

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

***Processamento em alta pressão de xerogéis de
sílica dopados com nanopartículas de ouro***

Dissertação de Mestrado

Marina Teixeira Laranjo

Orientadora: Tania Maria Haas Costa

Porto Alegre, agosto de 2009

DECLARAÇÃO

O presente trabalho foi desenvolvido no Instituto de Química da UFRGS entre março de 2007 e agosto 2009, inteiramente por mim, Marina Teixeira Laranjo, salvo eventuais colaborações devidamente referenciadas, sob orientação da professora Doutora Tania Maria Haas Costa.

Marina Teixeira Laranjo

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Tarso Benigno Ledur Kist

Profa. Dra. Nádyá Pesce da Silveira

Profa. Dra. Silvana Inês Wolke

AGRADECIMENTOS

Agradeço de forma especial a todos que ajudaram e apoiaram essa minha jornada. Não é fácil trabalhar e estudar ao mesmo tempo, mas não é impossível. Quando nos dedicamos aos nossos objetivos de vida com certeza teremos bons resultados que nos orgulharam para o resto de nossas vidas.

Quero deixar registrado um agradecimento especial a essas pessoas que me ajudaram a alcançar mais essa vitória.

Aos meus familiares, que me ajudaram a crescer como pessoa desde o início da minha vida acadêmica. Aos meus pais, meus irmãos e minha querida vó Eva.

Aos meus amigos do Laboratório LSS, pelas risadas, trocas de experiências e pelos conselhos. Débora Gay, Leliz Arenas, Michael Nunes, Geraldo, Karen Moreira, Jaqueline Rodrigues e Carolina Trindade.

Aos alunos de iniciação científica Gustavo Guilherme e Letícia Todeschini que me ajudaram e muito na realização dessa dissertação.

Aos meus colegas de trabalho do Instituto de Química da UFRGS, Jorge Brasil, Tatiana Calveti e Graciane da Silva e aos professores José Gregório, Suzana Amaral, Mara Araújo e Emilse Martini.

As minhas queridas estagiárias Ana Laura Benvenuti e Jéssica Pletsch.

Aos professores Edilson Benvenuti, Márcia Gallas, Tarso Kist, João Henrique e ao Marcelo Pereira pela colaboração no trabalho.

A Aline Taís da Rosa que me ajudou e muito no aprendizado da microscopia eletrônica de transmissão, essencial ao meu trabalho.

Aos alunos do laboratório de Altas Pressões – LAPMA do Instituto de Física, Giovani e Patrícia.

Ao meu namorado Ricardo Gomes pela paciência nessa reta final e ao apoio emocional que nessa hora é muito importante.

Por último e mais importante, a minha querida Orientadora Tania Maria Haas Costa que tem sido minha professora, amiga e incentivadora na pesquisa desde minha graduação.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Costa, T.M.H.; Laranjo, M. T.; Todeschini L; Gallas, M.R.; Benvenutti, E. V.; Gold nanoparticles/silica composites obtained by sol-gel method and high-pressure technique. In: VII Encontro da SBPMAT, 2008, Guarujá SP. VII Encontro da SBPMAT, 2008. v. U. p. 36.

Laranjo M.T.; Rodrigues G.R.; Kist T.B.L.; Benvenutti E.V.; Gallas M.R.; Costa T.M.H.; Compósitos de nanopartículas de ouro/sílica obtidos pelo método sol-gel e altas pressões. II Amostra do Centro de Nanociência e Nanotecnologia da UFRGS, CNANO 2008, Porto Alegre RS. p. 27.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xi
Abreviaturas	xii
Resumo	xiii
Abstract	xiv
1. Introdução	02
1.1 Objetivos	03
2. Revisão Bibliográfica	05
2.1 Processo sol-gel	05
2.2 Nanopartículas metálicas	09
2.3 Nanopartículas de ouro	11
2.4 Técnica de alta pressão	13
3. Parte Experimental	18
3.1 Preparação das amostras	18
3.1.1 Síntese da solução de AuNPs	18
3.1.2 Síntese e dopagem das sílicas pelo método sol-gel	19
3.2 Compactação sob alta pressão	21
3.3 Medidas ópticas	21
3.4 Medidas de porosidade	23
3.5 Microdureza Vickers	24

3.6	Densidade relativa	25
3.7	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	27
4.	Resultados e Discussão	28
4.1	Síntese da solução de AuNPs e das sílicas dopadas	28
4.2	Espectros na região do ultravioleta e visível	29
4.3	Medidas de porosidade	37
4.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	43
4.5	Densidade relativa	54
4.6	Microdureza Vickers	55
5.	Conclusão	57
6.	Referências Bibliográficas	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico	07
Figura 2: Representação esquemática dos níveis eletrônicos	10
Figura 3: Esquema de um sistema tipo toroidal	15
Figura 4: Foto do contêiner de chumbo e da gaxeta	16
Figura 5: Curva de calibração de pressão com itérbio e bismuto como calibrantes. (a) transição de fase do itérbio e bismuto (b) curva de calibração	17
Figura 6: Organograma dos xerogéis sintetizados	20
Figura 7: Desenho da endentação a) base quadrada b) angulação	25
Figura 8: Foto de um picnômetro de 5 mL	26
Figura 9 a) Foto da solução de nanopartículas diluída e concentrada b) Foto do monolito AuHF _{3,2}	28
Figura 10: a) Foto do compacto AuHF _{3,2} em escala normal e ampliada b) Foto do xerogel AuHF _{3,2} pó e compacto	29
Figura 11: Espectro de absorção no UV-Vis pela técnica de transmissão da solução de AuNPs	30
Figura 12: Ajuste da curva experimental de absorção no UV-Vis com uma função Gaussiana - solução AuNPs	30
Figura 13: Espectro de absorção no UV-Vis pela técnica de refletância das amostras AuHF _{1,6}	31
Figura 14: Espectro de absorção no UV-Vis pela técnica de refletância das amostras AuHF _{3,2}	32

Figura 15: Espectro de absorção no UV-Vis pela técnica de transmissão dos xerogéis AuHF3,2 e AuHF1,6 e solução de AuNPs	32
Figura 16: Espectro de absorção no UV-Vis pela técnica de refletância das amostras AuHFAC1,6	34
Figura 17: Espectro de absorção no UV-Vis pela técnica de refletância das amostras AuHFAC3,2	35
Figura 18: Espectro de absorção no UV-Vis pela técnica de transmissão dos xerogéis AuHFAC3,2, AuHFAC1,6 e solução de AuNPs	35
Figura 19: Distribuição do diâmetro dos poros para os materiais AuHF1,6 pó, compacto e branco	39
Figura 20: Distribuição do diâmetro dos poros para os materiais AuHF3,2 pó, compacto e branco	40
Figura 21: Distribuição do diâmetro dos poros para os materiais AuHFAC1,6 pó, compacto e branco	41
Figura 22: Distribuição do diâmetro dos poros para os materiais AuHFAC3,2 pó, compacto e branco	42
Figura 23: Micrografia da solução de nanopartículas de Au e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas	44
Figura 24: Micrografia da solução de nanopartículas de Au e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas	44
Figura 25: Micrografia do xerogel AuHF3,2 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas	45
Figura 26: Micrografia do xerogel AuHF3,2 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas	45
Figura 27: Micrografias do compacto AuHF3,2	46
Figura 28: Micrografia do xerogel AuHF1,6 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas	47
Figura 29: Micrografia do xerogel AuHF1,6 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas	47
Figura 30: Micrografia do compacto AuHF1,6 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas	48
Figura 31: Micrografia do compacto AuHF1,6 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas	48

Figura 32: Micrografia do xerogel AuHFAC3,2 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas	49
Figura 33: Micrografia do xerogel AuHFAC3,2 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas	49
Figura 34: Micrografias do compacto AuHFAC3,2	50
Figura 35: Micrografia do xerogel AuHFAC1,6 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas	51
Figura 36: Micrografia do xerogel AuHFAC1,6 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas	51
Figura 37: Micrografias do compacto AuHFAC1,6	52

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Quantidades de reagentes usadas nas sínteses	19
Tabela II: Máximos de absorção pelos métodos de transmissão e refletância no UV-Vis para os xerogéis AuHF	33
Tabela III: Máximos de absorção pelos métodos de transmissão e refletância no UV-Vis para os xerogéis AuHFAC	36
Tabela IV: Área superficial específica e volume de poros dos materiais AuHF	37
Tabela V: Área superficial específica e volume de poros dos materiais AuHFAC	38
Tabela VI: Diâmetro médio das nanopartículas de ouro nos xerogéis e compactos	53
Tabela VII: Densidade relativa dos compactos	54
Tabela VIII: Microdureza dos compactos	55

ABREVIATURAS

AuNPs – nanopartículas de ouro

MET – microscopia eletrônica de transmissão

UV-Vis – espectroscopia no ultravioleta e visível

TEOS – ortosilicato de tetraetila

TMOS – ortosilicato de tetrametila

NPs – nanopartículas

DRS – refletância difusa

BET – Brunauer, Emmelet e Teller

BJH – Barret, Joyner e Halenda

RESUMO

Neste trabalho, foram preparados compactos nanoestruturados de sílica com alta densidade, duros e com propriedades ópticas de interesse que são resultantes da presença das nanopartículas de ouro (AuNPs) dispersas na matriz de sílica. Estes compactos foram obtidos a partir da compactação a alta pressão 7,7 GPa, (aproximadamente 76.000 atm) de sílicas preparadas pelo método sol-gel e dopadas com AuNPs. A suspensão coloidal de nanopartículas de ouro usada para realizar a dopagem foi sintetizada pelo método de Turkevich, sendo usado o polímero PVP (polivinilpirrolidona) como agente estabilizante. Variou-se a quantidade de solução de AuNPs e o tipo de catalisador para a preparação das sílicas dopadas. Para estudar a influência da presença das AuNPs e os efeitos da alta pressão na microestrutura das sílicas dopadas, usaram-se técnicas de: a) adsorção-dessorção de nitrogênio para determinação da área específica, do volume e da distribuição de tamanho de poros; b) microscopia eletrônica de transmissão para se obter informações morfológicas do tamanho, forma e dispersão das nanopartículas na matriz de sílica; c) espectroscopia no UV-Vis para estudar as propriedades ópticas das sílicas antes e após a compactação, d) microdureza Vickers para estudar as propriedades físicas dos compactos, e e) picnometria para a determinação da densidade dos compactos. Os resultados de espectroscopia no UV-Vis mostraram que nos materiais obtidos mantiveram-se as propriedades ópticas das AuNPs antes e após a compactação. Os resultados das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio mostraram que com a dopagem há um aumento da área específica dos xerogéis e que a compactação promove uma diminuição da área específica e fechamentos dos poros dos materiais. As imagens de MET das sílicas dopadas mostraram as nanopartículas de ouro em forma esférica e que o processamento em alta pressão promoveu um aumento significativo do tamanho dessas nanopartículas que pode ter sido causado por aglomeração. Os resultados das análises físicas dos compactos mostraram que foram obtidos compactos duros e densos.

ABSTRACT

In this work, were prepared nanostructured silica compacts with high density, hard and with important optical properties resulting from the presence of gold nanoparticles (AuNPs) dispersed in the silica matrix. These compacts were obtained by the compression, at high pressure 7.7 GPa (approximately 76.000 atm), of silica powders prepared by sol-gel method and doped with AuNPs. The colloidal suspension of gold nanoparticles used to perform the doping was synthesized by the method of Turkevich, being used the polymer PVP (polyvinylpyrrolidone) as a stabilizer. A varied amount of solution of AuNPs and two type of catalyst for the preparation of doped silica was used. To study the influence of the presence of AuNPs and the effects of high pressure on the microstructure of doped silica, the techniques used were: a) Nitrogen adsorption-desorption for the determination of specific area, volume and pore size distribution of b) transmission electron microscopy to obtain morphological information of the size, shape and dispersion of nanoparticles in silica matrix, c) UV-Vis spectroscopy to study the optical properties of silica before and after compaction, d) Vickers microhardness to study the physical properties of the compacts, and e) pycnometry for determining the density of the compacts. The results of the UV-Vis spectroscopy showed that the materials obtained kept the optical properties of AuNPs before and after compaction. The results of nitrogen adsorption-desorption isotherms showed that the doping promoted an increase in the specific area of xerogels and that the compression promotes a decrease in the specific area and locks the pores of materials. The TEM images of the doped silica showed that gold nanoparticles presented spherical shape and the processing it high pressure promoted a significant increase in the size of these nanoparticles possibly caused by agglomeration. The results of physical analysis showed that the compacts were hard and dense.

1. INTRODUÇÃO

Embora a sílica seja muito conhecida e aplicada desde os tempos mais remotos¹ o interesse por novos materiais constituídos de sílica se renovou significativamente na última década^{2,3}. Entre esses materiais os híbridos, os nanoestruturados e os multifuncionais têm se destacado por suas características e propriedades diferenciadas. O processo sol-gel é um dos métodos utilizados como rota de síntese para esses novos materiais. Esse processo envolve a evolução de redes inorgânicas pela formação de uma suspensão coloidal inicial de partículas sólidas em um líquido (sol) onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. O termo gel é empregado para definir um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios⁴. Assim consegue-se dispersar em uma solução líquida inicial vários tipos de moléculas orgânicas⁵, nanopartículas metálicas⁶, nanotubos de carbono^{7,8} ou outras espécies, antes da formação do gel, abrindo-se assim muitas possibilidades de preparar diversos materiais com uma vasta gama de aplicações.

Entre as principais características positivas do processo sol-gel na preparação de materiais, destacam-se: i) reações processadas a temperatura ambiente, onde é possível inserir na rede inorgânica biomoléculas (enzimas, proteínas, etc.)⁹ de difícil incorporação por outros métodos que são realizados em temperaturas mais elevadas ii) possibilidade de obter materiais sob diferentes configurações como monolitos, fibras, corpos cerâmicos, filmes, membranas e pós¹⁰.

Entre as nanoestruturas atualmente muito estudadas e aplicadas na preparação de novos materiais estão as nanopartículas metálicas (NPs). A preparação das NPs é um campo de interesse na química dos materiais porque possibilita a mudança nas propriedades físicas (magnética, elétrica e óptica) ou química (catalítica) quando essas partículas estão no tamanho nanométrico¹¹ se

comparadas às propriedades dos metais convencionais. Quando dispersas em um meio líquido, as nanopartículas metálicas tendem a aglomerar-se para reduzir sua tensão superficial logo é necessário o uso de agentes estabilizadores para evitar o crescimento dos núcleos das nanopartículas impedindo sua aglomeração e precipitação. Para explorar melhor as propriedades ópticas, magnéticas, catalíticas, etc., as NPs podem ser carregadas (dispersas) em um suporte sólido poroso, o que impede a aglomeração e torna seu manuseio mais fácil¹¹.

Várias NPs metálicas foram suportadas em materiais mesoporosos^{12,13} por diferentes técnicas como troca iônica, enxerto químico, deposição de vapor químico para aumentar sua atividade catalítica e impedir sua aglomeração. Suportes inertes como (sílica, alumina, carbono, etc.) também são utilizados. A inércia química, a resistência mecânica, a transparência no visível, assim como a possibilidade de dispersar moléculas e nanoestruturas fazem da sílica amorfa obtida pelo método sol-gel uma matriz potencialmente eficiente para incorporação¹⁴.

Costa et al.^{14, 15} submeteram gel de sílica a altas pressões usando câmaras toroidais e chumbo como meio de transmissão de pressão quase hidrostático, em temperatura ambiente. Esses autores observaram que o gel sofre um processo de densificação que foi chamado de sinterização a frio. Essa densificação a frio melhora a estabilidade mecânica, permitindo assim a produção de materiais duros, densos, opticamente transparentes e livres de rachaduras, sendo uma alternativa interessante para a preparação de novos materiais. Através dessa técnica, já foram preparados compactos de sílica contendo corantes fluorescentes como rodamina 6G e benzoxazolas⁵ e nanotubos de carbono⁷.

1.1 OBJETIVOS

A idéia fundamental do presente trabalho é estudar o efeito do processamento em alta pressão de xerogéis de sílica dopados com nanopartículas de ouro. Dessa forma, será explorada a possibilidade de preparar compactos nanoestruturados densos, com alta dureza e com propriedades ópticas de interesse que seriam resultantes da presença das nanopartículas dispersas na sílica.

Dentro dessa proposta, temos as seguintes etapas:

- sintetizar as nanopartículas de ouro (AuNPs) baseado no método de Turkevich¹⁶;
- dispersar as nanopartículas obtidas em matrizes de sílica através do método sol-gel;
- processar os materiais obtidos em altas pressões de 7,7 GPa (aprox. 76.000 atm);
- estudar a influência das AuNPs e da alta pressão na microestrutura dos xerogéis, usando-se a técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- estudar as propriedades ópticas dos materiais antes e após o processamento de alta pressão, usando técnicas como espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis);
- estudar o efeito da alta pressão sobre a estabilidade das nanopartículas de ouro dispersas nos xerogéis;
- estudar as propriedades físicas dos compactos como a dureza e a densidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSO SOL-GEL

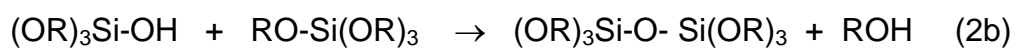
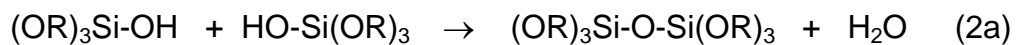
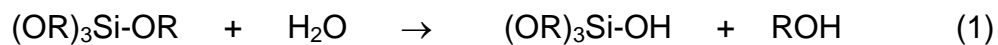
A sílica forma uma das classes de substâncias inorgânicas mais utilizadas em uma variedade de sistemas com diferentes ramos de aplicações. O grande interesse na sílica deve-se principalmente às suas propriedades ópticas de transparência na região do visível, resistência mecânica e química. Além das aplicações convencionais, como fabricação de vidro, uma das principais aplicações da sílica é como suporte para espécies químicas que podem ser usadas como catalisadores¹⁷, adsorventes¹⁸, dispositivos ópticos¹⁹, eletroquímicos²⁰ e etc.

A sílica amorfa possui estrutura constituída de unidades tetraédricas de SiO_4 , que estão aleatoriamente distribuídas formando anéis ou outras espécies com número variado de átomos de silício^{1,15}. Particulados de sílica são materiais inorgânicos constituídos de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície²¹. Os grupos silanóis são os responsáveis pela reatividade química da sílica e esses podem estar livres, ligados em pontes ou associados à água⁴.

Diferentes rotas de sínteses têm sido propostas para esses materiais constituídos de sílica, destacando-se o método sol-gel. A química do processo sol-gel é baseada na hidrólise e condensação de precursores moleculares, destacando-se os alcóxidos, sendo os mais conhecidos os dos elementos silício, alumínio, zircônio e titânio, largamente empregados. O alcóxido de silício mais usado é o tetraalcoxissilano, representado pela fórmula geral $\text{Si}(\text{OR})_4$, sendo os mais comuns o ortosilicato de tetraetila (TEOS) e o ortosilicato de tetrametila (TMOS).

A hidrólise de uma solução de ortosilicato de tetralquila em solvente orgânico, como o álcool, leva à formação de partículas com função silanol, as quais formam um sol pela polimerização via condensação, e a continuação do processo leva a um gel. Essa transformação é designada transição sol-gel²². Após secagem do gel, em condições brandas, um xerogel é formado. As reações químicas que ocorrem durante a formação sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final⁴.

A síntese consiste basicamente na hidrólise (reação 1) e policondensação de alcoxisilanos (reações 2a e 2b), conforme as equações abaixo:



Geralmente usa-se os alcoxisilanos ortosilicato de tetraetila (TEOS) ou ortosilicato de tetrametila (TMOS), em meio alcoólico, já que os alcoxisilanos e a água não são miscíveis, resultando numa rede interligada de sílica⁴. Como os alcóxidos de silício possuem baixa reatividade, quando comparados aos alcóxidos metálicos, catalisadores ácidos (H_3O^+), básicos (OH^-) e/ou nucleofílicos (F^-) podem ser adicionados ao processo para promover um aumento na velocidade das reações de hidrólise e condensação. Deve-se também destacar que o tamanho da cadeia (R) dos precursores é importante na cinética dessas reações, sendo que quanto maior a cadeia, mais lento é o processo de hidrólise, o que por sua vez influenciará nas características como tamanho de partículas e porosidade do sólido formado⁴. O método se destaca pela possibilidade de alteração das condições de síntese que possibilita influenciar nas propriedades físicas da sílica resultante, como área específica, volume de poros, tamanho e forma das partículas. O processo sol-gel consiste em uma transição de sistema sol para um sistema gel, em que o sol é o termo utilizado para definir uma dispersão de partículas coloidais estáveis em um fluido e o termo gel define o sistema formado por uma estrutura rígida tridimensional de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeia polimérica (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais

resultam da agregação linear de partículas primárias (Figura 1a)²², que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Nesse caso a gelificação ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (Figura 1b)²².

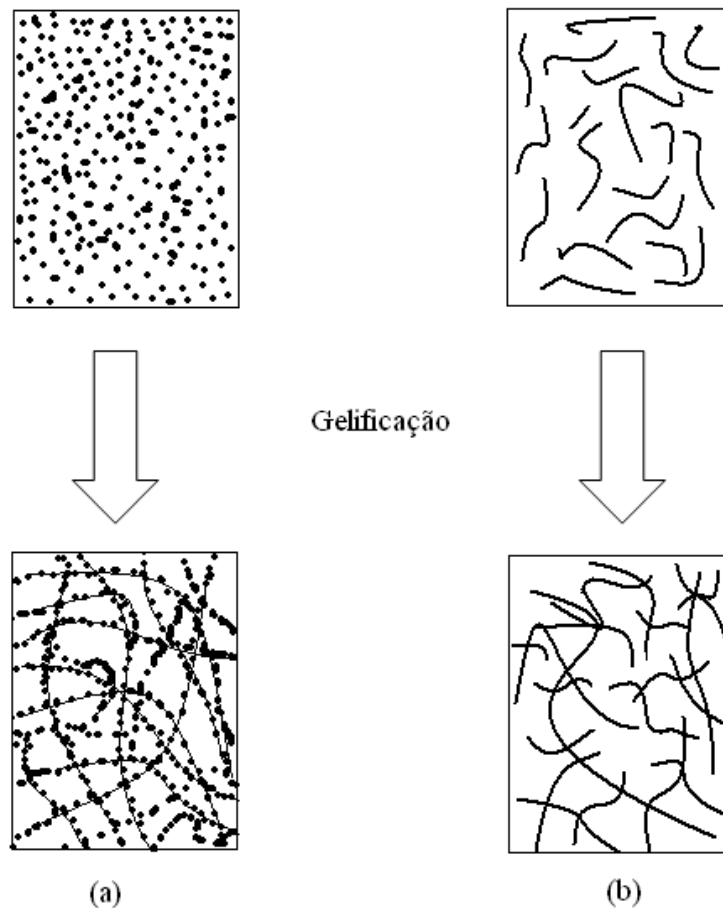


Figura 1: Esquema de transição sol-gel: (a) formação de gel particulado e (b) formação de gel polimérico

O processo é dividido em duas etapas: hidrólise e condensação. Das duas etapas do processo a hidrólise é a mais conhecida⁴, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e

condensação simultâneas. Nessa proposição mecanística o precursor alcóxido passa pela sequência de: monômero → oligômero → colóide → gel → sólido final, que após a lavagem e secagem em condições ambiente é chamado de xerogel²³

Na reação de hidrólise de uma solução de ortosilicato de tetralquila em um solvente orgânico e presença de água leva à formação de espécies com função silanol, as quais formam um sol para polimerização *via* condensação e posteriormente formação do gel. A reação de hidrólise da água com o alcóxido de silício ocorre supostamente pelo mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (SN₂), envolvendo um intermediário pentacoordenado ou um estado de transição analogamente à química do carbono⁴.

Na reação de condensação, as espécies hidrolisadas ligam-se entre si com liberação de água ou álcool. A condensação do grupo silanol leva inicialmente à formação do sol e posteriormente, ao gel, através da formação de pontes de siloxanos.

A condensação ácida leva à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após a secagem, formam uma matriz de baixo volume de poros, que resultam em sólidos mais compactos²⁴. A condensação básica ocorre mais lentamente que a catálise ácida. A condensação ocorre preferencialmente no centro dos oligômeros altamente ramificados, os quais, levam a formação de géis particulados que, após a secagem, produzem xerogéis com alta porosidade, com estrutura ramificada e com partículas esféricas^{4,25}.

Pela síntese sol-gel é possível preparar xerogéis híbridos orgânico-inorgânico a base de sílica ou outros óxidos metálicos com componente orgânico covalentemente ligado. Podem também ser preparados xerogéis heterocondensados, isto é que contêm mais de um metal no componente inorgânico. Também é possível dispersar moléculas orgânicas²⁵⁻²⁷, nanopartículas de metais de transição²⁸, nanotubos de carbono^{7,8} ou outras espécies, abrindo-se assim, inúmeras possibilidades de síntese de novos materiais.

2.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

As propriedades de reflexão de um metal nobre como ouro ou prata mudam drasticamente se esse metal for finamente dividido em partículas menores que o comprimento de onda da luz visível. A luz incidente nessas partículas induz uma oscilação coletiva nos elétrons de condução (plasmons) com uma frequência ressonante que depende do tamanho, da forma e da composição dessas partículas²⁹⁻³².

Essas pequenas partículas metálicas são também chamadas de nanopartículas (NPs) quando apresentam diâmetros menores que 100 nm e têm sido muito estudadas na última década^{28,33}. As nanopartículas podem exibir propriedades típicas dos metais como paramagnetismo, condutividade elétrica³⁴ e outras novas propriedades decorrentes do tamanho reduzido de seus domínios, tais como propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas^{2,28}. Dessa forma, as nanopartículas são potencialmente aplicadas em várias áreas da ciência e tecnologia, como diodos emissores de luz³⁵, catalisadores^{28,36,37}, dispositivos em nanotecnologia molecular como sensores químicos e biológicos^{29,38}.

Devido ao seu tamanho reduzido, as nanopartículas apresentam elétrons distribuídos em estruturas de bandas com energias distintas, de modo diferente dos metais que apresentam banda contínua, conforme representado na Figura 2. Desse modo, a energia de transição eletrônica, ou seja, a cor das nanopartículas depende da densidade de estados eletrônicos, do tamanho e da forma das nanopartículas³⁹. As nanopartículas de ouro, por exemplo, quando apresentam dimensões entre 2 e 10 nm, têm intensa coloração vermelha. Entretanto, com tamanhos maiores as nanopartículas passam a exibir uma coloração violeta, devido ao aumento na densidade de estados eletrônicos e consequente diminuição da energia de transição entre as bandas^{40,41}. Um exemplo de variação de cor que é induzida pela mudança de forma ocorre quando as nanopartículas esféricas de prata são convertidas em nanoprismas por ação de radiação ultravioleta mudando da cor inicial amarelo para azul⁴².

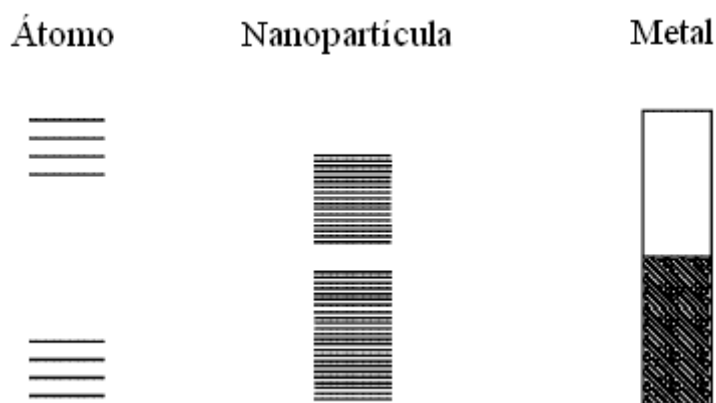


Figura 2: Representação esquemática dos níveis eletrônicos

A nucleação e o crescimento são processos importantes na síntese de nanopartículas. A nucleação é um processo no qual um agregado de átomos é formado e este é o primeiro passo para a formação de uma estrutura definida. O crescimento dos núcleos resulta na formação de amplas partículas cristalinas que se ordenam seguindo parâmetros cristalinos de crescimento com números determinados de partículas, conhecidos como Números Mágicos⁴³.

O controle do tamanho é um fator importante na síntese das NPs, como estas partículas tendem a se aglomerar, a estabilização desses colóides metálicos tem como objetivo preservar o estado finamente disperso. Como modelos básico de estabilização usam-se: 1) estabilização eletrostática^{44,45}, baseada na repulsão eletrostática entre partículas causada pela dupla camada de íons adsorvidos na superfície; 2) estabilização estérea que está baseada na coordenação de moléculas orgânicas na superfície metálica, que impede a aglomeração, sendo usados polímeros orgânicos (PVP, PVA, etc.)^{46,47}, surfactantes^{33,38} e líquidos iônicos⁴⁸; 3) estabilização eletroestérea ocorre pela combinação das duas primeiras, os exemplos mais importantes são os polioxoânions⁴⁶.

Os principais métodos para a síntese de nanopartículas de metais são: redução de complexo organometálico⁴⁹; decomposição térmica ou fotoquímica⁴² do precursor; redução do(s) ligantes(s)⁴⁹ e síntese eletroquímica⁵⁰. Os métodos químicos baseados na redução de sais^{16,42} são os mais utilizados e os mais simples

para a obtenção de nanopartículas com uma distribuição de tamanho controlada. Nesses métodos pode ser usada uma grande variedade de agentes redutores para a obtenção de colóides metálicos desde hidrogênio³³, borohidreto de sódio^{42,8}, alcoóis⁴⁶, etc.

2.3 NANOPARTÍCULAS DE OURO

As nanopartículas de ouro, também chamadas de colóides de ouro, (AuNPs) têm ganhado importância crescente em estudos das nanociências. Dentre os vários métodos de obtenção de AuNPs destaca-se o do Turkevich¹⁶ que se baseia na redução do ânion $[\text{AuCl}_4]^-$ pelo citrato de sódio e estabilização das nanopartículas formadas pelo próprio citrato. As AuNPs possuem propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas fascinantes além das possibilidades de aplicações em nanotecnologia molecular, principalmente em sensores químicos e biológicos. Nelas, os elétrons superficiais estão distribuídos em estruturas de bandas com energias distintas. Desse modo, a energia de transição eletrônica, ou seja, a cor das nanopartículas depende da densidade de estados eletrônicos e do tamanho das nanopartículas. Na forma de nanopartículas o ouro pode assumir várias cores, por exemplo, com dimensões entre 2 e 10 nm, as nanopartículas de ouro apresentam intensa coloração vermelha, devido a transições entre as bandas eletrônicas que acomodam os elétrons superficiais. Entretanto, em tamanhos maiores as AuNPs passam a exibir uma coloração tendendo ao violeta, devido ao aumento na densidade de estados eletrônicos e conseqüente diminuição da energia de transição entre as bandas. Assim, as AuNPs com diâmetros médios iguais a 9, 15, 22, 48, e 99 nm apresentam máximo de absorção em 517, 520, 521, 533 e 575 nm, respectivamente, em meio aquoso⁴⁰.

Embora existam muitas aplicações de NPs dispersas em meios líquidos³⁹, para ampliar as possibilidades de aplicação e facilitar o manuseio, tem sido explorada a dispersão das NPs em meio sólido³³.

Há muitos trabalhos sobre preparação, caracterização e estudos de AuNPs dispersas em sílica mesoporosas como MCM-41 e MCM-48⁵¹, em sílicas esféricas⁵¹, sensores químicos (biosensores)⁵²⁻⁵⁴ e em sílica *via* processo sol-gel⁵⁵.

O processo sol-gel é uma rota muito atrativa para obter materiais sólidos contendo nanopartículas³³. Encapsular nanopartículas em sílica obtida pelo método sol-gel é particularmente vantajoso como um método para estabilizar as nanopartículas, pois evita a interações entre elas⁵¹. A imobilização das nanopartículas dentro de géis é muito importante para inúmeras aplicações tecnológicas, tais como revestimento decorativos^{55,56}, catálise⁵⁷, filtros ópticos⁵⁶, materiais ópticos não lineares⁵⁸, etc. A organo-funcionalização de silanos tem sido usada para estabilizar AuNPs em filmes obtidos pelo método sol-gel⁵⁹.

Nanocompósitos constituídos de ouro incorporados em matrizes de sílica são um alvo comumente abordado, o que não é surpreendente dado o bom desenvolvimento dos métodos de preparação de AuNPs e a potencial aplicação de nanopartículas de ouro em catálise heterogênea.

Wallace e colaboradores⁶⁰ usaram AuNPs como agentes de nucleação para auto-organização de superestruturas de proteínas que são posteriormente encapsuladas em matriz de sílica.

Anderson e colaboradores⁵⁷ estudam o efeito da imobilização de AuNPs na estrutura de uma rede de sílica aerogel catalisada por ácido e catalisada por base. No trabalho os autores variam o tamanho das AuNPs nos aerogéis catalisados por ácido e catalisados por base e concluem que conforme aumenta o tamanhos das nanopartículas diminui o tamanho médio dos poros no material catalisado por base.

Bharathi⁶¹ preparou Au-SiO₂ pela complexação de uma sílica amino-funcionalizada com HAuCl₄, induzindo a gelificação e a redução do cátion metálico com borohidreto de sódio. A ligação na superfície do ouro com os grupos aminosilanos garantiu boa homogeneidade das AuNPs. Os materiais foram obtidos tanto em monolitos como em filmes finos. Uma interessante variação desse experimento envolve inicialmente hidrólise/condensação de silanos antes da redução do metal, produzindo partículas 4-6 nm Au-SiO₂, Pt-SiO₂ ou Pd-SiO₂ e de 2-20 nm Ag-SiO₂⁶².

Kobayashi et al.⁵⁶ fez uma abordagem um pouco diferente para a síntese de compósitos Au@SiO₂. Primeiro foi preparada AuNPs revestida com sílica, Au-SiO₂. Essa sílica revestida foi preparada pela adição de um aminosilano e um silicato de sódio em uma solução de Au coloidal estável preparada pelo método Turkevich¹⁶, resultando em nanopartículas de Au com dimensão de 5-7 nm. As partículas de Au-SiO₂ foram incorporadas em uma matriz de sílica adicionando silicato de sódio ou

TMOS a uma dispersão de Au-SiO₂, o que diminui o pH e induz a hidrólise/condensação da rede Si-O-Si, diminuindo a possibilidade das partículas coloidais aglomerarem antes da formação do gel, sendo que Au@SiO₂ apresentou uma excelente dispersão na matriz de sílica.

É importante salientar que não existem trabalhos na literatura envolvendo a compactação em alta pressão de materiais contendo nanopartículas de ouro ou outras nanopartículas de metais nobres. Diante disso, é de interesse científico e tecnológico estudar o que acontece com esses materiais dopados com AuNPs, sua morfologia e suas propriedades ópticas, após a compactação a alta pressão e comparar com o material não compactado. Deve-se destacar que diante dos resultados do presente trabalho é possível futuramente utilizar outras nanopartículas de metais nobres podendo variar diversos parâmetros de síntese e buscar aplicações para esses materiais baseadas nas propriedades dos mesmos.

2.4 TÉCNICA DE ALTA PRESSÃO

O uso da técnica está disponível no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, do Instituto de Física da UFRGS. O termo alta pressão é normalmente empregado para valores acima de 1,0 GPa (aprox. 10.000 atm). Para gerar altas pressões são necessários equipamentos especiais, como câmaras de alta pressão, gaxetas e contêiners, para confinar as amostras, e prensas hidráulicas, para gerar a força necessária.

Técnicas de alta pressão podem ser aplicadas em Ciência dos Materiais de três formas distintas. A pressão atua alterando significativamente, de maneira pura e controlada, no caso de materiais sólidos, as distâncias interatômicas, causando a variação do parâmetro de rede e conseqüentemente dos estados de energia dos elétrons. Desse modo, propriedades macroscópicas como cor, condutividade elétrica, opacidade, densidade e susceptibilidade magnética são alteradas, apresentando assim a possibilidade de testar vários modelos teóricos que descrevem os sólidos⁶³. A pressão também atua no equilíbrio de fases, alterando a energia livre de Gibbs, permitindo que fases que são metaestáveis a pressão atmosférica sejam formadas e mantidas, como o diamante e o nitreto de boro cúbico¹⁴. Por último, a pressão é uma variável importante também na compactação

de pós, onde predominam os mecanismos de deformação plástica, para acomodação e compactação das partículas⁶³. Essa técnica é utilizada como uma alternativa viável para a compactação e densificação de pós em temperatura ambiente, aumentando a resistência mecânica dos materiais e/ou criando novos materiais. Além do processamento em alta pressão e temperatura ambiente, o sistema permite um tratamento simultâneo em temperaturas de até 2000 °C.

A técnica de altas pressões foi utilizada em trabalhos anteriores^{14,15} no estudo da compactação de sílica produzida pelo método sol-gel. Nestes trabalhos foi sugerido um mecanismo de sinterização a frio que explica o processo de compactação de um gel de sílica submetido a alta pressão e temperatura ambiente. A sílica gel sofreu uma redução de área específica de cerca de 99%, em função dos fechamentos dos poros, o mecanismo proposto nos trabalhos foi de que houve uma aproximação dos grupos silanóis que sofrem reações de desidroxilação formando uma rede de siloxanos. Em trabalhos mais atuais, foi visto que a sinterização a frio pode ser utilizada com sucesso no processamento de materiais híbridos, contendo corantes orgânicos dispersos em sílica obtida pelo método sol-gel, com o objetivo de produzir materiais com propriedades ópticas^{64, 65}.

Neste trabalho utilizamos uma câmara do tipo toroidal para o processamento em alta pressão⁶⁶ para obter amostras com um volume útil de 300mm³. Essas câmaras, desenvolvidas na década de 1980, na Ucrânia, são uma evolução de um dispositivo chamado bigorna de Bridgman⁶⁷, em que cones truncados de metal duro são suportados por vários anéis de aço montados com interferência e utilizam o efeito chamado "suporte maciço"^{63,66-68}. Este efeito é baseado no fato de que um material pode resistir muito além de sua tensão de ruptura sob compressão se houver um suporte lateral maciço. Na Figura 3 mostra-se um esquema do sistema utilizado. A câmara é constituída de duas metades simétricas, que apresentam cavidades esféricas centrais. Esses tipos de câmaras apresentam a vantagem de se obter alta pressão em configurações muito simples, se comparadas a outros sistemas existentes, podendo atingir até 10 GPa. Esse sistema permite a aplicação de temperatura de forma controlada, que é feita mediante a passagem de uma corrente elétrica em um contêiner de grafite, aço inox ou outro material que atue como um forno gerador de calor.

A pressão sobre a amostra é gerada pela combinação da compressão e fluxo de um meio sólido, chamado gaxeta, mostrado na Figura 4, que pode ser feito de

materiais cerâmicos, como carbonato de cálcio ou compósitos com propriedades semelhantes. A gaxeta age como um meio transmissor de pressão e como um selante mecânico. A gaxeta possui o perfil da câmara, preenchendo os espaços entre ela e a amostra. A pressão é mantida dentro da gaxeta pelo atrito desta com as faces do pistão, e da fricção interna do material (forças de cisalhamento). No centro, a pressão alcança valores máximos, mas tende a cair nas bordas devido à ausência do suporte lateral na gaxeta, que escoar durante o processamento⁶⁶.

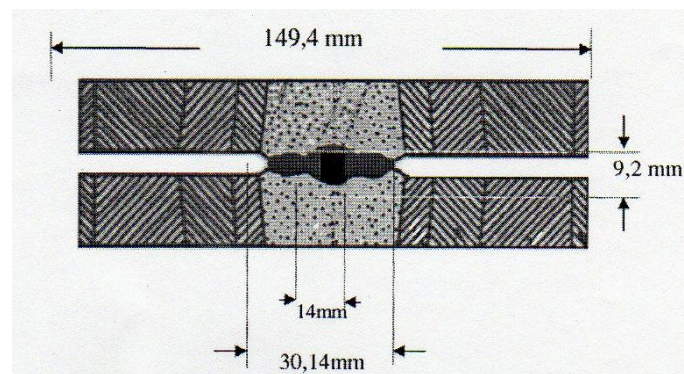


Figura 3: Esquema de um sistema tipo toroidal

Para gerar alta pressão na câmara toroidal é necessário a aplicação de uma força, que é obtida através de prensas hidráulicas de 400 ou até 1000 toneladas. A maneira usual de obter alta pressão em um sistema é aplicando-se uma força uniaxial a um meio transmissor de pressão onde a amostra está confinada. O meio deve transformar a força uniaxial aplicada em uma pressão uniforme sobre a amostra⁶⁸. Especialmente no caso da compactação e sinterização de pós, a geração de um sistema o mais hidrostático possível (idealmente um líquido) minimiza a presença de tensões residuais e permite a obtenção de amostras íntegras e sem trincas.

Um material sólido pode ser um meio transmissor de pressão ideal, se apresentar os seguintes requisitos: baixa resistência ao cisalhamento, inércia química, pequena penetração na amostra ou na câmara de alta pressão, incompressibilidade, fácil manuseio, fácil montagem na câmara e ser economicamente acessível. O contêiner de chumbo apresenta baixa compressibilidade e baixa tensão de cisalhamento, propriedades que se mostraram

fundamentais para a obtenção de amostras íntegras nas experiências de compactação a frio de pós nanométricos.

As amostras são colocadas em um contêiner de chumbo e em sequência é encaixado na gaxeta. Na Figura 4 é mostrada uma foto do conjunto.



Figura 4: Foto do contêiner de chumbo e da gaxeta

Nos sistemas toroidais, a geometria da câmara é mais complexa e não é possível fazer um cálculo direto da pressão sobre a amostra, sendo necessária a calibração da pressão⁶⁸, ou seja, fazer um gráfico da força aplicada *versus* a pressão efetiva na amostra.

Para se medir esta pressão efetiva na amostra utiliza-se o método dos pontos fixos⁶⁸, que é baseado nas transições de fase sofridas por alguns materiais com o aumento da pressão. Estas transições de fase geram variações bruscas na resistividade de alguns metais, como itérbio, bismuto e bário. Esses metais podem ser chamados de sensores de pressão e são colocados numa montagem especial, junto ao contêiner de chumbo. Para determinar estas mudanças bruscas de resistividade com a pressão faz-se passar uma corrente constante pelos calibrantes, colocados sobre a amostra, medindo-se a tensão, a qual varia proporcionalmente à resistência do sistema. Estas medidas permitem traçar uma curva de tensão (volts) *versus* força aplicada (tonf), mostrada na Figura 5(a). Podemos observar que existe uma variação brusca na tensão (relacionada às transições de fase para cada metal

específico), para determinados valores de força aplicada. Com esses pontos, estabelecemos então uma curva de calibração de pressão *versus* força aplicada, chamada de curva de calibração de pressão⁶⁸ representada na Figura 5(b). Esta calibração é feita a temperatura ambiente e estima-se uma incerteza na pressão de $\pm 0,5$ GPa.

Para cada lote de gaxetas confeccionadas é feita uma calibração e é totalmente reprodutível se as condições forem mantidas. Na Figura 5, apresentamos curvas típicas de um procedimento de calibração de pressão feitas no presente trabalho. Na Figura 5(a), podem-se observar as transições de fase (quedas bruscas de tensão) para o Bi e o Yb, que ocorrem em pressões bem definidas para uma determinada força aplicada. Para o bismuto temos as transições de fase I para II, que ocorre em 2,5 GPa, e a transição de fase III para IV, que ocorre em 7,7 GPa; para o itérbio, ocorre uma transição de fase I para II em 4,0 GPa. Na Figura 5(b) temos a curva de calibração propriamente dita, que relaciona a força aplicada com a pressão efetiva na amostra. Esta é a curva utilizada para os processamentos.

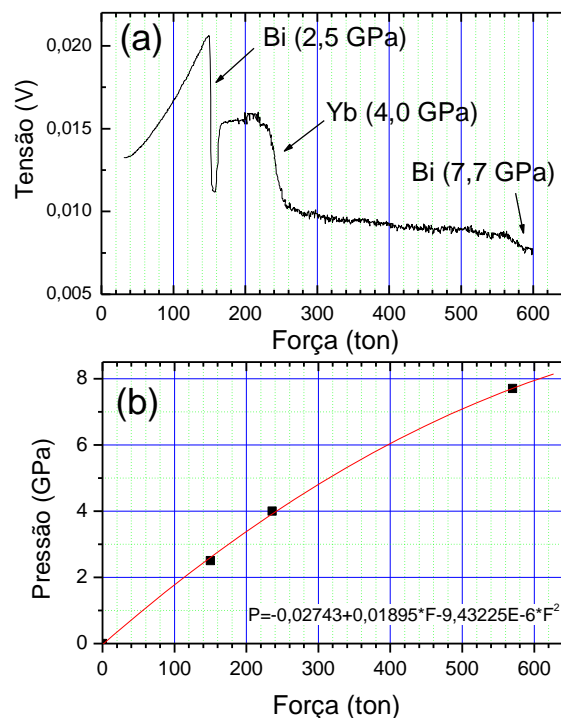


Figura 5: Curva de calibração de pressão com itérbio e bismuto como calibrantes.

(a) transição de fase do itérbio e bismuto (b) curva de calibração

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram obtidas sílicas dopadas com ouro através do método sol-gel^{59,69} variando-se o catalisador e a quantidade de AuNPs. Os materiais obtidos foram submetidos a alta pressão de 7,7 GPa (aprox. 76.000 atm) e analisados a fim de comparação antes (pó) e após (compacto) o processamento em alta pressão.

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis) pelas técnicas de transmissão e refletância difusa. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi usada para analisar as AuNPs nos materiais e estimar seu tamanho. A análise textural ocorreu mediante a técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio. Os compactos foram caracterizados também quanto a propriedades físicas como densidade e dureza.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1 SÍNTESE DA SOLUÇÃO DE AuNPs

Neste trabalho, foram sintetizadas nanopartículas de ouro (AuNPs) usando-se o método de Turkevich¹⁶ que é baseado na redução do ácido clorídrico pelo citrato de sódio. Foi usado o citrato de sódio 1% (p.a. Synth) para redução do ácido clorídrico (Acros 30% em peso solução diluída HCl 99,99%) e polivinilpirrolidona 5% (PVP PM= 40.000 K-30 Vetec) como agente estabilizante. Esse procedimento resulta em uma solução do ácido clorídrico reduzido $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

3.1.2 SÍNTESE E DOPAGEM DAS SÍLICAS PELO MÉTODO SOL-GEL

A solução inicial de AuNPs foi diluída em água na proporção 1:3 e dessa solução foram retiradas alíquotas para a síntese das sílicas dopadas pelo método sol-gel. Essa diluição foi necessária para se ter na síntese do xerogel uma solução inicial homogênea, sem formação de duas fases. Foi feita a hidrólise seguida da policondensação de 5 mL TEOS (ortossilicato de tetraetila) usando-se 5 mL de etanol como solvente, utilizando-se duas quantidades diferentes da solução diluída AuNPs 1:3 e os catalisadores conforme descritos na Tabela I. Foi usado o catalisador HF porque a gelificação ocorre rapidamente evitando a precipitação das nanopartículas de ouro e o catalisador ácido cítrico para obter monolitos translúcidos. Os monolitos preparados com alíquota de 1,6 mL apresentam 0,33 mg Au por grama de sílica, ou seja 0,033% em massa, uma fração molar de $9,94 \times 10^{-5}$. Os monolitos preparados com alíquota de 3,2 mL apresentam 0,66 mg Au por grama de sílica, ou seja 0,066% em massa, uma fração molar de $1,98 \times 10^{-4}$.

Tabela I: Quantidades de reagentes usadas nas sínteses

Catalisador	Solução de Nanopartícula de Ouro (mL)	Abreviatura das Amostras
HF	0,10 mL	1,6 AuHF1,6
		3,2 AuHF3,2
HF + ácido cítrico	0,10 mL	1,6 AuHFAC1,6
	+ 0,02g	3,2 AuHFAC3,2

Abaixo é mostrado um organograma para melhor visualização dos xerogéis sintetizados:

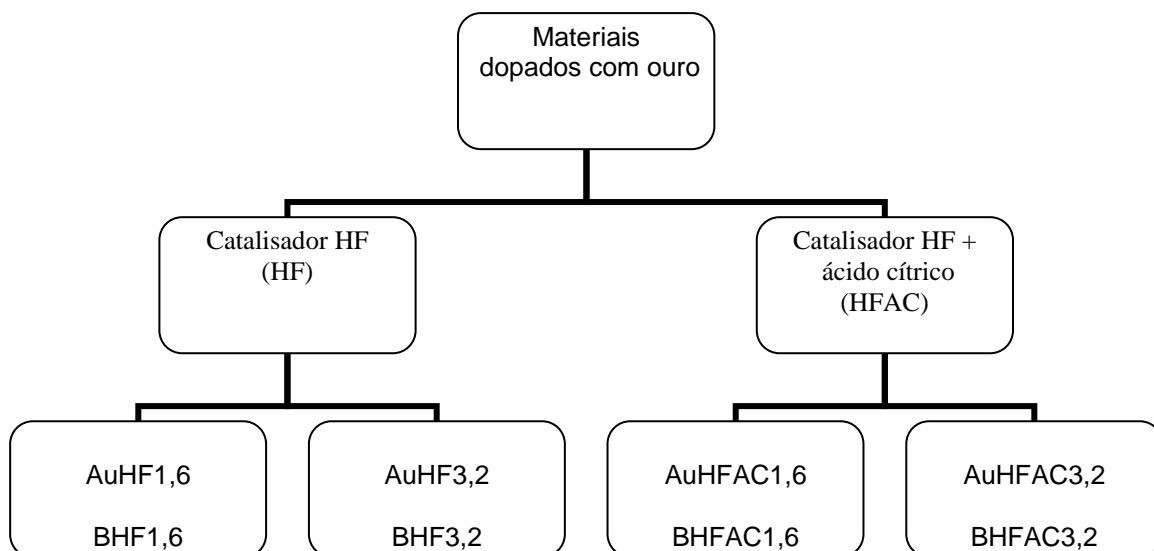


Figura 6: Organograma dos xerogéis sintetizados

O sol resultante foi distribuído em potes plásticos pequenos em placa de Petri, onde ficou em repouso, em ambiente fechado, porém não vedado, a temperatura ambiente, até a formação do gel em forma de monolito. Foram feitas três síntese de cada xerogel para que no final tivéssemos material suficiente para compactar e realizar todas as análises. Parte destes monolitos foi triturada em um gral de ágata, para obtê-los na forma de pó que foram submetidos a processamento em alta pressão de 7,7 GPa para se obter os compactos. Além dos xerogéis contendo AuNPs, sintetizaram-se xerogéis sem as nanopartículas de ouro, esses materiais de referência chamados de *brancos* foram texturalmente analisados usando-se a técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio visando observar variações na área específica, no volume e no tamanho médio dos poros causados pela presença das AuNPs nas amostras. Os materiais brancos foram sintetizados substituindo a solução de AuNPs por água e nomeados colocando um B na frente das abreviaturas.

3.2 COMPACTAÇÃO SOB ALTA PRESSÃO

Os pós dos xerogéis obtidos foram pré-compactados em um aparato pistão-cilindro a aproximadamente 0,2 GPa e colocados em um recipiente de chumbo com 8 mm de diâmetro interno, esse contêiner de chumbo, contendo a amostra é colocado na gaxeta. A compactação foi então realizada usando-se câmara toroidal, que permite obter amostras com um volume útil na ordem de 300 mm³ em pressões de até 7,7 GPa, numa prensa hidráulica de 1000 toneladas.

A calibração da pressão foi executada pela técnica de “pontos fixos”, usando-se o Bi e o Yb como calibrantes conforme descrito na página 17.

O experimento foi realizado na pressão de 7,7 GPa, a temperatura ambiente, durante dez minutos, de modo a promover o processo de sinterização a frio. Os xerogéis dopados com ouro e catalisados por HF (AuHF1,6 e AuHF3,2) e HF + ácido cítrico (AuHFAC1,6 e AuHFAC3,2), foram submetidos a alta pressão.

3.3 MEDIDAS ÓPTICAS

A técnica de espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis) baseia-se na energia de excitação necessária para a transição de elétrons entre orbitais moleculares. A radiação eletromagnética cobre a região de comprimento de onda entre 100 – 800 nm. A espectroscopia de absorção UV-Vis envolve a absorção de luz UV-Vis por uma molécula ou por um sólido promovendo a passagem de elétrons desde um orbital fundamental a um orbital de maior energia.

A absorção é função do número de espécies que absorvem (concentração) e esta relação se conhece como Lei de Beer-Lambert⁷⁰ e permite corrigir a dependência da concentração e outros fatores operacionais ao comparar distintos compostos:

$$\text{Absorbância} = -\log(T) = \log(P_0/P) = c.l.\varepsilon$$

onde:

P_0 / P = potências de radiação após a passagem através da célula

ϵ = absorvidade molar,

c = concentração molar da espécie que absorve

l = espessura da amostra atravessada pelo feixe de luz (1 cm)

O espectrofotômetro de refletância difusa (UV-Vis-RD) é um espectrofotômetro ultravioleta normal que utiliza um acessório de compartimento para refletâncias medidas a ângulos entre 20 graus e 70 graus. O UV-Vis-RD consiste em um acessório que cabe no compartimento de amostra e permite medidas de refletância⁷¹. O feixe colimado do interferômetro é refletido por dois espelhos planos para o parabolóide fora do eixo que focaliza a radiação em um pequeno recipiente onde se encontra a amostra pulverizada. A radiação difusa refletida pela amostra, cuja superfície tem cerca de 4 mm de diâmetro, é coletada pelo espelho elipsoidal, e este direciona para um segundo espelho elipsoidal que se encontra no detector. O UV-Vis de refletância é um método fácil e seguro de análise para sólidos e pós, em uma gama de comprimento de onda de 185 a 800 nm⁷¹. Essa técnica minimiza as dificuldades de análise de amostras sólidas que apresentam reflexão ou espalhamento.

Os espectros de absorção no UV-Vis usando a técnica de refletância difusa das sílicas dopadas com AuNPs foram obtidos no espectrofotômetro de UV-Vis Cary 100 Varian. Neste aparelho foi acoplado um acessório para operação em modo refletância difusa (DRS). Foram realizadas 32 varreduras na faixa de 300 nm a 800 nm. Para as análises, foi utilizado um porta amostra plástico discoidal (5 cm de diâmetro) composto por um anel de borracha de 1 cm de diâmetro e janelas de quartzo. Uma massa de aproximadamente 150 mg de amostra foi utilizada em cada análise. Os xerogéis e compactos AuHF foram analisados usando esse equipamento. Para os xerogéis e compactos AuHFAC foi usado o espectrofotômetro Cary 5000 Varian. Neste aparelho foi acoplado uma esfera integradora, como acessório para operação em modo refletância difusa. Foram realizadas varreduras na faixa de 350 nm a 800 nm. Para as análises, as amostras foram colocadas em forma de monolito e compacto na frente do feixe.

Os espectros de absorção no UV-Vis usando a técnica de transmissão foram obtidos no espectrofotômetro Shimadzu UV-1601PC. A solução de AuNPs foi

analisada utilizando-se uma cubeta de quartzo e os monolitos translúcidos dopados, antes de serem triturados, foram colocados diretamente na frente do feixe de luz do equipamento. Os compactos somente foram analisados pela técnica de refletância difusa, devido o seu aspecto físico. Os monolitos foram analisados utilizando-se as duas técnicas e os pós apenas pela técnica de refletância difusa.

3.4 MEDIDAS DE POROSIDADE

Na década de 30, Brunauer, Emmelet e Teller derivaram uma equação para adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos. A equação denominada de BET⁷² (iniciais dos nomes dos três autores), se baseia na teoria das multicamadas, segundo a qual o equilíbrio que se estabelece entre a fase gasosa e a fase adsorvida conduz a uma distribuição de porções da superfície cobertas por um número de moléculas que pode variar de zero a infinito, sendo esta distribuição uma função da pressão de equilíbrio. Considera-se que a formação das multicamadas é equivalente à condensação de adsorvato líquido sobre a superfície⁷³. As quantidades do gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio a uma dada temperatura. Embora gases como Ar e Kr sejam eventualmente utilizados, o gás mais empregado é o N₂.

Em 1951, Barret, Joyner e Halenda⁷⁴ propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição dos tamanhos de poros. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto no ramo da adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo de pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para uma pressão igual a 95% da pressão de saturação. Para cada decréscimo de pressão, pode-se então relacionar o volume de gás dessorvido com o diâmetro, obtendo-se um diagrama de volume de gás *versus* diâmetro de poro, que caracteriza a distribuição de tamanhos de poro. Esse método apresenta as mesmas limitações que a equação de Kelvin.

As medidas das áreas superficiais dos pós e dos materiais compactados foram determinadas pelo método de multipontos BET⁷² e a distribuição de tamanho de poros foi estimada usando-se o método de BJH⁷⁴. Ambos os métodos foram

baseados nas isotermas de adsorção-dessorção do nitrogênio, dos sólidos previamente degasados, a 100 °C durante duas horas. As isotermas foram determinadas em um aparato volumétrico, construído no Laboratório de Sólidos e Superfícies, usando-se nitrogênio como sonda, em um sistema de linha de vácuo que utiliza uma bomba de vácuo turbo molecular Edwards. As medidas de pressão foram feitas em um barômetro capilar de mercúrio. O aparelho é frequentemente aferido comparando seus resultados com os de amostras conhecidas.

3.5 MICRODUREZA VICKERS

Este ensaio de dureza foi proposto em 1925 por Smith e Sandland. O endentador (penetrador) é uma pirâmide de diamante de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas, que permite o cálculo da dureza de qualquer material desde os mais duros aos mais moles, como mostra a Figura 7. O equipamento utilizado para o ensaio de microdureza Vickers chama-se Microdurômetro e acoplado a ele encontra-se um microscópio para auxiliar nas medidas das diagonais das endentações.

A dureza Vickers é dada em HV, utilizando-se para o cálculo do seu valor o quociente da carga aplicada (F) pela área de impressão deixada no corpo ensaiado⁷⁵ segundo a equação abaixo:

$$HV = F / A$$

Utilizando-se de Tabelas de Referência, obtidas através da equação acima, que acompanham o equipamento, conforme a carga utilizada e a média da diagonais das endentações, obtêm-se o valor da dureza.

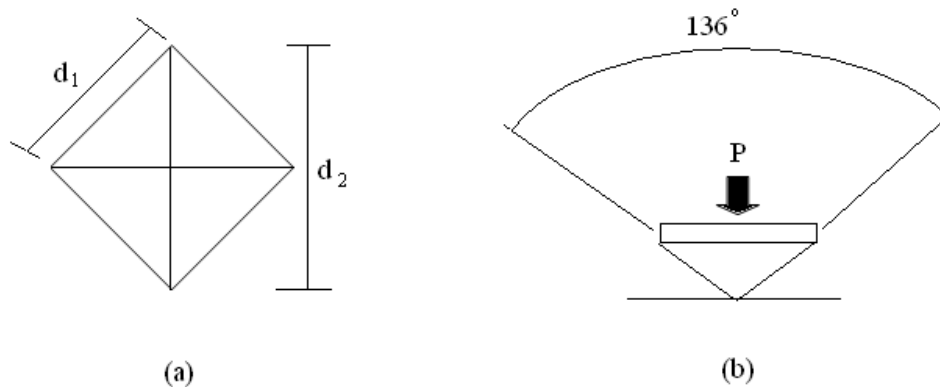


Figura 7: Desenho da endentação a) base quadrada b) angulação

Os compactos são previamente embutidos em resina cristal e polidos com lixas de carvão de silício e de diamante de várias granulometrias⁷⁵. A microdureza dos compactos foi realizada em um microdurômetro Shimadzu com ponteira de diamante do tipo Vickers, usando carga de 100 g e tempo de 15 segundos. O resultado apresentado é uma média de 6 endentações e para cada endentação foram feitas três leituras de comprimento das diagonais. As medidas das endentações foram realizadas no próprio microdurômetro.

3.6 DENSIDADE RELATIVA

A densidade relativa de um mineral é um número que exprime a relação entre o seu peso e o de um volume igual de água a 4°C⁷⁶. Para o cálculo da densidade relativa existem vários métodos entre eles o método de Arquimedes e o método do Picnômetro. O método do Picnômetro é utilizado quando não se pode obter um material em massa homogêneo suficientemente grande para permitir o emprego do método de Arquimedes. A densidade dos compactos foi realizada pelo método do Picnômetro devido ao seu pequeno tamanho. Para a realização da análise usou-se um picnômetro de 5 mL.



Figura 8: Foto de um picnômetro de 5 mL

O picnômetro, que é mostrado na Figura 8, é um frasco pequeno adaptado com uma rolha de vidro, através da qual foi perfurada uma abertura capilar. Ao fazer-se uma determinação de densidade relativa pesa-se primeiramente o frasco vazio (P_p). Coloca-se a amostra e pesa-se o frasco com a mesma (P_{p+m}). Enche-se o frasco com água destilada e ferve-se por alguns minutos, em banho-maria, para expulsar qualquer bolha de ar dos compactos. Quando o frasco chega a temperatura ambiente, completa-se o picnômetro com água destilada e pesa-se (P_{p+m+a}), tomando o cuidado para que a água suba até a parte superior do capilar, mas sem a presença de excesso de água. Por último, pesa-se apenas o picnômetro com água destilada, sem a amostra, (P_{p+a}). Tendo esses pesos, pode-se calcular a densidade relativa:

$$d = [(P_{p+m}) - (P_p)] / [(P_{p+a}) + (P_{p+m}) - (P_p) - (P_{p+m+a})]$$

3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10^{-5} mmHg. Um microscópio moderno de transmissão possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas magnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. No MET um feixe de elétrons acelerados por alta tensão atravessa e interage com uma amostra transparente. A imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao observado numa superfície⁷⁷.

A MET é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de nanopartículas. Através desta técnica, é possível obter informações visuais direta de tamanho, forma e dispersão das partículas, revelando informações da composição, estrutura interna e morfologia destas partículas. No caso de NPs, quando operado de modo convencional, o microscópio é usado na determinação do tamanho médio e da forma das mesmas, enquanto imagens de alta resolução revelam detalhes a nível atômico⁵⁴.

As micrografias dos pós e compactos foram obtidas num microscópio eletrônico de transmissão - Jeol de 200 KeV – JEM 2010 localizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) - UFRGS. As micrografias foram obtidas para a solução de nanopartículas, os pós e seus respectivos compactos. Foram preparadas suspensões das amostras em acetona p.a. Merck em banho de ultra-som para dispersão. A suspensão foi pingada em um porta-amostra que contém uma rede de carbono-cobre, e após secagem em vácuo foi analisada no microscópio.

Várias regiões de uma amostra foram observadas para se obter imagens representativas da amostra e do diâmetro das nanopartículas. O diâmetro médio das nanopartículas de ouro foi calculado com o auxílio do programa computacional Quantikov contando-se todas as partículas que aparecem na micrografia. Com os dados gerados no programa Quantikov, foi obtido o histograma da distribuição de tamanho das partículas usando-se o programa computacional Origin 7.0.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DA SOLUÇÃO DE AuNPs E DAS SÍLICAS DOPADAS

A solução obtida contendo AuNPs apresenta uma coloração avermelhada conforme foto na Figura 9 (a). O monolito sintetizado utilizando-se o método sol-gel pode ser observado na Figura 9 (b). Esse monolito apresenta a cor característica da solução diluída de AuNPs. O monolito foi triturado após para compactação. O pó e o compacto da amostra AuHF3,2 podem ser observados na Figura 10

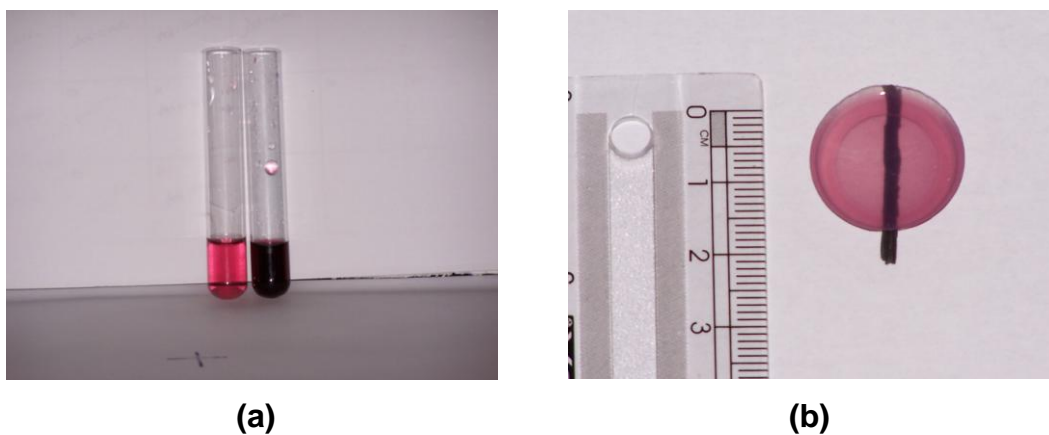


Figura 9 a) Foto da solução de nanopartículas diluída e concentrada b) Foto do monolito AuHF3,2



Figura 10: a) Foto do compacto AuHF3,2 em escala normal e ampliada b) Foto do xerogel AuHF3,2 pó e compacto

4.2 ESPECTROS NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

Na Figura 11 encontra-se o espectro de absorção no UV-Vis da solução AuNPs, obtido pela técnica de transmissão. Observa-se um pico de absorção no comprimento de onda 521 ± 1 nm. A posição do máximo de absorção foi obtida fazendo-se um ajuste usando-se uma curva Gaussiana como mostrado na Figura 12. Para fazer esse ajuste, com o auxílio do programa computacional Origin 7.0, escolhe-se uma região da curva o mais simétrica possível e calcula-se. Esse procedimento foi adotado para os espectros de todas as amostras.

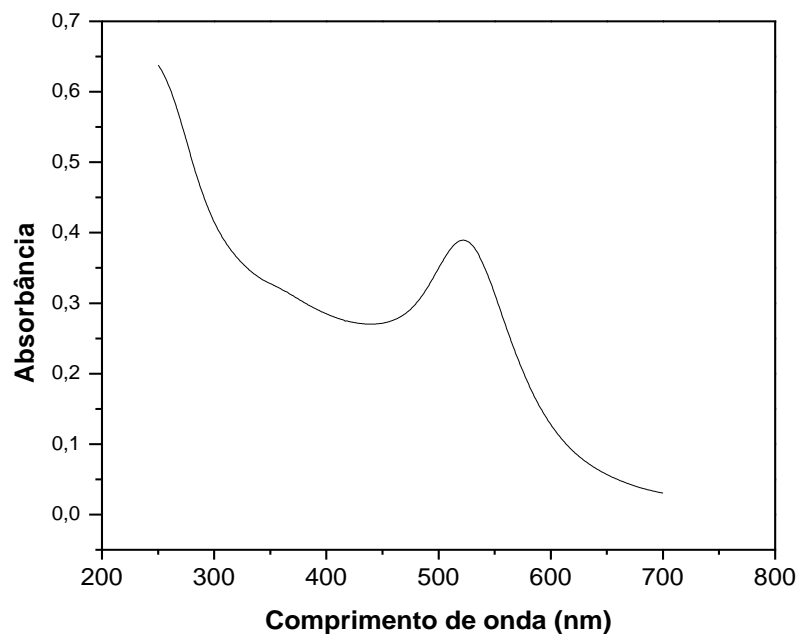


Figura 11: Espectro de absorção no UV-Vis pela técnica de transmissão da solução de AuNPs

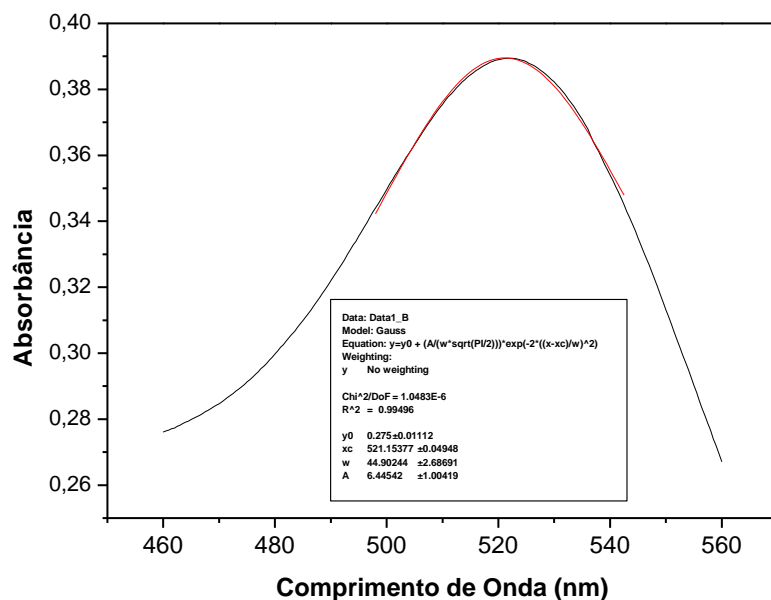


Figura 12: Ajuste da curva experimental de absorção no UV-Vis com uma função Gaussiana - solução AuNPs

Os espectros no UV-Vis dos materiais de sílica dopados com nanopartículas de ouro AuHF1,6 e AuHF3,2 na forma de pós e compactos, foram feitos usando-se a técnica de refletância difusa e são mostrados nas Figuras 13 e 14. Os espectros dos respectivos monolitos AuHF1,6 e AuHF3,2 feitos pela técnica de transmissão são mostrados na Figura 15. As posições dos máximos de absorção das amostras citadas encontram-se descritos na Tabela II. Foi estimado um desvio médio de ± 3 nm para a posição dos picos dos materiais sólidos. Os materiais compactos, devido a seu aspecto físico, isto é tamanho e opacidade, foram apenas analisados utilizando-se a técnica de refletância difusa. Na literatura encontramos estudos comparativos entre a absorvância obtida pela técnica de refletância difusa e a absorvância obtida pela técnica de transmissão e indica que as duas são comparáveis⁴¹.

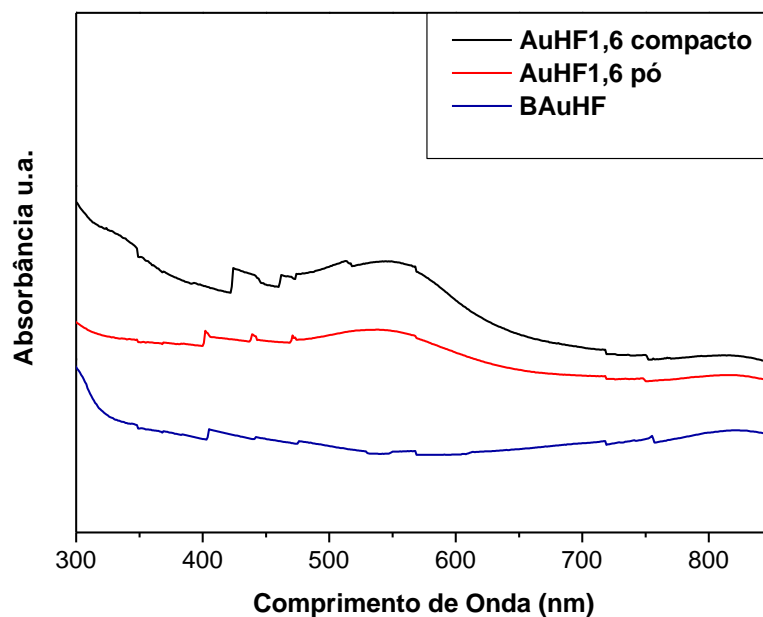


Figura 13: Espectro de absorção no UV-Vis pela técnica de refletância das amostras AuHF1,6

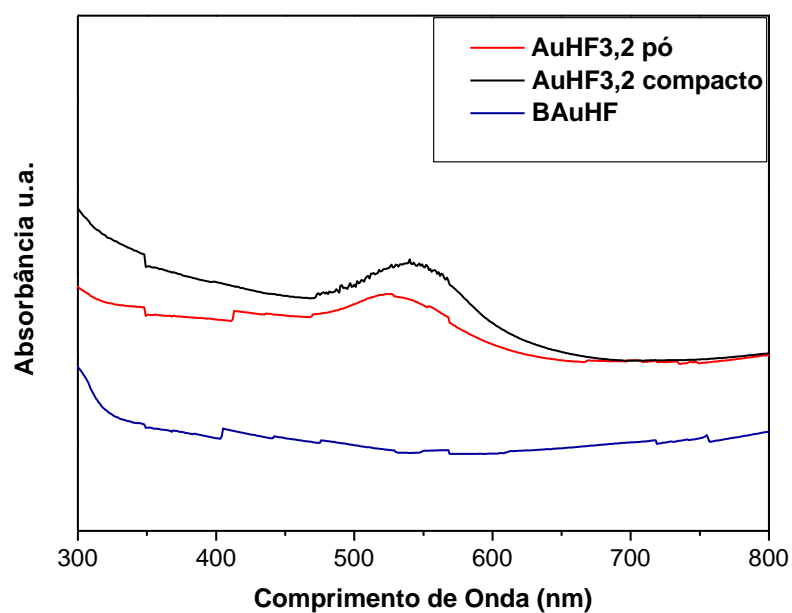


Figura 14: Espectro de absorção no UV-Vis pela técnica de refletância das amostras AuHF3,2

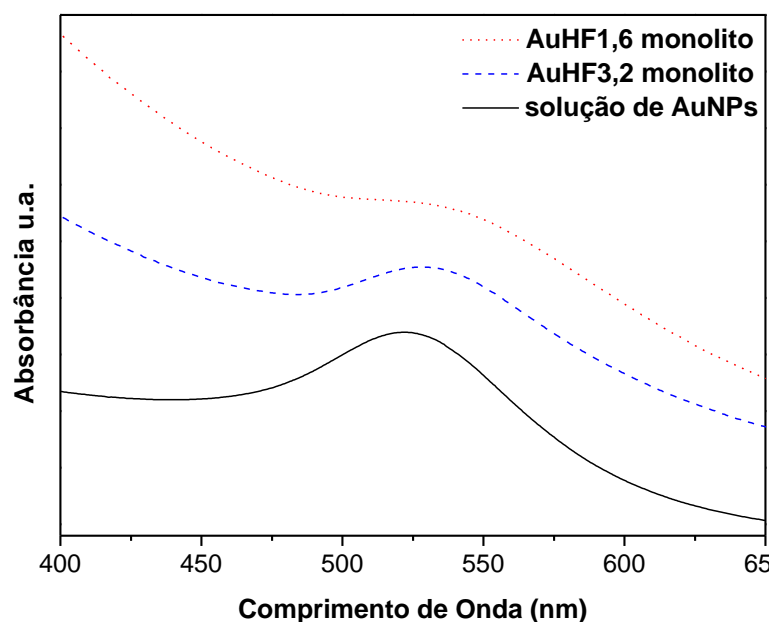


Figura 15: Espectro de absorção no UV-Vis pela técnica de transmissão dos xerogéis AuHF3,2 e AuHF1,6 e solução de AuNPs

Tabela II: Máximos de absorção pelos métodos de transmissão e refletância no UV-Vis para os xerogéis AuHF

Amostra		Transmissão	Refletância
AuHF1,6	xerogel	540* nm	534 nm
	compacto	-----	543 nm
AuHF3,2	xerogel	527 nm	523 nm
	compacto	-----	538 nm

* valor encontrado sem ajuste devido à falta de simetria da curva

Observa-se um deslocamento das posições dos máximos de absorção para comprimentos de onda maiores nas sílicas dopadas em relação à solução de AuNPs (521 nm) e um deslocamento maior ainda para os materiais compactados. Estudos da literatura sugerem que o máximo de absorção da solução de nanopartículas desloca-se para comprimentos de onda maiores conforme aumenta o tamanho dessas nanopartículas⁴⁰. Esse resultado pode sugerir um aumento do tamanho das nanopartículas no material dopado e nos seus respectivos compactos, esse aumento pode ser atribuído a um grau de aglomeração das nanopartículas nas matrizes. Outros efeitos não podem ser descartados, como a mudança de densidade do meio onde se encontram dispersas as nanopartículas, opacidade e do índice de refração das matrizes sólidas⁷⁸⁻⁸⁰.

Os resultados da Tabela II indicam que os materiais contendo maior concentração (3,2mL) de AuNPs apresenta um máximo de absorção deslocado para menores comprimentos em relação aos materiais contendo menor concentração de ouro (1,6 mL) de onda sugerindo menores diâmetros para as nanopartículas. Esses resultados não estão de acordo com os resultados obtidos pela técnica de MET, portanto podem estar associados a outros efeitos já citados. Além disso, o volume maior de solução de AuNPs que é adicionado na síntese do xerogel, e também o fato de que a solução contém polímeros dispersantes influenciam as propriedades

físicas da matriz como índice de refração e porosidade, que podem alterar a posição do máximo de absorção.

Os materiais dopados com ouro e usando-se como catalisador HF + ácido cítrico foram analisados pela técnica de transmissão no UV-Vis e pela técnica de refletância difusa no UV-Vis. Os espectros no UV-Vis dos materiais de sílica dopados com nanopartículas de ouro AuHFAC1,6 e AuHFAC3,2, na forma de monolitos e compactos, foram feitos usando-se a técnica de refletância difusa e são mostrados nas Figuras 16 e 17. Os espectros dos respectivos monolitos AuHFAC1,6 e AuHFAC3,2 também foram feitos pela técnica de transmissão e são mostrados na Figura 18. Os materiais compactos, devido a seu aspecto físico, isto é tamanho e opacidade, foram apenas analisados utilizando-se a técnica de refletância difusa. Foi estimado um desvio médio de ± 3 nm para a posição dos picos dos materiais sólidos. As posições dos máximos de absorção das amostras citadas encontram-se descritos na Tabela III.

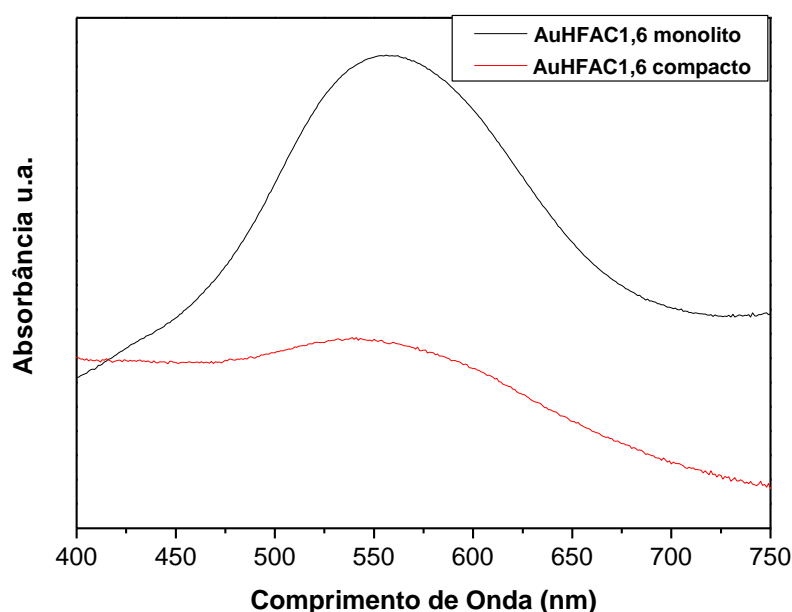


Figura 16: Espectro de absorção no UV-Vis pela técnica de refletância das amostras AuHFAC1,6

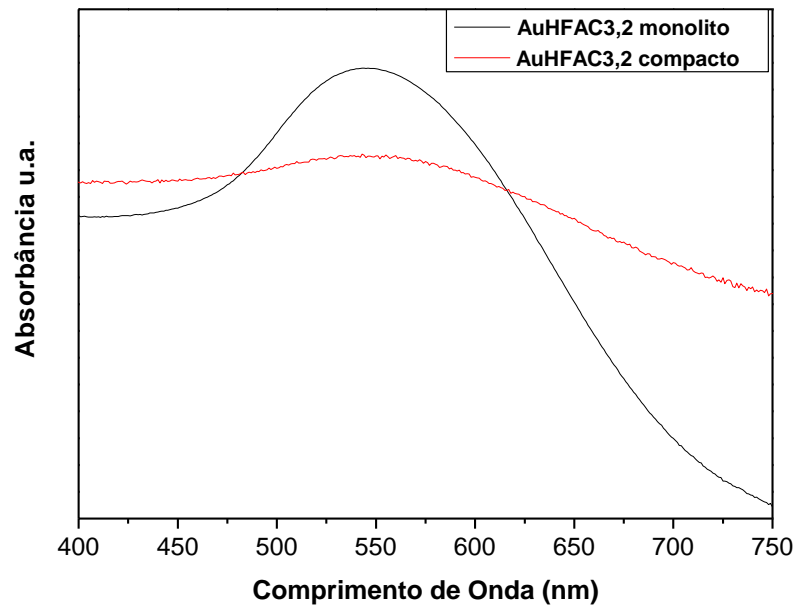


Figura 17: Espectro de absorção no UV-Vis pela técnica de refletância das amostras AuHFAC3,2

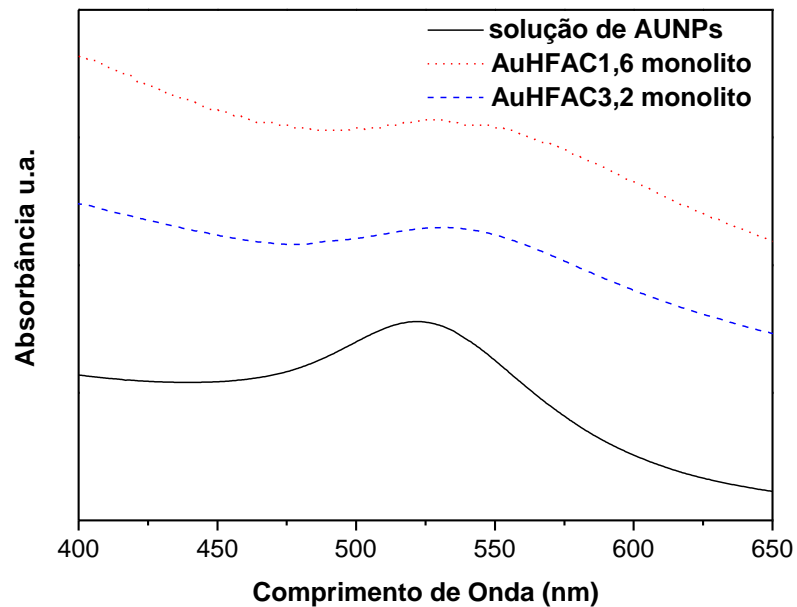


Figura 18: Espectro de absorção no UV-Vis pela técnica de transmissão dos xerogéis AuHFAC3,2, AuHFAC1,6 e solução de AuNPs

Tabela III: Máximos de absorção pelos métodos de transmissão e refletância no UV-Vis para os xerogéis AuHFAC

Amostra		Transmissão	Refletância
AuHFAC1,6	xerogel	527 nm	559 nm
	compacto	-----	539 nm
AuHFAC3,2	xerogel	529 nm	547 nm
	compacto	-----	542 nm

Observa-se um deslocamento das posições dos máximos de absorção para comprimentos de onda maiores dos xerogéis dopados em relação à solução de AuNPs (521 nm) e um deslocamento das posições dos máximos de absorção para comprimentos de onda menores dos materiais compactados em relação a seus devidos xerogéis. Esse resultado pode sugerir um aumento do tamanho das nanopartículas no material dopado e nos seus respectivos compactos em relação à solução de AuNPs. Outros efeitos não podem ser descartados como a mudança de densidade, opacidade e do índice de refração das matrizes sólidas discutidos para os materiais AuHF⁷⁸⁻⁸⁰.

Os resultados da Tabela III indicam que os materiais contendo maior concentração de AuNPs apresentam um máximo de absorção deslocado para menores comprimentos de onda sugerindo menores diâmetros para as nanopartículas. Esse resultado pode ser interpretado da mesma forma que os materiais AuHF.

4.3 MEDIDAS DE POROSIDADE

A área específica e o volume de poros dos materiais AuHF são mostrados na Tabela IV.

Tabela IV: Área específica e volume de poros dos materiais AuHF

Material		Área Específica (m ² /g)	Volume de Poros (cm ³ /g)
AuHF1,6	branco	310 ± 15	0,43
	xerogel	349 ± 15	0,55
	compacto	62 ± 6	0,03
AuHF3,2	branco	263 ± 13	0,51
	xerogel	296 ± 15	0,52
	compacto	33 ± 7	0,03

Observa-se um aumento na área específica do material dopado em relação a seu branco e uma diminuição considerável com o processamento a alta pressão nos materiais catalisados por HF.

A área específica e o volume de poros dos materiais AuHFAC estão representados na Tabela V.

Tabela V: Área específica e volume de poros dos materiais AuHFAC

Material		Área Específica (m ² /g)	Volume de Poros (cm ³ /g)
AuHFAC1,6	branco	320 ± 15	0,58
	xerogel	424 ± 18	0,57
	compacto	36 ± 6	0,03
AuHFAC3,2	branco	255 ± 13	0,55
	xerogel	361 ± 15	0,66
	compacto	35 ± 6	0,03

Observa-se um aumento na área específica do material dopado em relação a seu branco e uma diminuição considerável com o processamento a alta pressão nos materiais catalisados por HF + ácido cítrico.

Para os materiais AuHF e AuHFAC observa-se também uma redução da área específica se compararmos as amostras mais diluídas em AuNPs, isto é, as amostras onde foram adicionados 1,6 mL de solução AuNPs, com aquelas em que foram adicionados 3,2 mL de solução. Esse resultado pode ser atribuído a um aumento da razão molar água/TEOS que influencia na área específica. Uma razão molar água/TEOS de até 4 (1,6 mL H₂O) produz um aumento da porosidade e da área específica, possivelmente devido a uma rápida reação de hidrólise^{82,83} diminuindo a taxa de agregação. Quando a razão molar água/TEOS é maior que 6, no caso 3,2 mL de solução AuNPs, a razão molar é 8, um efeito inverso é observado, podendo-se atribuir esse efeito como consequência de uma inibição da reação de policondensação^{81,82}.

As curvas de distribuição de tamanho dos poros dos materiais catalisados por HF encontram-se representadas nas Figuras 18 e 19 e as curvas de distribuição de tamanho dos poros dos materiais catalisados por HF + ácido cítrico encontram-se representadas nas Figuras 20 e 21. As curvas apresentadas são típicas de materiais mesoporosos.

Na Figura 19, é possível observar que o xerogel branco BAuHF1,6 apresenta um máximo em aproximadamente 6 nm de diâmetro dos poros. Observa-se também para os materiais AuHF1,6 que com a dopagem ocorreu pequeno deslocamento desse máximo para maiores diâmetros e com a compactação ocorreu o fechamento dos poros.

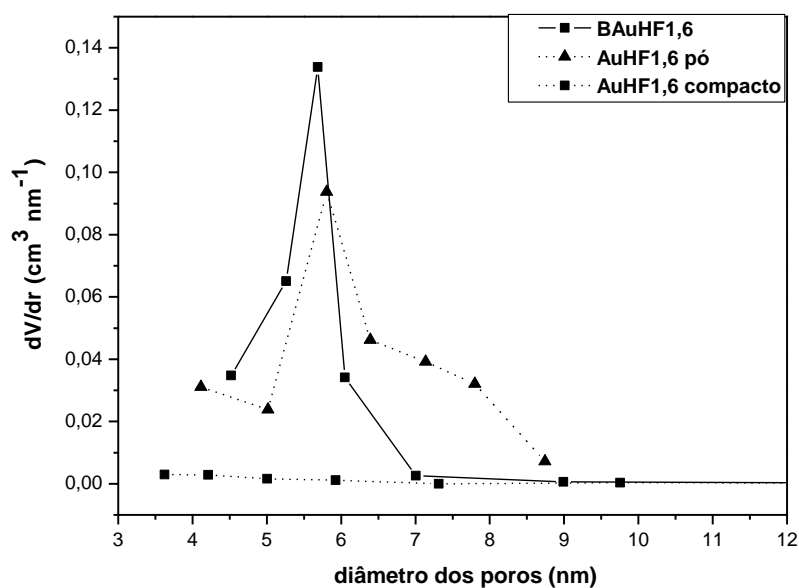


Figura 19: Distribuição do diâmetro dos poros para os materiais AuHF1,6 pó, compacto e branco

Na Figura 20 é possível observar as curvas de distribuição de poros dos materiais AuHF_{3,2}. O xerogel branco desse material, BAuHF_{3,2} apresenta um máximo em aproximadamente 5 nm de diâmetro dos poros, com a dopagem há um deslocamento desse máximo para diâmetro de poros entre 6 e 8 nm e com a compactação ocorreu o fechamento dos poros.

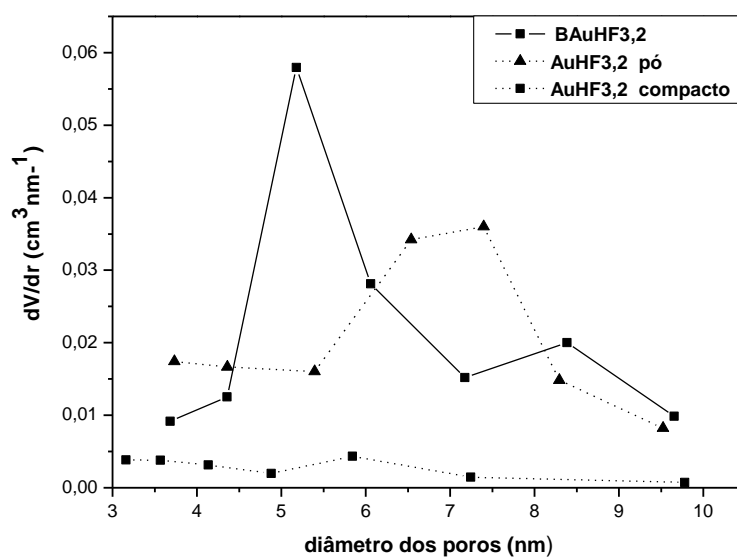


Figura 20: Distribuição do diâmetro dos poros para os materiais AuHF_{3,2} pó, compacto e branco

A Figura 21 mostra os materiais AuHFAC1,6. O xerogel branco desse material, BAuHFAC1,6 apresenta um máximo em aproximadamente 6 nm na curva de distribuição de diâmetro dos poros, com a presença de AuNPs há uma tendência para a diminuição dos diâmetros dos poros e com a compactação ocorreu o fechamento dos poros.

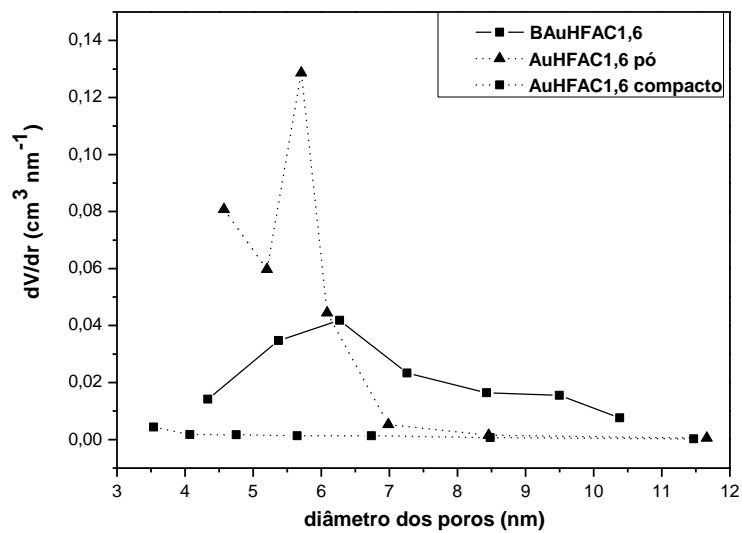


Figura 21: Distribuição do diâmetro dos poros para os materiais AuHFAC1,6 pó, compacto e branco

A Figura 22 mostra as curvas de distribuição de diâmetros de poros para os materiais AuHFAC3,2. O xerogel branco desse material, BAuHFAC3,2 apresenta um máximo entre 6 e 7 nm de diâmetro dos poros, o xerogel dopado com AuNPs apresenta um deslocamento do diâmetro dos poros para aproximadamente 8 nm e com a compactação desse xerogel ocorre o fechamento dos poros.

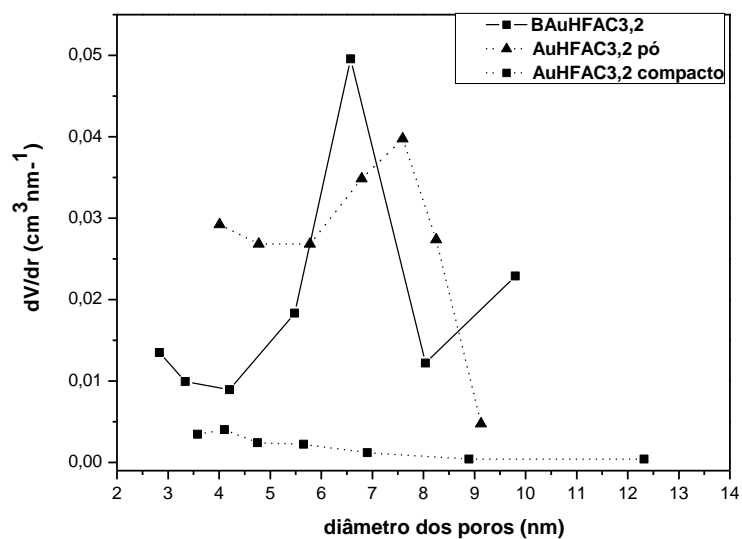


Figura 22: Distribuição do diâmetro dos poros para os materiais AuHFAC3,2 pó, compacto e branco

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As Figuras de 23 até 37 mostram as imagens de MET da solução de AuNPs, dos xerogéis dopados e dos seus respectivos compactos. As micrografias mostram que as nanopartículas de ouro apresentam forma esférica tanto na solução quanto na sílica dopada e nos compactos de sílica. A partir dessas fotos e usando-se o programa computacional Quantikov calculou-se o diâmetro médio das nanopartículas de ouro e construíram-se gráficos com a distribuição dos diâmetros dessas partículas esféricas.

As Figuras 23 e 24 mostram micrografias da solução AuNPs e os gráficos da distribuição do diâmetro das partículas. As AuNPs da Figura 23 apresentam um diâmetro médio de 5,2 nm com um desvio padrão do diâmetro de 1,8 nm e na Figura 24 apresentam um diâmetro médio de 5,8 nm com um desvio padrão do diâmetro de 1,9 nm.

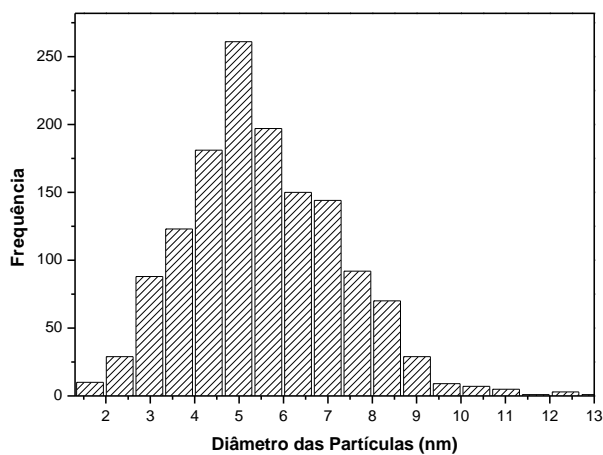
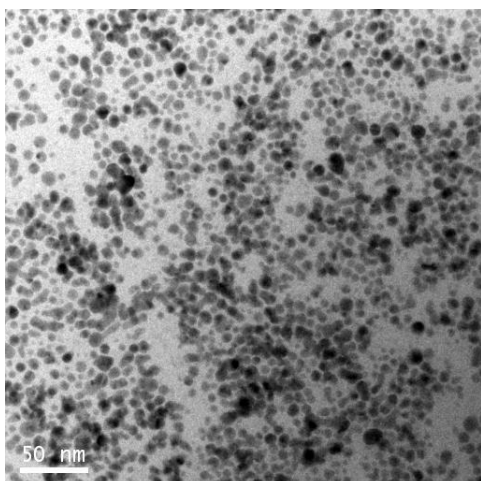


Figura 23: Micrografia da solução de nanopartículas de Au e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas

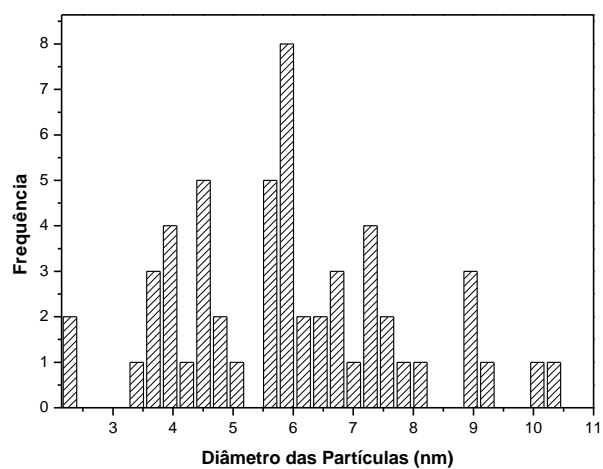
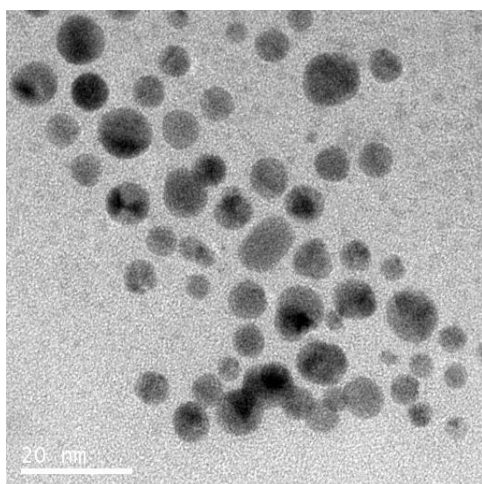


Figura 24: Micrografia da solução de nanopartículas de Au e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas

As Figuras 25 e 26 mostram as micrografias das nanopartículas de Au existentes no xerogel AuHF3,2 e os gráficos da distribuição do diâmetro dessas nanopartículas. Na Figura 25 apresentam um diâmetro médio de 6,9 nm com um desvio padrão do diâmetro de 2,3 nm e na Figura 26 apresentam um diâmetro médio de 7,0 nm com um desvio padrão do diâmetro de 2,5 nm.

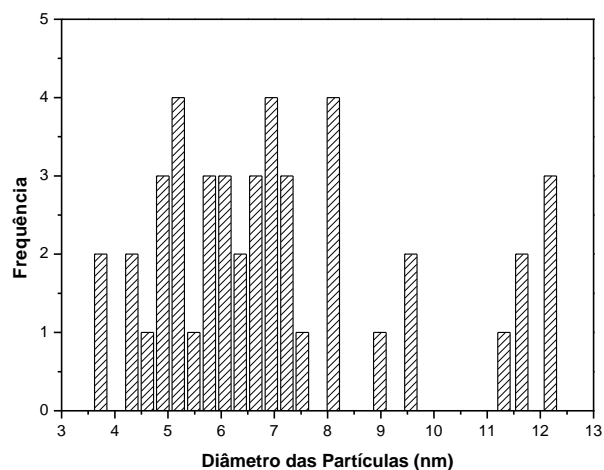
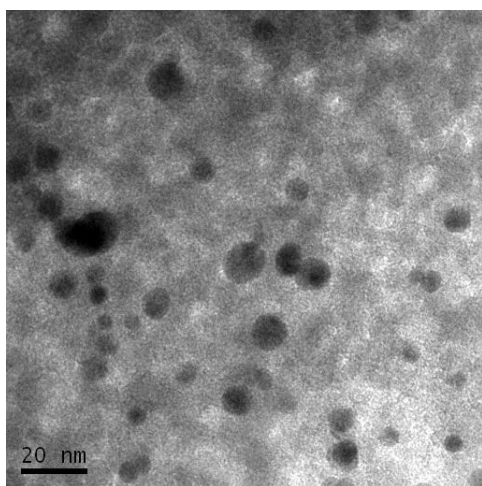


Figura 25: Micrografia do xerogel AuHF3,2 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas

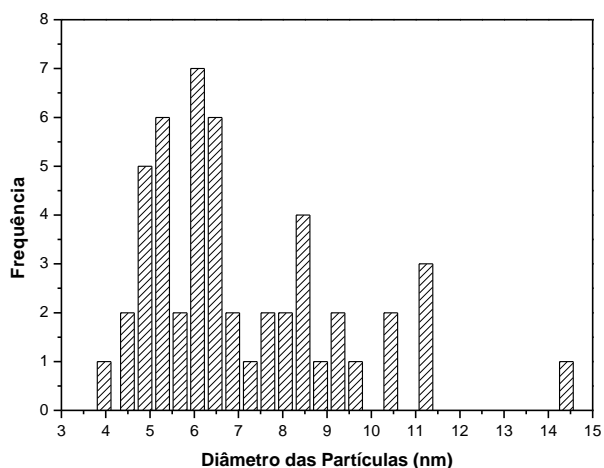
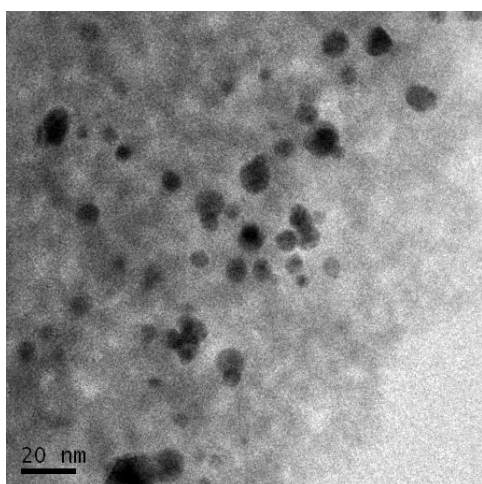


Figura 26: Micrografia do xerogel AuHF3,2 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas

Na Figura 27 estão as micrografias das AuNPs do compacto AuHF3,2. A amostra apresenta um diâmetro médio de 17,6 nm. Devido a poucas AuNPs presentes na amostra não foi possível construir o gráfico de distribuição do diâmetro das nanopartículas.

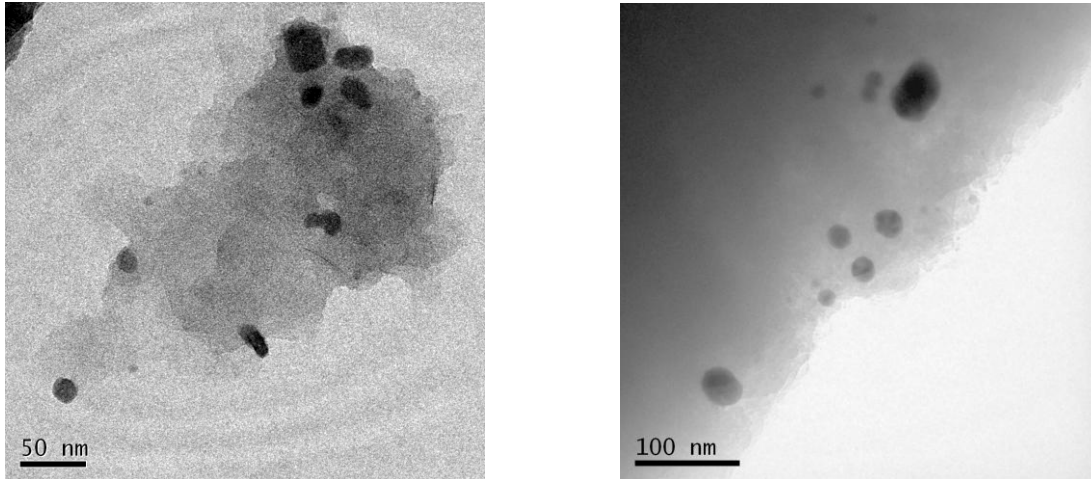


Figura 27: Micrografias do compacto AuHF3,2

As Figuras 28 e 29 mostram as micrografias das nanopartículas de Au existentes no xerogel AuHF1,6 e os gráficos da distribuição do diâmetro dessas nanopartículas. Na Figura 28 apresentam um diâmetro médio de 4,9 nm com um desvio padrão do diâmetro de 2,2 nm e na Figura 29 apresentam um diâmetro médio de 4,5 nm com um desvio padrão do diâmetro de 1,9 nm.

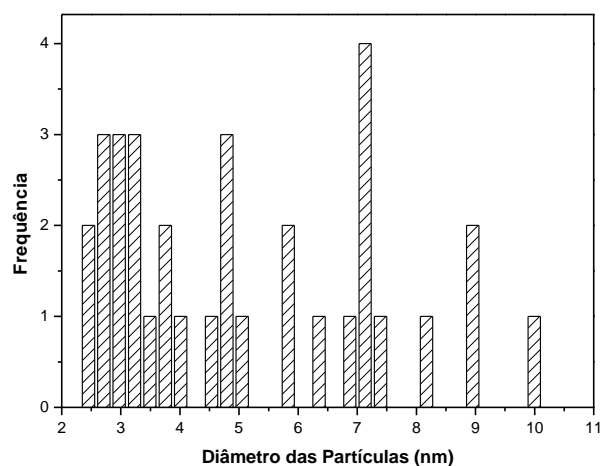
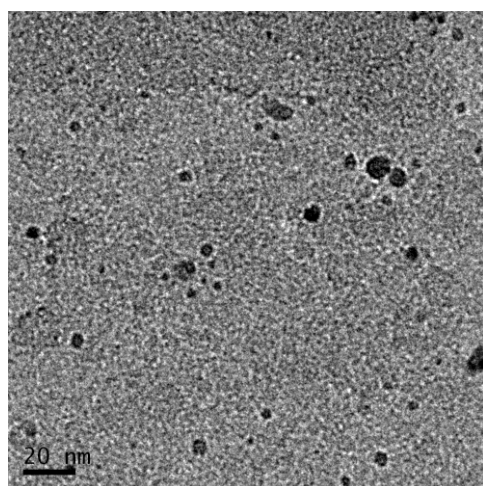


Figura 28: Micrografia do xerogel AuHF1,6 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas

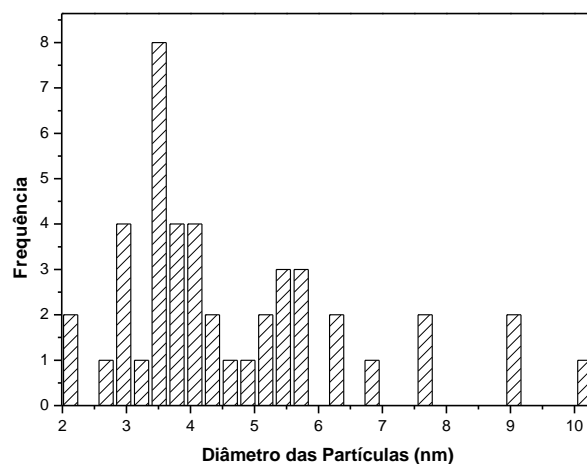
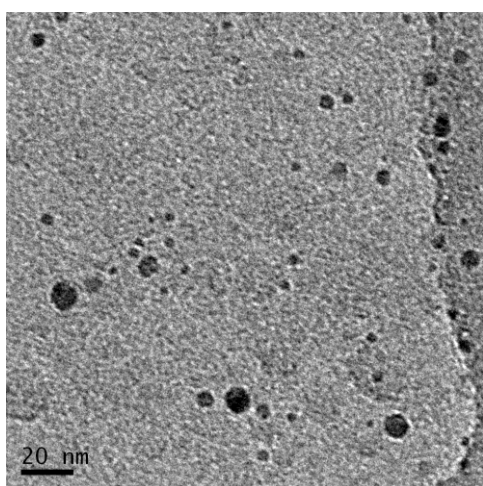


Figura 29: Micrografia do xerogel AuHF1,6 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas

As Figuras 30 e 31 mostram as micrografias das nanopartículas de Au existentes no compacto AuHF1,6 e os gráficos da distribuição do diâmetro dessas nanopartículas. Na Figura 30 apresentam um diâmetro médio de 7,9 nm com um desvio padrão do diâmetro de 2,3 nm e na Figura 31 apresentam um diâmetro médio de 8,8 nm com um desvio padrão do diâmetro de 1,9 nm.

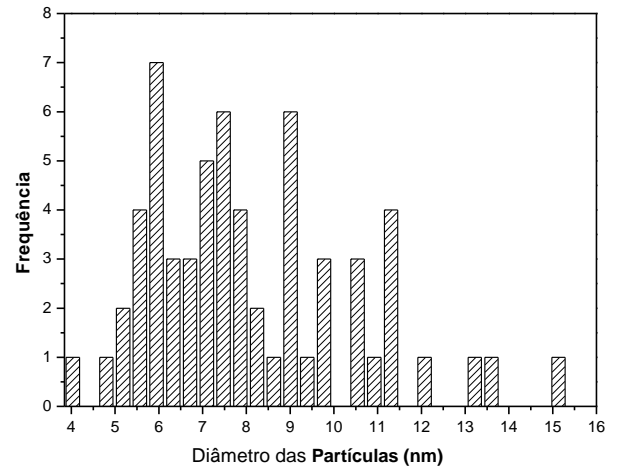
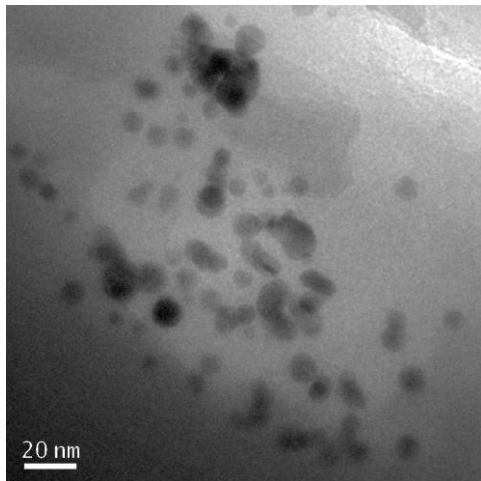


Figura 30: Micrografia do compacto AuHF1,6 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas

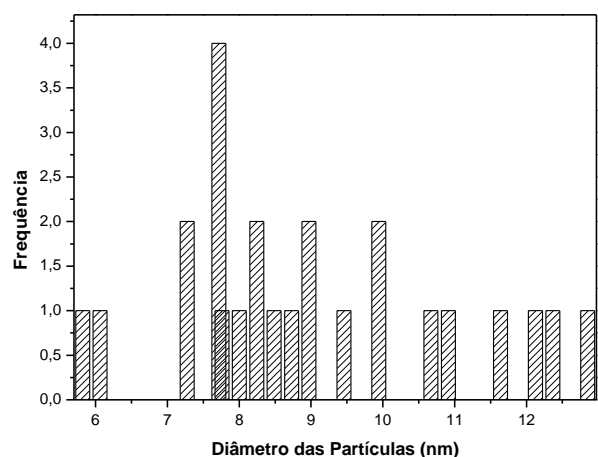
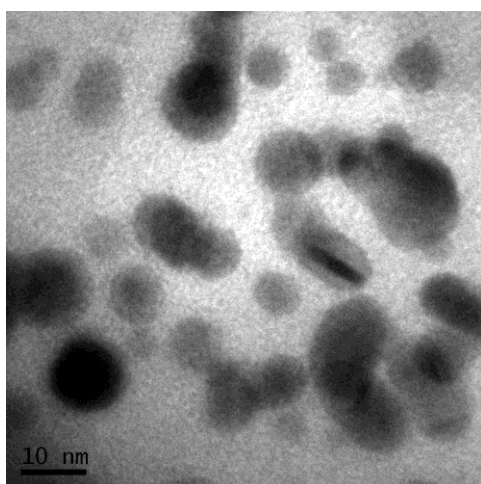


Figura 31: Micrografia do compacto AuHF1,6 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas

As Figuras 32 e 33 mostram as micrografias das nanopartículas de Au existentes no xerogel AuHFAC3,2 e os gráficos da distribuição do diâmetro dessas nanopartículas. Na Figura 32 apresentam um diâmetro médio de 7,1 nm com um desvio padrão do diâmetro de 2,1 nm e na Figura 33 apresentam um diâmetro médio de 6,6 nm com um desvio padrão do diâmetro de 2,1 nm.

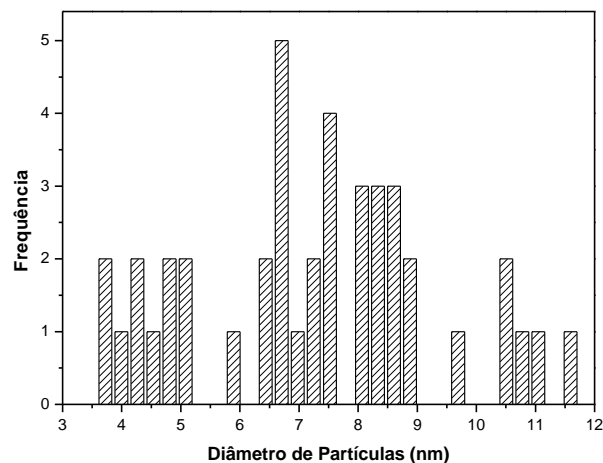
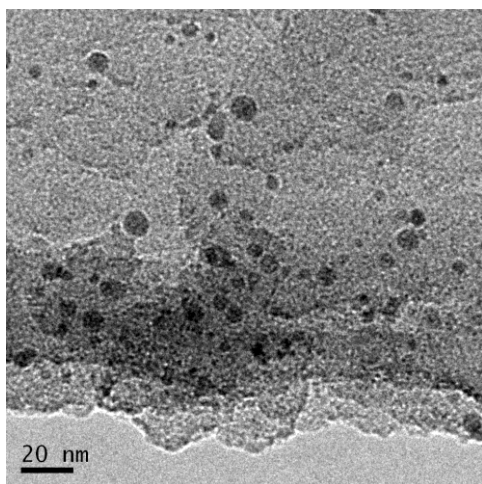


Figura 32: Micrografia do xerogel AuHFAC3,2 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas

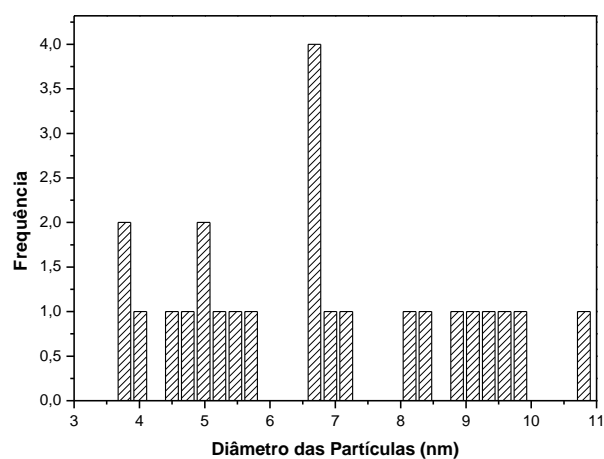
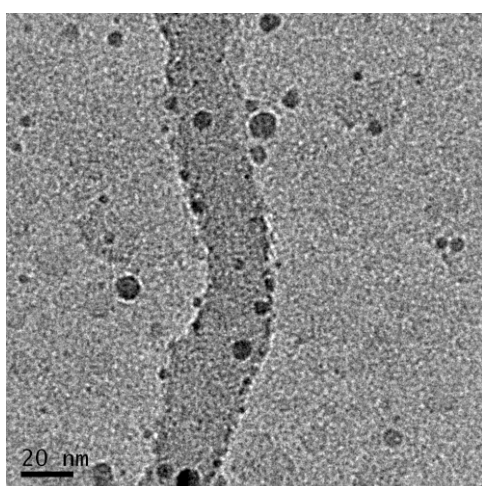


Figura 33: Micrografia do xerogel AuHFAC3,2 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas

A Figura 34 mostra as micrografias das nanopartículas de Au existentes no compacto AuHFAC3,2. A amostra apresenta um diâmetro médio de 10 nm. Devido a poucas AuNPs presentes na amostra não foi possível construir o gráfico de distribuição do diâmetro das nanopartículas.

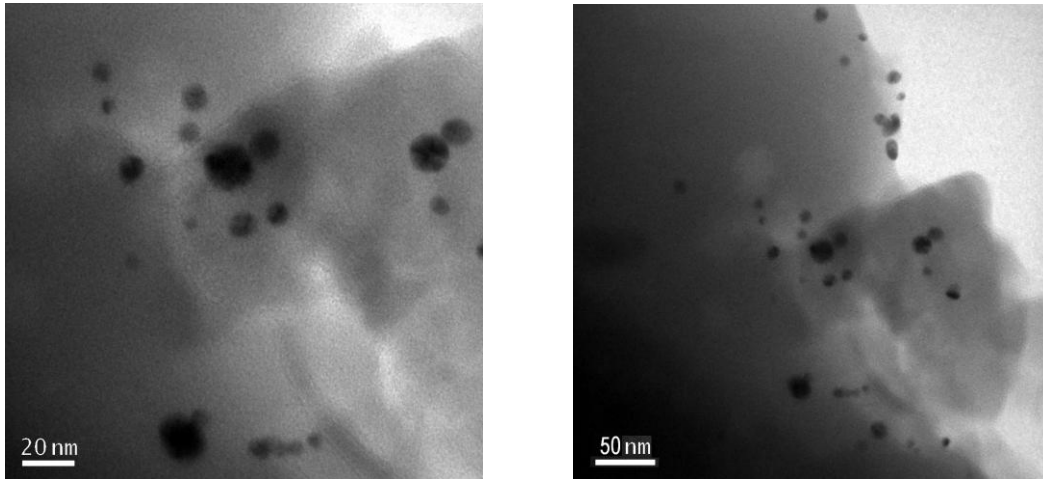


Figura 34: Micrografias do compacto AuHFAC3,2

As Figuras 35 e 36 mostram as micrografias das nanopartículas de Au existentes no xerogel AuHFAC1,6 e os gráficos da distribuição do diâmetro dessas nanopartículas. Na Figura 35 apresentam um diâmetro médio de 4,7 nm com um desvio padrão do diâmetro de 1,2 nm e na Figura 36 apresentam um diâmetro médio de 5,8 nm com um desvio padrão do diâmetro de 1,7 nm.

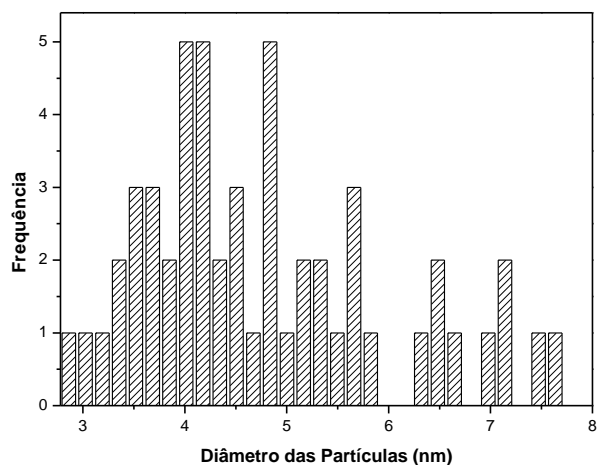
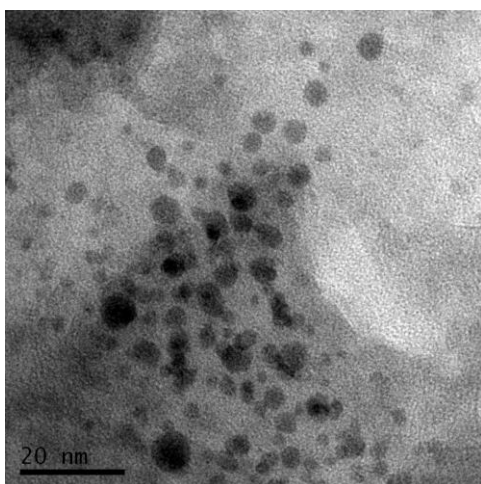


Figura 35: Micrografia do xerogel AuHFAC1,6 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas

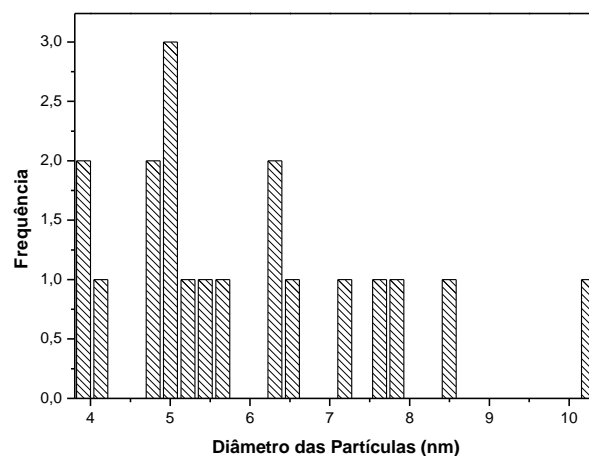
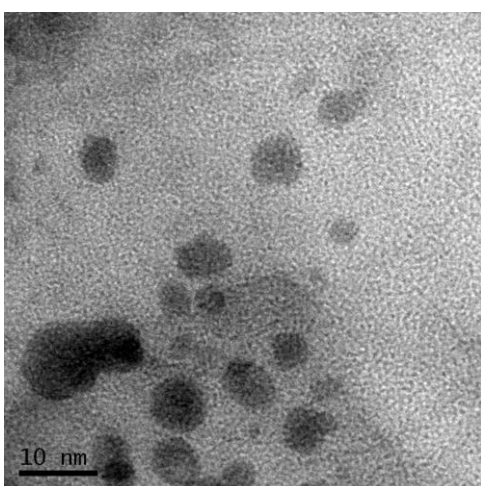


Figura 36: Micrografia do xerogel AuHFAC1,6 e gráfico da distribuição do diâmetro das partículas

A Figura 37 mostra as micrografias das nanopartículas de Au existentes no compacto AuHFAC1,6. A amostra apresenta um diâmetro médio de 8,8 nm. Devido a pouca quantidade de AuNPs presentes na amostra não foi possível construir o gráfico de distribuição do diâmetro das nanopartículas.

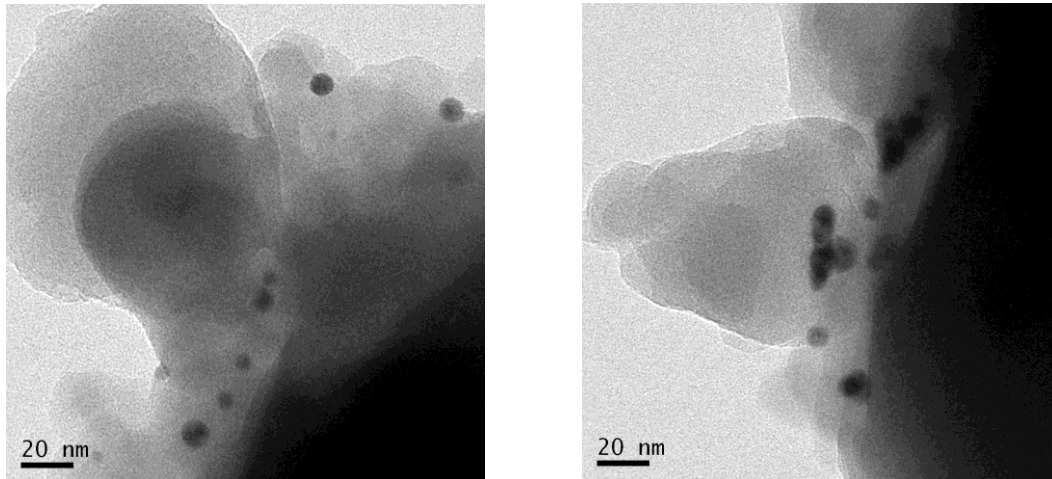


Figura 37: Micrografias do compacto AuHFAC1,6

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão, que estão resumidos na Tabela VI, mostram que os xerogéis contendo 1,6 mL de AuNPs apresentam um tamanho de partícula aproximadamente igual ao da solução inicial de nanopartículas de ouro (aproximadamente 5,5 nm) tanto para os materiais AuHF quanto para os materiais AuHFAC. Os xerogéis contendo 3,2 mL de solução de AuNPs, AuHF e AuHFAC, apresentam um tamanho de nanopartículas de ouro maior em relação a solução inicial. Os materiais compactados AuHF e AuHFAC apresentaram um aumento das nanopartículas de ouro em relação a seus pós, possivelmente devido a aglomeração de partículas ou sobreposição na imagem.

É importante observar que as imagens de MET dos materiais compactos mostram a presença das nanopartículas de ouro indicando que o processamento a alta pressão não destruiu ou deformou as nanopartículas. Esses resultados estão de acordo com os resultados de UV-Vis onde os materiais compactados apresentam propriedades ópticas de absorção semelhante aquelas dos xerogéis.

Tabela VI: Diâmetro médio das nanopartículas de ouro nos xerogéis e compactos

Material	Xerogel	Compacto
AuHF1,6	4,9 ± 2,3 nm	7,9 ± 2,3 nm
	4,5 ± 2,5 nm	8,8 ± 1,9 nm
AuHF3,2	6,9 ± 2,3 nm	17,6 nm
	7,0 ± 2,5 nm	
AuHFAC1,6	4,7 ± 1,2 nm	8,8 nm
	5,8 ± 1,7 nm	
AuHFAC3,2	7,1 ± 2,1 nm	10 nm
	6,6 ± 2,1 nm	

4.5 DENSIDADE RELATIVA

A densidade foi calculada para as amostras compactas e os resultados encontram-se na Tabela VII abaixo.

Tabela VII: Densidade relativa dos compactos

Material	Densidade Relativa (g.cm⁻³)
AuHF1,6	2,02 ± 0,01
AuHF3,2	2,11 ± 0,06
AuHFAC1,6	2,01 ± 0,01
AuHFAC3,2	2,02 ± 0,01

Na literatura o valor de densidade encontrado para compactos de sílica obtida pelo método sol-gel é de $2,02 \pm 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$ que corresponde a um desvio médio de 2%⁸³. A presença das AuNPs não causou variação significativa na densidade dos materiais compactados. A alta densificação obtida para as amostras (85 % da sílica vítrea)⁸³, bem como a redução nos valores de área específica obtidos com o processamento a alta pressão são comparáveis a valores observados para géis de sílica tratados em temperaturas acima de $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁸³.

4.6 MICRODUREZA VICKERS

Os resultados de microdureza dos compactos encontram-se na Tabela VIII abaixo.

Tabela VIII: Microdureza dos compactos

Material	Microdureza Vickers (HV)
AuHF1,6	393 ± 21
AuHF3,2	365 ± 6
AuHFAC1,6	350 ± 11
AuHFAC3,2	336 ± 7

Os materiais AuHF apresentam maior microdureza em relação aos materiais AuHFAC. Os materiais que foram sintetizados com 1,6 mL AuNPs apresentam microdureza maior comparado com o seu respectivo análogo (mesmo catalisador) 3,2 mL AuNPs. Os valores encontrados na literatura para compactos de sílica obtida pelo método sol-gel e para compactos de sílica⁸⁴ dopadas com corantes^{15,84} estão nessa mesma faixa entre 300 e 400 HV. Essa dureza corresponde a cerca de 50% da dureza do quartzo, uma sílica cristalina, confirmando o efeito da compactação.

De um modo geral podemos resumir pelos resultados das análises que a alta densificação obtida para os compactos (85 % da sílica vítrea), e a microdureza na faixa entre 300 e 400 HV (50% quartzo) são comparáveis a valores observados para géis de sílica tratados em temperaturas acima de 1000 °C, mostrando que a compactação foi efetiva e funciona como um mecanismo de sinterização a frio. As análises de UV-Vis para os materiais AuHF e AuHFAC mostraram que as propriedades ópticas das nanopartículas foram mantidas na região característica. O comportamento no UV-Vis das nanopartículas na matriz de sílica não pode ser explicado da mesma forma como o comportamento das nanopartículas em solução onde com o aumento do tamanho das nanopartículas há um deslocamento na absorção no UV-Vis para comprimentos de ondas maiores. Esse resultado pode ser explicado pela diferença das propriedades físicas dos materiais sólidos: densidade, opacidade, índice de refração. Os resultados das análises de área específica mostram um aumento na área específica do material dopado em relação a seu branco e uma diminuição considerável com o processamento a alta pressão. Os resultados da distribuição dos diâmetros de poros mostram curvas típicas de materiais mesoporosos. As sílicas dopadas com AuNPs deslocam-se para diâmetro levemente maior em relação a sílica branca e com a compactação ocorre o fechamento dos poros. As imagens de MET das sílicas dopadas mostram as nanopartículas de ouro em forma esférica e que o processamento em alta pressão não destruiu ou deformou as nanopartículas. Os resultados de MET mostram que nos xerogéis as nanopartículas apresentam um tamanho levemente maior do que o da solução inicial. Os materiais compactados apresentam um aumento no tamanho das nanopartículas de ouro em relação a seus xerogéis.

5. CONCLUSÃO

Uma solução de nanopartículas esféricas de ouro foi sintetizada baseando-se no método Turkevich e usando-se PVP (polivinilpirrolidona) como agente estabilizante. Com essa solução, foram preparadas sílicas dopadas com nanopartículas de ouro através do método sol-gel. Variou-se a quantidade de solução de AuNPs (1,6 e 3,2 mL) e o catalisador (HF e HF + ácido cítrico). Os xerogéis de sílica dopados foram submetidos a alta pressão de 7,7 GPa, sendo assim preparados compactos dessas sílicas dopadas. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-Vis) pelas técnicas de transmissão e refletância difusa. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi usada para analisar as AuNPs nos materiais e estimar seu tamanho. A análise textural foi feita usando-se isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. Os compactos foram caracterizados também quanto a propriedades físicas como densidade e dureza.

As análises de UV-Vis para os materiais AuHF mostraram um deslocamento das posições dos máximos de absorção para comprimentos de onda maiores das sílicas dopadas em relação à solução de AuNPs (521 nm) e um deslocamento maior ainda para os materiais compactados. Esse resultado pode sugerir um aumento do tamanho das nanopartículas no material dopado e nos seus respectivos compactos, o qual pode ser atribuído a um grau de aglomeração das nanopartículas nas matrizes. Outros efeitos não podem ser descartados, como a mudança de densidade do meio onde se encontram dispersas as nanopartículas, opacidade e do índice de refração das matrizes sólidas. O material contendo maior concentração de AuNPs apresenta um máximo de absorção deslocado para menores comprimentos de onda sugerindo menores diâmetros para as nanopartículas. Esses resultados não estão de acordo com os resultados obtidos pela técnica de MET, portanto podem estar associados a outros efeitos já citados.

As análises de UV-Vis para os materiais AuHFAC mostraram que o material contendo maior concentração de AuNPs apresentam um máximo de absorção deslocado para menores comprimentos de onda sugerindo menores diâmetros para as nanopartículas. Esse resultado pode ser interpretado da mesma forma que os materiais AuHF.

Os resultados das análises de área específica obtidos pelo método BET mostram um aumento na área específica do material dopado em relação a seu branco e uma diminuição considerável com o processamento a alta pressão. Observa-se também uma redução da área específica se compararmos as amostras mais diluídas em AuNPs, isto é, as amostras onde foram adicionados 1,6 mL de solução AuNPs, com aquelas em que foram adicionados 3,2 mL de solução. Esse resultado pode ser atribuído a um aumento da razão molar água/TEOS que influencia na área específica.

Os resultados da distribuição dos diâmetros de poros obtidos pelo método BJH mostram curvas típicas de materiais mesoporosos. As sílicas dopadas com AuNPs deslocam-se para diâmetro levemente maior em relação a sílica branca e com a compactação ocorre o fechamento dos poros.

As imagens de MET das sílicas dopadas mostram as nanopartículas de ouro em forma esférica e que o processamento em alta pressão não destruiu ou deformou as nanopartículas. Esses resultados estão de acordo com os resultados de UV-Vis onde os materiais compactados apresentam propriedades ópticas de absorção similares aos xerogéis. Os resultados de MET mostram que os xerogéis AuHF e AuHFAC contendo 1,6 mL de AuNPs apresentam um tamanho de partícula aproximadamente igual ao da solução inicial de nanopartículas de ouro (aproximadamente 5,5 nm). Os xerogéis contendo 3,2 mL de solução de AuNPs, apresentam um tamanho de nanopartículas de ouro maior em relação a solução inicial e os materiais compactados apresentam um aumento no tamanho das nanopartículas de ouro em relação a seus pós, possivelmente devido a aglomeração de partículas ou sobreposição na imagem.

Os resultados das análises de densidade relativa mostram que a presença das AuNPs não causou variação significativa na densidade dos materiais compactados. Na literatura o valor de densidade encontrado para compactos de sílica branca é de $2,02 \pm 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$ que corresponde a um desvio médio de 2%. A alta densificação obtida para as amostras (85 % da sílica vítrea), bem como a

redução nos valores de área específica obtidos com o processamento a alta pressão são comparáveis a valores observados para géis de sílica tratados em temperaturas acima de 1000 °C.

As análises de microdureza Vickers mostraram que os compactos AuHF apresentam maior microdureza em relação aos AuHFAC. Os materiais que foram sintetizados com 1,6 mL de solução de AuNPs apresentam microdureza maior comparados com os materiais sintetizados com 3,2 mL de solução de AuNPs. Os valores encontrados na literatura para compactos de sílica obtida pelo método sol-gel e para compactos de sílica dopados com corantes estão nessa mesma faixa entre 300 e 400 HV. Essa dureza corresponde a cerca de 50% da dureza do quartzo, uma sílica cristalina, confirmando o efeito da compactação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Iler, R.K.; *The Chemistry of Sílica* **1979**, Wiley New York.
2. Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A; *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010.
3. Judeinstein, P.; Sanchez, C.; *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 511.
4. Brinker C.J.; Sherer G.W.; *Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* **1990**, Academic Press.
5. Kober, U.A.; Campo L.F.; Costa, T.M.H.; Stefani, V.; Ramminger, G.O.; Gallas, M. R.; *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2007**, 186, 24.
6. Bharathi S.; Fishelson N.; Lev O.; *Langmuir* **1999**, 15, 1929.
7. Andrade, M.J.; Lima M.; Bergmann C.P.; Ramminger G.; Balzaretto N.M.; Costa, T.M.H.; Gallas M.R.; *Nanotecnol.* **2008**, 19, 265607
8. Lee, S-Y.; Yamada M.; Miyake M.; *Carbon* **2005**, 43, 2654.
9. Liang K-Z.; Qi J-S.; Mu W-S.; Chen Z-G.; *J. Biochem. Biophys. Methods* **2008**, 70, 1156.
10. Collinson M.M.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1999**, 29, 289.
11. Garcia-Martinez J.; Linares N.; Sinibaldi S.; Coronado E.; Ribera A.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, 117, 170.
12. Koh C.A.; Nooney R.; Tahir S.; *Catal. Lett.* **1997**, 47, 199.
13. Cho S.I.; Kim D.S.; Woo S.I.; *Korean J. Chem. Eng.* **1997**, 14, 479.
14. Costa T.M.H.; *Compactação em Alta Pressão de Pós Nanométricos de Gel de Sílica e de Alumina γ* . Tese de Doutorado **1997**, UFRGS.
15. Costa T.H.; Gallas M.R.; Benvenuti E. V.; Jornada J.A.H. da; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, 220, 195.
16. Turkevich J.; Stevenson P. C.; Hillier, J.; *Dic Faraday Soc.* **1951**, 11, 55.
17. Vaz J. M.; Pitombo L.R.M.; *Quím. Nova* **1999**, 22, 345.
18. Moraes S.V.M.; Laranjo M.T.; Zat M.; Costa T.M.H.; Gallas M.R.; Benvenuti E.V.; *Appl. Phys. A* **2005**, 81, 1053.

19. Yariv E.; Schultheiss S.; Saraidarov T; Reisfeld R.; *Opt. Mater.* **2001**, 16, 29.
20. Newman J.D.S.; Roberts J.M.; Blanchard G.J.; *Analy. Chim. Acta* **2007**, 602, 101.
21. Nassar J.E.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L.; *Quím. Nova* **2002**, 25, 27.
22. Alfaya, A.A.S.; Kubota L.T.; *Quím. Nova* **2002**, 25, 835.
23. Corriu, R.J.P.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 5, 1109
24. Cerveau, G.; Corriu, R.J.P.; Framery, E.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3373.
25. Ben, F.; Boury, B.; Corriu, R. J. P.; Le Strat, V.; *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3249.
25. Corriu R.J.P.; Leclercq D.; *Angew Chem.* **1996**, 35, 1420.
26. Loy D.A., Shea K.J; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1431.
27. Schuber U.; Hüsing N.; Lorenz A.; *Chem Mater.* **1996**, 7, 1420.
28. Aiken III J.D.; Lin Y.; Finke R.G.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1996**, 114, 29.
29. Anker, J.N.; Hall, W.P.; Lyandres, O.; Shah, N.C.; Zhao, J.; Van Duyne, R.P.; *Nature Mater.* **2008**, 7, 442.
30. Eustis, S.; El-Sayed, M. A.; *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 209.
31. Willets, K. A.; Van Duyne, R. P.; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 267.
32. Schultz S.; Smith D.R.; Mock, J.J.; Schultz, D.A.; *Proc. Natl Acad. Sci.* **2000**, 97, 996.
33. Cushing, B.L.; Kolesnichenko, V.L.; O`Connor, C.J.; *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3893.
34. Belyakova O. A.; Slovokhotov Y. L.R.; *Chem. Bull., Int. End.* **2003**, 52, 2299.
35. Colvin V.L.; Schlamp A. P.; Alivisatos A. P.; *Nature* **1994**, 370, 354.
36. Bruss, A.J.; Gelesky, M.A.; Machado, G.; Dupont, J.; *J. Mol. Catal. A.* **2006**, 252, 212.
37. Chen, X.; Zhao, D.; An, Y.; Zhang, Y.; Wang, B.; Shi, L.; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 322, 414.
38. Uechi, I.; Yamada, S.; *Anal. Bional. Chem.* **2008**, 391, 2411.
39. Liz-Marzan, L.M.; *Mater. Today*, **2004**, 7, 26.
40. Yguerabide J.; Yguerabide E.E.; *Anal. Biochem.* **1998**, 262, 137.
41. Toma H.E.; Bonifácio L.S.; *Quím. Nova* **2005**, 28, 897.
42. Machulek A.; Oliveira H.P.M.; Gehlen M.H.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, 2, 1.
43. Teo B. K.; Sloane N.; *J. A. Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4545.
44. Aiken J.D; Finke R.G.; *J. Mol Catal. A-Chem.* **1999**, 145, 1.
45. Widegren J.A.; Finke R.G.; *J. Mol. Catal. A- Chem. Soc.* **1998**, 120, 5653.
46. Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H.; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3757.

47. Grohn, F.; Kim, G.; Bauer, B. J.; Amis, E. J.; *Macromol.* **2001**, 34, 2179.
48. Scholten, J. D.; Ebeling G.; Dupont, J.; *Dalton Trans.* **2007**, 47, 5554.
49. Schmid, G.; *Polyhedron* **1988**, 7, 2321.
50. Reetz, M.T.; Helbig, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401.
51. Daniel M-C.; Astruc D.; *Chem Rev.*, **2004**, 104, 293.
52. Bharathi, S.; Nogami, M. *Analyst* **2001**, 126, 1919.
53. Lee, Y.-H.; Farquharson, S.; Kwon, H.; Shahriari, M.; Rainey, P. *Proc. Soc. Opt. Eng.* **1999**, 3537, 252.
54. Pereira F.C.; Zanoni M.V.B.; Moretto L.M.; Ugo P.; *Quím. Nova*, **2007**, 30, 1550.
55. Selvan S.T.; Nogami M.; Nakamura A.; Hamanaka Y.; *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, 255, 254.
56. Kobayashi, Y.; Correa-Duarte, M. A.; Liz-Marzan, L.M.; *Langmuir* **2001**, 17, 6375.
57. Anderson, M.L; Morris, C.A.; Stroud, R.M.; Merzbacher, C.I.; Rolison, D.R.; *Langmuir* **1999**, 15, 674.
58. Nogami, M.; Selvan, S.T.; Song, H.; Handbook of Advanced Eletronic and Photonic Devices **2001** ed. Academic Press: San Diego.
59. Seok, S.I.; Kim, J.H.; Choi, K.H.; Hwang, Y.Y.; *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 200, 3468.
60. Wallace, J.M.; Rice, J.K.; Pietron, J.J.; Stroud, R.M.; Long, J.W.; Rolison, D.R.; *Nano Lett.* **2003**, 3, 1463.
61. Bharathi, S.; Lev, O.; *Chem. Commun.* **1997**, 23, 2303.
62. Bharathi, S.; Fishelson, N.; Lev, O.; *Langmuir* **1999**, 15, 1929.
63. *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia* **2008**, II amostra CNANO – UFRGS, página 189.
64. Hofmann H.S; Costa T.M.H.; Benvenutti E.V.; Stefani V.; Gallas M.R; *Opt. Mater* **2005**, 27, 1819.
65. Gehlen M.H.; Pereira R.V.; Gallas M.R.; Costa T.M.H.; Stefani V.; *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2006**, 181, 147.
66. Khvostantsev, L.G.; *High Temp. High Press.* **1984**, 16, 165.
67. Bridgman, P.W.; *Rev. Modern Phys.* **1946**, 18, 1.
68. Sherman W.F.; Stadtmuller A.; *Experimental Techniques in High-Pressure Research* **1987**, John Wiley & Sons Ltd., Londres.
69. Akolekar D.B.; Bhargava S.K.; *J. Mol Catal. A-Chem* **2005**, 236, 77.

70. Rocha F.R.P.; Texeira L.S.G.; *Quím. Nova* **2004**, 27, 807.
71. Skoog, D.A.; *Princípios de Análise Instrumental* **2002**, 5^a ed Bookman, Porto Alegre.
72. Brunauer S.; Emmett P.H.; Teller E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
73. Gregg, S.J.; Sing, K.S.W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity* **1982**, Academic Press, London.
74. Barret, E.P.; Joyner L.G.; Halenda, P.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
75. Ferreira, Meire Coelho; *Preparo de amostras para a realização do teste de microdureza – Florianópolis UFSC* **2004** p. 32. – página internet no dia 20/05/09 http://www.ccs.ufsc.br/posodonto/Preparoamostras_microdureza.pdf.
76. Dana-Hurlbert; *Livros Técnicos e Científicos* **1969**, USP Rio de Janeiro.
77. Romig, A. D.; *Analytical transmission electron microscopy*. In: *Metals Handbook* vol. 10; *Materials Characterization* **1986**, 9^a ed, ASM, Ohio, 429.
78. Tuzovskaya I.; Bogdanchikov N.; Simakov A.; Gurin V.; Pestryakov A.; Avalos M.; Farías M.H.; *Chem. Phys*, **2007**, 338, 23.
79. Morris T.; Kloepper K.; Wilson S.; Szulczewski G.; *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 49, 254.
80. Mulvaney P.; *Langmuir*, **1996**, 12, 788.
81. Azolin D.R.; Moro C.C.; Costa T.M.H.; Benvenuto E.V.; *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, 337, 201.
82. Liangying Y.X. Z.; W. Sasa. *Sens. Actuators B* **1995**, 25, 347.
83. Costa, T.M.H.; Stefani, V.; Gallas, M.R; Balzaretto N.M.; Jornada J.A.H.; *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, 333, 221.
84. Costa, T.M.H.; Stefani, V.; Balzaretto N.; Francisco L.T.S.T.; Gallas M.R.; Jornada J. A. H.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, 221, 157.