



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
Câmpus de Rio Claro

---

Bruna Patrocínio Lima

**Preparação e Caracterização de  
Aerogéis por Adsorção de Nitrogênio e  
Espalhamento de Luz Visível**

Rio Claro  
2017

**Bruna Patrocínio Lima**

Preparação e Caracterização de Aerogéis por Adsorção de Nitrogênio e  
Espalhamento de Luz Visível

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física, junto ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de Rio Claro.

Orientador: Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Rio Claro  
2017

621 Lima, Bruna Patrocínio  
L732p Preparação e caracterização de aerogéis por adsorção de nitrogênio e espalhamento de luz visível / Bruna Patrocínio Lima. - Rio Claro, 2017  
73 f. : il., figs., gráfs., fots.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Orientador: Dario Antonio Donatti

1. Física aplicada. 2. Processo sol-gel. 3. Adsorção de nitrogênio. 4. Espalhamento de luz visível. I. Título.

**Bruna Patrocínio Lima**

Preparação e Caracterização de Aerogéis por Adsorção de Nitrogênio e  
Espalhamento de Luz Visível

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física, junto ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de Rio Claro.

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti  
UNESP - Rio Claro  
Orientador

Prof. Dr. Alexandre Mesquita  
UNESP - Rio Claro

Prof. Dr. Agnaldo Freschi  
UNESP - Rio Claro

Rio Claro, 15 de março de 2017.

Aos meus pais,  
Idelio e Rosemary,  
*dedico.*

# Agradecimentos

---

---

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida.

Especialmente agradeço:

Ao Prof. Dr. Dario Antonio Donatti, pela orientação desde a graduação, pelos conhecimentos transmitidos, pela disponibilidade, atenção e dedicação, indispensáveis para a concretização deste trabalho.

Aos demais professores do Departamento de Física do IGCE, pela formação acadêmica e consideração para com os alunos.

Aos amigos de pós-graduação: Cesar e Raquel, pelo tempo dedicado aos estudos em grupo e pelos momentos de descontração.

Aos amigos do Laboratório de Novos Materiais.

Aos meus pais Idelio e Rosemary, a eterna gratidão pelos incentivos afim de manter os meus estudos.

As minhas irmãs Karina, Kelly e Bianca pelo apoio, carinho e amor.

As minhas amigas que compartilharam em algum momento a casa e a vida comigo: Lanark Ferracini, Karine Faber, Érica Carolina, Pamela Nakagawa, Danielle Mayara, Letícia Sanches, Clariana Lima, Thamiris Vieira e Mayara Aniquiarico.

Aos demais amigos e familiares por me acompanharem nesta caminhada, fazendo-me capaz de superar os momentos mais difíceis.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Enfim, ao concluir esta etapa, deixo meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram, de alguma forma, para a realização desta.

*“O êxito da vida não se mede pelo que você conquistou,  
mas sim pelas dificuldades que superou no caminho.”*

(Abraham Lincoln)

# Resumo

---

---

O Processo Sol-Gel tem sido utilizado para a preparação de materiais vítreos ou vítreo-cerâmicos a partir das reações de hidrólise e policondensação de alcoóxidos metálicos. A reação global do processo envolve a reação de hidrólise e policondensação dos siloxanos, seguido de gelificação, envelhecimento e secagem dos géis. Para preservar as propriedades estruturais dos géis úmidos, a secagem pode ser realizada por processos hipercríticos, ou pela introdução de agentes hidrofóbicos, ou até mesmo por sublimação dos solventes remanescentes das reações de hidrólise e policondensação. Quando a secagem é realizada por processo hipercrítico, o material obtido é conhecido como Aerogel. O método consiste em fazer a troca dos solventes remanescentes das reações de hidrólise e policondensação por um solvente que possa ser extraído por processo hipercrítico. No nosso caso, as amostras híbridas de sílica foram preparadas via Processo Sol-Gel utilizando os alcoóxidos 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano e Tetraethoxisilano na relação molar de 4:1. A hidrólise do sistema foi promovida em meio ácido pela adição de 3 diferentes ácidos Clorídrico, ou Nítrico, ou Bromídrico. Após o término da reação de hidrólise, as soluções, que recebem o nome de Sol, foram acondicionadas em recipientes e mantidas em estufa a 40 °C para gelificação e envelhecimento. A troca dos solventes foi realizada por Etanol, seguida de CO<sub>2</sub> líquido em autoclave especialmente desenvolvida para o processo e sua extração realizada em temperatura e pressão superiores a 31° C e 74 atm, respectivamente. As características estruturais dos aerogéis de sílica foram estudadas através dos métodos de adsorção de nitrogênio e espalhamento de luz visível ( $\lambda = 405$  nm, 543 nm e 612 nm). A técnica de adsorção de nitrogênio permitiu determinar a distribuição de tamanho dos poros que apresentou um pico relativamente estreito na região de mesoporos, a superfície específica em torno de 600 m<sup>2</sup>/g, o tamanho médio dos poros em torno de 10 nm e o tamanho médio das partículas em torno de 3 nm. A técnica de espalhamento de luz visível permitiu determinar a dimensão do fractal dentro do intervalo de  $1 < D < 3$  que caracteriza uma estrutura que pode ser descrita como fractal de massa, o tamanho médio dos poros entre 1000 nm e 4000 nm, e o tamanho médio das partículas entre 300 nm e 800 nm. Os resultados obtidos para o tamanho de poros e tamanho de partícula obtido através das duas técnicas apresentarem grande discrepância, e a razão entre esses parâmetros são equivalentes mesmo quando vistas em diferentes escalas.

**Palavras-chave:** Processo Sol-Gel, Adsorção de Nitrogênio, Espalhamento de Luz Visível.



# Abstract

---

*The Sol-Gel Process has been used for the preparation of vitreous or vitreous-ceramic materials from the hydrolysis and polycondensation reactions of metal alkoxides. The overall reaction of the process involves the hydrolysis reaction and the polycondensation reaction of the siloxanes, followed by gelling, aging and drying of the gels. To preserve the structural properties of wet gels, the drying can be carried out by supercritical processes, by the introduction of hydrophobic agents, or even by sublimation of the remaining solvents of the hydrolysis and polycondensation reactions. When the drying is performed by supercritical process, the material obtained is known as Aerogel. The method consists of making the exchange of remaining solvent hydrolysis and polycondensation reactions by a solvent that can be extracted by supercritical process. In our case, the hybrid silica samples were prepared by Sol-Gel Process using the alkoxides 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane and Tetraethoxysilano in molar ratio of 4:1. Hydrolysis of the system was promoted in acidic medium due to the addition of the 3 different hydrochloric, or nitric, or hydrobromic acids. After completion of the hydrolysis reaction, the solutions, which are called Sol, were packed in containers and kept in an oven at 40° C for gelling and aging. Solvent exchange was carried out by Ethanol, followed by liquid CO<sub>2</sub> in an autoclave specially developed for the process and its extraction performed at higher temperature and pressure at 31 ° C and 74 atm, respectively. The structural characteristics of silica aerogels were studied through the methods of nitrogen adsorption and scattering of visible light ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ ,  $543 \text{ nm}$  e  $612 \text{ nm}$ ).*

*The nitrogen adsorption technique made it possible to determine the pore size distribution which presented A relatively narrow peak in the mesoporous region, the specific surface around 600 m<sup>2</sup>/g, The average size of the pores around 10 nm and the average size of the particle around 3 nm.. The visible light scattering technique allowed to determine the Dimension of the fractal within the range of  $1 < D < 3$  which features a structure that can be described as mass fractal, the average size of the pores between 1000 nm and 4000 nm and the average size of the particle between 300 nm and 800 nm. The results obtained for the size of pore and particle size obtained by the two techniques present greater discrepancy and the ratio between these parameters are equivalent.*

**Keywords:** *Sol-Gel Process, Nitrogen Adsorption, Visible Light Scattering.*

# Lista de Figuras

---

---

1.1	Esquema da preparação dos principais produtos obtidos pelo processo Sol-Gel. . . . .	21
1.2	Tetraetilortosilicato, $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS). . . . .	25
1.3	3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano, $Si(O_5C_9H_{20})$ (GPTS). . . . .	26
3.1	Representação do sistema de controle da autoclave. . . . .	30
3.2	Diagrama de fase do processo hiper-crítico para o $CO_2$ . . . . .	30
3.3	Os quatro tipos de isotermas de adsorção usualmente encontradas por adsorção de nitrogênio. . . . .	34
3.4	Histereses de adsorção de nitrogênio de acordo com a classificação IUPAC. . . . .	35
3.5	Gráfico de uma curva Termogravimétrica. . . . .	37
3.6	Monocamada descrita pelo Modelo de BET. . . . .	40
3.7	Imagem do equipamento utilizado para fazer análises de adsorção de Nitrogênio a 77K. . . . .	40
3.8	Condensação de nitrogênio em poros cilíndricos para pressões a baixo da pressão de saturação do nitrogênio. . . . .	42
3.9	Esquema da montagem experimental para o espalhamento de luz visível. . . . .	43
3.10	Gráfico ilustrativo da relação de reciprocidade do tamanho da partícula L e o vetor de espalhamento q. . . . .	44
3.11	Gráfico $\log I(q)$ x $\log q$ para amostra de xerogel de sílica. O expoente -4 da lei de Porod é mostrado na região de altos $q$ 's. . . . .	45
3.12	Gráfico $I(q) q^4$ x $q^4$ para amostra de xerogel de sílica. A constante de Porod é mostrada a altos $q$ 's. . . . .	45
3.13	Ilustração dos limites $\xi > r > r_0$ , intervalo de tamanhos onde a massa do cluster é fractal. . . . .	48
3.14	Imagem ilustrativa que representa o espalhamento de luz com comprimento de onda de 405 nm. . . . .	51
3.15	Imagem ilustrativa que representa o Aerogel iluminado com comprimento de onda de 405 nm. . . . .	51
3.16	Imagem do aparato experimental utilizado para as medida de espalhamento de luz visível com comprimentos de onda de 405 nm, 543 nm e 612 nm. . . . .	52
3.17	Imagem do porta amostra utilizado para as medida de espalhamento de luz visível com comprimentos de onda de 405 nm, 543 nm e 612 nm. . . . .	52
4.1	Curvas de Análise Termogravimétrica obtidas para as amostras de aerogéis de sílica preparadas neste trabalho. . . . .	53

4.2	Isotermas de adsorção e desorção de Nitrogênio obtidas para as amostras de aerogéis de sílica preparadas neste trabalho. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é representada por ● e a curva de desorção é representada por ○.	54
4.3	Distribuição de tamanho de poros para as amostras de aerogéis. . . . .	56
4.4	Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor de espalhamento $q$ em escala logarítmica para as amostras de aerogéis ( $\lambda= 405$ nm). . . . .	57
4.5	Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor de espalhamento e em escala logarítmica para as amostras de aerogéis ( $\lambda= 543$ nm). . . . .	58
4.6	Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor de espalhamento e em escala logarítmica para as amostras de aerogéis ( $\lambda= 612$ nm). . . . .	59
4.7	$I(q)^{-1/2}$ versus $q^2$ para as amostras de aerogéis ( $\lambda= 405$ nm). . . . .	61
4.8	$I(q)^{-1/2}$ versus $q^2$ para as amostras de aerogéis ( $\lambda= 543$ nm). . . . .	62
4.9	$I(q)^{-1/2}$ versus $q^2$ para as amostras de aerogéis ( $\lambda= 612$ nm). . . . .	63

# Lista de Tabelas

---

---

4.1	Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas a partir dos dados de adsorção de Nitrogênio. . . . .	55
4.2	Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas a partir dos dados de adsorção de Nitrogênio. . . . .	55
4.3	Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas a partir dos dados de espalhamento de luz visível de comprimento de onda de 405 nm. . . . .	60
4.4	Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas a partir dos dados de espalhamento de luz visível de comprimento de onda de 543 nm. . . . .	60
4.5	Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas a partir dos dados de espalhamento de luz visível de comprimento de onda de 612 nm. . . . .	60
4.6	Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas pelo modelo DAB a partir dos dados de espalhamento de luz visível com comprimento de onda de 405 nm. . . . .	64
4.7	Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas pelo modelo DAB a partir dos dados de espalhamento de luz visível com comprimento de onda de 543 nm. . . . .	64
4.8	Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas pelo modelo DAB a partir dos dados de espalhamento de luz visível com comprimento de onda de 612 nm. . . . .	64
5.1	Fração de volume de poros e densidade aparente das amostras de aerogéis de sílica obtidas pelo método BET e por medidas direta de massa e volume, respectivamente. . . . .	65
5.2	Tamanho médio de poros das amostras de aerogéis de sílica obtidas pelo método BET e espalhamento de luz visível com os três diferentes comprimentos de onda. . . . .	66
5.3	Tamanho médio das partículas das amostras de aerogéis de sílica obtidas pelo método BET e espalhamento de luz visível com os três diferentes comprimentos de onda. . . . .	66
5.4	Relação do Tamanho médio de poros e de partículas das amostras de aerogéis de sílica obtidas pelo método BET e espalhamento de luz visível com os três diferentes comprimentos de onda. . . . .	66

# Sumário

---

---

<b>Introdução</b>	<b>15</b>
<b>1 Revisão Bibliográfica</b>	<b>16</b>
1.1 O Processo Sol-Gel . . . . .	16
1.1.1 Um breve relato . . . . .	16
1.1.2 Fundamentos do Processo Sol-Gel . . . . .	18
1.1.2.1 O Sol . . . . .	18
1.1.2.2 O Gel . . . . .	18
1.1.3 Vantagens e Desvantagens do Processo Sol-Gel . . . . .	18
1.2 O Processo Sol-Gel dos alcoóxidos de silício . . . . .	19
1.2.1 Gelificação e Envelhecimento . . . . .	21
1.2.2 Secagem . . . . .	22
1.2.2.1 Criogéis . . . . .	23
1.2.2.2 Xerogéis . . . . .	23
1.2.2.3 Aerogéis por Secagem Supercrítica (SCD) . . . . .	23
1.2.2.4 Aerogéis por Secagem a Pressão Ambiente (APD) . . . . .	24
1.3 Materiais Híbridos Orgânicos - Inorgânicos (OIHM) . . . . .	24
1.4 Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILs) . . . . .	25
<b>2 Motivação e Objetivos</b>	<b>27</b>
<b>3 Materiais e Métodos</b>	<b>28</b>
3.1 Preparação das Amostras . . . . .	28
3.1.1 Preparação da Matriz Híbrida Sílica/Orgânico . . . . .	28
3.2 Autoclave . . . . .	29
3.2.1 Obtenção de Aerogéis através da Extração Hiper crítica de CO <sub>2</sub> . . . . .	31
3.2.2 Estimativa da Concentração de Etanol presente na Amostra durante a Extração Hiper crítica de CO <sub>2</sub> . . . . .	31
3.3 Técnicas para Caracterização das Amostras . . . . .	33
3.3.1 Adsorção de Nitrogênio . . . . .	33
3.3.1.1 Determinação da Densidade Aparente . . . . .	36
3.3.1.2 Fração de Volume de Poros . . . . .	38
3.3.1.3 Área Superficial (Método BET) . . . . .	38
3.3.1.4 Volume de Poros e Tamanho Médio de Poros . . . . .	40
3.3.1.5 Distribuição do Tamanho de Poros (PSD) . . . . .	41
3.3.2 Espalhamento de Luz Visível . . . . .	42

---

3.3.2.1	Antecedentes Teóricos . . . . .	42
3.3.2.2	Experimental . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>53</b>
4.1	Análise Termogravimétrica . . . . .	53
4.2	Adsorção de Nitrogênio . . . . .	54
4.3	Distribuição de Tamanho de Poros . . . . .	56
4.4	Espalhamento de Luz Visível . . . . .	57
4.4.1	Massa Fractal . . . . .	57
4.4.2	Modelo DAB . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Comparações</b>	<b>65</b>
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>67</b>
	<b>Referências</b>	<b>70</b>

# Introdução

---

O termo Aerogel foi introduzido pela primeira vez por Kistler em 1932 para designar géis em que a fase líquida é retirada por processo hipercrítico. Desta forma, as forças capilares são eliminadas pois acima da pressão e temperatura do ponto crítico do líquido retido nos poros do gel não há descontinuidade entre a fase líquida e gasosa.

O Aerogel é um material sólido que apresenta uma estrutura de alta porosidade, alta área superficial, alto volume específico de poros e baixa densidade, o que o torna um material com excelentes propriedades e variadas aplicações, como por exemplo, materiais de isolamento térmico e elétrico, catalisadores, dispositivos ópticos e agentes espessantes.

A produção do Aerogel é realizada via Processo Sol-Gel. A técnica utilizada para sua produção envolve a reação de um alcoóxido de silício, (geralmente Tetrametilortosilicato, TMOS, ou Tetraetilortosilicato, TEOS) que é um precursor extremamente utilizado no processo. O processo global envolve as reações de hidrólise e policondensação que são as responsáveis pela formação inicialmente de um Sol (suspensão de pequenas partículas de sílica) e posteriormente a formação do Gel. Com o envelhecimento ocorre a consolidação da estrutura da rede sólida embebida em uma fase líquida, que é extraída por processo hipercrítico. A descrição de todo o processo será feita no capítulo 1.

As características da rede porosa, tais como o tamanho médio dos poros, volume dos poros, distribuição do tamanho de poros, tamanho médio das partículas e superfície específica são obtidas por adsorção de Nitrogênio. E a geometria fractal é obtida a partir do espalhamento de luz visível. Por este método também se pode obter a função de correlação da estrutura, a superfície por unidade de volume, o tamanho médio de poros e tamanho médio das partículas. Tais métodos de caracterização serão explicados no capítulo 3.

---

# Revisão Bibliográfica

---

A revisão bibliográfica apresenta os aspectos gerais da técnica Sol-Gel utilizada para a preparação das amostras. Essa técnica corresponde a um método alternativo que tem sido extensivamente estudado objetivando a obtenção de materiais vítreos ou vítreos-cerâmicos por meio da preparação de um Sol e sua gelificação, seguido de envelhecimento e remoção de sua fase líquida, sem a necessidade de promover a fusão dos precursores a temperaturas elevadas, dando origem a materiais orgânicos, inorgânicos ou até mesmo híbridos, comumente denominados OIHM (*Organic-Inorganic Hybrid Materials*). Apresentamos então, as propriedades conferidas a esses materiais e as vantagens do processo quando comparadas a métodos convencionais. Também apresentamos nesta revisão os fundamentos teóricos que servirão de base para o entendimento sobre a estrutura presente em nossas amostras.

## 1.1 O Processo Sol-Gel

### 1.1.1 Um breve relato

Há mais de 4000 anos, o homem produz vidros e cerâmicas pela fusão ou calcinação de matérias primas naturais praticamente sem nenhum beneficiamento. Com o passar dos anos essa técnica foi sendo aprimorada, levando a produção de materiais sintéticos de alta pureza. Mas até hoje a técnica de fusão e calcinação é utilizada na produção de vários materiais, tais como vidros de janela, louças, vidros ópticos, materiais supercondutores, sensores de gases entre outras aplicações.



Num contexto histórico, um novo processo de preparação de materiais vitro-cerâmicos surgiu em 1846 quando Ebelman [1,2] realizou a síntese do primeiro alcoóxido metálico a partir do Tetracloro de silício ( $\text{SiCl}_4$ ) e álcool. Ele observou em condições normais do ambiente que o composto denominado Tetraetilortosilicato (TEOS) representado quimicamente por  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  se convertia em um gel vítreo imerso num meio aquoso. Verificou também que a conversão se dava devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera [3].

Em 1864, Graham [4] mostrou que a água presente nos géis de sílica poderia ser trocada por solventes orgânicos, argumentando a favor da teoria de que o gel era constituído de uma rede sólida com poros comunicantes.

Após algumas décadas, em 1938, Hurd [5] mostrou que os géis de sílica consistiam de um esqueleto polimérico embebido por uma fase líquida independente. A preparação de aerogéis por processo de secagem supercrítica, já havia sido descoberta por Kistler [6] em 1932 e foi de grande importância para demonstrar que o gel era formado por um esqueleto estrutural sólido.

Em 1939, Greffcken [7] usou alcoóxido para a preparação de filmes finos. Este processo foi desenvolvido pela companhia alemã Scott Glass e foi muito bem compreendido e explicado por Schroeder [8].

Ao longo do tempo, inovações e misturas apropriadas permitiram a produção de pós com distribuição homogênea de grãos [9,10]. Um sofisticado trabalho, tanto científico como tecnológico, foi realizado pela indústria de combustível nuclear [11,12]. Tinha como objetivo preparar pequenas esferas de óxido radiativo, com algumas dezenas de microns de diâmetro, para serem utilizadas nas células de combustível dos reatores nucleares.

Apesar da nova técnica ter sido descoberta em 1846, somente após 100 anos de sua descoberta é que começou a ser utilizada para a preparação de vidros e cerâmicas com multicomponentes sem a utilização do processo convencional de fusão [13]. Essa nova técnica recebeu o nome de “Processo Sol-Gel”.

A partir da década de 70, surgiu um aumento no interesse na investigação do processo Sol-Gel, quando a maioria dos metais da tabela periódica foi sintetizada em alcoóxido. Surgiu então, uma grande variedade de alcoóxidos que ampliou as vantagens no processamento de materiais com novas composições, com multicomponentes e alguns casos de materiais impossíveis de serem preparados por processos convencionais.

Um grande número de pesquisadores vem se dedicando a desenvolver rotas de processamento de materiais para diversas áreas de aplicações.

## 1.1.2 Fundamentos do Processo Sol-Gel

### 1.1.2.1 O Sol

O termo sol [14] (“solids on liquids”) é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais estável embebidas em uma fase líquida com dimensão média que varia de 1 a 100 nanômetros, e cada uma contém, em média,  $10^3$  e  $10^9$  átomos. Essas partículas sólidas são tão pequenas (na escala de  $10^{-9}$  m) que a força gravitacional pode ser desprezada e as interações dominantes são forças de curto alcance, como atração de Van der Waals e as forças elétricas devido às cargas de superfície. A fase sol [15,16] é produzida a partir de precursores constituídos de um elemento metálico rodeado por vários elementos ligantes, os quais podem ser orgânicos ou inorgânicos.

### 1.1.2.2 O Gel

O termo gel é utilizado para definir um sistema formado por uma rede rígida porosa de partículas coloidais (gel coloidal), ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), que se encontra imerso em uma fase líquida. As dimensões dos seus poros são submicrométricas ( $<10^{-6}$ ).

## 1.1.3 Vantagens e Desvantagens do Processo Sol-Gel

O processo Sol-Gel para a preparação de vidros e cerâmicas apresenta vantagens e desvantagens quando comparados com métodos convencionais, dentre os quais podemos destacar:

Vantagens:

- Baixa temperatura de preparação, que torna possível a dopagem do material com materiais orgânicos;
- É possível a obtenção de produtos de alta pureza, que depende da matéria prima utilizada no processo;
- É um processo econômico do ponto de vista energético;
- Apresenta uma alta homogeneidade (vidros mono e multicomponentes);
- Mínima perda por evaporação;
- Possibilidade de preparar materiais vítreos com novas composições, que são difíceis ou impossíveis de serem obtidos pelo processo convencional de fusão;
- Permite produzir: filmes finos, partículas finas, compósitos e vidros monolíticos.

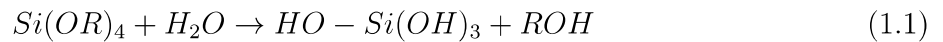
Desvantagens:

- Elevado custo da matéria prima;
- Grande contração do material durante a produção de vidros;
- Permanência de poros residuais;
- Permanência de resíduos de grupos hidroxila e carbono;
- Tempo prolongado para o preparo dos materiais;
- Manuseio de materiais nocivos à saúde;
- Dificuldade de produção em escala industrial.

## 1.2 O Processo Sol-Gel dos alcoóxidos de silício

No processo sol-gel, o precursor consiste de um elemento metálico rodeado por vários elementos ligantes, os quais podem ser orgânicos ou inorgânicos. Um exemplo de ligante inorgânico para a produção de óxido de alumínio é o nitrato de Alumínio, o  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Um alcano é uma molécula que contém somente carbono e hidrogênio ligados exclusivamente por ligação covalente simples, como o metano ( $\text{CH}_4$ ) e o etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Em geral, são representados pela fórmula geral  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Removendo-se um próton de hidrogênio de uma molécula de alcano, temos um composto denominado alquil, produzindo, por exemplo: metil ( $\bullet\text{CH}_3$ ) ou etil ( $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ ), onde  $\bullet$  indica um elétron livre para formar uma ligação. Um álcool é uma molécula formada pela adição de um grupo hidroxila (OH) em uma molécula alquil, como o metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ou etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Um alcoóxido é um composto formado pela remoção de um próton de hidroxila ou de um álcool, como metóxi ( $\bullet\text{OCH}_3$ ) ou etóxi ( $\bullet\text{OC}_2\text{H}_5$ ). Alcoóxidos metálicos são membros de uma família de compostos metalorgânicos, que são compostos orgânicos ligados a um átomo de metal ou semimetal [2,3], e são precursores populares nesse processo, pois reagem “facilmente” com a água.

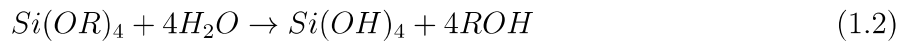
Os alcoóxidos de silício são muito utilizados para obtenção de materiais a base de sílica. Para descrever a cinética das reações envolvidas, no nível mais simples, utilizamos somente a concentração dos grupos funcionais, sem se preocupar como esses grupos estão ligados aos átomos de silício. Dessa forma, somente três reações são necessárias para descrever o processo Sol-Gel [2]. A primeira reação é chamada de hidrólise, porque o radical hidroxila da água liga-se diretamente com o metal. Dependendo da quantidade de água, da temperatura, da forma de homogeneização, do catalisador, do pH da solução, dentre outros fatores, a reação de hidrólise pode ocorrer até se completar integralmente, antes das reações de policondensação. A reação abaixo mostra que somente um radical do alcoóxido metálico de silício foi hidrolisado.



onde:

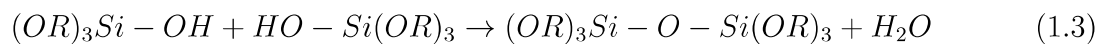
R representa o radical alquil, ROH representa o álcool (metanol, etanol, propanol, e outros).

A reação de hidrólise se completa quando todos os grupos OR são substituídos por OH, de modo que:

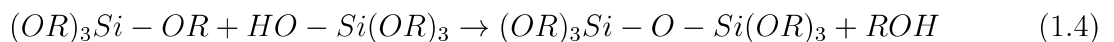


As outras duas reações acontecem com o aparecimento de moléculas parcialmente hidrolisadas, podendo desencadear dois processos de condensação com produção de ligações siloxano ( $Si - O - Si$ ) e liberação de água ou álcool.

Reação de condensação com produção de água:



Reação de condensação com produção de álcool:



A liberação de água na reação de condensação permite que o processo de hidrólise continue, de modo que uma razão molar inicial  $r=[H_2O]/[Si]=2$  seria teoricamente suficiente para completar a reação global de hidrólise e policondensação, rendendo como produtos finais sílica e álcool. Entretanto, mesmo com água em excesso ( $r > 4$ ) as reações de hidrólise e policondensação podem não ocorrer integralmente, devido principalmente aos efeitos estéricos e também as reações reversas que estariam restabelecendo as ligações Si-OR dos alcoóxicos.

Como os alcoóxicos de silício possuem baixa reatividade, catalisadores ácidos ou básicos são adicionados ao processo para aumentar a velocidade das reações de hidrólise e condensação. Dependendo do produto final desejado, a relação molar  $r=[H_2O]/[Si]$  na reação de hidrólise pode variar de 1 a 50 ou mais, enquanto a concentração de ácido ou base pode variar de menos que 0,01 a 7 Molar.

Pelo fato do metal alcoóxido de silício e água serem imiscíveis [17], o estudo cinético das reações de hidrólise e condensação dos metais alcoóxicos de silício, tem sido feito na presença de agentes homogeneizantes, tal como o álcool ou acetona [18,19]. No entanto, o álcool não atua somente como um agente de homogeneização, pois é um produto das reações de condensação.

A figura 1.1 apresenta um esquema dos principais produtos originados pelo processo Sol-Gel.

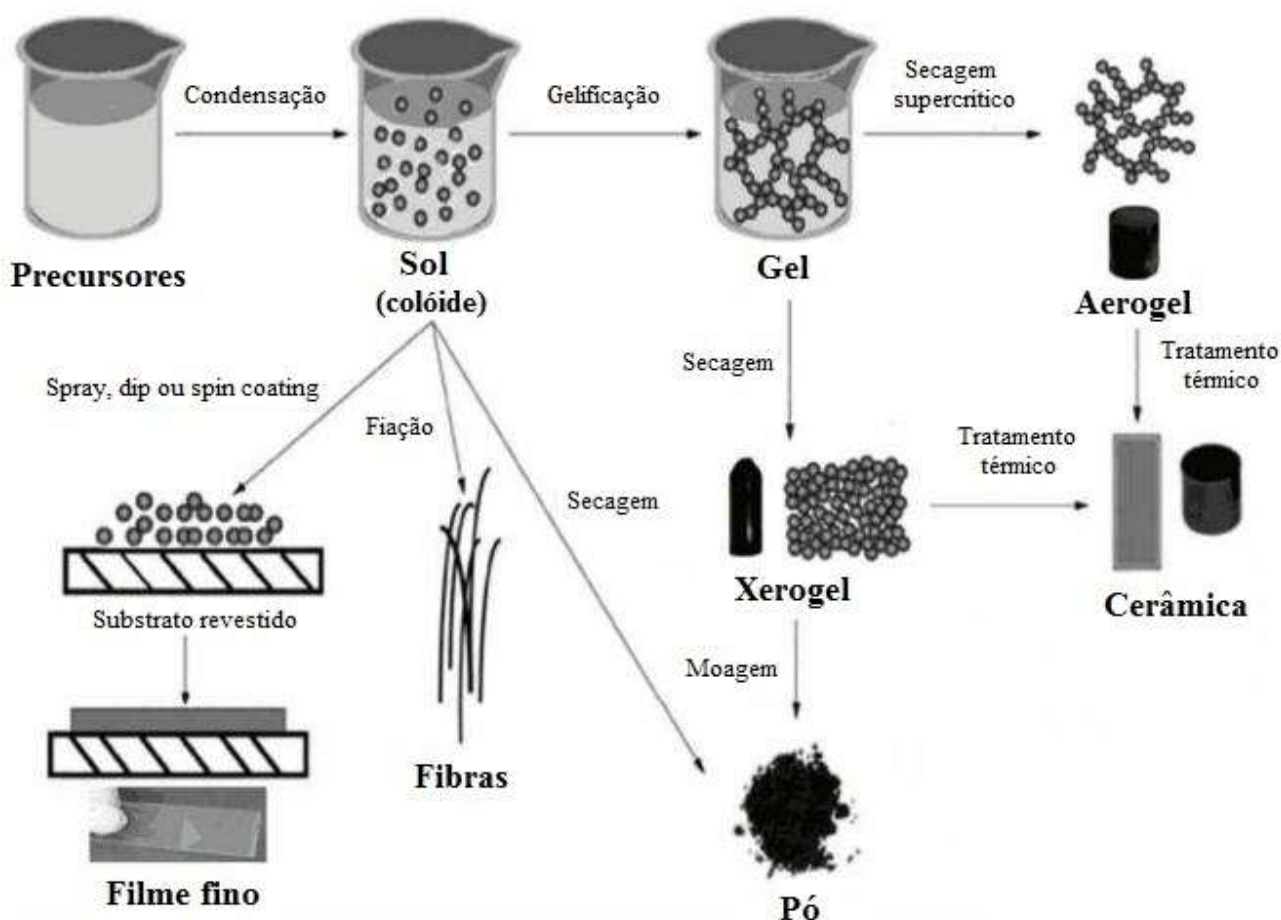


Figura 1.1: Esquema da preparação dos principais produtos obtidos pelo processo Sol-Gel.

### 1.2.1 Gelificação e Envelhecimento

Dependendo das condições do meio (adição de um catalisador ácido ou básico e/ou a temperatura da solução) as espécies moleculares ou as partículas podem sofrer uma desestabilidade na fase sol e então há uma conectividade entre as partículas primárias acompanhada de um acréscimo na viscosidade levando a formação de uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Esta estrutura rígida recebe o nome de “gel” e este processo é denominado gelificação. O ponto de gelificação é definido no instante em que o sol não escorre quando o recipiente é entornado. Uma mudança súbita nas propriedades reológicas do sistema (aumento abrupto da viscosidade do sistema) é geralmente usada para identificar o ponto de gel [20]. O tempo decorrido desde a preparação do sol até o ponto de gel é denominado tempo de gelificação, geralmente representado por ( $t_{gel}$ ). A velocidade geral do processo Sol-Gel pode

ser estimada pelo valor de  $1/t_{gel}$ . O tempo de gelificação poderia ser definido como o tempo necessário para que um determinado valor de viscosidade fosse alcançado. Porém a taxa de aumento da viscosidade varia com as condições de preparação. Assim,  $t_{gel}$  decresce quando se aumenta a temperatura [20], a razão [água]/[alcoóxido] [21], a concentração do alcoóxido [22] e quando se diminui o tamanho do radical do grupo alcoóxido. Usualmente,  $t_{gel}$  pode ser reduzido por parâmetros que aumentam a taxa de condensação. A equação de Arrhenius pode descrever bem a dependência do tempo de gelificação ( $t_{gel}$ ) com a temperatura:

$$\ln(t_{gel}) = A + E/RT \quad (1.5)$$

onde:

A é uma constante, E a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

Para a gelificação dos géis de sílica, a energia de ativação E se situa na faixa de 40,0 a 98,0 kJ/mol, dependendo do grupo alcoóxido e do catalisador utilizados.

O tempo de gelificação está relacionado com o pH. A velocidade global de condensação apresenta um valor mínimo em pH por volta de 1,5 e um máximo no intervalo intermediário de valores de pH, entre 4 e 5 [23]. Este é o motivo de, em muitos casos, se fazer o procedimento do processo Sol-Gel em dois estágios: hidrólise em condições ácidas com  $\text{pH} \sim 2$ , onde ocorre pouca condensação seguido de uma correção no pH para valores entre 4 a 5, para aumentar a velocidade de condensação e diminuir o tempo de gelificação.

### 1.2.2 Secagem

A estrutura de géis úmidos consiste de uma contínua rede sólida imersa em uma fase líquida, formada pelo solvente, catalisadores, reagentes e produtos das reações, que pode abranger até cerca de 98 % da fração volumétrica do gel. A etapa de secagem do gel é o estágio mais crítico do processo quando o objetivo é obter peças monolíticas, pois é nesta etapa que aparecem as trincas e fissuras. Quando se pretende preservar as propriedades estruturais dos géis úmidos [24], a secagem pode ser realizada por processos hipercríticos ou pela introdução de agentes hidrofóbicos ou até mesmo por sublimação dos solventes remanescentes das reações de hidrólise e policondensação.

Quando a secagem é realizada por processo hipercrítico ou por secagem convencional depois de tratamento por agente modificador de superfície do gel, o material obtido é conhecido como Aerogel. Quando a secagem é realizada por evaporação da fase líquida, o material obtido é conhecido como Xerogel. E quando a secagem é realizada por extração da fase líquida por congelamento e sublimação, o material obtido é conhecido como Criogel.

### 1.2.2.1 Criogéis

É obtido quando a fase líquida remanescente das reações de hidrólise e policondensação é congelada e extraída por sublimação a vácuo [25], evitando o aparecimento das forças capilares associadas à tensão superficial do líquido. O processo consiste em resfriar o gel até a solidificação da fase líquida, que é então removida com o auxílio de uma bomba de vácuo.

A principal desvantagem é o longo período de preparação, mas em contrapartida possui propriedades estruturais bem parecidas com as do Aerogel. É considerado o processo menos usual para a produção de géis secos.

### 1.2.2.2 Xerogéis

É obtido quando a fase líquida remanescente das reações de hidrólise e policondensação é retirada através do processo convencional de evaporação em estufas com temperaturas inferiores a 300°C. Para sua obtenção, três estágios podem ser identificados com relação à taxa de evaporação da fase líquida.

O primeiro estágio está relacionado com a evaporação na superfície externa do corpo, e é quando ocorrem as maiores modificações no peso, volume e estrutura do gel [26].

O segundo estágio é controlado pelo fluxo do líquido através de pequenos poros e de camadas de líquido sobre a superfície de poros, o que resulta em variações pequenas no peso e no volume do gel. Neste estágio, as tensões internas provocadas pelo esvaziamento dos poros frequentemente causam trincas nos géis. Assim, somente com taxas de aquecimento muito pequenas se pode manter a monoliticidade dos géis.

O terceiro estágio se inicia quando a trajetória do líquido até a superfície externa torna-se descontínua, sendo o processo controlado por evaporação dentro dos poros e difusão do vapor até a superfície, proporcionando apenas uma perda de peso muito pequena até o equilíbrio final [27].

### 1.2.2.3 Aerogéis por Secagem Supercrítica (SCD)

É obtido quando a fase líquida remanescente das reações de hidrólise e policondensação é trocada por um solvente e então retirada por processo hipercrítico [28,29], elevando a temperatura e pressão acima do ponto crítico do solvente, pois desta forma as forças capilares no interior da estrutura são eliminadas.

O processo pode ser descrito por algumas etapas. Numa primeira etapa, ocorre à troca da fase líquida (produtos das reações de hidrólise e policondensação) por um único solvente, geralmente álcool ou acetona. Em seguida, numa autoclave, o solvente é removido por extração hipercrítica, isto é, em condições de temperatura e pressão acima das do ponto crítico do solvente em questão [29,30]. No caso do álcool ou acetona, os pontos críticos correspondentes estão associados a altos valores de pressão e temperatura, o que requer a utilização de autoclaves

especiais. Um processo comumente utilizado é promover uma segunda troca da parte líquida por CO<sub>2</sub> líquido, seguido de sua extração hipercrítica. Esta segunda troca deve ser realizada dentro da autoclave numa temperatura menor do que a temperatura do cilindro de CO<sub>2</sub> líquido acoplado à autoclave. Depois da troca de todo o solvente por CO<sub>2</sub> líquido, a temperatura e pressão da autoclave são levadas acima dos valores do ponto crítico do CO<sub>2</sub> (T=31°C e P=76 kgf/cm<sup>2</sup>) para sua extração hipercrítica.

Na extração hipercrítica não há o aparecimento da interface líquido-vapor entre as fases e, portanto, não aparecem também as forças capilares que provocam as tensões internas, evitando assim quebras e outras variações estruturais causadas pelas forças capilares. A estrutura do gel úmido é praticamente mantida com a secagem hipercrítica [30].

#### 1.2.2.4 Aerogéis por Secagem a Pressão Ambiente (APD)

É um método alternativo para obtenção de Aerogéis de sílica [31,32,33]. Neste método, a superfície da sílica é tratada em fase líquida com agentes sililantes como Trimetilclorosilano (TMCS), Hexametildisilozano (HMDS) e Hexametildisiloxano (HMDSO). Os agentes sililantes reagem com grupos hidroxila presentes na superfície da sílica deixando-a hidrofóbica. A hidrofobicidade introduzida na superfície da sílica permite que a fase líquida do gel seja removida por evaporação a pressão ambiente (APD) sem que haja contração da rede sólida [31,32,33]. Isto ocorre porque as hidroxilas na superfície da sílica desempenham papel fundamental para os mecanismos de fluxo viscoso, proporcionado por forças capilares, que levam à contração do gel durante a secagem.

### 1.3 Materiais Híbridos Orgânicos - Inorgânicos (OIHM)

O Processo Sol-Gel também pode ser utilizado na preparação de materiais, orgânicos, inorgânicos ou mesmo híbridos, comumente denominado OIHM (*Organic-Inorganic Hybrid Materials*) [34,35,36] com muticomponentes, com alto grau de pureza e homogêneas. Esses materiais híbridos combinam propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos em uma única matriz conferindo interessantes propriedades ópticas lineares ou não lineares ao produto final.

Os OIHM apresentam a flexibilidade dos polímeros e a dureza dos inorgânicos. Em geral, esses híbridos combinam as vantagens do processo Sol-Gel com características específicas dos polímeros orgânicos. A combinação atua de forma que a parte orgânica governa a porosidade, a densidade e a estabilidade térmica, enquanto que a parte inorgânica governa as propriedades de dureza, fragilidade e transparência.



## 1.4 Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILs)

ORMOSILs são os OIHM de silício [35,36], são silicatos organicamente modificados. Aos ORMOSILs, também é possível incorporar íons metálicos, corantes orgânicos, tornando-os excelentes matrizes com propriedades ópticas lineares, ou não lineares, com elevada transparência, inertes, com boa resistência mecânica, hidrofóbicos ou hidrofílicos e são fáceis de preparar em forma de filmes, podendo ser dopados com nanopartículas, materiais orgânicos e inorgânicos.

Os materiais híbridos que tem como metal a sílica e como ligante um composto orgânico são os mais estudados atualmente. Os melhores sistemas para se obter ORMOSILs provêm da reação combinada de alcoóxidos de sílica funcionalizados com componentes orgânicos como, por exemplo, os alcoóxidos do tipo epóxi-silicatos. Portanto, para a obtenção dos ORMOSILs, foi escolhido o 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) e o Tetraetilortosilicato (TEOS) em diferentes razões molares, que nos permitiu combinar as propriedades da sílica com as propriedades dos polímeros orgânicos conferindo interessantes propriedades ópticas e mecânicas ao produto final.

As figuras 1.2 e 1.3 representam as fórmulas estruturais dos compostos TEOS e GPTS respectivamente:

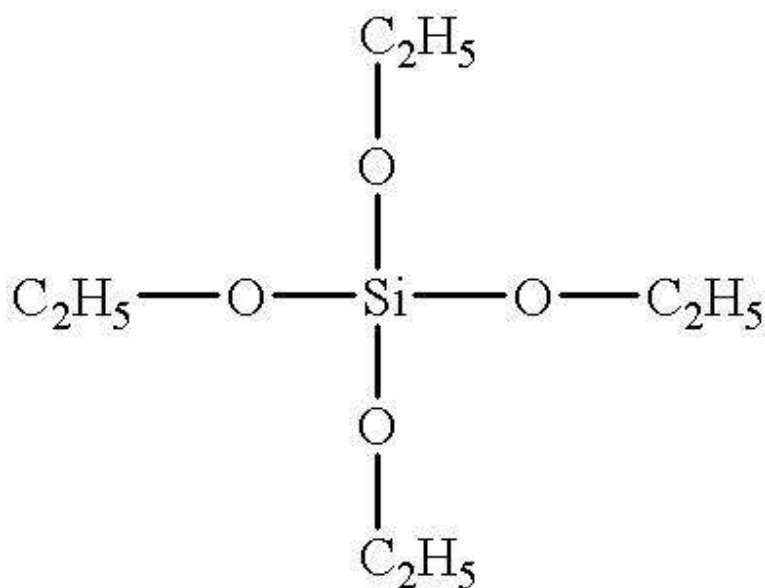


Figura 1.2: Tetraetilortosilicato,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS).

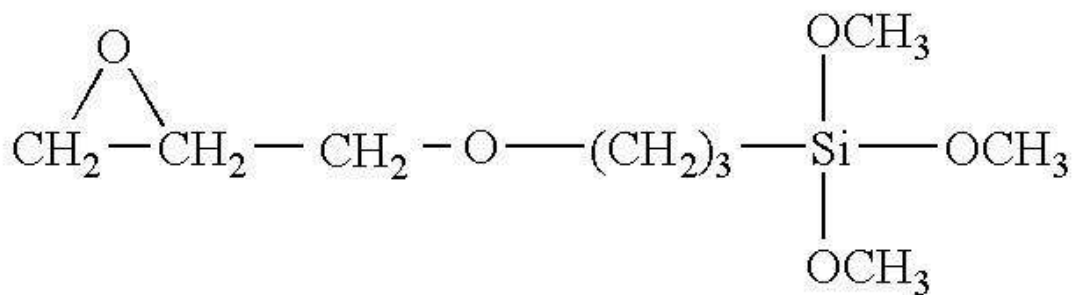


Figura 1.3: 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano,  $\text{Si}(\text{O}_5\text{C}_9\text{H}_{20})$  (GPTS).

O tetralcoóxido (TEOS), que possui além do silício, quatro grupos etóxido é o mais utilizado no processo Sol-Gel, devido a sua grande facilidade em formar ligações do tipo Si-O-Si a baixas temperaturas, que acontecem durante as reações de hidrólise e policondensação. Já o trialcoóxido de silício (GPTS) apresenta três grupos alcoóxidos e um grupo orgânico ligado ao metal.

---

## Motivação e Objetivos

---

A principal motivação deste trabalho foi estudar uma técnica de caracterização da estrutura de materiais porosos (Aerogéis) em que pudessem ser obtidos todos os parâmetros estruturais de tal material, tendo em vista que as caracterizações obtidas por meio de adsorção de Nitrogênio e espalhamento de raios-x a baixo ângulo podem não descrever todos eles. Dessa forma o método escolhido para a possível obtenção de todos estes parâmetros foi o espalhamento de luz com comprimento de onda utilizado na região do espectro visível. O equipamento necessário para o desenvolvimento do espalhamento está apresentado na Figura 3.16 (Página 52) e fica presente no Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física.

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar as propriedades estruturais das amostras de Aerogéis ORMOSIL's preparados pelo Processo Sol-Gel utilizando os alcoóxidos 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) e Tetraethoxisilano (TEOS) na relação molar de 4:1 (foi escolhida esta relação com a finalidade de diminuir o aparecimento de trincas e fissuras no Aerogel). As caracterizações estruturais das amostras são realizadas através das medidas diretas de densidade aparente, análise da distribuição de poros, área superficial por adsorção de nitrogênio e espalhamento de luz visível utilizando três diferentes comprimentos de onda.

---

## Materiais e Métodos

---

Este capítulo introduz características e propriedades dos materiais utilizados na atual pesquisa, descreve a rotina utilizada para a preparação de amostras híbridas, desde seu processamento através do processo Sol-Gel, sua secagem através da extração da fase líquida por processo supercrítico, até finalmente a caracterização das amostras pelas técnicas de adsorção de nitrogênio e espalhamento de luz visível.

### 3.1 Preparação das Amostras

#### 3.1.1 Preparação da Matriz Híbrida Sílica/Orgânico

O gel úmido foi preparado através do processo Sol-Gel.

Foram utilizados os seguintes reagentes na preparação:

- 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) (Aldrich, 98 %)
- Tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich, 98 %)
- H<sub>2</sub>O (destilada e deionizada)
- Etanol Puro (PA) (Panreac, 99.9 %)
- Ácido Clorídrico (HCl) (0.1N)
- Ácido Nítrico (HNO<sub>3</sub>) (0.1N)
- Ácido Bromídrico (HBr) (0.1N)

- Hidróxido de Amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (0.1N)

#### Síntese de GPTS-TEOS (4:1)

A matriz híbrida de sílica/orgânico foi preparada a partir da reação de hidrólise dos alcoóxidos GPTS e TEOS na relação molar de 4:1 em solvente mútuo (etanol) promovida em meio ácido. Foi preparado uma solução de 25 ml de GPTS, 6 ml de TEOS, 8 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada e deionizada e 25 ml de Etanol. A reação de hidrólise dos alcoóxidos foi promovida em meio ácido, devido a adição de 5 ml da solução 0.1N de ácido, colocados gota a gota. Três amostras foram preparadas utilizando os seguintes ácidos: Clorídrico, Nítrico e Bromídrico. Essa solução foi então agitada mecanicamente por um período de 1 hora no interior de um bécker à temperatura ambiente. No final do processo foi obtido o sol, que é composto por partículas primárias de sílica/orgânico dispersas no solvente utilizado. O sol apresenta pH  $\sim 2$ . A fim de acelerar as reações de policondensação foi adicionada lentamente ao sol, à solução de 0.1N de  $\text{NH}_4\text{OH}$  para que o pH fosse elevado para valores próximos de 5. Todo esse procedimento é realizado sob agitação mecânica para completa homogeneização.

O sol foi acondicionado em recipientes de policarbonato selados e transferidos para uma estufa a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  para gelificação e permaneceram nesta temperatura por 20 dias para envelhecimento. As amostras envelhecidas foram transferidas para um bécker de vidro onde ficaram submersas em etanol PA. Foi realizada a troca do líquido remanescente das reações de hidrólise e policondensação (água e etanol) por um único solvente (etanol). Esse processo recebe o nome de lavagem. O banho de etanol foi trocado aproximadamente de 12 em 12 horas durante o período de 5 dias em condições ambiente, que permitiu uma melhor difusão do etanol na amostra. A quantidade aproximada de etanol utilizada em cada lavagem é de 80 ml.

O passo seguinte foi transferir o gel para a autoclave especialmente desenvolvida para o processo para realizar a troca do etanol por  $\text{CO}_2$  e em seguida, obter as condições hiper-críticas para a remoção da fase líquida em temperatura e pressão superiores a  $31\text{ }^\circ\text{C}$  e 74 atm respectivamente. Este gel obtido recebe o nome de Aerogel.

## 3.2 Autoclave

A autoclave é um equipamento necessário para a secagem dos géis por processo hiper-crítico.

A autoclave fica instalada no interior de um reservatório de água termicamente isolado, cuja temperatura pode ser controlada por meio de um banho térmico. Opera em pressão de 86  $\text{kgf/cm}^2$  e temperatura de  $0\text{ }^\circ\text{C}$  até  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

A figura 3.1 apresenta a esquematização do sistema de controle da autoclave.

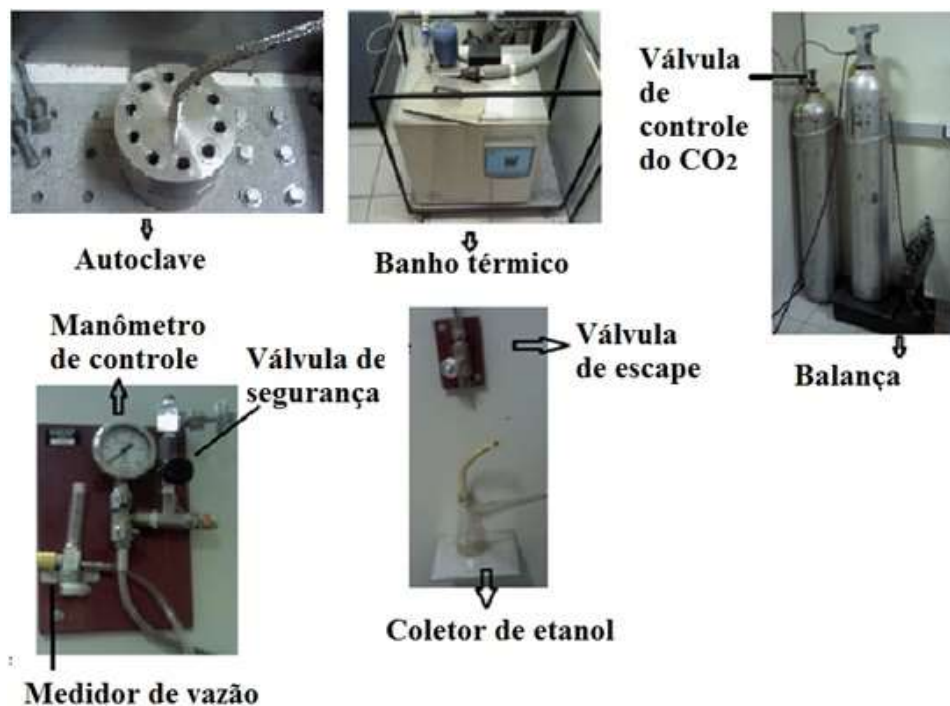


Figura 3.1: Representação do sistema de controle da autoclave.

No processo de secagem hipercrítica, o gel úmido é colocado na autoclave e aquecido ao longo de um caminho tal como o valor indicado na figura 3.2. A pressão e a temperatura são aumentadas da forma que a extração do solvente é feita acima do seu ponto crítico. Este procedimento torna possível a obtenção de Aerogéis monolíticos.

A figura 3.2 apresenta o diagrama de fase Pressão x Temperatura para o CO<sub>2</sub>.

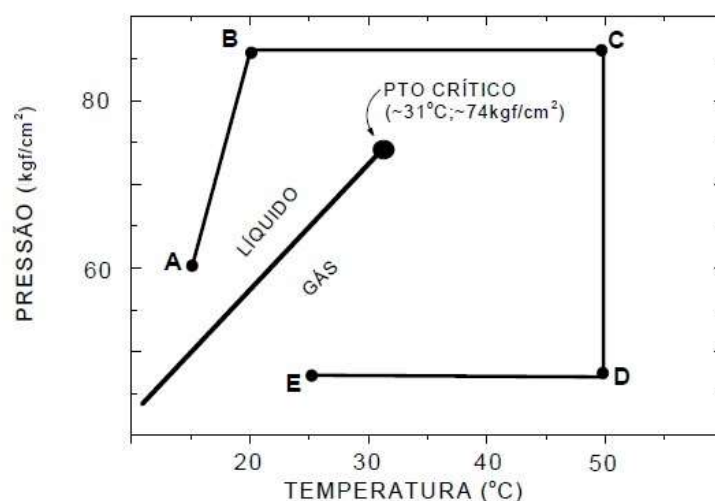


Figura 3.2: Diagrama de fase do processo hipercrítico para o CO<sub>2</sub>.

### 3.2.1 Obtenção de Aerogéis através da Extração Hiper-crítica de CO<sub>2</sub>

Os Géis úmidos são transferidos para a autoclave e seu volume preenchido com Etanol. A autoclave é fechada e com auxílio do banho térmico sua temperatura é reduzida a 15 °C. Quando atingida essa temperatura, o CO<sub>2</sub> líquido é transferido para seu interior. A transferência é realizada através de um cilindro de CO<sub>2</sub> ligado diretamente a autoclave. Após alguns minutos de transferência, dependendo da temperatura ambiente, a pressão da autoclave estabiliza-se em torno de 60 kgf/cm<sup>2</sup>. Atingido o equilíbrio, abre-se lentamente a válvula de escape permitindo que seja realizada a troca de Etanol por CO<sub>2</sub> líquido. A troca deve ser realizada lentamente, de maneira que se observe somente o gotejamento do Etanol na válvula de escape. Este procedimento é realizado continuamente até que todo o Etanol presente na autoclave seja trocado pelo CO<sub>2</sub> líquido. Estabelecida às condições descritas, a amostra encontra-se imersa em CO<sub>2</sub> líquido à temperatura de 15 °C e pressão mínima de 60 kgf/cm<sup>2</sup> (Ponto A na figura 3.2) nessas condições a autoclave é fechada. Com o auxílio do banho térmico, inicia-se o processo de aquecimento da autoclave. Com a elevação da temperatura de alguns graus, sua pressão atinge rapidamente 86 kgf/cm<sup>2</sup> (ponto B na figura 3.2). Com o auxílio da válvula de escape, a pressão da autoclave é mantida a um valor constante maior do que a pressão crítica do CO<sub>2</sub> (74 kgf/cm<sup>2</sup>). O processo de aquecimento continua até atingirmos 50 °C (ponto C na figura 3.2). Mantendo-se esta temperatura, a pressão pode ser aliviada até à atmosfera (linha CD na figura 3.2). Essa operação deve ser realizada lentamente, não permitindo que o fluxo de saída do gás CO<sub>2</sub> ultrapasse o valor de 1 l/min. Em seguida, desliga-se o banho térmico permitindo que o sistema retorne à temperatura ambiente. A duração do procedimento de troca de CO<sub>2</sub>, da secagem hiper-crítica e do retorno à temperatura ambiente, situa-se em torno de 48 horas.

### 3.2.2 Estimativa da Concentração de Etanol presente na Amostra durante a Extração Hiper-crítica de CO<sub>2</sub>

Aqui vou descrever o procedimento desenvolvido na Referência [38] para estimar a concentração de Etanol presente na amostra durante a Extração Hiper-crítica de CO<sub>2</sub>.

Estabelecendo o tempo inicial como sendo o instante em que se inicia a troca do Etanol por CO<sub>2</sub>, a concentração do Etanol presente na amostra em função da massa de CO<sub>2</sub> utilizada durante a troca pode ser estimada. Se a taxa de transferência de CO<sub>2</sub> para a autoclave é menor ou igual à taxa de difusão do CO<sub>2</sub> para dentro da amostra, temos que a todo instante, a concentração de Etanol na amostra é igual à concentração do líquido que a circunda. Isto é perfeitamente aceitável, pois a taxa de transferência de CO<sub>2</sub> líquido é pequena e pode ser controlada por meio de um rotâmetro instalado após a saída da válvula de escape. O fluxo de CO<sub>2</sub> gás na saída não ultrapassa 1 l/min.

Como a autoclave é um sistema fechado, o processo de alimentação de CO<sub>2</sub> e retirada

de  $\text{CO}_2 + \text{Etanol}$  pode ser escrito utilizando a notação:

$\frac{dV}{dt} = R =$  taxa de  $\text{CO}_2$  introduzido na autoclave igual à taxa de  $\text{CO}_2 + \text{Etanol}$  retirado da autoclave.

$V_{E(t)}$  = volume de Etanol presente a autoclave no instante  $t$ .

$m_{E(t)}$  massa de Etanol presente na autoclave no instante  $t$ .

$m_{IN}$  = massa de  $\text{CO}_2$  introduzida na autoclave.

$V_0$  = volume total do sistema da autoclave.

$F_{V0}$  = fração volumétrica de Etanol presente na autoclave em  $t=0$ .

Portanto, a fração volumétrica instantânea de Etanol pode ser escrita por:

$$F_{V(t)} = \frac{V_{E(t)}}{V_0} \quad (3.1)$$

$$\frac{dF_{V(t)}}{dt} = \frac{1}{V_0} \frac{dV_{E(t)}}{dt} = \frac{1}{V_0 \rho} \cdot \frac{dm_{E(t)}}{dt} \quad (3.2)$$

Reescrevendo:

$$\frac{dm_{E(t)}}{dt} = V_0 \cdot \rho \cdot \frac{dF_{V(t)}}{dt} \quad (3.3)$$

A taxa com que a massa de Etanol é retirada da autoclave é igual ao produto da fração volumétrica de Etanol presente na autoclave pela taxa com que a massa de  $\text{CO}_2$  é introduzida na autoclave, então:

$$\frac{dm_{E(t)}}{dt} = -F_{V(t)} \frac{dm_{IN}}{dt} = -F_{V(t)} \cdot \rho \cdot \frac{dV}{dt} = -F_{V(t)} \cdot \rho \cdot R \quad (3.4)$$

Das equações 3.3 e 3.4, temos:

$$\frac{dF_{V(t)}}{dt} = -\frac{F_{V(t)} \cdot R}{V_0} \quad (3.5)$$

$$\frac{dF_{V(t)}}{F_{V(t)}} = -\frac{R}{V_0} \cdot dt \quad (3.6)$$

Integrando ambos os lados, temos:

$$F_{V(t)} = F_{V0} \exp\left(-\frac{R \cdot t}{V_0}\right) \quad (3.7)$$

como:



$V_{E(t)}$  = volume de Etanol utilizado para completar o volume da autoclave com a amostra  
 $\cong V_0$  = volume do sistema da autoclave

$$F_{V(0)} = \frac{V_{E(t)}}{V_0} \sim 1 \quad (3.8)$$

Como a retirada da mistura  $\text{CO}_2$  + Etanol é feita numa taxa constante  $R$  igual à taxa com que o  $\text{CO}_2$  é introduzido, então temos:

$$\frac{dV}{dt} = R \quad (3.9)$$

$$R = \frac{dV}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{m}{\rho} \right) = \frac{1}{\rho} \frac{dm}{dt} \quad (3.10)$$

Integrando ambos os lados, temos:

$$R \cdot t = \frac{1}{\rho} m_{IN} \quad (3.11)$$

Substituindo as equações 3.8 e 3.11 na equação 3.7, temos que:

$$F_{V(t)} = \frac{V_{E(t)}}{V_0} \cdot \exp \left( - \frac{m_{IN}}{\rho \cdot V_0} \right) \quad (3.12)$$

A concentração de Etanol presente na autoclave em um instante  $t$  da extração hiper-crítica de  $\text{CO}_2$  foi de aproximadamente 5 % com uma massa de 72,3 kg.

### 3.3 Técnicas para Caracterização das Amostras

#### 3.3.1 Adsorção de Nitrogênio

O processo de adsorção ocorre quando há transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase de fluídos (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente).

O processo de adsorção de nitrogênio é uma técnica extensivamente utilizada na determinação da área superficial de sólidos porosos e na caracterização da estrutura de poros. Para esse fim é necessário obter a isoterma de adsorção na temperatura do nitrogênio líquido (77K).

Em uma isoterma de adsorção se mede o volume de nitrogênio adsorvido  $V_{ads}$  em função da pressão relativa ( $p/p_0$ ) do nitrogênio em equilíbrio com o sólido. De forma geral sua expressão é:

$$V_{ads} = f(p/p_0)T \quad (3.13)$$

onde:

$p_0$  é a pressão de saturação do gás na temperatura do nitrogênio líquido.

A forma da isoterma depende da estrutura de poros.

Os poros são classificados em diferentes classes dependendo de seu tamanho [38].

*Microporos < 2nm*

Mesoporos 2nm até 50 nm

*Macroporos > 50nm*

A isoterma pode ser obtida experimentalmente através de medidas da quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa  $p/p_0$ . A taxa da variação da pressão corresponde desde valores baixos até um valor próximo ao ponto de saturação em que  $p/p_0=1$ . Após a saturação é feito o caminho inverso, ou seja, a pressão é diminuída para se obter a isoterma de desorção. Geralmente as isotermas de adsorção e desorção não são coincidentes, resultando em uma histerese.

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) existem seis tipos de isotermas, mas somente quatro são usualmente utilizadas para a caracterização de catalisadores [39,40], conforme esquematizado na figura 3.3.

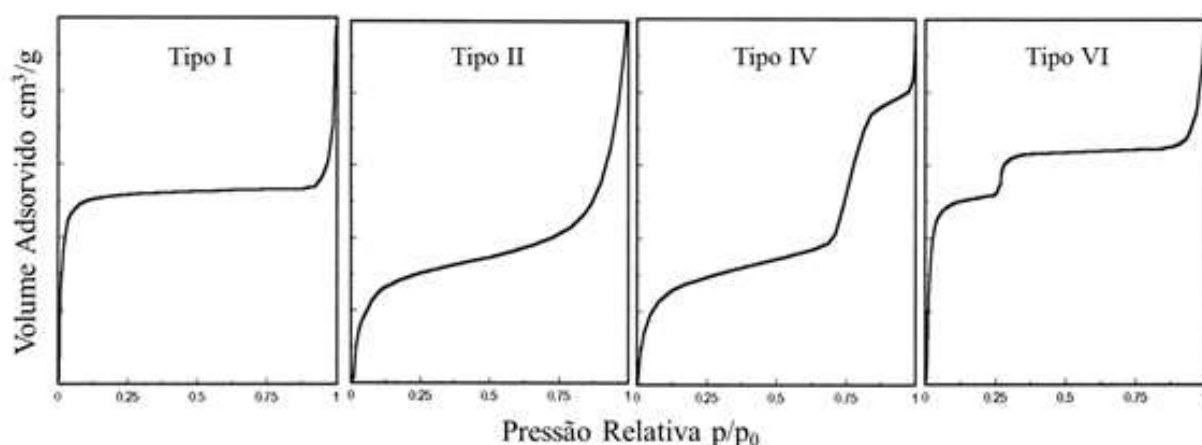


Figura 3.3: Os quatro tipos de isotermas de adsorção usualmente encontradas por adsorção de nitrogênio.

As características de cada tipo de isoterma são descritas abaixo:

- Isoterma tipo I (Sólidos Microporosos): Caracteriza sistemas que apresentam microporos. Nesse caso, a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. A adsorção se dá a pressões relativas baixas ( $< 0.3$ ) devido à forte interação entre a superfície de poros e o adsorbato.
- Isoterma tipo II (Sólidos Macroporosos): Em pressões relativas baixas prevalece a formação de monocamadas de moléculas adsorvidas. Enquanto que a pressões relativas altas prevalece a formação de multicamadas, que aumentam a espessura da camada adsorvida até a pressão de saturação ser atingida [40].
- Isoterma tipo IV (Sólidos Mesoporosos): Em pressões relativas baixas o processo é idêntico ao que acontece nos sólidos macroporosos. Enquanto que a pressões relativas altas, a adsorção em mesoporos se dá com a formação de multicamada até ocorrer condensação naquela classe de poros, correspondente à pressão em questão. O volume adsorvido cresce à medida que o volume da classe de mesoporos cresce [39].
- Isoterma tipo VI (Sólidos Ultramicroporosos): A pressão na qual se dá a adsorção depende da interação superfície-adsorbato. Então, se o sólido é energeticamente uniforme, todo o processo ocorre a pressões bem definidas e uma isoterma graduada pode ser esperada. Cada degrau é correspondente à adsorção sobre um grupo de lugares [40].

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido devido à diferença de raios entre a boca do poro e o interior do poro. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria de poros [39]. De acordo com a classificação da IUPAC, quatro tipos de histerese são reconhecidas, conforme mostra a figura 3.4.

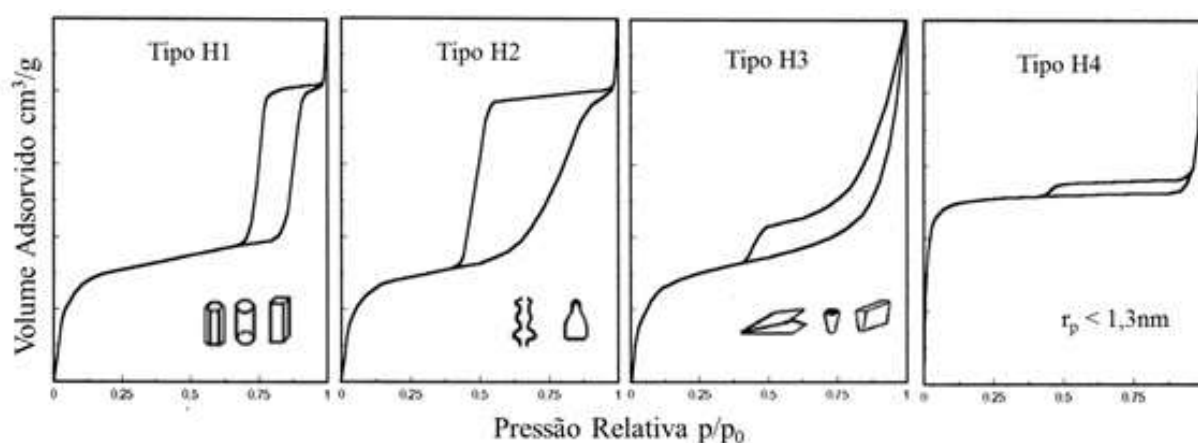


Figura 3.4: Histereses de adsorção de nitrogênio de acordo com a classificação IUPAC.

- Tipo H1: poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas.
- Tipo H2: poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”.
- Tipo H3: poros em formato de cunha, cones e/ou placas paralelas.
- Tipo H4: ocorre em sólidos cujo raio do poro é menor que as dimensões da molécula do adsorbato. A morfologia dos poros não é definida.

Em baixa pressão, o encerramento da curva de histerese se dá na pressão relativa de cerca de 0,42 de nitrogênio, independente do adsorvente e da distribuição do tamanho de poros e está relacionado com as propriedades líquidas do adsorbato.

### 3.3.1.1 Determinação da Densidade Aparente

A densidade aparente da amostra ( $\rho$ ) a temperatura ambiente foi estimada a partir de medidas diretas de massa e volume das amostras através da relação:

$$\rho = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \quad (3.14)$$

Primeiramente mediu-se com um paquímetro a espessura do Aerogel. Em seguida, com o auxílio de um vazador cilíndrico o Aerogel foi cortado. O diâmetro interno do vazador foi medido para futura determinação de volume. O Aerogel presente no interior do vazador foi pesado em uma balança semi-analítica e então levado para a análise termogravimétrica, onde a amostra sofreu uma perda de massa devido à evaporação da água e dos solventes restantes das reações de hidrólise e policondensação presente nos poros. A variação de massa é descontada da massa inicial e por fim, é obtida a massa final da amostra.

### Análise Termogravimétrica

É a técnica na qual é monitorada a variação de massa de uma amostra em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma taxa constante de aquecimento ou resfriamento [41]. Um aparelho de termogravimetria tem como peças principais: cadinhos feitos de material inerte, forno, termopares, uma balança de precisão e um sistema de passagem de gás. A amostra é então inserida no cadinho e levada ao forno em um suporte ligado a balança. A temperatura é programada para variar no tempo segundo critérios já definidos anteriormente, enquanto que a balança fornece os dados da massa da amostra em função do tempo. Os resultados finais são mostrados na forma de um gráfico de Temperatura (T) versus Massa (M).

### Gráfico de uma Curva Termogravimétrica

Dada uma curva termogravimétrica, que está representada na Figura 3.5, é possível obter algumas informações importantes sobre a amostra:

- X é a massa inicial e permanece estável entre os pontos 1 e 2.
- No ponto 2 inicia-se a decomposição térmica de X, liberando Z.
- No ponto 3 acaba a decomposição térmica de X, restando Y, que é a massa final que permanece estável a partir do ponto 3.
- A linha T, extrapola a curva de reação.
- Extrapolando as linhas de base e a linha T, podemos obter os pontos  $T_o$  e  $T_e$ , definidos como início e fim do evento térmico.
- Entre os patamares dos pontos 1, 2, 3 e 4 temos a quantidade de massa  $\Delta m$  despreendida da amostra.

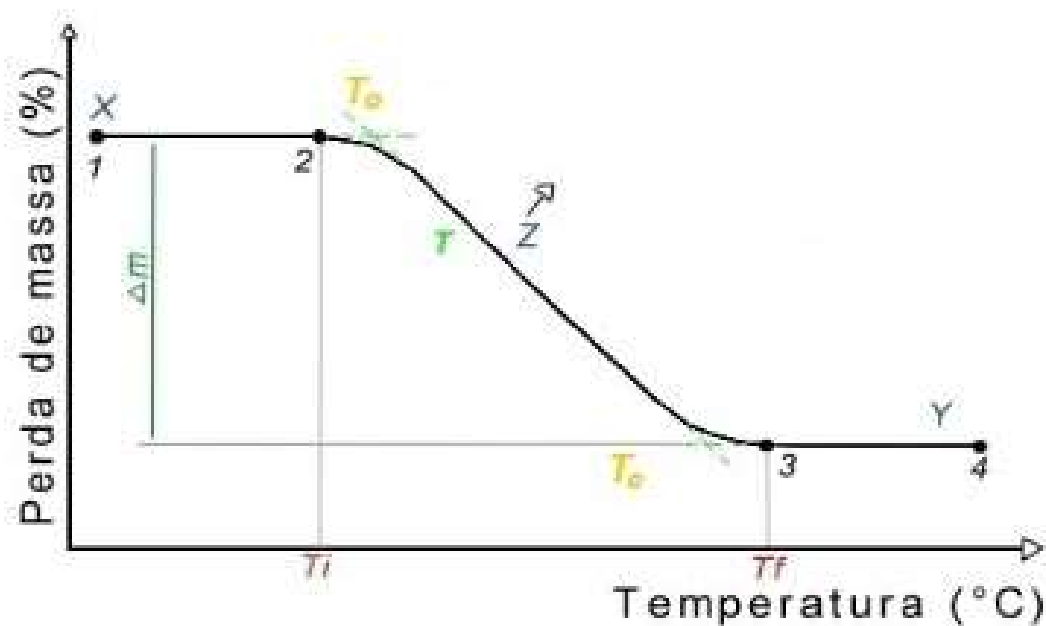


Figura 3.5: Gráfico de uma curva Termogravimétrica.

A densidade da amostra ( $\rho_{N_2}$ ) também foi estimada segundo a condensação total de nitrogênio dentro dos poros a partir do volume de poros ( $V_p$ ), e obtida pela equação:

$$\frac{1}{\rho_{N_2}} = \frac{1}{\rho_S} + V_p \quad (3.15)$$

onde:

$\rho_S$  é a densidade da fase sólida, que pode ser considerada próxima do valor da densidade da sílica fundida (frequentemente adotada como  $\sim 2,2 \text{ g/cm}^3$ ).

O tamanho médio das partículas sólidas  $l_{(1-\phi)}$  é definido em analogia com o tamanho médio do poro, tal que:

$$l_{(1-\phi)} = \frac{4V_S}{S_{BET}} \quad (3.16)$$

onde:

$v_S = 1/\rho_S$  corresponde ao volume específico da fase sólida.

### 3.3.1.2 Fração de Volume de Poros

A fração de volume de poros ( $\phi$ ) existentes na amostra foi estimada a partir das densidades da sílica  $\rho_S$  e a densidade aparente  $\rho$  através da relação:

$$\phi = \frac{\rho_S - \rho}{\rho_S} \quad (3.17)$$

A fração de volume de poros ( $\phi$ ) existentes na amostra também foi estimada a partir das densidades da sílica  $\rho_S$  e a densidade aparente  $\rho_{N_2}$  através da relação:

$$\phi = \frac{\rho_S - \rho_{N_2}}{\rho_S} \quad (3.18)$$

### 3.3.1.3 Área Superficial (Método BET)

O método BET desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller em 1940 [42,43] é o mais utilizado para a determinação da superfície específica de materiais porosos. O método expressa o volume adsorvido  $V_{ads}$  em função da pressão relativa ( $p/p_0$ ) na região de baixas pressões ( $p/p_0 < 0.25$ ). Ele permite determinar o volume de monocamadas  $V_m$  do adsorbato e, daí, a área superficial ( $S_{BET}$ ) do sólido pode ser determinada pela equação [38,43]:

$$S_{BET} = \left( \frac{V_m}{22414} \right) N_a \sigma \quad (3.19)$$

onde:

$N_a$  é o número de Avogadro e  $\sigma$  a área coberta por uma molécula de nitrogênio. O valor da área geralmente utilizada é  $0,162 \text{ nm}^2$  [39,44,45,46].

As seguintes hipóteses são propostas na obtenção da equação BET [47]:

- O calor de adsorção da primeira monocamada é constante;
- A interação lateral entre as moléculas adsorvida é desprezível;
- As moléculas adsorvidas podem agir como uma nova superfície de adsorção sendo possível que o processo se repita;
- O calor de adsorção de todas as monocamadas, exceto a primeira, é igual ao calor de condensação.

De acordo com o modelo de BET o volume adsorvido ( $V_{ads}$ ) em função da pressão relativa ( $p/p_0$ ) depende somente de três parâmetros na equação BET:  $V_m$  (o volume para formar uma monocamada),  $c$  (um parâmetro relacionado com o calor de adsorção e condensação, de modo que o valor alto de  $c$  significa forte interação adsorbato e adsorvente) e  $n$  (o número médio de camadas que podem recobrir o sólido). A equação BET de três parâmetros tem a seguinte forma:

$$V_{ads} = V_m \frac{1cp/p_0}{1 - p/p_0} \frac{1 - (n+1)(p/p_0)^n + n(p/p_0)^{n+1}}{1 + (c-1)(p/p_0) - c(p/p_0)^{n+1}} \quad (3.20)$$

Se  $n \rightarrow \infty$  e os valores de  $p/p_0$  menores do que 0,25, a equação tende para a expressão conhecida como equação BET de 2 parâmetros e pode ser representada por:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_0}{(1 - p/p_0)(1 + (c+1)(p/p_0))} \quad (3.21)$$

As hipóteses contidas no modelo BET desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão e as interações entre as moléculas adsorvidas modificam as isotermas em altas pressões. Isto torna a equação 3.7 válida somente para pressões relativas ( $p/p_0$ ) compreendidas entre 0,05 e 0,35. Neste domínio de pressão, um gráfico da quantidade  $p/V_{ads}(p-p_0)$  versus ( $p/p_0$ ) é linear e permite determinar o valor do volume da monocamada representada na figura 3.5 a partir dos coeficientes angular (a) e linear (b), resultando:

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (3.22)$$

A figura 3.6 mostra uma ilustração do volume da monocamada previsto pelo modelo de BET.

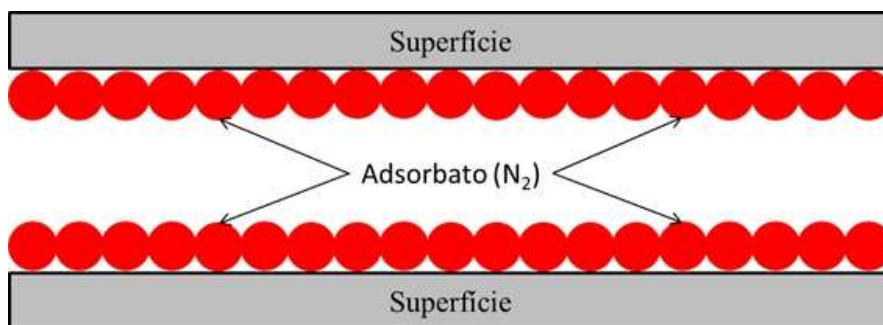


Figura 3.6: Monocamada descrita pelo Modelo de BET.

As medidas das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K foram feitas utilizando o aparelho da Micromeritics, modelo ASAP 2010, como mostrado na figura 3.7.



Figura 3.7: Imagem do equipamento utilizado para fazer análises de adsorção de Nitrogênio a 77K.

#### 3.3.1.4 Volume de Poros e Tamanho Médio de Poros

O volume total de poros  $V_p$  por unidade de massa é determinado a partir do volume acumulado de nitrogênio adsorvido até um ponto próximo à pressão de saturação do nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido. O tamanho médio dos poros  $l_\phi$  é definido por:

$$l_\phi = \frac{4V_p}{S_{BET}} \quad (3.23)$$



## 3.3.1.5 Distribuição do Tamanho de Poros (PSD)

Muitos métodos, baseados na equação de Kelvin, têm sido desenvolvidos para descrever o processo de condensação capilar na adsorção. A cada aumento de pressão ocorre um aumento da espessura da camada adsorvida nas paredes de poros e, particularmente, a condensação capilar ocorre nos poros cujo raio do núcleo central (isto é, o núcleo correspondente ao espaço vazio dentro dos poros) ficou reduzido ao tamanho do raio de Kelvin  $r_k$ , definido por:

$$r_k = \frac{2\gamma\nu_1}{(p/p_0)} \quad (3.24)$$

onde:

$\nu_1$  é o volume molar e  $\gamma$  a tensão superficial do líquido condensado.

A hipótese de um modelo geométrico (usualmente cilíndrico) permite o cálculo da contribuição da espessura  $t$  da camada adsorvida na adsorção total e, associada com o raio de Kelvin, determinar o diâmetro do poro no qual a condensação ocorre.

O sucesso do método para obtenção da distribuição de poros depende da escolha da isoterma de referência (isoterma utilizada para determinar a dependência de  $t$  versus  $p/p_0$ ). No limite de formação da primeira camada da isoterma, ela depende da interação superfície-adsorbato que está representada pelo parâmetro ( $c$ ) na equação do BET.

Obviamente uma isoterma de referência adequada para todos os sólidos não existe. Muitas isotermas têm sido propostas como referência para diferentes classes de sólidos (óxidos, carvões ativos e assim por diante). Uma forma matemática de isoterma para a espessura  $t$  da camada adsorvida, extensivamente utilizada e que parece se aplicar razoavelmente bem às várias classes de sólidos, é a Harkins e Jura [47]:

$$t = \left( \frac{13,99}{0,034 - \log(p/p_0)} \right)^{1/2} \quad (3.25)$$

A condição de condensação num poro de raio  $r_p$  é dada pelo raio de Kelvin  $r_k$  e pela espessura do filme da camada adsorvida  $t$ , de maneira que:

$$r_p = r_k + t \quad (3.26)$$

O método de Harkins e Jura tem sido aplicado para a obtenção da distribuição de tamanho de poros a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio. A condensação de nitrogênio que ocorre no raio do poro é obtida pela equação de Kelvin de modo que o volume incremental de nitrogênio adsorvido em função do raio do poro é obtido experimentalmente a partir da isoterma de adsorção e, portanto, é possível obter o gráfico de distribuição de tamanho de poros (PSD).

A figura 3.8 mostra uma ilustração da adsorção de nitrogênio a pressões abaixo da pressão de saturação em poros cilíndricos.

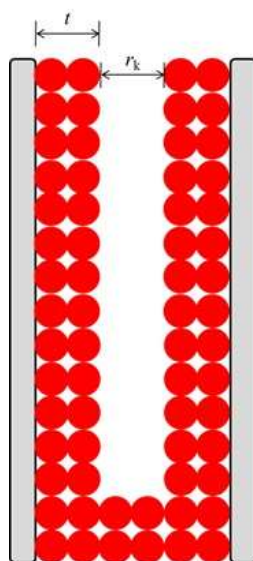


Figura 3.8: Condensação de nitrogênio em poros cilíndricos para pressões a baixo da pressão de saturação do nitrogênio.

### 3.3.2 Espalhamento de Luz Visível

#### 3.3.2.1 Antecedentes Teóricos

Quando uma radiação eletromagnética incide sobre uma amostra, o campo elétrico da radiação induz uma polarização nos elétrons das moléculas. As moléculas, por consequência, irradiam a radiação incidente, portanto, estas passam a ser fontes secundárias de radiação. Essa radiação é chamada de radiação espalhada. A partir das características da radiação espalhada deste sistema, é possível obter as informações sobre a estrutura do meio espalhador. As radiações mais comumente utilizadas em experimentos de espalhamento são: luz visível, raios X e até mesmo um feixe de nêutrons.

A luz é uma radiação eletromagnética e seu comprimento de onda varia na região do espectro visível (4000 Å a 7000 Å). Em experimentos envolvendo a luz são estudadas as características estruturais de tamanho coloidal. Na técnica de espalhamento de luz visível o que é efetivamente medido é a intensidade da luz espalhada, que é uma função do ângulo de espalhamento.

Em um sistema isotrópico, a intensidade da luz espalhada  $I(q)$ , função da forma e tamanho das partículas, é uma função do módulo do vetor de espalhamento  $q$  (proporcional à transferência de momento do fóton espalhado), cujo módulo é definido por:

$$q = \left( \frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin \left( \frac{\theta}{2} \right) \quad (3.27)$$

onde:

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $\theta$  o ângulo entre a luz incidente do laser e a luz espalhada.

A figura 3.9 mostra um esquema da montagem experimental para o espalhamento de luz visível.

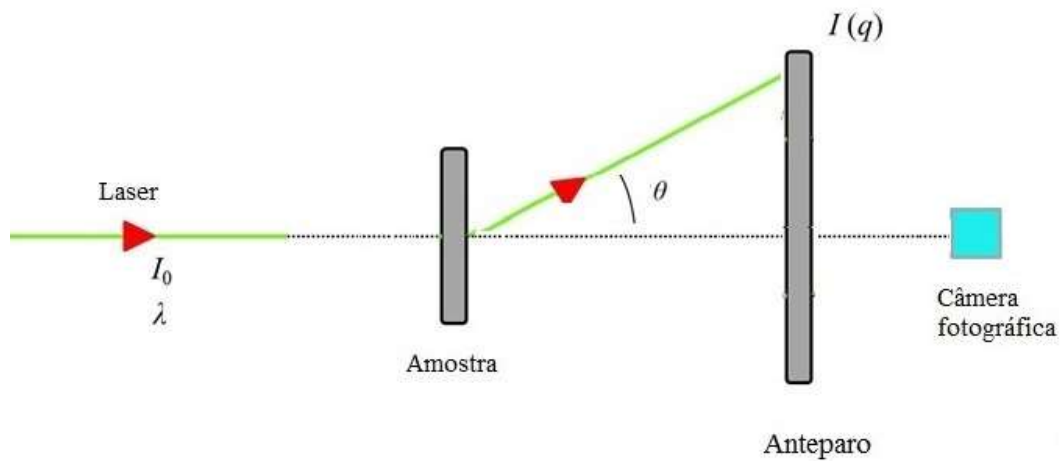


Figura 3.9: Esquema da montagem experimental para o espalhamento de luz visível.

Para o espalhamento de luz visível existe uma lei de reciprocidade, como na lei de Bragg, entre o módulo do vetor de espalhamento  $q$  e o comprimento característico  $L$  da escala com a qual se está estudando um objeto, de modo que:

$$L \sim 1/q \quad (3.28)$$

Dessa forma, variando-se o intervalo de  $q$ , pode-se estudar um objeto em diferentes escalas de resolução. Via de regra, partículas coloidais de pequenas dimensões produzem largos domínios na curva de intensidade de espalhamento  $I(q)$ , enquanto que partículas de grandes dimensões produzem estreitos domínios, conforme ilustrado na figura 3.10.

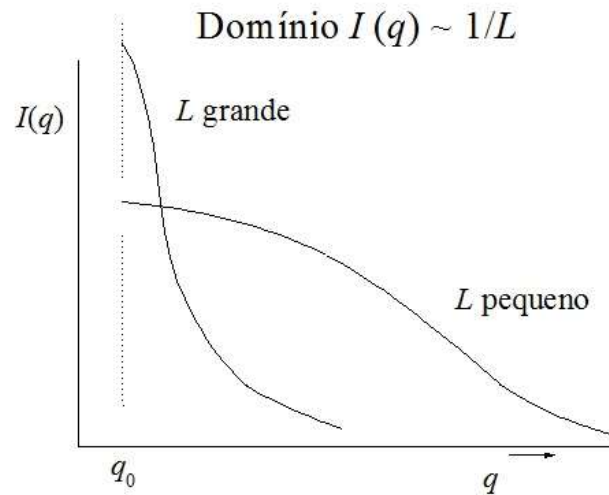


Figura 3.10: Gráfico ilustrativo da relação de reciprocidade do tamanho da partícula  $L$  e o vetor de espalhamento  $q$ .

As equações apresentadas a seguir utilizadas para o Espalhamento de Luz são análogas às utilizadas para o Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS).

A função de correlação pode ser expressa em termos da expansão em potências em  $r$ . Somente nos termos até a primeira potência de  $r$  são levados em consideração para pequenos valores de  $r$  ( $r \rightarrow \infty$ ). Porod demonstrou que, nestas condições, a função de correlação  $\gamma_0(r)$  é dada por:

$$\gamma_0(r) = 1 - (4\phi(1 - \phi)(S/V)) \quad (3.29)$$

onde:

$S$  é a superfície de interface entre as fases do sistema, com um contorno bem definido de separação entre as fases.

A intensidade de espalhamento para altos valores de  $q$  corresponde à parte assintótica da curva  $I(q)$  versus  $q$ , conhecida através da lei de Porod [48], que é dada por:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S q^{-4} \quad (3.30)$$

A lei de Porod é válida para sistemas particulados ou de fases contínuas desde que  $qL \gg 1$  e que o contorno da superfície de interface seja bem definido (superfície lisa) [49] para qualquer dimensão  $L$  associada às fases ou partículas.

Um gráfico de  $\log I(q)$  versus  $q$  para um sistema obedecendo à lei de Porod resulta numa reta com inclinação  $-4$  na região de Porod, de modo que a quantidade  $I(q)q^4$  permanece constante, na região de altos  $q$ 's, conhecida como constante da lei de Porod que é indicada por  $K_p$  e dada por:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = 2\pi(\Delta\rho)^2 S = K_p \quad (3.31)$$

As figuras 3.11 e 3.12 mostram, respectivamente, a inclinação -4 na região de altos  $q$ 's no gráfico da intensidade de espalhamento  $I(q)$  em função do módulo  $q$  do vetor de espalhamento em escala bilogarítmica, de dados de SAXS para amostra de xerogel de sílica e a constante de Porod a altos  $q$ 's no gráfico de  $I(q)q^4$  versus  $q^4$ .

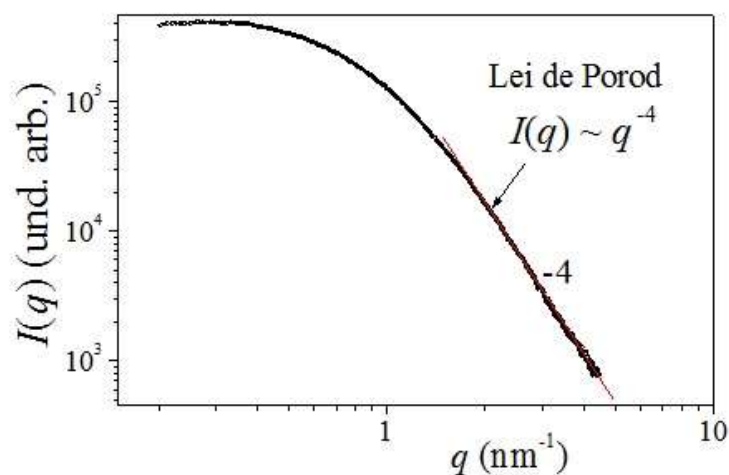


Figura 3.11: Gráfico  $\log I(q) \times \log q$  para amostra de xerogel de sílica. O expoente -4 da lei de Porod é mostrado na região de altos  $q$ 's.

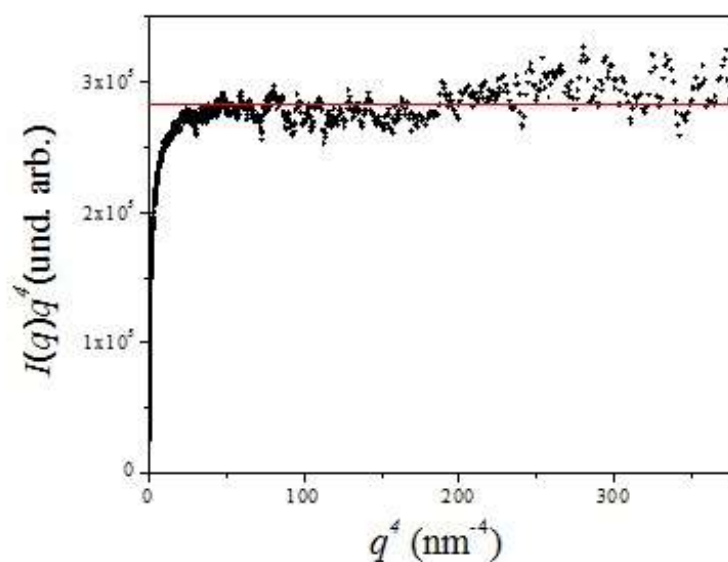


Figura 3.12: Gráfico  $I(q)q^4 \times q^4$  para amostra de xerogel de sílica. A constante de Porod é mostrada a altos  $q$ 's.

A integral  $Q$  da intensidade no espaço recíproco  $q$ , conhecida como invariante [48] é dada por:

$$\int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \phi(1-\phi)V \quad (3.32)$$

onde:

$\phi$  e  $(1-\phi)$  são respectivamente as frações de volume das fases e  $V$  o volume da amostra. A integração até o infinito, acima de certo valor máximo  $q_m$ , que é experimentalmente acessível, é feita por extrapolação usando  $K_p$  da lei de Porod (equação 3.17). Ainda utilizando a lei de Porod e o invariante  $Q$  (equações 3.17 e 3.18), podemos determinar a superfície por unidade de volume da amostra, dada por:

$$\left(\frac{S}{V}\right) = \frac{\pi\phi(1-\phi)K_p}{Q} \quad (3.33)$$

A partir de  $S/V$  podemos obter a área de superfície específica (superfície por unidade de massa), dada por:

$$\left(\frac{S}{m}\right) = \frac{1}{\rho} \left(\frac{S}{V}\right) \quad (3.34)$$

onde:

$\rho$  é a densidade da amostra.

Uma análise mais detalhada na (equação 3.15), que representa os dois primeiros termos da expansão de  $\gamma_0(r)$  em série de potências e  $r$ , tal que  $\gamma_0(r) = \gamma_0(0) + \gamma_0'(0)r$  para  $r \rightarrow 0$ , mostra que  $\gamma_0(0) = 1$  e que:

$$\gamma_0'(0) = -\frac{(S/V)}{4\phi(1-\phi)} \quad (3.35)$$

Portanto, o conhecimento da função de correlação no limite  $r \rightarrow 0$  leva também a determinação de  $(S/V)$ .

Em adição, no caso de partículas sólidas e poros compondo a estrutura com porosidade  $\phi$  e utilizando  $(S/V)$ , também podemos obter o tamanho médio dos poros e o tamanho das partículas sólidas, que são respectivamente dadas por:

$$l_\phi = \frac{4\phi}{(S/V)} \quad (3.36)$$

$$l_{(1-\phi)} = \frac{4(1-\phi)}{(S/V)} \quad (3.37)$$

No caso do expoente de  $q$  na equação 3.16 na região de Porod resultar num valor

constante a dentro do intervalo  $3 < \alpha < 4$ , isto pode significar o espalhamento por uma estrutura fractal de superfície (superfície rugosa), com dimensionalidade fractal  $D_S$ . A intensidade de espalhamento por uma superfície fractal na região de Porod ( $q \rightarrow \infty$ ) é dada por:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) \propto q^{-\alpha} \quad (3.38)$$

com

$$\alpha = 6 - D_S, (3 < \alpha < 4) \quad (3.39)$$

Uma superfície perfeitamente lisa (superfície não fractal) apresenta  $D_S=2$  e o sistema segue a lei clássica de Porod onde  $\alpha=4$ .

### **Estrutura fractal de massa**

Aerogéis e géis úmidos de sílica frequentemente apresentam estruturas agregadas (clusters) que exibem estruturas que se comportam como uma estrutura fractal de massa. A massa de um objeto homogêneo englobada por uma esfera de raio  $r$ , centrada no centro de massa do objeto, cresce com  $r^3$ . Se a massa  $m(r)$  de um objeto não preenche todo o volume, como o faz um objeto homogêneo, de modo que  $m(r)$  cresce com o raio  $r$  da esfera medida elevada a uma potência menor que 3, então o objeto é dito ser um fractal de massa com dimensão fractal de massa  $D$  desde que  $1 < D < 3$  [51,52]. Então a massa  $m(r)$  de um objeto fractal de massa escala com  $r$  de acordo com a lei de potência [50] dada por:

$$m(r) \propto r^D \quad (3.40)$$

A intensidade  $I(q)$  por uma estrutura fractal de massa de dimensionalidade  $D$  é também uma lei de potência em  $q$  que é dada por:

$$I(q) \propto q^{-D} \quad (3.41)$$

Um fractal de massa real é limitado fisicamente a um intervalo de tamanho dado por  $r_0 \ll r \ll \xi$  dentro do qual a (equação 3.30) é observada, sendo  $r_0$  o tamanho característico da partícula primária que compõe a estrutura fractal e  $\xi$  o tamanho característico do objeto fractal [51]. Esta limitação física implica que a validade da (equação 3.31) é também restrita, por reciprocidade, ao intervalo  $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$ .

A figura 3.13 ilustra um fractal de massa nos intervalos de  $r_0$  à  $\xi$ .

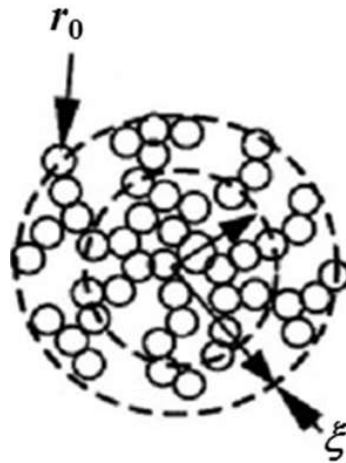


Figura 3.13: Ilustração dos limites  $\xi > r > r_0$ , intervalo de tamanhos onde a massa do cluster é fractal.

A intensidade de espalhamento afasta do regime de lei de potência da (equação 3.31) na região de pequenos  $q$ 's por causa do tamanho finito e característico da estrutura fractal de massa, e a grandes  $q$ 's devido ao tamanho finito  $r_0$  característico da partícula primária [53]. A intensidade de espalhamento por uma estrutura fractal de massa dentro de um domínio limitado fisicamente por  $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$ , é decomposta nos seguintes fatores:

$$I(q) = AP(q)S(q) \quad (3.42)$$

onde:

$A$  é uma constante,  $P(q)$  é o fator de forma de uma partícula espalhando independentemente, e  $S(q)$  é o fator de estrutura efetivo.

$P(q)$  é frequentemente aproximado pelo fator de Debye-Bueche [54]:

$$P(q) = \frac{1}{(1 + r_0^2 q^2)^2} \quad (3.43)$$

e  $S(q)$  pode ser escrito como:

$$S(q) = \frac{1 + (1/qr_0)^D \Gamma(D+1) \sin[(D-1) \arctan(q\xi)]}{(1 + q^2 \xi^2)^{(D-1)/2} (D-1) q \xi} \quad (3.44)$$

Para pequenos valores de  $q$  tal que  $\xi^{-1} \approx q \ll r_0^{-1}$ , o segundo termo do fator de estrutura  $S(q)$  é muito maior do que o termo unitário, enquanto  $P(q)$  é praticamente constante. Isto define uma mudança (crossover) no comportamento da curva  $\log I(q)$  versus  $\log q$  na região de pequenos  $q$ 's determinada principalmente pelo parâmetro  $\xi$ . Para valores intermediários de



$q$  tal que  $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$ , o segundo termo do fator de estrutura  $S(q)$  se aproxima de uma lei de potência  $\propto q^{-D}$ , de magnitude maior do que o termo unitário em  $S(q)$ , enquanto  $P(q)$  é ainda aproximadamente constante. Desse modo, a intensidade  $I(q)$  na equação 3.27 escala com  $q$  na forma  $I(q) \propto q^{-D}$  no intervalo  $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$ , de acordo com a equação 3.26. Para valores muito grandes de  $q$ , o termo unitário em  $S(q)$  domina, e, quando multiplicado por  $P(q)$ , há o espalhamento da partícula primária, que conduz à lei de Porod  $I(q) \propto q^{-4}$ , valor para a qual tende o fator de forma  $P(q)$  da partícula primária quando  $q \rightarrow \infty$ . A mudança (crossover) no comportamento da curva  $\log I(q)$  versus  $\log q$  na região de grandes  $q$ 's em direção à lei de Porod é determinada principalmente pelo parâmetro  $r_0$ .

Há alguns casos em que as curvas de espalhamento na região de altos  $q$ 's não apresentam mudança (crossover) de modo que o segundo termo do fator de estrutura  $S(q)$  é muito maior do que o termo unitário, enquanto  $P(q)$  é praticamente constante. Dessa forma, a equação 3.27 pode ser aproximada por:

$$I(q) = \frac{A\xi^D \Gamma(D+1) \sin[(D-1) \arctan(q\xi)]}{(1+q^2\xi^2)^{(D-1)/2} (D-1)q\xi} \quad (3.45)$$

### Modelo DAB

Um sólido heterogêneo poroso (sistema de 2 fases) com distribuição de tamanho e forma de poros completamente ao acaso, segue o modelo de Debye, Anderson e Brumberger (DAB). A função de correlação  $\gamma_0(r)$  é uma exponencial dada por:

$$\gamma_0(r) = \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \quad (3.46)$$

onde:

$a$  é a distância de correlação da estrutura.

A intensidade de espalhamento do modelo DAB pode ser escrita como:

$$I(q) = \frac{I(0)}{(1+a^2q^2)^2} \quad (3.47)$$

A intensidade  $I(q)$  pode ser linearizada utilizando as variáveis  $I(q)^{-1/2}$  e  $q^2$ , resultando em:

$$I(q)^{-1/2} = I(0)^{-1/2} + I(0)^{-1/2} a^2 q^2 \quad (3.48)$$

Desse modo, um gráfico de  $I(q)^{-1/2}$  versus  $q^2$  é uma reta cuja inclinação é  $I(0)^{-1/2} a^2$  e intercepto  $I(0)^{-1/2}$ . A distância de correlação  $a$  será dada por:

$$a = \left( \frac{I(0)^{-1/2} a^2}{I(0)^{-1/2}} \right)^{1/2} \quad (3.49)$$

Em adição, temos que:

$$\gamma_0(0) = -\frac{1}{a} \quad (3.50)$$

A superfície por unidade de volume (S/V) é dada por:

$$\left( \frac{S}{V} \right) = -4\phi(1 - \phi)\gamma_0(0) = \frac{4\phi(1 - \phi)}{a} \quad (3.51)$$

### 3.3.2.2 Experimental

Quando um feixe monocromático (de comprimento de onda de 405 nm, 543 nm e 612 nm) incide perpendicularmente sobre uma amostra de aerogel de sílica, parte de sua energia é espalhada e parte é absorvida. O feixe espalhado atinge o anteparo (semitransparente) e forma uma imagem, denominada imagem de espalhamento.

Com o auxílio da câmera fotográfica é registrado a imagem do espalhamento provocado pelo aerogel. Posteriormente é realizado o espalhamento parasita, ou seja, a câmera fotográfica registra a fotografia somente do feixe de luz.

Através do programa utilizado no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) de Campinas-SP, chamado “cake 2”, é feita a diferença entre as imagens do espalhamento pela amostra e o espalhamento parasita e faz a integral da imagem nos  $2\pi$  em função da distância do centro de espalhamento (raio). Então, a intensidade da luz espalhada  $I(q)$  corrigida é obtida em função do ângulo de espalhamento podendo ser descrita em termos do módulo do vetor de espalhamento  $q$ , dada pela equação 3.27.

O vetor de espalhamento  $q$  obtido é utilizado para posterior cálculo do ângulo de espalhamento  $\theta$  em função da distância de espalhamento verdadeira (raio verdadeiro). Através da equação 3.27 obtemos o vetor de espalhamento verdadeiro para o nosso caso. A intensidade de espalhamento  $I(q)$  verdadeira também é corrigida pela distância do centro de espalhamento verdadeira (raio verdadeiro).

A figura 3.14 é uma imagem ilustrativa que representa o espalhamento de luz com comprimento de onda de 405 nm.



Figura 3.14: Imagem ilustrativa que representa o espalhamento de luz com comprimento de onda de 405 nm.

A figura 3.15 é uma imagem ilustrativa do aerogel de sílica iluminado com comprimento de onda de 405 nm.



Figura 3.15: Imagem ilustrativa que representa o Aerogel iluminado com comprimento de onda de 405 nm.

A figura 3.16 é uma imagem do aparato experimental utilizado para as medidas de espalhamento de luz visível.



Figura 3.16: Imagem do aparato experimental utilizado para as medida de espalhamento de luz visível com comprimentos de onda de 405 nm, 543 nm e 612 nm.

A figura 3.17 é uma imagem do porta amostra utilizado nas medidas de espalhamento de luz visível.



Figura 3.17: Imagem do porta amostra utilizado para as medida de espalhamento de luz visível com comprimentos de onda de 405 nm, 543 nm e 612 nm.

## Resultados e discussão

### 4.1 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas obtidas para os aerogéis de sílica (com HCl, HBr e HNO<sub>3</sub>) estão representadas na figura 4.1.

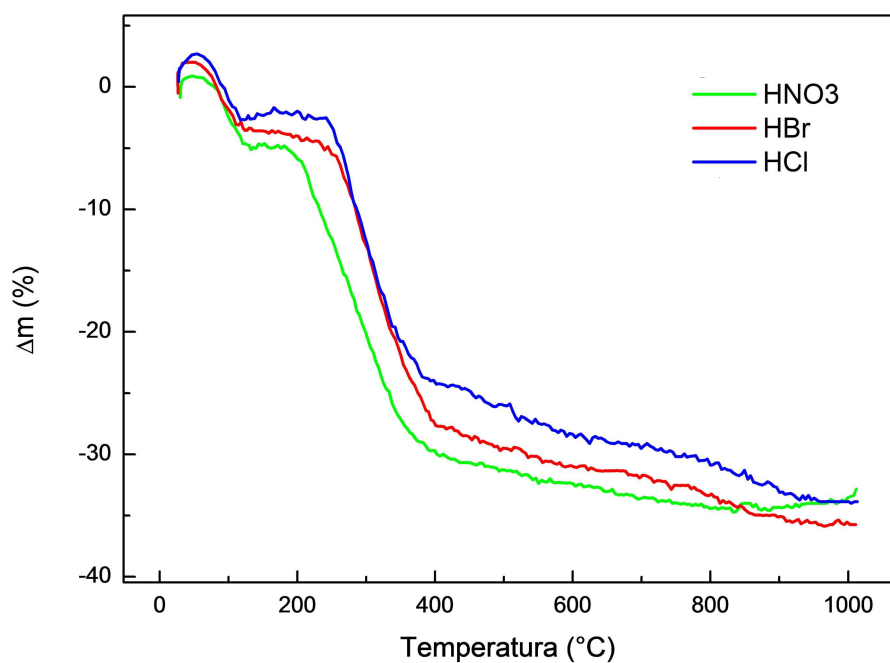


Figura 4.1: Curvas de Análise Termogravimétrica obtidas para as amostras de aerogéis de sílica preparadas neste trabalho.

As curvas de análise termogravimétrica da figura 4.1 para os aerogéis de sílica apresentam uma perda de massa de aproximadamente 38% para o aerogel com HBr, uma perda de massa de aproximadamente 35% para o aerogel com HCl e uma perda de aproximadamente 34% para o aerogel com HNO<sub>3</sub>.

## 4.2 Adsorção de Nitrogênio

A figura 4.2 mostra as curvas das isotermas de adsorção de Nitrogênio obtidas na temperatura do Nitrogênio líquido para os aerogéis de sílica (com HCl, HBr e HNO<sub>3</sub>), usando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2010.

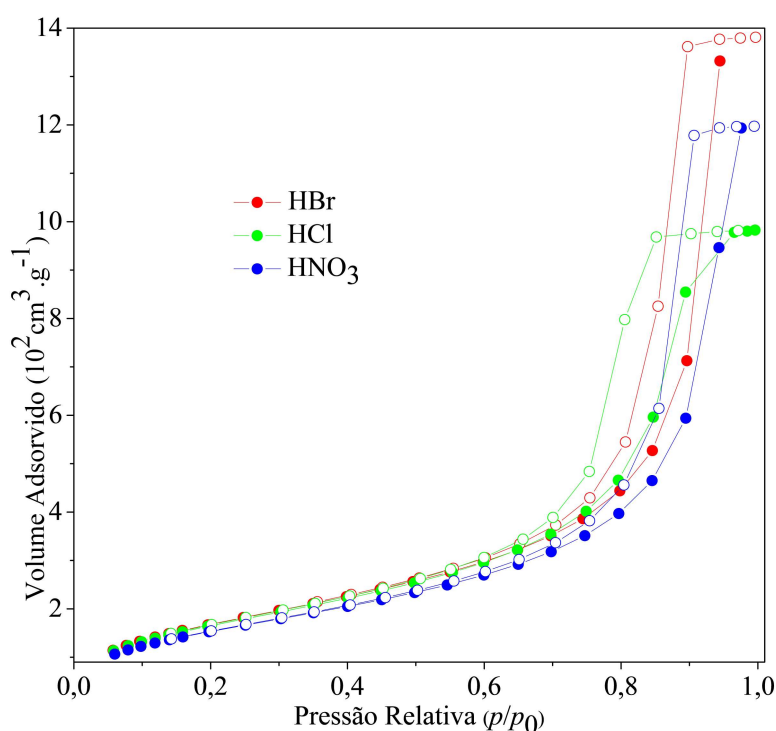


Figura 4.2: Isotermas de adsorção e desorção de Nitrogênio obtidas para as amostras de aerogéis de sílica preparadas neste trabalho. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é representada por ● e a curva de desorção é representada por ○.

As isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para as amostras são semelhantes a do tipo IV, de acordo com a classificação geral da IUPAC. Neste tipo de isoterma, para pressões relativas baixas, prevalece a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. Em pressões relativas maiores, a espessura da camada adsorvida aumenta com a pressão até ocorrer condensação do nitrogênio na classe de mesoporos cujo raio coincide com raio de Kelvin na equação que relaciona o tamanho de poro com a pressão de condensação. Nas isotermas apresentadas na figura 4.2, observa-se um aumento abrupto no volume adsorvido em torno

de uma pressão relativa de 0.80, o que evidencia a presença de uma mesoporosidade com distribuição de tamanho de poros bastante estreita.

As histeres obtidas para as amostras são semelhantes a do tipo H1, de acordo com a classificação geral da IUPAC. Este tipo de histerese, é característica de poros de formato cilíndrico.

Nas tabelas 4.1 e 4.2 estão representados os parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidos a partir dos dados da adsorção de Nitrogênio. A superfície específica ( $S_{BET}$ ) foi determinada usando o método BET através das equações 3.19 e 3.20. O volume total de poros por unidade de massa da amostra ( $V_p$ ) foi obtido através do volume total de nitrogênio adsorvido num ponto próximo da pressão de saturação do nitrogênio ( $p/p_0 \approx 1$ ). Nas tabelas também estão representados a densidade aparente ( $\rho$ ) que foi determinada de acordo com o procedimento descrito na página 36 (equação 3.14) e também a densidade aparente ( $\rho_{N_2}$ ) de acordo com o procedimento descrito na página 38 (equação 3.15). O tamanho médio de poros ( $l_\phi$ ), o tamanho médio das partículas ( $l_{1-\phi}$ ) determinados pelas equações 3.23 e 3.16, respectivamente, e a fração de volume de poros ( $\phi$ ) determinada pela equação 3.18. Todos estão descritos nas páginas 38 e 41.

Tabela 4.1: Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas a partir dos dados de adsorção de Nitrogênio.

Amostras	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$l_\phi$ (nm)	$l_{(1-\phi)}$ (nm)
HCl	$624 \pm 9$	$1,52 \pm 0,02$	$9,7 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,2$
HBr	$637 \pm 9$	$2,14 \pm 0,03$	$13,4 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,3$
HNO <sub>3</sub>	$578 \pm 9$	$1,85 \pm 0,03$	$12,8 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,3$

Tabela 4.2: Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas a partir dos dados de adsorção de Nitrogênio.

Amostras	$\rho$	$\rho_{N_2}$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$\phi$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$l_\phi/l_{(1-\phi)}$
HCl	$0,35 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,05$	$0,77 \pm 0,03$	3,3
HBr	$0,28 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,05$	$0,82 \pm 0,03$	4,8
HNO <sub>3</sub>	$0,36 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,05$	$0,80 \pm 0,03$	4,1

A densidade aparente ( $\rho$ ) obtida por medidas diretas de massa e volume apresentou resultados distintos em relação aos respectivos valores determinados a partir dos valores de  $V_p$ , fornecido pela análise de adsorção de nitrogênio ( $\rho_{N_2}$ ).

### 4.3 Distribuição de Tamanho de Poros

A figura 4.3 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros (PSD) obtidas para os aerogéis de sílica (com HCl, HBr e HNO<sub>3</sub>) deste trabalho. As curvas de distribuição do diâmetro dos poros foram determinadas pela equação clássica de Kelvin usando a isoterma de Harkins e Jura para a espessura da camada adsorvida, através de uma rotina numérica da Micromeritics com modelo de poros cilíndricos.

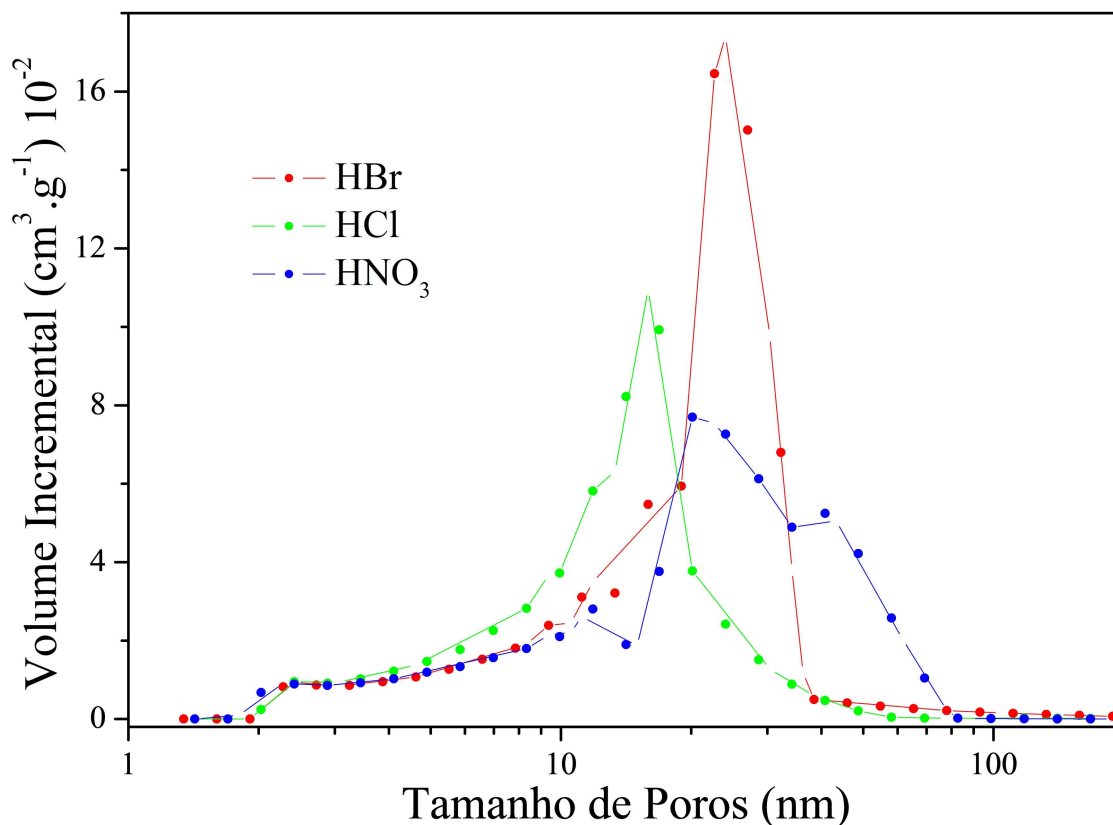


Figura 4.3: Distribuição de tamanho de poros para as amostras de aerogéis.

As curvas de distribuição do tamanho de poros da figura 4.3 para os aerogéis de sílica apresentam um máximo em torno de 23 nm para o aerogel com HBr, um máximo em torno de 17 nm para o aerogel com HCl e um máximo em torno de 20 nm para o aerogel com HNO<sub>3</sub>. As curvas obtidas se deslocam para a região de mesoporos.



## 4.4 Espalhamento de Luz Visível

### 4.4.1 Massa Fractal

A figura 4.4 mostra a intensidade de espalhamento de luz visível  $I(q)$  ( $\lambda = 405$  nm) em função do módulo do vetor espalhamento  $q$  em escala bi logarítmica para amostras de aerogéis de sílica preparados (com HCl, HBr e  $\text{HNO}_3$ ) deste trabalho.

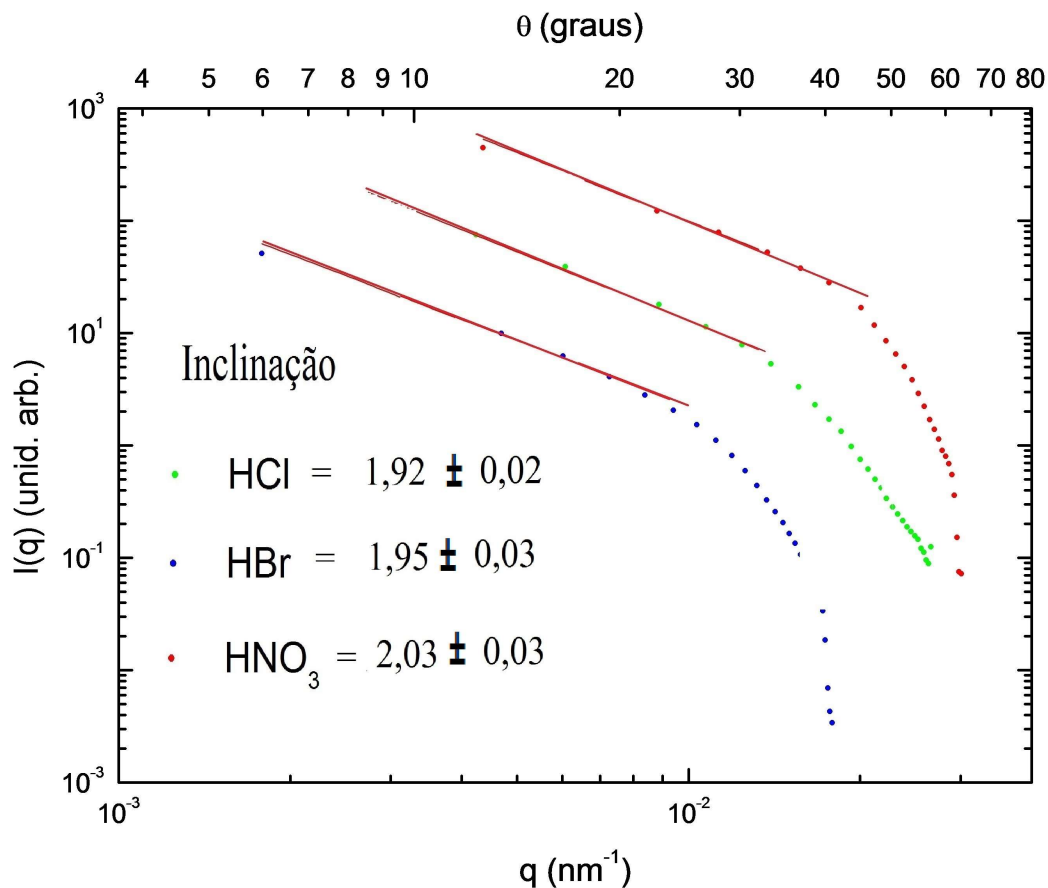


Figura 4.4: Intensidade de espalhamento  $I(q)$  em função do vetor de espalhamento  $q$  em escala logarítmica para as amostras de aerogéis ( $\lambda = 405$  nm).

A figura 4.5 mostra a intensidade de espalhamento de luz visível  $I(q)$  ( $\lambda = 543 \text{ nm}$ ) em função do módulo do vetor espalhamento  $q$  em escala bi logarítmica para amostras de aerogéis de sílica preparados (com HCl, HBr e  $\text{HNO}_3$ ) deste trabalho.

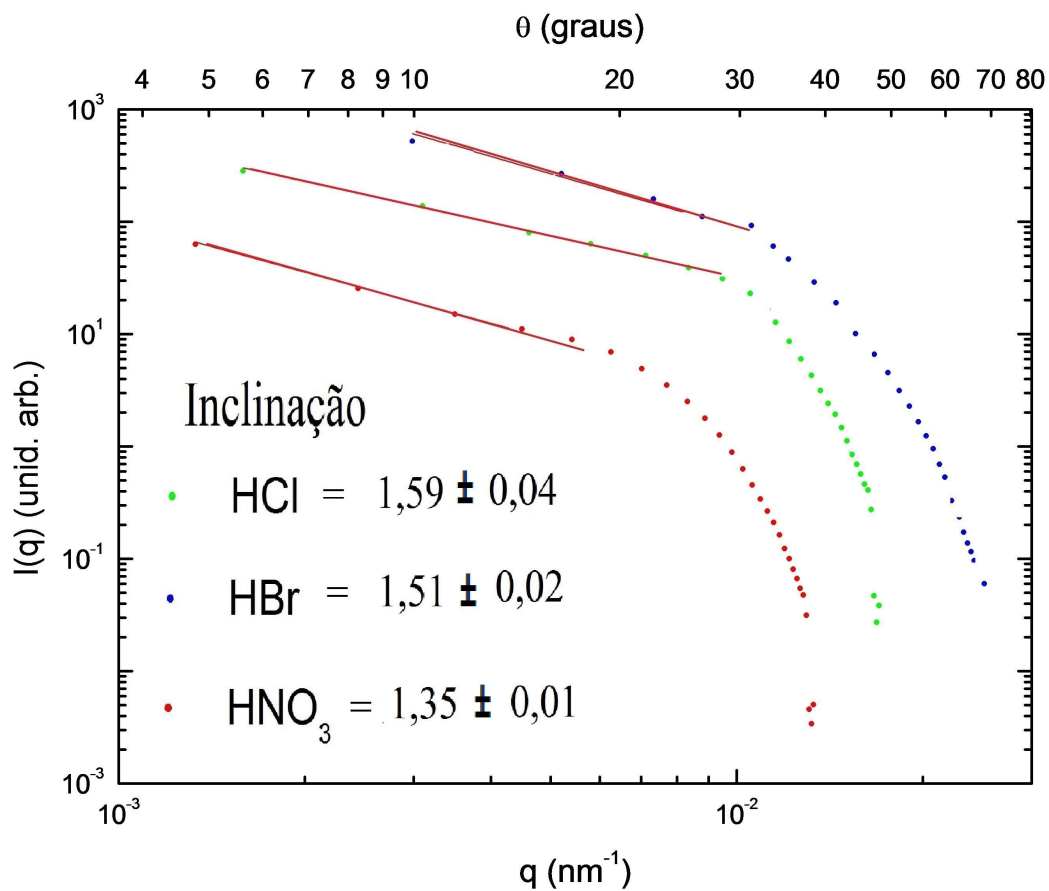


Figura 4.5: Intensidade de espalhamento  $I(q)$  em função do vetor de espalhamento e em escala logarítmica para as amostras de aerogéis ( $\lambda = 543 \text{ nm}$ ).

A figura 4.6 mostra a intensidade de espalhamento de luz visível  $I(q)$  ( $\lambda = 612$  nm) em função do módulo do vetor espalhamento  $q$  em escala bi logarítmica para amostras de aerogéis de sílica preparados (com HCl, HBr e  $\text{HNO}_3$ ) deste trabalho.

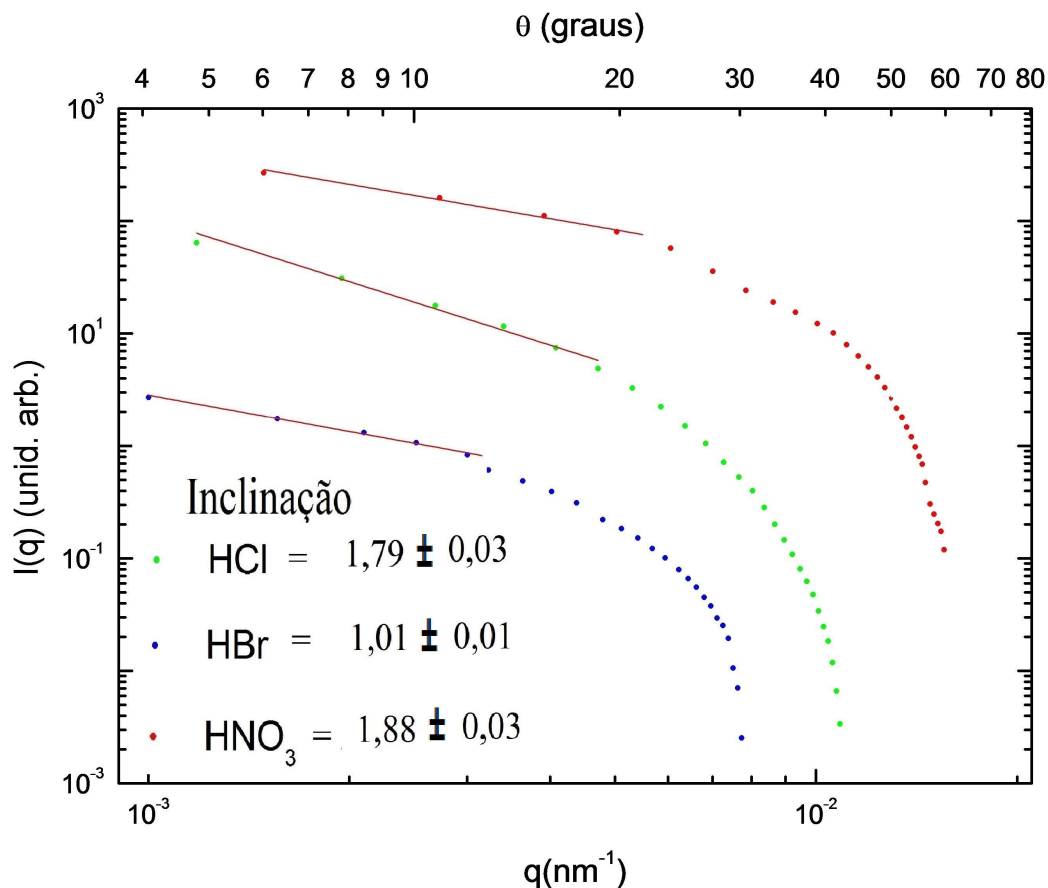


Figura 4.6: Intensidade de espalhamento  $I(q)$  em função do vetor de espalhamento e em escala logarítmica para as amostras de aerogéis ( $\lambda = 612$  nm).

As curvas de espalhamento de luz visível dos aerogéis de sílica mostradas na figura 4.4, figura 4.5 e figura 4.6 exibem características de estruturas de fractal de massa, pois  $I(q)$  é aproximadamente uma lei de potência em  $q$  do tipo  $I(q) \propto q^{-D}$ . O parâmetro  $D$  foi obtido através da inclinação da reta resultante da curva dada pelo espalhamento de luz  $I(q) \times q$  em escala bi logarítmica traçada em um determinado intervalo. As curvas exibem uma mudança no comportamento da lei de potência (crossover) na região de baixos- $q$ , relacionada com o tamanho característico ( $\xi$ ) finito do domínio fractal de massa. Enquanto que uma mudança de comportamento da lei de potência na região de altos- $q$ , indica o tamanho da partícula primária ( $r_0$ ) que constitui o fractal de massa.

Os parâmetros estruturais (a dimensão fractal  $D$ , o tamanho característico do domínio fractal de massa  $\xi$  e o tamanho característico da partícula primária  $r_0$ ) das amostras de aerogéis de sílica foram obtidos através do ajuste do modelo aproximado de Teixeira dado pela equação 3.35, e são mostrados na tabela 4.3, tabela 4.4 e tabela 4.5.

Tabela 4.3: Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas a partir dos dados de espalhamento de luz visível de comprimento de onda de 405 nm.

Amostras	$\xi$ (nm)	D	$r_0$ (nm)
HCl	$560 \pm 8$	$1,92 \pm 0,02$	$122 \pm 2$
HBr	$549 \pm 8$	$1,95 \pm 0,03$	$200 \pm 3$
HNO <sub>3</sub>	$493 \pm 8$	$2,03 \pm 0,03$	$111 \pm 2$

Tabela 4.4: Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas a partir dos dados de espalhamento de luz visível de comprimento de onda de 543 nm.

Amostras	$\xi$ (nm)	D	$r_0$ (nm)
HCl	$722 \pm 10$	$1,59 \pm 0,04$	$213 \pm 3$
HBr	$725 \pm 10$	$1,51 \pm 0,02$	$233 \pm 3$
HNO <sub>3</sub>	$730 \pm 10$	$1,35 \pm 0,01$	$197 \pm 3$

Tabela 4.5: Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas a partir dos dados de espalhamento de luz visível de comprimento de onda de 612 nm.

Amostras	$\xi$ (nm)	D	$r_0$ (nm)
HCl	$827 \pm 12$	$1,79 \pm 0,03$	$256 \pm 4$
HBr	$813 \pm 12$	$1,01 \pm 0,01$	$232 \pm 4$
HNO <sub>3</sub>	$823 \pm 12$	$1,88 \pm 0,03$	$214 \pm 3$

A dimensão fractal  $D$  para as intensidades  $I(q)$  com os diferentes comprimentos de onda ( $\lambda = 405$  nm,  $543$  nm e  $612$  nm) está no intervalo  $1 < D < 3$ , que é uma medida da dimensão do fractal de massa do cluster.

## 4.4.2 Modelo DAB

A figura 4.7 mostra o gráfico  $I(q)^{-1/2}$  versus  $q^2$  dos dados obtidos pelo espalhamento de luz visível ( $\lambda=405$  nm) para amostras de aerogéis de sílica preparados (com HCl, HBr e  $\text{HNO}_3$ ) deste trabalho.

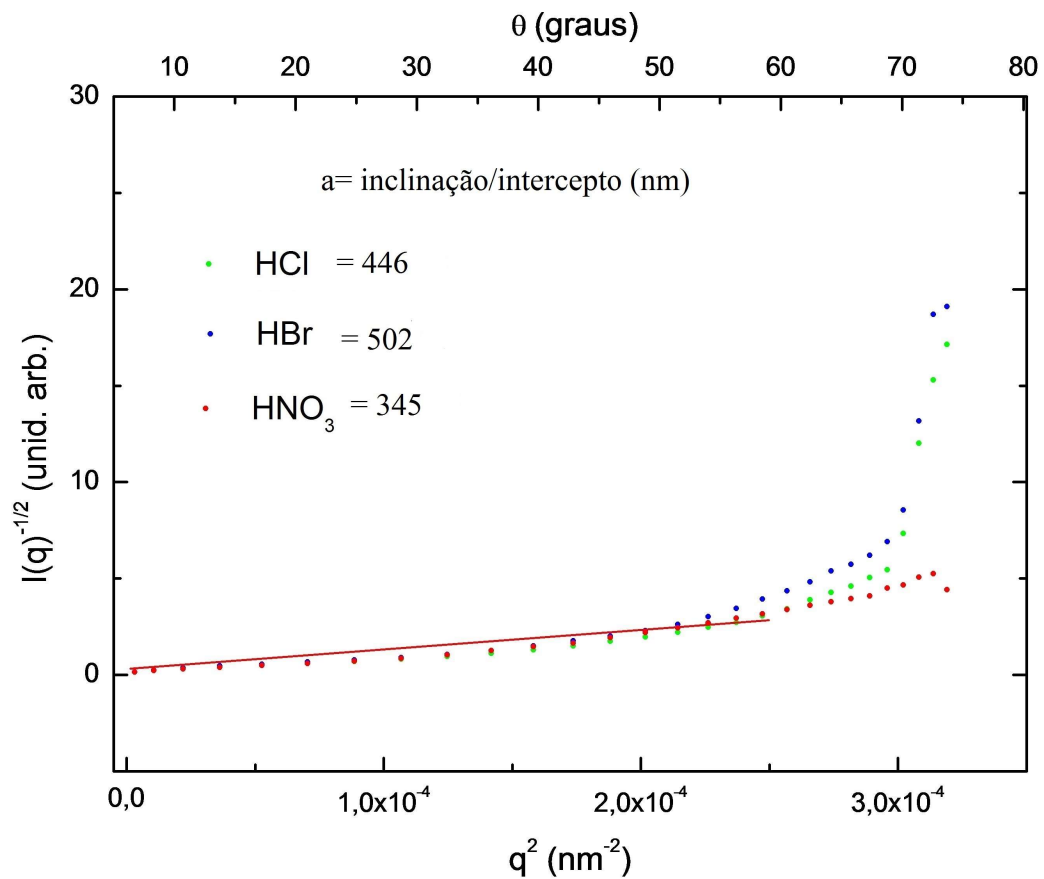


Figura 4.7:  $I(q)^{-1/2}$  versus  $q^2$  para as amostras de aerogéis ( $\lambda= 405$  nm).

A figura 4.8 mostra o gráfico  $I(q)^{-1/2}$  versus  $q^2$  dos dados obtidos pelo espalhamento de luz visível ( $\lambda=543$  nm) para amostras de aerogéis de sílica preparados (com HCl, HBr e  $\text{HNO}_3$ ) deste trabalho.

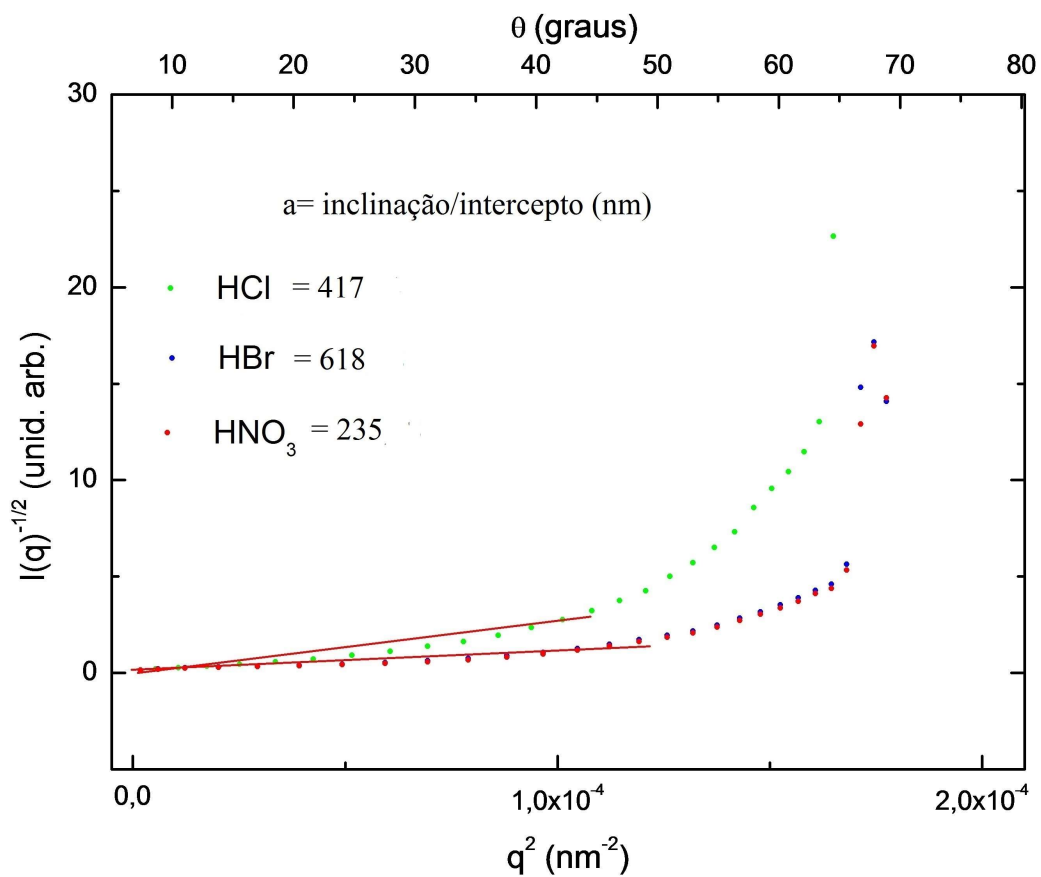


Figura 4.8:  $I(q)^{-1/2}$  versus  $q^2$  para as amostras de aerogéis ( $\lambda= 543$  nm).

A figura 4.9 mostra o gráfico  $I(q)^{-1/2}$  versus  $q^2$  dos dados obtidos pelo espalhamento de luz visível ( $\lambda=612$  nm) para amostras de aerogéis de sílica preparados (com HCl, HBr e  $\text{HNO}_3$ ) deste trabalho.

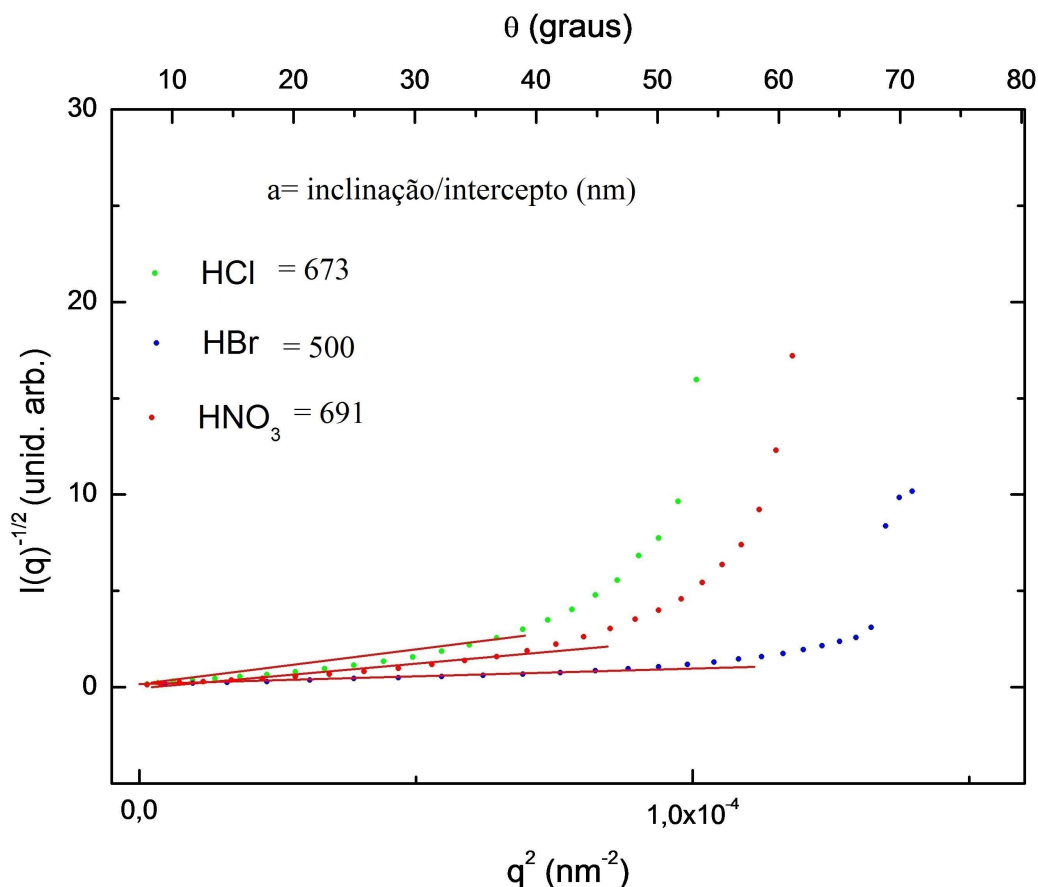


Figura 4.9:  $I(q)^{-1/2}$  versus  $q^2$  para as amostras de aerogéis ( $\lambda=612$  nm).

De acordo com a equação 3.48, a relação linear entre as variáveis  $I(q)^{-1/2}$  e  $q^2$  é característica do espalhamento por uma amostra que segue o modelo de Debye, Anderson e Brumberger (DAB). A inclinação da reta do gráfico é igual a  $I(0)^{-1/2}a^2$  e o intercepto igual a  $I(0)^{-1/2}$ . Através da relação entre eles, de acordo com a equação 3.34, é determinada a distância de correlação da estrutura ( $a$ ). Assim, os demais parâmetros estruturais decorrentes, como a função de correlação da estrutura ( $\gamma(0)$ ) e a superfície por unidade de volume da amostra ( $S/V$ ) são determinados pelas equações 3.49 e 3.50, respectivamente. Todos esses parâmetros estruturais são mostrados na tabela 4.6, tabela 4.7 e tabela 4.8. Nas tabelas também estão representados a fração de volume de poros ( $\phi$ ) determinada pela equação 3.17, o tamanho médio de poros ( $l_\phi$ ) e o tamanho médio de partículas ( $l_{1-\phi}$ ) determinados pelas equações 3.36 e 3.37, respectivamente. Todo o procedimento é descrito na página 46.

Tabela 4.6: Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas pelo modelo DAB a partir dos dados de espalhamento de luz visível com comprimento de onda de 405 nm.

Amostras	a (nm)	$\gamma_0(0)$ (nm <sup>-1</sup> )	S/V (nm <sup>-1</sup> )	$l_\phi$ (nm)	$l_{(1-\phi)}$ (nm)	$\phi$	$l_\phi/l_{(1-\phi)}$
HCl	446	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^3$	531,5	0,84	5,2
HBr	503	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^3$	578,4	0,87	6,6
HNO <sub>3</sub>	345	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^3$	410,7	0,84	5,2

Tabela 4.7: Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas pelo modelo DAB a partir dos dados de espalhamento de luz visível com comprimento de onda de 543 nm.

Amostras	a (nm)	$\gamma_0(0)$ (nm <sup>-1</sup> )	S/V (nm <sup>-1</sup> )	$l_\phi$ (nm)	$l_{(1-\phi)}$ (nm)	$\phi$	$l_\phi/l_{(1-\phi)}$
HCl	417	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^3$	497,2	0,84	5,2
HBr	618	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^3$	710,3	0,87	6,6
HNO <sub>3</sub>	235	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^3$	279,4	0,84	5,2

Tabela 4.8: Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidas pelo modelo DAB a partir dos dados de espalhamento de luz visível com comprimento de onda de 612 nm.

Amostras	a (nm)	$\gamma_0(0)$ (nm <sup>-1</sup> )	S/V (nm <sup>-1</sup> )	$l_\phi$ (nm)	$l_{(1-\phi)}$ (nm)	$\phi$	$l_\phi/l_{(1-\phi)}$
HCl	673	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^3$	802,0	0,84	5,2
HBr	500	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^3$	575,2	0,87	6,6
HNO <sub>3</sub>	691	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^3$	823,6	0,84	5,2



## Comparações

Este capítulo apresenta as comparações dos resultados das características estruturais obtidos por adsorção de Nitrogênio e espalhamento de luz visível para as amostras híbridas utilizadas na atual pesquisa.

Tabela 5.1: Fração de volume de poros e densidade aparente das amostras de aerogéis de sílica obtidas pelo método BET e por medidas direta de massa e volume, respectivamente.

Amostras	BET		Luz	
	$\phi$	$\rho_{N_2}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\phi$	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )
HCl	0,77	0,51	0,84	0,35
HBr	0,82	0,39	0,87	0,28
HNO <sub>3</sub>	0,80	0,43	0,84	0,36

A fração de volume de poros ( $\phi$ ) existentes na amostra estimada a partir da densidade da sílica  $\rho_S$  e da densidade aparente  $\rho_{N_2}$  apresentou resultados similares com os respectivos valores estimados a partir das densidades da sílica  $\rho_S$  e a densidade aparente  $\rho$  (Equações 3.17 e 3.18, respectivamente).

A densidade aparente ( $\rho$ ) obtida por medidas diretas de massa e volume (Equação 3.14) apresentou valores menores quando comparados aos respectivos valores determinados a partir do Volume de poros ( $V_p$ ), fornecido pela análise de adsorção de nitrogênio ( $\rho_{N_2}$ ) (Equação 3.15). Este fato se deve ao não preenchimento de todos os poros presentes, confirmando a macroporosidade observada a partir do espalhamento de luz visível.

Tabela 5.2: Tamanho médio de poros das amostras de aerogéis de sílica obtidas pelo método BET e espalhamento de luz visível com os três diferentes comprimentos de onda.

Amostras	$l_{\phi}$ (nm)			
	BET	$\lambda = 405nm$	$\lambda = 543nm$	$\lambda = 612nm$
HCl	9,7	$2,7 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^3$
HBr	13,4	$3,8 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^3$
HNO <sub>3</sub>	12,8	$2,1 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$4,3 \cdot 10^3$

Tabela 5.3: Tamanho médio das partículas das amostras de aerogéis de sílica obtidas pelo método BET e espalhamento de luz visível com os três diferentes comprimentos de onda.

Amostras	$l_{1-\phi}$ (nm)			
	BET	$\lambda = 405nm$	$\lambda = 543nm$	$\lambda = 612nm$
HCl	2,9	531,5	497,2	802,0
HBr	2,8	578,4	710,3	575,2
HNO <sub>3</sub>	3,1	410,7	279,4	823,6

Os resultados obtidos para o tamanho de poros e tamanho de partículas obtidos através da análise de adsorção de Nitrogênio (Equações 3.23 e 3.16, respectivamente) apresentaram grande discrepância quando comparados aos obtidos pelo espalhamento de luz visível (Equações 3.36 e 3.37, respectivamente) para os três comprimentos de onda ( $\lambda = 405$  nm,  $543$  nm e  $612$  nm).

Tabela 5.4: Relação do Tamanho médio de poros e de partículas das amostras de aerogéis de sílica obtidas pelo método BET e espalhamento de luz visível com os três diferentes comprimentos de onda.

Amostras	$l_{\phi}/l_{1-\phi}$			
	BET	$\lambda = 405nm$	$\lambda = 543nm$	$\lambda = 612nm$
HCl	3,3	5,2	5,2	5,2
HBr	4,8	6,9	6,9	6,9
HNO <sub>3</sub>	4,1	5,2	5,2	5,2

Apesar das técnicas apresentarem diferentes tamanhos de poros e partículas, a relação entre diâmetro de poro e tamanho de partícula são equivalentes mesmo quando vista em diferentes escalas.

## Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo preparar aerogéis ORMOSIL's hidrolisados em meio ácido (HCl, HBr e HNO<sub>3</sub>). Foram obtidas amostras de aproximadamente 25 x 20 x 5 mm<sup>3</sup> sem trincas ou fraturas. As amostras foram caracterizadas através das medidas de densidade aparente, análise da distribuição de poros, área superficial por adsorção de Nitrogênio e espalhamento de luz visível em 3 diferentes comprimentos de onda.

A partir das isotermas de adsorção de Nitrogênio foi possível determinar a distribuição de tamanho de poros. As curvas de distribuição de tamanho de poros dos aerogéis se deslocam mais acentuadamente para a região de mesoporos e define picos relativamente estreito com o máximo em torno de 17 nm para o aerogel com HCl, o máximo em torno de 23 nm para o aerogel com HBr e o máximo em torno de 20 nm para o aerogel com HNO<sub>3</sub>.

A partir das isotermas de adsorção de Nitrogênio também foi possível determinar a área superficial dos aerogéis. Estes valores estão representados na tabela abaixo.

Amostras	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
HCl	624
HBr	637
HNO <sub>3</sub>	578

O valor da densidade aparente obtida através da determinação direta de massa e volume e obtidas também a partir da adsorção de nitrogênio estão representados na tabela abaixo.

Amostras	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$\rho_{N_2}$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )
	Medida direta de massa e volume	Adsorção de Nitrogênio
HCl	0,51	0,35
HBr	0,39	0,28
HNO <sub>3</sub>	0,43	0,36

A densidade aparente ( $\rho_{N_2}$ ) obtida por adsorção de Nitrogênio é menor do que a densidade aparente ( $\rho$ ) obtida por medidas direta de massa e volume devido a técnica de adsorção não preencher os grandes poros presentes nas amostras. Portanto, a densidade verdadeira das amostras é a obtida por medidas direta de massa e volume.

O valor da porosidade medido através da determinação direta de massa e volume apresentaram resultados semelhantes aos valores determinados a partir da adsorção de nitrogênio. Estes valores estão representados na tabela abaixo.

Amostras	$\phi$ (%)	$\phi$ (%)
	Medida direta de massa e volume	Adsorção de Nitrogênio
HCl	84	77
HBr	87	82
HNO <sub>3</sub>	84	80

A fração de volume de poros presente na amostra obtidos por adsorção de Nitrogênio é menor do que a obtida por medidas direta de massa e volume devido ao fato da densidade aparente obtida por adsorção de Nitrogênio ter apresentado valores maiores.

Os aerogéis de sílica preparados através da hidrólise ácida utilizando HCl, HBr e HNO<sub>3</sub> separadamente apresentaram uma estrutura que pode ser descrita como fractal de massa. A dimensão fractal (D) encontrada para esses aerogéis nos 3 comprimentos de onda ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ ,  $543 \text{ nm}$  e  $612 \text{ nm}$ ) está representada na tabela abaixo.

Amostras	D		
	$\lambda = 405 \text{ nm}$	$\lambda = 543 \text{ nm}$	$\lambda = 612 \text{ nm}$
HCl	1,92	1,59	1,79
HBr	1,95	1,51	1,01
HNO <sub>3</sub>	2,03	1,35	1,88

O tamanho médio dos poros e das partículas determinadas pelo BET e pelo espalhamento de luz apresentaram grande discrepância. Essa discrepância se dá ao fato da técnica de adsorção, fazer a determinação desses parâmetros através da adsorção e da desorção de nitrogênio nos poros, enquanto que a determinação desses parâmetros através da técnica de espalhamento de luz está diretamente associada à dimensão do comprimento de onda da luz utilizada na medida ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ ,  $543 \text{ nm}$  e  $612 \text{ nm}$ ).

Apesar das técnicas apresentarem diferentes tamanhos de poros e partículas, a relação entre diâmetro de poro e tamanho de partícula são equivalentes mesmo quando vista em diferentes escalas. Estes valores estão representados na tabela abaixo.

Amostras	$l_\phi/l_{1-\phi}$	$l_\phi/l_{1-\phi}$
	Espalhamento de luz visível	Adsorção de Nitrogênio
HCl	5,2	3,3
HBr	6,6	4,8
HNO <sub>3</sub>	5,2	4,1

# Referências Bibliográficas

---

- [1] SCHERER, G. W., In: **Proceedings of the Winter School of Glasses and ceramics from Gels, Sol-Gel Science and Technology**, São Paulo, Brazil, p. 81-87., 1989.
- [2] BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W., **Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, San Diego : Academic Press, 1990.
- [3] BRADLEY, D.C.; MEHROTRA, R.C.; and GAUR, D.P., **Metal Alkoxides** (academic Press, NY., (1978)
- [4] GRAHAM, T., **Journal of the Chemical Society**, v. 17, p. 38-327, 1864.
- [5] HURD, C.B., **Chemical Review**, v. 22(3), p. 403-422, 1938.
- [6] KISTLER, S.S., **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 34, p.52-64, 1932.
- [7] GREFFCKEN, W. and BERGER, E., German Patent no 73411, Maio 1939.
- [8] SCHROEDER, H. G.; HASS, THUN, R. E., in: **Physics of thin films**, v. 5, p.87 141, 1968.
- [9] ROY, R., **Journal of the American Ceramic Society**, v. 39, no4, p. 145-146, 1956.
- [10] ROY, R., **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, no 6, p. 344, 1964.
- [11] DELL, R. M, **7th International Symposium on the Reactivity of Solids**, editors. ANDERSON, J.D.; ROBERTS M.W.; STONE, F. S., New York: Chapman and Hall, p. 553-556, 1972.
- [12] WOODHEAD, J.L., **Silicates Industriels**, v. 37, p. 191-194, 1972.
- [13] PILLA, V.; ANADRADE, A. A.; LIMA, S. M.; CATUNDA, T.; DONATTI, D.A.; VOLLET, D. R.; RUIZ, A .I., **Optical Materials**, v. 24(3), p. 483-489, 2003.
- [14] SECRIST, D.R.; MACKENZIE, J.D., **Modern aspects of the vitreous state, editor: Mackenzie, J. D.**; London: Butterworths, v.3, p. 149, 1964.

- 
- [15] JINGERSONS, B. and STRAUANIS, M.E., **Colloids Chemistry**, McMillan Co., New York 1962.
- [16] WEISER, H.B. and MILLIGAN, W.O., in **“Advances in Colloids Science”**, Kraemer, E., Ed.(Interscience, New York, 1942), Vol.1, pp.227-246. 105
- [17] ILER, R.K., **“The Colloid Chemistry of Silica and Silicates”** Coenell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1935; and **“The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties”**, Wiley, N.Y., 1979.
- [18] KAMYA, K. and YOKO, T., **Journal Mater Science.**, v. 21, p.842, (1986).
- [19] CHANG, S.Y. and RING, T.A., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 56, p. 147-148,(1992).
- [20] KLEMPERER, W.G. and RAMAMURTHI, S.D., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.16 , p. 121, (1990).
- [21] COLBY, M.W.; OSAKA, A.; MACKENZIE, J.D., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 99(1), p. 129-139, 1988.
- [22] GOTTARDI, V.; GUGLIELMI, M.; BERTOLUZZA, A.; FAGNANO, C.; MORELLI, M.A., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 63(1), p. 71-80, 1984.
- [23] DEBSIKDAR, J. C., **Advanced Ceramic Material**, v.1, p. 93, 1986.
- [24] ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., **Science**, v.279, p.548-552, 1998.
- [25] SCHERER, G.W., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1-3, p.77-92, 1988.
- [26] PAJONK, G.M.; LACROIX, M. R.; ABOUARNADASSE, S.; CHAOUKI, J.; KLVANA, D.; **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.121, p.66-67 ,1990.
- [27] SCHERER, G.W., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1-3, p.77-92, 1988.
- [28] HENCH, L.L.; WILSON, M.J.R., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n.1-3, p.234-243, 1990.
- [29] KISTLER, S. S., **Nature**, v. 127, p. 741, 1931.
- [30] FRICKE, J.; REICHENAUER, G., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.95-96, parte 2, p.1135-1141, 1987.
- [31] HENCH, L.L, **Sol-Gel Silica**, Noyes, New Jersey, 1998.

- 
- [32] BANGI, U.K.H.; RAO, A.V.; RAO, A.P., **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, p.1-10, 2008.
- [33] ARAVIND, P.R.; SHAJESH, P., SORARU, G.D.; WARRIER, K.G.K., **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.54, p. 105-117, 2010.
- [34] SARAWADE, P.B.; KIM, J.K.; KIM, H.K.; KIM, H.T., **Applied Surface Science**, v.254, p.574-579, 2007.
- [35] SCHUBERT, U.; HUSING, N.; “**Synthesis of inorganic materials**”, Wiley-VCH, Alemanha, 1º ed., cap. 4 (2001);
- [36] ROSA-FOX, N. de La; PINERO, M.; ESQUIVIAS, L.; “**Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sonogels**”, Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sonogels- 26 April 2002,American Scientific Publishers (2003);
- [37] SCHOTTNER, G., “**Hybrid sol-gel derived polymers: Applications of multifunctional materials**”, Chemicals Materials 13, páginas 3422-3435 (2001);
- [38] DONATTI, D.A., **Estudo do processo sol-gel para a obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos**, 2003, 117 f, Tese (livre docência) -Universidade Estadual Paulista, Intituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2003.
- [39] SHAW, D. J., **Introduction to Colloid e Surface Chemistry**, 4ª Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.
- [40] GREGG, S. J. E., SING, K. S. W., **Surface Area and Porosity**, 2ª Edition, Academic Press, London, 1982.
- [41] MACKENZIE, R. C., **Diferencial Thermal Analysis.**, London: Academic Press, v. 1 and 2, 1969.
- [42] SING, K., **Colloids and Surfaces A**, v. 9, p. 187-188 (2001).
- [43] BRUNNAUER, S., EMMET, P. H., **Journal American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- [44] BRUNNAUER, S., **The adsorption of gases and vapors**, University press, Oxford, 1945.
- [45] HARKINS, W.D., JURA, G., **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, p. 1362-1366, 1944.
- [46] DAVIS, R. T., DEWITT, T. W., EMMETT, P. H., **The Journal of Physical Chemistry**, v. 51(6), 1232-1248, 1947.



- 
- [47] PARTYKA, S., ROQUEROL, F., ROQUEROL, J., **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 68(1), p. 21-31, 1979.
- [48] LEOFANTI, G., PANDOVAN, M., TOZZOLA, G., VENTURELLI, B., **Catalysis Today**, v. 41, p. 207-217, 1998.
- [49] POROD, G., **General Theory In: Small Angle X-Ray Scattering**, Eds. GLATTER, O., KRATKY, O., Academic Press, London, 1982.
- [50] RULAND, W., **Journal of Applied Crystallography**, v. 4, p. 70-73, 1971.
- [51] MARTIN, J. E., ACKERSON, B. J., **Physical Review A**, v. 31(2), p. 1180-1182, 1985.
- [52] SCHAEFER, D. W., KEEFER, K. D., **Physical Review Letters**, v. 53(14), p. 1383-1386, 1984.
- [53] MARTIN, J. E., **Journal of Applied Crystallography**, v. 19, p. 25-27, 1986.
- [54] TEIXEIRA, J. ; **Journal of Applied Crystallography**; v.21, p.781-785, 1988.
- [55] DEBYE, P., BUECHE, A.M.; **Journal of Applied Physics**; v.20, p.518-525, 1949.