

1.05.07 - Física / Física da Matéria Condensada

INFLUÊNCIA DA CONDUTIVIDADE DA ÁGUA NO CRESCIMENTO DOS COLÓIDES DE SÍLICA

Eliciany Ferreira da Silva¹, Denisia Brito Soares², Alexsandro Silvestre da Rocha³

1. Estudante de IC do Curso de Licenciatura em Física da Universidade Federal do Tocantins

2. Técnica do Laboratório de Pesquisa em Materiais para Aplicações em Dispositivos Eletrônicos da Universidade Federal do Tocantins

3. Professor da Universidade Federal do Tocantins/Orientador

RESUMO

Aqui será mostrado o processo de síntese de colóides de sílica pelo método de Stöber e a influência da condutividade da água sobre este processo. Para tanto, utilizaremos diferentes tipos de sais e analisaremos as consequências sobre a qualidade dos colóides.

Palavras Chaves: Controle; Reagentes; Resistividade

INTRODUÇÃO

O LABMADE¹ visa a produção de materiais nanoestruturados via eletrodeposição (ED) associada ao uso de máscaras coloidais auto-organizadas (Spada; da Rocha; Jasinski; et al, 2008). A litografia de nanoesferas (LiN), como é chamada, apresenta algumas vantagens em relação à litografia tradicional: é simples, economicamente acessível e permite a definição de objetos com dimensões características que vão de 50 a 1000 nm. Além disso, possibilita a nanoestruturação na direção transversal ao plano do substrato. A partir dessa técnica é possível fabricar diversos tipos de nanoestruturas, entre as quais redes de nanoporos ordenados (Spada; da Rocha; Jasinski; Pereira; Chavero et al, 2008) e redes de nanoesferas ordenadas (Hicks; Zhang; Zou; et al, 2005).

É possível manipular o diâmetro dos colóides alterando as concentrações dos reagentes, mas em pesquisas anteriores detectamos que a resistência elétrica da água (ainda em investigação) usada no processo também interfere nisto, produzindo colóides com até o dobro o tamanho sem a necessidade de alteração das concentrações dos reagentes. Por isso decidimos fabricar esferas de diferentes diâmetros explorando esta característica.

MATERIAL E MÉTODOS

Montagem do aparato experimental: Envolve um agitador magnético, um reator de plástico, uma centrífuga e uma lavadora ultrassônica.

Síntese de Sílica: Colóides de sílica são sintetizados pelo método de Stöber (Stober; Fink; Bohn, 1968), que consiste essencialmente na precipitação de partículas monodispersas de sílica por hidrólise de alcóxidos de silício.

Alteração da condutividade da água: Determinadas quantidades de Cloreto, Nitrato e Sulfato de Potássio, e Fosfato e Nitrato de Sódio, são diluídas em Água Filtrada por Osmose Reversa (AFOR), e pequenas quantidades destas soluções foram usadas para ajustar a condutividade de água empregada na síntese

Separação dos colóides produzidos: Utiliza centrifugação para separar os colóides do restante do material da síntese e redispersão em meio aquoso por ultrassom.

Monitoramento da dispersão de tamanho: Usa-se um microscópio eletrônico de varredura (no LabSiN da UFSC) para gerar imagem topográfica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sintetização de nanoesferas de sílica vem sendo praticado no LABMADE nos últimos anos pelo método de Stöber, Fink e Bohn publicado em 1968. Nesse trabalho eles propunham o crescimento controlado de esferas de sílica monodispersas por hidrólise de silicato e alquila e subsequente condensação de ácido silícico em soluções alcoólicas, sendo que amônia era utilizada como catalisador morfológico. Utilizando concentrações de reagentes descritos da Figura 01-a, temos colóides da Figura 01-b.

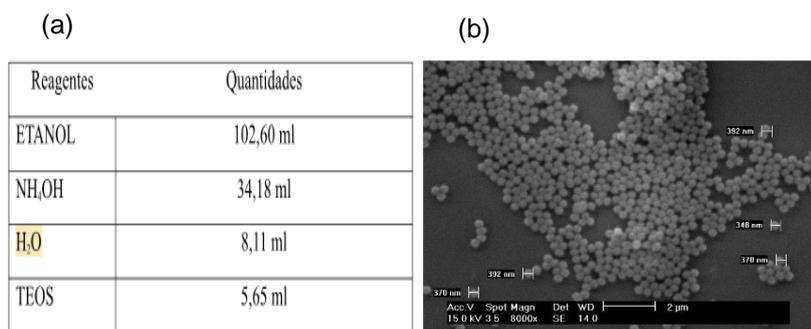


Figura 01: (a) Reagentes e concentrações utilizados no processo de síntese de nanoesferas de sílica. (b) Nanoesferas sintetizadas com os parâmetros da Tabela-a. Síntese do LABMADE.

As concentrações descritas na Figura 01-a produz esferas de boa qualidade com diâmetro aproximado de 350nm (Figura 01-b) e é bem estabelecida no LABMADE .

Além das concentrações outros fatores devem ser respeitados, como ordem de mistura dos reagentes, tempo de agitação, variação de temperatura, etc. Nosso interesse é poder controlar e reproduzir os diâmetros das esferas sem perder a qualidade, e em estudos preliminares já identificamos a influência da condutividade da água sobre o diâmetro das nanoesferas (Figura 02), onde mantínhamos as mesmas concentrações de reagentes e mudávamos a condutividade da água utilizada, alterando o diâmetro do colóide.

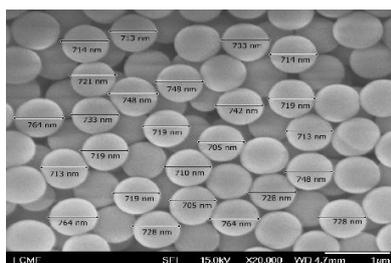


Figura 02: Nanoesferas de sílica com o dobro do tamanho alterando a condutividade da água.

Os colóides mostrados nas Figuras 01-b e 02 foram sintetizados sem controle efetivo de condutividade da água (sem adição de sal), então optamos em empregar alguns sais para controlar esta condutividade. Para isto, escolhemos cinco sais e diluímos 0,5g de cada um em 200 ml de água filtrada por osmose reversa, criando soluções “prévias”. Depois adicionávamos gotas destas soluções na água da síntese para alterar a condutividade

A Figura 03 mostra os gráficos da condutividade da água em função do número de gotas necessário para atingir $5 \mu\text{s/cm}^2$ para soluções de Fosfato de Sódio, Nitrato de Potássio, Sulfato de Sódio, Sulfato de Potássio e Cloreto de Potássio.

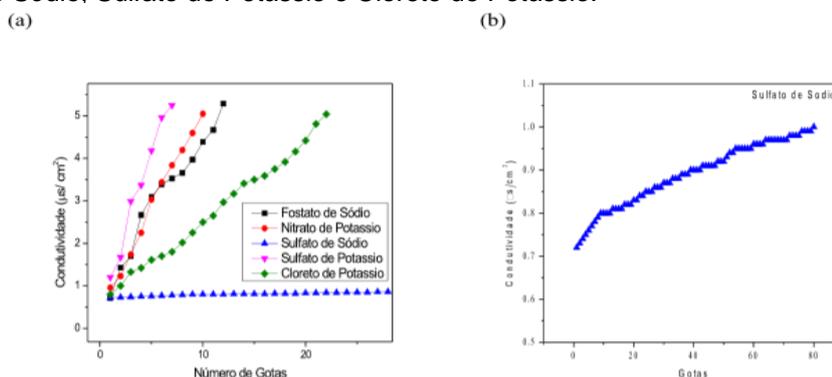


Figura 03: (a) Condutividade da água em relação os número de gotas das soluções prévias. (b) Condutividade destacando o Sulfato de Sódio.

A Figura 03-a enfatiza as soluções que empregaram até 22 gotas da solução prévia (com diferentes sais) para atingir $5 \mu\text{s/cm}^2$ e a Figura 03-b apenas o sulfato de sódio, que não passou de $1 \mu\text{s/cm}^2$, mesmo com 80 gotas da solução (não empregaremos esta solução nas

sínteses). Além de traçar a condutividade da água com cada solução prévia, também monitoramos sua condutividade ao longo do tempo, já que o processo de síntese de nanosferas de sílica pode levar várias horas. A Figura 04 mostra a condutividade da água ao longo de 5:30 horas para as diferentes dopagens.

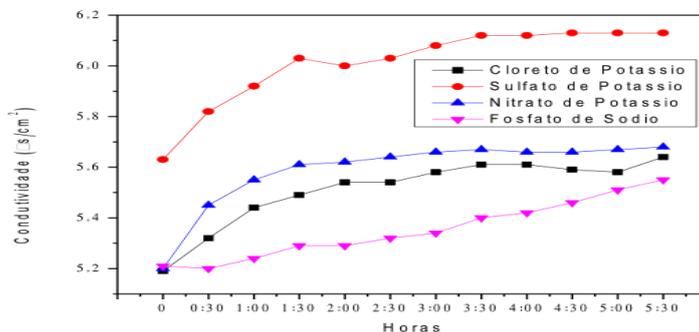


Figura 04: Gráficos da condutividade da água por tempo, com os diferentes sais.

Na Figura 04, com exceção do Fosfato de Sódio a condutividade aumenta após a primeira meia hora mas estabiliza ao longo do tempo, este começa estável (até 30min) e cresce gradualmente. O Cloreto de Potássio (KCl) foi o que apresentou menor variação (menor que $0,4 \mu\text{s}/\text{cm}^2$) e o Nitrato de Potássio maior estabilidade.

Em nossa primeira síntese empregamos as concentrações da Tabela 01 e usamos água com $5\mu\text{s}/\text{cm}^2$ dopada com KCl (Figura 05).

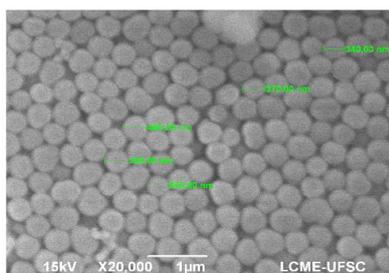


Figura 05: Nanosferas de sílica sintetizadas com água de $5 \mu\text{s}/\text{cm}^2$ (dopada com KCl)

Analisando a imagem de Microscopia Eletrônica, podemos inferir algumas explicações para esferas de pouca qualidade (dispersão de tamanhos e deformidade). Uma seria que $5 \mu\text{s}/\text{cm}^2$ é uma condutividade muito elevada, já que a água começa com menos de $1 \mu\text{s}/\text{cm}^2$. Outra mais provável é a interferência do KCl no processo químico de formação dos coloides, já que todos os cuidados foram tomados para que outros fatores que causam este tipo de problema fossem desprezados. Ainda realizamos 3 sínteses utilizando a mesma condutividade ($2\mu\text{s}/\text{cm}^2$), mesmo sal (KCL) mas tipos diferentes de água, observe as variações nas Figura 06.

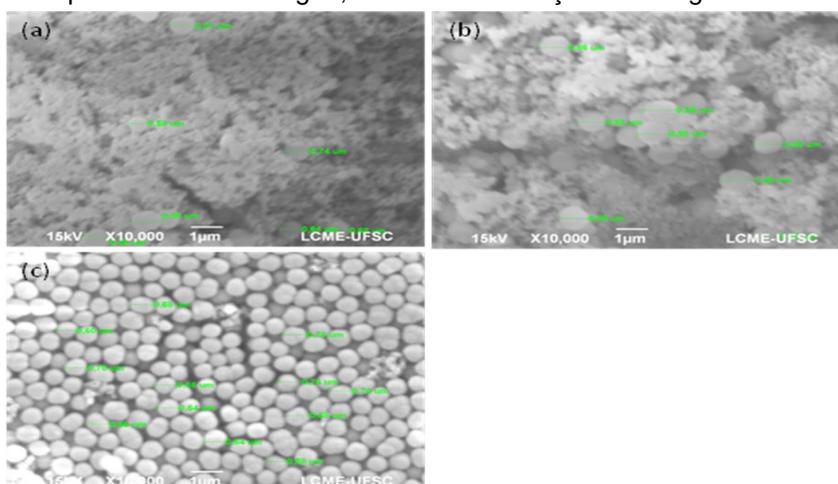


Figura 06: Nanosferas sintetizadas com $2 \mu\text{s}/\text{cm}^2$, mesmo sal (KCL) mas com (a) água filtrada por Osmose Reversa, (b) água filtrada por Osmose Reversa e deionizada e (c) água destilada.

É notável a influência da água sobre a síntese (Figura 6), sendo a água destilada que apresenta melhor resultado para este sal e condutividade (mesmo não tendo a qualidade esperada). Se empregarmos o mesmo tipo de água e alterarmos a condutividade, temos os resultados mostrados na Figura 07.

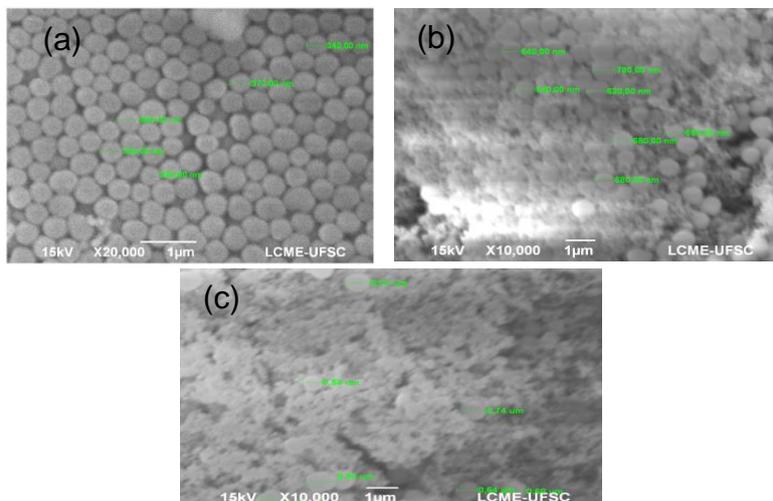


Figura 07: Nanosferas sintetizadas com o mesmo tipo de água e tiveram a condutividade alterada para (a) $5 \mu\text{s}/\text{cm}^2$, (b) $3 \mu\text{s}/\text{cm}^2$ e (c) $2 \mu\text{s}/\text{cm}^2$ por KCl.

Nota-se pelas imagens da Figura 07, que o número de colóides aumenta com a condutividade, ou seja, quanto mais condutivo mais nanoesferas são produzidas (da Figura 07-c para 07-a).

CONCLUSÃO

Buscamos até aqui aprofundar estudos relacionados à influência da condutividade da água sobre o processo de crescimento dos colóides de sílica, e os resultados preliminares mostram que a condutividade está influenciando na quantidade e tamanho das nanoesferas, entre tanto, o KCl investigado (até o momento) influencia na qualidade destas, então necessitamos encontrar o melhor meio de alterar a condutividade da água sem interferir na qualidade dos colóides para depois explorar o tamanho das nanoesferas, que é nosso objetivo.

LITERATURA CITADA

Spada, E. R.; da Rocha, A. S.; Jasinski, E. F.; Pereira, G. M. C.; Chavero, L. N.; Oliveira, A. B.; Azevedo, A.; Sartorelli, M. L. "Homogeneous growth of antidot structures electrodeposited on Si by nanosphere lithography", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 103, 114306 (2008).

Hicks, E. M.; Zhang, X.; Zou, S.; Lyandres, O.; Spears, K. G.; Schatz, C. G.; DUYNE, R. P. V. "Plasmonic properties of film over nanowell surfaces fabricated by nanosphere lithography", *J. Phys. Chem. B*, v.109 p.22351, 2005.

Rodriguez, I., Atienzar, P.; Ramiro-Manzano, F.; et al. "Photonic crystals for applications in photoelectrochemical processes - Photoelectrochemical solar cells with inverse opal topology", *Photonics Nanostruct*, v.3 p.148, 2005.

Spada, E. R.; da Rocha, A. S.; Jasinski, E. F.; Pereira, G. M. C.; Shilling, O. F.; Sartorelli, M. L. "Anisotropic magnetoresistance in electrodeposited cobalt antidot arrays", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) e253–e256.

Stober, W; Fink, A; Bohn E. "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range". *Journal Colloid and Interface Science*.26, 62 (1968).

Chavero, L. N. Compósito ordenado de Acrilato e Sílica como plataforma para Nanoestruturação de materiais. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Física, 2009.

Ferreira, Y. K. "Nanoesferas de Sílica – Otimização das Condições de Síntese e Estudo de Propriedades". Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de São Carlos, 2004.