nm)	a (nm)
FAC1	0,320	19,63	22,67
FAC2	0,315	19,95	23,04
FAC5	0,267	23,53	27,17
FAC6	0,262	23,99	27,70
FAC7	0,238	26,40	30,50
FAC8	0,166	37,85	43,71

Pelos valores de “d” e “a” apresentados na Tabela XV conclui-se uma relação diretamente proporcional entre o diâmetro das esferas e a distância interplanar (d) e a distância entre os centros das esferas. Dessa forma, quanto maior o *Rg* (Tabela XII), maior é a distância entre os planos e entre os centros das nanoesferas.

6.2.2-ESTRUTURA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DAS NANOESFERAS EM DISPERSÃO

Analísaram-se amostras sólidas de nanoesferas de sílica em mica preparadas a partir do método de “dip-coating” variando-se a concentração das nanoesferas em solução, pois como o objetivo inicial é o preparo de monocamadas, acredita-se que uma solução mais diluída irá gerar um filme com uma menor aglomeração de nanoesferas.

A tabela XV apresenta as diferentes diluições realizadas nas suspensões de nanoesferas para a obtenção dos filmes de nanoesferas de sílica em mica preparadas a partir do método de “dip-coating”. Como o objetivo inicial é o preparo de monocamadas, acredita-se que uma solução mais diluída irá gerar um filme com uma menor aglomeração de nanoesferas.

Tabela XV: Filmes obtidos a partir de concentrações diferentes de nanoesferas

AMOSTRA	VELOCIDADE DE DEPOSIÇÃO	DILUIÇÃO
FC0	0,15	-
FC1	0,15	5 X
FC2	0,15	50 X
FC3	0,15	100 X

As curvas de SAXS apresentadas na Figura 48 mostram a influência da concentração de nanoesferas nas curvas de espalhamento dos filmes.

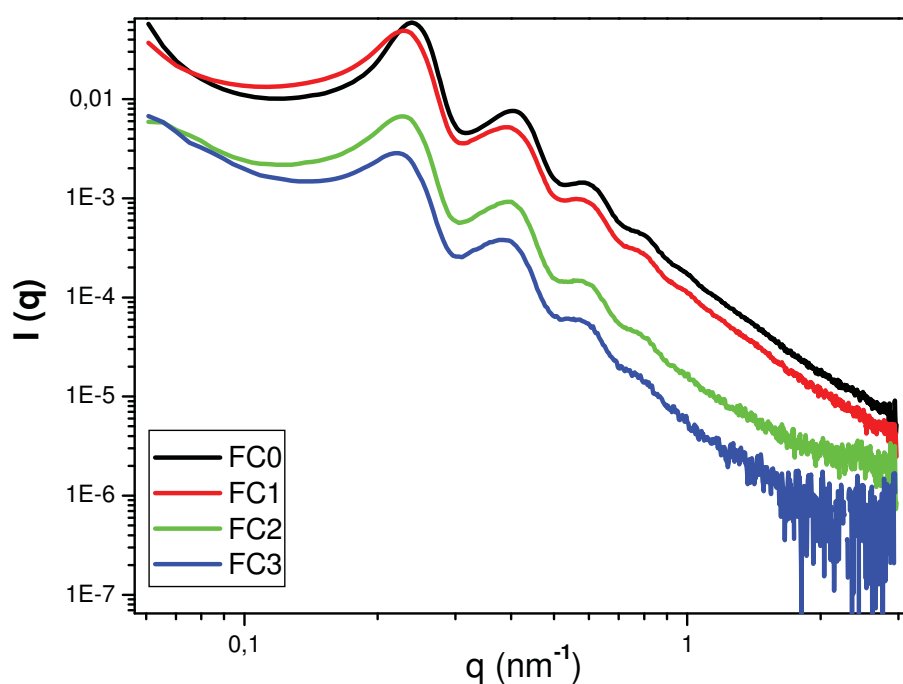


Figura 48: Filmes depositados em mica variando-se a concentrações de nanoesferas.

Os resultados indicam que, quanto maior a concentração de nanoesferas, maiores são as intensidades das respectivas curvas de SAXS, indicando que um maior número de partículas aderiu ao substrato. Além disso, as curvas são bem semelhantes e apresentam um pequeno deslocamento do

pico para a direita (amostras FC0, FC2 e FC3) à medida que vão sendo utilizadas soluções coloidais mais diluídas.

O arranjo das nanoesferas é hexagonal independentemente da concentração das partículas em suspensão, o que é comprovado pelos valores das seqüências dos picos das curvas de SAXS presentes na Tabela XVI.

Tabela XVI: Seqüência dos picos: q^* , $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $\sqrt{9}q^*$.

AMOSTRA	$q^*(nm^{-1})$	$\sqrt{3}q^*$		$\sqrt{7}q^*$		$\sqrt{9}q^*$	
		Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
FC0	0,2380	0,4060	0,4122	0,5833	0,6297	-	-
FC1	0,2333	0,3915	0,4040	0,5785	0,6173	-	-
FC2	0,2285	0,3820	0,3958	0,5689	0,6046	-	-
FC3	0,2190	0,3867	0,3794	0,5737	0,5794	-	-

6.2.3-ESTRUTURA EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE EMERSÃO POR “DIP-COATING”

Amostras de nanoesferas em mica preparadas a partir do método de “dip-coating” utilizando-se diferentes velocidades de emersão foram analisadas por SAXS. A tabela XVII apresenta as diferentes velocidades utilizadas.

Tabela XVII: Filmes obtidos a partir de diferentes velocidades de deposição.

AMOSTRA	VELOCIDADE DE EMERSÃO (mm/mim)
FV1	0,05
FV2	0,075
FV3	0,10
FV4	0,15

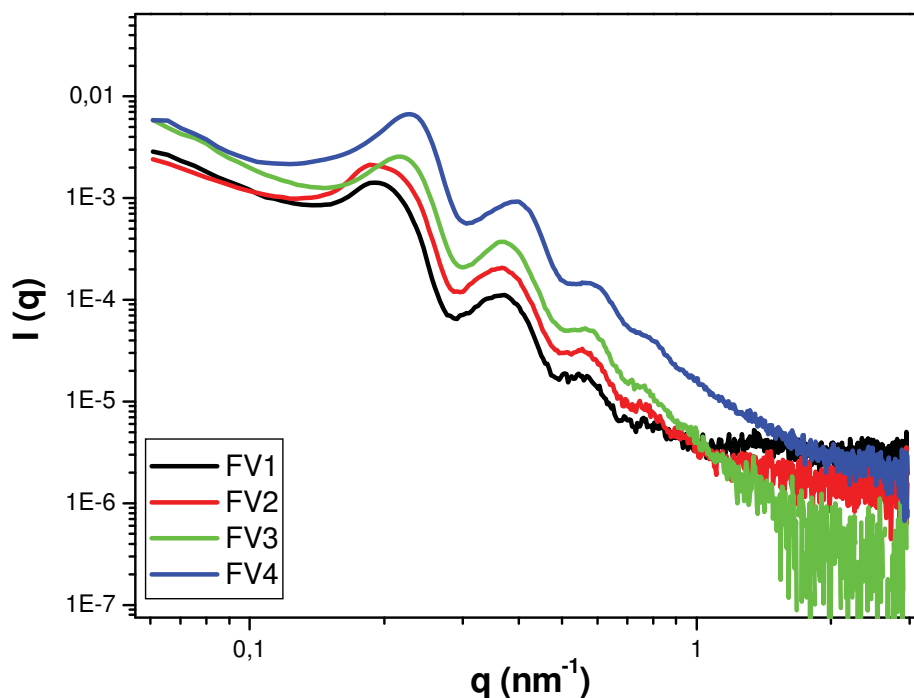


Figura 49: Filmes depositados em mica variando-se a velocidade de emersão por “dip-coating”.

As curvas de SAXS apresentadas na Figura 48 mostram a influência da velocidade de deposição por “dip-coating” nas curvas de espalhamento dos filmes. Os resultados indicam que, quanto mais rápida a velocidade de deposição, maiores são as intensidades das respectivas curvas de SAXS, indicando que um número maior de partículas aderiu ao substrato.

O arranjo das nanoesferas é hexagonal independentemente da concentração das partículas, o que é comprovado pelos valores das seqüências de picos, que para todas as curvas são próximos a $q^* = 22,40 \text{ nm}^{-1}$, $\sqrt{3}q^* = 39,15 \text{ nm}^{-1}$, $\sqrt{7}q^* = 56,90 \text{ nm}^{-1}$.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As técnicas utilizadas para as caracterizações destes materiais foram: IV, RMN, BET, FEG-SEM, Potencial Zeta, QELS e SAXS. Os resultados obtidos a partir das medidas de IV e RMN confirmam a presença de grupos silanóis na superfície da sílica o que permite que essas partículas tenham sua estrutura alterada pela adsorção de diferentes compostos que irão proporcionar diversificadas aplicações a esses nanomateriais. A presença desses grupos na superfície contribui para tornar o sistema mais estável como mostram as medidas de potencial Zeta.

A partir do método de síntese sol-gel baseado na hidrólise e condensação de TEOS utilizando-se L-arginina como catalisador foi possível obter suspensões coloidais monodispersas de nanoesferas de sílica com diâmetros de partículas entre 10 e 50 nm. Pelas medidas de QELS foi possível determinar o tempo inicial da nucleação (a partir de 120 min após o início da reação) e o tempo final da síntese, pois após aproximadamente 1400 min de reação o tamanho das partículas não se altera.

Pelas medidas de SAXS foi possível determinar a distribuição de tamanho das nanoesferas durante a evolução temporal da síntese (amostra AC6) e verificar que as partículas crescem de forma igual, o sistema é monodisperso e o número de partículas não se altera durante a reação após a fase inicial de nucleação. Além disso, verificou-se a forte influência do tempo de síntese, do teor de catalisador e do tipo de solvente na geometria das partículas.

A partir dos gráficos de SAXS conclui-se que o diâmetro das partículas, a concentração da suspensão de nanoesferas e a velocidade de deposição influenciam na qualidade do filme. Como objetiva-se a síntese de monocamadas, suspensões menos concentradas e menores velocidades de deposição são parâmetros preferenciais em detrimento dos demais que foram analisadas. Com a técnica de SAXS foi possível identificar o ordenamento hexagonal cilíndrico da estrutura morfológica dos filmes de nanoesferas.

Pelas imagens de MEV verifica-se a formação de arranjos bidimensionais (monocamadas) e tridimensionais (múltiplas camadas) assim como a boa monodispersidade e o arranjo hexagonal das esferas.

Como sugestão para trabalhos futuros tem-se:

- Verificar se os aminoácidos, além de atuarem como catalisadores, também interagem e formam ligações na superfície das nanoesferas de forma a influenciar o crescimento das mesmas.
- Continuação do estudo sobre a preparação das nanoesferas de sílica a partir da análise de como outros parâmetros interferem na sua formação, a fim de se otimizar a síntese de nanoesferas menores e mais monodispersas.
- Utilização dos filmes de nanoesferas obtidos como suporte para interação de grupos funcionais para aplicação em catálise, fotônica, farmacologia, cromatografia entre outras áreas
- Otimizar o preparo de filmes de esferas de sílica ordenados a partir do método de “*dip-coating*”, ou outras formas de deposição de forma a obter monocamadas suportadas em substratos para futura obtenção de materiais periódicos com aplicação no método de nanolitografia. Nesse, as nanoesferas de sílica atuarão como moldes para a formação de estrutura regular de nanotubos de carbono ou outro material, aproveitando o espaço entre as forma esféricas interconectadas.
- Preparação de sólidos mesoporosos a partir da aglomeração das nanoesferas e utilização desse material em catálise ou adsorção.

REFERÊNCIAS

- 1 BALAS, F.; RODRÍGUEZ, M.; OTERO, C.; VALLET, M. Structural characterizations of nanosized silica spheres. **Solid State Sciences**, v. 9, n. 2, p. 351-356, 2007.
- 2 LUO, J.; QU, D.; TIKHONOV, A.; BOHN, J.; ASHER, S. A. Monodisperse, high refractive index, highly charged ZnS colloids self assemble into crystalline colloidal arrays. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 345, p. 131-137, 2010.
- 3 KESAVAMOORTHY, R.; PAN, G.; ASHER, S. A. Thermally switchable laser diffracting gels. **Laser applications in material science and industry**. New Delhi: Allied Publishers, 1997. p. 265-273.
- 4 HOLTZ, J. H.; ASHER, S. A. Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing material. **Nature**, v. 389, p. 829-832, 1997.
- 5 MESEGUER, F. Colloidal crystals as photonic crystals. **Colloids and Surfaces**, v. 270-271, p. 1-7, 2005.
- 6 LU, A. H.; LI, W. C.; SCHMIDT, W.; SCHÜTH, F. Fabrication of hierarchically structured carbon monoliths via self-binding and salt templating. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 95, p. 187-192, 2006.
- 7 FUJIMOTO, M.; OHNO, T.; SUZUKI, H.; KOYAMA, H.; TANAKA, J. Nanostructure of TiO₂ nano-coated SiO₂ particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 11, p. 3264-3266, 2005.
- 8 BECK, C.; HARTL, W.; HEMPELMANN, R. Covalent surface functionalization and self-organization of silica nanoparticles. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 38, p. 1297-1300, 1999.
- 9 NASSAR, E. J. Influência da catalise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol- gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27-31, 2002.
- 10 KNEUER, C.; SAMETI, M.; HALTNER, E. G.; SCHIESTEL, T.; SCHIRRA, H.; SCHMIDT, H.; LEHR, C. M. Silica nanoparticles modified with aminosilanes as carriers for plasmid DNA. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 196, n. 2, p. 257-261, 2000.
- 11 HAYNES, C. L.; DUYNE, V. Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticles optics. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 5599-5611, 2001.
- 12 STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62-69, 1968.

13 GRENN, D.; LIN, J.; LAM, Y.; HU, M.; SCHAEFER, M. Size, volum fraction, and nucleation of Stöber silica nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 266, p. 346-358, 2003.

14 VAN BLAADEREN, A.; VAN GEEST, J.; VRIJ, A. Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: particle formation and growth-mechanism. **Journal of Colloid Interface Science**, v.154, n. 2, p. 481-501, 1992.

15 PILENI, M. P. Role of soft colloidal templates in the control of size and shape of inorganic nanocrystals. **Nature Materials**, v. 2, p.145-150, 2003.

16 DAVIS, T. M.; SNYDER, M. A.; KROHN, J. E.; TSAPATSIS, M. Nanoparticles in Lysine–Silica Sols. **Chemistry Materials**, v. 18, p. 5814-5816, 2006.

17 YOKOI, T.; WU, P.; KUBOTA, Y.; TATSUMI, T. Periodic arrangement of silica nanospheres assisted by amino acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 42, p. 13664-13665, 2006.

18 LICÍNIO, P.; DELAYE, M. Da catarata aos colóides. **Ciência Hoje**, v. 6, n. 33, p. 13, 1987.

19 SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. 4th ed. London: Butterworth-Heinemann, 1992. 185 p.

20 MATIJEVIC, E. Preparation and properties of uniform size colloids. **Chemistry Materials**, v. 5, n. 29, p. 412- 426, 1993.

21 HIEMENZ, P. C. **Principles of colloid and surface chemistry**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1986. 815 p.

22 MATIJEVIC, E. Uniform inorganic colloid dispersions - achievements and challenges. **Langmuir**, v. 10, n. 1, p. 8-16, 1994.

23 BOGUSH, G. H.; TRACY, M. A.; ZUKOSHI, C. F. Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 104, p. 95-106, 1998.

24 GAST, A. P.; RUSSEL, W. B. Simple ordering in complex fluids – colloidal particles suspended in solution provide intriguing models for studying phase transitions. **Physics Today**, v. 51, n. 12, p. 24-30, 1998.

25 NOZAWA, K.; DELVILLE, M. H.; USHIKI, H.; PANIZZA, P.; DELVILLE, J. P. Smart control of monodisperse Stöber silica particles: effect of reactant addition rate on growth process. **Langmuir**, v. 21, n. 4, p.1516-1523, 2005.

26 MANZOOR, U.; ISLAM, M.; TABASSAM, L.; RAHMAN, S. U. Quantum confinement effect in ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitate method. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 41, n. 9, p. 1669-1672, 2009.

- 27 FU, X.; QUTUBUDDIN, S. Preparations and characterizations of Titania nanocoating on monodisperse silica particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 189, p. 245-250, 2001.
- 28 WIJNHOFEN, J. E. G.; VOS, W. L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in Titania. **Science**, v. 281, n. 5378, p. 802-804, 1998.
- 29 STEIN, A. Sphere templating methods for periodic porous solids. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 44-45, p. 227-239, 2001.
- 30 PARIDA, S. K.; DASH, S.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Adsorption of organic molecules on silica surface. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 121, n. 46, p. 77-110, 2006.
- 31 GREENWOOD, N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of elements**. 2nd ed. London: Pergamon Press, 2002. 1342 p.
- 32 CESTARI, A. R.; AIROLDI, C. Diamine immobilization on silica gel through the Sol-Gel process and increase in the organic chain by using glutaraldehyde followed by ethylenediamine. **Langmuir**, v. 13, n. 10, p. 2681 - 2686, 1997.
- 33 EL-NAHHAL, I. M.; EL-ASHGAR, N. M. A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: synthesis, characterization and applications. **Journal Organometallic Chemistry**, v. 692, n. 14, p. 2861-2886, 2007.
- 34 ILER, R. K. **The chemistry of silica**: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1979. 896 p.
- 35 BEHRENS, S. H.; GRIER, D. G. The charge on glass and silica surfaces. **Journal of Chemical Physics**, v. 115, p. 6716-6721, 2001.
- 36 LYKLEMA, J. The colloidal background of flocculation and dewatering. In: MOUDGIL, B.; SCHEINER, J. (Ed.). **Flocculation and dewatering**. New York: Eng. Foundation, 1989. p. 1-20.
- 37 ZHURAVLEV, L. T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. **Langmuir**, v. 3, n. 2, p. 316-318, 1987.
- 38 FARIAS, R. F.; AIROLDI, C. Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 53, p. 751-756, 1998.
- 39 HARTLEN, K. D.; ATHANASOPOULOS, A. P. T.; KITAEV, V. Facile preparation of highly monodisperse small silica spheres (15 to > 200nm) suitable for colloidal templating and formation of ordered arrays. **Langmuir**, v. 24, p. 1714-1720, 2008.

- 40 BAGWE, R. P.; YANG, C.; HILLIARD, L. R.; TAN, W. Optimization of dye-doped silica nanoparticles prepared using a reverse microemulsion method. **Langmuir**, v. 20, n. 19, p. 8336-8342, 2004.
- 41 MENG, Z.; XUE, C.; ZHANG, Q.; YU X.; XI, K.; JIA X. Preparation of highly monodisperse hybrid silica nanospheres using a one-step emulsion reaction in aqueous solution. **Langmuir**, v. 25, n. 14, p. 7879-7883, 2009.
- 42 GOLE, J. L.; WANG, Z. L. SnO_x Nanocrystallites supported by silica nanostructures. **Nano Letters**, v. 1, n. 8, p. 449-451, 2001.
- 43 DISLICH, H. Sol-gel: science, processes and products. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 80, n. 1-3, p. 115-121, 1986.
- 44 BUCKLEY, A. M.; GREENBLATT, M. The sol-gel preparation of silica gels. **Journal of Chemical Education**, v. 71, n. 7, p. 599-602, 1994.
- 45 JAFELICI JÚNIOR, M.; VARANDA, L. C. O mundo dos colóides. **Química Nova na Escola**, n. 9, p. 9-13, 1999.
- 46 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, p. 171-180, 1995.
- 47 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science**: the physics and chemistry of sol-gel processing. 2nd ed. London: Academic Press, 1990. 908 p.
- 48 YING, J. Y.; BENZIGER, J. B.; NAVROTSKY, A. Structural evolution of alkoxide silica gels to glass: effect of catalyst Ph. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 26, p. 2571-2582, 1993.
- 49 CIHLÁR, J. Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 1. Effect of Ph and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS). **Journal of Colloids and Surface**, v. 70, p. 239-251, 1993.
- 50 BOGUSH, G. H.; ZUKOSKI, 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**, v. 142, n. 1, p. 1-18, 1991.
- 51 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**, v.132, n. 1, p.13-21, 1988.
- 52 BOGUSH, G. H.; TRACY, M. A.; ZUKOSHI, C. F. Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.104, p.95-106, 1998.

- 53 LAMER, V. K. Nucleation in phase transitions. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, n. 6, p.1270-1277, 1952.
- 54 HARRIS, M. Y.; BRUNSON, R. R.; BYERS, C. H. The base-catalysed-hydrolysis and condensation-reactions of dilute and concentrated TEOS solutions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, p. 397-403, 1990.
- 55 PARIKH, D.; CRAVER, B.; NOUNU, H. Nanoscale pattern definition on nonplanar surfaces using ion beam proximity lithography and conformal plasma-deposited resist. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 17, p. 735-740, 2008.
- 56 GHANEM, M. A.; BARTLETT, P. N.; GROOT, P.; ZHUKOV, A. A. A double templated electrodeposition method for the fabrication of arrays of metal nanodots. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 447-553, 2004.
- 57 SCRIVEN, L. E. Physics and applications of dip coating and spin coating. In: BRINKER, C. J.; CLARK, D. F.; ULRICH, D. R. (Ed.). **Better ceramics through chemistry III symposium**. Pittsburg: Materials Research Society, 1988. p 717-729.
- 58 JOANNOPOULOS, J. D. Self-Assembly lights up. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 257-258, 2001.
- 59 MAYORAL, R.; REQUENA, J.; MOYA, J. S.; LÓPEZ, C.; BLANCO, A. 3D long-range ordering in an SiO₂ submicrometer-sphere sintered superstructure. **Advanced Materials**, v. 9, n. 3, p. 257-260, 1997.
- 60 DENKOV, N. D.; VELEV, O.; KRALCHEVSKI, P.; IVANOV, I.; YOSHIMURA, H.; NAGAYAMA, K. Mechanism of formation of 2-dimensional crystals from latex-particles on substrates. **Langmuir**, v. 8, n. 12, p. 3183-3190, 1992.
- 61 V, NG.; LEE, Y. V.; CHEN, B. T.; ADEYEYE, A. O. Nanostructure array fabrication with temperature-controlled self-assembly. **Nanotechnology**, v. 13, n. 5, p. 554, 2002.
- 62 SNYDER, M. A.; DEMIRGOZ, D.; KOKKOLI, E.; TSAPATSIS, M. Benign, 3d encapsulation of sensitive mammalian cells in porous silica gels formed by lys-sil nanoparticle assembly. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118 n. 1, p. 387-395, 2009.
- 63 HO, C-H.; CHIN, K-P.; YANG, C-R.; WU, H-M. Ultrathick SU-8 mold fabrication and removal, and its application of LIGA-like micromotors with embedded roots. **Sensors and Actuators A**, v. 102, p. 130-138, 2002.
- 64 KIM, M-S.; KIM, K-K.; KIM, S. *In situ* monitoring of anodic oxidation of p-type Si (100) by electrochemical impedance techniques in nonaqueous and aqueous solutions bull. **Korean Chemical Society**, v. 20, n. 9, 1049, p. 442-749,1999.

- 65 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. 387 p.
- 66 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.
- 67 BLONSKIY, I. V.; LEV, B. I. Multimodal size distribution of Si nanoclusters in SiO₂ as manifestation of interaction in the space of sizes. **Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics**, v. 1, n. 1. p. 57-60, 1998.
- 68 TONG, H. S.; CHEN, X. L.; ZHANG, H. L. On the calculation of mesopore size distribution by the gas adsorption method. **Advanced Powder Technology**, v. 3, n. 1, p. 1-6, 1992.
- 69 WANG, L.; WANG, K.; SANTRA, S.; ZHAO, X.; HILLIARD, L. R.; SMITH, J. E.; WU, Y.; TAN, W. Wathing silica nanoparticles. **Analytical Chemistry**, p. 646-654. 2006.
- 70 BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- 71 TEIXEIRA, S. C. G.; MATHIAS, L.; CANELA, M. C. Recuperação da sílica gel utilizando-se processos oxidativos avançados: uma alternativa simples de baixo custo. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 931-933, 2003.
- 72 GUINIER, A.; FOURNET, G. **Small angle scattering of X-rays**. New York: John Wiley, 1955. p. 42-65.
- 73 BEAUCAGE, G.; SCHAEFER, D. W. Structural studies of complex systems using small-angle scattering: a unified Guinier/power-law approach. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 172-174, p. 797-805, 1994.
- 74 WILLIAMS, G. F. Small angle scattering from solids and solutions. In: BARUCHEL, J. (Ed.). **Neutron synchrotron radiation condensed matter studies**. Berlin: Springer, 1993. p. 235-245.
- 75 HAMLEY, I. W. **Introduction to block copolymers**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2004. p.1-29.