

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA PARA APLICAÇÃO EM NANOFLUIDOS

E. Fujiwara^{1,2}, E. A. Schenkel¹, M. F. M. Santos¹, C. K. Suzuki¹

¹Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos, Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp.

²Departamento de Sistemas Integrados, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp.

*Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos, DEMA/FEM/Unicamp, R. Mendeleiev 200, 13083-970, Campinas, SP, Brasil. E-mail: fujiwara@fem.unicamp.br.

RESUMO

Nanofluidos consistem de suspensões de nanopartículas em líquido, apresentando aplicações nas indústrias de energia, farmacêutica, eletrônica e de materiais. Neste trabalho, nanopartículas de sílica foram inicialmente sintetizadas pelo método de hidrólise em chama utilizando tetracloreto de silício como precursor, sendo então dispersas e misturadas em água destilada para obtenção de nanofluidos com concentrações variadas. Posteriormente, as propriedades das amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas. A análise por MEV revelou que as partículas de sílica apresentam morfologia esférica, com boa homogeneidade e diâmetro médio de ~134 nm. Em relação à estabilização do fluido, o ensaio de decantação em amostras estacionárias indicou que o aumento do tempo de agitação permite manter o nanofluido estável durante períodos de tempo mais longos. Finalmente, a concentração de nanopartículas foi avaliada utilizando um sensor de fibra óptica, possibilitando detectar variações de 0,02 wt% com base na leitura do sinal de intensidade luminosa refletida na interface fibra-nanofluido.

Palavras-chave: sílica nanoestruturada, nanofluidos, método de hidrólise em chama, sensor de fibra óptica.

INTRODUÇÃO

Nanofluidos consistem de materiais nanoestruturados (como partículas, bastões ou tubos) suspensos em um fluido-base, de modo que o vigoroso movimento browniano dos mesmos permite que a solução permaneça estável^(1,2). As características do nanofluido são determinadas pelas contribuições tanto das partículas em si quanto da fase líquida⁽²⁾, sendo que a adição das nanopartículas confere incrementos em termos de condutividade térmica, viscosidade e propriedades ópticas e eletromagnéticas⁽¹⁻³⁾.

A utilização para este tipo de material pode ser observada nas áreas de energia, indústrias química, eletrônica e farmacêutica, e em biomedicina⁽⁴⁾. A maioria das aplicações é relacionada à capacidade de aprimoramento das características térmicas proporcionada pelas partículas, de sorte que os nanofluidos são empregados como meios de transferência de calor⁽⁵⁾. Por outro lado, as propriedades ópticas do material podem ser exploradas na confecção de filtros e lasers⁽⁶⁾, bem como no desenvolvimento de coletores solares⁽⁷⁾. Adicionalmente, pesquisas também têm sido realizadas no sentido de aplicar nanofluidos como catalisadores em reações de captura de CO₂ e processamento de biomassa⁽²⁾.

Atualmente, foram propostos nanofluidos baseados na dispersão de diferentes tipos de partículas sólidas metálicas ou não-metálicas. Neste contexto, sistemas baseados em nanopartículas de sílica são amplamente estudados principalmente devido às suas características físicas, bem como a facilidade de processamento deste material⁽⁸⁻¹⁰⁾. Não obstante, o SiO₂ é também utilizado para revestimento de “quantum dots” de semicondutores cádmio na forma de estruturas core-shell, empregados em biosensoriamento, uma vez que a sílica é inerte a uma vasta gama de solventes e menos tóxica em comparação a outros materiais⁽¹¹⁾.

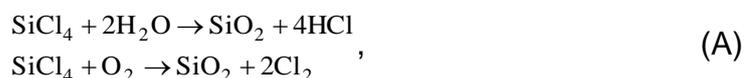
Neste trabalho, é proposta a utilização do método de síntese de sílica nanoestruturada por aerossol em chama para obtenção de matéria-prima aplicada à produção de nanofluidos. O material foi analisado em relação à sua morfologia e tempo de estabilização quando disperso na solução-base. Adicionalmente, foi desenvolvida uma metodologia inovadora para estimar a concentração de nanopartículas por meio de um sensor de fibra óptica, baseado no princípio de refletometria.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese de nanopartículas

Inicialmente, as nanopartículas de sílica foram sintetizadas através do método de deposição axial em fase vapor (“Vapor-phase axial deposition” – VAD), usualmente empregado na fabricação de preformas para fibras ópticas⁽¹²⁾. Particularmente, esta técnica apresenta características interessantes para produção de tal material, tais como alta taxa de deposição e possibilidade de controle do diâmetro das nanopartículas através do ajuste dos parâmetros de processo⁽¹³⁾.

O aparato experimental é apresentado na Fig. 1. Partículas finas de sílica vítrea são obtidas através da oxidação e hidrólise do precursor SiCl_4 em chama de H_2/O_2 por meio de um maçarico de vias concêntricas, de acordo com as reações



sendo que o vazão dos insumos é regulada por um controlador de fluxo de massa. As reações são conduzidas no interior da câmara, de modo que as nanopartículas são depositadas axialmente sobre um alvo de sílica em movimentos de rotação e translação com velocidades controladas, resultando em uma preforma porosa. Finalmente, as partículas são desprendidas mecanicamente do bastão e submetidas a uma etapa de moagem em almofariz de ágata para separação do material aglomerado – acarretado pelas conexões entre nanopartículas na forma de redes abertas⁽¹³⁾ – resultando finalmente no pó de sílica nanoestruturada.

Preparação de nanofluidos de sílica

Nanofluidos com diferentes concentrações foram preparados pelo método “two-step”, através da dispersão das nanopartículas anteriormente sintetizadas em líquido⁽¹⁾. Massas conhecidas de sílica nanoestruturada foram adicionadas a volumes de água destilada, sendo que após a realização de um processo de dispersão inicial por misturador magnético, as soluções foram submetidas ao agitador de ultrassom de forma a evitar a aglomeração do material. Nota-se que não foram utilizados componentes surfactantes e nem reagentes para modificação do pH durante a etapa de preparação de amostras. Por fim, as características dos nanofluidos foram avaliadas de acordo com os métodos explanados a seguir.

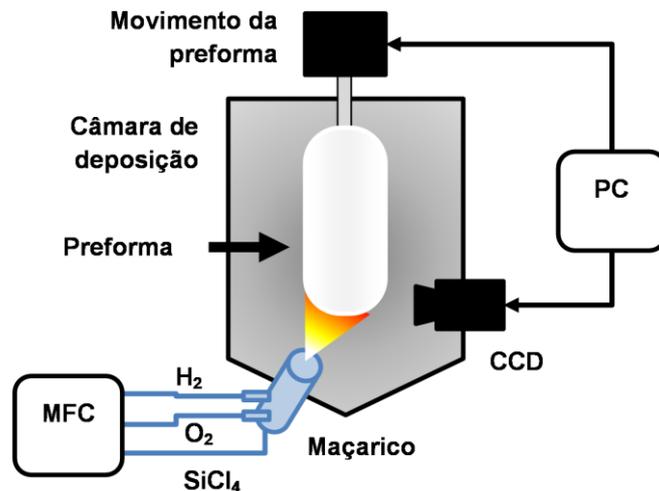


Fig. 1. Aparato experimental para deposição de nanopartículas de sílica, composto por câmara de deposição, controlador de fluxo de gases (MFC), maçarico e sistema de controle de deslocamento.

CARACTERIZAÇÃO DOS NANOFLUIDOS DE SÍLICA

Morfologia das nanopartículas

A morfologia do material sintetizado foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio Zeiss EVO MA 15 equipado com canhão de hexaboreto de lantânio (LaB_6). A amostra foi preparada depositando ~1 mL de nanofluido diretamente no porta-amostras, que por sua vez foi posteriormente posicionado sobre uma base térmica para evaporar a água do sistema. Após este procedimento, um filme fino de ouro foi depositado na superfície da sílica nanoestruturada utilizando a técnica de “sputtering”. A metalização é necessária em amostras não-condutoras de eletricidade para que sejam geradas imagens de MEV. Foram obtidas imagens com magnificação de $\times 50.000$, utilizando feixe de elétrons de 20 kV.

A distribuição de tamanho de partículas foi avaliada com base na aferição dos diâmetros médios, utilizando uma rotina de análise de imagens programada com o software MATLAB, MathWorks, baseado nas funções disponíveis no Image Processing Toolbox.

A imagem obtida por MEV é ilustrada na Fig. 2, enquanto que o histograma de distribuição do tamanho de partículas é apresentado na Fig. 3. Observa-se que as

nanopartículas de sílica apresentam morfologia esférica, com diâmetro médio de 134 nm. Particularmente, no processo VAD a dimensão das partículas é influenciada pelos parâmetros de deposição, de forma que o aumento da temperatura de reação acarreta na redução do diâmetro médio, o que viabilizaria a obtenção partículas ainda menores⁽¹³⁾.

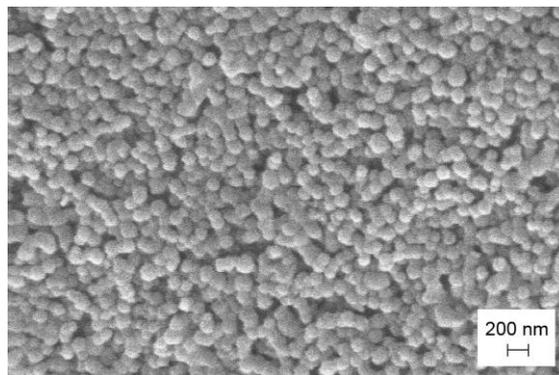


Fig. 2. Imagem por MEV das nanopartículas sintetizadas.

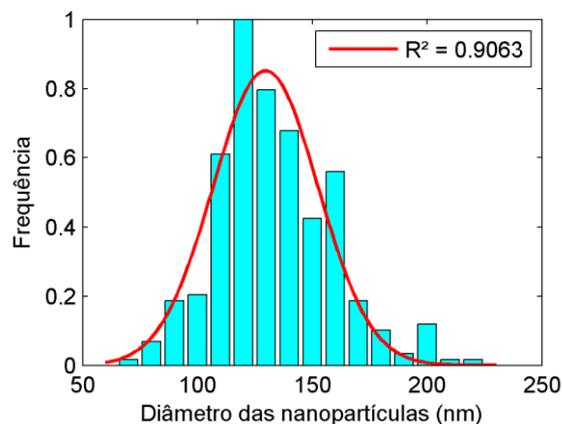


Fig. 3. Histograma de distribuição do tamanho das partículas sintetizadas.

Estudo da estabilidade dos nanofluidos

Para avaliar o efeito do tempo de preparação dos nanofluidos na estabilidade dos mesmos, soluções com 10^{wt%} de SiO₂ foram preparadas variando o tempo no qual a amostra foi submetida ao ultrassom, considerando intervalos de 15 min a 4 h. Posteriormente, recipientes transparentes de 10 mL contendo as soluções foram mantidos estáticos e à temperatura ambiente (~21°C), de forma que imagens das colunas de nanofluidos foram obtidas a cada 24 h utilizando uma câmera digital. A Fig. 4 ilustra o aspecto visual dos nanofluidos preparados, após serem mantidos

estáticos por 6 dias, onde pode ser constatada a separação da amostra em uma fase transparente (região superior da coluna, com menor concentração de nanopartículas) e outra opaca (região inferior com maior concentração de SiO_2), interfaceadas por uma camada intermediária.



Fig. 4. Estabilidade dos nanofluidos após 6 dias. Amostras preparadas com diferentes tempos de agitação (da esquerda para a direita): 15 min, 30 min, 1 h, 2 h e 4 h.

A variação da porcentagem de fase transparente em função do tempo para as diferentes amostras foi estimada a partir de análise digital das imagens, resultando no gráfico da Fig. 5. Observa-se que, inicialmente, todas as amostras apresentaram aspecto completamente opaco, independentemente do tempo de agitação por ultrassom, o que indica que, do ponto de vista macroscópico, a dispersão de nanopartículas ocorreu de forma completa durante a etapa de preparação de amostras. A sedimentação do material (~7% de fase transparente) pôde ser visualizada após 1 dia para todos os casos, exceto para amostras submetidas a >2 h de agitação, de sorte que a porcentagem da fase transparente aumenta com o intervalo de observação. Não obstante, nota-se que o tempo de agitação afeta crucialmente a estabilidade do nanofluido, sendo que as soluções submetidas ao ultrassom por intervalos >2 h apresentaram uma taxa de sedimentação relativamente baixa mesmo após 5 dias em condição estática. O tratamento mecânico fornece energia suficiente para segregar as partículas aglomeradas, permitindo que o nanofluido permaneça homogêneo até que as nanopartículas de sílica apresentem novamente a tendência de se agregarem^(1,14). Contudo, é importante ressaltar que, de modo geral, a estabilidade dos nanofluidos é também influenciada por outros fatores, como a concentração e morfologia das partículas, e a viscosidade e pH da solução⁽¹⁾.

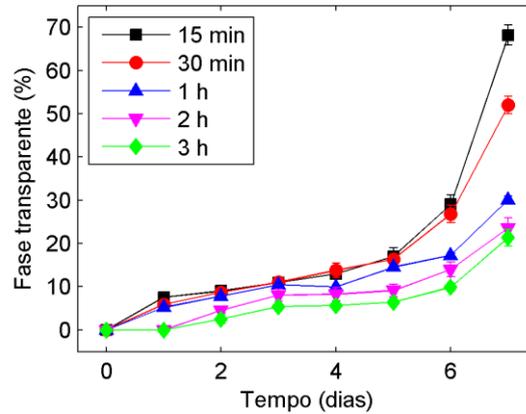


Fig. 5. Estabilidade dos nanofluidos ao longo do tempo para amostras preparadas com diferentes condições de agitação.

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS POR SENSOR DE FIBRA ÓPTICA

Em adição às caracterizações apresentadas anteriormente, também foi avaliada a utilização de um sensor a fibra óptica para determinação da concentração de nanopartículas de sílica através da aferição indireta do índice de refração da amostra. O sistema de sensoriamento desenvolvido é apresentado na Fig. 6⁽¹⁵⁾. A luz emitida por uma fonte laser contínua ($\lambda = 1310$ nm) é transmitida através de uma fibra óptica monomodo de sílica, de forma que a extremidade do guia de onda (encapsulamento de zircônia com polimento plano) funciona como elemento sensor e é imersa na amostra a ser analisada. Devido à diferença entre os índices de refração do núcleo da fibra e do nanofluido, parte da luz é refletida nesta interface, sendo então derivada por um acoplador e direcionada a um fotodetector. Deste modo, a intensidade luminosa refletida é mensurada e o sinal gerado pelo fotodetector é amostrado e então processado por meio de uma rotina desenvolvida com o software MATLAB.

A relação entre a intensidade luminosa refletida I_R e o índice de refração da amostra n_s é expressa através da equação de Fresnel

$$I_R = KI_0 \left[\frac{(n_f - n_s)}{(n_f + n_s)} \right]^2, \quad (\text{B})$$

onde I_0 é a intensidade luminosa emitida, n_f é o índice de refração do núcleo da fibra e K é o fator de perda óptica devido a conexões e derivações da fibra⁽¹⁵⁾. Por sua vez, o índice de refração de uma solução pode ser expresso em função do comprimento de onda da luz λ e da temperatura e concentração da amostra.

Entretanto, no caso de dispersões coloidais onde as dimensões das partículas são da ordem de grandeza de λ , o fenômeno de refração é influenciado pelo espalhamento de luz nas partículas, fazendo com que n_s varie também em virtude da contribuição da forma e tamanho das nanopartículas⁽¹⁶⁾.

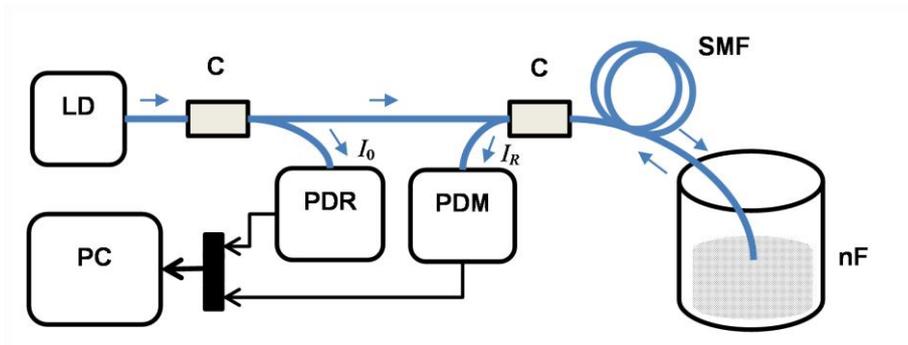


Fig. 6. Montagem do sensor de fibra óptica. LD: laser semicondutor, C: acopladores, SMF: fibra óptica monomodo, nF: amostra de nanofluido, PDR: fotodetector de referência, PDM: fotodetector de medição, PC: aquisição e processamento de sinais.

Nanofluidos com concentrações de SiO_2 de 0 a 10 wt% foram preparados utilizando um tempo de agitação de 15 min. Em seguida, as amostras homogeneizadas foram medidas à temperatura ambiente, sendo que os valores de I_R normalizados com base na referência I_0 foram adquiridos a uma amostragem de 1 ms. A Fig. 7(a,b) ilustra os valores de intensidade refletida em função da concentração de SiO_2 , considerando a média de 50.000 pontos experimentais. Observa-se que, apesar de não existirem diferenças significativas nos valores de intensidade média para os dois casos, foi constatado um aumento na variação do sinal óptico, provavelmente ocasionado pelo efeito de múltiplos espalhamentos de luz^(7,16). Embora o valor de n_s seja teoricamente determinado pela contribuição dos índices de refração da partícula e do líquido-base⁽⁷⁾, as oscilações provenientes do espalhamento de luz praticamente inviabilizam a utilização desta técnica para predição do índice com base somente no valor médio de intensidade luminosa refletida. Por outro lado, é possível analisar a composição das amostras em termos da magnitude das oscilações, conforme ilustra a Fig. 7(c,d), onde é possível constatar que o desvio padrão da intensidade refletida aumenta com a concentração de nanopartículas. Analisando a Fig. 7(c), observa-se que o sensor apresenta sensibilidade para detectar variações de 0,02 wt%, considerando a faixa de concentrações de 0 a 0,1 wt%. Uma possibilidade para aplicação deste tipo de

sistema de sensoriamento consiste no monitoramento em tempo real da concentração durante a etapa de preparação do nanofluido. Alternativamente, o sinal óptico pode ser empregado também na investigação das propriedades térmicas da amostra, uma vez que n_s é influenciado pelo efeito termo-óptico⁽¹⁵⁾.

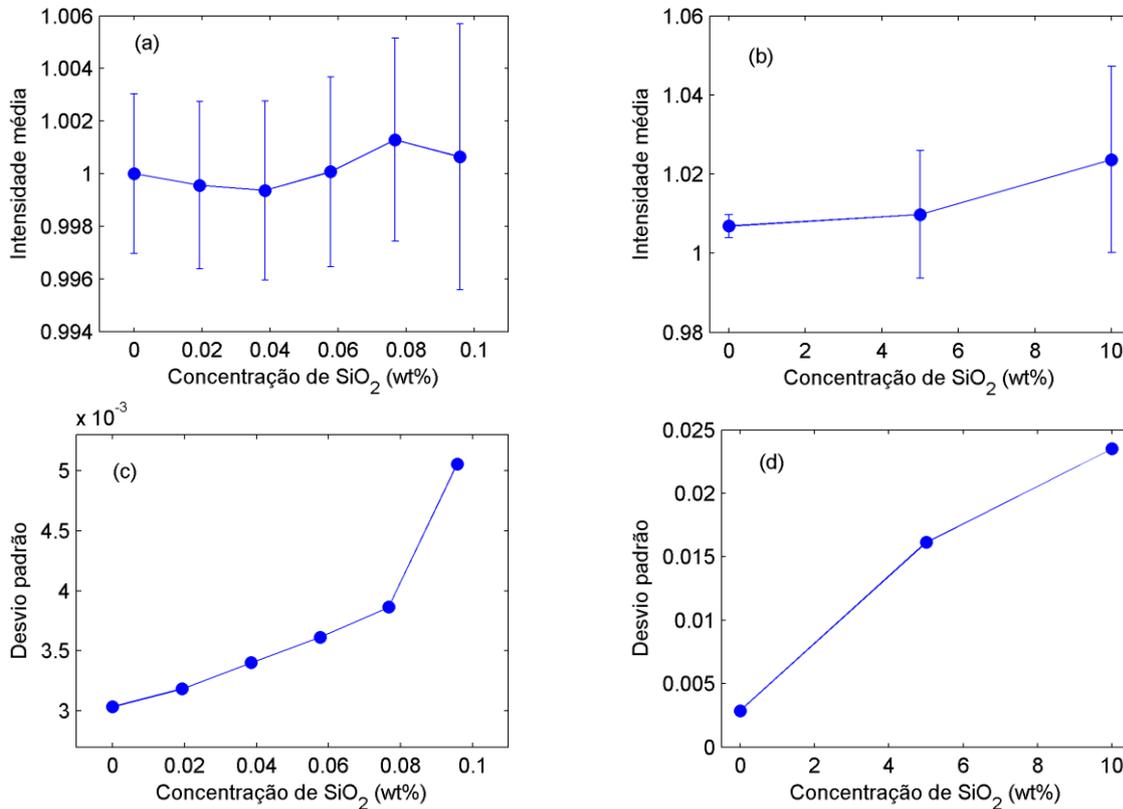


Fig. 7. Variação na (a, c) média e (b, d) desvio padrão dos valores de intensidade luminosa refletida normalizada para nanofluidos com diferentes concentrações de partículas de sílica.

CONCLUSÃO

O método VAD foi utilizado com sucesso para síntese de sílica nanoestruturada aplicada à produção de nanofluidos, resultando em nanopartículas com diâmetro médio de 134 nm. Também foi demonstrado que as soluções obtidas pelo método two-step são relativamente estáveis se submetidas a agitações por ultrassom com tempos >1 h. Finalmente, observou-se que a análise das oscilações nos valores de intensidade luminosa refletida mensurados pelo sensor de fibra óptica permite detectar variações de 0,02 wt% na concentração de nanopartículas de sílica. Desenvolvimentos futuros acerca deste trabalho terão ênfase no estudo do efeito do tamanho das partículas na resposta do sensor, bem como na utilização de outros

materiais sintetizados por hidrólise em chama (TiO_2 , por exemplo), além de caracterizações adicionais acerca das propriedades ópticas do material.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Sr. Claudio R. Silveira pelo suporte na preparação de amostras e à Sra. Claudenete V. Leal pelas imagens de MEV, como também à FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro. E. F. agradece a bolsa da FAPESP.

REFERÊNCIAS

1. LI, Y.; ZHOU, J.; TUNG, S.; SCHNEIDER, E.; XI, S. A review on development of nanofluid preparation and characterization. *Powder Technol.*, v.192, n.2, p.81-101, 2009.
2. TAYLOR, R. A.; COULOMBE, S.; OTANICAR, T.; PHELAN, P.; GUNAWAN, A.; LV, W.; ROSENGARTEN, G.; PRASHER, R.; TYAGI, H. Small particles, big impacts: a review of the diverse applications of nanofluids. *J. Appl. Phys.*, v.113, 011301, 2013.
3. CHEN, H.; DING, Y.; He, Y.; Tan, C. Rheological behavior of ethylene glycol based titania nanofluids. *Chem. Phys. Lett.*, v.444, n.4-6, p.333-337, 2007.
4. WANG, L.; FAN, J. Nanofluids research: key issues. *Nanoscale Res. Lett.*, v.5, n.6, 1241-1252, 2010.
5. XUAN, Y.; LI, Q. Heat transfer enhancement of nanofluids. *Int. J. Heat Fluid. Fl.*, v.21, n.1, 58-64, 2000.
6. TAYLOR, R. A.; OTANICAR, T. P.; HERUKERRUPU, Y.; BREMOND, F.; ROSENGARTEN, G.; HAWKES, E. R.; JIANG, X.; COULOMBE, S. Feasibility of nanofluid-based optical filters. *Appl. Optics*, v.52, n.7, 1413-1422, 2013.
7. TAYLOR, R. A.; PHELAN, P. E.; OTANICAR, T. P.; ADRIAN, R.; PRASHER, R. Nanofluid optical property characterization: towards efficient direct absorption solar collectors. *Nanoscale Res. Lett.*, v.6, n.1, 225, 2011.

8. FISHER, M. L.; COLIC, M.; RAO, M. P.; LANGE, F. F. Effect of silica nanoparticle size on the stability of alumina/silica suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, n.4, p.713-718, 2001.
9. KIM, W-G.; KANG, H. U.; JUNG, K-M.; KIM, S. H. Synthesis of silica nanofluid and application to CO₂ absorption. *Separ. Sci. Technol.*, v.43, n.11-12, p.3036-3055, 2008.
10. MONDRAGÓN, R.; JULIÁ, J. E.; HERNÁNDEZ, L.; JARQUE, J. C. Modeling of drying curves of silica nanofluid droplets dried in an acoustic levitator using the reaction engineering approach (REA) model. *Dry. Technol.*, v.31, n.4, p.439-451, 2013.
11. KOBAYASHI, Y.; MATSUDO, H.; NAKAGAWA, T.; KUBOTA, Y.; GONDA, K.; OHUCHI, N. In-vivo fluorescence imaging technique using colloid solution of multiple quantum dots/silica/poly(ethylene glycol) nanoparticles. *J. Sol-gel Sci. Technol.*, v.66, n.1, p.31-37, 2013.
12. SANTOS, J. S.; ONO, E.; FUJIWARA, E.; SUZUKI, C. K. Control of optical properties of silica glass synthesized by VAD method for photonic components. *Opt. Mater.*, v.33, n.12, p.1879-1883, 2010.
13. IZAWA, T.; SUDO, S. *Optical Fibers: Materials and Fabrication*. Tokyo: KTK Scientific Publishers, 1987.
14. HWANG, Y.; LEE, J-K.; LEE, J-K.; JEONG, Y-M.; CHEONG, S-I.; AHN, Y-C.; KIM, S. H. Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids. *Powder Technol.*, v.186, n.2, p.145-153, 2008.
15. FUJIWARA, E.; ONO, E.; SUZUKI, C. K. Application of an optical fiber sensor on the determination of sucrose and ethanol concentrations in process streams and effluents of sugarcane bioethanol industry. *IEEE Sens. J.*, v.12, n.9, p.2839-2843, 2012.
16. ALEXANDER, K.; KILLEY, A.; MEETEN, G.; SENIOR, M. Refractive index of concentrated colloidal dispersions. *J. Chem. Soc. Faraday T. 2*, v.77, p.361-372, 1981.

SYNTHESIS OF SILICA NANOPARTICLES FOR APPLICATION IN NANOFLUIDS

ABSTRACT

Nanofluids comprise of nanoparticles dispersed in base-fluids, being suitable for applications in energy, pharmaceutical, electronics, and materials industries. In this research, silica nanoparticles were firstly synthesized by flame hydrolysis of silicon tetrachloride, and then dispersed in distilled water in order to obtain nanofluids with several concentrations. Subsequently, the samples were characterized by different techniques. The SEM analysis revealed that the silica particles present spherical shape, with ~134 nm average diameter and suitable homogeneity. Regarding the nanoparticles settling experiment, the observation of stationary samples indicated that the increase on stirring time improves the samples stability. Additionally, the SiO₂ concentrations were also assessed by an optical fiber sensor, yielding to the detection of variations of 0.02 wt% based on the analysis of the intensity of the light reflected on fiber-nanofluid interface.

Key-words: nanostructured silica, nanofluids, flame hydrolysis method, optical fiber sensor.