

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE GÉIS
OBTIDOS A PARTIR DE SONO -HIDRÓLISE DE TEOS
E TROCA DE FASE LÍQUIDA POR ACETONA**

Huemerson Maceti

Orientador: Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

Dissertação de Mestrado elaborada junto ao
Programa de Pós-Graduação em Física – Área
de Concentração em Física Aplicada, para
obtenção do Título de Mestre em Física.

Rio Claro (SP)

2003

620.112 Maceti, Huemerson

M142p Propriedades estruturais de géis obtidos a partir de sonohidrólise de TEOS e troca de fase líquida por acetona / Huemerson Maceti. – Rio Claro : [s.n.], 2003
47 f. : il., gráfs., fots.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Dimas Roberto Vollet

1. Ciência dos materiais. 2. Novos materiais. 3. Sol-gel. 4. SAXS. 5. UV-vis. 6. Análise térmica. I. Título.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

Prof. Dr. Dario Antônio Donatti

Prof. Dr. Luiz Antônio Barreiro

Huemerson Maceti

Rio Claro, 18 de dezembro de 2003.

Resultado: ***Aprovado***

Aos meus pais, José Pascoal Maceti e Leonilda Salete Ciol Maceti, mestres de toda uma vida, a quem dedico esta dissertação...

"Se um dia já homem feito e realizado, sentires que a terra cede a teus pés, que tuas obras se desmoronaram, que não há ninguém à tua volta para estender a mão, passa pela tua mocidade, volta à tua infância e balbucia entre lágrimas e esperanças as últimas palavras que sempre te restarão na alma:

Meu pai, Minha mãe"

(Rui Barbosa)

"Uma amizade verdadeira, é como uma alma em dois corpos"
(Aristóteles)

*"Sou amigo de Aristóteles e amigo de Platão...
... mas a verdade é minha maior amiga".*
(Sir. Isaac Newton)

*"Aquele que não espera o inesperado não o vislumbrará. Permanecerá para ele
inencontrável e inacessível".*
(Heráclito)

Agradecimentos:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet, por ter sido um grande orientador, em toda a extensão e mérito da palavra. Obrigado pelos grandes ensinamentos, na graduação, no mestrado e acima de tudo, por ser este grande amigo. Obrigado por estar sempre presente com palavras de ânimo, quando muitas vezes as dificuldades enfrentadas eram grandes. Este trabalho também é dedicado a você.

Aos professores Dario Antonio Donatti e Alberto Ibañez Ruiz, pelos preciosos ensinamentos e companheirismo no laboratório de materiais e nas disciplinas. Obrigado, acima de tudo, pela amizade e torcida.

Aos professores Roberto Naves Domingos e Jorge Roberto Pimentel, pela competência, pelas aulas e pela amizade.

A todos os professores do meu curso de graduação, que foram vitais para minha formação acadêmica.

Aos meus colegas de mestrado, pelas várias horas de estudos conjuntos, pelo incentivo e confiança (pela “peixada” de final de ano e pela festa junina, no paiol do “Coroné Pimenté”), pelo companheirismo e amizade!

Ao amigo José Nascimento Neto, pelas fotos das amostras.

A professora Silma Coimbra Mendes, pela amizade e ajuda na revisão dos textos.

A todos os meus amigos, por entenderem os momentos de ausência, pela amizade e companheirismo.

A todos os mestres e doutores com quem convivi, por serem exemplos de competência, humildade e, acima de tudo, sabedoria. Obrigado pelas palavras de conforto e pelo voto de confiança.

Aos meus amigos de graduação e, principalmente, aos amigos de república, pela amizade, companheirismo e torcida, durante todos estes anos.

A(s) minha(s) querida(s) família(s), pela torcida, pelo amor e fé no trabalho. Amo todos vocês.

Aos meus sobrinhos queridos, Matheus e Fernanda, por tornarem a vida mais alegre e bonita.

A Priscilla Ortolani Tonin “Maceti”, pela ajuda na língua inglesa, pelo amor e companheirismo durante todo o trajeto. Pelas noites de domingo em que me acompanhou ao laboratório para a tomada de medidas experimentais. Obrigado por ter compreendido as possíveis ausências, pelas palavras de conforto e pela confiança, enfim, por ter se tornado meu “porto seguro”. Este trabalho também é seu...

A Deus, por ter colocado em meu caminho pessoas tão maravilhosas!

SUMÁRIO

Índice	i
Resumo	iv
Abstract	vi
Lista de figuras	viii
Capítulo 1 – Introdução	01
Capítulo 2 – O processo Sol-Gel	03
Capítulo 3 – Materiais e Métodos Experimentais	12
Capítulo 4 – Resultados e Discussões	26
Conclusões	40
Referências Bibliográficas	43

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução	01
Capítulo 2 – O processo Sol-Gel	03
2.1. Sol-Gel dos alcóxidos de silício	05
2.1.1 Hidrólise e policondensação	05
2.1.2 Hidrólise por ultra-som.	07
2.1.3 Geleificação e envelhecimento	08
2.1.4. Secagem	09
2.1.5 Aplicações mais comuns	11
Capítulo 3 – Materiais e Métodos Experimentais	12
3.1. Preparação de amostras	12
3.1.1. Sono-hidrólise, geleificação e envelhecimento.	12
3.1.2. Troca de fase líquida por acetona e secagem dos géis.	13
3.1.3. Tratamento térmico das amostras	14
3.2 Métodos experimentais	14
3.2.1 Espalhamento de raios-x a baixos ângulos (SAXS)	14
3.2.1.1 Antecedentes teóricos.	14

3.2.1.2 SAXS – experimental	18
3.2.2 – Espectroscopia de Absorção de UV- visível	19
3.2.2.1 – A intensidade da absorção	22
3.2.3 - Análises Térmicas	23
3.2.3.1 - Análise Térmica Diferencial (DTA)	24
3.2.3. 2- Análise Termogravimétrica (TG)	24
3.2.3.3 - Dilatometria (DL)	24
3.2.4 – Medidas de densidade	24
3.2.4.1 – Densidade Aparente por Picnometria de Mercúrio (Hg)	24
3.2.4.2 – Densidade Real por Picnometria de Hélio (He)	25
Capítulo 4 – Resultados e Discussões	26
4.1 - SAXS – estágios de secagem	26
4.2 – Evolução Estrutural com a Temperatura	32
4.2.1 – Absorção de UV-visível	32
4.2.2 – Densidades Aparente e Real	33
4.2.3 – Contração Linear	34
4.2.4 – Análises Térmicas	36
Conclusões	40
Referências Bibliográficas	42

Sonogéis de sílica foram preparados a partir da sonohidrólise de tetraetilortosilicato (TEOS) e, após o envelhecimento, a fase líquida do gel foi trocada por acetona, durante a fase saturada do processo. A evolução estrutural durante a secagem do sonogel úmido com a fase líquida trocada por acetona foi estudada por espalhamento de raio-x a baixo ângulo (SAXS). A evolução estrutural do xerogel derivado do sonogel com fase líquida trocada por acetona, foi estudada em função da temperatura, por meio de espectroscopia de absorção UV-visível, medidas de densidade real e aparente, medidas de contração linear, e análises térmicas (DTA, TG e DL).

Os períodos associados à evolução estrutural determinados por SAXS estão de acordo com os períodos clássicos determinados a partir das características da taxa de evaporação da fase líquida, na obtenção de xerogéis. O gel úmido pode ser descrito como formado por partículas primárias (microclusters), com densidade de cerca de $1,8 \text{ g/cm}^3$, tamanho característico $a \sim 0,67 \text{ nm}$ e superfície fractal, que se juntam para formar uma estrutura fractal de massa, com dimensão fractal de massa $D \sim 2,2$ e comprimento característico $\lambda \sim 6,7 \text{ nm}$. À medida que a rede colapsa durante o período de taxa de evaporação constante, no qual o gel se mantém saturado com a frente de evaporação na superfície externa do gel, a estrutura fractal de massa vai se compactando, aumentando D e diminuindo λ , com alisamento da superfície fractal dos microclusters. O xerogel obtido ao término do processo de secagem apresenta características de um sistema com poros vazios e partículas não fractais, com superfície de interface lisa e área de superfície de cerca de $385 \text{ m}^2/\text{g}$.

Os resultados das medidas de densidade aparente, de DTA e TG, mostram que os géis perdem resíduos orgânicos e água fortemente ligada a temperaturas até $200\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$. Este evento está relacionado com o aumento da absorção na região de UV, que foi observada a temperaturas de até $250 \text{ }^\circ\text{C}$, sugerindo que a liberação de massa associada ao evento cria defeitos na rede de SiO_2 , como ligações (-O-C-O-) ou (-Si-C-) , aumentando a absorção no UV. Acima de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, as impurezas de carbono na rede começam a ser eliminadas aumentando o número de ligações (Si-O-Si) , causando uma diminuição de absorção no UV e um aumento na densidade real. A oxidação do carbono residual deve ser

responsável pelo pico térmico no DTA e perda de massa no TG em torno de 400 °C. Uma discreta contração linear isotrópica dos xerogéis é visível na faixa de temperaturas de 300 °C a 800 °C. Um drástico aumento da contração linear, observado por análise térmica DL, associado a um aumento na densidade aparente acima de 900 °C, é indicativo da eliminação de poros do sistema. A densidade do xerogel a 1000 °C é aproximadamente 2,1 g/cm³, próximo do valor da sílica fundida. Os xerogéis apresentaram um fenômeno de espumamento acima de 1100 °C, um valor de temperatura mais elevado do que os encontrados em xerogéis não trocados.

Palavras chaves: sol-gel; TEOS; SAXS; UV-Vis; análise térmica.

Abstract

Silica xerogels were prepared from the sol-hydrolysis of tetraethylortosilicate (TEOS) and the liquid phase of the gel was exchanged by acetone during the saturated stage of the process. The structural evolution of the drying of the wet exchanged xerogel was studied by small-angle x-ray scattering (SAXS). The structural evolution of the xerogel derived from the exchanged xerogel was studied as a function of the temperature by means of UV-visible absorption spectroscopy, bulk and skeletal density measurements, linear contraction measurements, and thermal analysis (DTA, TG and DL).

The periods associated to the structural evolution as determined by SAXS are in agreement with those classical ones as determined from the features of the evaporation rate of the liquid phase in the obtaining of xerogels. The wet gel can be described as formed by primary particles (or microclusters) with density of about 1.8 g/cm^3 , characteristic length $a \sim 0.76 \text{ nm}$ e surface fractal, linking together to form mass fractal structures with mass fractal dimension $D \sim 2.2$ in a length scale $\lambda \sim 6.7 \text{ nm}$. As the network collapses, while the liquid/vapor meniscus is kept at the external evaporation surface of the gel, the mass fractal structure becomes more compacted by increasing D and decreasing λ , with smoothing of the fractal surface of the microclusters. The xerogel obtained at the end of the drying process presents characteristics of a system with empty pores and non-fractal particles, with smooth interface surface and surface area of about $385 \text{ m}^2/\text{g}$.

The results of bulk density measurements and of DTA and TG thermal analysis show that the gels lose organic residuals and more strongly bonded water at temperatures up to $200\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$. This event is related with the increase of the absorption in the UV region, which was found at temperatures up to $250 \text{ }^\circ\text{C}$, suggesting that the mass liberation associated creates defects in SiO_2 network, as (-O-C-O-) or (-Si-C-) bonds, increasing the UV absorption. Above $300 \text{ }^\circ\text{C}$, the network carbon impurities start to be eliminated increasing the number of (Si-O-Si) bonds and causing the diminution in the UV absorption and increase in the skeletal density. The oxidation of the residual carbon should be responsible for the DTA thermal peak and the TG loss mass at about $400 \text{ }^\circ\text{C}$. An isotropic light linear contraction of the xerogels is apparent in the temperature range from $300 \text{ }^\circ\text{C}$ up to about $800 \text{ }^\circ\text{C}$. A drastic increase of the linear contraction detected by DL thermal analysis together with an increase in the bulk density above $900 \text{ }^\circ\text{C}$ account for the pore

elimination of the system. The bulk density of the xerogel at 1000 °C was found to be about 2,1 g/cm³, close to that of the fused silica. The xerogels exhibited a foam phenomenon at temperatures above about 1100 °C, which are higher than the foaming temperature found in non-exchanged xerogels.

Keywords: sol-gel; TEOS; SAXS; UV-vis; thermal analysis.

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Esquema do processo de síntese do sol-gel e algumas possíveis aplicações (*Sol-Gel Science –The Physics and Chemistry of Sol-*

- Gel Processing* –Brinker, C. Jeffrey; Sherer, George W. – Academic Press, Inc. p. 1 - 1990) 01
- Figura 3.1** - Amostras monolíticas de xerogéis de sílica obtidas depois da troca da fase líquida por acetona e secagem lenta. 14
- Figura 3.2** - Esquema de medidas de um espectrofotômetro – UV-Vis/NR Varian Cary 50, com espectro de Absorção e Transmissão no intervalo de 190 –1100 nm (Manual de operação do espectrofotômetro Cary 5G - Varian - 1995, A-1, B-3). 20
- Figura 3.3** - Diagrama de Franck-Condon – Transições entre níveis eletrônicos em moléculas. A representação das transições por linhas verticais indica que a probabilidade de transição eletrônica é máxima quando a variação da distância intermolecular for mínima. [57,58] A transição vibracional mais intensa se dá entre o estado vibracional fundamental para o estado de vibração que está na vertical acima dele. As transições para outros estados de vibração também ocorrem, mas são de baixa intensidade. [62] 21
- Figura 4.1** - Períodos estabelecidos por SAXS na evolução estrutural à temperatura ambiente na secagem de xerogéis com a fase líquida trocada por acetona. (I) período de colapso da rede sem esvaziamento de poros; (II) período de variação de contraste por esvaziamento de poros; (III) período de evolução estrutural final nos microclusters. 27
- Figura 4.2** - Curvas de intensidade de SAXS em função do tempo ao longo dos períodos de evolução estrutural definidos na Figura 4.1. As linhas em pequenos círculos são exemplos de curvas desenhadas a partir do ajuste (fitting) do modelo fractal de massa dado pela Eq. 3.8. As linhas em círculos maiores são exemplos do ajuste do decaimento da intensidade em forma de lei de potência (Eq. 3.4) na região assintótica da curva, usada para a obtenção da dimensão fractal de superfície dos microclusters. 28

- Figura 4.3** - Evolução temporal dos parâmetros estruturais obtidos por SAXS, para os sonogéis saturados com a fase líquida trocada por acetona, ao longo do período de contração (colapso) da rede. 31
- Figura 4.4** - Espectro de Absorção de UV-visível para temperaturas entre 30°C e 800°C. (a) Deslocamento das linhas para regiões de maior comprimento de onda; (b) deslocamento das linhas para regiões de menor comprimento de onda. 32
- Figura 4.5** – Densidades real (hélio) e aparente (mercúrio) de xerogéis em função da função da temperatura de tratamento térmico. 33
- Figura 4.6** - Xerogéis obtidos a partir de sonogéis com a fase líquida trocada por acetona após tratamento térmico. (a) 1000 °C; (b) 1100 °C - Fenômeno de espumamento. 34
- Figura 4.7** - Variações Relativas Superficial e Linear das amostras em função da Temperatura atingida ao final do tratamento térmico. 35
- Figura 4.8** - Relação entre as variações relativas superficial e linear $[(\Delta A/A_0) / (\Delta L/L_0)]$ das amostras, em função da temperatura atingida ao final do tratamento térmico. 36
- Figura 4.9** - Análise Térmica Diferencial (DTA) para uma amostra de sonogel com fase líquida trocada por acetona 37
- Figura 4.10** - Análise dilatométrica de uma amostra de xerogel previamente aquecida lentamente até 800 °C. 38
- Figura 4.11** - Resultados da análise termogravimétrica (TG) para uma amostra de xerogel. 39

“Ciência! Filha verdadeira do velho tempo e, no entanto, arte!”

(Edgar Allan Poe)

Capítulo 1

Introdução

O processo sol-gel tem sido extensivamente estudado, objetivando a obtenção de materiais vítreos e vitro-cerâmicos, através de uma rotina que passa pelas etapas de preparação de um sol, geleificação do sol e remoção do solvente. Numa das rotinas do processo sol-gel para a obtenção de materiais à base de sílica, o processo global envolve as reações de hidrólise de um alcóxido de silício (com produção de silanol e álcool) e de condensação (com a produção de ligações Si-O-Si e liberação de água ou álcool), seguido de geleificação, envelhecimento e secagem dos géis. O método tem sido aplicado na obtenção de géis volumétricos, fibras, filmes finos e pós ultrafinos e/ou monodispersos finamente divididos.

Géis volumétricos apresentam facilidade de serem dopados com sais diversos, o que confere ao sistema propriedades ópticas particulares. Em virtude das temperaturas relativamente baixas envolvidas no processo, o sistema permite também obter matrizes vítreas dopadas com substâncias orgânicas, com propriedades ópticas muito interessantes, as quais não poderiam ser obtidas a partir do processo convencional de fusão do vidro. Além disso, a alta superfície específica e a grande porosidade associada à estrutura dos géis fazem do sistema um potencial candidato para aplicações como suporte de catalisadores (processos químicos) ou para imobilização de microorganismos (processos biológicos).

A secagem é o estágio mais crítico do processo, quando as propriedades estruturais do gel úmido devem ser preservadas ou quando se pretende obter peças monolíticas. Secagem por evaporação de solvente (xerogel), secagem por sublimação do solvente depois de congelado (criogel) e secagem supercrítica (aerogel), são métodos usuais na produção de géis volumétricos. O produto final depende fortemente das condições de preparação.

Neste trabalho, estudam-se as propriedades estruturais de sonogéis de sílica, preparados a partir da hidrólise ácida do tetraetilortosilicato (TEOS), depois da troca da fase líquida do gel (uma mistura de água e etanol) por acetona. Com isso, pretende-se estudar os

efeitos da troca da fase líquida por acetona nas características estruturais dos géis durante os subseqüentes processos de secagem e tratamento térmico para a obtenção de xerogéis. A acetona é não reativa com relação às possíveis reações reversas associadas ao processo de envelhecimento e, além disso, tem tensão superficial menor do que a mistura da fase líquida original, o que deve influenciar na secagem e nas propriedades finais dos xerogéis. Os géis são caracterizados por medidas de densidade aparente e real, contração linear, espectroscopia de absorção UV-visível e espalhamento de raios-x a baixo ângulo, em função do grau de secagem e da temperatura de tratamento térmico.

No capítulo 2, apresentam-se o estado da arte e as características do processo sol-gel dos alcóxidos de silício. No capítulo 3, estão descritos os métodos experimentais de preparação e caracterização de amostras, bem como alguns antecedentes teóricos necessários para interpretação dos resultados. No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos e as discussões relacionadas. Por último, apresentam-se as principais conclusões e as referências bibliográficas na seqüência.

*“Um choque de doutrinas não é um desastre,
é uma oportunidade”
(Alfred North Whitehead)*

Capítulo 2

O processo sol-gel

Uma grande quantidade de materiais vítreos e vitro-cerâmicos tem sido obtida através do processo sol-gel, uma rotina que passa pelas etapas de preparação de um sol, geleificação do sol e remoção do solvente [1]. O sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas num líquido, geralmente produzido a partir de precursores que são formados por um metal ou metalóide ligado a outros grupos (ligantes), que não contêm outro metal ou metalóide. Os precursores podem ser orgânicos ou inorgânicos, dependendo de os grupos conectados ao metal serem de natureza orgânica ou inorgânica.

Os alcóxidos de silício são precursores orgânicos extremamente importantes para o processo sol-gel na obtenção de materiais à base de sílica. Os mais extensivamente utilizados neste processo são o tetraetilortosilicato (TEOS) e o tetrametilortosilicato (TMOS). As principais vantagens na utilização de alcóxidos na rotina sol-gel estão na possibilidade de obtenção de material final com alta pureza e na diversidade de possibilidade de dopagem com praticamente qualquer material, em virtude das temperaturas relativamente baixas envolvidas no processo. O processo sol-gel global da sílica envolve reações de hidrólise do alcóxido de silício (com produção de silanol e álcool) e de condensação (com a produção de ligações Si-O-Si e liberação de água ou álcool) [2-4], geleificação, envelhecimento e secagem dos géis [5, 6]. A secagem é o estágio mais crítico do processo quando se pretende obter peças monolíticas ou quando as propriedades estruturais do gel úmido devem ser preservadas [6]. Secagem supercrítica (aerogel), secagem por evaporação de solvente líquido (xerogel) e secagem por sublimação do solvente depois de congelado (criogel) são métodos usuais para a produção de géis, conforme ilustra a figura 2.1. O produto final depende fortemente das

condições de preparação. Adiante, discutiremos as etapas do processo bem como as variáveis que determinam as propriedades do produto final.

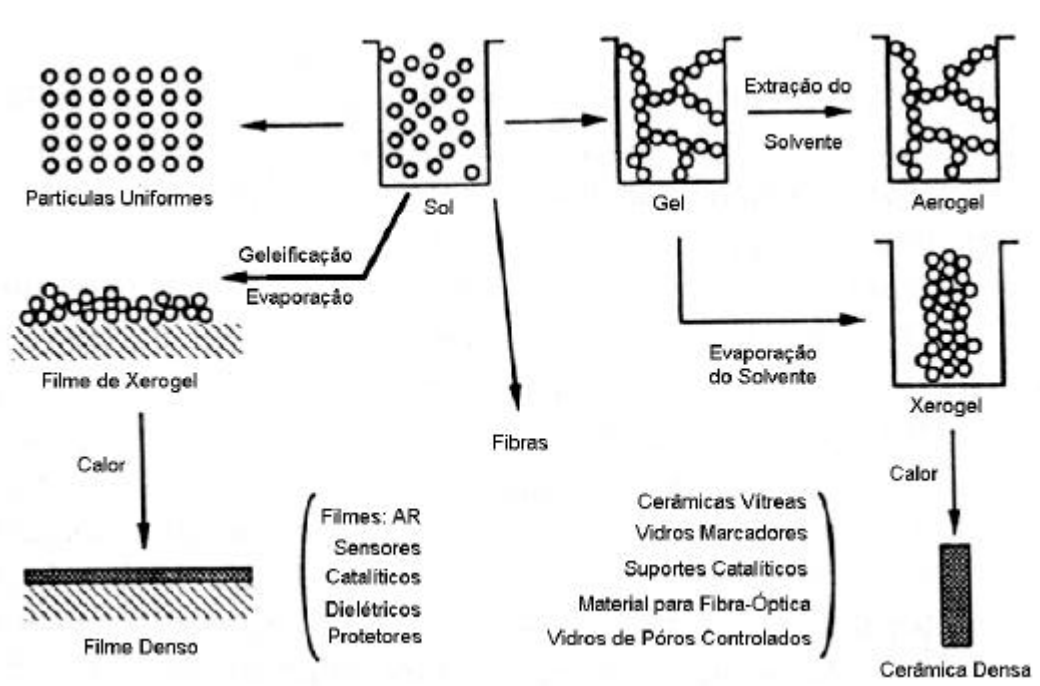


Figura 2.1 – Esquema do processo de síntese do sol-gel e algumas possíveis aplicações (*Sol-Gel Science –The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* –Brinker, C. Jeffrey; Sherer, George W. – Academic Press, Inc. p. 1 - 1990)

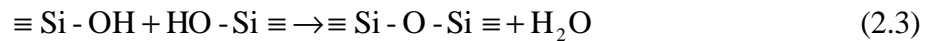
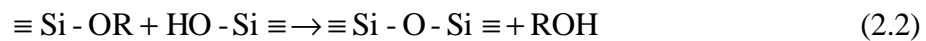
Em virtude de alcóxido e água serem naturalmente imiscíveis, um solvente comum a ambos, geralmente álcool, é utilizado como agente homogeneizante para promover a hidrólise no processo convencional. Um método alternativo para promover a hidrólise do alcóxido é submeter a mistura alcóxido-água acidificada (heterogênea) a uma certa potência de radiação ultrasônica [7] (sono-hidrólise). A sono-hidrólise do TEOS e do TMOS tem sido estudada [8-15] sob variadas condições experimentais.

É geralmente aceito que estruturas fractais são geralmente formadas no processo sol-gel. Diferentes estruturas fractais têm sido reportadas, particularmente para aerogéis, dependendo das condições de preparação, tais como hidrólise ácida ou básica, tempo de envelhecimento e a razão molar [alcóxido]/[água] inicial [16]. Então, as propriedades estruturais de sonogéis têm sido objeto de alguma especulação. Espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS) tem sido utilizado como uma técnica apropriada para se estudar as características nanoestruturais associadas ao sistema [17-19].

2.1. Sol-gel dos alcóxidos de silício.

2.1.1 Hidrólise e policondensação.

Géis de sílica são frequentemente preparados a partir da hidrólise de formas monoméricas de TEOS ou TMOS empregando um ácido mineral (HCl, por exemplo) ou uma base (NH₃, por exemplo) como catalisador. Três reações são geralmente usadas para descrever o processo sol-gel [1]



onde R é um grupo etila, no caso do TEOS, ou metila, no caso do TMOS. A reação de hidrólise (Eq. 2.1) troca grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH). Em seguida, as reações de condensação (Eqs. 2.2 e 2.3), que envolvem os grupos silanol (Si-OH), produzem ligações siloxano (Si-O-Si) mais os produtos álcool (ROH) (Eq. 2.2) ou água (Eq. 2.3).

Dependendo da quantidade de água e do catalisador, a hidrólise do tetraalcóxido (TEOS ou TMOS) pode ocorrer até se completar integralmente, isto é, até que todos os grupos OR tenham sido substituídos por OH, de forma que:



ou pode se dar parcialmente gerando espécies parcialmente hidrolisadas do tipo $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$. Como a água é um produto da reação de condensação subsequente (Eq. 2.3) então uma quantidade de água presente tal que a razão molar $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$ seja igual a 2 é teoricamente suficiente para completar a hidrólise e produzir uma sílica anidra, de acordo com a seguinte reação líquida:



Entretanto, mesmo em condições de excesso de água ($r > 4$), a hidrólise não se dá integralmente. Isto se deve principalmente aos efeitos de impedimentos por fatores estéricos [2, 20] e também por causa da ação das reações reversas das Eqs 2.1 (esterificação) e 2.2 (alcoólise) [1] que estariam restabelecendo novamente as ligações Si-OR dos alcóxidos.

Sob várias condições experimentais, a condensação se inicia antes mesmo que a hidrólise se complete integralmente. Por exemplo, em condições ácidas, a reação de hidrólise do TEOS só fica completamente resolvida das reações de condensação quando $r > 4$ [21]. Dessa forma, um espectro de espécies intermediárias do tipo $[\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z]_n$, com $2x+y+z=4$, é gerado no processo global de hidrólise e policondensação, o que, de certa forma, influi na estrutura e propriedades do produto final. Já para o TMOS em meio ácido, a reação de hidrólise é muito mais rápida do que qualquer uma das reações de condensação, sendo, entretanto, muito rápida para ser estudada separadamente num experimento típico de NMR [2, 4], por exemplo.

As condições experimentais da hidrólise e policondensação, tais como pH [22], razão molar $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$ [21] e o tipo de catalisador [23], determinam as características finais dos géis. Grosso modo, hidrólise catalisada por ácido com pequena proporção $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$ produz sóis poliméricos fracamente ramificados, enquanto hidrólise catalisada por base, com grande proporção $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$, produz sóis de particulados altamente homogêneos [24]. Condições intermediárias produzem estruturas intermediárias a esses extremos [24].

2.1.2. *Hidrólise por ultra-som.*

Conforme mencionado, em virtude da imiscibilidade do sistema alcóxido-água [25], um solvente mútuo, geralmente álcool, é usado como agente homogeneizante no processo convencional. Entretanto, o álcool tem efeito na reação de hidrólise (Eq. 2.1) e também na de condensação que produz álcool (Eq. 2.2), porque álcool é produto da reação nos dois casos. Ultra-som tem sido aplicado para dar início à reação de hidrólise de alcóxidos sem a necessidade de se utilizar solventes alcoólicos [7, 26, 27]. O próprio álcool produzido imediatamente após o início da hidrólise ajuda a dissolução mútua do alcóxido (TEOS, por exemplo) e água, aumentando a taxa de reação durante a ação externa do ultra-som [26]. A hidrólise do TEOS é realmente catalisada pelo ultra-som, haja vista a maior reatividade da sono-solução, quando comparada com a reatividade de uma solução resultante de uma hidrólise estimulada por uma agitação mecânica, na qual um grau maior de policondensação tem sido encontrado [26]. Assim, a ação do ultra-som aplicado a misturas acidificadas de TEOS-água sem solventes alcoólicos parece estimular, principalmente, a formação de grupos silanol no estágio de irradiação [26].

Uma técnica calorimétrica simples tem sido empregada neste laboratório no estudo da velocidade da hidrólise ácida de alcóxidos de silício, sob estimulação ultrasônica. O método está baseado na detecção do pico térmico provocado pela liberação exotérmica do calor da reação da hidrólise do sistema sob estimulação ultrasônica. A técnica tem sido aplicada ao estudo da sono-hidrólise ácida do TEOS em função da temperatura [8], da concentração do catalisador [10], da quantidade inicial de álcool adicionada à mistura [9], da quantidade de água [13], e da mistura com outro alcóxido (TMOS) [11], e também, ao estudo da sono-hidrólise ácida do TMOS em função da concentração do catalisador [12, 14] e da temperatura e quantidade inicial de água [28].

2.1.3 *Geleificação e envelhecimento*

A evolução das reações de hidrólise e condensação conduz ao crescimento de clusters que eventualmente colidem uns com os outros e se ligam até formar um gel. A visão mais simples da geleificação é que clusters crescem por condensação de cadeias poliméricas ou por agregação de partículas até que os clusters colidem; então ligações se formam entre os clusters para produzir um cluster gigante que é chamado de gel. A conectividade do cluster

gigante se estende através do recipiente que o contém, de forma que o sol não escorre quando o recipiente é entornado.

No momento em que o gel se forma, muitos outros clusters estão presentes na fase sol, aprisionados nos espaços internos, mas não ligados ao cluster gigante. Com o envelhecimento, eles progressivamente ligam-se à rede e o gel torna-se mais consistente. O ponto de gel é aquele no qual a última ligação entre dois grandes clusters ocorre para formar o cluster gigante. Não há, portanto, nenhum calor latente no ponto de gel, mas a viscosidade aumenta abruptamente e o sistema passa a apresentar certa resistência elástica quando submetido a tensões. A súbita mudança nas propriedades reológicas do sol é geralmente usada para identificar o ponto de gel [29]. O tempo decorrido desde a preparação do sol até o ponto de gel, é denominado tempo de geleificação, geralmente indicado por t_{gel} .

O tempo de geleificação, na realidade $1/t_{gel}$, tem sido usado como uma medida da velocidade geral do processo sol-gel [3, 30], a qual depende de um modo complicado das velocidades de hidrólise, condensação e difusão de clusters. Geralmente t_{gel} decresce por fatores que aumentam a velocidade de condensação. Assim, t_{gel} decresce quando se aumenta a temperatura [31], a concentração [água]/[alcóxido] [32] e a concentração do alcóxido [33] e cresce quando se aumenta o tamanho do radical do grupo alcóxido [34].

A dependência de t_{gel} com a temperatura é geralmente bem descrita pela equação de Arrhenius:

$$\ln(t_{gel}) = A + \Delta E/RT \quad (2.5)$$

onde A é uma constante, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e ΔE a energia de ativação do processo global, um valor entre ~10-20 kcal/mol [31] dependendo do catalisador e do grupo alcóxido.

Particularmente interessante é a dependência de t_{gel} (ou da velocidade geral de condensação) com o pH, no intervalo ácido de valores. A velocidade geral de condensação apresenta um valor mínimo em pH por volta de ~1,5 e um máximo no intervalo intermediário de valores de pH, por volta de pH ~ 4 a 5 [2, 35]. Este é o motivo de, em muitos casos, se

adotar o procedimento do processo sol-gel em dois estágios [36]: hidrólise em condições ácidas ($\text{pH} \sim 2$), 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 geleificação.

Depois da geleificação, durante o envelhecimento dos géis em condições saturadas, as reações de condensação (Eqs. 2.2 e 2.3) continuam a ocorrer num processo de polimerização, aumentando a conectividade da rede e consolidando a elasticidade do gel. Neste processo, a rede sólida do gel se contrai, expulsando parte do líquido dos poros em um fenômeno denominado sinéresis [37].

2.1.4. Secagem

Xerogéis

Três estágios distintos normalmente podem ser identificados com relação à taxa de evaporação da fase líquida num processo usual de secagem para obtenção de xerogéis: o período de taxa constante (CRP), o primeiro período de queda de taxa e o segundo período de queda de taxa [6]. O período de taxa constante, durante o qual ocorrem as maiores modificações no volume, peso e estrutura do gel, é controlado por evaporação na superfície externa do corpo. O menisco líquido/vapor é mantido na superfície externa do corpo, enquanto a rede sólida do gel colapsa dentro do líquido como resultado de forças compressivas impostas pela tensão superficial do líquido [6]. O primeiro período de queda de taxa se inicia quando a rede sólida do gel torna-se suficientemente forte para resistir a maiores contrações. O raio do menisco líquido/vapor torna-se suficientemente pequeno para o menisco entrar no poro que começa a se esvaziar. Este estágio é controlado por 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 [5]. Neste estágio, as tensões internas provocadas pelo dissimilar esvaziamento dos poros freqüentemente causam o desenvolvimento de trincas nos géis. Assim, somente taxas de aquecimento muito pequenas permitem manter a monoliticidade dos géis durante tratamento térmico. O segundo período de queda de taxa 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 [5].

Aerogéis

Aerogéis são obtidos por extração supercrítica da fase líquida do gel e apresentam estruturas de baixa densidade e extremamente alta porosidade [38, 39]. No processo geral, numa primeira etapa, a fase líquida (uma mistura de água e álcool) é trocada por um único solvente, geralmente acetona, álcool ou a própria água. Em seguida, numa autoclave, o solvente é removido por extração supercrítica, isto é, em condições de temperatura e pressão acima das do ponto crítico do solvente em questão. No caso da água, 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 mais comumente usado é promover uma segunda troca do líquido que fora trocado na primeira etapa por CO₂ líquido, seguido de extração supercrítica do CO₂. Esta segunda troca deve ser realizada dentro da autoclave numa temperatura menor do que a temperatura externa do cilindro de CO₂ líquido que se acopla à autoclave. Depois do solvente todo ter sido trocado por CO₂ líquido, as condições de temperatura e pressão são gradativamente levadas acima das do ponto crítico do CO₂ ($T_c=31.5$ °C, $P_c=76$ kgf/cm²) e a extração do CO₂ é promovida lentamente. Na extração supercrítica não ocorre o aparecimento da interface entre as fases líquido/vapor e, por extensão, das forças capilares que provocam as tensões internas, evitando assim as quebras e outras variações estruturais causadas pelas forças capilares. A estrutura do gel úmido é praticamente mantida com a secagem supercrítica [38].

Criogéis

Criogéis são obtidos por um processo de congelação do solvente da fase líquida do gel, seguido por extração do solvente por sublimação sob vácuo [40], evitando igualmente o aparecimento do menisco líquido/vapor e, com isso, das forças capilares associadas à tensão superficial do líquido. É o menos usual dos processos de secagem dos géis de sílica.

2.1.5 Aplicações mais comuns

Variações nas condições de síntese do processo sol-gel, tais como o valor de $r = [\text{água}]/[\text{alcóxido}]$, o tipo e concentração do catalisador, o solvente, a temperatura e pressão, combinados com variações nas condições de remoção do solvente, possibilitam uma variedade de estruturas e propriedades nos produtos polisilicatos resultantes [24,41-43]. Por exemplo, a hidrólise do TEOS, usando r entre 1 e 2 e HCl 0.01 M como catalisador, produz um sol viscoso do qual podem-se puxar fibras depois de envelhecimento do sol em recipiente aberto exposto à atmosfera [43]. As principais aplicações do processo são a obtenção de géis volumétricos [24], fibras [43], filmes finos [43] e pós finamente divididos [42].

Géis volumétricos apresentam facilidade de serem dopados com sais diversos, como cromo e ferro, por exemplo, conferindo ao sistema propriedades ópticas particulares [44]. Em virtude das temperaturas relativamente baixas envolvidas no processo, o sistema permite também obter matrizes vítreas dopadas com substâncias orgânicas, como rodamina e PPV [45], com propriedades ópticas muito interessantes [45], as quais não poderiam ser obtidas a partir do processo convencional de fusão. Além disso, a alta superfície específica e a grande porosidade associada à estrutura dos géis fazem do sistema um potencial candidato para aplicações como suporte de catalisadores (processos químicos) ou para imobilização de microorganismos (processos biológicos).

*“Aquilo que observamos não é a Natureza em si, mas, sim,
a Natureza exposta ao nosso método de questionar”*

(Werner Heisenberg)

Capítulo 3

Materiais e Métodos Experimentais

3.1. Preparação de amostras

3.1.1. Sono-hidrólise, geleificação e envelhecimento.

A preparação dos sonogéis foi realizada em num processo de dois estágios: sonohidrólise ácida em pH~2 seguida de correção do pH para cerca de 5 para geleificação e envelhecimento. Os materiais e equipamentos utilizados na preparação dos géis foram:

- Tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich, 98 %)
- H₂O (destilada e deionizada)
- HCl (0,1 N)
- NH₄OH (0,1 N)
- Agitador Mecânico
- Ultra-Som - Sonics & Materials VC600 – 20 kHz – Transdutor de ϕ 13mm.

No procedimento, misturam-se 25 ml de TEOS com 8 ml de H₂O e 5 ml de HCl (0,1N) e submete-se a mistura a uma ultra-sonificação de 10min para a hidrólise. Em seguida, adicionam-se 14,3 ml de H₂O, com o propósito de diluir o sol e facilitar a obtenção de peças monolíticas, e a ultra-sonificação continua por mais 2 minutos para completa homogeneização. A mistura é mantida sob agitação mecânica até que ela se resfrie por volta

de 37 °C. Ainda sob agitação mecânica, 3,5 ml de NH_4OH (0,1 N) são adicionados à mistura para elevar o pH até por volta de 5, com o objetivo de acelerar a geleificação. Depois de cerca de 1,5 min, a mistura é transferida para recipientes de acrílico para obterem-se amostras em forma de cilindros e de paralelepípedos. As amostras foram acondicionadas em ambiente saturado (uma mistura apropriada de água e álcool) e levadas a uma estufa a 40 °C, para geleificação e envelhecimento durante cerca de 20 dias.

3.1.2. Troca de fase líquida por acetona e secagem dos géis

Amostras monolíticas dos géis envelhecidos, em estado saturado, foram resfriadas à temperatura ambiente e entornadas em beakers previamente preenchidos com acetona, com o objetivo de se promover a troca da fase líquida original do gel por acetona. O volume de acetona envolvendo os géis, cerca de 10 vezes o volume aparente dos géis, foi trocado a cada 12 horas, durante 10 dias. Em seguida, os recipientes foram vedados, quase que completamente, com uma película de plástico, para se iniciar um processo extremamente lento de evaporação da acetona, que se seguiu por cerca de 1 mês. Amostras monolíticas de xerogéis de vários tamanhos e formas foram obtidas, conforme mostra a Figura 3.1. Particularmente, o processo de secagem foi acompanhado através de um estudo “in situ” por SAXS, realizado numa amostra de gel saturado que teve sua fase líquida trocada por acetona.



Figura 3.1 Amostras monolíticas de xerogéis de sílica obtidas depois da troca da fase líquida por acetona e secagem lenta.

3.1.3. Tratamento térmico das amostras.

Amostras de xerogéis foram tratadas termicamente em mufla que pode operar em temperaturas de até 1200 °C acoplada a uma CPU controlada por um sistema PID gerenciador de rampas e patamares. Amostras tratadas termicamente foram caracterizadas por medidas de densidade (aparente e real), espectroscopia de absorção UV-visível e medidas de contração linear.

3.2 Métodos experimentais

3.2.1 Espalhamento de raios-x a baixos ângulos (SAXS)

3.2.1.1 Antecedentes teóricos.

Espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS) é uma técnica utilizada para se estudar heterogeneidades estruturais de tamanho coloidal [46]. Nesta técnica, um feixe de

raios-x de baixa divergência incide sobre a amostra e um padrão de intensidade, resultante do espalhamento coerente que surge da não homogeneidade da densidade de elétrons dentro da amostra, é medido em função do ângulo de espalhamento. Como o tamanho típico das heterogeneidades analisadas é muito maior do que o comprimento de onda da radiação utilizada, então dimensões típicas de centenas de ângstrons podem ser analisadas dentro de uma faixa angular relativamente estreita do espalhamento, ou a pequenos ângulos. O padrão angular ou domínio da intensidade segue uma relação inversa entre o tamanho da heterogeneidade e o ângulo de espalhamento, de modo que tamanhos diferentes e formas características podem ser distinguidos num experimento de SAXS.

Em geral, o contraste de densidade eletrônica entre diferentes regiões da amostra dá um perfil de intensidade que é representativo da distribuição de massa dentro do material. Supondo que as partículas espalhadoras estão no vácuo, a amplitude de espalhamento é proporcional ao número de elétrons por unidade de volume, ou seja, à densidade eletrônica das partículas. Se as partículas estão imersas em outro meio, apenas a diferença de densidade eletrônica será relevante no espalhamento de raios X. A intensidade espalhada é proporcional ao quadrado da amplitude de espalhamento e, portanto, proporcional ao quadrado da diferença de densidade eletrônica entre partículas e o meio no qual elas estão imersas.

Num sistema isotrópico, a intensidade de SAXS, $I(q)$, função da forma e tamanho das partículas, é descrita em termos do módulo do vetor de espalhamento, q , definido por

$$q = (4\pi/\lambda) \sin(q/2) \quad (3.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e q o ângulo de espalhamento. Há 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 $L \sim 1/q$. Dessa forma, variando-se o intervalo de q (ou a região angular) 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.

A intensidade de espalhamento, $I(q)$, por um sistema de N partículas idênticas espalhando independentemente, na região de pequenos valores de q , é dada pela lei de Guinier [47]

$$I(q) = N(\Delta\mathbf{r})^2 v^2 \exp(-R_G^2 q^2/3) \quad (3.2)$$

onde R_G é o raio de giração das partículas de volume v e $\Delta\mathbf{r}$ a diferença entre as densidades eletrônicas das partículas e da matriz na qual elas estão dispersas. Afastamentos da lei de Guinier ocorrem, por exemplo, se o sistema apresenta uma distribuição de tamanho de partículas e/ou as partículas não estão suficientemente diluídas.

A intensidade de espalhamento $I(q)$ para valores grandes de q , correspondente à parte assintótica da curva $q \rightarrow \infty$, segue a lei de Porod [48]

$$I(q) = 2\mathbf{p}(\Delta\mathbf{r})^2 S q^{-4} \quad (3.3)$$

onde S é a área da superfície de interface entre as partículas e a matriz. A lei de Porod é válida para partículas de tamanhos dissimilares independente da fração de volume \mathbf{j} que elas ocupam na amostra (independente do estado de compactação), desde que $qL \gg 1$ para qualquer dimensão L das partículas, e que a interface tenha um contorno nítido (não difuso) [49] e seja perfeitamente lisa (superfície não fractal). Um gráfico de $\log I(q)$ versus $\log q$ para um tal sistema resulta numa reta com inclinação -4 na região de Porod, de modo que a quantidade $I(q)q^4$ é uma constante, freqüentemente indicada por K_P . Ou

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = K_P = 2\mathbf{p}(\Delta\mathbf{r})^2 S \quad (3.4)$$

A superfície S por volume V da amostra, (S/V) , de um sistema obedecendo a lei de Porod, pode ser obtida pela equação [48]

$$(S/V) = \rho_j (1-j) K_P/Q \quad (3.5)$$

onde Q é a integral conhecida como invariante dada por

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = 2\rho^2 (\Delta r)^2 j (1-j) V \quad (3.6)$$

Géis de sílica freqüentemente apresentam estruturas que se comportam como fractais de massa. A intensidade de SAXS $I(q)$ por uma estrutura fractal de massa apresenta uma dependência potencial em q dada por

$$I(q) \propto q^{-a} \quad (1 < a < 3) \quad (3.7)$$

dentro de intervalo de q definido por $\mathbf{x} \gg q^{-1} \gg a$, onde \mathbf{x} é o tamanho característico da estrutura fractal de massa, a o tamanho característico da partícula primária que compõe a estrutura [17] e \mathbf{a} ($1 < \mathbf{a} < 3$) uma medida aparente da dimensão fractal de massa D da estrutura.

Os géis com a fase líquida trocada por acetona estudados neste trabalho mostraram curvas de SAXS, no estado saturado, que se afastam do regime de potência da Eq. 3.7 na região de pequenos valores de q , devido ao tamanho finito do comprimento \mathbf{x} da estrutura fractal de massa, e na região de grandes valores de q , devido às características fractais da superfície das partículas primárias (microclusters) que compõem a estrutura. Nós analisamos

primeiro o espalhamento na região de baixos e médios valores de q , onde a intensidade de SAXS é bem ajustada pelo seguinte modelo [50], usado anteriormente no estudo de aerogeis,

$$I(q) = B \text{sen}[(D-1) \arctan(q\mathbf{x})]/(1+q^2\mathbf{x}^2)^{(D-1)/2}(D-1)q\mathbf{x} \quad (3.8)$$

onde D é a dimensão fractal de massa da estrutura, um valor fisicamente aceitável quando no intervalo $1 < D < 3$, e B é uma constante para um dado D e \mathbf{x} . Na região de grandes valores de q foi observado que a intensidade apresenta uma mudança (crossover) no expoente da lei de potência da Eq. 3.7 para um comportamento no qual os valores de \mathbf{a} estão entre 3 e 4. Nós atribuímos esse comportamento às características da superfície das partículas primárias (microclusters) que seria fractal de superfície com dimensionalidade D_S dada por [50].

$$D_S = 6 - \mathbf{a} \quad (3.9)$$

Uma superfície perfeitamente lisa apresenta $D_S = 2$ e \mathbf{a} na Eq. 3.9 assume o valor 4. Assim a lei de potência da Eq. 3.7 torna-se a conhecida lei de Porod $I(q) \sim q^{-4}$ (Eq. 3.3).

3.2.1.2 SAXS – experimental

As medições de SAXS foram realizadas usando radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, SP, Brasil) com comprimento de onda $\lambda=0,1608$ nm. O feixe foi monocromatizado por um monocromatizador de silício e colimado através de um conjunto de fendas, definindo uma geometria de feixe pontual. Um detector unidimensional sensível à posição foi utilizado para coletar dados da intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento q no intervalo entre $q_o = 0,19$ nm⁻¹ a $q_m = 4,4$ nm⁻¹. A resolução do detector era 0,064935 mm/canal e a distância da amostra ao detector foi fixada em 755 mm. Isto permite uma resolução $\Delta q = 3,36 \cdot 10^{-3}$ nm⁻¹ no vetor de espalhamento.

O estudo “in situ” dos estágios de secagem foi realizado por SAXS usando uma amostra do gel com a fase líquida trocada por acetona em forma de lâmina de cerca de 2 mm de espessura, no estado saturado. A amostra foi colocada num porta amostra aberto, com duas folhas laterais de mylar de 10 μm de espessura, somente para equilibrar verticalmente a amostra, de modo que o processo de evaporação poderia ocorrer a partir de praticamente toda superfície externa da amostra. Os dados de SAXS foram coletados em função do tempo de secagem, a partir das condições saturadas, na temperatura ambiente. Os dados foram corrigidos pelo espalhamento parasita e atenuação da amostra e normalizados pela intensidade do feixe incidente.

A atenuação da amostra, A , definida como a razão da intensidade do feixe incidente pela intensidade do feixe transmitido, foi medida continuamente ao longo do tempo de secagem. Para a medida da atenuação, dois detectores cintiladores calibrados foram convenientemente posicionados antes e depois da amostra. A intensidade do feixe incidente foi obtida a partir da medição da intensidade espalhada por uma lâmina de mylar inclinada, colocada antes da amostra, pelo primeiro detector posicionado perpendicularmente ao feixe incidente. A intensidade do feixe transmitido foi obtida a partir da medição da intensidade espalhada produzida pela incidência do feixe transmitido no beam stop do detector de SAXS, pelo segundo detector convenientemente posicionado nas imediações do beam stop.

3.2.2 – Espectroscopia de Absorção de UV- visível

A espectroscopia de absorção de UV-Vis é a medida da intensidade de absorção de luz por uma amostra, no intervalo de comprimentos de onda do ultravioleta ao infravermelho próximo, freqüentemente entre 190 nm a 1100 nm. A luz nesta faixa do espectro é energética o bastante para excitar elétrons exteriores de átomos e moléculas a níveis de energia mais altos. A espectroscopia de UV-Vis normalmente é aplicada a moléculas e íons inorgânicos ou complexos em solução. Transições do mais baixo orbital molecular ocupado para o mais alto orbital molecular desocupado requerem uma menor quantidade de energia se tornando então, normalmente, as mais importantes.

Um dispositivo simples para se estudar espectros de absorção (ou emissão) é chamado de “espectroscópio”. Este termo é empregado para análises visuais. Se utilizamos uma placa fotográfica para detectar a radiação, o termo apropriado é “espectrógrafo”. Ainda, se ao invés de placas fotográficas utilizarmos algum tipo de fotocélula ou outro dispositivo eletrônico, o aparelho deve denominar-se “espectrofotômetro” [51].

O estudo foi realizado com um Espectrofotômetro de Absorção UV-Vis/NR – Varian-Cary 50 com espectro de Absorção e Transmissão no intervalo de 190 –1100 nm.. O esquema de medidas do equipamento é mostrado na figura 3.2.

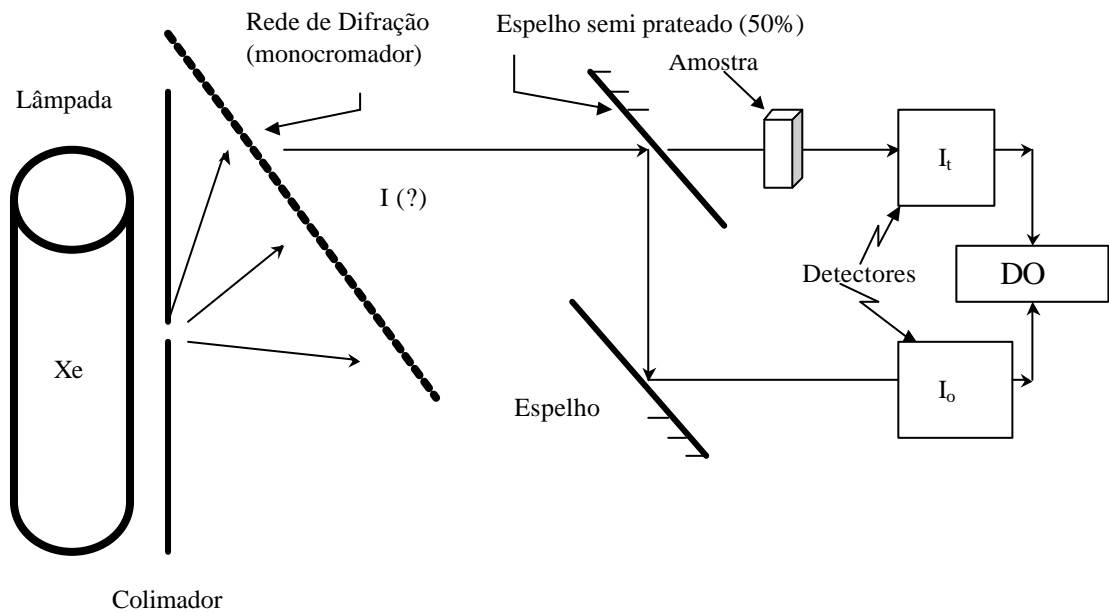


Figura 3.2 Esquema de medidas de um espectrofotômetro – UV-Vis/NR Varian Cary 50, com espectro de Absorção e Transmissão no intervalo de 190 –1100 nm (Manual de operação do espectrofotômetro Cary 5G - Varian - 1995, A-1, B-3).

A transição eletrônica ocorre por absorção de fótons e em condições normais de temperatura (ambiente ou próxima dela) as moléculas estão no estado vibracional de menor energia do estado eletrônico fundamental. Deste modo, a absorção do fóton de radiação irá excitar as moléculas para um estado eletrônico de maior energia, e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico. Este espectro de absorção será, portanto, composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição e dependerá das regras de seleção espectroscópicas válidas para cada caso [52,53].

Como o espaçamento de energia entre os estados rotacionais é muito pequeno, normalmente estas transições não aparecem na forma de bandas resolvidas. Por outro lado, as transições vibracionais já envolvem espaçamentos um pouco maiores entre os níveis de energia. Desta forma, se os espaçamentos são maiores do que a resolução dos espectros, as transições vibracionais podem ser resolvidas como picos finos nos espectros eletrônicos de absorção ou de emissão [53,54]. Entretanto, em geral, absorções de UV-vis apresentam-se como bandas porque são formadas por transições eletrônicas acompanhadas de sobreposições de várias transições "vibracionais" e "rotacionais". No estado sólido sobressai o estado vibracional na formação das bandas.

A intensidade relativa das bandas vibracionais segue o princípio de Franck-Condon, que indica que a probabilidade da transição eletrônica é máxima quando a variação na distância internuclear for mínima. Uma transição eletrônica e o princípio de Franck-Condon estão ilustrados na figura 3.3. Este princípio nos diz que um salto eletrônico ocorre muito mais rapidamente que o período de vibração dos núcleos atômicos ($\sim 10^{-13}$ s), pelo fato dos elétrons serem mais leves e rápidos que os núcleos, fazendo com que as posições e as velocidades dos núcleos fiquem praticamente inalteradas durante uma transição eletrônica, [54] ou seja, "em virtude de os núcleos serem muito mais pesados do que os elétrons, uma transição eletrônica ocorre com rapidez muito maior do que os núcleos podem responder". [55]

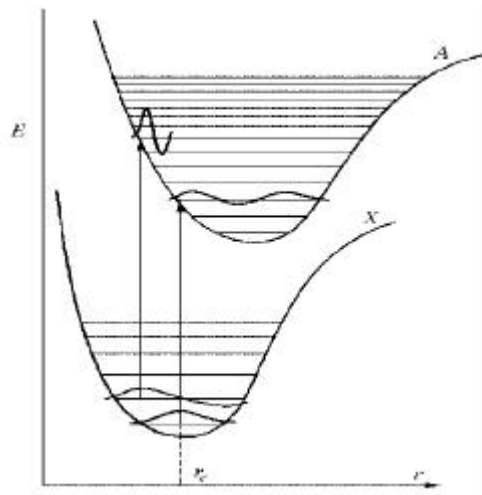


Figura 3.3 - Diagrama de Franck-Condon – Transições entre níveis eletrônicos em moléculas. A representação das transições por linhas verticais indica que a probabilidade de transição eletrônica é máxima quando a variação da distância intermolecular for mínima. [56,57] A transição vibracional mais intensa se dá entre o estado vibracional fundamental para o estado de vibração que está na vertical acima dele. As transições para outros estados de vibração também ocorrem, mas são de baixa intensidade. [61]

Se for considerado um exemplo hipotético como o do diagrama da Figura 3.3.2-2, o espectro de absorção será formado por uma progressão vibracional na direção de valores maiores de energia, a partir do nível de energia vibracional fundamental, e envolverá os vários estados vibracionais excitados dos estados eletrônicos excitados.[54] As transições mais intensas corresponderão àquelas em que houver uma sobreposição grande entre níveis de energia cuja probabilidade de ocorrência da mesma geometria molecular seja grande. Em geral se costuma dizer que o processo de absorção de radiação leva a uma transição vertical, isto é, ocorre sem modificação na geometria molecular.

A visão clássica deste princípio explica que, em consequência da transição, a densidade de elétrons aumenta rapidamente em certas regiões da molécula, diminui em outras, e os núcleos, inicialmente estacionários, sofrem subitamente a ação de um novo campo de forças. Os núcleos respondem a este campo entrando em vibrações e oscilam (classicamente) em torno da nova posição de equilíbrio.[55]

3.2.2.1 – A intensidade da absorção

A luz incidente sobre um sistema macroscópico pode ser refletida, espalhada, refratada, transmitida ou absorvida. A quantidade de luz absorvida (fração da quantidade de luz incidente) depende do meio percorrido, da espessura da amostra e do comprimento de onda da luz incidente.

A lei de absorção, conhecida como lei de Lambert-Beer, pode ser expressa como:

$$-\frac{dI}{I} = ax \quad (3.10)$$

onde I é a intensidade da luz à distância x de sua entrada no meio e a o coeficiente de absorção linear para a radiação incidente (absorbância). Integrando-se com a condição de contorno $I = I_0$, para $x = 0$, vem

$$\log \frac{I_0}{I} = ax \quad , \quad (3.11)$$

que também pode ser escrita como:

$$I = I_0 e^{-ax} \quad (3.12)$$

A quantidade $\log \frac{I_0}{I}$ é definida como densidade óptica do meio e é indicada simplesmente por *DO*. Ou:

$$DO = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.13)$$

Estas leis são as bases para diversos métodos espectrofotométricos de análise [58]. A densidade óptica é a grandeza freqüentemente medida num experimento de absorção.

3.2.3 - *Análises Térmicas*

Uma boa maneira de se obter informações relativas à evolução estrutural das amostras é através de análises térmicas. Estas análises nos permitem acompanhar transição de fase de primeira ordem (Análise Térmica Diferencial -DTA), variações de massa (Análise Termogravimétrica – TG) e variações da dimensão linear (Dilatometria - DL) de amostras, em função da temperatura num processo de aquecimento a uma taxa constante.[59]

O aparelho utilizado para as análises térmicas foi o Sistema de Análises Térmicas BP3000 – BP Engenharia, (Analisador Térmico Diferencial, Termogravímetro e Termodilatômetro) capaz de operar em temperaturas de até 1200 °C, operando acoplado a uma CPU e um sistema para controle da taxa de aquecimento.

3.2.3.1- *Análise Térmica Diferencial (DTA)*

O método de DTA mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma amostra de referência, estável termicamente (como alumina), em função da temperatura, num processo de aquecimento a uma taxa constante. A liberação ou absorção de calor, associadas a transições de fase da amostra, aumenta ou diminui a temperatura da amostra em relação à de referência. Essa diferença é registrada em função da temperatura, fornecendo uma curva dos eventos térmicos ocorridos na amostra. [60,61]

3.2.3. 2- *Análise Termogravimétrica (TG)*

A análise de termogravimetria (TG) determina o ganho ou perda de peso de uma fase condensada devido à liberação ou absorção de gás, como uma função de temperatura. Não apenas cinéticas de hidratação podem ser quantificadas, mas também podem ser averiguadas cinéticas de desidratação. [60]

Nesta análise, uma pequena massa de amostra, mas exatamente conhecida, é aquecida, a uma taxa constante, em um recipiente acoplado a uma balança analítica. Qualquer diferença de peso da amostra (perda ou ganho) é registrada em função da temperatura, durante o aquecimento controlado. Isto pode ser relacionado a reações que estejam acontecendo em uma amostra, como oxidação, redução, hidratação ou desidratação e a processos físicos como evaporação. [60, 61]

3.2.3.3 - *Dilatometria (DL)*

A dilatometria (DL) é uma técnica de monitoração da dimensão linear de uma amostra em função da temperatura, num processo de aquecimento a uma taxa constante. Através desta técnica analisamos a variação da dimensão (expansão/contração) do material, obtendo importantes propriedades da amostra, como o coeficiente de dilatação térmica em função da temperatura e temperaturas de transições alotrópicas.[62]

3.2.4 – *Medidas de densidade*

Importantes informações estruturais sobre os géis podem ser obtidas utilizando-se as técnicas de picnometria de mercúrio, que fornece a medida da densidade aparente do gel e a picnometria de hélio, que fornece a medida da densidade real. A porosidade do gel pode ser obtida a partir da análise das duas medidas.

3.2.4.1 – *Densidade Aparente por Picnometria de Mercúrio*

Esta técnica consiste em inserir a amostra dentro de um picnômetro que será preenchido com mercúrio. Uma vez que a amostra está ocupando o lugar do mercúrio [59] (princípio do deslocamento dos fluídos de Arquimedes), podemos associar a diferença de

massa, entre o picnômetro preenchido completamente com mercúrio e o picnômetro preenchido com a amostra e o mercúrio, com a densidade da amostra, através da equação [63]:

$$r = r_{Hg} \frac{m}{m + (m_1 - m_2)} \quad (3.14)$$

onde r é a massa específica da amostra, r_{Hg} massa específica do mercúrio, m é a massa da amostra, m_1 é a massa do picnômetro preenchido com mercúrio e m_2 é a massa do picnômetro preenchido com mercúrio e amostra.

3.2.4.2 – Densidade Real por Picnometria de Hélio

O Picnômetro de Hélio foi especificamente projetado para medir o volume e a densidade real de objetos sólidos, utilizando o princípio do deslocamento dos fluídos de Arquimedes e a lei de Boyle. O fluído deve ser um gás capaz de penetrar nos mais finos poros a fim de proporcionar uma boa precisão. Por esta razão o gás hélio é recomendado uma vez que as pequenas dimensões atômicas asseguram uma penetração entre as cavidades e poros com dimensões de ângstrons, além de ser um gás nobre.

O picnômetro de hélio opera medindo a diferença de pressão quando uma quantidade conhecida de hélio sob pressão flui de uma câmara de referência, de volume precisamente conhecido (V_R), para uma célula de volume V_C , contendo a amostra de volume V_{am} . Se P_1 é a pressão do hélio na câmara de referência e P_2 a pressão final depois que a câmara de referência é conectada com a célula da amostra, então o volume da amostra será dada por

$$V_{am} = V_C - V_R \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right) - 1 \right] \quad (3.15)$$

A equação (3) é a equação de trabalho utilizada na Picnometria de Helio [64]. A calibração de V_C e V_R é realizada com duas esferas de calibração de volume precisamente determinado.

"Raffiniert ist der Herr Gott, aber boschaft ist Er nicht"

(A. Einstein)

Capítulo 4

Resultados e discussões

4.1. Estágios de secagem - SAXS

As curvas experimentais de SAXS do estudo “in situ” da secagem dos géis com a fase líquida trocada por acetona exibiram um contínuo decréscimo em intensidade durante os primeiros estágios de secagem. A diminuição de intensidade era aproximadamente independente de q , principalmente na região de pequenos valores de q . Nós então assumimos que a intensidade de SAXS, medida num valor fixo e pequeno q_1 , é uma medida relativa da evolução estrutural do sistema. A Figura 4.1 mostra a evolução no tempo da intensidade de SAXS $I(q_1)$, medida em $q_1 = 0.22 \text{ nm}^{-1}$, junto com os valores da atenuação A da amostra, durante cerca de 85 minutos do processo de secagem realizado conforme descrito na seção 3.2.1.2. Três distintos estágios podem ser distinguidos: (I) diminuição de $I(q_1)$ e aumento de A ; (II) aumento de $I(q_1)$ e diminuição de A ; e (III) posterior diminuição de $I(q_1)$ e constância de A . Estes estágios parecem de acordo com os estágios clássicos de secagem de géis descritos no capítulo 2.

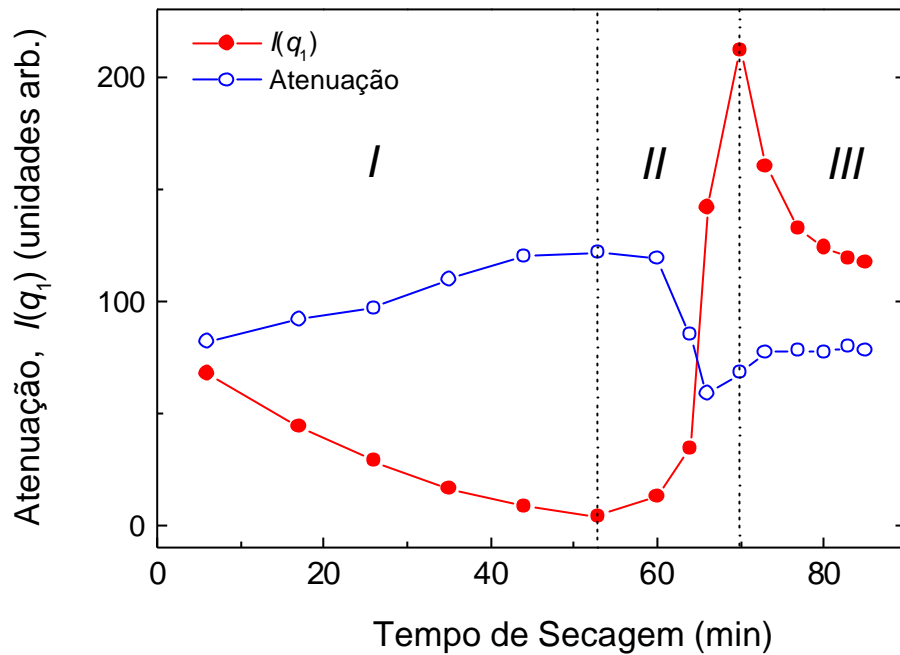


Figura 4.1 - Períodos estabelecidos por SAXS na evolução estrutural à temperatura ambiente na secagem de sonogéis com a fase líquida trocada por acetona. (I) período de colapso da rede sem esvaziamento de poros; (II) período de variação de contraste por esvaziamento de poros; (III) período de evolução estrutural final nos microclusters, para $q_1 = 0,22 \text{ nm}^{-1}$.

O estágio I é atribuído ao colapso da rede no qual a contração do gel é responsável pelas maiores modificações estruturais. Este estágio está associado ao período de taxa constante (CRP) na secagem de géis, durante o qual o menisco líquido/vapor é mantido na superfície externa do gel incapaz de penetrar os poros, enquanto o gel colapsa. Portanto, nenhuma variação de contraste ocorre durante este estágio, de modo que o modelo de duas fases espalhando, com duas densidades eletrônicas, se mantém para maiores análises por SAXS. O estágio II está associado a variações de contraste devido à penetração do menisco líquido/vapor dentro dos poros quando a contração da rede cessa, uma vez que a estrutura torna-se suficientemente resistente para permitir maiores contrações. Desde que a intensidade de SAXS é proporcional ao quadrado da diferença de densidade eletrônica entre as fases responsáveis pelo espalhamento, espera-se que a intensidade aumente fortemente com o esvaziamento de poros. O esvaziamento de poros deve começar pelos maiores poros, de acordo com a equação de Kelvin relacionando o raio do poro com a pressão de vapor de

equilíbrio do líquido na superfície curvada do menisco penetrando o poro, em analogia com o ramo de desorção em experimentos de isotermas de adsorção de gases. A análise das curvas de SAXS associadas a este estágio é muito complexa devido ao caráter do sistema apresentar aí três densidades eletrônicas associadas as três fases: sólido, poros com acetona e poros vazios. O estágio III deve estar associado a maiores evoluções estruturais que devem ocorrer dentro dos microclusters (partículas) do sonogel depois do esvaziamento dos poros, conforme discutiremos adiante. A Figura 4.2 mostra as curvas de SAXS associadas aos três estágios definidos pela Figura 4.1.

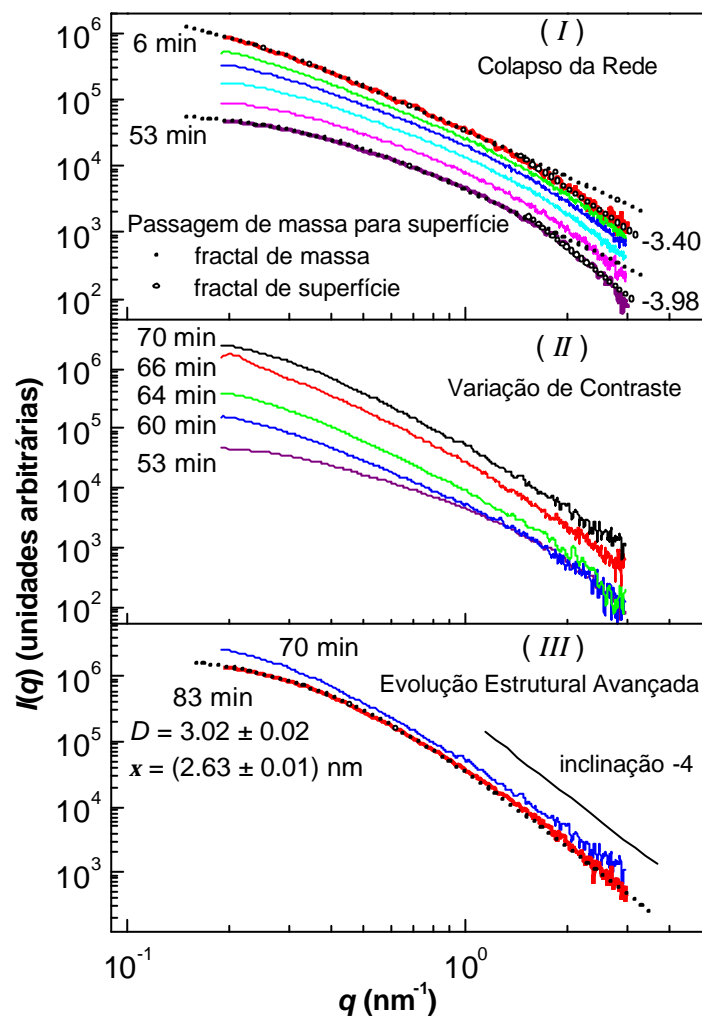


Figura 4.2 - Curvas de intensidade de SAXS em função do tempo ao longo dos períodos de evolução estrutural definidos na Figura 4.1. As linhas em pequenos círculos são exemplos de curvas desenhadas a partir do ajuste (fitting) do modelo fractal de massa dado pela Eq. 3.8. As linhas em círculos maiores são exemplos do ajuste do decaimento da intensidade em forma de lei de potência (Eq. 3.4) na região assintótica da curva, usada para a obtenção da dimensão fractal de superfície dos microclusters.

Durante o colapso da rede (estágio I), as curvas de SAXS em função de q são todas praticamente paralelas, a intensidade diminuindo com o tempo. A equação 3.8 se ajusta bem aos dados experimentais na região de pequenos valores de q , até um certo valor intermediário de q , que se situa em torno de $q_a \sim 1,5 \text{ nm}^{-1}$, mostrando que o sistema se comporta como um fractal de massa. Os parâmetros D , \mathbf{x} e B da Eq. 3.8 foram obtidos através de uma rotina do método dos mínimos quadrados usando o aplicativo ORIGIN, e são mostrados na Figura 4.3. Para valores maiores de q ($q > \sim q_a$) a intensidade segue razoavelmente a lei de potência $I(q) \propto q^{-a}$ (Eq. 3.7), com o expoente a situando-se no intervalo entre 3 e 4, aumentando de 3,4 no estado saturado inicial até quase 4,0 no final deste estágio, sugerindo que o sistema tem uma passagem (crossover) de fractal de massa para fractal de superfície. A passagem (crossover) de comportamento de fractal de massa para fractal de superfície é atribuída à superfície dos microclusters (partículas primárias com tamanho característico $a \sim 1/q_a = 0,7 \text{ nm}$), que seria então fractal. A dimensão fractal D_S da superfície dos microclusters foi calculada a partir de a através da Eq. 3.9. O comportamento de D_S em função do tempo de secagem ao longo do período de colapso da rede é mostrado na Figura 4.3 junto com os parâmetros do fractal de massa D e \mathbf{x} . A superfície fractal dos microclusters se torna mais lisa à medida que a rede do gel vai se colapsando, uma vez que o valor de D_S vai tendendo para 2. A diminuição de \mathbf{x} e o aumento de D é compatível com a compactação da estrutura à medida que o gel úmido vai se colapsando, de modo que o menisco líquido/vapor permaneça na superfície externa do gel. A densidade \mathbf{r}_ξ de uma estrutura fractal de massa de tamanho característico \mathbf{x} é dada por [50]

$$\Delta \mathbf{r}_\xi / \Delta \mathbf{r}_a = (\mathbf{x} / a)^{D-3} \quad (4.1)$$

onde $\Delta \mathbf{r}_\xi = \mathbf{r}_\xi - \mathbf{r}_L$ e $\Delta \mathbf{r}_a = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_L$, sendo $\mathbf{r}_L = 0,79 \text{ g/cm}^3$ a densidade da fase líquida (acetona) e \mathbf{r}_a a densidade das partículas primárias ou dos microclusters. O valor de $\mathbf{r}_\xi = 0,96 \text{ g/cm}^3$ foi estimado para o gel no estado saturado no início do processo de secagem, a partir de medidas de massa e volume num gel com fase líquida trocada por etanol (etanol é menos volátil e tem a mesma densidade que a acetona). Substituindo na Eq. 4.1 os valores $D = 2,24$, $\mathbf{x} = 6,68 \text{ nm}$, $a = 0,67 \text{ nm}$, $\mathbf{r}_\xi = 0,96 \text{ g/cm}^3$ e $\mathbf{r}_L = 0,79 \text{ g/cm}^3$, encontrados para o gel saturado

no início da secagem, obtemos o valor $r_a = 1,78 \text{ g/cm}^3$ para a densidade das partículas primárias ou dos microclusters, o que é um valor menor do que aquele $2,2 \text{ g/cm}^3$ freqüentemente cotado para a sílica fundida. Isto mostra que os microclusters exibem alguma estruturação onde cerca de 19 % do seu volume é ocupado por fase líquida (a fração de volume da fase líquida nos microclusters seria $(2,2 - r_a)/2,2$). Usando novamente a Eq. 4.1, agora com o valor $r_a = 1,78 \text{ g/cm}^3$, podemos determinar a densidade do gel r_ξ ao longo do processo de colapso da rede, usando os dados de D e x da Fig. 4.3. Com os valores r_ξ podemos determinar a evolução da fração de volume de poros $j = (r_a - r_\xi)/r_a$ ao longo desse estágio. Nós avaliamos $j = 0,83$ para o gel saturado inicial e $j = 0,50$ para o gel saturado no final do estágio I (amostra com 53 min nas Figs. 4.1 e 4.2).

Ao longo do estágio de variação de contraste (estágio II) pode-se notar claramente o esvaziamento primeiro dos poros maiores, uma vez que a curva de intensidade aumenta primeiro na região de menores valores de q (veja a curva de SAXS da amostra de 60 min comparada àquela de 53 min na Fig. 4.2).

Variações estruturais associadas ao estágio III são atribuídas à compactação final da estrutura dos microclusters e alisamento da superfície associada, uma vez que no final do estágio III D tende para 3 e D_s tende para 4, como num sistema clássico de partículas não fractais e poros, com superfície de interface perfeitamente lisa.

A evolução estrutural dos microclusters no final do estágio III deve aumentar a fração de volume de poros vazios no gel de uma quantidade de cerca de 19%, porque 19 % foi a fração de volume de líquido encontrada dentro dos microclusters. Então a fração de volume de poros do xerogel no final do estágio III deve ser da ordem de $j = 0,59$ (50% de poros no final do estágio I mais 19% do volume dos microclusters existente no final do estágio I). A superfície específica $(S/m) = (1/r)(S/V)$ do xerogel final, sendo r a densidade aparente, pode ser determinada usando as Eqs. 5.3 e 5.4 porque a lei de Porod é obedecida no final do estágio III, conforme pode ser visto pelo comportamento $I(q) \sim q^{-4}$ na região assintótica do espalhamento para esta amostra (amostra com 85 min na Fig. 4.2). Nós obtivemos $(S/V) = (0,35 \pm 0,02) \text{ nm}^{-1}$ o que corresponde a (S/m) igual a cerca de $385 \text{ m}^2/\text{g}$, se nós assumimos que $r = (1-0,59) \times 2,2 \text{ g/cm}^3$ para o gel seco, sendo $2,2 \text{ g/cm}^3$ a densidade final dos microclusters (partículas de sílica). Géis monolíticos, obtidos através de secagem lenta de sonogéis sem troca de fase líquida, freqüentemente exibem superfície específica de cerca de $390 \text{ m}^2/\text{g}$ [65],

em boa concordância com o valor obtido para os xerogéis derivados de sonogéis com fase líquida trocada por acetona submetidos à secagem rápida.

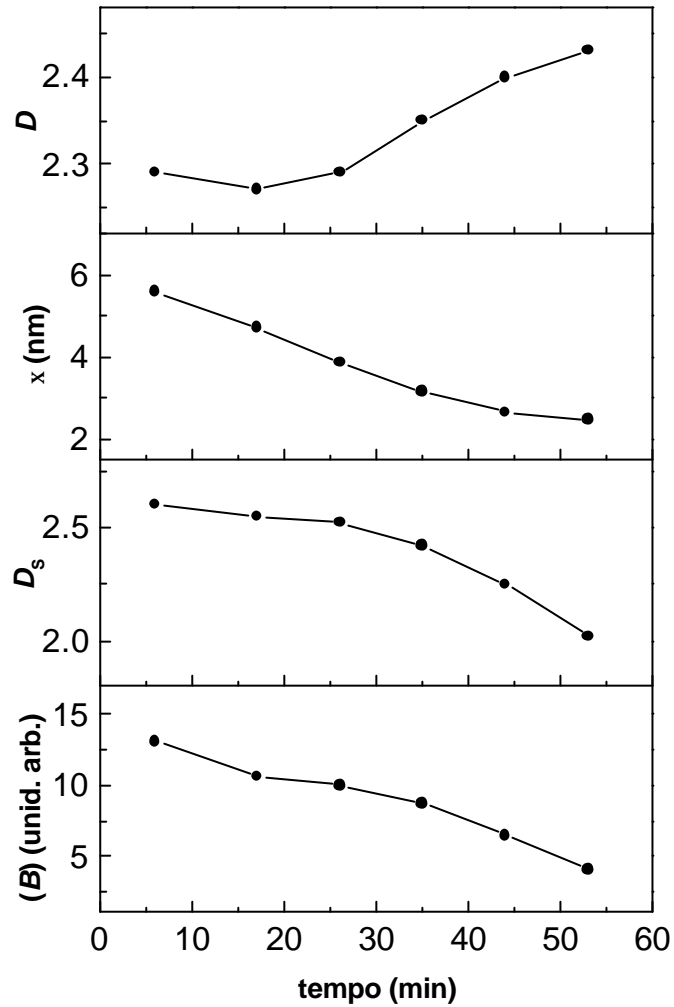


Figura 4.3 - Evolução temporal dos parâmetros estruturais obtidos por SAXS, para os sonogéis saturados com a fase líquida trocada por acetona, ao longo do período de contração (colapso) da rede.

4.2 – Evolução Estrutural com a Temperatura

4.2.1 - Absorção de UV-visível

A figura 4.4 mostra os espectros de absorção de UV-visível de xerogéis monolíticos puros e transparentes tratados termicamente até 800 °C.

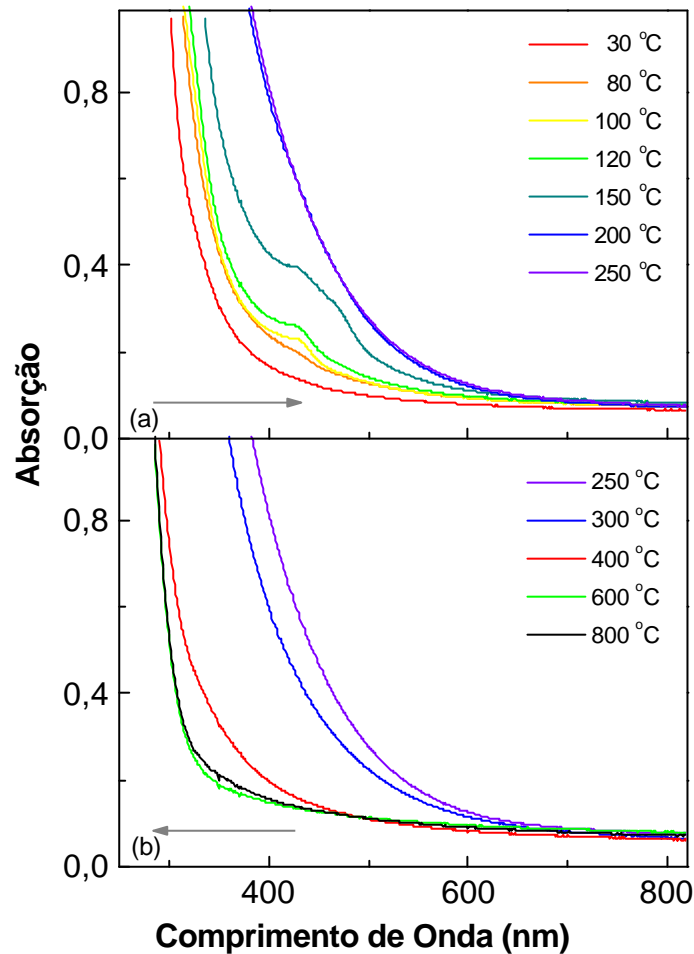


Figura 4.4 - Espectro de Absorção de UV-visível para temperaturas entre 30°C e 800°C. (a) Deslocamento das linhas para regiões de maior comprimento de onda; (b) deslocamento das linhas para regiões de menor comprimento de onda.

A absorção na região de UV aumenta com a temperatura até 250 °C. e depois diminui com a temperatura até 800 °C. O aumento da absorção na região de UV parece estar associado à presença de defeitos na rede de SiO₂ [66], possivelmente do tipo (-O-C-O-) ou (-Si-C-) [67]. criados pelo tratamento térmico. A diminuição da absorção na região do UV, acima de

250 °C é devida ao aumento do número de ligações Si-O-Si [68], provocado pela eliminação de impurezas de carbono e rearranjo da rede de sílica

4.2.2 - Densidades Aparente e Real

A figura 4.5 mostra os valores medidos das densidades aparente ρ_a e real ρ_s das amostras em função da temperatura de tratamento térmico.

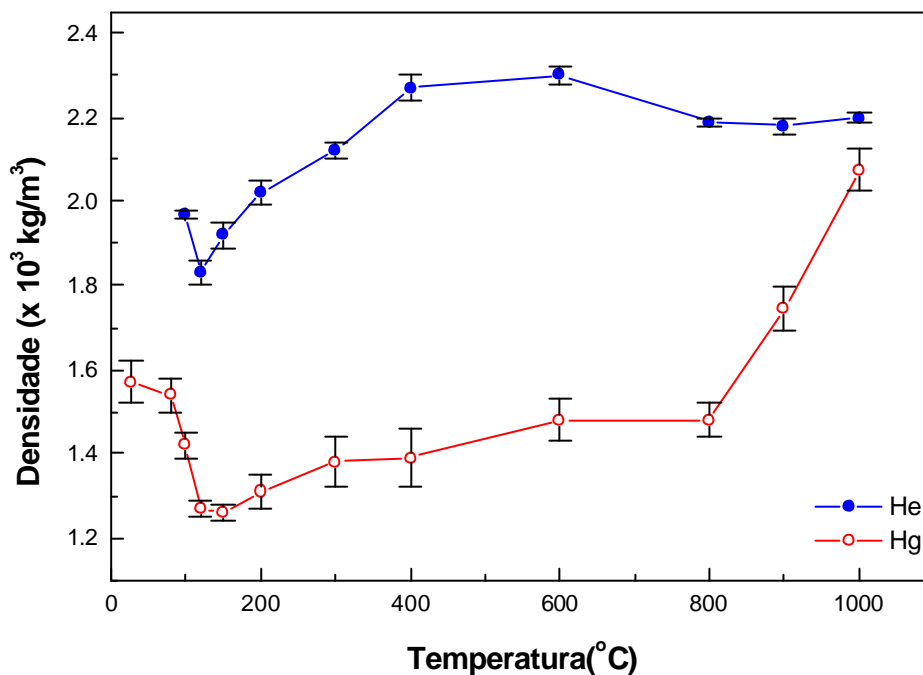


Figura 4.5 – Densidades real (helio) e aparente (mercúrio) de xerogéis em função da função da temperatura de tratamento térmico.

A densidade aparente ρ_a do material possui um mínimo de $1,22 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ em 150 °C, e um máximo de $2,08 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ a 1000 °C. A densidade real ρ_s possui um mínimo de $1,55 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ a 120 °C e um máximo de $2,30 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ em torno de 600 °C. O mínimo na densidade aparente indica a evaporação de água fortemente ligada dos micro-poros. O aumento da densidade real observado nos géis até cerca de 400 °C, deve estar associado com o rearranjo da rede de sílica na eliminação de resíduos de carbono da rede, em concordância com a diminuição de absorção na região de UV observada neste estágio.

Acima de 300 °C, o volume dos xerogéis se contrai discretamente com a temperatura até cerca de 800 °C. Entre 800 °C e 1000 °C ocorre um processo característico de eliminação de poros porque a densidade aparente aumenta drasticamente neste intervalo. Acima de 1100 °C, os xerogéis obtidos a partir de sonogéis com a fase líquida trocada por acetona apresentaram fenômeno de espumamento. A aparência deste espumamento é mostrada na figura 4.6.

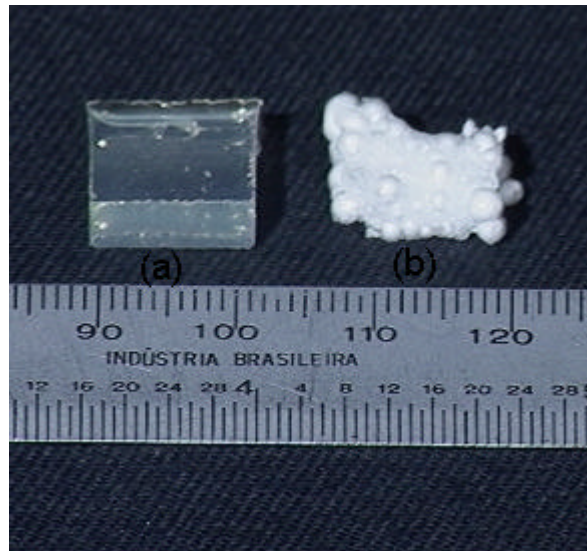


Figura 4.6 – Xerogéis obtidos a partir de sonogéis com a fase líquida trocada por acetona após tratamento térmico. (a) 1000 °C; (b) 1100 °C - Fenômeno de espumamento.

4.2.3 - Contração linear

A figura 4.7 mostra os dados da contração linear obtidos para xerogéis em função da temperatura. As medidas da espessura L (cerca de 4 mm) e do diâmetro D (cerca de 10 mm) dos xerogéis, em forma de discos, foram feitas, usando um micrômetro, depois do tratamento térmico por 10 horas em cada temperatura. A variação na grandeza D^2 foi tomada como uma medida proporcional à variação da área A do disco.

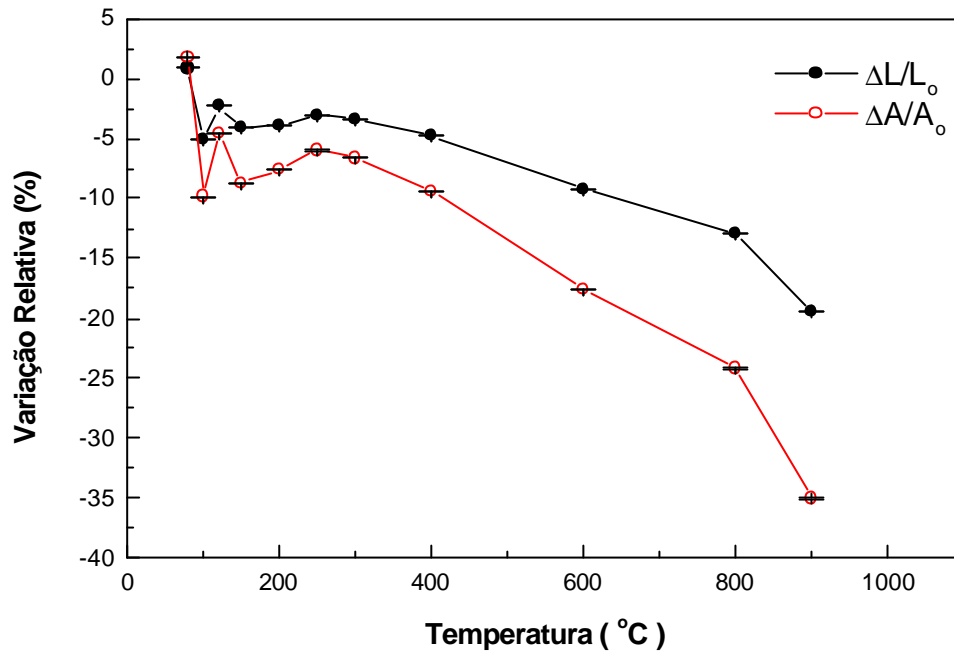


Figura 4.7 - Variações Relativas Superficial e Linear das amostras em função da Temperatura atingida ao final do tratamento térmico.

As contrações lineares apresentadas pelas amostras estão relacionadas com a eliminação de poros e rearranjos da rede. A partir de 300 °C, o sistema se contrai pouco e regularmente até por volta de 800 °C, quando uma variação mais acentuada ocorre, indicando uma eliminação de poros mais característica, em concordância com os dados de densidade aparente e, como veremos adiante, dilatometria. Os xerogéis tratados termicamente até 900 °C apresentaram uma contração na espessura (L) de cerca de 17,5 %, e uma contração na área (A) de cerca de 35%.

A figura 4.8 mostra que a relação entre a variação relativa na área das amostras em forma de disco e a variação relativa na espessura $[(\Delta A / A_o) / (\Delta L / L_o)]$ é aproximadamente 2, indicando que a contração é aproximadamente isotrópica.

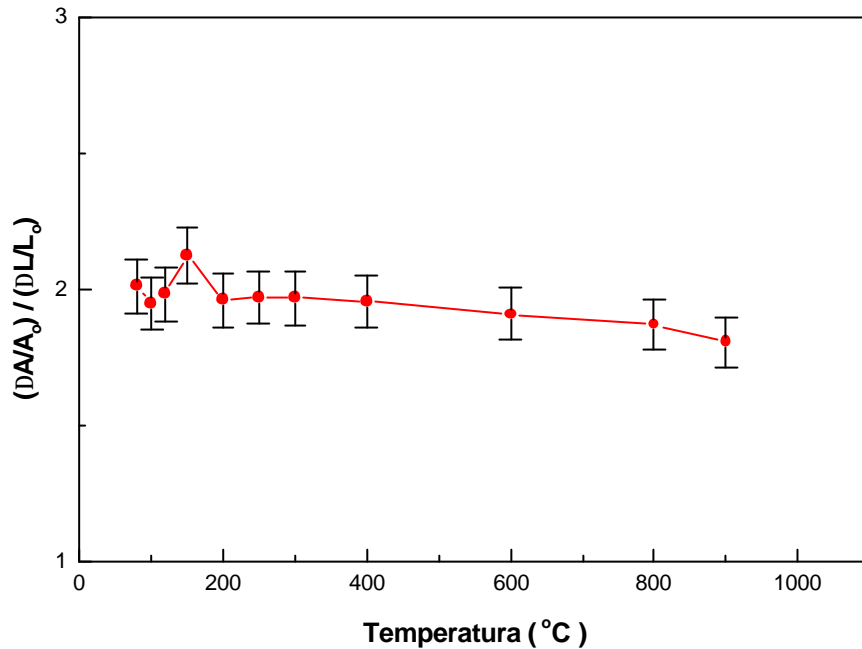


Figura 4.8 - Relação entre as variações relativas superficial e linear $[(\Delta A / A_o) / (\Delta L / L_o)]$ das amostras, em função da temperatura atingida ao final do tratamento térmico.

4.2.4 - Análises Térmicas

A figura 4.9 mostra o resultado da análise térmica diferencial (DTA) para uma amostra de xerogel, sem nenhum tratamento térmico prévio, obtido numa taxa de aquecimento de 10 °C/min.

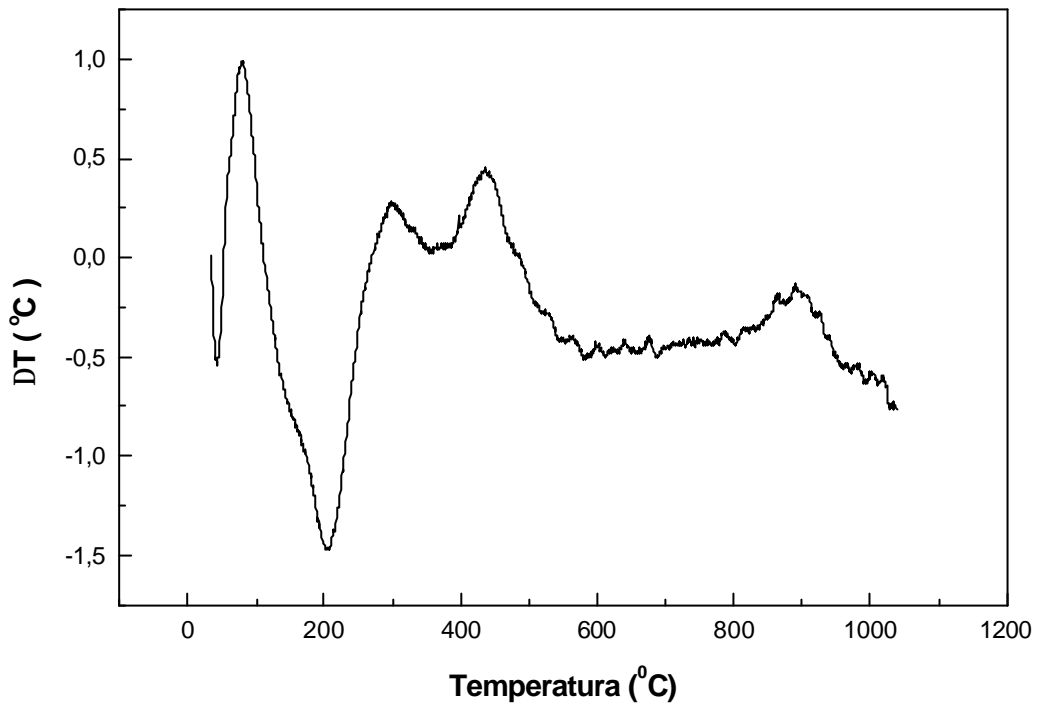


Figura 4.9 - Análise Térmica Diferencial (DTA) para uma amostra de sonogel com fase líquida trocada por acetona

Em torno de 200 °C ocorre um pico endotérmico, provavelmente associado a eliminação de resíduos orgânicos e água mais fortemente ligada. Esta água está provavelmente dentro dos microporos, uma vez que a temperatura de sua eliminação é cerca de 200 °C. Um pico exotérmico ocorre em cerca de 400 °C podendo ser associado à oxidação de carbono residual presente na estrutura, em concordância com o resultado de espectroscopia UV-vis, que mostra uma diminuição da absorção na região de UV. Corroborando com este quadro, pudemos observar uma mudança na coloração das amostras para um tom amarelado que se intensificou até cerca de 400°C, quando as amostras voltaram a ser transparentes. Isso ocorre devido à queima de material orgânico presente na amostra.

Em cerca de 900 °C, observamos aparentemente um sinal exotérmico não muito bem estabelecido, que pode estar relacionado com o movimento de massa no fluxo viscoso que se estabelece durante a eliminação drástica da porosidade.

A figura 4.10 mostra os resultados da análise térmica de dilatometria (DL) de uma amostra previamente tratada até 800 °C.

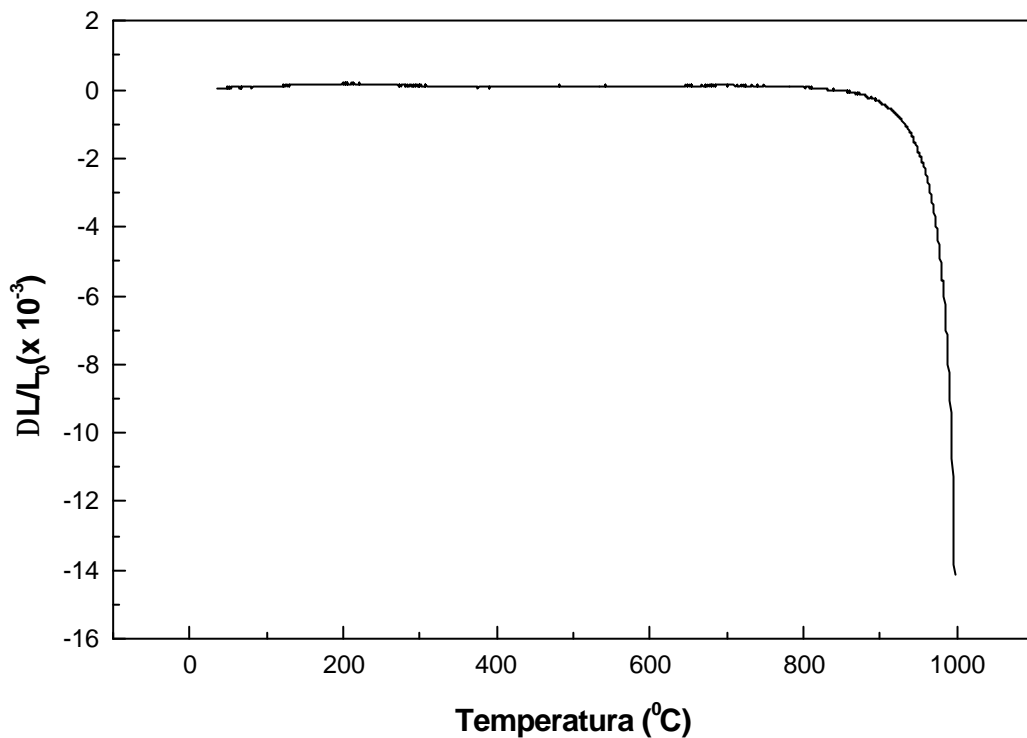


Figura 4.10 - Análise dilatométrica de uma amostra de xerogel previamente aquecida lentamente até 800 °C.

Podemos notar uma contração drástica das amostras em cerca de 900 °C que está associada a eliminação de poros, em concordância com os resultados de densidade aparente e contração linear. A estabilidade observada na estrutura até a temperatura de 800 °C é devida ao prévio tratamento térmico da amostra.

A figura 4.11 mostra os resultados da análise termogravimétrica (TG) para uma amostra de xerogel. Devido à precisão pouco satisfatória dos dados experimentais da análise termogravimétrica, houve a necessidade de um ajuste polinomial da curva $\Delta m/m$ vs. T . A

derivada da perda de massa em relação à temperatura $\frac{d(\Delta m / m)}{dT}$ mostra com mais nitidez a os picos de variação de massa da amostra.

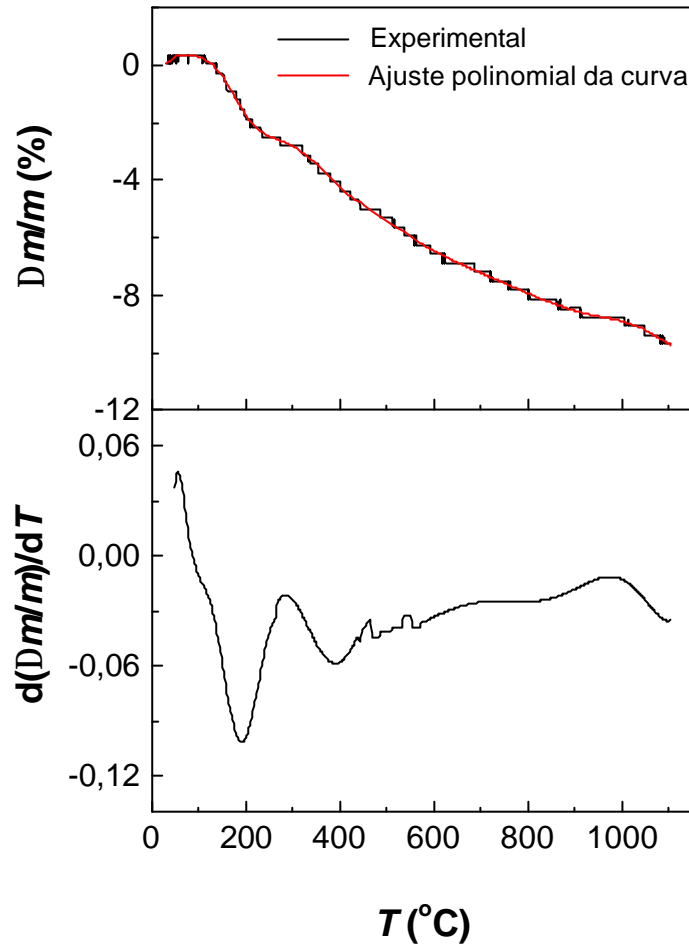


Figura 4.11 - Resultados da análise termo gravimétrica (TG) para uma amostra de xerogel.

O pico de perda de massa em torno de 200 °C está associado a eliminação de resíduos orgânicos e água mais fortemente ligada, em concordância com os resultados de DTA e densidade aparente. O pico de perda de massa em torno de 400 °C está associado à oxidação de carbono residual presente na estrutura, em concordância com os resultados de espectroscopia UV-vis, que mostra uma diminuição da absorção na região de UV e com os resultados da análise térmica diferencial (DTA).

"Natura Simpliciter Amat"
(J. Kepler)

Conclusões

A evolução estrutural na secagem de sonogéis de silício, preparados a partir da sonohidrólise do TEOS e com a fase líquida trocada por acetona, foi estudada "in situ" por espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). Os estágios associados à evolução estrutural dos géis determinados segundo o estudo por SAXS estão de acordo com os estágios clássicos determinados com base nas características da taxa de evaporação da fase líquida na obtenção de xerogéis. Os estudos por SAXS mostraram que na secagem rápida os géis apresentam, no início, uma contração da estrutura, durante a qual o gel se mantém saturado com a frente de evaporação na superfície externa do gel, seguido pela penetração da frente de evaporação na rede, provocando uma variação de contraste e, finalmente, uma evolução estrutural dos microclusters.

O gel úmido pode ser descrito como formado por partículas primárias (microclusters), com densidade de cerca de $1,8 \text{ g/cm}^3$, tamanho característico $a \sim 0,67 \text{ nm}$ e superfície fractal, que se juntam para formar uma estrutura fractal de massa com dimensão fractal de massa $D \sim 2,24$ e comprimento característico $\lambda \sim 6,7 \text{ nm}$. À medida que a rede colapsa durante o período de taxa de evaporação constante, durante o qual o gel se mantém saturado com a frente de evaporação na superfície externa do gel, a estrutura fractal de massa vai se compactando, aumentando D e diminuindo λ , com alisamento da superfície fractal dos microclusters.

Ao final do processo de secagem, o xerogel obtido tem características de um sistema composto de poros vazios e partículas não fractais com superfície de interface lisa e área superficial de cerca de $385 \text{ m}^2/\text{g}$.

De acordo com os resultados obtidos por análises térmicas (DTA, TG e DL), espectroscopia UV-visível, medições de densidade aparente e real, e contração linear das

amostras, verifica-se que o tratamento térmico em temperaturas de até 1100 °C provoca uma série de modificações estruturais nos xerogéis.

As medidas de densidade aparente junto com os resultados das análises térmicas por DTA e TG diferencial mostram que os géis liberam água mais fortemente ligada (possivelmente aquela dentro de microporos) e resíduos de solventes ou grupos orgânicos em temperaturas de até 200 a 250 °C. Este processo está associado ao aumento da absorção na região do ultra-violeta que ocorre até por volta de 250 °C, sugerindo que a liberação desses resíduos cria defeitos do tipo (-O-C-O-) ou (-Si-C-) na rede de sílica do gel. Acima de 300 °C, deve começar a eliminação das impurezas de carbono na rede com rearranjo da rede, causando um aumento das ligações (Si-O-Si) com conseqüente diminuição da absorção na região de UV. A queima desse resíduo de carbono deve ser responsável pelo pico térmico no DTA e perda de massa no TG diferencial observados em torno de 400 °C. O aumento da densidade real observado nos géis até cerca de 400 °C também é consistente com o rearranjo da rede e aumento do número de ligações da sílica.

Acima de 300 °C o volume dos xerogéis se contrai discreta e isotropicamente com a temperatura até por volta de 800 °C. Acima de 900 °C ocorre um processo característico de eliminação de poros, possivelmente por fluxo viscoso, aumentando drasticamente a densidade aparente e a contração linear dos géis, a última observada por dilatométrica não isotérmica. A 1000 °C a densidade aparente é cerca de 2,2 g/cm³, próxima à densidade da sílica fundida.

Os xerogéis obtidos a partir de sonogéis com a fase líquida trocada por acetona apresentaram fenômeno de espumamento em temperaturas acima de 1100 °C, aparentemente superiores às temperaturas de espumamento observadas em xerogéis sem a troca da fase líquida.

*“Não devemos acreditar nos muitos que dizem que apenas as pessoas livres devem ser educadas. Devemos antes, acreditar nos filósofos que dizem que apenas as pessoas educadas são livres”
(Epicteto – filósofo romano e ex-escravo)*

Referências Bibliográficas

- [1]. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [2]. C.J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 31 (1988).
- [3]. S.Y. Chang and T.A. Ring, *J. Non-Cryst. Solids*, 147&148, 56 (1992).
- [4]. R.A. Assink and B.D. Kay, *J. Non-Cryst. Solids*, 99, 359 (1988).
- [5]. L.L. Hench and M.J.R. Wilson, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 234 (1990).
- [6]. G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 77 (1988).
- [7]. M. Tarasevich, *Am. Cer. Bull.*, 63, 500 (1984).
- [8]. D.A. Donatti and D.R. Vollet, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 4, 99 (1995).
- [9]. D.R. Vollet D.A. Donatti and J.R. Campanha, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 6, 57 (1996).
- [10].D.A. Donatti and D.R. Vollet, *J. Non-Cryst. Solids.*, 208, 99 (1996).
- [11].D.A. Donatti and D.R. Vollet, *J. Non-Cryst. Solids.*, 204, 301 (1996).
- [12].D.R. Vollet D.A. Donatti and A.I. Ruiz, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 15, 5 (1999).
- [13].D.A. Donatti and D.R. Vollet, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 17, 19 (2000).
- [14].D.A. Donatti, D.R. Vollet and A.I. Ruiz, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 18, 5 (2000).
- [15].Dario A. Donatti, Dimas R. Vollet and Alberto Ibañez Ruiz, *J. Phys. Chem. B.*, 107, 3091 (2003).
- [16].T. Woignier, J. Phalippou, R. Vacher, J. Pelous and E. Courtens, *J. Non-Cryst. Solids.*, 121, 198 (1990).
- [17].D.W. Schaefer and K.D. Keefer, *Phys. Rev. Letters*, 53,1383 (1984).
- [18].J.E. Martin and K.D. Keefer, *Phys. Rev. A*, 34, 4988 (1986).

- [19].T. Lours, J. Zarzycki, A. Craievich, D.I. dos Santos and M. Aegerter, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 207 (1988).
- [20].R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 [12], 5705 (1950).
- [21].J.C. Pouxviel, J.P. Boilet, J.C. Beloeil, J.Y. Lallemand, *J. Non-Cryst. Solids*, 89, 345 (1987).
- [22].E.R. Pohl, E.D. Osterholtz. in: *Molecular Characterization of Composites Interfaces*, eds. H. Ishida and G. Kumar, Plenum, N. York, 1985, p. 157.
- [23].R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5072 (1950).
- [24].C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 48, 47 (1982).
- [25].K. Kamiya and T. Yoko, *J. Mater. Sci.*, 21, 842 (1986).
- [26].M. Ramirez-Del-Solar, N. De La Rosa-Fox, L. Esquivias and J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 40 (1990).
- [27].M. Atik, PhD Thesis, Montpellier University (1990).
- [28].Milton Lourenço Junior, Dimas Roberto Vollet, Dario Antonio Donatti, Alberto Ibañez Ruiz, XXIV ENFMC, Resumos, p. Caxambu, MG (2001).
- [29].M.D. Sacks and R.-S. Sheu, *J. Non-Cryst. Solids*, 92, 383 (1987).
- [30].G. Orcel and L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, 79, 177 (1986).
- [31].M.W. Colby, A. Osaka and J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 99, 129 (1988).
- [32].V. Gottardi, M. Guglielmi, A. Bertoluzza, C. Fagnano and M.A. Morelli, *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 71 (1984).
- [33].J.C. Debsikdar, *Adv. Ceram. Mater.*, 1 [1], 93 (1986).
- [34].K.C. Chen, T. Tsuchiya and J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 81, 227 (1986).
- [35].H. Schmidt, H. Scholze, and A. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 1 (1984).

- [36].A.H. Boonstra and J.M.E. Baken, *J. Non-Cryst. Solids*, 122,171 (1990).
- [37].G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 87, 199 (1986).
- [38].S.S. Kistler, *Nature*, 127, 741 (1931).
- [39].J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids*, 95, 1135, (1987).
- [40].G.M. Pajonk, M. Repellin-Lacroix, S. Abouarnadasse, J. Chaouki, and D. Klvana, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 66 (1990).
- [41].M. Nogami and Y. Moriya, *J. Non-Cryst. Solids*, 37, 191 (1980).
- [42].W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloid and Interface Sci.*, 26, 62 (1968).
- [43].S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita, and Y. Yamamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 223 (1984).
- [44].Dario Antonio Donatti, Alberto Ibañez Ruiz, Fabricio Gambardella de Moraes, Dimas Roberto Vollet, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 28, 31 (2003).
- [45].V. Pilla, A.A. Andrade, S.M. Lima, T. Catunda, D.A. Donatti, D. R. Vollet, A. Ibañez-Ruiz, *Optical Materials*, 24, 483 (2003).
- [46]. A. Guinier and G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley, New York, 1955.
- [47]. A. Guinier, *X-Ray Diffraction by Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Freeman, San Francisco, 1963.
- [48]. G. Porod, *General Theory In: Small Angle X-Ray Scattering*, Eds. O. Glatter and O. Kratky, Academic Press, London, 1982.
- [49]. W. Rulland, *J. Appl. Cryst.*, 4, 70 (1971).
- [50]. R. Vacher, T. Voignier, J. Pelous, E. Courtens, *Phys. Rev. B*, 37, 6500 (1988).
- [51]. Barrow, G. M., "Introduction to Molecular Spectroscopy", McGraw-Hill, New York, (1962)
- [52]. Bassi, A. B. M. S. - "Conceitos Fundamentais em Espectroscopia"

- [53]. Karplus, M. e Porter, R. N. "Atoms and Molecules - An Introduction for Students of Physical Chemistry", The Benjamin, London, 1970.
- [54]. Hanna, M. W. "Quantum Mechanics in Chemistry", 2nd edition, W. A. Benjamin, Menlo Park, 1969.
- [55]. Hollenberg, J. L. – “Energy States of Molecules”, J. Chem. Educ. 47, 2 (1970)
- [56]. Barrow, Gordon M., “Estructura de las moléculas- Introducción a la espectroscopia molecular”, editorial reverté, s.a., Barcelona (1967)
- [57]. Moore, Walter John – “Físico-Química” –Vol. 2 – ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo (1991)
- [58]. Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H. – Inorganic Chemistry – Oxford University Press (1992)
- [59]. Atkins, P. W. – Físico-Química – editora LTC (1999)
- [60]. M. E. Brown, “Introduction to Thermal Analysis - Techniques and Applications”, Chapman and Hall (1988)
- [61]. L. H. Sperling, ”*Introduction to Physical Polymer Science*”, Wiley-Interscience (1992).
- [62]. P. C. Painter, M. M. Coleman, “Fundamentals of Polymer Science - An Introductory Text”, Technomic (1994).
- [63]. Tipler, Paul – “Física” – Gravitação, Ondas e Termodinâmica, Vol. 2, 3^a edição – Editora Guanabara Koogan S.A. – Rio de Janeiro (1994)
- [64]. Quantachrome Multipycnometer - Manual de Operações, teoria, p. 2.
- [65]. D. R. Vollet, D. A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, *J. Non. Cryst. Solids*, 306, 11 (2002).
- [66]. J.Lin and K. Baerner, *Materials Letters*, 46, 86 (2000).
- [67]. W.H. Green, K. P. Le, J. Grey, T.T. Au, and M. J. Sailor, *Science*, 276, 1826 (1997).

[68]. G. H. Sigel Jr., in *Treatise on Materials Science and Technology-Glass I: Interaction with Electromagnetic Radiation*, vol. 12, edited by R.H. Doremus and M. Tomozawa (Academic Press, New York, 1977).