

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

ANÁLISE ESTRUTURAL DE AEROGÉIS VIA ESPALHAMENTO DE LUZ A BAIXO
ÂNGULO

Bruna Patrocínio Lima

Prof.Dr. Dario Antônio Donatti

Rio Claro (SP)

2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

BRUNA PATROCINIO LIMA

ANÁLISE ESTRUTURAL DE AEROGÉIS VIA ESPALHAMENTO
DE LUZ A BAIXO ÂNGULO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Rio Claro - SP

2015

621 Lima, Bruna Patrocinio
L732a Análise estrutural de aerogéis via espalhamento de luz a
baixo ângulo / Bruna Patrocinio Lima. - Rio Claro, 2015
43 f. : il., figs., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - física) -
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. Superfície fractal. I. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida. Um agradecimento muito especial aos meus pais Idelio e Rosemary pelo esforço e dedicação em minha criação e a minhas irmãs Karina, Kelly e Bianca pelo carinho, apoio e incentivo ao longo do caminho, principalmente a minha gêmea, minha metade Bianca.

A toda minha família e amigos de São Paulo pelos finais de semana de descontração e compartilhamento de momentos bons.

Aos meus amigos de Rio Claro e companheiros de estudo: Raquel, Júlia, Beatriz, Ana Cláudia e Matheus e a um amigo muito especial Cesar. As minhas amigas e companheiras que dividiram não só a casa, mas que compartilharam experiências e de alguma forma contribuíram para meu amadurecimento: Karine, Pamela, Lanark, Érica, Gabriela, Mayara, Letícia e Danielle.

Aos amigos do Laboratório de Novos Materiais: Awano, Amanda, Matheus e Lucas pela ajuda.

Ao prof. Dr. Dario Antônio Donatti pela orientação e ensinamentos.

E a todos os professores do Departamento de Física/IGCE- Unesp Rio Claro, por me transmitir o conhecimento.

RESUMO

O processo Sol-Gel é um método de obtenção de materiais vítreos ou vitro-cerâmicos através da preparação de um Sol seguidos do envelhecimento e secagem da fase líquida. Essa técnica está sendo extensivamente utilizada para a preparação de géis vítreos, filmes, fibras e partículas a partir das reações de hidrólise e poli condensação de alcoóxidos metálicos. Os métodos usuais para secagem são: secagem por evaporação (xerogéis), congelamento e sublimação (criogéis) e via extração supercrítica do CO₂ (aerogéis). Neste trabalho, estudamos a preparação de géis de sílica pelo processo Sol-Gel a partir da hidrólise dos alcoóxidos tetraetilortosilicato (TEOS) e 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS). A hidrólise foi promovida a partir de GPTS e TEOS na proporção (4:1) em condições ácidas. A reação de hidrólise foi promovida no interior de um Bécker a temperatura ambiente. Após a hidrólise o sol preparado apresentou pH igual a 2, e foi mantido sob agitação mecânica por um período de 1 hora. A fim de acelerar as reações de policondensação, o pH foi corrigido para valores próximos de 5 pela lenta adição de NH₄OH. Em seguida os sóis foram vazados em recipientes de policarbonato selados e mantidos por 20 dias a 40 °C para gelificação e envelhecimento. Os aerogéis de sílica foram preparados via extração supercrítica de CO₂ do gel úmido a temperatura e pressão superiores a 31 °C e 74 atm, respectivamente, em autoclave especialmente desenvolvida para o processo. As características estruturais foram estudadas no estado seco do gel (aerogel). Os aerogéis foram então caracterizados por adsorção de nitrogênio e espalhamento de luz a baixo ângulo. Os dados da adsorção de nitrogênio foram analisados para a determinação da superfície específica BET (S_{BET}), o volume total dos poros (V_p), o tamanho médio dos poros ($l_p=4V_p/S_{BET}$), o tamanho médio das partículas (l_s) e a distribuição do tamanho dos poros (PSD). E os dados do espalhamento de luz a baixo ângulo foram analisados para determinar a função de correlação (γ'), a superfície por unidade de volume (S/V), o tamanho médio dos poros (l_ϕ) e o tamanho médio das partículas ($l_{1-\phi}$).

Palavras-chave: Processo Sol-Gel. Adsorção de Nitrogênio. Espalhamento de Luz a Baixo Ângulo.

ABSTRACT

The sol-gel process is a method for obtaining vitreous or vitro-ceramic materials which, are prepared a sol and by drying the liquid phase. This technique has been used extensively for the preparation of glassy gels, films, fibers and particles from the hydrolysis and polycondensation reactions of metal alkoxides. The usual methods for drying are: evaporation drying (xerogels), freeze drying (criogéis) and via supercritical CO₂ extraction (aerogels). In the present work, we studied the preparation of silica gels by the sol-gel process from the hydrolysis of alkoxides tetraethylorthosilicate (TEOS) and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS). The hydrolysis was promoted from GPTS and TEOS in proportion (4: 1) under acidic conditions. The hydrolysis reaction was promoted inside a Becker at room temperature. After hydrolyses the prepared sol had pH 2, and kept under mechanical agitation for a period of 1 hour. In order to accelerate the polycondensation reaction, the pH was corrected to a value near 5 by slowly adding NH₄OH. Then the sols were leaked in sealed polycarbonate containers and maintained for 20 days at 40°C for gelation. Silica aerogels were prepared via supercritical CO₂ extraction of the wet gel at temperature and pressure higher than 31°C and 74 atm, in an autoclave specially developed for the process. The structural characteristics were studied in the dry gel (aerogel). Aerogels were then characterized by nitrogen adsorption and small angle light scattering. The nitrogen adsorption data were analyzed for the determination of the BET specific surface (S_{BET}), the total pore volume V_p , the pore mean size ($l_p=4V_p/S_{BET}$), the particle mean size (l_s) and the pore size distribution (PSD). And the data from small angle light scattering were analyzed to determine the correlation function (γ'), the area per unit volume (S/V), average pore size (l_ϕ) and the average particle size ($l_{1-\phi}$).

Keywords: Sol -Gel Process. Nitrogen Adsorption. Small Angle Light Scattering.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação estrutural do TEOS	11
Figura 2: Representação estrutural do GPTS	11
Figura 3: Foto de um Aerogel de sílica.	16
Figura 4: Representação do sistema de controle da autoclave	17
Figura 5: Gráfico do processo hiper crítico para o CO ² . [Brinker, 1990]	17
Figura 6: Foto ilustrativa do aparelho utilizado nas análises de adsorção de nitrogênio.	22
Figura 7: Montagem experimental utilizada na medida de espalhamento de luz a baixo ângulo.....	26
Figura 8: Gráfico de log I(q) para amostra de xerogel de sílica. O expoente -4 da lei de Porod é mostrado na região de altos q's.	27
Figura 9: Gráfico que mostra a constante de Porod a altos q's para amostra de xerogel de sílica.....	28
Figura 10: Isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio obtidas para as amostras de aerogéis....	33
Figura 11: Distribuição do tamanho de poros para as amostras de aerogéis de sílica.....	35
Figura 12: Intensidade do espalhamento I(q) em função do vetor de espalhamento q em escala logarítmica para os aerogéis.	36
Figura 13: Gráfico I(q) ^{-1/2} versus q ² para os aerogéis.	38
Figura 14: Foto ilustrativa que representa o espalhamento de luz com comprimento de onda: 405 nm.	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros estruturais dos aerogéis determinados por adsorção de N ₂	34
Tabela 2: Propriedades da estrutura fractal de massa de aerogéis.	37
Tabela 3: Parâmetros estruturais dos aerogéis.	39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1. Processo Sol- Gel	9
1.2. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos (OIHM).....	10
1.3. Hidrólise e Poli condensação	12
1.4. Gelificação e Envelhecimento.....	13
1.5. Secagem.....	14
1.5.1. Xerogéis	14
1.5.2. Aerogéis	15
1.5.3. Criogéis	16
1.6. Autoclave	16
1.6.1. Estimativa da Concentração de Etanol presente na Amostra durante a Extração Supercrítica do CO ₂	18
2. OBJETIVOS.....	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	20
3.1. Preparação de Amostras.....	21
3.2. Caracterização	22
3.2.1. Análise por Adsorção de Nitrogênio.....	22
3.2.2. Determinação da Densidade Aparente	23
3.2.3. Área superficial (Método BET)	23
3.2.4. Distribuição do Tamanho de Poros (PSD)	24
3.2.5. Espalhamento de Luz a Baixo Ângulo.....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1. Adsorção de Nitrogênio	33
4.2. Distribuição de tamanho de poros	35
4.3. Espalhamento de Luz a Baixo Ângulo.....	36
4.3.1. Massa fractal.....	36
4.3.2. Modelo DAB	37
5. CONCLUSÃO.....	40
6. REFERÊNCIAS.....	41

1. INTRODUÇÃO

O processo Sol-Gel é uma técnica conhecida desde 1846, quando Ebelmen [1, 2] realizou pela primeira vez a síntese de sílica a partir do SiCl_4 (Tetracloro de Silício) e álcool. Como produto final obteve o tetralcoóxido de silício denominado Tetraetilortosilicato ou Tetraetoxisilano (TEOS) e observou sua conversão em um gel vítreo imerso em meio aquoso, devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera.

Em 1864, Graham mostrou que a água presente nos géis vítreos poderia ser substituída por outros solventes orgânicos, concordando com a teoria de que o gel era constituído por uma rede sólida embebida na fase líquida [3]. Hoje, com a maioria dos metais sintetizados em alcoóxidos e a existência de alcoóxidos funcionalizados, foi possível ampliar as vantagens do processamento de materiais via processo Sol-Gel. Esse fato permitiu a preparação de materiais vítreos com materiais híbridos orgânicos e inorgânicos, denominados OIHM [4].

1.1. Processo Sol- Gel

O processo Sol-Gel corresponde a um método de obtenção de materiais vítreos ou vitro-cerâmicos através da preparação de um Sol, seguidos de envelhecimento e remoção da fase líquida. O termo Sol é definido como uma suspensão de partículas coloidais sólidas embebidas numa fase líquida. Nos coloides, as interações dominantes são forças de curto alcance como atração de Van der Waals. Quando há uma desestabilização na fase Sol, as partículas interagem entre si e a conectividade das partículas é aumentada, ocorrendo um acréscimo na viscosidade, podendo a solução até tornar-se rígida. A desestabilidade é gerada pela adição de um catalisador ácido que muda o pH e a temperatura da solução. Neste caso, dizemos que o Sol gelificou e este material rígido recebe o nome de Gel [5].

No processo Sol-Gel, a fase Sol é produzida a partir de precursores constituídos de um elemento metálico rodeado por outros elementos ligantes, os quais podem ser orgânicos ou inorgânicos. Os alcoóxidos de silício são precursores extremamente importantes no processo Sol-Gel para obtenção de materiais a base de sílica [2,4-5]. Estes têm sido utilizados como

matrizes para dopagem com inúmeros íons metálicos, com a finalidade em propriedades ópticas, mecânicas e eletrônicas.

O processo Sol-Gel global da sílica envolve as reações de hidrólise de um alcoóxido de silício (com produção de silanol e álcool) e de condensação (com produção de ligações Si-O-Si e liberação de água ou álcool), seguido de gelificação, envelhecimento e secagem dos Géis [6,7].

As principais vantagens na utilização de alcoóxidos na rotina Sol-Gel estão na possibilidade de obtenção de material final de alta pureza, pois geralmente os precursores utilizados são puros e a temperatura envolvida no processo é relativamente baixa.

1.2. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos (OIHM)

O processamento é feito via processo Sol-Gel à temperatura ambiente, utilizando um alcoóxido metálico e solventes orgânicos adicionados a polímeros orgânicos ou alcoóxidos organicamente modificados. Os OIHM (*Organic-Inorganic Hybrid Materials*) apresentam a porosidade, densidade e estabilidade térmica que dependem da parte orgânica enquanto que a parte inorgânica governa as propriedades de dureza, fragilidade e transparência.

Os Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILs- *Organically Modified Silicates*) são os OIHM de silício. Estes combinam as propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos em uma única matriz com interessantes propriedades ópticas lineares ou não lineares, com alta resistência mecânica.

Os alcoóxidos metálicos são os precursores mais utilizados para a produção de ORMOSIL pelo processo Sol-Gel. Os materiais híbridos de Sílica/Orgânicos são os mais estudados atualmente por unirem as propriedades da Sílica com as propriedades dos polímeros orgânicos.

Além do TEOS (Tetraetilortosilicato) que é o alcoóxido mais utilizado para a preparação de sílica pelo processo Sol-Gel, os melhores sistemas para obter ORMOSIL provem da reação combinada de alcoóxidos de sílica funcionalizados com componentes orgânicos como os alcoóxidos do tipo epóxi-silicatos (GPTS, 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano). ORMOSIL de TEOS associado à alcoóxidos de GPTS tem possibilitado a preparação de híbridos com

muitas propriedades interessantes, como por exemplo, plasticidade devido aos grupos epóxi do GPTS na matriz.

No presente trabalho foi utilizado como precursores o TEOS (tetraetilortosilicato) e o GPTS (3-glicidoxipropiltrimetoxisilano) cujas fórmulas estruturais estão representadas nas figuras 1 e 2.

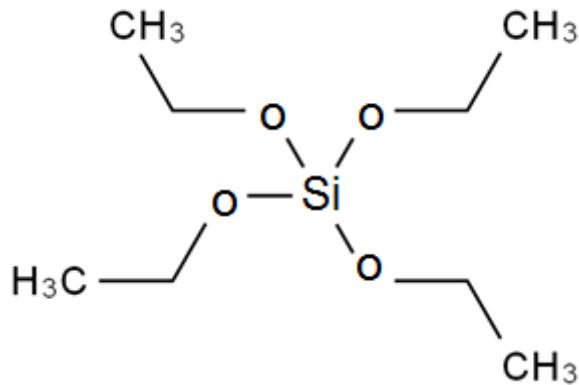


Figura 1: Representação estrutural do TEOS

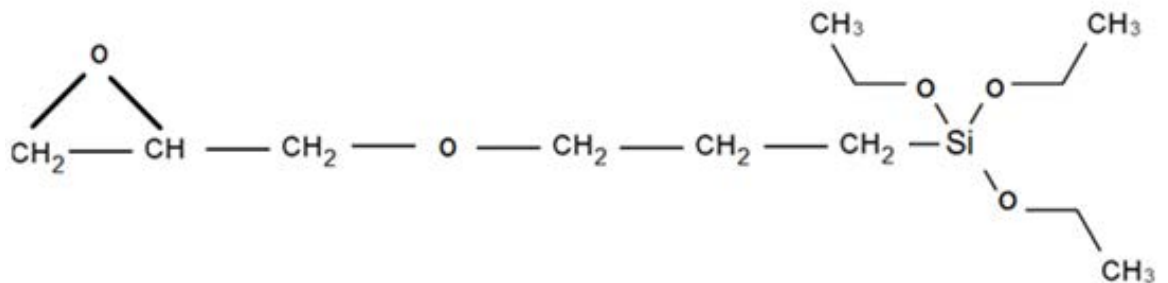


Figura 2: Representação estrutural do GPTS

1.3. Hidrólise e Poli condensação

Usualmente os géis de sílica são obtidos a partir da hidrólise do TEOS ou TMOS utilizando um ácido como catalisador da reação [3]. Três reações são utilizadas para descrever o Processo Sol-Gel [2,6,8-11].

Reação de Hidrólise:



Reação de Condensação com produção de Álcool:



Reação de Condensação com produção de Água:



Onde: R representa o grupo etila e ROH representa o Álcool.

A reação de hidrólise (na equação 1) envolve a troca grupos alcoóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH). Em seguida, as reações de condensação (na equação 2 com produção de etanol e na equação 3 com produção de Água), que envolvem os grupos silanol (Si-OH) que produzem ligações siloxano (Si-O-Si) mais os produtos álcool ou água.

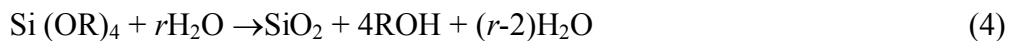
Como a água e o alcoóxido são imiscíveis [13], as reações de hidrólise e condensação são conduzidas na presença de agente homogeneizante, como por exemplo, o álcool ou acetona. Mas o álcool não atua somente como agente homogeneizante, ele influencia também a reação de hidrólise (Equação 1) e de condensação com produção de álcool (Equação 2), além de ser subproduto da reação nos dois casos.

As reações de condensação podem ocorrer antes de se completar a reação de hidrólise, dependendo da variação de alguns fatores, como quantidade de água e álcool, eventual adição de catalisadores, temperatura, pH da solução, técnica utilizada para homogeneização, entre outros fatores [2].

A aplicação de radiação ultrassônica de alta intensidade é um método alternativo para se dar início à reação de hidrólise do alcoóxido sem a necessidade de se utilizar solventes

alcoólicos [14,15,16]. O próprio álcool que é produzido após o início da hidrólise ajuda a dissolução mútua do alcoóxido e água, aumentando a taxa de reação durante a ação externa do ultrassom [17].

Para definir a estrutura do produto final é necessário que as reações de hidrólise e condensação sejam completas e para isso é preciso controle dos fatores da preparação inicial, como por exemplo, a água e o ácido (catalisador). A hidrólise do alcoóxido pode ocorrer até se completar integralmente, isto é, até que todos os grupos OR tenham sido substituídos por OH, de forma que:



Após as reações 1, 2 e 3 ocorrerem, há diferentes maneiras de secagem e armazenamento do produto obtido. A seguir, serão discutidas a gelificação, envelhecimento e secagem dos Géis obtidos.

1.4. Gelificação e Envelhecimento

Após as reações de hidrólise e condensação dos alcoóxidos de silício, há a formação de clusters que colidem uns aos outros e vão se ligando até a formarem um Gel. Simplificando a gelificação, é que clusters crescem por agregação de partículas primárias ou por condensação de partículas até que elas se aglomeram formando ligações entre eles para produzir um cluster gigante que é chamado de Gel.

No momento em que o Gel se forma, ainda existe muitos outros clusters presentes na fase Sol, aprisionados na rede do Gel (espaços internos), mas não ligados ao cluster gigante. Com o envelhecimento, eles progressivamente ligam-se à rede e o Gel se torna mais consolidado.

O tempo de gelificação está relacionado com o pH. Por isso é realizada a hidrólise em condições ácidas (pH~2). Em seguida, promove-se a policondensação elevando o pH para valores próximos de 5. Isso faz com que o tempo de gelificação seja menor.

1.5. Secagem

Géis úmidos exibem frequentemente estruturas que consistem de uma contínua rede sólida envolvida em uma fase líquida, que pode abranger até cerca de 98% da fração volumétrica do gel. 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 [18].

Os métodos mais usuais para a produção de géis secos é a secagem convencional por evaporação do solvente, obtendo-se assim xerogéis, a extração supercrítica do solvente, para a obtenção de aerogéis e a extração do solvente por congelamento e sublimação, para a obtenção de criogéis.

1.5.1. Xerogéis

Na secagem por evaporação de solvente a tensão superficial entre líquido e vapor não pode ser evitada, a fase líquida pós gelificação é retirada por evaporação em estufas com temperaturas inferiores a 300 °C. Os géis secos obtidos por esse método são chamados de xerogéis [18]. Para sua obtenção, três estágios são 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 volume, peso e estrutura do gel [19]. O segundo estágio é controlado pelo fluxo de líquido através de pequenos poros e de camadas de líquido sobre a superfície de poros, o que resulta em variações pequenas na massa e no volume do gel. O terceiro estágio se inicia quando a trajetória 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 massa muito pequena até o equilíbrio final [20].

1.5.2. Aerogéis

Aerogéis são obtidos por extração supercrítica da fase líquida do gel e apresentam estruturas de alta porosidade e baixa densidade [21]. Numa primeira etapa, a fase líquida do gel (uma mistura de água e álcool) é trocada por um único solvente, geralmente álcool, água ou acetona. Esse processo é conhecido como lavagem.

Para o álcool, água ou acetona, os pontos críticos correspondentes estão relacionados a altos valores de temperatura e pressão, requerendo o uso de autoclaves especiais.

Com a extração supercrítica não há o aparecimento da interface entre as fases líquido/vapor e, portanto, não ocorrem forças capilares que são responsáveis pelas tensões internas, evitando quebras e outras variações estruturais. Com isso, a estrutura do gel úmido é praticamente mantida [22].

Em seguida, os géis são transferidos para a autoclave e o volume é preenchido com Etanol. Reduz-se a temperatura a 15 °C com o auxílio de banho térmico. Com cilindro de CO₂ líquido ligado diretamente a autoclave, o CO₂ líquido é transferido para o interior da autoclave. Com o equilíbrio da pressão é permitida a troca lenta de etanol pelo CO₂ líquido, observa-se o gotejamento do etanol na válvula de escape. Esse processo é realizado até que todo o etanol presente na autoclave seja trocado pelo CO₂ líquido. A amostra é mantida a pressão de 60 kgf/cm². Fecha-se a autoclave e inicia seu aquecimento com o auxílio do banho térmico até que a pressão esteja acima do ponto crítico do CO₂ (T = 31° C e P = 76 kgf/cm²). A amostra atinge a temperatura de 50°C e pressão de 86 kgf/cm² (com esta temperatura, a pressão pode ser aliviada até a atmosfera). A extração do CO₂ é realizada gradativamente para que o fluxo de saída do gás não ultrapasse 1,0 L / min. Desliga-se o banho térmico e o sistema retorna a temperatura ambiente. A duração deste procedimento é em torno de 48 horas.

A seguir, a figura 3 apresenta uma fotografia da amostra do aerogel.



Figura 3: Foto de um Aerogel de sílica.

1.5.3. Criogéis

Criogéis são obtidos quando a fase líquida da amostra é congelada e removida por sublimação a vácuo [14]. Desta maneira também se evitam as forças capilares nas paredes do gel, evitando o aparecimento do menisco líquido/vapor. Os Géis obtidos possuem propriedades estruturais bem parecidas com as dos aerogéis, mas em contrapartida exigem um período maior de envelhecimento. É considerado o processo menos usual para a produção de géis secos.

1.6. Autoclave

A autoclave é um equipamento necessário para a secagem dos Géis por processo supercrítico. A autoclave fica instalada no interior de um reservatório de água termicamente isolado, cuja temperatura pode ser controlada por meio de um banho térmico.

A figura 4 apresenta a fotografia do sistema de controle da autoclave.



Figura 4: Representação do sistema de controle da autoclave.

No processo de secagem supercrítica, o sol é colocado na autoclave e aquecido ao longo de um caminho tal como o valor indicado na figura 5. A pressão e temperatura são aumentadas de modo que a extração do solvente é feita acima do seu ponto crítico. Este processo torna possível a produção de gel monolítico.

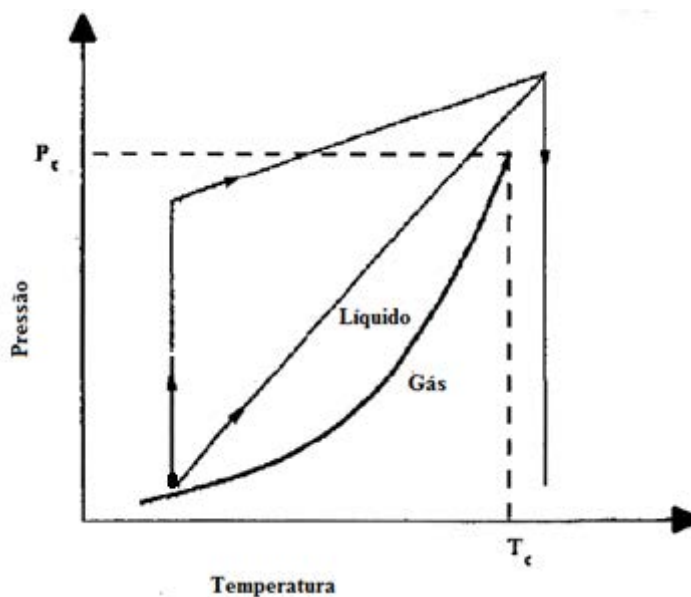


Figura 5: Gráfico do processo hipercrítico para o CO₂. [Brinker, 1990]

1.6.1. Estimativa da Concentração de Etanol presente na Amostra durante a Extração Supercrítica do CO₂

Estabelecendo o tempo inicial como sendo o instante em que se inicia a troca do Etanol por CO₂, pode-se fazer uma estimativa da concentração do Etanol presente na amostra, em função da massa de CO₂ utilizada durante a lavagem.

$$C = C_0 \exp\left(\frac{-\Delta m}{V_T \rho_{CO_2}}\right) \quad (5)$$

Sendo que:

$$C_0 = \frac{V_{álcool} - V_{álcoolretirado}}{V_{autoclave}} \quad (6)$$

Onde:

V_T: volume da autoclave

ρ_{CO₂}: densidade do CO₂

Δ_M = M_i - M_{pp}

M_i: massa instantânea do cilindro CO₂

M_{pp}: massa do cilindro CO₂ quando parar de pingar

A lenta transferência de CO₂ líquido para a autoclave pode ser controlada por um manômetro, até que se observa o gotejamento do etanol na válvula de escape. A extração do CO₂ é realizada gradativamente para que o fluxo de saída do gás não ultrapasse 1 L / min

2. OBJETIVOS

O presente trabalho objetiva analisar as propriedades estruturais das amostras de Géis de sílica preparados pelo Processo Sol-Gel a partir da hidrólise dos alcóxidos GPTS + TEOS em misturas acidificadas (HCl, HBr e HNO₃). Os géis foram estudados no estágio do Gel seco via extração hipercrítica, que é chamado de aerogel.

As caracterizações estruturais das amostras foram realizadas através das medidas de densidade aparente, análise da distribuição de poros, área superficial por adsorção de nitrogênio e espalhamento de luz a baixo ângulo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os materiais vítreos a base de GPTS e TEOS na proporção (4:1) foram preparados através do Processo Sol-Gel, que foi descrito no capítulo 1.1.

Foram utilizados os seguintes reagentes para o desenvolvimento experimental:

- Tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich, 98%)
- 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) (Aldrich, 98%)
- H₂O (destilada e deionizada)
- Etanol Puro (PA) (Panreac, 99.9%)
- Ácido Clorídrico (HCl) (0.1N)
- Ácido Bromídrico (HBr) (0.1N)
- Ácido Nítrico (HNO₃) (0.1 N)
- Hidróxido de Amônia (NH₄OH) (0.1N)

3.1. Preparação de Amostras

Para a preparação de Géis da matriz Sílica/orgânico, realizou-se a hidrólise dos alcoóxidos GPTS+TEOS na relação molar de (4:1) promovida em meio ácido, produzindo a matriz no estado Sol. O Sol apresentou pH~2. A reação de hidrólise foi realizada no interior de um Becker à temperatura ambiente sob agitação mecânica por 1 hora.

Para acelerar as reações de poli condensação foi adicionada lentamente aos Sóis, a solução 0,1 N de NH_4OH para que o pH fosse elevado para valores próximos de 5 com a finalidade de acelerar o processo de gelificação e formação dos Géis. Todo esse procedimento foi realizado sob agitação mecânica.

O procedimento descrito acima foi realizado em meio ácido, devido à adição de 5 ml de ácido (0,1N), colocados gota a gota. Três amostras foram preparadas utilizando os ácidos: Clorídrico (HCl), Bromídrico (HBr) e Nítrico (HNO_3).

Os sóis foram envazados em recipientes de policarbonato e mantidos por 20 dias a 40°C para a gelificação e envelhecimento. As amostras envelhecidas foram transferidas para um Becker de vidro onde ficam submersas em etanol PA. Foi realizada a troca do líquido remanescente (água e etanol) por um único solvente (etanol). Esse processo é conhecido como lavagem. O banho de Etanol foi trocado aproximadamente de 12 em 12 horas durante uma semana em condições ambiente, permitindo uma melhor difusão do Etanol na amostra. A quantidade de Etanol utilizada em cada uma das trocas foi de aproximadamente 80 ml.

Para a obtenção dos aerogéis, o passo seguinte foi transferir os géis para a autoclave para realizar a troca do Etanol por CO_2 e em seguida, obter as condições supercríticas para a remoção da fase líquida.

3.2. Caracterização

3.2.1. Análise por Adsorção de Nitrogênio

A adsorção de nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido (77K) é uma técnica amplamente utilizada na determinação da área superficial de sólidos porosos e na caracterização da estrutura de poros. O ponto de partida é a determinação da isoterma de adsorção. Em uma isoterma de adsorção se mede o volume de nitrogênio adsorvido V_{ads} em função da pressão relativa do nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido p/p_0 . A forma da isoterma depende da estrutura de poros [23,24].

A análise foi feita em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2010 mostrado na figura 6.



Figura 6: Foto ilustrativa do aparelho utilizado nas análises de adsorção de nitrogênio.

3.2.2. Determinação da Densidade Aparente

A densidade aparente dos aerogéis (ρ) à temperatura ambiente foi estimada a partir de medidas diretas de massa e volume das amostras. 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. E por fim, o aerogel presente no interior do vazador foi pesado em uma balança semi-analítica para a determinação da massa.

A densidade aparente dos aerogéis (ρ_{N_2}) também foi estimada a partir do volume de poros (V_p) fornecido pela análise de adsorção de nitrogênio, e obtida pela equação:

$$\frac{1}{\rho_{N_2}} = \frac{1}{\rho_s} + V_p \quad (7)$$

onde ρ_s é a densidade da fase sólida dos aerogéis, assumida aqui com sendo a densidade da sílica, frequentemente adotada como aproximadamente $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$.

3.2.3. Área superficial (Método BET)

O método desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BET) em 1938, ou modelo BET determina o volume da monocamada (V_m) de nitrogênio adsorvida sobre a superfície do sólido. A partir daí, a área da superfície do sólido (A_s) é determinada pela equação:

$$A_s = \left(\frac{V_m}{22414} \right) N_a \sigma \quad (8)$$

onde N_a é o número de Avogadro e σ a área coberta por uma molécula de nitrogênio.

Segundo o modelo, o volume adsorvido V_{ads} depende da pressão relativa p/p_0 , do volume da monocamada V_m , de um parâmetro c , relacionado com a temperatura de adsorção e liquefação e um parâmetro n , relacionado com o número médio de camadas que pode recobrir o sólido [25]. A equação BET, para $n \rightarrow \infty$, pode ser representada por:

$$V_{ads} = V_m \frac{c(p/p_0)}{[1 - (p/p_0)][1 + (c-1)(p/p_0)]} \quad (9)$$

3.2.4. 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 da pressão ocorre o aumento da espessura da camada adsorvida nas paredes dos poros e a condensação capilar nos poros ocorre quando o raio do núcleo central (isto é, o núcleo corresponde ao espaço vazio dentro dos poros) atinge o valor r_c dado pela equação de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\lambda v_1 \cos \theta}{RT r_c}, \quad (10)$$

Onde λ é a tensão superficial do líquido condensado, v_1 é o volume molar, θ o Ângulo de contato e r_c é o raio do núcleo central.

A hipótese de um modelo geométrico (usualmente cilíndrico) permite o cálculo da contribuição da espessura da camada adsorvida na adsorção total e, por conseguinte o volume do núcleo (correspondente ao espaço vazio dentro dos poros).

A curva de distribuição de tamanho de poros (PSD) pode ser obtida a partir das isotermas de adsorção usando a equação clássica de Kelvin e o modelo de Harkins & Jura para poros cilíndricos [26]. A curva da distribuição em volume de poros permite o cálculo da área superficial em função do tamanho de poros.

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 vs. p/p_0). No limite de formação da primeira camada da isoterma a adsorção 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 muito utilizada de isoterma para a espessura de camada adsorvida é a de Harkins & Jura:

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log(p/p_0)} \right]^{1/2} \quad (11)$$

A condição de condensação no raio do poro (r_p) cilíndrico é dada pelo raio de Kelvin (r_k) e pela espessura do filme da multicamada adsorvida t , tal que:

$$r_p = r_k + t \quad (12)$$

Esse método 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 Eq. (10) 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, a distribuição de tamanho de poros (PSD).

3.2.5. Espalhamento de Luz a Baixo Ângulo

3.2.5.1. *Espalhamento de Luz a Baixo Ângulo - Fundamentação Teórica*

Quando uma radiação eletromagnética incide sobre a amostra, o campo elétrico da radiação induz uma polarização nos elétrons das moléculas. As moléculas, portanto passam a ser fontes secundárias de radiação que, por consequência, irradiam a radiação incidente. 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 (laser), raios X e até mesmo um feixe de nêutrons.

O presente trabalho trata de um estudo da caracterização estrutural de aerogéis via espalhamento de luz a baixo ângulo. Essa técnica é assim chamada porque a medida se limita no intervalo de pequenos ângulos.

A luz empregada é uma radiação eletromagnética e seu comprimento de onda varia na região do espectro visível (4000 Å a 7000Å). No entanto, em experimentos envolvendo a luz o que é efetivamente medido é a intensidade da luz espalhada, que é uma função do ângulo de espalhamento.

Num sistema isotrópico, a intensidade $I(q)$, é descrita em termos do módulo do vetor de espalhamento, q , definido por:

$$q = (4\pi/\lambda) \text{sen}(\theta/2) \quad (13)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ o ângulo entre a luz incidente do laser e a luz espalhada [27].

As equações utilizadas para o espalhamento de luz a baixo ângulo são análogas às usadas para o espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).

A figura 7 mostra uma ilustração do procedimento experimental para o espalhamento de luz a baixo ângulo.

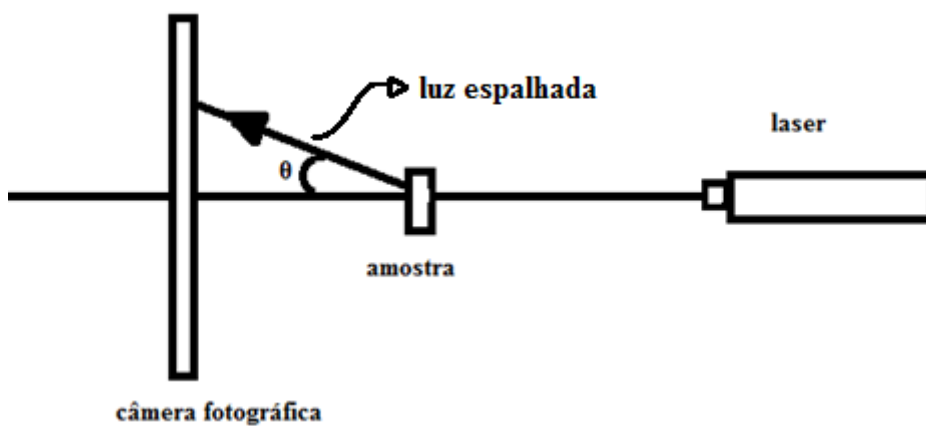


Figura 7: Montagem experimental utilizada na medida de espalhamento de luz a baixo ângulo

3.2.5.1.1. Lei de Porod

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 ($r \rightarrow 0$). Porod demonstrou que, a função de correlação $\gamma_0(r)$ é dada por:

$$\gamma_0(r) = 1 - \left(\frac{S}{4\phi(1-\phi)V} \right) r \quad (14)$$

onde S é a superfície de interface entre as fases do sistema.

A intensidade de espalhamento $I(q)$ para grandes valores é conhecida como lei de Porod [28], é dado por:

$$I(q) = 2\pi (\rho_1 - \rho_2)^2 S q^{-4} \quad (q \rightarrow \infty) \quad (15)$$

A lei de Porod é válida para partículas de fases contínuas, independente do estado de compactação (vale também para um sistema de duas fases homogêneas ocupando as frações de volume ϕ e $(1-\phi)$ do volume de amostra, desde que $qL \gg 1$ para qualquer dimensão L das fases (ou partículas), que a interface tenha um contorno definido e seja perfeitamente lisa (superfície não fractal) [29].

Ao traçar um gráfico de $\log I(q)$ versus $\log q$ para um sistema obedecendo à lei de Porod obtemos uma reta com inclinação -4 na região de Porod, de modo que a quantidade $I(q)q^4$ é uma constante, na região de altos q 's, denominada como constante da lei de Porod que é indicada por K_p . Ou seja:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = K_p = 2\pi(\rho_1 - \rho_2)^2 S \quad (16)$$

As figuras 8 e 9 mostram, respectivamente, a inclinação -4 e a constante de Porod na região de altos q 's.

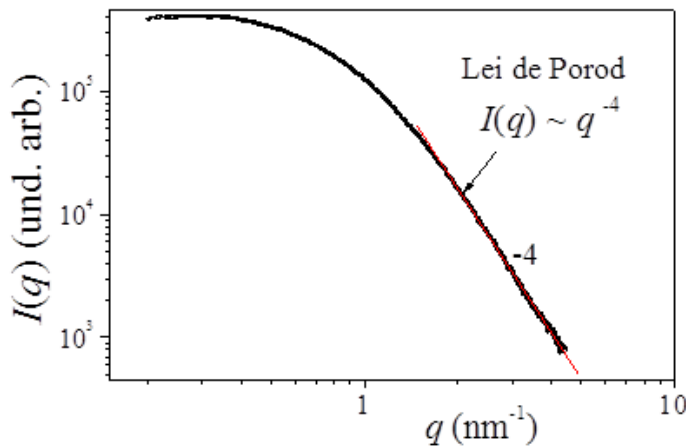


Figura 8: Gráfico de $\log I(q)$ para amostra de xerogel de sílica. O expoente -4 da lei de Porod é mostrado na região de altos q 's.

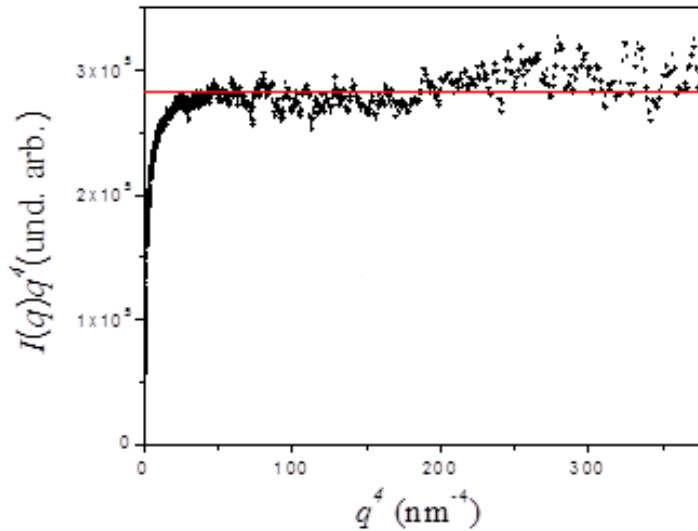


Figura 9: Gráfico que mostra a constante de Porod a altos q 's para amostra de xerogel de sílica.

A invariante Q , integral da função espalhamento no espaço recíproco q [28], é dada por:

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \phi(1 - \phi)V \quad (17)$$

onde ϕ e $(1 - \phi)$ são respectivamente as frações de volume das fases e V é 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 (eq. 15). Ainda utilizando a lei de Porod, podemos determinar a superfície por unidade de volume da amostra, através das eqs. 15 e 16 [28] têm-se:

$$S/V = \pi\phi(1 - \phi) K_p/Q \quad (18)$$

O que significa que a superfície de interface por unidade de volume S/V pode ser obtida somente através da medida da intensidade $I(q)$, desde que a fração volumétrica de uma das fases seja conhecida.

A partir da eq. 17, podemos obter a área de superfície específica (superfície por unidade de massa) dada por:

$$S/m = \frac{1}{\rho(\frac{S}{V})} \quad (19)$$

Em adição, no caso de partículas sólidas e poros compondo a estrutura com porosidade ϕ e utilizando a eq. 17, também podemos obter o tamanho médio de poros l_{Porod} e o tamanho de partículas sólidas l_s :

$$l_{\phi} = \frac{4\phi}{\left(\frac{S}{V}\right)} \quad (20)$$

e

$$l_{1-\phi} = \frac{4(1-\phi)}{\left(\frac{S}{V}\right)} \quad (21)$$

3.2.5.1.2. Superfície fractal

Podem ocorrer desvios sistemáticos da lei de Porod quando a interface é rugosa ou quando há uma diversidade na densidade eletrônica dentro da fase. Neste caso, em geral, o expoente de q na eq. 16 assume um valor α , muitas vezes menores do que 4. Valores de α dentro do intervalo $3 < \alpha < 4$, pode significar o espalhamento por uma estrutura fractal de superfície (superfície rugosa) com dimensionalidade fractal D_s dada por:

$$D_s = 6 - \alpha \quad (3 < \alpha < 4) \quad (22)$$

Uma superfície perfeitamente lisa apresenta $D_s = 2$ e o sistema segue a lei de Porod onde $\alpha = 4$.

3.2.5.1.3. Estrutura fractal de massa

Géis úmidos e aerogéis de sílica frequentemente apresentam 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 de medida elevada a uma potência D menor que 3, então o objeto é dito ser um fractal de massa com dimensão fractal de massa D , desde que

$1 < D < 3$. Então a massa $m(r)$ de um objeto fractal de massa escala com r de acordo com a lei de potência [30]:

$$m(r) \propto r^D. \quad (23)$$

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

$$I(q) \propto q^{-D}. \quad (24)$$

Um fractal de massa real é limitado fisicamente a um intervalo de tamanhos dado por $r_0 \ll r \ll \xi$ dentro do qual a eq. 23 é observada, onde r_0 é o tamanho característico da partícula primária que compõe a estrutura fractal e ξ o tamanho característico do fractal de massa [31]. Esta limitação física implica que a validade da eq. 24 é também restrita, por reciprocidade, ao intervalo $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$.

De acordo com a eq. (24), o parâmetro D pode ser obtido através da inclinação da reta resultante da curva bilogarithmica $I(q)$ versus q traçada em um determinado intervalo. O parâmetro D , quando no intervalo $1 < D < 3$, é uma medida da dimensão do fractal de massa [31-33].

3.2.5.1.4. Modelo DAB

De acordo com Debye, Anderson e Brumberger, a função de correlação de um sistema sólido heterogêneo poroso (de 2 fases), com distribuição de tamanho e forma de poros ao acaso, é uma exponencial dada por:

$$\gamma_0(r) = \exp(-r/a), \quad (25)$$

onde a é a distância de correlação da estrutura

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

$$I(q) = I(0) / (1 + a^2 q^2)^2. \quad (26)$$

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

$$I(q)^{-1/2} = I(0)^{-1/2} + I(0)^{-1/2} a^2 q^2 \quad (27)$$

Ao traçar 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:

$$a = (\text{inclinação/intercepto})^{1/2} \quad (28)$$

Adicionando, pela eq. 24, tem-se:

$$\gamma_0(0) = (-1/a) \quad (29)$$

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

$$(S/V) = -4\phi(1-\phi)\gamma_0(0) = \frac{4\phi(1-\phi)}{a} \quad (30)$$

3.2.5.2. *Espalhamento de Luz a Baixo Ângulo - Experimental*

Quando um feixe de luz incide sobre um objeto, parte da sua energia é espalhada e parte é absorvida. O feixe espalhado atinge o anteparo e forma uma imagem (imagem de espalhamento).

Com o auxílio da câmera fotográfica registramos a imagem do espalhamento provocado por uma amostra de aerogel de sílica. Esse procedimento foi realizado utilizando um comprimento de onda na região do visível ($\lambda = 405$ nm).

Posteriormente foi 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 Síncrotron (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 2π em função da distância do centro de espalhamento (raio). Então, obtêm-se a intensidade de espalhamento $I(q)$ corrigida determinada como função do vetor de espalhamento q .

O arquivo é importado para o programa Origin onde se pode obter o gráfico de $\log I(q)$ x $\log(q)$ e o gráfico de $I(q)^{-1/2}$ x q^2 .

Em seguida, foram realizadas as análises para a caracterização estrutural das amostras que é estudada através de gráficos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Adsorção de Nitrogênio

A figura 10 mostra as isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para os aerogéis utilizando 3 diferentes ácidos.

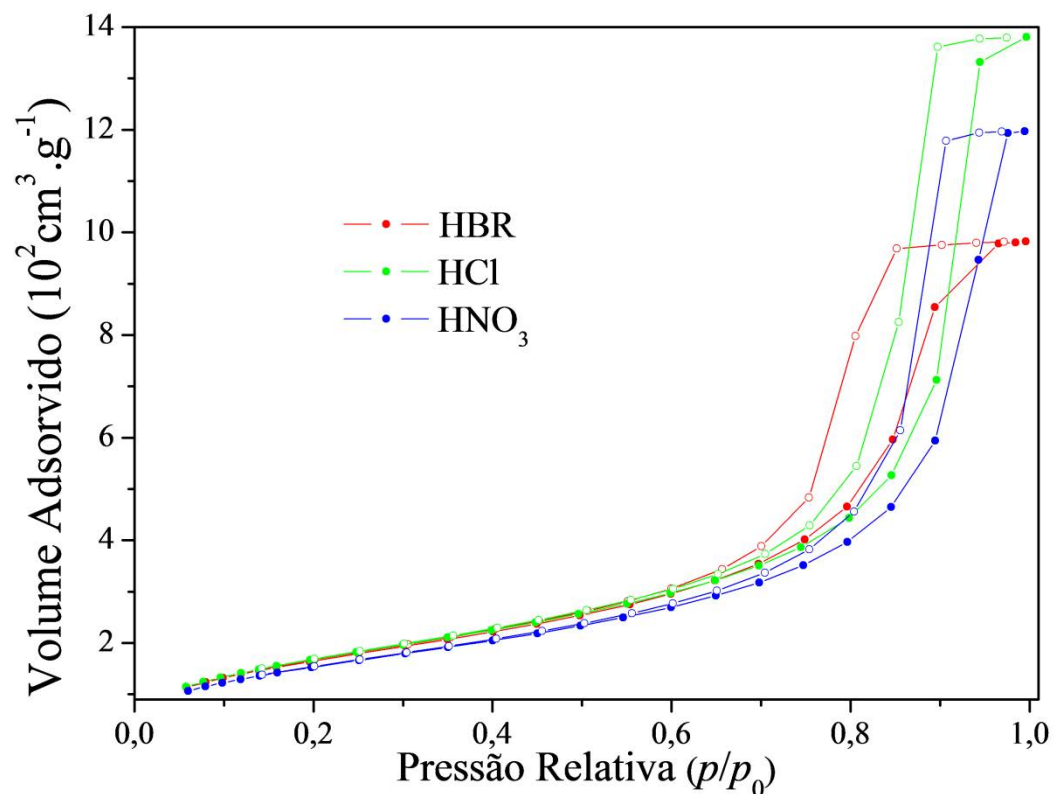


Figura 10: Isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio obtidas para as amostras de aerogéis.

As isotermas de adsorção de N_2 obtidas são semelhante a do tipo IV, de acordo com a classificação geral da IUPAC [25]. Neste tipo de isoterma, a pressões relativas baixas, prevalece a formação de monocamadas de moléculas adsorvidas. A pressões relativamente maiores, a espessura da camada adsorvida aumenta com a pressão ate ocorrer condensação do nitrogênio na classe de mesoporos.

Na tabela I estão representados os parâmetros estruturais dos aerogéis obtidos a partir dos dados da adsorção de N_2 . A superfície específica S_{BET} foi determinada usando o método

BET através das equações (8) e (9), com $S_{\text{BET}} = A_s$ sendo V_m o volume de monocamada por unidade de massa do material. 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. O tamanho médio de poros (l_ϕ) foi obtido através da relação:

$$l_\phi = \frac{4V_p}{S_{\text{BET}}} \quad (14)$$

Apresentamos também o valor do tamanho médio da partícula ($l_{1-\phi}$) obtido a partir da relação:

$$l_{1-\phi} = \frac{4V_s}{S_{\text{BET}}} \quad (15)$$

onde V_s é o volume do sólido dado pela relação $V_s = 1/\rho_s$, sendo que ρ_s é a densidade da sílica. O valor de ϕ que representa a fração de volume de poros existentes na amostra é estimado a partir das densidades da sílica ρ_s e a densidade aparente ρ_{N_2} através da relação:

$$\phi = \frac{\rho_s - \rho_{N_2}}{\rho_s} \quad (16)$$

Tabela 1: Parâmetros estruturais dos aerogéis determinados por adsorção de N_2 .

Amostras	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	l_ϕ (nm)	$l_{1-\phi}$ (nm)	ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	ρ_{N_2} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	ϕ	$l_\phi / l_{1-\phi}$
HCl	624,2	1,52	9,74	2,91	0,48	0,51	0,77	3,3
HBr	637,4	2,14	13,40	2,85	0,36	0,39	0,82	4,8
HNO ₃	578,9	1,85	12,80	3,14	0,47	0,43	0,80	4,1

Os valores das densidades aparentes (ρ_{N_2}) são obtidos a partir da equação (7).

A densidade aparente (ρ) obtida por medidas diretas de massa e volume (mostrados na tabela 1) apresentou resultados muito parecidos com os respectivos valores determinados a partir dos valores de V_p fornecido pela análise de adsorção de nitrogênio (ρ_{N_2}).

4.2. Distribuição de tamanho de poros

A figura 11 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros (PSD) dos aerogéis determinadas pela equação clássica de Kelvin usando a isoterma de Harkins e Jura para a espessura da camada adsorvida.

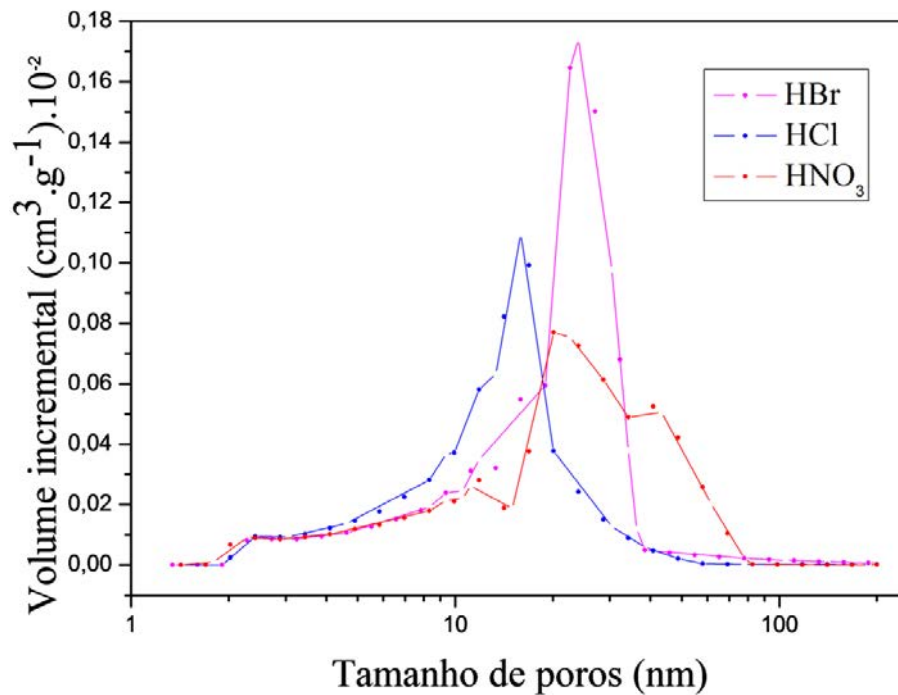


Figura 11: Distribuição do tamanho de poros para as amostras de aerogéis de sílica.

As curvas obtidas para os aerogéis da figura 11 se deslocam para a região de mesoporos. Apresentam um máximo em torno de 23 nm na curva de PSD 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 HNO₃.

4.3. Espalhamento de Luz a Baixo Ângulo

4.3.1. Massa fractal

A figura 12 mostra o gráfico em escala logarítmica de $I(q)$ versus q dos dados obtidos pelo espalhamento de luz a baixo ângulo para os aerogéis.

Neste gráfico, podemos reconhecer as características de um fractal de massa pelo decaimento em forma de uma lei de potência em q da intensidade do tipo $I(q) \propto q^{-D}$ na região intermediária do modulo q do vetor de espalhamento, com valor de dimensão fractal de massa D no intervalo entre $1 < D < 3$.

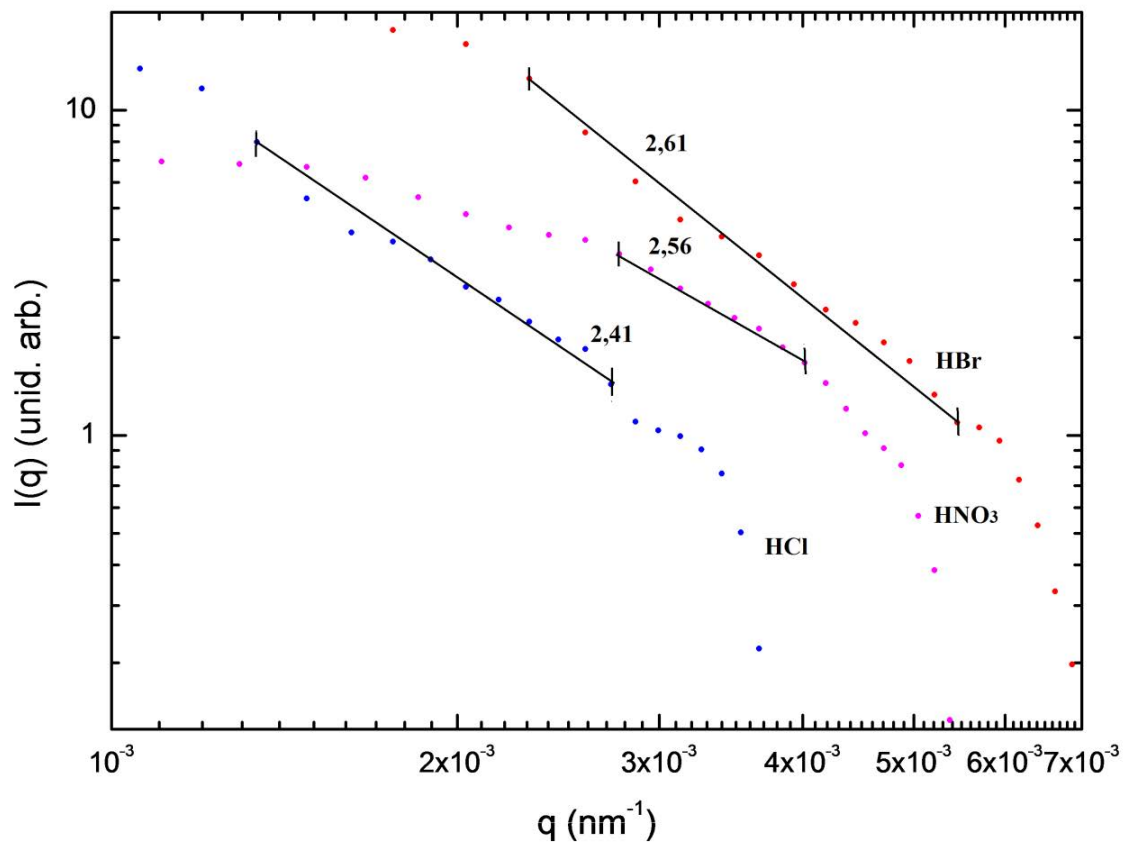


Figura 12: Intensidade do espalhamento $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q em escala logarítmica para os aerogéis.

Parâmetros estruturais são obtidos através dos dados experimentais da figura 12. A dimensão fractal D foi obtida através da inclinação da curva bi logarítmica $I(q)$ versus (q) . Os valores de ξ foram determinados a partir do crossover na região de baixos q , e os valores de r_0 das partículas de sílica foram determinados pelo crossover na região de altos q .

A tabela 2 mostra os valores das dimensões fractais, o tamanho característico do fractal e o tamanho característico da partícula primária dos aerogéis.

Tabela 2: Propriedades da estrutura fractal de massa de aerogéis.

Amostra	ξ (nm)	D	r_0 (nm)
HCl	714	2,41	370
HBr	434	2,61	185
HNO ₃	357	2,56	250

Observação: Os dados para determinação característica de um fractal de massa são inconsistentes porque a variação de q foi obtida para pequeno intervalo de q (menor do que uma década).

4.3.2. Modelo DAB

A figura 13 mostra o gráfico de $I(q)^{-1/2}$ versus q^2 dos dados obtidos pelo espalhamento de luz a baixo ângulo para os aerogéis.

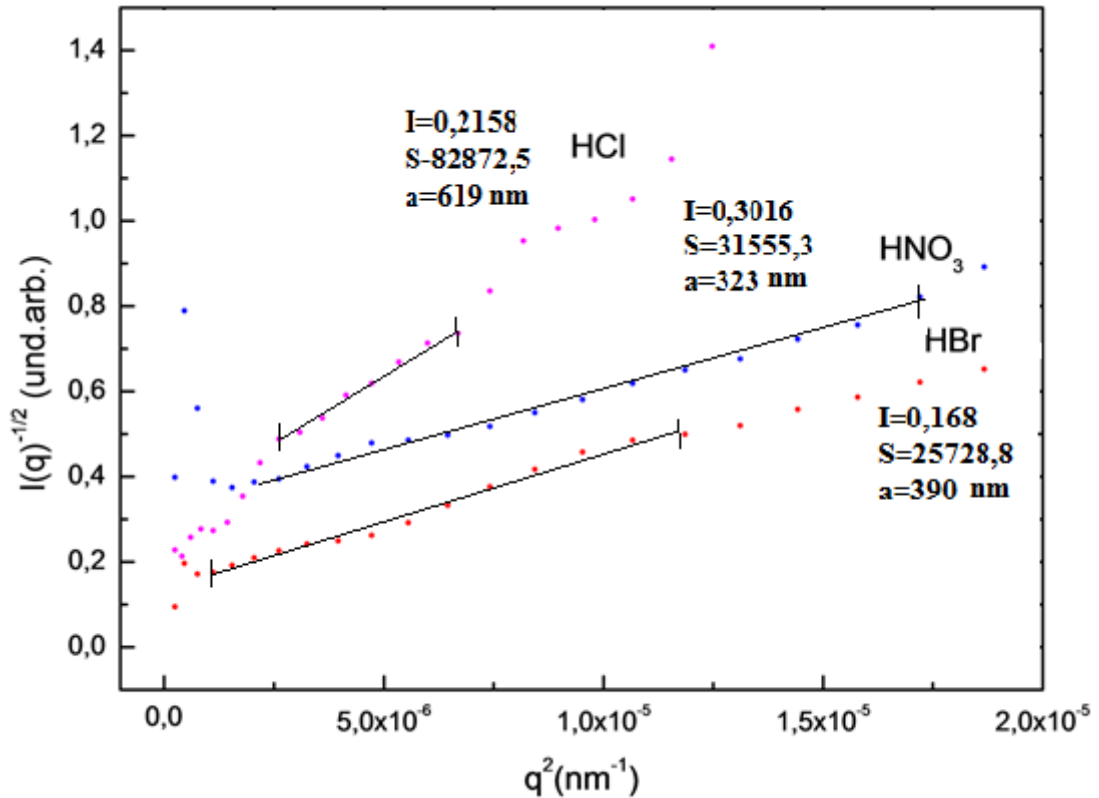


Figura 13: Gráfico $I(q)^{-1/2}$ versus q^2 para os aerogéis.

Esta figura mostra que o gráfico é bem ajustado por uma equação de reta dentro de praticamente todo o intervalo de medida. De acordo com a eq. 27, 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 $I(0)^{-1/2}$. Podemos obter a distância de correlação a que é obtida pela raiz quadrada da razão entre a inclinação e o intercepto dessa reta, de acordo com a eq.28. Assim, pode-se encontrar a função de correlação, de acordo com a eq.29, e os demais parâmetros estruturais decorrentes, como por exemplo $\gamma_0(0) = -(1/a)$ e a superfície por unidade de volume da amostra, de acordo com a eq. 30.

A partir do valor determinado da superfície por unidade de volume (S/V), pode-se calcular o tamanho médio dos poros l_ϕ e o tamanho médio das partículas de sílica $l_{1-\phi}$ dos aerogéis utilizando as eqs. 20 e 21.

A tabela 3 mostra os valores dos parâmetros estruturais obtidos pelo modelo DAB dos aerogéis.

Tabela 3: Parâmetros estruturais dos aerogéis.

Amostra	ϕ	a (nm)	$\gamma(0)$ (nm^{-1})	(S/V) (nm^{-1})	l_{ϕ} (nm)	$l_{1-\phi}$ (nm)	$l_{\phi}/l_{1-\phi}$
HCl	0,78	619	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^3$	790	3,6
HBr	0,83	390	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^3$	411	5,8
HNO ₃	0,78	323	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^3$	467	3,2

Os valores encontrados fazendo a comparação entre a razão de tamanho médio de poros e o tamanho médio das partículas de sílica ($l_{\phi}/l_{1-\phi}$) para o aerogéis de HCl, HBr e HNO₃ fornecido pela adsorção de nitrogênio apresentou valores parecidos com os valores determinados a partir dos valores fornecido pelo espalhamento de luz a baixo ângulo. Estes valores estão apresentados nas tabelas 1 e 3.

A figura 14 é uma foto ilustrativa do espalhamento de luz no aerogel de sílica com comprimentos de onda de 405 nm.



Figura 14: Foto ilustrativa que representa o espalhamento de luz com comprimento de onda: 405 nm.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo estudar a caracterização de géis de sílica produzidos com diferentes ácidos através das medidas de densidade aparente, análise da distribuição de poros, área superficial por adsorção de nitrogênio e espalhamento de luz a baixo ângulo.

Após a realização de medidas via espalhamento, os dados obtidos da intensidade de luz espalhada pelas amostras foram analisados e a estrutura dos géis apresentaram características de estruturas fractais de massa com dimensão fractal D dentro do intervalo de $1 < D < 3$.

A partir das isotermas de adsorção de nitrogênio foi possível determinar a distribuição do tamanho de poros. Assim, os aerogéis apresentados exibiram curvas de distribuição de tamanho de poros na região de mesoporos, apresentando um pico relativamente estreito. Foi possível determinar também a área superficial dos aerogéis.

Os valores da porosidade medidos através de determinações diretas de massa e volume foram de 78%, 83% e 78% para o aerogel com HCl, HBr e HNO₃, respectivamente e os valores da porosidade medidos pela adsorção de Nitrogênio foi de 77%, 82% e 80% para o aerogel com HCl, HBr e HNO₃, respectivamente.

O tamanho médio dos poros e das partículas foram determinados pelo BET ($l_p=4V_p/S_{BET}$ e $l_s=4V_s/S_{BET}$) e foram determinados pelo espalhamento de luz a baixo ângulo ($l_p=4\phi/(S/V)$ e $l_s=4(1-\phi)/(S/V)$). Estes resultados apresentaram uma diferença, que se dá ao fato de o Nitrogênio ser adsorvido na superfície do sólido, ou seja, há um preenchimento do poro, enquanto que no espalhamento de luz a baixo ângulo, o motivo espalhador tem uma dimensão maior, podendo ser interpretado como um conjunto de poros/ partículas, ou melhor um cluster.

Apesar das técnicas apresentarem diferentes tamanhos de poros e partículas, a relação entre diâmetro de poro e tamanho de partícula (l_p/l_s) são coincidentes mesmo quando vista em diferentes escalas.

6. REFERÊNCIAS

- [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] GRAHAM, T., **Journal of the Chemical Society**, v. 17, p. 38-327, 1864
- [4] KLEIN, L. C.; **Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty**, Park Ridge, Noyes Publication, 1988; 18
- [5] SAKKA, S.; **Handbook of Sol-Gel Science and Technology- Processing Characterization and Applications**, Kluwer Academic Publishers, vol. I, II, II, 2005;
- [6] BRINKER, C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p. 31-50, Março 1988.
- [7] ASSINK, R. A.; KAY, B. D. Sol-gel kinetics I. Functional group kinetics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 99, p. 359-370, Fevereiro 1988.
- [8] MORITA, M. et al. Luminescence of closed shell molecular complex centers in nanoporous sol-gel SiO₂ glasses. **Journal of Luminescence**, v. 102-103, p. 608-613, Maio 2003.
- [9] DEVI, P. S.; GANGULI, D. Vanadia-silica xerogels: optical and structural properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 336, p. 128-134, Maio 2004.
- [10] RAO, A. P.; RAO, A. V. Luminiscent dye Rhodamine 6G doped monolithic and transparent TEOS silica xerogels and spectral properties. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 4, p. 121-129, Janeiro 2003.

- [11] CHEN, W.; ZHANG, J.; CAI, W. Sonochemical preparation of Au, Ag, Pd/SiO₂ mesoporous nanocomposites. **Scripta Materialia**, v. 48, p. 1061-1066, Abril 2003.
- [12] FENG, Y.; YAO, R.; ZHANG, L. Electronic properties of nanocrystalline tin oxide dispersed in monolithic mesoporous silica. **Physica B: Condensed Matter**, v. 250, p. 348-352, Julho 2004.
- [13] KAMIYA, K.; YOKO, T. Synthesis of SiO₂ glass fibres from Si(OC₂H₅)₄-H₂O-C₂H₅OH-HCl solutions through sol-gel method. **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 842-848, Março 1986.
- [14] DONATTI, D. A.; IBÁÑEZ, A. R.; VOLLET, D. R. A dissolution and reaction modeling for hydrolysis of TEOS in heterogeneous TEOS–Water–HCl mixtures under ultrasound stimulation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 9, p. 133-38, Julho 2002.
- [15] DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R. Effects of HCl on the ultrasound catalyzed TEOS hydrolysis as determined by a calorimetric study. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 208, p. 99-104, Novembro 1996.
- [16] VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; CAMPANHA, J. R. A kinetic model for the ultrasound catalyzed hydrolysis of solventless TEOS-water mixtures and the role of the initial additions of ethanol. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, p. 57-63, Janeiro 1996.
- [17] RAMÍREZ-DEL-SOLAR, M. et al. Kinetic study of gelation of solventless alkoxide-water mixtures, open. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, p. 40-44, Maio 1990.
- [18] SACK, M. D.; SHEU, R. S., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 92, n. 2-3, p.383-396, 1987
- [19] SCHERER, G. W. Aging and drying of gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p. 77-92, Março 1988.
- [20] HENCH, L. L.; WILSON, M. J. R. Processing of gel-silica monoliths for optics: Drying behavior of small pore gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, p. 234-243, Maio 1990.

- [21] FRICKE, J.; REICHENAUER, G. Structural investigation CF SiO₂ aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 95-96, p. 1135-1141, Dezembro 1987.
- [22] KISTLER, S. S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies. **Nature**, v. 127, p. 741-741, Maio 1931.
- [23] DUNCAN, J. S. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. 4^a Edição. ed.: Butterworth Heinemann, v. único, 1996. p. 131.
- [24] MORRISON, S. R. **The Chemical Physics of Surfaces**. 2^a Edição. ed.: Plenum, v. único, 1990
- [25] LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, p. 207-219, Maio 1998.
- [26] GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2^a Edição. ed.: Academic Press, v. único, 1967.
- [27] CRAIEVICH, A.F., **Materials Research**,5, 1-11, 2002.
- [28] POROD, G. **General Theory In: Small Angle X-Ray Scattering**. 1^a Edição. ed. London: Academic Press, v. único, 1982.
- [29] RULLAND, W. The evaluation of multiple X-ray small-angle scattering. **Journal of Applied Crystallography**, v. 4, p. 444-451, Dezembro 1971.
- [30] MARTIN, J. E., ACKERSON, B. J., **Physical Review A**, v. 31(2), p. 1180-1182, 1985.
- [31] SCHAEFER, D. W., KEEFER, K. D., **Physical Review Letters**, v. 53(14), p. 1383-1386, 1984.
- [32] CRAIEVICH, A., In: **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**, Ed. SAKKA, S., v. 2, capítulo 8, p. 178, Kluwer: Dordrech, 2005.
- [33] MARTIN, J. E., **Journal of Applied Crystallography**, v. 19, p. 25-27, 1986.
- [34] DEBYE, P., BUECHE, A.M.; **Scattering by a Inhomogeneous solid**, J. Appl. Phys., 20, 518-525, 1949