

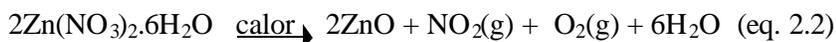
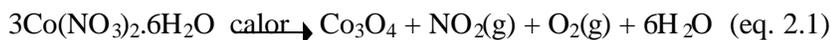
4 Resultados e discussão

Este capítulo apresentará e discutirá os principais resultados obtidos experimentalmente, em relação às reações de pirólise dos nitratos de cobalto e de zinco, assim como no que diz respeito as reações de redução com hidrogênio dos respectivos óxidos e suas variantes, temperatura e pressão parcial, bem como a caracterização dos produtos obtidos.

4.1. Pirólise dos nitratos de cobalto e de zinco.

Conforme observado teoricamente (Figura 1.2), a pirólise dos nitratos de cobalto e de zinco, tem ocorrência termodinâmica favorecida a partir das temperaturas de 500K e 600K respectivamente.

Embora não se tenha realizado uma análise dos vapores produzidos pela pirólise, a massa gasosa desse desprendimento tem uma coloração marrom, característica do óxido nítrico. Tomando por base as equações geradas pelo programa HSC Chemistry 5.0 (termodinâmica computacional) [46] e [47], temos as seguintes expressões reacionais:



A pirólise foi realizada conforme descrito na sessão 3.1, e os resultados obtidos confirmam a estequiometria proposta, visto que em testes realizados com 9,065g e 9,137g dos nitratos de cobalto e de zinco hidratados, foram produzidos 2,501g e 2,499g dos respectivos óxidos.

A caracterização dos óxidos foi realizada por difração de raios-X e os difratogramas, apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2, apontam para a formação do Co_3O_4 e do ZnO respectivamente. Ainda com relação ao ZnO , foi possível a realização de uma caracterização adicional através de MET, a qual está ilustrada na Figura 4.3 onde é mostrado um exemplo sob condições de contraste de fase que permite a visualização dos planos atômicos, cujas distancias médias são de cerca de 0,85 nm (medições realizadas através do software de domínio público Image tool desenvolvido pelo departamento de odontologia da Universidade do Texas[48]) de partículas individuais de ZnO . Tal fato evidencia a estrutura cristalina (hexagonal), em suas dimensões nanométricas, do material obtido.

Figura 4.1 Difratograma do Co_3O_4 .

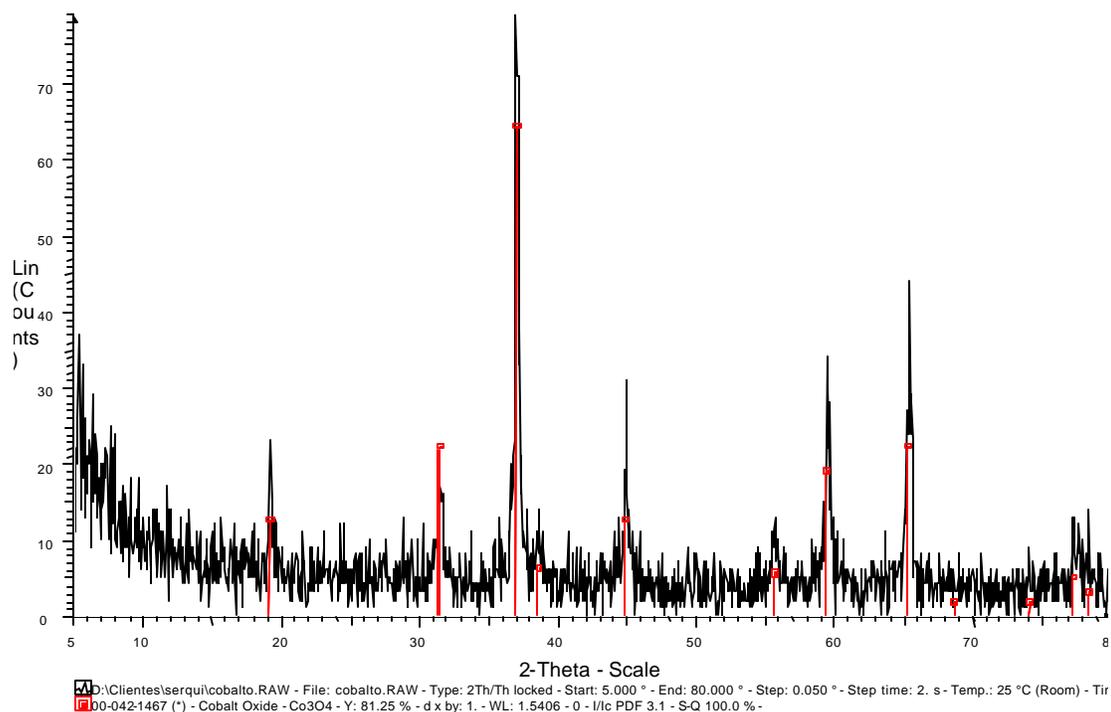


Figura 4.2 Difratoograma do ZnO.

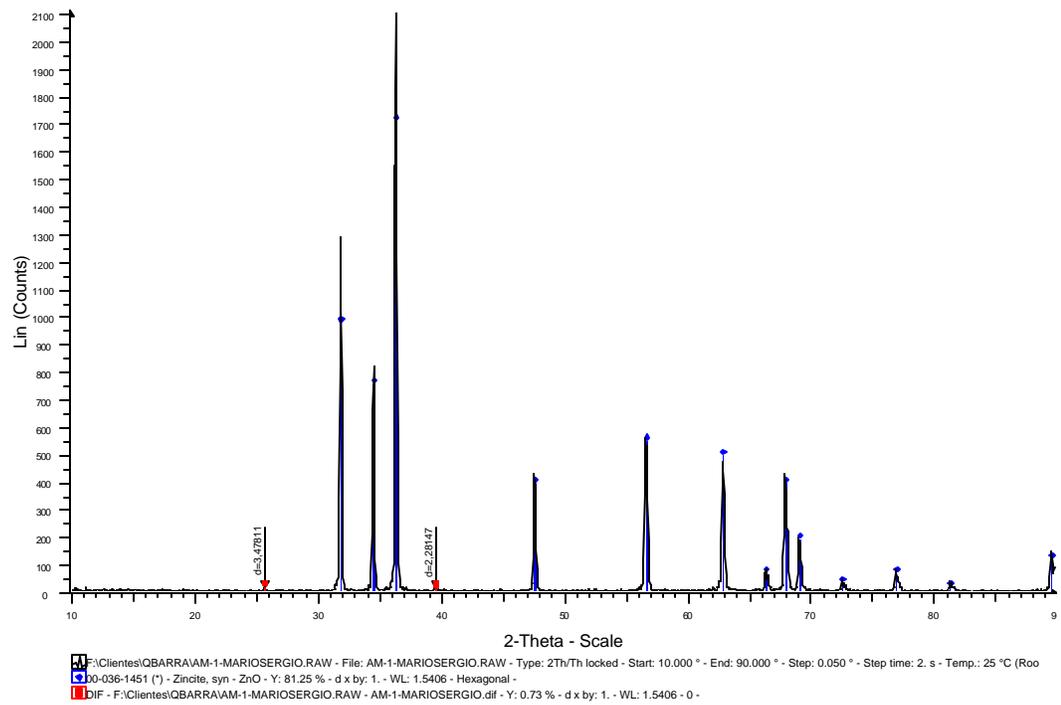
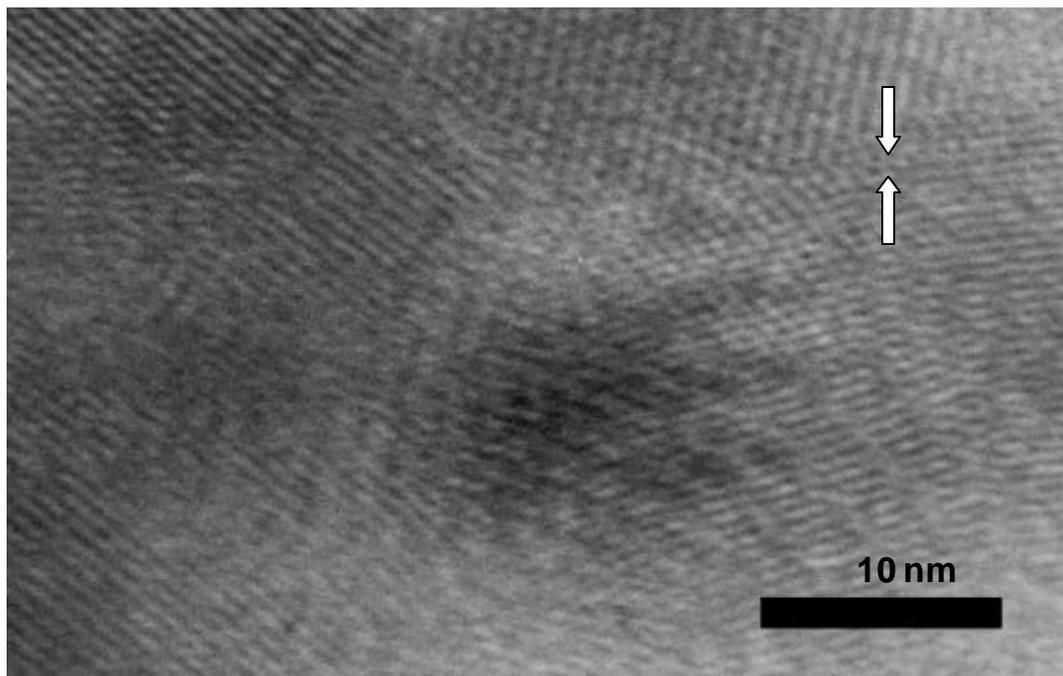
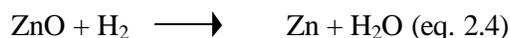


Figura 4.3 – Imagem em alta resolução evidenciando os planos atômicos de ZnO



4.2. Estudo cinético das reações de redução com hidrogênio dos óxidos de cobalto e de zinco.

Visando nortear as condições de obtenção do compósito Co-ZnO, realizou-se um estudo individualizado do comportamento dos óxidos de cobalto e de zinco frente a ação do hidrogênio. Dessa forma, em se tratando de uma reação do tipo gás-sólido, foram apreciados os efeitos de algumas variáveis experimentais sobre os níveis de conversão dos óxidos, considerando-se que as reações gerais de redução seguem os equacionamentos mostrados a seguir:



4.2.1. Redução do óxido de cobalto pelo hidrogênio.

Neste tópico, serão apresentados os estudos dos efeitos das seguintes variáveis: fluxo do gás redutor, temperatura e pressão parcial; na redução do óxido de cobalto.

4.2.1.1. Efeito do fluxo do gás redutor sobre a redução do óxido de cobalto.

Conforme descrito na sessão 3.2, as amostras de Co_3O_4 eram acondicionadas em navículas de alumina, no interior do reator tubular, onde se davam as reduções.

Observou-se que o material possuía uma granulometria extremamente fina, inclusive contendo partículas de tamanho nanométrico em sua composição, conforme será apreciado posteriormente. Assim, optou-se por submeter o sistema reacional a fluxos gasosos moderados, de modo a ser evitada a ocorrência de possíveis arrastes físicos antes mesmo da efetivação das reações de redução, e conseqüentemente ocasionando discrepâncias nos valores de conversão.

Dessa forma, o limite superior do fluxo de hidrogênio foi da ordem de 0,56L/min. O limite inferior possível, em função das características físicas do rotâmetro, foi da ordem de 0,18L/min.

Os resultados experimentais permitiram constatar que dentro dessa faixa, o efeito do fluxo de hidrogênio sobre os níveis de conversão foi insignificante, conforme ilustrado na Tabela 4.1.

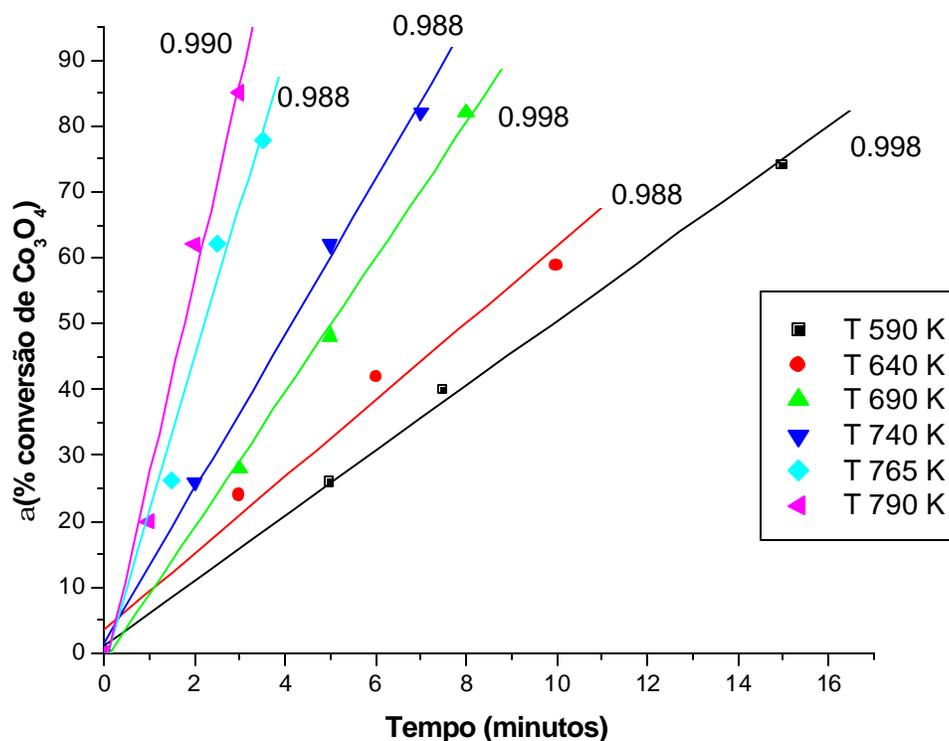
Tabela 4.1 Efeito do fluxo do gás redutor sobre a redução do Co_3O_4 .

Ensaio	T (K)	T(minutos)	Flux(L/min.)	M_i (g)	M_f (g)	α (%)
1	740	5	0,18	0,112	0,093	63,8
2	740	5	0,18	0,125	0,105	60,2
3	740	5	0,18	0,115	0,096	62,2
4	740	5	0,56	0,117	0,098	61,1
5	740	5	0,56	0,120	0,100	62,7
6	740	5	0,56	0,115	0,096	62,2

Nessas condições, pode-se estimar que não ocorre limitação na disponibilidade de hidrogênio sobre a fase sólida, ou seja, mesmo a formação da espécie gasosa (H_2O) não é suficiente para causar uma queda significativa da concentração do gás redutor sobre a superfície do óxido. Tal fato indica que dentro das condições fluidodinâmicas utilizadas (dimensões/ massa) o fluxo de 0,18L/min. é suficiente. Para que o sistema reacional não sofra controle pela camada limite, ou seja, o controle do mesmo deverá se dar pela etapa química ou através da difusão dos gases pelo interior da fase sólida. Sendo assim, foi utilizado o valor de 0,18L/min. nos ensaios de redução subsequentes.

4.2.1.2. Efeito da temperatura sobre a cinética da redução do óxido de cobalto.

O efeito da temperatura sobre a cinética da redução do Co_3O_4 foi avaliado na faixa de 590K a 790K. Inicialmente foram obtidos os percentuais de conversão ao longo do tempo, conforme apresentado na Tabela 4.2, inclusa no Anexo IV. A representação gráfica desses resultados está ilustrada na Figura 4.4.

Figura 4.4 Efeito da temperatura sobre a conversão do Co_3O_4 .

Observa-se que em todas as temperaturas ensaiadas, a conversão é proporcional ao tempo de reação [$\alpha(\%) = kt$] de acordo com a Tabela 4.2. Da mesma forma, o incremento da temperatura é responsável por maiores conversões.

Tais fatos indicam que, uma vez estabelecida a temperatura da reação, as eventuais intercorrências físico-químicas que possam se dar ao longo da reação de redução, não estão interferindo nas respectivas taxas, uma vez que essas se mantêm constantes mesmo nos níveis mais altos de conversão. Essa constatação leva-nos a uma interessante conclusão, ou seja, embora bastante citada na literatura especializada [49] a ocorrência de uma fase intermediária (do tipo Co_{1-x}O), sugerindo que o processo de redução ocorra através da seqüência $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{Co}_{1-x}\text{O} \longrightarrow \text{Co}$, não interferem, significativamente, na avaliação cinética da reação global de redução.

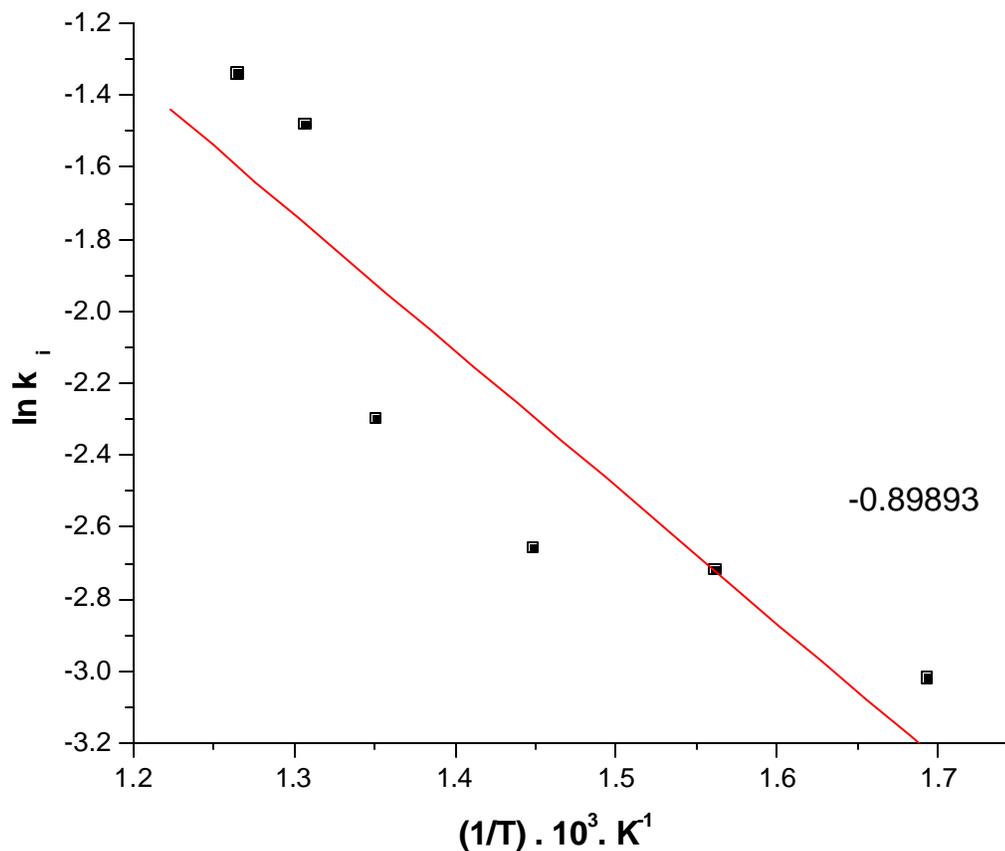
A apreciação quantitativa do efeito da temperatura pode ser realizada a partir da equação de Arrhenius ($k = A.e^{-E_a/RT}$), tendo-se inicialmente por base os valores da Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Evolução da constante cinética com a temperatura nas reações de redução do Co_3O_4 .

T(K)	$k(\text{min}^{-1})$	CCL(coef. de correlação linear)
590	0,0485	0,998
640	0,0661	0,997
690	0,0695	0,953
740	0,0999	0,998
765	0,02270	0,988
790	0,02614	0,990

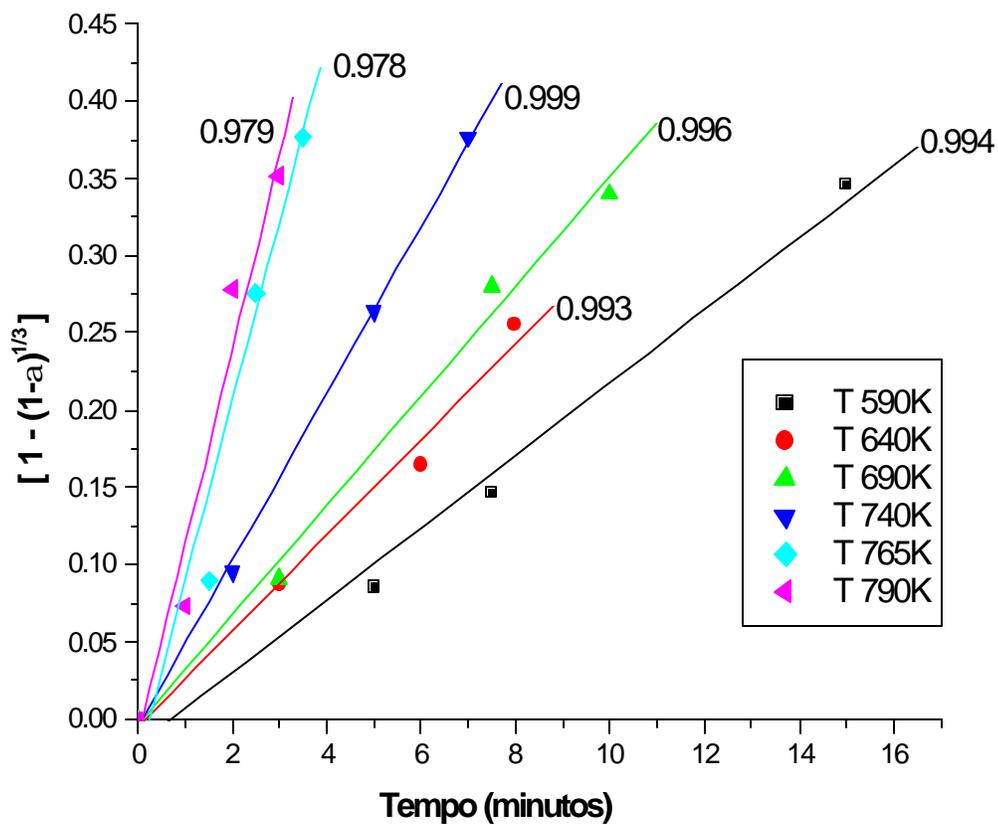
A Figura 4.5 ilustra o efeito da temperatura sobre a constante cinética da redução do Co_3O_4 , onde se observa o traçado de uma reta com coeficiente de correlação igual a 0,89 e ao mesmo tempo, representativa de uma energia de ativação aparente da ordem de 33 kJ/mol.

Figura 4.5 $\ln k_i$ versus $1/T$ (K) energia de ativação aparente da redução do Co_3O_4 .



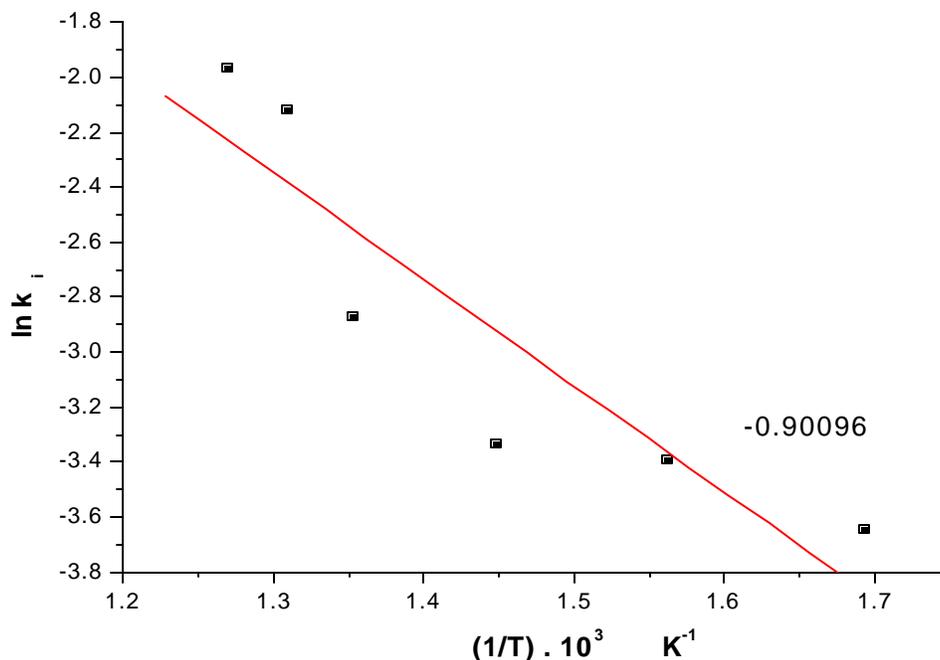
Uma outra forma de abordagem muito aplicada para esse tipo de reação baseia-se na utilização do modelo topoquímico que, embora possa parecer consistente no que diz respeito à involução física do reagente sólido, não apresenta resultados experimentais coerentes com a proposição do modelo, uma vez que não são detectadas quedas de conversão ao longo do tempo. Todavia, a título de ilustração, a Figura 4.6 apresenta a representação gráfica dessa forma de análise dos resultados. É interessante observar que, matematicamente, também são identificados na maioria dos experimentos, excelentes coeficientes de correlação linear.

Figura 4.6 Efeito da temperatura sobre a conversão do Co_3O_4 submetido ao modelo topoquímico.



A partir dos coeficientes angulares dessas retas foi gerado o gráfico ilustrado na Figura 4.7, de onde se obtém um valor de 32 kJ/mol para a energia de ativação aparente da reação em questão.

Figura 4.7 ($\ln k_i$ versus $1/T$) energia de ativação aparente da redução do Co_3O_4 submetido ao modelo topoquímico.



Uma apreciação conjunta dos valores obtidos para as energias de ativação, leva-nos a perceber uma certa coerência dos resultados, assim como a evidência de que o sistema reacional em estudo não está sujeito a controle difusional. Tais fatos estão relacionados com a queda do valor de energia de ativação, consistente para quando o modelo assim o prevê e com os seus valores propriamente ditos, o que por sinal, são muito próximos daqueles encontrados em outras investigações. Por exemplo, [49], [50] e [51], citam respectivamente, 48,9kJ/mol, 40,2kJ/mol, 32,5kJ/mol. Também, alguns experimentos não isotérmicos, conduzidos pelo método de redução com elevação de temperatura programada, são descritos por [52], para amostras constituídas de $\text{Co}_3\text{O}_4(18\%)\text{SiO}_2$. Nessas condições, bastante diferenciadas deste trabalho, foram encontrados valores de 94,4kJ/mol e 83,0kJ/mol para cada uma das etapas de redução ($\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{Co}_{1-x}\text{O} \longrightarrow \text{Co}$).

Dessa forma, através do estudo do efeito da temperatura sobre a conversão do Co_3O_4 , é possível perceber que conversões acima de 80% são obtidas, em menos de 20 minutos, na faixa de temperatura de 590K-790K, assim como

identifica-se que a taxa de reação, nas condições ensaiadas, não está limitada por transporte externo da fase gasosa (camada limite) ou por difusão no interior da fase sólida.

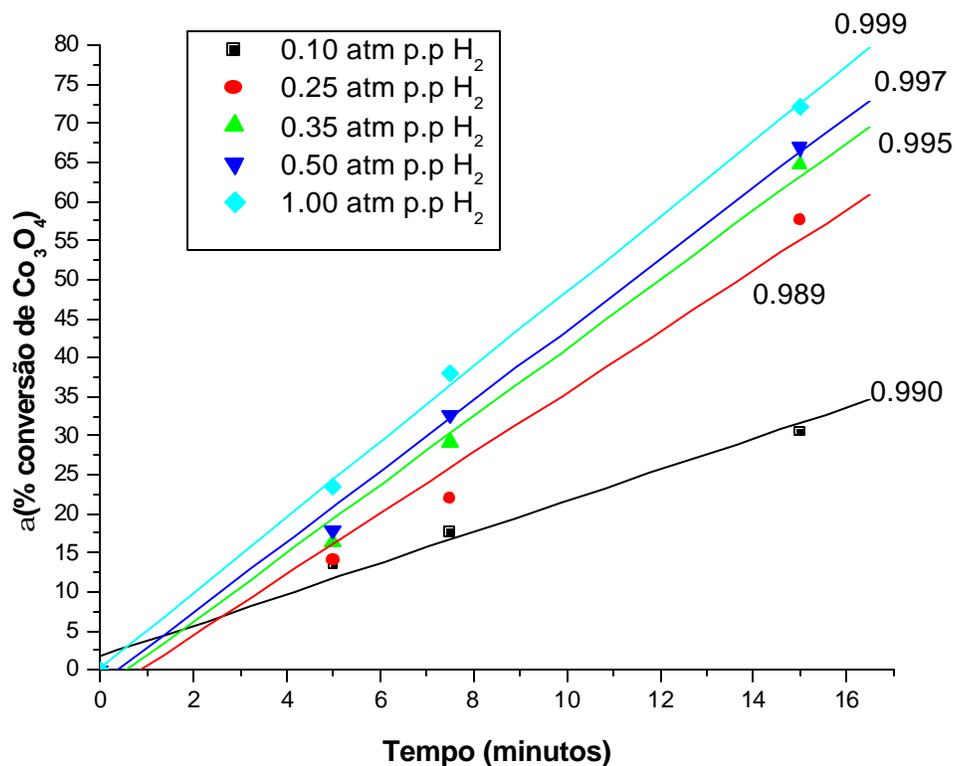
4.2.1.3.

Efeito da pressão parcial de H₂ sobre a conversão do óxido de cobalto.

Como foi observado na Figura 4.4, as reações de redução ocorrem em tempo relativamente curto e a velocidade de conversão é sensível ao aumento da temperatura. Assim sendo, para os ensaios deste item optou-se pela temperatura de 590K, onde os tempos de conversão são relativamente maiores, possibilitando melhor controle operacional.

O hidrogênio foi diluído em nitrogênio, sendo este "inerte" nas condições do experimento. As reduções foram efetuadas sob diferentes pressões parciais impostas ao sistema. As conversões obtidas foram organizadas na Tabela 4.5, inclusa no Anexo IV, sendo sua representação gráfica ilustrada na Figura 4.8.

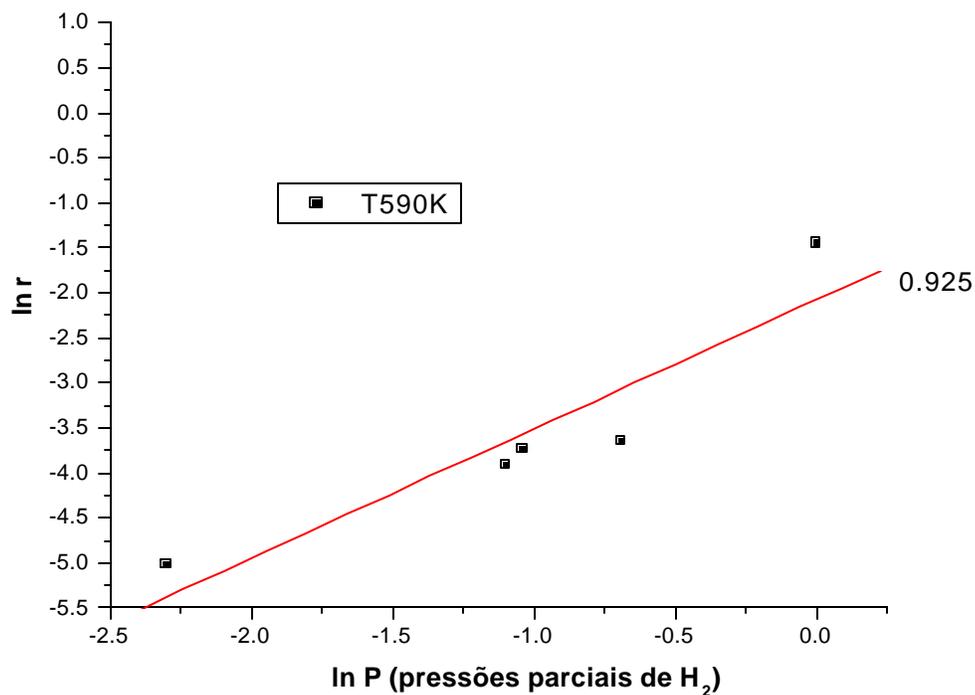
Figura 4.8 Efeito da pressão parcial de hidrogênio sobre a redução do Co_3O_4 .



Com relação às diluições, essas foram realizadas com os seguintes percentuais: 10, 25, 35 e 50%. Deve-se ressaltar que nesses percentuais foi possível manter o mesmo fluxo em relação ao hidrogênio (0,18L/min.). Verificou-se, outrossim, que a medida que se aumenta a pressão parcial do gás redutor, aumenta a taxa de conversão do óxido de cobalto.

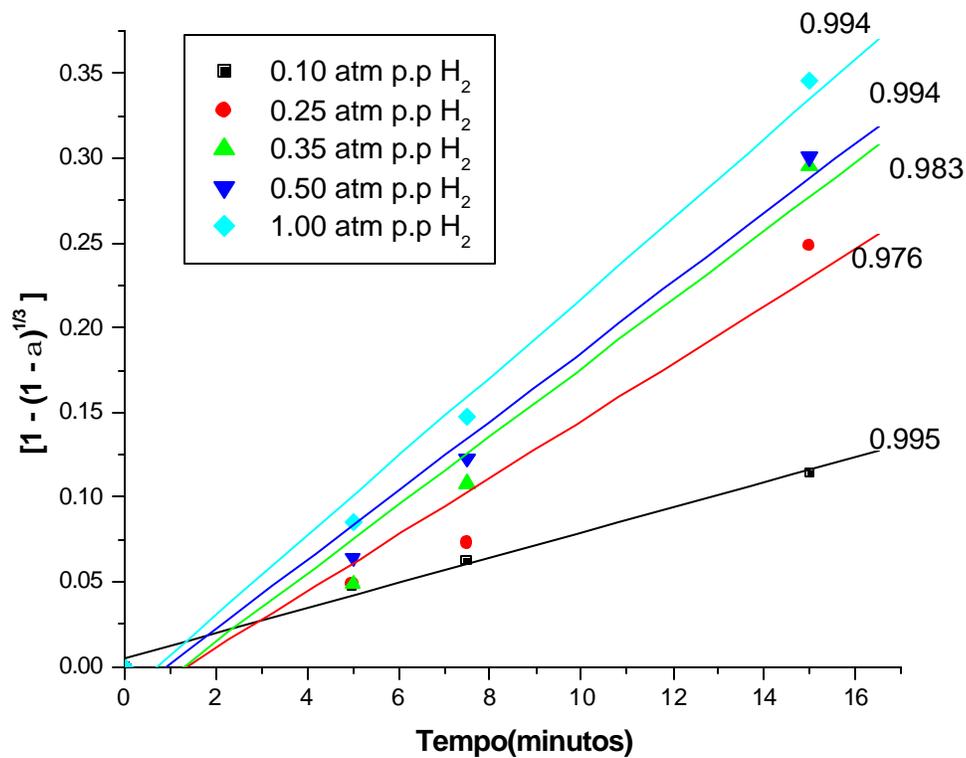
Assim, a partir dos dados disponíveis, é possível traçar um gráfico $\ln r \times \ln P$, visualizado através da Figura 4.9 e extrair deste a ordem de reação, equivalente ao coeficiente angular cujo o valor é de 0,7.

Figura 4.9 (ln r versus ln P).



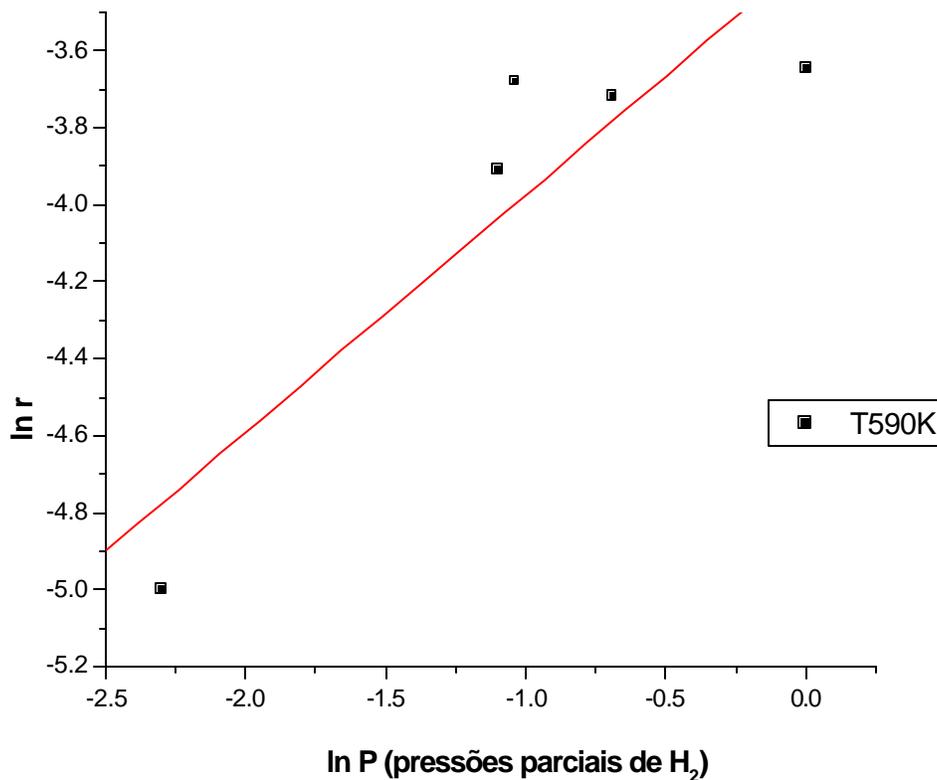
Seguindo o mesmo critério utilizado no item 4.2.1.2, as conversões obtidas foram também submetidas ao modelo topoquímico. Os valores obtidos por conta desse equacionamento foram dispostos na Tabela 4.6, inclusa no Anexo IV, e sua representação gráfica ilustrada na Figura 4.10.

Figura 4.10 Efeito da pressão parcial sobre a redução do Co_3O_4 submetida ao modelo topoquímico.



Tomando por base a Figura 4.9 calculam-se os coeficientes angulares e a partir desses valores, pode-se traçar o gráfico $(\ln r \text{ versus } \ln P)$. A ordem de reação, pode ser obtida através do coeficiente angular da curva, a qual está ilustrada na Figura 4.11.

Figura 4.11 (ln r versus ln P) ordem de reação.



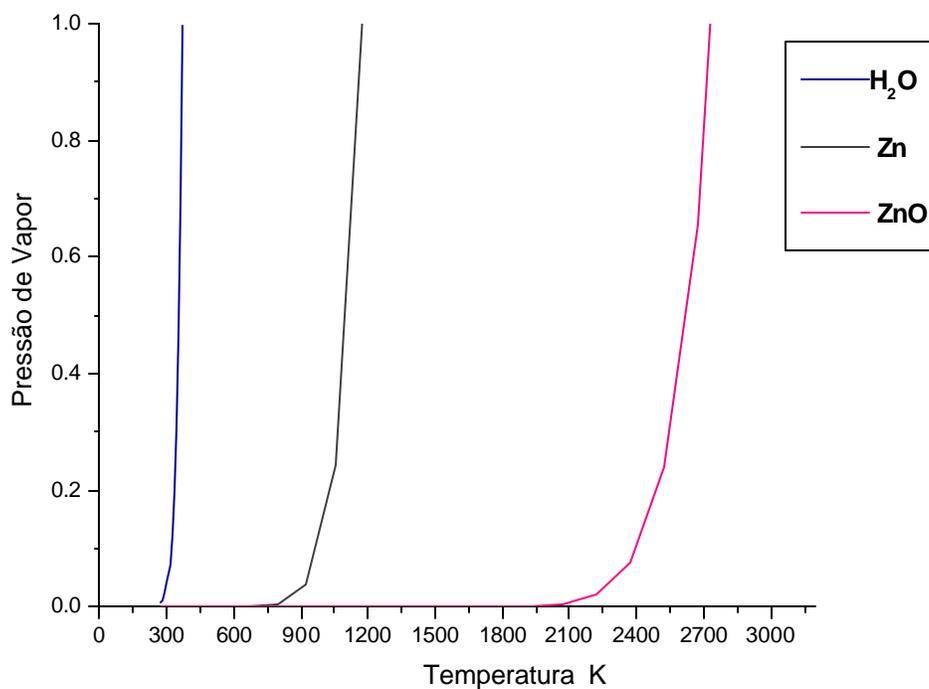
Os cálculos apontam para um valor de 0,9, da mesma ordem de grandeza daquele obtido anteriormente, onde não foi aplicado o modelo topoquímico. Os valores encontrados neste trabalho são relativamente próximos a unidade. Os trabalhos anteriormente mencionados, [49], [50] e [51], apontam para um valor igual a unidade. Assim, levando-se em conta as possíveis divergências experimentais, os valores obtidos neste trabalho são consistentes e indicam que a taxa de conversão tem dependência linear com a concentração do gás redutor.

4.2.2. Redução do óxido de zinco pelo hidrogênio

Como observado na Figura 2.3, pode-se dizer que, sob o ponto de vista termodinâmico, o ZnO não tem redução favorecida na faixa de temperatura dos

experimentos realizados neste trabalho. As informações contidas na Figura 2.5 corroboram com essa afirmação. Explorando ainda as possibilidades termodinâmicas, verifica-se através da Figura 4.12 que a pressão de vapor do Zn tem valores significativos, ou seja, da ordem de 10^{-3} ou superior, a partir de 700K. Tal fato significa dizer que em processos de redução que operem em torno de 900K ter-se-á a volatilização do metal, ao passo que o óxido só apresenta condições favoráveis para a volatilização em torno de 2000K.

Figura 4.12 Pressão de vapor dos materiais versus temperatura (K).



Tais considerações foram confirmadas através da realização de três ensaios na temperatura de 590K, sob um fluxo de hidrogênio de 0,18L/min. por um tempo de 15 minutos cada um. Conforme o esperado, não foram detectadas conversões, como o ilustrado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Conversões percentuais do óxido de zinco em função da temperatura.

Ensaio	T(K)	Fluxo(L/min.)	M _i (g)	M _f (g)	α(%)
1	590	0,18	0,113	0,113	-
2	590	0,18	0,110	0,110	-
3	590	0,18	0,118	0,118	-

Por outro lado, em experimento realizado sob uma temperatura de 1173K sob o mesmo fluxo de hidrogênio e por um tempo de 2 minutos, obteve-se uma perda de massa de ZnO da ordem de 50%, ao mesmo tempo em que não foi detectado nenhum zinco metálico na navícula. Esse fato se relaciona com o comentário inicial da sessão e é responsável por um incremento na motivação por investigações posteriores sobre o tema em questão.

4.3. Elaboração do compósito Co-ZnO.

Após o estudo sobre o comportamento individual dos óxidos frente a pirólise/redução, deu-se início a produção do compósito.

4.3.1. Pirólise da mistura dos nitratos de cobalto e de zinco.

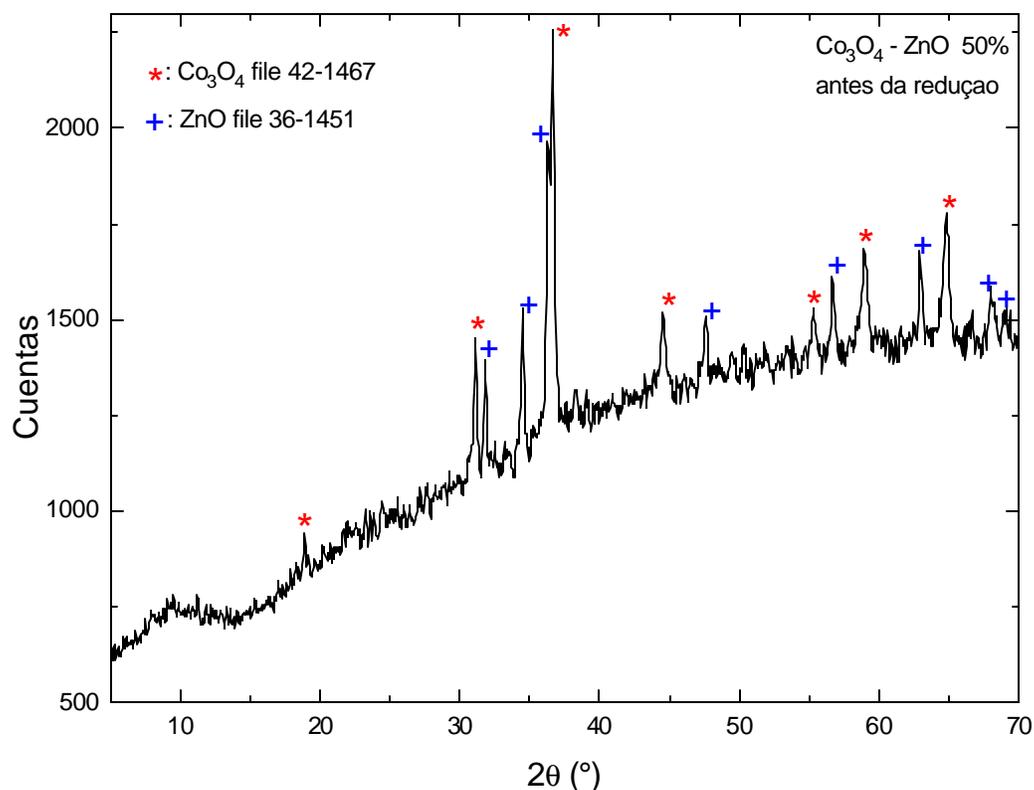
Uma vez sabendo-se do comportamento dos nitratos de Co e de Zn quando submetidos individualmente a pirólise, foi dado início ao processo de obtenção simultânea dos óxidos, a partir de uma mistura homogênea dos nitratos.

Como descrito na sessão 3.1, os nitratos de cobalto e de zinco hidratados, foram misturados na proporção de 12,35g e 16,44g. Desta forma, a quantidade gerada, confirmou as expectativas estequiométricas das reações 4.1 e 4.2, visto que a massa obtida foi de cerca de 5,90g. Nestas condições, após a redução preferencial com hidrogênio, deve ser obtido um compósito com a relação metal(Co)/cerâmico(ZnO) igual a unidade.

A caracterização, por difração de raios-X, dos óxidos co-obtidos é apresentada na Figura 4.13, onde de fato pode ser identificada a presença de

ambos os óxidos. No difratograma da amostra gerada, pode-se distinguir os picos relativos as fases de Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467 e ZnO N° 36-1451). A forma do difratograma ascendente, indica uma forte fluorescência da amostra quando a mesma é irradiada com o comprimento de onda $\text{K}\alpha$ do cobre.

Figura 4.13 Difratograma dos óxidos co-formados.

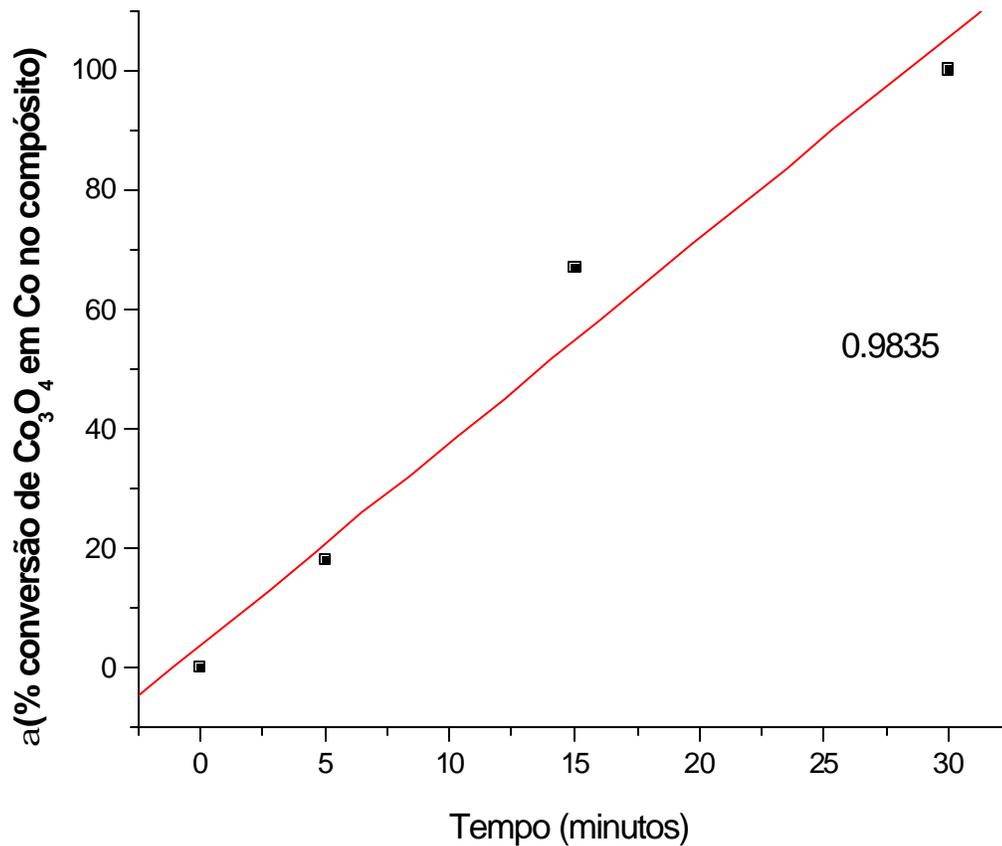


4.3.2. Redução dos óxidos co-formados.

Conforme os procedimentos descritos na sessão 3.2, a mistura dos óxidos co-formados foi submetida a redução pelo hidrogênio. Como mencionado na sessão 2.1, ilustrado na Figura 2.2 e confirmado experimentalmente, a redução do óxido de cobalto é preferencial em relação ao óxido de zinco na temperatura de 590K. Portanto, a mistura contendo 5,90g dos óxidos co-formados fora submetido a ação do gás redutor nessa temperatura e sob um fluxo de 0,18L/min., por um tempo total de 30 minutos. A variação mássica, a exemplo do ocorrido com o

óxido de cobalto isoladamente, foi proporcional ao tempo, como pode ser observado na Figura 4.14

Figura 4.14 Conversão do óxido de cobalto a cobalto metálico ao longo do tempo na formação do compósito Co-ZnO.



Assim sendo, é possível estimar a viabilidade de obtenção do compósito Co-ZnO a partir da redução preferencial dos óxidos co-formados Co-ZnO₃O₄ pelo hidrogênio.

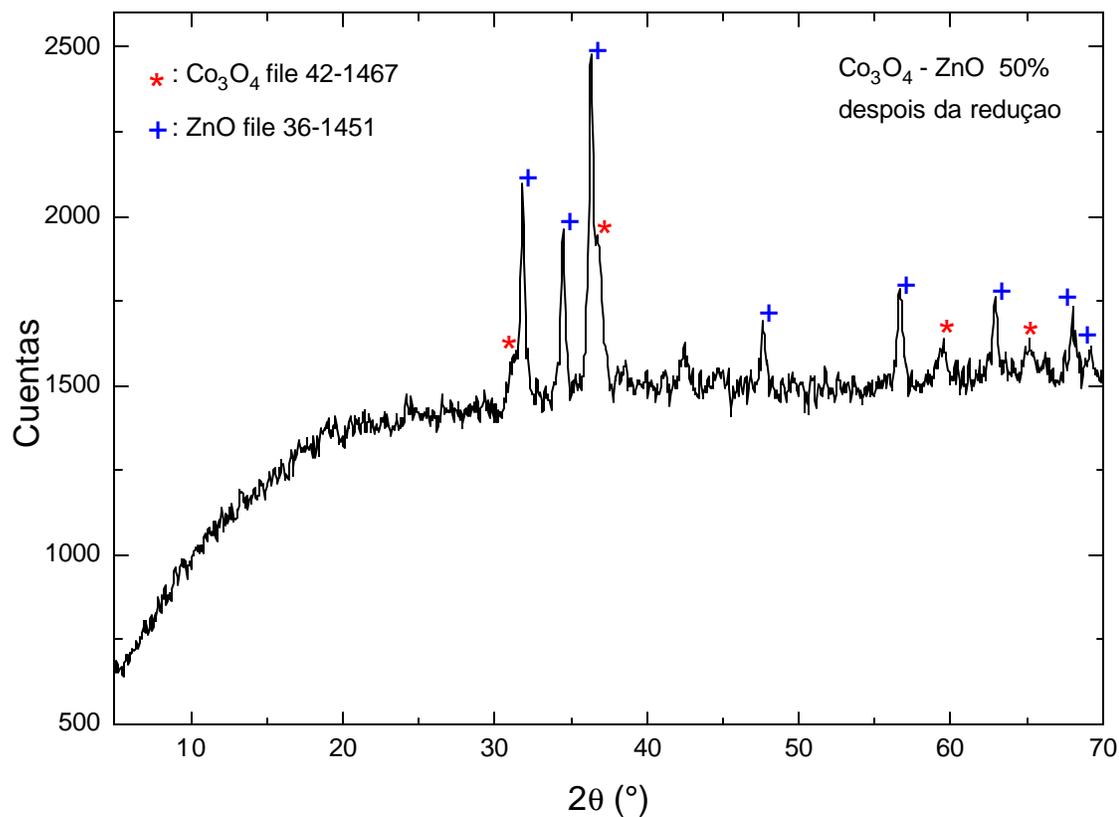
Com o objetivo específico de se caracterizar um material desta natureza, foi elaborada uma amostra do compósito com fração díspar, ou seja, ZnO_{0,9}Co_{0,1}, onde ficam mais drasticamente diferenciados os componentes envolvidos na construção desse novo material. Tal iniciativa visa facilitar a caracterização em microscópio de transmissão eletrônica. Cabe mencionar que a produção desse

compósito seguiu o mesmo procedimento descrito para a produção do compósito $ZnO_{0,5}Co_{0,5}$.

4.4. Caracterização do compósito Co-ZnO.

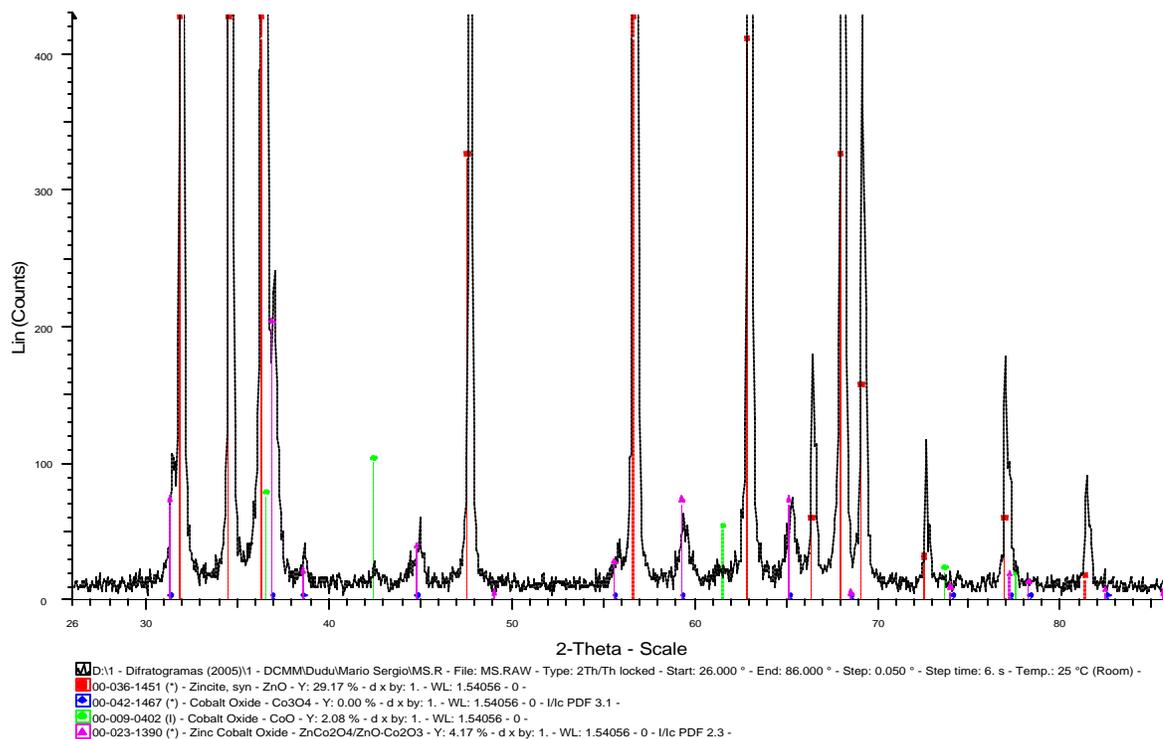
Inicialmente, uma amostra do material obtido foi submetida à difração de raios-X (exames realizados com a colaboração da Universidade de San Luis – Argentina). O difratograma gerado, apresentado na Figura 4.15, indica claramente a presença da fase ZnO, notando-se ainda que os respectivos picos permanecem praticamente inalterados em relação a Figura 4.13. Por outro lado, como era de se esperar, os picos indicativos do Co_3O_4 sofreram uma sensível alteração, embora ainda possam ser reconhecidos na figura. Tal fato reforça a previsão quanto a ocorrência da redução do óxido de cobalto pelo hidrogênio e, ao mesmo tempo, confere algumas particularidades ao sistema em questão. Dentre estas, pode-se citar que, possivelmente, o cobalto metálico se constitui a partir de cristalitos muito diminutos, ou que a detecção das suas raias não foi possível por razões operacionais do equipamento. De fato, a forma crescente do difratograma indica uma forte fluorescência da amostra, agravada com a presença do cobalto metálico e, portanto, merecedora de uma apreciação complementar em outras condições de análise, tal como uma modificação no comprimento de onda da irradiação imposta à amostra pelo equipamento de DRX.

Figura 4.15 Difratoograma do compósito Co-ZnO.



Por sinal, visando um aperfeiçoamento deste procedimento analítico, a Figura 4.16 ilustra o difratograma obtido em outro equipamento de DRX (realizado nas dependências da PUC-Rio) para uma amostra do mesmo material. Novamente constata-se a clara presença do ZnO e alguns picos associados com um composto de cobalto. Tal fato reforça a idéia de que, provavelmente o cobalto metálico não foi reconhecido em função das características em que se apresenta no compósito como, por exemplo, o tamanho dos cristais que o constitui.

Figura 4.16 Difratoograma do compósito Co-ZnO.



Neste sentido, foi realizado um ensaio complementar, tendo como objetivo uma apreciação alternativa deste material. Utilizando-se da metodologia anteriormente descrita para as reduções, duas navículas foram carregadas, uma contendo óxido de cobalto e a outra a mistura dos óxidos co-formados de cobalto e de zinco. Essa experiência foi realizada na temperatura de 690K, fluxo de H₂ de 0,18L/min., por um tempo de 20 minutos. Então, sob as mesmas condições experimentais, constatou-se a redução do óxido de cobalto isolado, bem como aquele contido na mistura. De fato, o cobalto metálico foi obtido e pode-se comprovar facilmente a sua presença devido a sua marcante característica que é o ferromagnetismo. Com o auxílio de um ímã permanente foi confirmado o seu comportamento frente a um campo magnético. Por outro lado, o compósito obtido a partir da mistura dos óxidos, embora apresentasse a diferença mássica correspondente a redução do óxido de cobalto, não mostrou-se sensível frente ao campo magnético, como ocorrido com a outra amostra (Co). Tal compósito foi

ainda submetido a uma análise térmica diferencial⁸ sob uma atmosfera oxidante, onde nenhuma reação significativa foi identificada. Tais fatos permitem supor que o compósito se forma não apenas em função da associação física entre o ZnO e o Co mas, também, a partir de uma interação química entre os elementos envolvidos, visto que isto justificaria os fatos relatados. Esta possibilidade, também foi investigada com o auxílio da Química computacional [53], a qual admite a hipótese de existência de tal substância, o óxido de cobalto e zinco, conforme ilustrado a seguir.



Exact Mass: 138.86

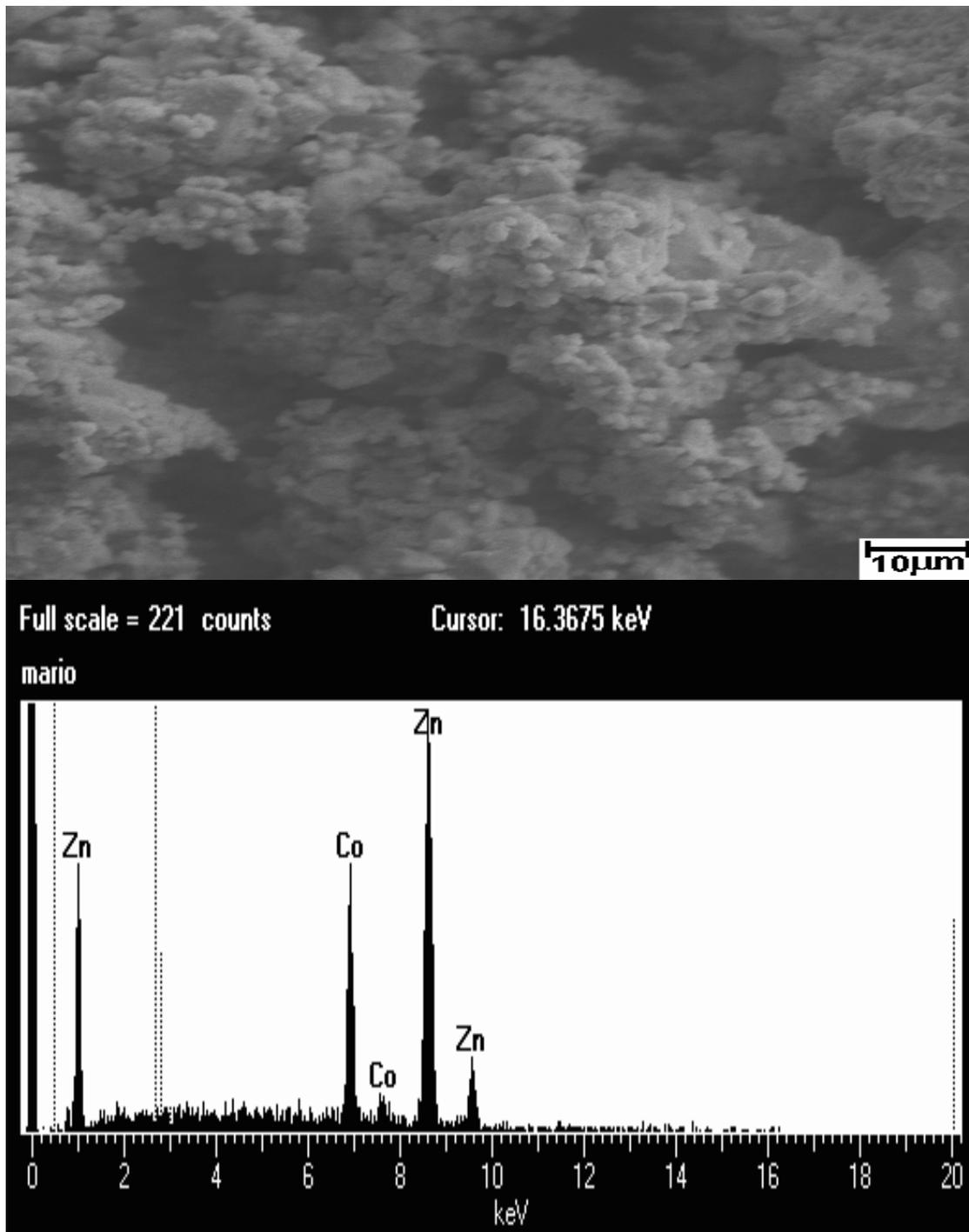
Mol. Wt.: 140.32

m/e: 138.86 (100.0%), 140.85 (57.4%), 142.85 (38.6%), 141.86 (8.5%), 144.85 (1.3%)
Co, 42.00; O, 11.40; Zn, 46.60

Uma observação preliminar foi levada a efeito no MEV/EDS tendo em vista, principalmente, o reconhecimento de um material homogêneo e a confirmação da presença dos metais, visto que o equipamento disponível não detecta oxigênio. A Figura 4.17 ilustra os resultados obtidos, onde pode ser constatada a presença de um material poroso, bastante homogêneo e contendo Co e Zn.

⁸ Inclusa no Anexo IV

Figura 4.17 Caracterização MEV/EDS.



Com o intuito de dar maior consistência as caracterizações, foram realizadas outras investigações, com o auxílio do MET (neste caso em ensaios realizados no MIT – Massachusetts Institute of Technology). As amostras do pó sintetizado

foram acolhidas numa grade de cobre sustentada num filme de carbono e observadas no microscópio de transmissão eletrônica sob tensão de aceleração de 200 kV. Nestas condições, atentou-se por uma caracterização morfológica e composicional das partículas de composição nominal $\text{ZnO}_{0.9}\text{-Co}_{0.1}$. Através da Figura 4.18 nota-se que ficou evidente a distribuição homogênea de partículas de tamanho médio de 30nm. Através de uma análise complementar por METV, foi constatada uma distribuição bastante homogênea do elemento(Co). Por sua vez o espectro de EDS, apresentado na Figura 4.19, evidencia a presença deste metal.

Figura 4.18 Par campo claro(a) e campo escuro (b) de um aglomerado de partículas de Co-ZnO, com uma dispersão bastante homogênea de tamanho médio de aproximadamente 30 nm e sua correspondente figura de difração em área selecionada (c).

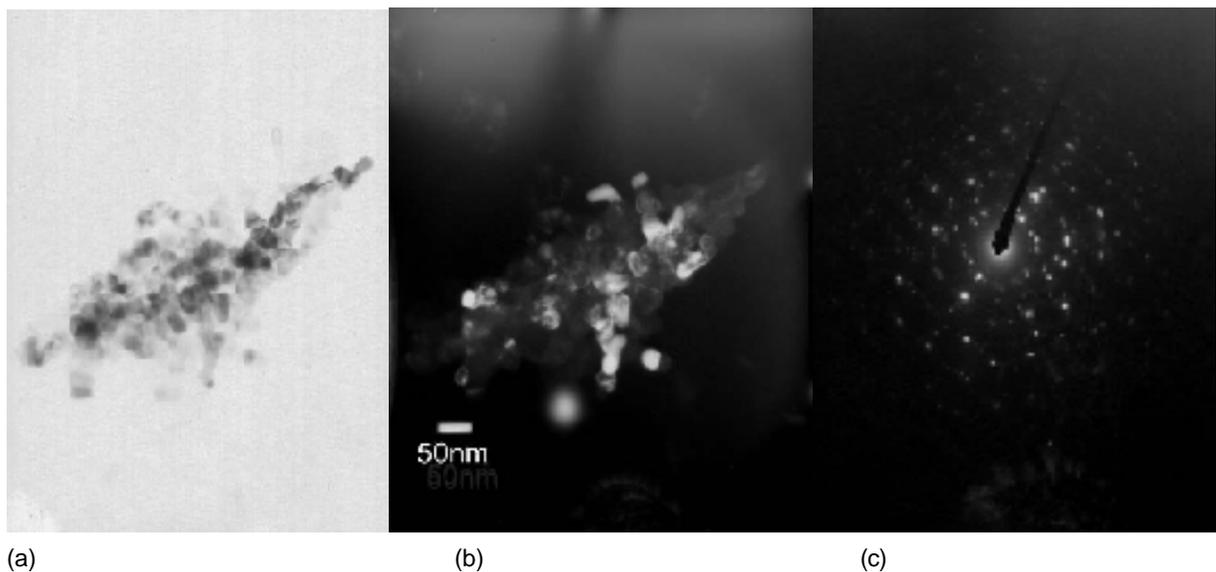
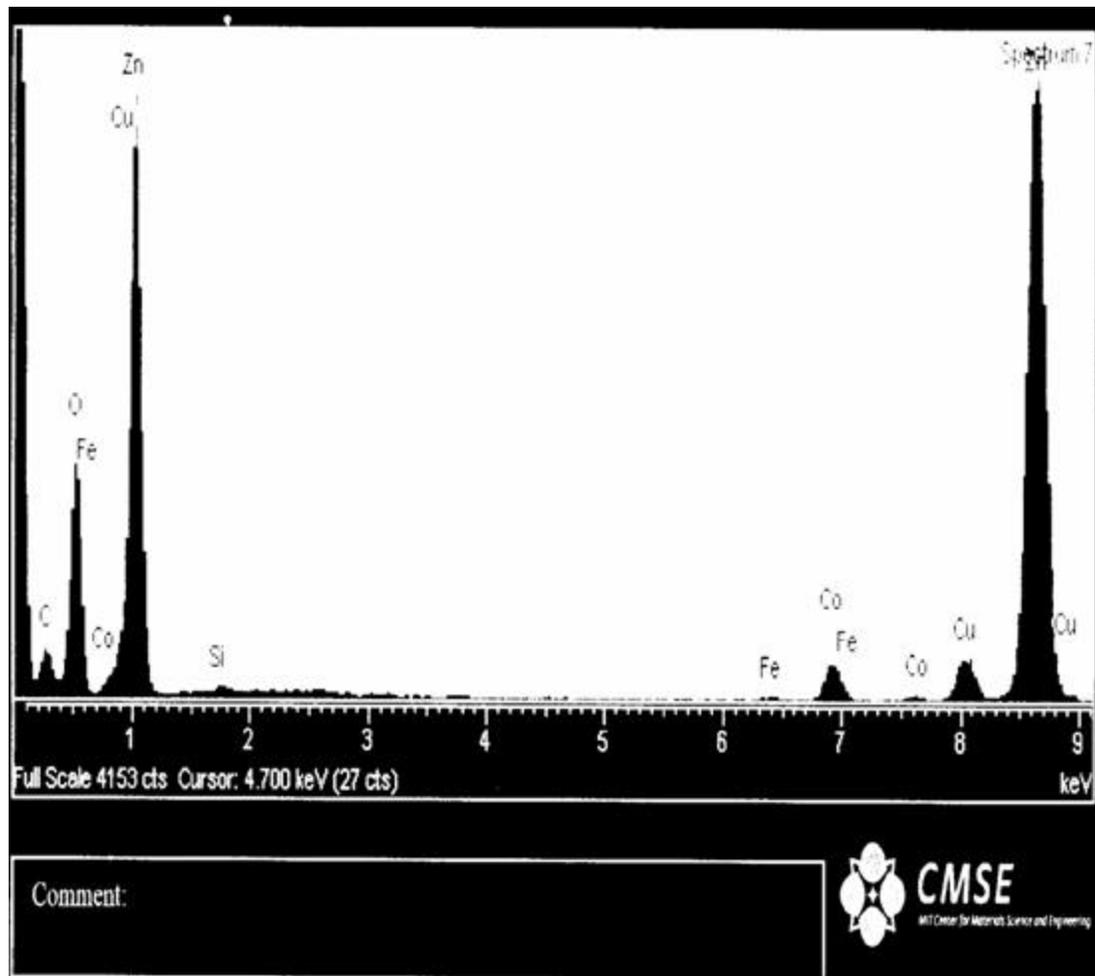
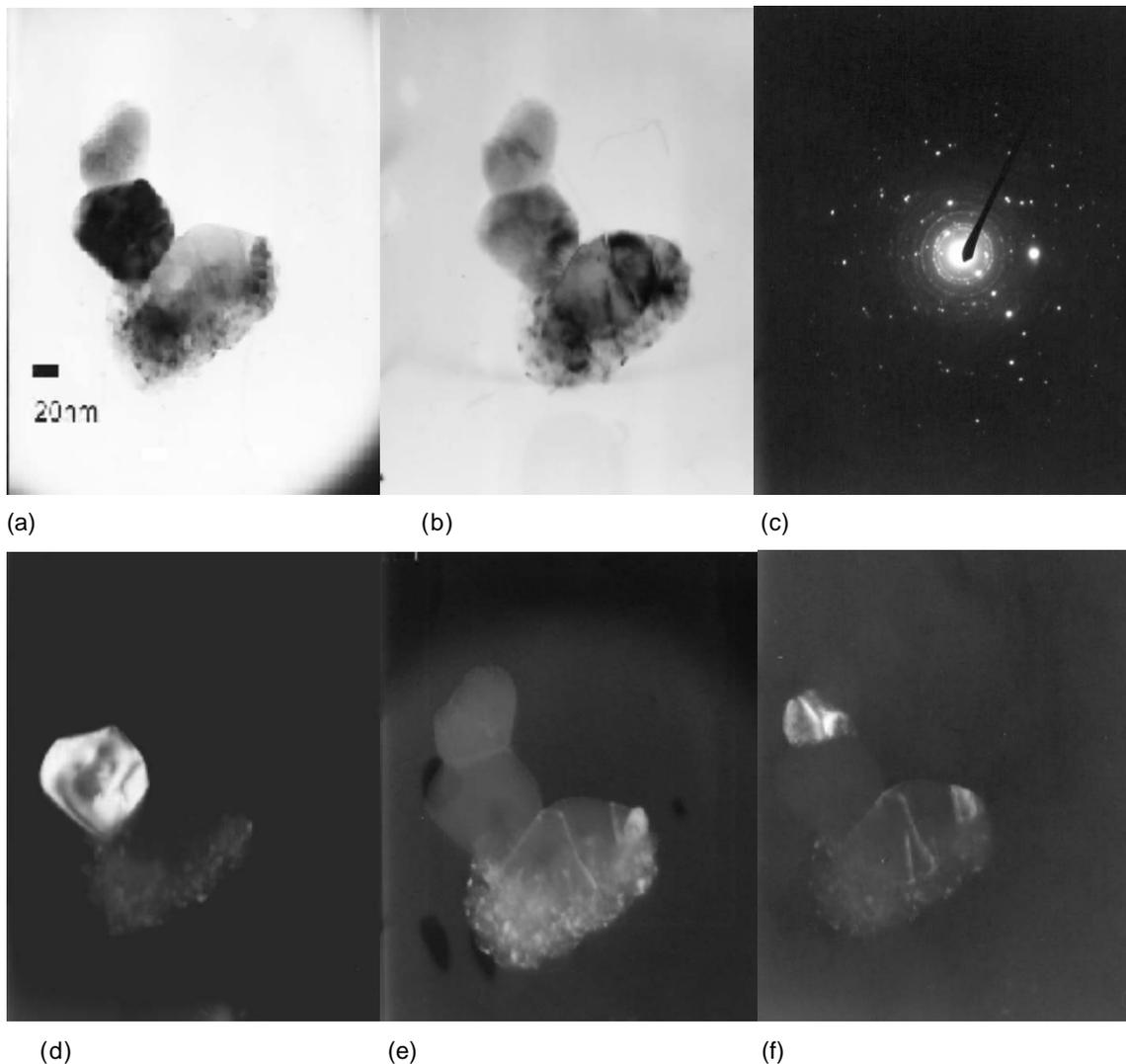


Figura 4.19 Espectro EDS das partículas Co-ZnO da Figura 4.18.



Uma contribuição adicional efetivada através do uso do MET diz respeito ao ZnO, como ilustrado na Figura 4.20.

Figura 4.20 aglomerado heterogêneo de partículas de ZnO reveladas no MET. Nas figuras (a) e (b) em campo claro, sob duas condições distintas de difração; (c) corresponde a figura de difração em área selecionada deste aglomerado; (d), (e) e (f) imagens em campo escuro utilizando diferentes reflexões do padrão da figura (c), iluminando diferentes cristais individuais e evidenciando defeitos.



Trata-se de um exemplo representativo sob condições de contraste por difração, oriundo de um aglomerado heterogêneo. Pode-se notar que foram produzidos cristais de tamanho médio de 50 nm como aquela partícula escura na figura (a) em campo claro, que corresponde a mesma partícula iluminada na figura (d). Observa-se também que quanto maior o tamanho da partícula maior a capacidade de incorporar defeitos no seu crescimento como as discordâncias visíveis na partícula maior, principalmente na figura (e) em campo escuro

centrado. Importante ressaltar que a partir das evidências do MET, observa-se o caráter heterogêneo da distribuição de tamanhos destes cristais. Por exemplo, percebe-se nas Figuras (a) e (b) em campo claro e na figura (f), campo escuro centrado, partículas de tamanhos inferiores a 10 nm, recobrando a partícula maior como se esta tivesse agido como substrato a nucleação das menores num certo estágio da síntese.