UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Geociências e Ciências Exatas Câmpus
de Rio Claro

Amanda Pasquoto Perissinotto

Características Estruturais de Aerogéis Hidrofílicos e Hidrofóbicos de Sílica Modificados com Dodecil Sulfato de Sódio

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Adj. Dimas Roberto Vollet

Rio Claro-SP
2016

621 Perissinotto, Amanda Pasquoto
P446c Características estruturais de aerogéis hidrofílicos e hidrofóbicos de sílica modificados com dodecil sulfato de sódio / Amanda Pasquoto Perissinotto. - Rio Claro, 2016
82 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

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

1. Física aplicada. 2. Aerogéis. 3. Sililação. 4. Secagem supercrítica. 5. Adsorção de Nitrogênio. 6. SAXS. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

Amanda Pasquoto Perissinotto

Características Estruturais de Aerogéis Hidrofílicos e Hidrofóbicos de Sílica Modificados com Dodecil Sulfato de Sódio

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Prof. Adj. Dimas Roberto Vollet

Prof. Adj. Dario Antonio Donatti

Prof. Dr. Dermeval José Mazzini Sartori

Rio Claro, 16 de fevereiro de 2016.

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Rio Claro

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE AMANDA PASQUOTO PERISSINOTTO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS.

Aos 16 dias do mês de fevereiro do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) Sala de Seminários da Pós-Graduação - Departamento de Física, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. DIMAS ROBERTO VOLLET do(a) Física / IGCE/UNESP/Rio Claro (SP), Prof. Dr. DARIO ANTONIO DONATTI do(a) Física / IGCE/UNESP/Rio Claro (SP), Prof. Dr. DERMEVAL JOSÉ MAZZINI SARTORI do(a) - / CCET/Universidade Federal de São Carlos/São Carlos (SP), sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de AMANDA PASQUOTO PERISSINOTTO, intitulada **Características Estruturais de Aerogéis Hidrofílicos e Hidrofóbicos de Sílica Modificados com Dodecil Sulfato de Sódio**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. DIMAS ROBERTO VOLLET

Prof. Dr. DARIO ANTONIO DONATTI

Prof. Dr. DERMEVAL JOSÉ MAZZINI SARTORI

Dedico esse trabalho aos meus pais
Sandra e Oilson, à minha irmã Aline
e aos meus avós Geraldo e Nair.

Agradecimentos

Agradeço especialmente mãe Sandra Regina Pasquoto por sempre apoiar as minhas escolhas. Ao meu pai Oilson Perissinotto pelo apoio e pelos sábios conselhos. Aos meus avós Nair Gatti Pasquoto e Geraldo Pasquoto pelo carinho, amor e apoio incondicional em todos os momentos da minha vida. Obrigada minha querida irmã Aline Pasquoto Perissinotto pelo companheirismo, carinho, amizade, paciência e imenso apoio.

Ao meu querido orientador Professor Adj. Dimas Roberto Vollet, pelos ensinamentos compartilhados, pela oportunidade da realização desse trabalho, pela imensa dedicação e paciência durante esses anos.

Ao Professor Adj. Dario Antonio Donatti pelos sábios conselhos, pelos ensinamentos passados e por sempre me ajudar.

Aos colegas do laboratório de novos materiais.

A todos os professores e funcionários do Departamento da Física pela dedicação e apoio.

Ao Dr. Luís F. da Silva por realizar a medida de Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM).

Ao Professor Dr.Alexandre Mesquita.

Muito obrigada a todos aqueles que sempre me apoiaram e acreditaram na realização desse trabalho.

À Seção de pós graduação, especialmente a Sandra, Elâine Valéria e Rodrigo.

Ao apoio financeiro, CNPq, Capes e FAPESP.

Sumário

LISTA DE FIGURAS i
LISTA DE TABELAS iv
RESUMO 1
ABSTRACT 2
MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS 3
1. INTRODUÇÃO 4
2. FUNDAMENTOS DO PROCESSO SOL-GEL 6
2.1 – O Processo Sol – Gel 6
2.2 – O Processo Sol – Gel dos Alcóxidos de Silício 8
2.2.1 – Hidrólise e Policondensação 8
2.2.2 – Gelificação 10
2.2.3 – Secagem 11
2.2.3.1 – Xerogéis 12
2.2.3.2 – Aerogéis por Secagem Supercrítica (SCD) 12
2.2.3.3 – Aerogéis por Secagem a Pressão Ambiente (APD) 13
2.2.3.4 - Criogéis 13
2.3 – Vantagens e desvantagens do processo Sol-Gel 14
3. SURFACTANTES (TENSOATIVOS) 15
3.1 – Características 15
3.1.1. – Comportamento dos Surfactantes em Solução 16
3.1.2 – Concentração Micelar Crítica (CMC) 17
3.1.3 – Estrutura Micelar 17
3.1.4 – Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) 19
4.1 – Preparação das Amostras 20
4.1.1 – Preparação dos Géis de Sílica 20
4.1.2. - Obtenção de Aerogéis Através da Extração Supercrítica de CO_2 21
4.1.3 – Aerogéis Obtidos com Secagem a Pressão Ambiente (APD) 22
4.2 – Técnicas Para Caracterização das amostras 22
4.2.1 – Análise por Adsorção de Nitrogênio. 22
4.2.1.2 – Área Superficial BET 25
4.2.1.3 – Volume de Poros e Tamanho Médio de Poros 27
4.2.2 – Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo 28

4.2.2.1 – Antecedentes Teóricos 28
4.2.2.2 – SAXS Experimental 36
4.2.3 – Picnometria..... 37
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES. 38
5.1 – Géis Úmidos 38
5.1.1 – Espalhamento de Raios – X a baixo Ângulo 38
5.2 – Aerogéis Obtidos por Extração Supercrítica da Fase Líquida (SCD) 40
5.2.1 – Resultados de SAXS 40
5.2.2 – Adsorção de Nitrogênio 44
5.2.3 – Correlação dos Dados de SAXS e Adsorção de N_2 Para os Aerogéis SCD 46
5.3 – Aerogéis Obtidos por Secagem a Pressão Ambiente (APD) 51
5.3.1 – Resultados de SAXS 51
5.3.2 – Adsorção de Nitrogênio 54
5.3.3 – Correlação dos dados de adsorção de nitrogênio e SAXS para os aerogéis APD..... 57
6 – CONCLUSÕES..... 63
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 65

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação estrutural de uma molécula de TEOS (Tetraetilortosilicato).	7
Figura 2.2	Esquema de preparação dos principais produtos obtidos pelo processo Sol – Gel [1].	8
Figura 3.1	Representação de uma molécula de surfactante. Figura retirada do trabalho de conclusão de curso de Perissinotto, Amanda Pasquoto, 2012.	15
Figura 3.2	Representação de algumas estruturas micelares. Figura retirada do trabalho de conclusão de curso de Perissinotto, Amanda Pasquoto, 2012.	18
Figura 3.3	Representação de uma molécula de Dodecilsulfato de Sódio SDS (SDS).	19
Figura 4.1	Diagrama do processo de obtenção dos géis úmidos de sílica com diferentes concentrações de SDS.	21
Figura 4.2	Os quatro tipos de isotermas de adsorção geralmente encontradas por adsorção de nitrogênio [54].	23
Figura 4.3	Histereses de adsorção de nitrogênio de acordo com a classificação IUPAC [69].	25
Figura 4.4	Aparelho usado para fazer análises de adsorção de nitrogênio.	27
Figura 4.5	Representação do processo de espalhamento de raios - X a baixo ângulo. A intensidade de espalhamento é medida por um detector sensível a posição.	29
Figura 4.6	O gráfico ilustrativo mostra a relação de reciprocidade do tamanho da partícula *L* e o vetor espalhamento *q*.	30
Figura 4.7	Sistema monodisperso (a) e polidisperso (b) aos quais são aplicáveis a lei de Porod.	32
Figura 4.8	Gráfico de log*I(q)* versus log *q* de uma amostra de um xerogel de sílica , o coeficiente (-4) é mostrado na região de altos *q*'s.	32
Figura 4.9	O Gráfico mostra a constante de Porod a altos *q*'s para uma amostra de xerogel de sílica.	33
Figura 4.10	Ilustração dos limites $\xi >> q^{-1} >> a_0$, intervalo de tamanhos onde a massa do cluster é fractal [68].	35
Figura 4.11	Equipamento de Raios – X a baixo ângulo do laboratório nacional de luz sincronton (LNLS).	37
Figura 5.1	Intensidade de espalhamento *I*(*q*) em função do vetor espalhamento *q* para os géis úmidos preparados com diferentes concentrações de SDS. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza. Uma reta com inclinação igual a -2,25 foi traçada como	38

referência.

Figura 5.2 Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os aerogéis SCD preparados com diferentes concentrações de SDS. As cuvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza. Retas com inclinações iguais a -2,25 e -3,4 foram traçadas como referência. 40

Figura 5.3 Comparação direta entre as curvas de SAXS de um aerogel SCD (amostra A100) e de seu precursor gel úmido (Amostra U100). As curvas são praticamente paralelas na região de baixos e intermediários *q´s*, mas a curva do aerogel se afasta do comportamento da lei de potência do gel úmido na região de altos *q´s*. 43

Figura 5.4 Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para os aerogéis SCD preparados com diferentes concentrações de SDS. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de bola fechada (•) e a de desorção a de bola aberta (○). As Isotermas foram deslocadas de 1000 cm^3 /g em relação umas às outras para melhor clareza (Com exceção da amostra A100 que foi deslocada em 1500 cm^3 /g). 44

Figura 5.5 Características da superfície fractal obtidas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio. As linhas retas (linhas vermelhas) são os ajustes da eq. 5.6 para os dados experimentais (pontos) a partir das isotermas. As curvas foram deslocadas por diferentes fatores para melhor clareza. 49

Figura 5.4 Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os aerogéis SCD preparados com diferentes concentrações de SDS. As cuvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza. Uma reta com inclinação igual a -2,25 foi traçada como referência. 51

Figura 5.5 Gráfico $I(q)q^4$ em função do vetor espalhamento q (lei de Porod) para aerogéis APD, sugerindo uma interface com contorno difuso. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor clareza. 53

Figura 5.6 Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para os aerogéis APD preparados com diferentes concentrações de SDS. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de bola fechada (•) e a de desorção a de bola aberta (○). As Isotermas foram deslocadas de 1000 cm^3 /g em relação umas às outras para melhor clareza (com exceção da amostra A100 que foi deslocada em 1500 cm^3 /g). 55

Figura 5.7 Estrutura dos aerogéis APD deduzida a partir dos dados de SAXS e adsorção de nitrogênio. 61

Figura 5.8 Micrografia TEM feita na amostra T50, a imagem mostra os clusters com diâmetro de cerca de 50 nm formados pelas partículas primárias com raio r_0 entre 2 e 4 nm. A imagem de Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM) foi obtida utilizando um microscópio FEI TECNAI F20 operando a 200 kV. 61

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 Parâmetros estruturais de géis úmidos preparados com diferentes concentrações de SDS 39
Tabela 5.2 Parâmetros fractais de massa e de superfície de massa para os aerogéis SCD 42
Tabela 5.3 Parâmetros estruturais dos aerogéis SCD obtidos a partir das isotermas de adsorção de N_2 45
Tabela 5.4 Parâmetros estruturais dos Aerogéis SCD obtidos por SAXS e adsorção de N_2 47
Tabela 5.5 Parâmetros de SAXS obtidos para aerogéis APD 52
Tabela 5.6 Parâmetros estruturais dos aerogéis SCD obtidos a partir das isotermas de adsorção de N_2 56
Tabela 5.7 Propriedades Estruturais dos aerogéis APD avaliadas a partir dos dados de SAXS 57
Tabela 5.8 Massa específica aparente avaliada por SAXS e adsorção N_2 e massa específica de do esqueleto de sílica medida experimentalmente 59

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar as características estruturais em géis úmidos de sílica preparados a partir da hidrólise ácida de Tetraetilortosilicato (TEOS) com adições do surfactante aniônico Dodecil Sulfato de Sódio (SDS). O surfactante foi removido após a gelificação. Os géis úmidos exibem uma estrutura fractal de massa com dimensão fractal de massa D (típicamente em torno de 2,25) numa escala de comprimentos que se estende desde o tamanho característico ξ (geralmente em torno de 10 nm) do domínio do fractal de massa até um tamanho característico a_0 (típicamente entre 0,3 - 0,4 nm) da partícula primária que constituí o domínio fractal. ξ aumenta enquanto que D e a_0 diminuem ligeiramente com o aumento da quantidade de SDS. Aerogéis SCD com superfície específica típica de 1000 m^2/g e massa específica aparente de 0,20 g/cm^3 foram obtidos por secagem supercrítica (SCD) dos géis úmidos depois da lavagem com etanol. O volume de poros e o tamanho médio de poros aumentaram com o aumento da quantidade de SDS. Os aerogéis SCD preservaram a maior parte das características do fractal de massa dos géis úmidos originais em larga escala de comprimento e exibiram num nível de resolução em torno de 0,7 nm uma mudança (‘crossover’) para uma estrutura de fractal de massa e superfície, com dimensão aparente de fractal de massa D_m ~ 2,4 e dimensão de fractal de superfície D_s ~ 2,6, conforme concluído a partir dos dados de espalhamento de raios-X à baixo angulo (SAXS) e adsorção de Nitrogênio. Aerogéis hidrofóbicos secos a pressão ambiente (APD) apresentaram superfície específica típica de 800 m^2/g e massa específica aparente de 0,20 g/cm^3 e foram obtidos após sililação dos precursores géis úmidos com uma mistura de Hexametildisiloxano (HMDSO) e Trimetilclorosilano (TMCS). O volume de poros e o tamanho médio de poros dos aerogéis APD aumentaram com o aumento da quantidade de SDS. Os aerogéis APD preservaram a maior parte das características do fractal de massa do precursor gel úmido em larga escala de comprimento. O raio de giração dos clusters dos aerogéis APD (tipicamente 17 nm) aumentou com o aumento da quantidade de SDS, enquanto que o raio da partícula primária de sílica (tipicamente 2,0 nm) aumentou com a primeira adição de SDS (em relação à amostra sem SDS) e depois diminuiu regularmente com o aumento da quantidade de SDS. A partícula primária apresentou ainda alguma heterogeneidade interna e uma interface do contorno difuso com espessura em torno de 0,7 nm, de acordo com o modelo de gradiente linear para o contorno difuso.

Palavras-chave: Física Aplicada, Aerogéis, Sililação, Adsorção de Nitrogênio, SAXS.

ABSTRACT

This work aims to study the structural characteristics of silica wet gels prepared from hydrolysis of Tetraethoxysilane (TEOS) with additions of the anionic surfactant Sodium Dodecyl-Sulfate (SDS). The surfactant was removed after gelation. Wet gels exhibited mass-fractal structure with mass-fractal dimension D (typically around 2.25) in a length scale extending from a characteristic size ξ (typically about 10 nm) of the mass-fractal domains to a characteristic size a_0 (typically between 0.3 - 0.4 nm) of the primary particles building up the fractal domains. ξ increased while D and a_0 diminished slightly as the SDS quantity increased. Aerogels with typical specific surface of 1000 m^2/g and density of 0.20 g/cm^3 were obtained by supercritical drying (SCD) of the wet gels after washing with ethanol and n-hexane. The pore volume and the mean pore size increased with the increase of the SDS quantity. The aerogels presented most of the mass-fractal characteristics of the original wet gels at large length scales and exhibited at a higher resolution level at about 0.7 nm a crossover to a mass-surface fractal structure, with apparent mass-fractal dimension $D_m \sim 2.4$ and surface-fractal dimension $D_s \sim 2.6$, as inferred from small-angle X-ray scattering (SAXS) and Nitrogen adsorption data. Hydrophobic ambient pressure drying (APD) aerogels with typical specific surface of 800 m^2/g and bulk density of 0.20 g/cm^3 were obtained after silylation of the precursor wet gels with a mixture of Hexamethyldisiloxane (HMDSO) and Trimethylchlorosilane (TMCS). The pore volume and the mean pore size of the APD aerogels increased with increasing the SDS quantity. APD aerogels presented most of the mass-fractal characteristics of the precursor wet gels at large length scales. The radius of gyration of the clusters of the APD aerogels (typically 17 nm) increased with increasing the SDS quantity, while the radius of the silica primary particles (typically 2.0 nm) increased at first with the addition of SDS (with respect to the sample without SDS) and decreased regularly afterward with increasing the SDS quantity. The primary particles presented yet some internal inhomogeneity and a diffuse-boundary interface with thickness of about 0.7 nm, according to a linear-gradient model for the diffuse boundary.

Keywords: Applied physics, Aerogels, Silylation, Nitrogen Adsorption, SAXS.

MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS

A motivação deste trabalho foi estudar os efeitos da adição do surfactante aniônico Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) nas características estruturais de géis úmidos e aerogéis de sílica que são de grande importância para áreas de catálise, imobilização biológica, isolamentos térmicos e acústicos. Neste trabalho, as propriedades estruturais de géis de sílica, preparados a partir da hidrólise ácida do Tetraetilortosilicato (TEOS), foram estudadas em função da variação da quantidade de surfactante SDS adicionado durante a etapa de hidrólise do sistema com o objetivo de modificar a estrutura de poros nos géis úmidos resultantes. As características estruturais foram analisadas no estado úmido das amostras e depois dos processos de secagem, que têm como objetivo tornar o material seco aplicável a várias áreas de interesse, preservando a maior parte das características estruturais originais dos géis úmidos. Dois métodos diferentes de secagem foram utilizados neste trabalho: i) secagem supercrítica (SCD), realizada após a troca da fase líquida do gel úmido por CO_2 líquido e posterior extração supercrítica de CO_2 em autoclave, e ii) secagem à pressão ambiente (APD), realizada após sililação da superfície da sílica. Para o processo APD a superfície da sílica nos géis úmidos foi tratada com uma mistura de agentes sililantes, neste caso, o Trimetilclorosilano (TMCS) e Hexametildisiloxano (HMDSO). As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de adsorção de nitrogênio e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). Os resultados desse estudo permitiram a redação de dois artigos que foram publicados em periódicos de prestígio na área: (i) Langmuir, 31, 562-568 (2015), referente aos aerogéis SCD, e (ii) Microporous and Mesoporous Materials, 223, 196-202 (2016), referente aos aerogéis sililados APD.

1. INTRODUÇÃO

Uma grande variedade de vidros a base de sílica e vidros cerâmicos têm sido obtidos pelo processo Sol-Gel a partir da hidrólise de alcóoxidos de silicio [1]. O processo envolve as reações de hidrólise e policondensação, conduzindo a aglomerados que eventualmente colidem entre si para formar um gel. A estrutura dos géis úmidos é frequentemente descrita como uma estrutura fractal de massa composta por uma rede sólida contínua embebida em uma grande fração volumétrica de fase líquida.

A secagem é o estágio mais crítico do processo, quando o objetivo é obter peças monolíticas ou preservar a estrutura original do gel úmido. Secagem por evaporação (xerogéis) e secagem supercrítica (aerogéis) são os métodos usuais para produzir géis secos. No método de evaporação (xerogeís) há um estágio de taxa constante de evaporação na superfície externa do corpo onde grandes mudanças no peso, volume e estrutura ocorrem [2]. Nesse mecanismo, como resultado das forças compressivas impostas pela tensão superficial do líquido tem-se o colapso da rede de sílica na fase líquida. Esse período termina quando a rede sólida do gel torna-se forte o suficiente para resistir a maiores contrações e os poros são esvaziados, no momento que a maior parte da porosidade já foi eliminada.

Aerogéis são materiais à base de sílica altamente porosos e são frequentemente preparados por extração supercrítica da fase líquida. No processo supercrítico não existe nenhuma interface líquido/vapor para conduzir o colapso da rede de sílica, dessa maneira a maior parte da porosidade é preservada [1]. A secagem supercrítica envolve muitas vezes alta temperatura e pressão para a extração direta da fase líquida resultante do processo Sol-Gel, geralmente água ou etanol. A extração supercrítica de CO_2 em autoclave depois da troca da fase líquida por CO_2 líquido ocorre em pressões e temperaturas relativamente baixas. Entretanto a superfície extremamente hidrofílica nos aerogéis supercríticos limita a aplicação do material devido a condensação da água nos poros, mesmo em ambientes cuja umidade é moderada, por causa do grupo polar –OH presente na superfície da sílica [1].

Secagem a pressão ambiente (APD), após modificação química da superfície do gel por sililação, é um método alternativo para obter aerogéis hidrofóbicos de sílica. A hidrofobicidade na superfície impede o colapso da rede de sílica na secagem e evita posterior deterioração do material seco em ambientes úmidos [3-5]. Neste trabalho uma mistura de agentes sililantes com Trimetilclorosilano (TMCS) e Hexametildisiloxano (HMDSO) foi utilizada na obtenção dos aerogéis APD. O processo consiste na substituição do H com base nos grupos Si – OH presentes na superfície da sílica por grupos – Si – R. A superfície da

sílica torna-se hidrofóbica prevenindo o colapso da rede no processo de secagem e posterior deterioração quando exposto à umidade [3,6].

A estrutura de poros no produto final depende dos materiais utilizados na hidrólise, do envelhecimento, secagem [7,8], e da adição de agentes modificadores de estrutura, como um surfactante. Particularmente, a incorporação de um surfactante no processo de hidrólise proporciona a obtenção de materiais mesoporosos com interessantes propriedades estruturais e de grande importância nas áreas como catálise [9], adsorção [10], separação, sensores, transporte e liberação de drogas [11], e isolação térmica [12].

Em solução aquosa e acima de uma determinada concentração, os surfactantes anfifílicos formam micelas que, dependendo das condições de síntese, podem ser cilíndricas, esféricas ou lamelares e podem se organizar em fases altamente ordenadas [13]. Esta organização peculiar pode ser usada como matriz para preparar uma grande variedade materiais mesoporosos com estrutura de poros organizada e interessantes propriedades [13-17]. O Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) é um surfactante aniônico muito difundido, entretanto, pode-se encontrar apenas alguns casos em que foi utilizado como matriz para fabricação de géis de sílicas [16,18-21].

2. FUNDAMENTOS DO PROCESSO SOL-GEL

2.1 – O Processo Sol – Gel

O estudo do processo Sol-Gel tem como objetivo a obtenção de materiais vítreos e vítreos-cerâmicos sem a necessidade de promover a fusão dos precursores em altas temperaturas [1]. O termo Sol "solids on liquids" é definido como uma suspensão de partículas coloidais em uma fase líquida. O coloide é uma suspensão na qual a fase dispersa são partículas entre 1 e 100 nm, podendo conter 10^6 a 10^9 átomos. Geralmente essas partículas são produzidas a partir de precursores constituídos de um metal ou um metalóide ligado a outros grupos (ligantes) que não contém outro metal ou metalóide. Nos coloides a força gravitacional é desprezível e as interações são dominadas pelas forças de curto alcance, como atração de Van Der Waals e as forças elétricas devido às cargas de superfície. Se houver uma conectividade entre as partículas por alguma desestabilização da fase Sol ocasionadas principalmente com mudanças de pH e/ou temperatura, a viscosidade pode aumentar abruptamente, tornando o material rígido, num processo denominado gelificação. Esse material rígido recebe o nome de gel.

Neste processo, o sol geralmente é produzido a partir de precursores constituídos de um metal ligado a outros elementos ligantes, tais ligantes podem ser orgânicos ou inorgânicos. O Nitrato de Alumínio $Al(NO_3)_3$ é um exemplo de ligante inorgânico, sendo um precursor comum para a produção de óxido de alumínio.

Os alcóxidos de Silício são precursores utilizados no processso Sol-Gel para obtenção de materiais a base de silica. Neste trabalho o Tetraetilortosilicato (TEOS) foi utilizado como precursor e tem como metal o Silício e 4 grupos etilóxidos (ou etóxidos) como mostra a figura 2.1.

O Tetraetilortosilicato (TEOS) é o tetralcóxido mais utilizado no processo sol-gel, devido à facilidade em formar ligações do tipo Si-O-Si em baixas temperaturas, que ocorrem durante as reações de hidrólise e policondensação. Dependendo das condições em que as sínteses são realizadas, as reações de policondensação de um alcóxido podem resultar em partículas de sílica monodispersas ou numa rede polimérica.

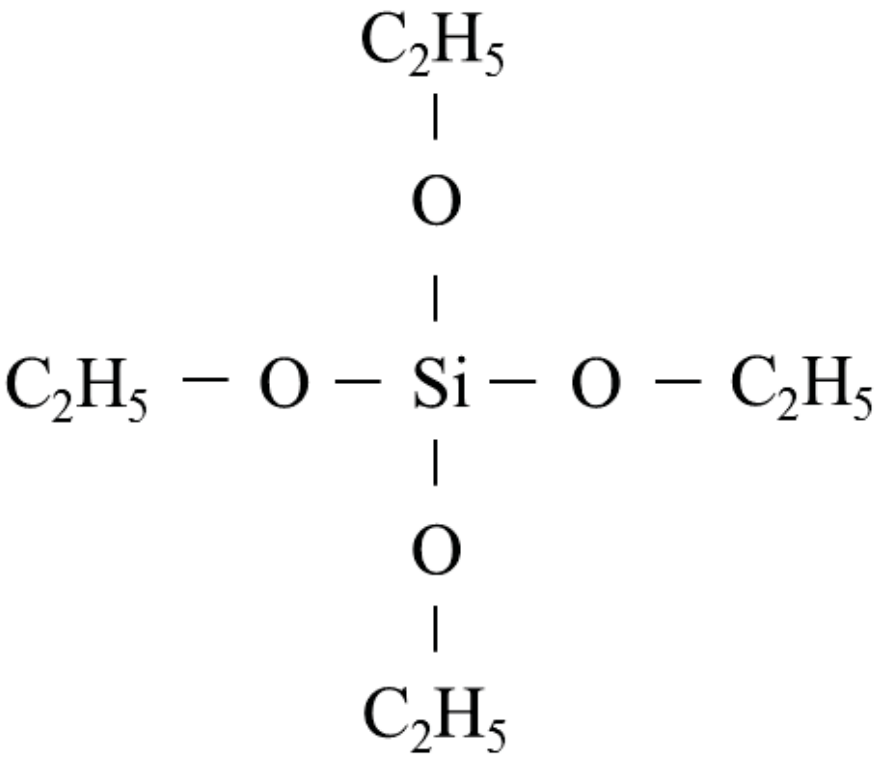

Figura 2.1 – Representação estrutural de uma molécula de TEOS (Tetraetilortosilicato).

A reação de hidrólise entre o alcóxido de silício e a água pode ser catalisada por ácido ou base. Os alcóxidos são geralmente imiscíveis, de modo que um co-solvente comum, assim como o álcool, é normalmente utilizado como meio homogeneizante para promover a hidrólise no processo convencional [20]. Ultra-sonifícação é um método alternativo para promover a hidrólise de alcóxidos sem a necessidade de utilizar solventes alcoólicos. O próprio álcool que é produzido após o início da hidrólise, ajuda a dissolução mútua do alcóxido e água, aumentando a taxa de reação durante a ação externa do ultrassom [16,21].

A figura 2.2 representa um esquema de alguns produtos preparados a partir do processo Sol – Gel.

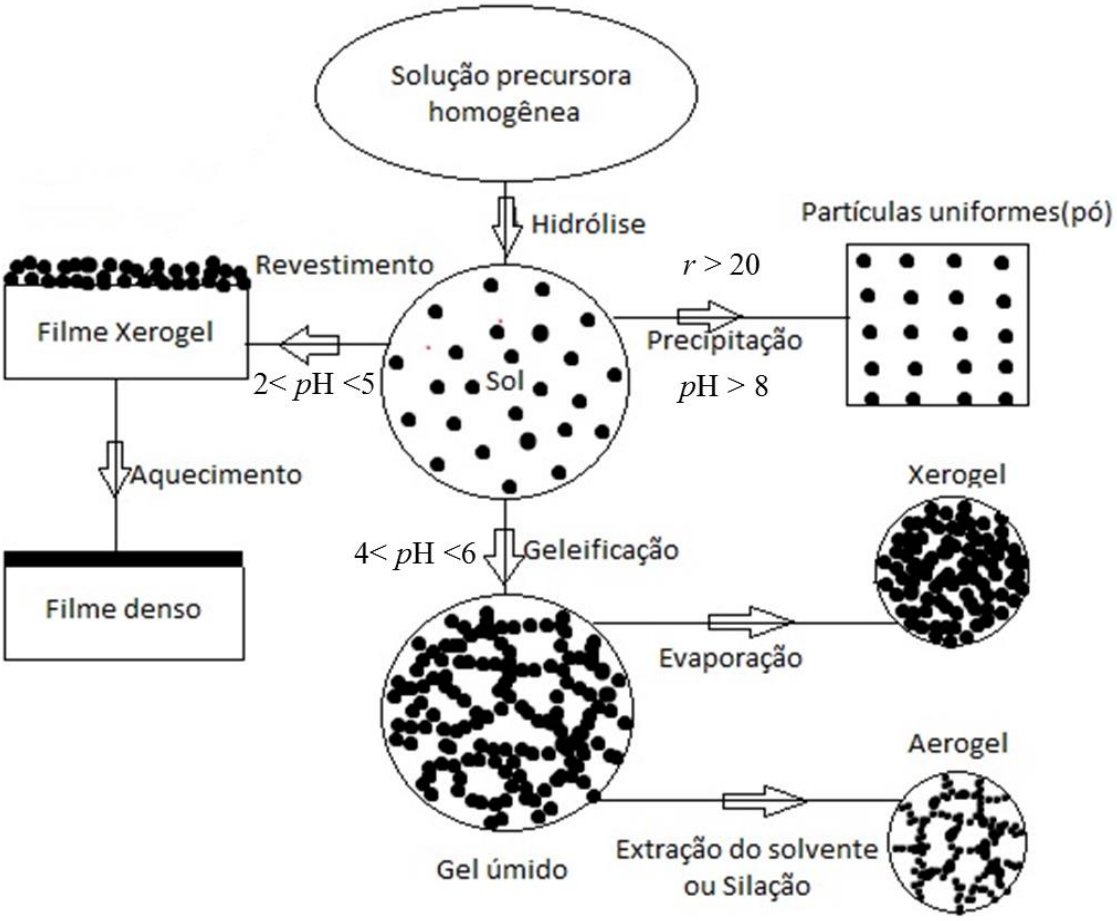

Figura 2.2 – Esquema de preparação dos principais produtos obtidos pelo processo Sol – Gel [1].

2.2 – O Processo Sol – Gel dos Alcóxidos de Silício

2.2.1 – Hidrólise e Policondensação

Os géis de sílica são frequentemente obtidos a partir da hidrólise do Tetraeteilortosilicato (TEOS) ou Tetrametilortosilicato (TMOS), empregando um ácido ou uma base como catalisador da reação [1].

Três reações são, geralmente, usadas para descrever o processo Sol – Gel envolvendo os alcóxidos de Silício [1]:

$$\equiv\text{Si-OR} + H_2O \rightarrow \equiv\text{Si-OH} + \text{ROH} \qquad \textbf{(Hidrólise)} \qquad (2.1)$$

$$\equiv \text{Si-OR} + \text{HO-Si} \equiv \rightarrow \equiv \text{Si-O-Si} \equiv + \text{ROH} \qquad \textbf{(Condensação/Álcool)} \qquad (2.2)$$

$$\equiv\text{Si-OH} + \text{HO-Si} \equiv \rightarrow \equiv \text{Si-O-Si} \equiv + H_2O \qquad \textbf{(Condensação/Água)} \qquad (2.3)$$

onde R é um grupo alquil. A reação de hidrólise (2.1) troca grupos (OR) por grupos hidroxila (OH). As reações de condensação, (2.2) e (2.3), envolvendo os grupos silanol (Si-OH) produzem o siloxano (Si-O-Si) mais os produtos álcool (ROH) (2.2) ou água (2.3). A liberação de água na reação de condensação (2.3) permite que o processo de hidrólise (2.1) continue, de modo que uma razão molar inicial r = $[H_2O]/[Si]$ = 2 seria teoricamente suficiente para completar a reação global de hidrólise e policondensação, rendendo como produtos finais apenas sílica e álcool. Entretanto, mesmo com água em excesso ($r > 2$) as reações de hidrólise e policondensação podem não se completar integralmente. Isto se deve principalmente a efeitos estéricos e às reações reversas que estariam restabelecendo as ligações Si-OR dos alcóxidos, como as reações reversas de esterificação e alcoólise (reversas de (2.2) e (2.3)). Por exemplo, em condições ácidas, a reação de hidrólise do TEOS só fica completamente resolvida das reações de condensação quando r é maior que 4 [1].

Dependendo da quantidade de água, do catalisador, da temperatura, da forma de homogeneização, do *p*H da solução e de outros fatores, a reação de hidrólise pode ocorrer até se completar integralmente, antes das reações de policondensação. A reação de hidrólise se completa quando todos os grupos OR são substituídos por OH, de forma que:

$$Si\,(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4ROH \qquad (2.4)$$

A relação molar $r = [H_2O]/[Si]$ na reação de hidrólise pode variar de 1 a 50 ou mais e a concentração de ácido ou base pode variar de 0,01 a 7 *M* [22,23], dependendo do produto final desejado. Inúmeras investigações têm mostrado que variações nas condições de preparação (por exemplo, o valor de r, o tipo e a concentração do catalisador utilizado, o solvente, temperatura e pressão) causam modificações na estrutura e propriedades destes produtos. No caso de as reações de hidrólise e de policondensação ocorrerem completamente, isto é 100% (somente se $r > 2$), o gel final deve ser composto de uma fase sólida, sílica SiO_2, embebida em uma fase líquida, uma mistura de álcool ROH e água H_2O em excesso, de acordo com a reação:

$$Si\,(OR)_4 + rH_2O \rightarrow SiO_2 + 4ROH + (r\text{-}2)H_2O \qquad (2.5)$$

Como consequência do fato do alcóxido de silício e água serem imiscíveis [24], as reações de hidrólise e condensação são conduzidas normalmente em presença de agentes homogeneizantes, como álcool e acetona [25,26]. No entanto, o álcool não atua somente como

agente homogeneizante. Ele tem efeito na reação de hidrólise (2.1) e também na de condensação que rende álcool (2.2), porque álcool é produto da reação nos dois casos.

Um método alternativo para promover a hidrólise em misturas heterogêneas alcóxido-água, sem a necessidade de utilizar solventes alcoólicos para homogeneizar a mistura, foi proposto por Tarasevich [27,28]. O método se baseia na aplicação de radiação ultrassônica na mistura heterogênea. A transição do estado heterogêneo para o homogêneo é perceptível pelo intenso borbulhar da mistura, com aceleração da hidrólise, seguido por uma mudança sonora e translucidez da solução. Os géis resultantes da hidrólise sob estimulação ultrassônica são chamados de sonogéis. Em geral, sonogéis são mais densos do que géis convencionais e o tempo de gelificação tem ligação direta com a dose de ultrassom aplicada [29].

2.2.2 – Gelificação

Com a evolução das reações de hidrólise e condensação há o aparecimento de partículas primárias e crescimento de clusters, que eventualmente colidem uns com os outros e se ligam até formar um gel. A visão mais simples de gelificação é que clusters crescem por condensação de cadeias poliméricas ou por agregação de partículas até que ocorra a colisão destes agregados. Então, ligações formam-se entre os mesmos para produzir um cluster gigante que é denominado gel. A conectividade do cluster gigante estende-se através do recipiente que o contém, de forma que o sol não escorre quando o recipiente é entornado [1].

Uma mudança súbita nas propriedades reológicas do sistema é geralmente utilizada para identificar o ponto gel [30]. O tempo decorrido entre a preparação do sol até o ponto de gel é denominado tempo de gelificação, geralmente representado por (t_{gel}). Esta última ligação entre os dois clusters grandes não difere das inumeráveis outras que se formam antes e depois do ponto gel, a não ser que a partir desta, há a criação de uma rede sólida contínua e o sistema apresenta certa resistência elástica quando submetido a tensões. A velocidade geral do processo sol-gel pode ser estimada pelo valor de $1/t_{gel}$.

O tempo de gelificação poderia ser definido como o tempo necessário para que um determinado valor da viscosidade fosse alcançado. O problema é que a taxa de aumento da viscosidade varia com as condições de preparação. Assim, t_{gel} decresce quando se aumenta a temperatura [31], a razão [água]/[alcóxido] [32] e a concentração de alcóxido [33]. Geralmente, t_{gel} pode ser reduzido por parâmetros que aumentam a taxa de condensação [1,34]. Para géis de sílica, a gelificação é tipicamente mais rápida em presença de uma base

ou HF do que quando em presença de outros ácidos. Como as reações de hidrólise e condensação são termicamente ativadas, o aumento da temperatura diminui o tempo de gelificação [1]. A dependência do tempo de gelificação (t_{gel}) com a temperatura pode ser bem descrita pela equação de Arrhenius:

$$\ln(t_{gel}) = A + E/RT \qquad (2.6)$$

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

A energia de ativação E para a gelificação dos géis de sílica se situa entre os valores de 40,0 a 98,0 kJ/mol, dependendo do grupo alcóxido e do catalisador utilizados [1], porém essa energia de ativação não pode ser generalizada para qualquer reação em particular, pois o tempo de gelificação depende de fatores complicados como taxas de hidrólise, condensação e difusão de clusters.

O tempo de gelificação apresenta também uma dependência muito forte em relação ao *p*H. A velocidade global de condensação apresenta um valor mínimo de *p*H em torno de 1,5 e um máximo intervalo intermediário entre 4 e 5 [17]. Este é o motivo de, em muitos casos, fazer-se o procedimento do processo Sol - Gel em dois estágios: hidrólise em condições ácidas (*p*H ~ 2) para que ocorra pouca condensação, seguido do aumento de *p*H, entre 4 e 5, para aumentar a velocidade de condensação e diminuir o tempo de gelificação.

Durante o envelhecimento em condições saturadas, mesmo após a gelificação, as reações de condensação (equações 2.2 e 2.3) continuam ocorrendo num processo de polimerização, aumentando a conectividade da rede e consolidando o gel. Neste processo, a rede se contrai, expulsando parte do líquido dos poros, em um fenômeno denominado sinérese [35].

2.2.3 – Secagem

Sonogéis e alcoolgéis úmidos exibem frequentemente estruturas que consistem de uma contínua rede sólida imersa 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 [2].

Dependendo da técnica utilizada para obtenção do produto final seco, os géis resultantes são classificados de acordo com a nomenclatura: xerogel (do grego *xero* = seco) que consiste na secagem por evaporação da fase líquida; aerogel (do grego *aero* = ar) que consiste na extração supercrítica da fase líquida ou secagem convencional depois de tratamento por agente modificador da superfície do gel; e criogel (do grego *crio* = frio) que consiste na extração da fase líquida por congelamento e sublimação.

2.2.3.1 – Xerogéis

Os xerogéis são obtidos quando a fase liquida é retirada por processo convencional de evaporação em estufas com temperaturas inferiores a 300° C.

Na obtenção de xerogéis 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 [2]. 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 no volume e peso do gel. Neste estágio, as tensões internas provocadas pelo esvaziamento dos poros frequentemente geram trincas nos géis. Assim, a monoliticidade dos géis só é mantida com taxas de aquecimento muito pequenas. O terceiro estágio se inicia quando a trajetória do líquido até a superfície externa torna-se descontínua, sendo o processo controlado por evaporação dentro dos poros e difusão do vapor até a superfície, proporcionando apenas uma perda de peso muito pequena até o equilíbrio final [36].

2.2.3.2 – Aerogéis por Secagem Supercrítica (SCD)

Os aerogéis podem ser obtidos por extração supercrítica da fase líquida do gel. Na maioria das vezes o gel seco apresenta estruturas extremamente porosas e de baixa densidade [37,38]. O processo de extração supercrítica tem como finalidade evitar as forças capilares no interior da estrutura, pois acima da temperatura e pressão do ponto crítico não há a formação menisco entre a fase líquida e gasosa, nem tensões superficiais de interface.

Numa primeira etapa, troca-se a fase líquida (solventes iniciais mais os produtos líquidos das reações de hidrólise e policondensação) por um único solvente, geralmente álcool ou acetona. Em seguida, numa autoclave, o solvente é removido por extração supercrítica, isto

é, em condições de temperatura e pressão acima do ponto crítico correspondente ao do solvente utilizado [38,39]. No caso do álcool e acetona, os valores de temperatura e pressão associados ao ponto crítico são altos e por isso é necessário a utilizações de autoclaves especiais. Um processo geralmente utilizado é promover uma segunda troca do líquido por CO_2, seguida de extração supercrítica do CO_2. Esta segunda troca deve ser realizada dentro da autoclave em uma temperatura menor do que a temperatura do cilindro CO_2 líquido acoplado à autoclave. Os valores de temperatura e pressão que correspondem ao ponto crítico do CO_2 são respectivamente, T = 31,5 ºC e P = 74 kgf/cm^2. A extração supercrítica é realizada acima desses valores.

A estrutura do gel úmido é praticamente mantida na extração supercrítica. Isto se deve ao fato da ausência da interface líquido/vapor entre as fases, ou seja, as forças capilares que provocam as tensões internas são inexistentes, dessa maneira as quebras e variações estruturais não ocorrem [39].

2.2.3.3 – Aerogéis por Secagem a Pressão Ambiente (APD)

Secagem à pressão ambiente é um método alternativo para obtenção de aerogéis de sílica [6,40,41]. Este método tem como objetivo tratar a superfície da sílica com agentes sililantes como TMCS (Tetrametilclorosilano), HMDS (Hexametildisilozano) e HMDSO (Hexametildisiloxano). Os agentes sililantes reagem com os grupos hidroxilas presentes na superfície da sílica deixando-a hidrofóbica. O caráter hidrofóbico adquirido pela superfície da sílica permite que a fase líquida do gel seja extraída por evaporação a pressão ambiente (APD) sem que haja a contração da rede sólida [3,40,41]. Isto ocorre porque as hidroxilas na superfície da sílica desempenham um papel fundamental para os mecanismos de fluxo viscoso, proporcionado por forças capilares, que levam à contração do gel durante a secagem [1].

2.2.3.4 - Criogéis

Criogéis são obtidos quando a fase líquida do gel é congelada e extraída por sublimação a vácuo [42]. Deste modo se evitam as forças capilares associadas à tensão superficial do líquido, pois não há o aparecimento do menisco líquido/vapor. Entretanto, o congelamento do líquido no interior do material também pode quebrar a estrutura da sílica. Esse é o processo menos usual para obtenção de géis secos.

2.3 – Vantagens e desvantagens do processo Sol-Gel

Algumas vantagens podem ser destacadas na preparação de vidros e vitro-cerâmicas através do processo Sol-Gel:

1) Preparo de produtos com alta pureza. A pureza depende da matéria-prima utilizada no processo;

2) A possibilidade de obter vidros com várias composições e com cátions em estado de oxidação não comuns;

3) Baixa temperatura de preparo, tornando possível dopar o material com materiais orgânicos;

4) O processo consome pouca energia e não polui a atmosfera;

5) Permite obter materiais vítreos com novas composições, difíceis ou impossíveis de serem obtidos pelo método convencional, e

6) Possibilidade de obtenção de filmes finos, partículas finas, compósitos e vidros monolíticos;

O processo Sol - Gel apresenta algumas desvantagens. Entre elas, destacam-se:

1) Alto custo da matéria prima;

2) Grande redução volumétrica na produção de vidros;

3) Permanência de poros finos residuais;

4) Resíduos de grupos hidroxilas e carbono;

5) Toxidade dos precursores;

6) Longo tempo necessário para preparo dos materiais, e

7) Difícil produção em escala industrial.

3. SURFACTANTES (TENSOATIVOS)

3.1 – Características

Surfactantes estão entre os produtos mais versáteis na indústria química. São utilizados em diversos produtos como nos óleos automobilísticos, em alguns medicamentos, detergentes, nas lamas de perfuração utilizadas para extração de petróleo, separação de minérios, em cosméticos, entre outras aplicações. Nas últimas décadas ocorreu a extensão de aplicações dos surfactantes nas áreas de tecnologia como a impressão eletrônica, gravação magnética, biotecnologia e microeletrônica [43].

Um surfactante (contração do termo "surface-active agent") é uma substância que, quando presente em baixa concentração em um sistema, tem a propriedade de adsorver sobre as superfícies ou interfaces do mesmo alterando a energia interfacial livre das superfícies (ou interfaces). O termo interface indica o limite entre duas fases imiscíveis e o termo superfície denota a interface onde uma das fases é um gás, usualmente o ar [43].

Tensoativos são substâncias anfifílicas que tem como característica sua estrutura molecular formada por duas regiões distintas, uma região apolar (hidrofóbica), geralmente uma cadeia de hidrocarbonetos (linear, ramificada ou com partes cíclicas), e uma região polar (hidrofílica), que é formada por alguns átomos que apresentam concentração de carga, ou seja, polos negativos ou positivos.

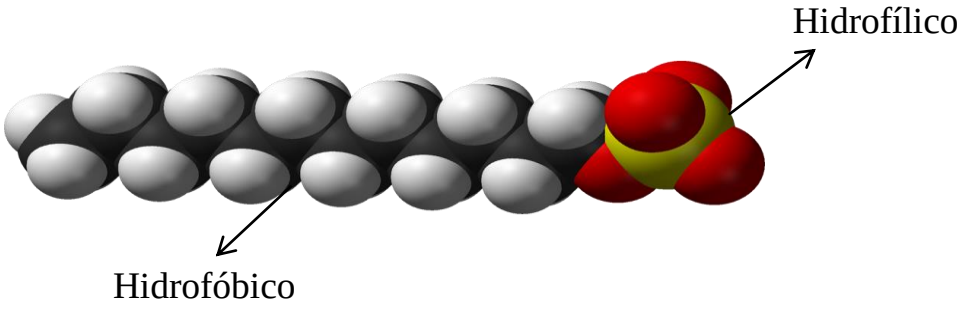

Figura 3.1- Representação de uma molécula de surfactante. Figura retirada do trabalho de conclusão de curso de Perissinotto, Amanda Pasquoto, 2012.

A solubilidade em água de um tensoativo é dada pela existência de cargas em sua parte polar. As cargas (negativas ou positivas) apresentam atração eletrostática pelas moléculas de água vizinhas, já que estas possuem cargas negativas e positivas na mesma molécula. [44].

As características gerais dos tensoativos são determinadas de acordo com sua polaridade, ou seja, surfactantes são classificados de acordo com a natureza do grupo

hidrofílico em [45], [44]:

Aniônicos

1) Apresentam na região hidrofílica um átomo ou um grupo carregado negativamente, assim como carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos.
2) Constituem a maior classe de tensoativos e a mais utilizada pela indústria em geral, como na fabricação de sabões, sabonetes, xampus e detergentes.

Catiônicos

1) Apresentam na região hidrofílica um átomo ou um grupo carregado positivamente, assim como amônio e derivados.
2) Constituem uma classe representada por poucos tensoativos e geralmente não são compatíveis com surfactantes aniônicos.

Não Iônicos

1) Não apresentam carga iônica, assim como derivados de óxido de etileno, aminas e copolímeros em bloco.
2) Constituem a segunda classe de tensoativos mais utilizada no mercado e são normalmente compatíveis com todas as classes de tensoativos.

Zwiteriônicos

1) Possuem grupamentos com características ácida ou básica que passam a ter o comportamento aniônico ou catiônico dependendo do pH do meio no qual se encontram.
2) São os menos utilizados no mercado devido ao alto custo e são normalmente compatíveis com as outras classes de tensoativos.

3.1.1. – Comportamento dos Surfactantes em Solução

O comportamento de um tensoativo em solução se deve ao fato do caráter anfifílico presente em sua molécula, ou seja, um surfactante tende a ser miscível tanto em água como em uma fase orgânica [46].

Em solução aquosa, a parte polar da molécula do surfactante interage fortemente com as moléculas de água por associação do tipo dipolo ou íon-dipolo, enquanto que a cadeia hidrofóbica evita interagir com as moléculas de água.

De maneira semelhante, em uma fase orgânica, a cadeia hidrofóbica é responsável pela solubilidade do tensoativo, ou seja, a parte apolar da molécula interage com a fase orgânica, o mesmo não ocorre entre a parte hidrofílica do surfactante e a fase hidrofóbica.

3.1.2 – Concentração Micelar Crítica (CMC)

Micelas são agregados moleculares formados através da interação entre o solvente e o tensoativo [47].

A concentração em que o fenômeno de agregação ocorre é chamada de Concentração Micelar Crítica (CMC). Cada tensoativo é caracterizado por uma CMC em condições experimentais definidas [45]. Abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros.

Os valores da CMC dependem da hidrofobicidade da cadeia hidrocarbônica, da carga do surfactante, da natureza da parte polar e do contra-íon (um contra-íon é o íon que acompanha uma espécie iônica de maneira a manter a neutralidade elétrica), do eletrólito adicionado, da temperatura, da pressão de vapor da água e da concentração de aditivos iônicos e orgânicos [48]. As micelas podem ser destruídas por diluição quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC [49].

O valor de referência para a Concentração Micelar Crítica (CMC) para o SDS é de aproximadamente 8.0 mmol/L [50]. As soluções do surfactante utilizado no presente trabalho foram preparadas nas concentrações de SDS em 100, 75, 50, 25 e 1 vezes a Concentração Micelar Crítica (CMC) respectivamente.

3.1.3 – Estrutura Micelar

Os agregados micelares podem apresentar diversas formas e tamanhos dependendo do solvente utilizado, da natureza e concentração do surfactante e de outros parâmetros termodinâmicos [51]. Os agregados podem ser esféricos, cilindros alongados, lamelas ou vesículas. Algumas estruturas são representadas na figura 3.2.

Nas estruturas micelares, em meio aquoso, a região hidrofóbica do tensoativo fica direcionada para o interior do agregado e a parte polar é direcionada para a solvente. O interior das micelas tem a propriedade de um líquido de hidrocarboneto. Devido a essa propriedade as micelas têm a capacidade de solubilizar compostos orgânicos insolúveis em água [45].

Mudanças na temperatura, concentração, aditivos e os grupos estruturais do tensoativo podem causar mudança no tamanho, formato e número de agregação de moléculas de surfactante na micela [43]. O número de agregação micelar (*N*) em solução aquosa aumenta com o aumento do comprimento do grupo hidrofóbico e com a presença de contra-íons e diminui com o aumento no grupo hidrofílico.

O formato das micelas pode ser calculado a partir de fatores geométricos e da área ocupada pelos grupos hidrofóbicos e hidrofílicos empregando o parâmetro de empacotamento crítico (CPP).

$$CPP = V/l_c\alpha_0., \tag{3.1}$$

onde V é o volume do grupo hidrofóbico, l_c é o comprimento máximo da cadeia hidrofóbica e α_0 é a área do grupo hidrofílico. O valor da *CPP* indica o formato da micela: (1) $CPP < 1/3$ micela esférica; (2) $1/3 < CPP < ½$ micela cilíndrica; (3) $½ < CPP < 1$ micela lamelar; (4) $CPP > 1$ micela invertida, isto é, a região hidrofóbica do tensoativo fica direcionada para o solvente e a parte polar fica direcionada para o interior do agregado [45, 60].

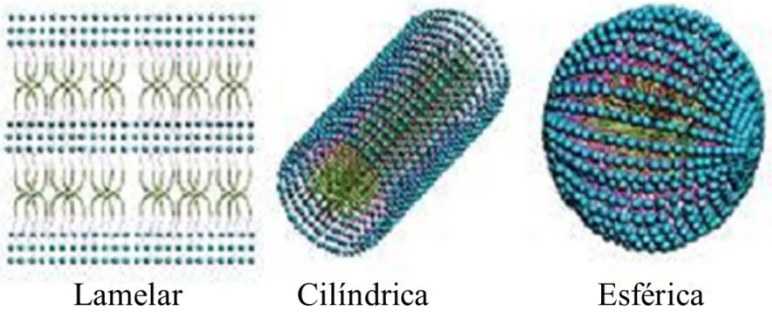

Figura 3.2 – Representação de algumas estruturas micelares. Figura retirada do trabalho de conclusão de curso de Perissinotto, Amanda Pasquoto, 2012.

As micelas crescem com o aumento do tamanho da cadeia alquil e com o aumento na concentração do surfactante. Substâncias apolares como alcanos inibem o crescimento micelar, enquanto que os álcoois e compostos aromáticos induzem o crescimento micelar [45]. A adição de um álcool pode diminuir a CMC, o álcool é menos polar que a água e fica distribuído entre a solução e as micelas. As micelas do surfactante se estabilizam de acordo com a atração das moléculas de álcool. Uma cadeia alquil maior implica em uma menor interação do tensoativo com as moléculas de água, favorecendo a localização dessas cadeias na parte hidrofóbica das micelas [45].

3.1.4 – Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)

O Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) é um surfactante aniônico. Geralmente é obtido através da reação do Álcool Dodecanol $C_{12}H_{25}OH$ com ácido sulfúrico, seguido por neutralização com hidróxido de sódio [44]. A figura a seguir representa uma molécula de Dodecil Sulfato de Sódio.

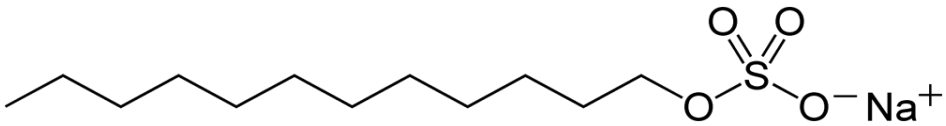

Figura 3.3 – Representação de uma molécula de Dodecil Sulfato de Sódio SDS (SDS).

As micelas de SDS formam estruturas esféricas constituídas por cerca de 60 monômeros em solução aquosa no valor da CMC [43].

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 – Preparação das Amostras

Reagentes utilizados na preparação:

- H_2O (deionizada)
- Tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich,98%)
- Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) (Tedia)
- Álcool Etílico (Etanol) (Tedia 99%)
- HCl (Tedia) (37%)
- Trimetilclorosilano (TMCS) (Aldrich 99%)
- Hexametildisiloxano (HMDSO) (Aldrich 99,5%)
- n- Hexano (Tedia 99%)
- Álcool isopropílico (Tedia 99%)

4.1.1 – Preparação dos Géis de Sílica

Diferentes quantidades em massa de SDS foram dissolvidas em 48,0 ml de água deionizada sob agitação mecânica à temperatura de 45 °C, com o objetivo de obter soluções com 1, 25, 50, 75 e 100 vezes a CMC. Em seguida, 5,0 ml de HCl (1.0 M) e 5,0 ml de etanol foram adicionados às soluções e sob agitação mecânica à 45°C, após homogeneização durante 30 minutos, 25,0 ml de tetraetilortosilicato (TEOS) foram adicionados às diferentes soluções de SDS. A hidrólise foi promovida sob agitação mecânica e refluxo, à temperatura de 45 °C durante 60 minutos. A razão molar de TEOS:água:etanol:HCl nas soluções finais foi mantida constante em 1:26,5:0,78:0,07, enquanto que a razão molar do SDS/TEOS foi variada em 0, 0.0035, 0,0875, 0,175, 0,26 e 0,35.

Os sóis resultantes foram acondicionados em recipientes hermeticamente fechados, em uma estufa na temperatura de 40 °C durante cinco dias para gelificação e envelhecimento. Os géis úmidos foram lavados com água deionizada, etanol e n-hexano, para remoção do surfactante SDS, resíduos da reação e subprodutos da hidrólise. Os géis úmidos foram nomeados U0, U01, U25, U50, U75 e U100, os números representam a concentração relativa de SDS usada na preparação dos géis. A amostra U0, sem a adição do surfactante, foi preparada adicionando-se 25,0 ml de TEOS, 5,0 ml de etanol, 5,0 ml de HCl (1.0 M) e 48 ml de água deionizada. A Figura 4.2 mostra um diagrama do processo de obtenção dos géis de

sílica.

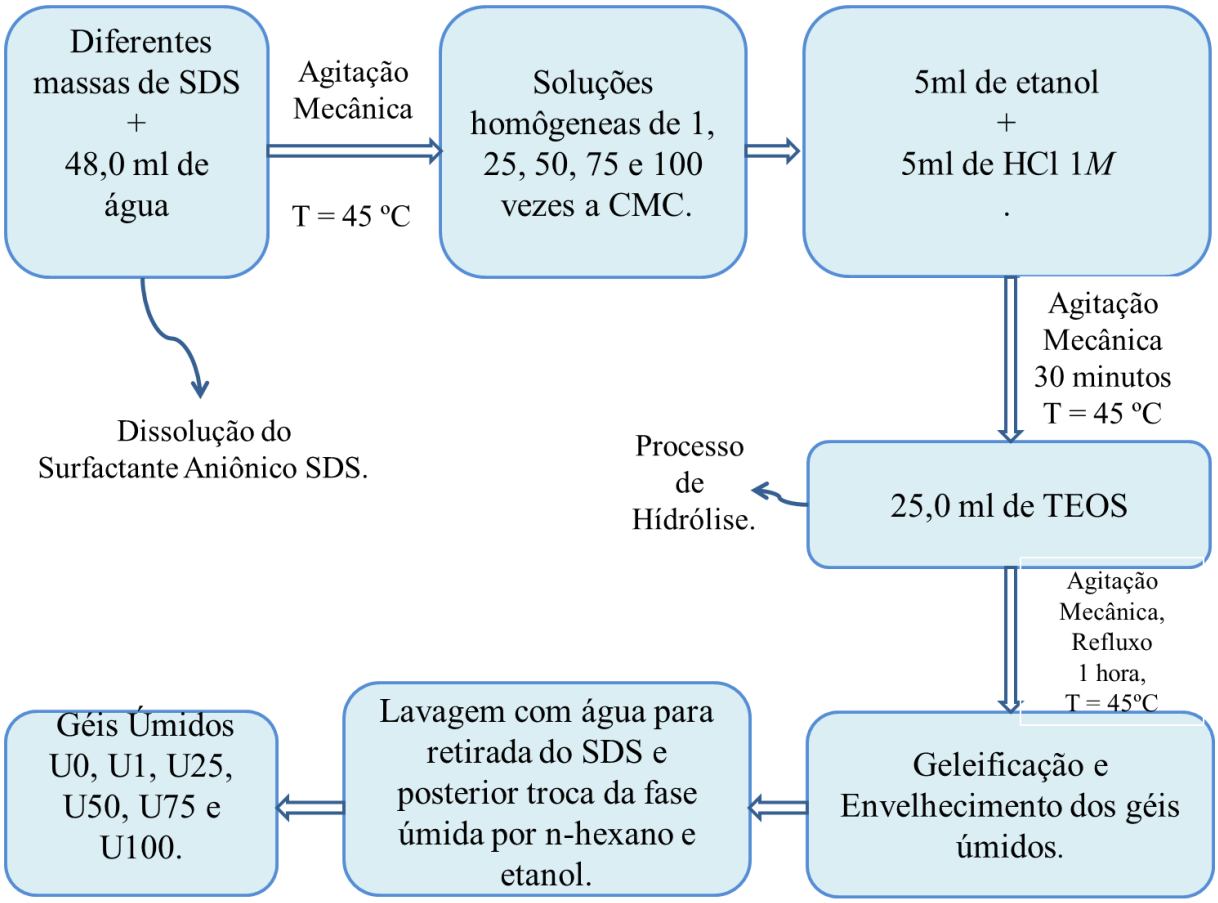

Figura 4.1 – Diagrama do processo de obtenção dos géis úmidos de sílica com diferentes concentrações de SDS.

4.1.2. - Obtenção de Aerogéis Através da Extração Supercrítica de CO_2

Os géis úmidos obtidos após a remoção do surfactante com água deionizada e posterior troca da fase liquida por n-hexano e etanol, foram transferidos para a autoclave e imersos totalmente com etanol. Com a autoclave fechada e temperatura de 4 °C iniciou-se a transferência de CO_2 líquido até a autoclave registrar uma pressão em torno de 60 kgf/cm^2 (pressão no cilindro de CO_2). Nessas condições, a troca de etanol por CO_2 líquido foi realizada gradativamente através de uma válvula de saída da autoclave. A lavagem foi realizada continuamente até que a concentração nominal de etanol/CO_2 dentro do volume da autoclave fosse menor que 0,1%. Esse valor pode ser obtido monitorando a massa de CO_2 introduzida na autoclave, uma vez que o volume da autoclave é conhecido.

Com a válvula de CO_2 líquido fechada, a temperatura da autoclave foi aumentada

gradativamente até aproximadamente 48 °C (valor acima da temperatura crítica do CO_2), a pressão foi mantida em 86 kgf/cm^2, acima daquela que representa o ponto crítico do CO_2 (~ 74 kgf/cm^2). A pressão foi aliviada até atingir a pressão atmosférica e o sistema resfriado até a temperatura ambiente. Em média o tempo gasto para preparação de aerogéis via extração supercrítica da fase liquida é de aproximadamente 48 horas. Esse processo resultou nas amostras de aerogéis SCD nominadas como A0, A1, A25, A50, A75 e A100, derivadas respectivamente das amostras dos géis úmidos U0, U1, U25, U50, U75 e U100.

4.1.3 – Aerogéis Obtidos com Secagem a Pressão Ambiente (APD)

Os aerogéis APD foram obtidos a partir dos géis úmidos U0, U1, U25, U50, U75 e U100. A superfície da sílica nos géis úmidos foi modificada com uma mistura de agentes sililantes, neste caso, o Trimetilclorosilano (TMCS) e Hexametildisiloxano (HMDSO).

Uma solução de Trimetilclorosilano (TMCS), Hexametildisiloxano (HMDSO), álcool isopropilíco (IPA) e n-hexano foi preparada na razão molar de 1:1:1:1. A modificação da superfície dos géis úmidos foi realizada através da troca da fase líquida por essa mistura de agentes sililantes durante 7 dias, a solução foi renovada a cada 24 horas.

As amostras foram lavadas com n-Hexano para a remoção dos agentes sililantes remanescentes na fase líquida e secas a temperatura de 40°C e pressão ambiente para obtenção dos aerogéis APD. Esse processo originou as amostras de aerogéis APD denominadas T0, T1, T25, T50, T75 e T100.

4.2 – Técnicas Para Caracterização das amostras

4.2.1 – Análise por Adsorção de Nitrogênio.

O processo de adsorção ocorre através da transferência de um ou mais componentes (adsorbatos) de uma fase de fluidos (adsortivos) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente).

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.

Em uma isoterma de adsorção se mede o volume de Nitrogênio adsorvido V_{ads} em função da pressão relativa p/p_0 do Nitrogênio em equilíbrio com o sólido, onde p_0 representa a

pressão de saturação do gás na temperatura do Nitrogênio líquido. Em geral, V_{ads} é uma função f de p/p_0 na temperatura T que caracteriza a isoterma, ou

$$V_{ads} = f(p/p_0)_T \qquad (4.1)$$

A forma da isoterma depende da estrutura de poros [53,54].

Os poros são classificados em diferentes classes em função do seu tamanho [55]:

Ultramicroporos	< 0.7 nm
Microporos	< 2 nm
Mesoporos	2 nm até 50 nm
Macroporos	> 50 nm

A isoterma é obtida através de medidas da quantidade do volume adsorvido em função da pressão relativa p/p_0. Experimentalmente, a pressão é varrida desde valores muito baixos até um valor próximo ao ponto de saturação em que $p/p_0 = 1$. Após atingir o ponto próximo à saturação, a pressão é diminuída de maneira análoga para se obter a isoterma de desorção.

Geralmente as isotermas de adsorção e desorção não são coincidentes, resultando em uma histerese. Isso ocorre porque a evaporação do gás nos poros acontece geralmente a uma pressão menor do aquela da condensação capilar, isto é consequência do formato dos poros, frequentemente uma diferença de tamanho entre a boca do poro e o interior do poro.

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) isotermas são classificadas em seis tipos distintos, mas somente quatro tipos de isotermas são usualmente encontrados na caracterização de catalisadores [56,57], conforme a figura 4.2.

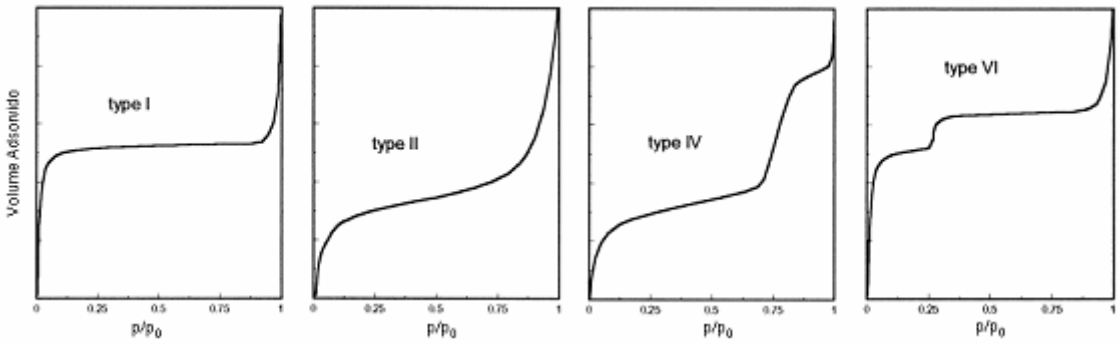

Figura 4.2 – Os quatro tipos de isotermas de adsorção geralmente encontradas por adsorção de nitrogênio [54].

a) **Isoterma tipo I (Sólidos Microporosos):** A adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. O preenchimento dos poros ocorre a baixas pressões relativas (< 0.3) devido à forte interação entre as paredes dos poros e o adsorbato. Uma vez que os microporos são preenchidos, a adsorção continua sobre a superfície externa.[54,68]

b) **Isoterma tipo II (Sólidos Macroporosos):** Em baixas pressões prevalece a formação de monocamadas de moléculas adsorvidas. Em altas pressões prevalece a adsorção de multicamadas, que aumentam a espessura da camada adsorvida até atingir a pressão de saturação. A pressão de formação da monocamada é menor se a interação entre o adsorbato e o adsorvente for mais forte, mas o processo de formação de monocamada e multicamada é sempre sobreposto. [54,57]

c) **Isoterma tipo IV (Sólidos Mesoporosos):** Em baixas pressões relativas o processo não difere daquele descrito para os sólidos macroporosos. Em altas pressões relativas, a adsorção em mesoporos se dá com a formação de multicamada até ocorrer condensação naquela classe de poros, correspondente à pressão em questão. O volume adsorvido cresce à medida que o volume da classe de mesoporos cresce [56].

d) **Isoterma tipo VI (Sólidos Ultramicroporosos):** A pressão na qual se dá a adsorção depende da interação superfície-adsorbato. Então, se o sólido é energeticamente uniforme, todo o processo ocorre a pressões bem definidas e uma isoterma graduada pode ser esperada. Cada degrau é correspondente à adsorção sobre um grupo de lugares [57].

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido devido à diferença de raios entre a boca do poro e o interior do poro. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros [56].

De acordo com a classificação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), quatro tipos de histerese são reconhecidas:

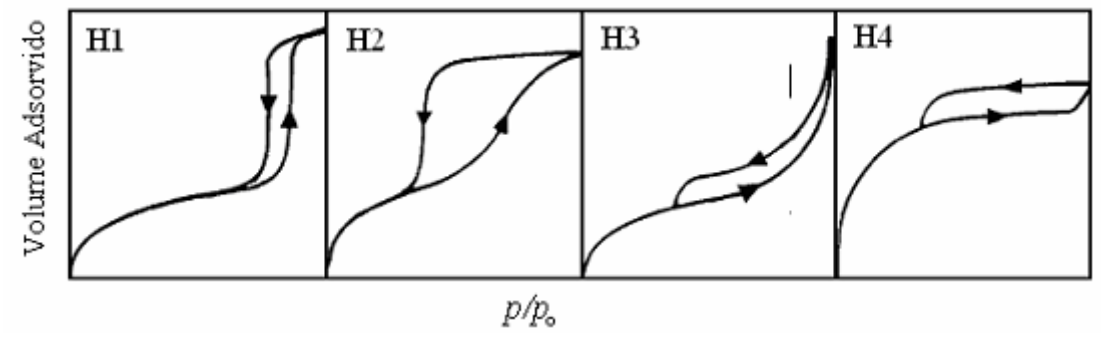

Figura 4.3 – Histereses de adsorção e desorção de nitrogênio de acordo com a classificação IUPAC [69].

a)**Tipo H1:** poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas.

b)**Tipo H2:** poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo garrafa.

c)**Tipo H3:** poros em formato de cunha, cones e/ou placas paralelas.

d)**Tipo H4:** ocorre em sólidos cujo raio do poro é menor que as dimensões da molécula do adsorbato. A morfologia dos poros não é definida.

Em baixa pressão, o encerramento da curva de histerese se dá na pressão relativa de cerca de 0,42 de nitrogênio, independentemente do adsorvente e da distribuição do tamanho de poros e está relacionado com as propriedades líquidas do adsorbato [57].

O aparelho utilizado para a análise foi o equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2010.

4.2.1.2 – Área Superficial BET

Existem vários modelos que são empregados na técnica de adsorção para estimar as propriedades estruturais dos sólidos. O modelo BET (Brunauer, Emmet e Teller [58, 59]) é o mais empregado para a determinação da superfície específica da amostra.

O modelo desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller em 1940 [58,59] permite determinar o volume de monocamadas V_m do adsorbato e, daí, a área superficial (S_{BET}) do sólido pela equação [56,59]:

$$S_{\mathrm{BET}} = (V_{\mathrm{m}}/22414)N_{\mathrm{a}}\,\sigma, \qquad (4.2)$$

onde N_a é o número de Avogadro, σ a área coberta por uma molécula de Nitrogênio. O valor de σ usado geralmente é 0.162nm^2 [60-62, 56].

Vários modelos são propostos na literatura para descrever o fenômeno da adsorção gasosa em materiais porosos. O modelo de Brunauer, Emmet e Teller é o mais aceito para descrever a isoterma de adsorção, isto é, o volume adsorvido V_{ads} em função da pressão relativa (p/p_0), na região de baixas pressões ($p/p_0 < 0.25$).

As seguintes hipóteses são propostas na obtenção da equação BET [54]:

a) O calor de adsorção da primeira monocamada é constante (a superfície é uniforme no que diz respeito à adsorção);

b) A interação lateral das moléculas adsorvidas é desprezível;

c) As moléculas adsorvidas podem agir como uma nova superfície de adsorção e o processo pode se repetir;

d) O calor de adsorção de todas as monocamadas, exceto a primeira, é igual ao calor de condensação.

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

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{m}} \frac{cp/p_0}{1-p/p_0} \frac{1-(n+1)(p/p_0)^n+n(p/p_0)^{n+1}}{1+(c-1)(p/p_0)-c(p/p_0)^{n+1}}, \tag{4.3}$$

Se $n \rightarrow \infty$, a equação tende para a expressão conhecida como equação BET de 2 parâmetros com a seguinte forma:

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{m}} \frac{cp/p_0}{(1-p/p_0)(1+(c-1)p/p_0)}, \tag{4.4}$$

As hipóteses contidas no modelo BET desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão e as interações entre as moléculas adsorvidas modificam as isotermas em altas pressões. Isto torna a Equação 4.4 válida somente para pressões relativas (p/p_0) compreendidas entre 0,05 e 0,35. O volume da monocamada V_m pode ser obtido a partir da isoterma de adsorção, através do ajuste linear do gráfico

$(1/V_{ads})[(p/p_0)-1)]$ versus p/p_0, na região $p/p_0 < \sim 0{,}25$.

As medidas de adsorção de Nitrogênio a 77K foram feitas em um aparelho Micromeritics ASAP 2010 mostrado na figura 4.4. O equipamento registra o volume adsorvido para um conjunto de valores (pré estabelecidos) de pressões relativas (p/p_0) em equilíbrio termodinâmico com o material adsorvido.

Figura 4.4 – Aparelho usado para fazer análises de adsorção de nitrogênio.

4.2.1.3 – Volume de Poros e Tamanho Médio de Poros

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

$$l_P = 4V_P / S_{BET} \,, \tag{4.5}$$

A massa específica da amostra ρ determinada segundo a condensação total de

nitrogênio dentro dos poros pode ser estimada a partir de V_P através da equação:

$$1/\rho = 1/\rho_S + V_P, \tag{4.6}$$

onde ρ_S é a massa específica da fase sólida, que pode ser considerada próxima ao valor da massa específica da sílica fundida (2,2 g/cm^3). O tamanho médio das partículas sólidas l_S é definido em analogia com o tamanho médio de poro, tal que

$$l_S = 4V_S/S_{BET}, \tag{4.7}$$

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

4.2.2 – Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo

4.2.2.1 – Antecedentes Teóricos

Partículas (ou fase subdividida) de dimensões coloidais dispersas numa matriz de densidade eletrônica homogênea apresentam espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS) [63].

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 do espaço recíproco, *q*, definido por:

$$q = (4\pi/\lambda)\mathrm{sen}(\theta/2), \tag{4.8}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ o ângulo de espalhamento. A Figura 4.5 mostra uma representação do processo de espalhamento de raios- X a baixo ângulo.

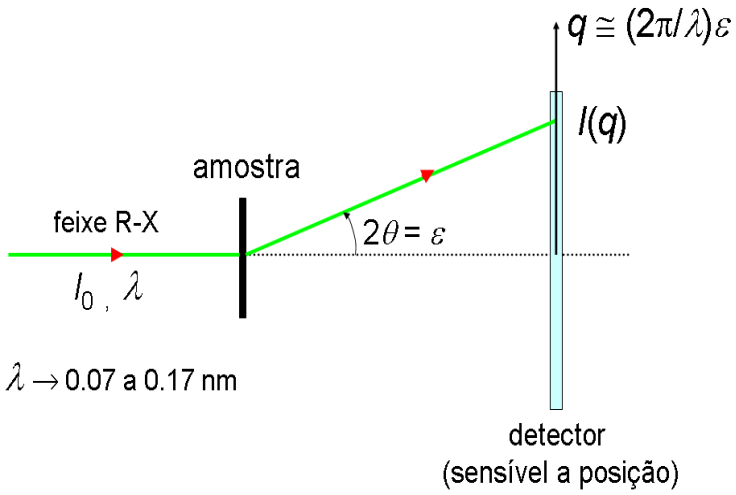

Figura 4.5 – Representação do processo de espalhamento de raios- X a baixo ângulo. A intensidade de espalhamento é medida por um detector sensível a posição.

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:

$$L \sim 1/q \ , \tag{4.9}$$

Dessa forma, variando-se o intervalo de q pode-se estudar um objeto em diferentes escalas de resolução. Via de regra, partículas coloidais de pequenas dimensões produzem largos domínios na curva de intensidade de espalhamento $I(q)$, enquanto que partículas de grandes dimensões produzem estreitos domínios. A Figura 4.6 ilustra um gráfico de espalhamento de raios-X a baixo ângulo mostrando a relação de reciprocidade do vetor espalhamento q e do tamanho de partículas L.

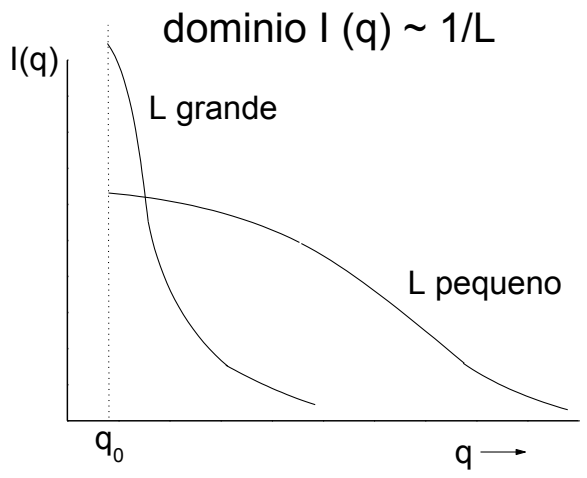

Figura 4.6 – O gráfico ilustrativo mostra a relação de reciprocidade do tamanho da partícula *L* e o vetor espalhamento *q*.

A intensidade de espalhamento *I(q)* por um sistema de *N* partículas idênticas espalhando independentemente pode ser aproximada pela lei de Guinier [63].

$$I(q) = N(\Delta\rho)^2 V^2 \exp(-R_G^2 q^2/3), \tag{4.10}$$

onde R_G é o raio de giração das partículas de volume V e $\Delta\rho$ a diferença entre as densidades eletrônicas das partículas e da matriz na qual elas estão dispersas.

A lei de Guinier deve ser observada para pequenos valores de q tal que $qR_G < 1$.

O raio de giração é análogo ao raio de inércia da mecânica clássica. Ele define a distância média quadrática de todos os elétrons ao centro de gravidade da partícula e é dado pela seguinte integral ao longo do volume da partícula:

$$R_G{}^2 = \iiint r^2\, dv / \iiint dv, \tag{4.11}$$

O gráfico de $\log I(q)$ versus q^2 na região de $q \to 0$ (gráfico de Guinier) deve resultar numa linha reta com inclinação igual a $(R_G)^2/3\ln 10$. Para um sistema monodisperso de partículas esféricas de raio r temos

$$R_G{}^2 = (3/5)r^2, \tag{4.12}$$

Se o sistema é polidisperso, isto é, há uma distribuição de tamanho de partículas, então o valor de R_G observado através da lei de Guinier tem peso muito grande das maiores partículas [63]. Neste caso, apenas um valor médio de R_G, com peso muito grande das maiores partículas espalhando, pode ser obtido a partir da Equação (4.10), através de um gráfico log $I(q)$ versus q^2.

A intensidade de espalhamento $I(q)$ para grandes valores de q, tal que $qL >> 1$, segue a lei de Porod [64].

$$I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S q^{-4}, \tag{4.13}$$

onde S é a superfície de interface entre as partículas e a matriz. A lei de Porod é válida para partículas de tamanhos dissimilares, independente do estado de compactação (vale também para um sistema de duas fases homogêneas ocupando as frações de volume ϕ e (1-ϕ), desde que, $qL >> 1$ para qualquer dimensão L das partículas (ou fases) e que a interface tenha um contorno nítido (não difuso) [65] e seja perfeitamente lisa (superfície não fractal). A Figura 4.7 ilustra os tipos de sistemas em que pode ser aplicada a lei de Porod.

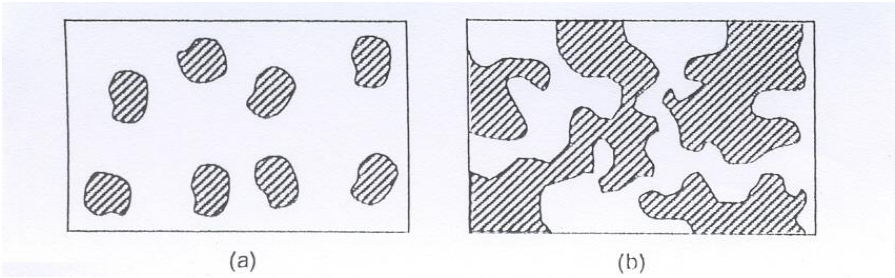

Figura 4.7 – Sistema particulado (a) e de duas fases (b) aos quais se aplica a lei de Porod.

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 $I(q)q^4$ permanece constante, uma quantidade denominada constante da lei de Porod, frequentemente indicada por K_P. Ou seja:

$$\lim_{q\to\infty} I(q)q^4 = K_\mathrm{p} = 2\pi\Delta\rho^2 S, \tag{4.14}$$

As Figuras 4.8e 4.9, ilustram, respectivamente, a inclinação e a constante de Porod na região de Porod (altos *q*'s).

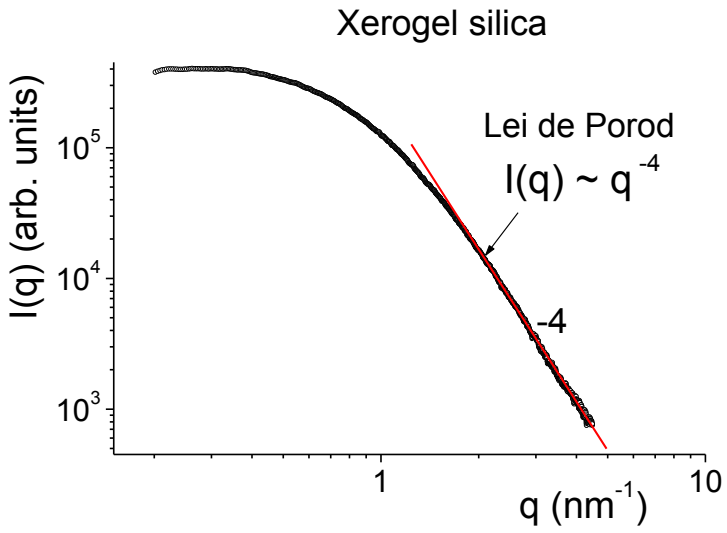

Figura 4.8 – Gráfico de log*I(q)* versus log *q* de uma amostra de um xerogel de sílica , o coeficiente (-4) é mostrado na região de altos *q*'s.

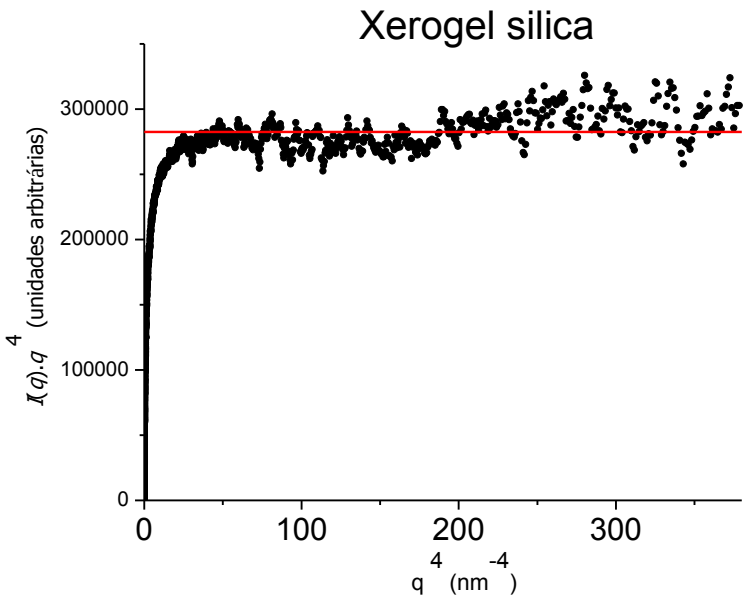

Figura 4.9 – O Gráfico mostra a constante de Porod a altos *q*'s para uma amostra de xerogel de sílica.

A integral *Q* da intensidade de SAXS no espaço recíproco *q* correspondente a um sistema de duas densidades eletrônicas é dada por [64].

$$Q = \int_0^\infty q^2\, I(q) dq = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \phi(1-\phi) V, \quad (4.15)$$

onde ϕ e (1- ϕ) são as frações de volume das fases e V é o volume da amostra. A integração até o infinito, acima de um certo valor máximo q_m experimentalmente acessível, é feita por extrapolação usando K_P da lei de Porod (Eq. 4.14). Das Eqs. 4.14 e 4.15, vem [64]

$$S\,/V = \pi\phi(1-\phi) K_P / Q, \quad (4.16)$$

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

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

$$S/m = 1/\rho(S/V)\,, \quad (4.17)$$

Em adição, no caso de partículas sólidas e poros compondo a estrutura com porosidade ϕ, o tamanho médio de poros l_{Porod} e o tamanho de partículas sólidas l_S pode ser obtido por:

$$l_{Porod} = 4\phi/(S/V), \quad (4.18)$$

e

$$l_S = 4(1-\phi)/(S/V)\,, \quad (4.19)$$

Podemos utilizar o limite de Porod para corrigir o espalhamento difuso de fundo ("background") que pode estar presente nos dados de SAXS, devido às flutuações de densidade eletrônicas eventualmente presentes nas fases individuais [65]. Neste caso, um gráfico de $I(q).q^4$ versus q^4 não será uma constante para $q \rightarrow \infty$, mas apresentará uma contribuição adicional em grandes valores de q´s, normalmente com dependência linear sobre q^4, que poderá ser subtraída do espalhamento principal.

Géis úmidos e aerogéis de sílica geralmente apresentam estruturas agregadas (clusters) que exibem estruturas que se comportam como uma estrutura fractal de massa. A massa de um objeto homogêneo englobada por uma esfera de raio r centrada no centro de massa do objeto cresce com r^3. Se a massa $m(r)$ de um objeto não preenche todo o volume como o faz um objeto homogêneo, de modo que $m(r)$ cresce com o raio r da esfera de medida elevada a

uma potência D menor que 3, ou seja $m(r) \propto r^D$, 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 de um objeto fractal e de tamanho característico ξ é dada por [66]:

$$M \propto \xi^D, \tag{4.20}$$

onde D é a dimensão fractal de massa do cluster. A intensidade de SAXS $I(q)$ por uma estrutura fractal de massa, composta de agregados (clusters) de partículas primárias homogêneas, apresenta uma dependência em lei de potência em q do tipo

$$I(q) \propto q^{-D} \qquad (1 < D < 3), \tag{4.21}$$

num intervalo de q definido por $\xi >> q^{-1} >> a_0$, onde ξ é o tamanho característico do cluster, escala acima da qual o objeto pode ser considerado homogêneo (não fractal) e a_0 o tamanho da partícula primária [67]. A Figura 4.10 mostra uma ilustração de um fractal de massa nos intervalos de a_0 à ξ..

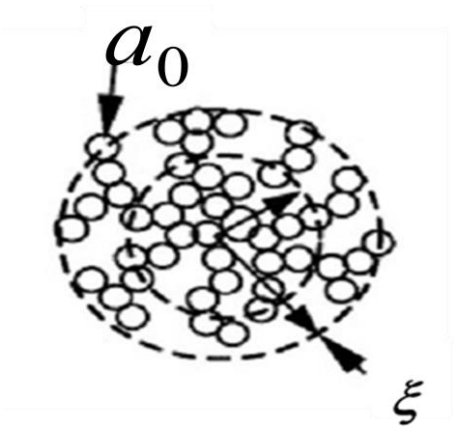

Figura 4.10 – Ilustração dos limites $\xi >> q^{-1} >> a_0$, intervalo de tamanhos onde a massa do cluster é fractal [68].

De acordo com a eq. (4.21), o parâmetro D pode ser obtido através da inclinação da reta resultante da curva log-log de $I(q)$ versus q traçada no intervalo característico da medida.

O parâmetro D é uma medida da dimensão fractal de massa do cluster, se os valores encontrados estiverem no intervalo $1 < D < 3$ [67,69].

A intensidade de SAXS se afasta do comportamento da lei de potência da eq. (4.21) na região de pequenos q´s, devido ao tamanho finito do domínio ξ do fractal de massa, e em grandes q´s, devido ao tamanho finito a_0 da partícula primária. Os efeitos dos cortes ξ na região de pequenos q´s e a_0 na região de altos q´s sobre as curvas de intensidade de SAXS foram tratados por Freltoft et al. [70] e Teixeira [71]. Neste modelo, a intensidade de espalhamento por uma estrutura fractal de massa dentro de um domínio limitado fisicamente por $\xi^{-1} << q << a_0^{-1}$, é decomposta nos seguintes fatores:

$$I(q) = AP(q)S(q), \tag{4.22}$$

onde A é uma constante, $P(q)$ é o fator de forma uma partícula espalhando independentemente, e $S(q)$ é o fator de estrutura efetivo. $P(q)$ é frequentemente aproximado pelo fator de Debye-Bueche [72]

$$P(q) = 1/(1 + a_0{}^2 q^2)^2, \tag{4.23}$$

Uma aproximação para $S(q)$ que representa o corte de ξ na região de baixos q´s pode ser escrita como [70]:

$$S(q) = 1 + B\Gamma(D+1)\sin[(D-1)\arctan(q\xi)]/(1+q^2\xi^2)^{(D-1)/2}(D-1)q\xi \text{ ?}, \tag{4.24}$$

onde $B = (\xi / r_a)^D$ representa um número médio de partículas primárias no cluster fractal, r_a é um tamanho médio da partícula primária e $\Gamma(D + 1)$ é a função gama do argumento $(D + 1)$.

Dessa maneira, a intensidade pode ser obtida através da equação (4.22), onde o fator de estrutura $S(q)$ é dado pela equação (4.24) e $P(q)$ pela equação (4.23).

Para sistemas com partículas primárias com tamanho característico a_0 suficientemente pequeno, $P(q)$ é um valor aproximadamente constante em baixos e intermediários q´s, enquanto que o fator de estrutura $S(q)$ é prevalecido pelo segundo termo da eq. (4.24), que é muito maior que o termo unitário. O segundo termo de $S(q)$ pode ser aproximado para um tipo de lei de Guinier´s em baixos q´s e exibe uma mudança (crossover) em $q \sim \xi^{-1}$ para uma lei de potência em q com $S(q) \propto q^{-D}$.

A intensidade $I(q)$ nas regiões de baixos e intermediários q´s é determinada

principalmente pelos parâmetros ξ e D de acordo com o segundo termo de $S(q)$ na eq. (4.24). Na região da lei de Porod ($q \rightarrow \infty$), o segundo termo de $S(q)$ na equação (4.24) é muito menor do que o termo unitário, enquanto que $P(q)$ tende tanto a uma lei de Porod com espalhamento do tipo $P(q) \propto q^{-4}$ ou a um espalhamento por partículas primárias muito pequenas de acordo com a lei de Guinier´s do tipo $P(q) \propto \sim (1-2a_0^2q^2)$.

4.2.2.2 – SAXS Experimental

As medições de SAXS foram realizadas em amostras de géis úmidos e de aerogéis, montadas em porta amostras em forma de lâminas seladas lateralmente com filmes de kapton para a transmissão de raios-X. Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), usando radiação síncrotron com comprimento de onda λ = 0,1608 nm e feixe colimado através de um conjunto de fendas, definindo uma geometria pontual. Um detector bidimensional sensível à posição foi utilizado para coletar os dados de intensidade $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q no intervalo de q_0 = 0,077 nm^{-1} a q_{max} = 2.34 nm^{-1} em intervalos de Δq =0,00490 nm^{-1}. Os dados foram corrigidos pelo espalhamento parasita (o espalhamento sem a amostra nas mesmas condições experimentais) e pela atenuação da amostra, e foram normalizados pela intensidade do feixe incidente e espessura da amostra, que é proporcional ao logaritmo da atenuação**.** A equação empregada para corrigir a intensidade de SAXS nessas condições foi usada como:

$$I(q) = [(I_{ca}A/I_{0ca}) - I_{sa}/I_{0sa}].(1/\ln(A)), \tag{4.26}$$

onde os parâmetros da equação são:

I_{ca} - O espalhamento pela amostra

A - Atenuação da amostra

I_{0ca} - Intensidade do feixe incidente com a amostra

I_{sa} - Espalhamento sem a amostra

I_{0sa} - Intensidade do feixe incidente sem a amostra.

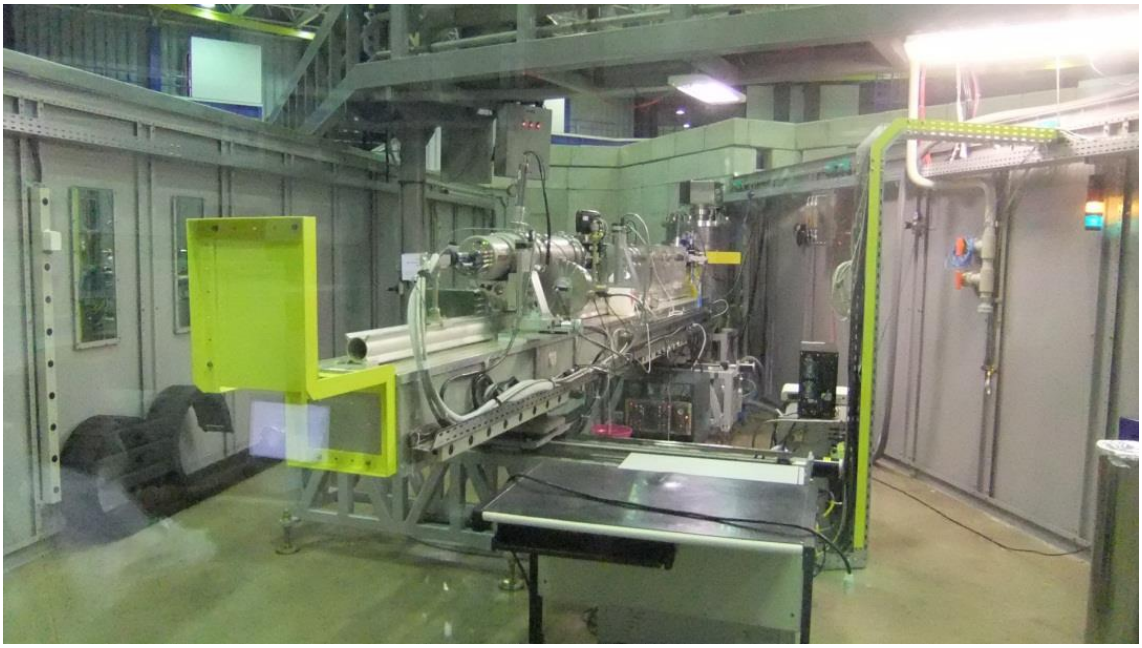

Figura 4.11 – Equipamento de Raios – X a baixo ângulo do laboratório nacional de luz sincrotron (LNLS).

4.2.3 – Picnometria

As massas específicas (aparente e do esqueleto) dos aerogéis hidrofóbicos de sílica foram medidas diretamente usando um picnômetro de vidro de 5 cm^3, preenchido com glicerina para a massa específica aparente e com álcool isopropílico para a massa específica do esqueleto, através da seguinte equação

$$\rho = \rho_L [m/(m1 - m2 + m)], \tag{4.27}$$

onde ρ é a massa específica da amostra (aparente ou do esqueleto), ρ_L a massa específica do líquido, m a massa da amostra, m_1 a massa do picnômetro preenchido só com o líquido, e m_2 a massa do picnômetro preenchido com amostra e líquido.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Neste capítulo descrevemos os resultados desse estudo aplicados aos géis úmidos e aos aerogéis SCD e APD. Espalhamento de Raios – X a baixo ângulo se aplica tanto aos géis úmidos bem como aos aerogéis, enquanto que a técnica de adsorção de Nitrogênio se aplica exclusivamente aos aerogéis.

5.1 – Géis Úmidos

5.1.1 – Espalhamento de Raios – X a baixo Ângulo

A figura 5.1 mostra a intensidade de SAXS $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para as amostras de géis úmidos U0, U1, U25, U50, U75 e U100, com a fase líquida trocada por n-hexano e posteriormente por etanol.

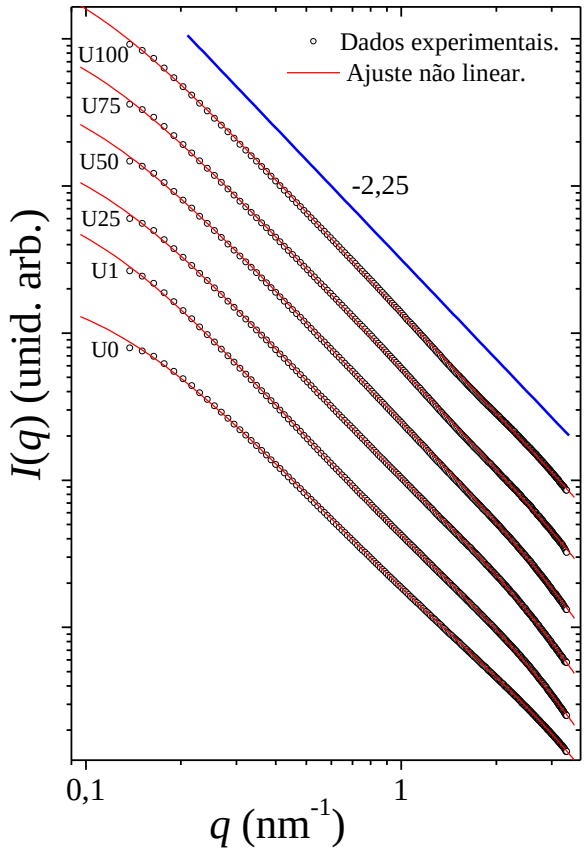

Figura 5.1 – Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os géis úmidos preparados com diferentes concentrações de SDS. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza. Uma reta com inclinação igual a -2,25 foi traçada como referência.

As curvas de SAXS para as amostras úmidas podem ser descritas como um espalhamento de uma estrutura fractal de massa, pois a intensidade $I(q)$ é uma lei de potência

em q na maior parte da região central do domínio de espalhamento em q. Valores típicos em torno de 2,25 foram encontrados para a dimensão fractal D no domínio central do espalhamento em q. As curvas exibem uma mudança no comportamento da lei de potência (crossover) na região de baixos q´s, relacionada com o tamanho característico ξ finito do domínio fractal de massa. Na região de altos q´s a intensidade $I(q)$ sofre uma ligeira mudança (crossover), em virtude do tamanho finito a_0 da partícula primária que constitui o domínio do fractal de massa.

Os valores de ξ, D, a_0, e B foram obtidos através do ajuste da equação 4.22, onde $P(q)$ e $S(q)$ são representados respectivamente pelas equações 4.23 e 4.24, e são mostrados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Parâmetros estruturais de géis úmidos preparados com diferentes concentrações de SDS.

Amostras	ξ(nm)	D	a_0 (nm)	B (10^2)
U0	8,17 (8)	2,22 (1)	0,32 (1)	1,7 (1)
U1	9,64 (9)	2,32 (1)	0,43 (1)	1,8 (1)
U25	9,78 (9)	2,27 (1)	0,44 (1)	1,7 (1)
U50	10,3 (1)	2,24 (1)	0,38 (1)	3,1 (2)
U75	11,0 (1)	2,23 (1)	0,27 (2)	8,7 (9)
U100	11,3 (1)	2,26 (1)	0,23 (3)	12 (1)

O tamanho característico ξ do domínio do fractal (tipicamente em torno de 10 nm) aumenta ligeiramente com o aumento da concentração de SDS. A dimensão fractal D e o tamanho característico a_0 da partícula primária aumentam no início com a primeira adição de SDS, quando comparados com a amostra preparada sem surfactante, e depois diminuem regularmente com o aumento da quantidade de SDS. O aumento no tamanho característico ξ do domínio do fractal de massa está diretamente relacionado com o aumento do número de micelas de SDS, uma vez que a concentração de SDS foi variada na preparação dos géis úmidos. O aumento da concentração de micelas de SDS permite que o espaçamento interpartículas possa ser devidamente preenchido até escalas de comprimento mais elevadas durante o crescimento dos clusters, isto permite que a relação $m \propto r^D$ estenda o fractal de massa até valores maiores de ξ. Esse efeito da concentração micelar sobre ξ está particularmente de acordo com o aumento do parâmetro B (número de partículas primárias por cluster), e com a pequena diminuição na dimensão D do fractal de massa e a diminuição

do tamanho característico a_0 da partícula primária.

5.2 – Aerogéis Obtidos por Extração Supercrítica da Fase Líquida (SCD)

5.2.1 – Resultados de SAXS

A figura 5.2 mostra a intensidade de SAXS $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os aerogéis A0, A1, A25, A50, A75 e A100 obtidos por secagem supercrítica com diferentes quantidades de SDS.

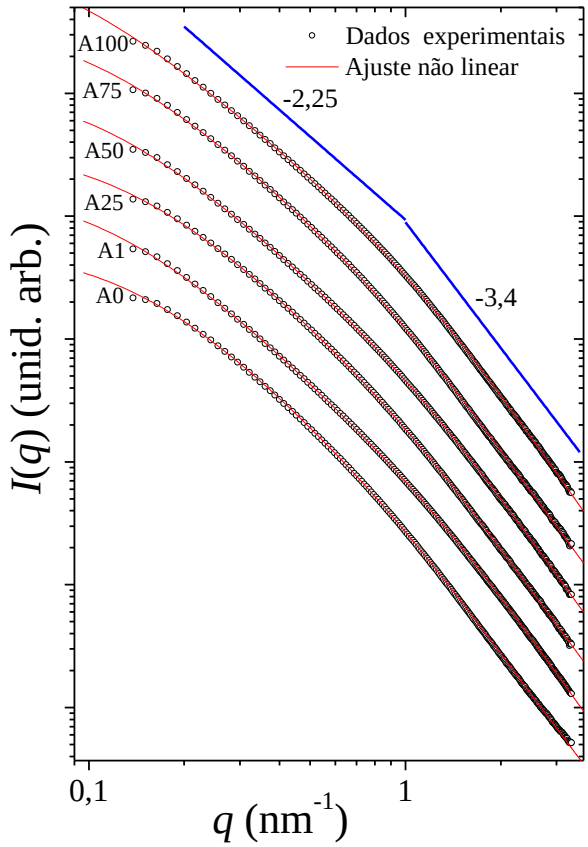

Figura 5.2 - Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os aerogéis SCD preparados com diferentes concentrações de SDS. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza. Retas com inclinações iguais a -2,25 e -3,4 foram traçadas como referência.

As curvas de SAXS para os aerogéis SCD apresentam características em baixos e intermediários q´s compatíveis com o mesmo fator de estrutura $S(q)$ (eq. 4.25) dos géis úmidos. Entretanto, as curvas exibem uma mudança (crossover) em torno de q ~ $1/\xi_2$ (onde ξ_2 ~ 0,7 nm) para uma nova lei de potência aproximada como $I(q) \propto q^{-\alpha}$, com o expoente α muito próximo do valor de 3,4 (fig. 5.2), ou seja, no intervalo $3 < \alpha < 4$. Isso sugere o

desenvolvimento de um domínio secundário com uma distância de correlação em torno de 0,7 nm limitada por uma superfície fractal [73]. Há razões para supor, conforme se verá a partir da análise combinada dos dados de SAXS e de adsorção de nitrogênio, que esse domínio secundário ainda tem uma estrutura interna, que pode ser descrita por uma lei de potência em analogia a um fractal de massa (com aparente dimensão fractal de massa D_m), delimitada por uma superfície fractal (com dimensão fractal de superfície D_S). O desenvolvimento de novos domínios secundários nos aerogéis (as novas partículas primárias da estrutura), que se comportam como fractais de massa e superfície, é decorrente da evolução a um nível de alta resolução (inferior a $\xi_2 \sim 0{,}7$ nm) da estrutura original do gel úmido, que foi modificada com o processo supercrítico de secagem (SCD).

O espalhamento de um objeto fractal de massa e superfície pode ser interpretado como um domínio produzido por um fractal de massa delimitado por uma superfície fractal [74,75]. Para valores de q suficientemente maiores que o recíproco do tamanho característico de corte na escala do fractal de massa e superfície (ξ_2), a intensidade é uma lei de potência em q do tipo $I(q) \propto q^{-(3+D_m-D_S)}$, onde D_m e D_S são as dimensões do fractal de massa e do fractal de superfície [74,75]. No caso de um objeto homogêneo delimitado por uma superfície fractal, D_m é igual a 3, enquanto que D_S está no intervalo de $2 < D_S < 3$, então a lei de potência $I(q) \propto q^{-(3+D_m-D_S)}$ torna-se o espalhamento clássico de uma superfície fractal, $I(q) \propto q^{-(6-D_S)}$ [73].

As curvas de SAXS dos aerogéis SCD foram ajustas pela eq. (4.22), usando o fator de estrutura $S(q)$ da eq. (4.23) com $B = (\xi/\xi_2)^D$ para descrever o domínio do fractal de massa, com tamanho característico ξ e dimensão D, formado pelas novas partículas primárias que se comportam como fractal de massa e superfície (de tamanho característico ξ_2 com dimensão fractal de massa D_m e dimensão fractal de superfície D_S). O fator de forma $P(q)$ adotado para o espalhamento individual dessa nova partícula primária dos aerogéis SCD (fractal de massa e superfície de tamanho característico ξ_2 com dimensão fractal de massa D_m e dimensão fractal de superfície D_S) foi o seguinte [75]:

$$P(q) = \sin[(D_m - D_s + 2)\arctan(q\xi_2)]/(1 + q^2\xi_2^2)^{(D_m - D_s + 2)/2} q\xi_2 , \qquad (5.1)$$

A equação (5.1) pode ser obtida pela transformada de Fourier da função de correlação $\gamma(r)$ do fractal de massa e superfície com um corte exponencial em ξ_2, ou $\gamma(r) \propto r^{D_m-D_S} \exp(-r/\xi_2)$ [75]. Essa relação (eq. 5.1) tem a propriedade de ser praticamente um valor constante para $q\xi_2 << 1$ e tende a uma lei de potência do tipo $P(q) \propto q^{-(3+D_m-D_S)}$ para $q\xi_2 >> 1$. Particularmente,

eq. 5.1 tende a um espalhamento de Bale e Schmidt, $P(q) \propto q^{-(6-D_s)}$ para $q\xi_2 >> 1$ e $D_m = 3$ [73].

A estrutura em larga escala dos aerogéis SCD é um fractal de massa, com corte em $\xi \sim$ 10 nm e em $\xi_2 \sim 0{,}7$ nm, formado pela partícula primária do fractal de massa e superfície com corte em ξ_2 (a estrutura em pequena escala). Então, o corte em $\xi_2 \sim 0{,}7$ tem duplo significado: (i) o tamanho característico da partícula primária do fractal de massa e superfície. (ii) o corte em altos *q´s* da larga escala do fractal de massa dos aerogéis.

A figura 5.2 mostra o ajuste não linear obtido usando a eq. (4.23), onde o fator de estrutura $S(q)$ é dado pela eq. (4.24) com $B = (\xi/\xi_2)^D$, e $P(q)$ pela eq. (5.1), para os dados experimentais de SAXS dos aerogéis SCD. A tabela 5.2 mostra os parâmetros estruturais ξ, D, ξ_2 e D_m - D_S obtidos através desse ajuste para as curvas de SAXS.

Tabela 5.2 – Parâmetros factais de massa e de superfície de massa para os aerogéis SCD.

Amostras	ξ(nm)	D	ξ_2 (nm)	D_m–D_s	D_s	D_m
A0	6,88 (7)	2,33 (3)	0,68 (5)	– 0,18 (2)	2,59 (2)	2,41 (3)
A1	8,47 (8)	2,29 (3)	0,50 (5)	–0,09 (1)	2,57 (2)	2,48 (3)
A25	7,55 (8)	2,25 (3)	0,66 (5)	–0,16 (2)	2,56 (2)	2,40 (3)
A50	9,20 (9)	2,21 (3)	0,61 (5)	–0,13 (1)	2,54 (2)	2,41 (3)
A75	9,86 (9)	2,17 (3)	0,80 (6)	–0,16 (2)	2,57 (2)	2,41 (3)
A100	13,2 (1)	2,11 (3)	0,69 (5)	–0,11 (1)	2,57 (2)	2,46 (3)

O tamanho característico ξ do domínio do fractal de massa dos aerogéis SCD aumenta enquanto que a dimensão D do fractal de massa diminuiu com o aumento da quantidade de SDS. Todos os valores do comprimento de corte ξ_2 do crossover do fractal de massa e superfície foram encontrados em torno de 0,7 nm, enquanto que a diferença D_m - D_S encontrada foi negativa com valores em torno de -0,14 nm.

Os valores dos parâmetros ξ e D e o seu comportamento com a quantidade de SDS (Tabela 5.2) são concordantes com aqueles obtidos para os géis úmidos (também obtidos por SAXS). Isto sugere que a maior parte da estrutura em larga escala do fractal de massa (associada com a contribuição nas regiões de baixos e intermediários *q´s*) dos aerogéis é remanescente da mesma estrutura de fractal de massa dos géis úmidos. As curvas de SAXS dos aerogeis SCD são praticamente paralelas àquelas obtidas para os géis úmidos, na região

de baixo e intermediário *q*. A figura 5.3 mostra uma comparação das curvas de SAXS dos géis úmidos e aerogéis SCD. As curvas são praticamente paralelas na região de baixos e intermediários *q´*s

Modificações fundamentais ocorrem nos aerogéis SCD em alta escala de resolução (associada com o espalhamento na região de alto *q*) com o desenvolvimento de uma partícula primária do fractal de massa e superfície, que espalha de acordo com a eq. (5.1). A tentativa de ajustar os dados com a equação (5.1) fixando $D_m = 3$ (significando que a nova partícula primária é homogênea) falha porque o ajuste converge, invariavelmente, para um parâmetro $D_s > 3$, que é fisicamente sem sentido.

A partícula primária dos aerogéis SCD é internamente estruturada, e tal estrutura pode ser descrita por uma lei de potência em analogia com um fractal de massa [$m(r) \propto r^{Dm}$]. A descrição de uma lei de potência em analogia com objetos fractais é justificada e útil porque o conceito fornece um modelo simples para descrever geometrias mal definidas, ainda que a lei de potência só se aplique a um range limitado na escala de comprimento e que isto não implique fractalidade de forma alguma [76].

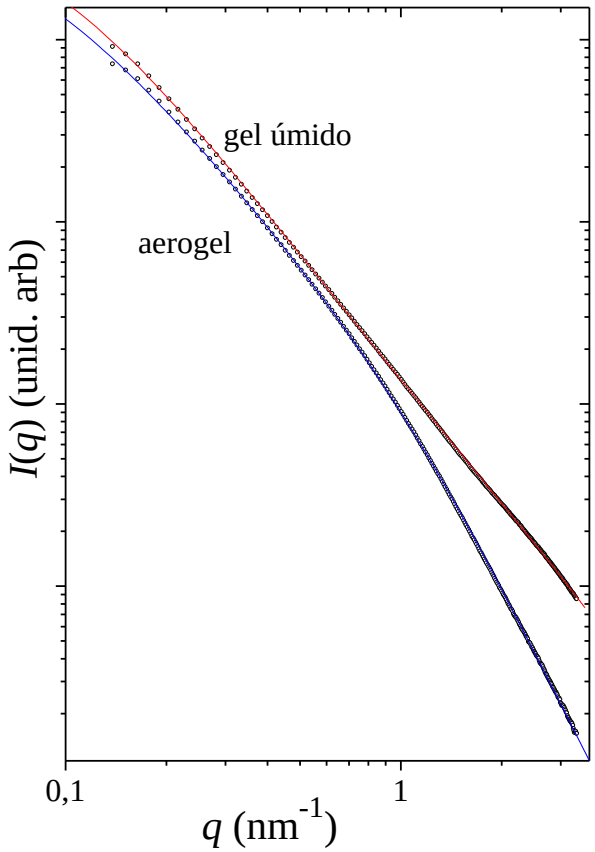

Figura 5.3 – Comparação direta entre as curvas de SAXS de um aerogel SCD (amostra A100) e de seu precursor gel úmido (Amostra U100). As curvas são praticamente paralelas na região de baixos e intermediários *q´s*, mas a curva do aerogel se afasta do comportamento da lei de potência do gel úmido na região de altos *q´s*.

5.2.2 – Adsorção de Nitrogênio

A figura 5.4 mostra as curvas das isotermas de adsorção de Nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para os aerogéis (A0, A1, A25, A50, A75, A100) obtidos através do processo de extração supercrítica de CO_2. As amostras foram degaseificadas em vácuo à 120 º C por aproximadamente 24 horas antes do levantamento das isotermas realizadas num equipamento Micromeritcs ASAP 2010.

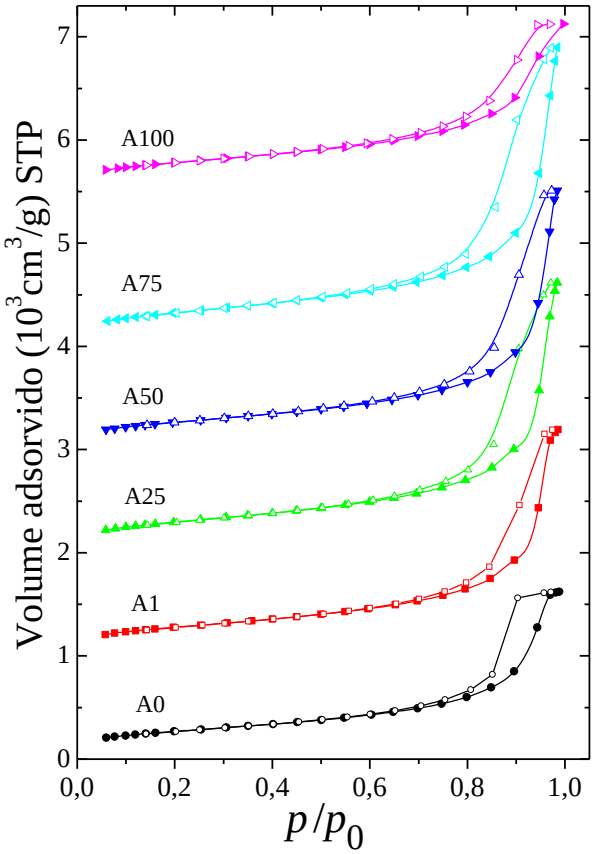

Figura 5.4 – Isotermas de adsorção/desorção de Nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para os aerogéis SCD preparados com diferentes concentrações de SDS. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de bola fechada (•) e a de desorção a de bola aberta (○). As Isotermas foram deslocadas de 1000 cm^3 /g em relação umas às outras para melhor clareza (com exceção da amostra A100 que foi deslocada em 1500 cm^3 /g).

As isotermas de adsorção de Nitrogênio obtidas para as amostras se assemelham com aquelas do tipo IV, enquanto que as histereses se aproximam das do tipo II de acordo com a classificação geral da com IUPAC [54], o que caracteriza mesoporos cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo garrafa. Neste tipo de isoterma, em pressões relativas baixas, prevalece a formação de uma monocamada de

moléculas adsorvidas. Em pressões relativas maiores, a espessura da camada adsorvida aumenta com a pressão até ocorrer condensação do nitrogênio na classe de mesoporos cujo raio coincide com raio de Kelvin na equação que relaciona o tamanho de poro com a pressão de condensação (maiores mesoporos→ condensação em pressões maiores).

Na tabela 5.3 estão representados os parâmetros estruturais para os aerogéis obtidos a partir dos dados de adsorção de nitrogênio. A superfície específica S_{BET} foi determinada usando o método BET através das equações (4.2) e (4.3), com $S_{BET} = A_s$ 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 ($p/p_0 \approx 1$).

Tabela 5.3 – Parâmetros estruturais dos aerogéis SCD obtidos a partir das isotermas de adsorção de N_2.

Amostras	S_{BET} ($10^2 m^2/g$)	V_p (cm^3/g)	l_p (nm)
A0	9,74 (9)	2,50 (1)	10,3 (1)
A1	10,2 (1)	3,35 (1)	13,2 (1)
A25	10,3 (1)	3,93 (1)	14,4 (1)
A50	9,78 (9)	3,75 (1)	15,3 (1)
A75	11,9 (1)	4,28 (1)	14,3 (1)
A100	10,2 (1)	2,51 (1)	9,8 (1)

Os valores medidos da superfície específica S_{BET} de todos os aerogéis estudados são muito parecidos, aproximadamente independente da concentração do surfactante e muito próximos do valor de 1000 $m^2.g^{-1}$, valor superior do aquele comumente encontrado (em torno de 800 $m^2.g^{-1}$) em outros aerogéis de sílica preparados pelo processo supercrítico de secagem. Como a superfície específica é uma medida da área de superfície das partículas de sílica, uma vez que os poros não têm massa, isto significa que as partículas de sílica que compõem os aerogéis são aproximadamente do mesmo tamanho nos vários aerogéis, em concordância com os valores mais ou menos constantes de l_S mostrados na tabela 5.3.

Os valores encontrados para o volume de poros V_P e para o tamanho médio de poros l_P, foram significantemente maiores nas amostras preparadas com adição de SDS em

comparação com aquela amostra preparada sem surfactante. Entretanto, para a amostras A100 (tabela 5.3), os valores encontrados para V_P e l_P são menores do que aqueles esperados. As razões para essa aparente discrepância são explicadas com base na observação de que a adsorção de nitrogênio subestima o volume de poros na condensação do nitrogênio em poros muito grandes [82,83]. A interface adsorbato/vapor na rede de sílica formada por partículas globulares (isto é, superfície sólida convexa) pode adotar uma superfície de curvatura nula enquanto a maior parte dos poros maiores permanece vazia, o que não ocorreria no caso de poros cilíndricos. A amplitude desse fenômeno depende somente da densidade da rede de sílica (ou da razão do tamanho poro/partícula), e não do valor absoluto do tamanho do poro [82]. Dessa maneira, os valores de ρ_ξ obtidos por SAXS, conforme veremos adiante, são mais confiáveis para amostras com alta porosidade (tabela 5.4).

O aumento no volume de poros (V_P) com o aumento da quantidade de SDS se deve ao fato de que quanto maior a quantidade de micelas de SDS, maiores são os espaços preenchidos pelo tensoativo durante o processo de gelificação na preparação dos géis úmidos, indicando que a adição de SDS cria regiões mesoporosas depois da remoção do surfactante.

5.2.3 – Correlação dos Dados de SAXS e Adsorção de N_2 Para os Aerogéis SCD

O aparecimento de novas partículas primárias nos aerogéis que se comportam como um fractal de massa e superfície foi confirmado através das combinações dos dados de SAXS e adsorção de nitrogênio. O significado de cada parâmetro usado no modelo para descrever a estrutura fractal dos aerogéis SCD e das partículas primárias (fractal de massa e superfície) deve ser especificado em cada caso.

Para o cluster do fractal de massa, o raio de giração R_g é dado por [71].

$$R_g = [D(D+1)/2]^{1/2}\xi, \qquad (5.2)$$

O diâmetro típico dos objetos investigados por SAXS com tamanho característico ~ $1/q$ é comumente dado pela distância de Bragg ~$2\pi/q$ [77], o que está em razoável concordância com a eq. (5.2), no caso do tamanho característico ξ estar definido pelo fator de estrutura $S(q)$ da eq. (4.24).

Os valores encontrados para o R_g dos aerogéis SCD aumentam regularmente com a quantidade de SDS, desde um valor de cerca de 20 nm (amostra A0) até cerca de 34 nm

(amostra A100). Os valores para R_g foram avaliados utilizando a equação 5.2 usando os dados de ξ e D da tabela 5.2. Um valor médio em torno de 24 nm foi obtido para R_g. Esse valor médio para o raio de giração fornece um diâmetro de cerca de 62 nm para uma esfera equivalente, o que está em boa concordância com a distância de Bragg $2\pi\xi$ tipicamente encontrada nesses aerogéis.

O número das novas partículas primárias (de tamanho ξ_2) formando cada cluster (de tamanho ξ) do fractal de massa em larga escala dos aerogéis é dado por $B = (\xi/\xi_2)^D$, que pode ser escrito de maneira equivalente como $B = (R_g/r_0)^D$, onde r_0 é o verdadeiro raio da partícula primária de tamanho característico ξ_2. Então o raio r_0 da partícula primária do fractal de massa e superfície dos aerogéis SCD foi estimado como

$$r_0 = R_g(\xi_2/\xi), \qquad (5.3)$$

A tabela 5.4 apresenta os valores de r_0 obtidos para os aerogeis SCD, que estão distribuídos mais ou menos aleatoriamente em torno de um valor médio de 1,75 nm.

Tabela 5.4 – Parâmetros estruturais dos Aerogéis SCD obtidos por SAXS e adsorção de N_2.

Amostras	r_0 (nm)	ρ_{ms} (g/cm^3)	ρ_ξ (g/cm^3)	ρ_{N2} (g/cm^3)
A0	1,8 (1)	1,7 (1)	0,35 (3)	0,32 (2)
A1	1,4 (1)	2,1 (1)	0,29 (3)	0,26 (2)
A25	1,8 (1)	1,6 (1)	0,26 (3)	0,22 (1)
A50	1,6 (1)	1,9 (1)	0,23 (2)	0,23 (1)
A75	2,1 (1)	1,2 (1)	0,14 (1)	0,20 (1)
A100	1,8 (1)	1,6 (1)	0,11 (1)	0,32 (2)

O raio r_0 de uma partícula esférica pode também ser estimado a partir de S_{BET} medido por adsorção de nitrogênio através da equação:

$$r_0 = (1/\rho_{ms})3/S_{BET}, \qquad (5.4)$$

onde ρ_{ms} é a massa específica da partícula. A avaliação da equação (5.4) para os aerogéis SCD com os dados de S_{BET} da tabela 5.3 usando ρ_{ms} = 2,2 g/cm^3 (massa específica da sílica fundida) fornece valores com uma pequena dispersão em torno de 1,3 nm, que é um pouco

menor do aquele valor médio de 1,75 nm obtido por SAXS. Isto sugere que ρ_{ms} da partícula primária do fractal de massa e superfície nos aerogéis pode realmente ser menor do que o valor da massa específica da sílica fundida, confirmando certa estrutura interna das novas partículas primárias (originadas pela evolução estrutural de pequena escala nos géis úmidos), que poderia muito bem ser descrita por uma lei de potência em analogia a um fractal de massa [$m(r) \propto r^{Dm}$], embora num range limitado em uma pequena escala de comprimento [76].

A massa específica ρ_{ms} foi então calculada usando a equação $\rho_{ms} = 3/r_0 S_{BET}$ com a superfície específica S_{BET} medida por adsorção de nitrogênio e o raio r_0 avaliado a partir dos dados de SAXS. A tabela 5.4 apresenta os valores para ρ_{ms} calculados para os aerogéis SCD, que exibem uma dispersão em torno de um valor médio de 1,7 g/cm^3. Este valor médio é menor do que o valor da massa específica da sílica fundida, reforçando a hipótese de uma partícula primária com certa estruturação interna nos aerogéis SCD. Esse resultado foi também corroborado pela boa concordância entre os valores da massa específica aparente, medida de maneira independente, por SAXS e adsorção de nitrogênio, como descrito a seguir.

O aumento do valor de ξ com a adição de SDS nos aerogéis (tabela 5.2) é compatível com o aumento do V_p (tabela 5.3) uma vez que a massa específica ρ_ξ do domínio fractal de massa deve diminuir com o aumento do tamanho característico ξ de modo que [78]

$$\rho_\xi = \rho_{ms}(\xi / \xi_2)^{D-3}, \tag{5.5}$$

onde ξ_2 é o tamanho característico da partícula primária (fractal de massa e superfície) com massa específica ρ_{ms}. A tabela 5.4 apresenta os valores de ρ_ξ calculados com ξ e ξ_2 da tabela 5.2 e ρ_{ms} da tabela 5.4. A massa específica aparente ρ_{N2} medida por adsorção de nitrogênio foi avaliada através da relação $(1/\rho_{N2}) = (1/\rho_{ms}) + V_p$ e os resultados estão mostrados na tabela 5.4 em comparação direta com ρ_ξ. Os resultados de ρ_ξ e ρ_{N2} estão correspondentemente em boa concordância, exceto para as amostras preparadas com grande concentração de SDS, para as quais um grande volume de poros e baixa massa específica eram esperados. A concordância entre ρ_ξ e ρ_{N2} sugere que a mesoporosidade associada com a estrutura em larga escala dos clusters fractal de massa (de tamanho característico ξ) corresponde à mesoporosidade observada através da condensação de nitrogênio (dada por V_p).

Os parâmetros D_m e D_S foram investigados por técnicas diferentes. A dimensão da superfície fractal D_s dos aerogéis SCD foi considerada em termos de uma versão fractal da equação de Frenkel-Halsey-Hill [79,80], que foi utilizada para análise dos dados de adsorção de nitrogênio.

O método baseia-se na análise de multicamadas de adsorção para uma superfície fractal. Após os primeiros estágios de adsorção, em que a interface filme/gás é controlada pelas forças de atração de Wan der Waals entre o gás e o sólido (equivalente à formação de monocamadas), o próximo preenchimento ocorre de tal modo que a interface é controlada pela tensão superficial líquido/gás. Neste estágio, a adsorção da multicamada para um fractal de superfície ocorre de acordo com [79,80]

$$\ln(V/V_m) = C + (D_s - 3)\ln[-\ln(p/p_0)] \ , \qquad (5.6)$$

onde V é o volume de nitrogênio adsorvido à pressão relativa p/p_0, V_m é o volume da monocamada (conforme determinado pela equação BET), e C é uma constante.

A figura 5.5 apresenta o gráfico log-log de V/V_m *versus* $-\ln(p/p_0)$. De acordo com a eq. (5.6), um gráfico log-log de V/V_m *versus* $-\ln(p/p_0)$ é uma reta com inclinação (D_S-3). A eq. (5.6) foi ajustada aos dados experimentais obtidos a partir das isotermas de adsorção de N_2 na região de altas pressões relativas, aproximadamente entre p/p_0 ~ 0,199 até p/p_0 ~ 0,849.

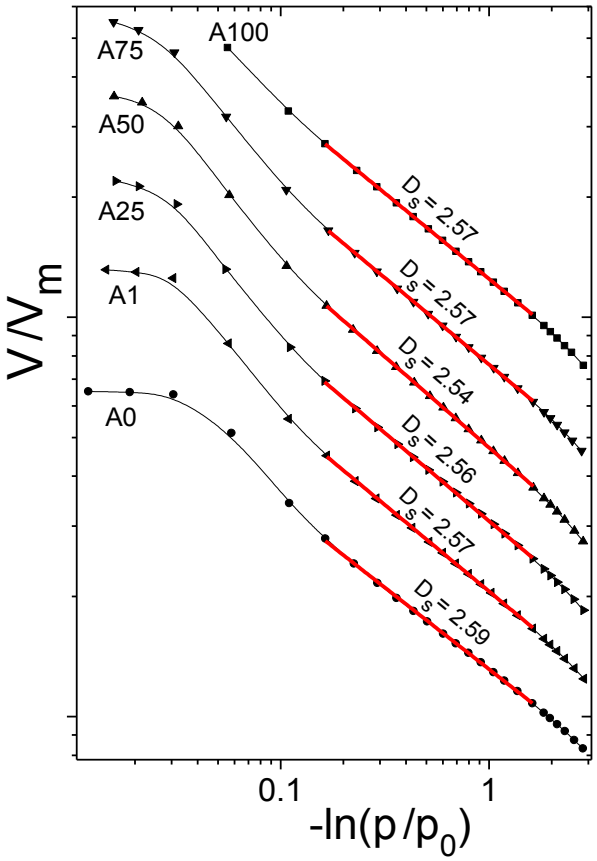

Figura 5.5 – Características da superfície fractal obtidas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio. As linhas retas (linhas vermelhas) são os ajustes da eq. 5.6 para os dados experimentais (pontos) a partir das isotermas. As curvas foram deslocadas por diferentes fatores para melhor clareza.

Frequentemente p/p_0 ~ 0,199 é atribuído ao ponto próximo da formação da monocamada, esse valor é um pouco menor que o limite superior de aplicabilidade da equação BET de dois parâmetros para obtenção de S_{BET}. Os valores encontrados para a inclinação (D_s – 3) foram todos em torno de -0,4, dentro do intervalo especificado de p/p_0 (fígura 5.5), o que resultou em valores para a dimensão do fractal de superfície D_s todos um pouco menor do que 2,6.

A tabela 5.2 mostra os valores do parâmetro D_s e do parâmetro D_m para os aerogéis SCD. D_m foi estimado a partir de D_s (obtida das isotermas de adsorção) e da diferença (D_m–D_s) que foi obtida por SAXS. Os valores de D_s e D_m não são muito dependentes da quantidade de SDS usada na preparação do aerogéis. Os valores encontrados para D_m são coerentemente maiores que os valores D associados com a estrutura em larga escala do fractal de massa dos aerogéis (remanescente da estrutura do fractal de massa dos géis úmidos), revelando que a estrutura das partículas primárias (fractal de massa e superfície) desenvolvida nos aerogéis SCD é compacta (mas não totalmente homogênea), em concordância com os valores encontrados para ρ_{ms} (tabela 5.4). O parâmetro D_m está associado apenas à uma geometria mal definida num range limitado em pequena escala de comprimento, o que não implica rigorosamente em fractalidade [76]. No entanto, D_s que caracteriza a superfície fractal é um parâmetro confiável uma vez que foi estabelecido por dois métodos distintos.

5.3 – Aerogéis Obtidos por Secagem a Pressão Ambiente (APD)

5.3.1 – Resultados de SAXS

A figura 5.4 mostra a intensidade de SAXS $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os aerogéis T0, T1, T25, T50, T75 e T100 obtidos por secagem a pressão ambiente (APD) preparados com diferentes quantidades de SDS.

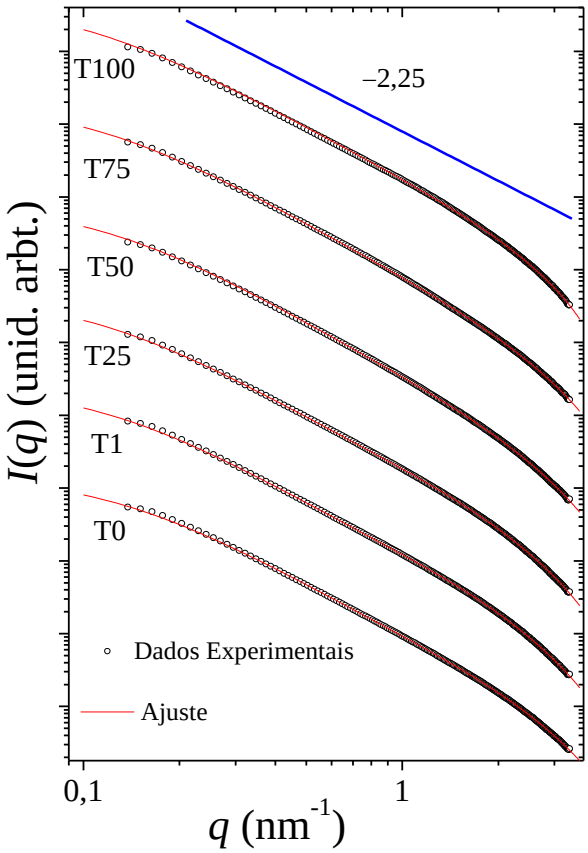

Figura 5.4 – Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os aerogéis SCD preparados com diferentes concentrações de SDS. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza. Uma reta com inclinação igual a -2,25 foi traçada como referência.

As curvas de SAXS para os aerogéis APD apresentaram as mesmas características que aquelas obtidas para os géis úmidos nas regiões de baixos e intermediários *q´s*, uma vez que as curvas correspondentes são praticamente paralelas, e exibem uma mudança (crossover) em altos *q´s*, um pouco deslocada para a região de intermediários *q´s* quando comparadas com as curvas obtidas para os géis úmidos.

A maior parte da estrutura em larga escala do fractal de massa dos géis úmidos (associada com a contribuição na região de baixos e intermediários *q´s*) foi mantida após a sililação e secagem à pressão ambiente, mesmo que somente num range limitado na escala de

comprimento (a estrutura em larga escala), para o qual, talvez a auto similaridade que a fractalidade exige não esteja completamente satisfeita. No entanto, a descrição de uma lei de potência para objetos como fractais ainda é justificada e útil, uma vez que fornece um modelo simples para descrever geometrias mal definidas, mesmo que isso não implique em fractalidade rigorosamente.

O deslocamento da mudança (crossover) na região de altos *q´s* em direção à região de intermediários *q´s* significa que as partículas primárias (associadas às distâncias de corte a_0 segundo o modelo dado pelas eqs. 4.22 e 4.23), que constituem o cluster fractal, são maiores nos aerogéis APD, se comparadas com aquelas dos géis úmidos.

Uma análise mais detalhada do decaimento de $I(q)$ na região de altos *q´s* dos aerogéis APD na fig. 5.4 mostra que $I(q)$ decai mais rapidamente do que a lei de Porod $I(q) \propto q^{-4}$, o que significa um desvio negativo da lei de Porod. Esse efeito é melhor visualizado no gráfico $I(q)q^4$ *vs* q mostrado na figura 5.5 para os aerogéis APD, onde a quantidade $I(q)q^4$ diminui continuamente na região de altos *q´s*, em vez de ser constante como na lei de Porod.

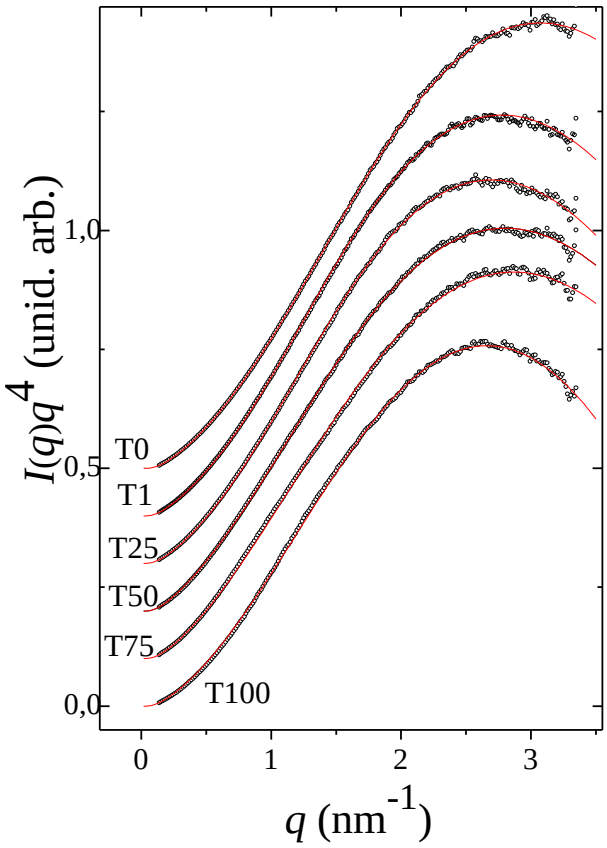

Figura 5.5 – Gráfico $I(q)q^4$ em função do vetor espalhamento q enfatizando o efeito sobre a lei de Porod para aerogéis APD, sugerindo uma interface com contorno difuso. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor clareza.

O desvio negativo na região da lei de Porod pode ser atribuído a um contorno difuso

na interface de um sistema de duas fases [81]. A presença desse contorno difuso nos aerogéis APD foi atribuída à existência de grupos orgânicos hidrofóbicos fixados na superfície da sílica, formando uma camada composta principalmente por grupos $-O-Si \equiv (CH_3)_3$ que dão origem a um gradiente de densidade eletrônica através da interface sílica-poro. Koberstein *et. al*. [81] estabeleceram que um gradiente linear de densidade eletrônica na interface, formando um contorno difuso com espessura *E*, produz uma intensidade de SAXS observável na região da lei de Porod dada por

$$\lim_{q\to\infty} I(q) = (K_{\mathrm{p}} / q^4)(1 - E^2 q^2 / 12)\,, \tag{5.7}$$

onde $K_P = \lim_{q\to\infty} I(q)q^4$ é a constante da lei de Porod na ausência do contorno difuso. O modelo descrito anteriormente pela eq. (4.23) através das equações (4.24) e (4.25) mostra que $\lim_{q\to\infty} I(q)q^4 = A/a_0{}^4$, significando que $K_P = (A/a_0{}^4)$ na ausência do contorno difuso. Então $P(q)$ pode ser escrito como

$$P(q) = [1/(1 + a_0{}^2 q^2)^2](1 - E^2 q^2 / 12)\,, \tag{5.8}$$

na presença de um contorno difuso, para que o mesmo modelo possa ser utilizado para descrever tanto os géis úmidos quanto os aerogéis APD. Naturalmente, usando a eq. (4.22) com $P(q)$ dado pela equação (5.8), obtém-se a equação (5.7) com $K_P = (A/a_0{}^4)$, desde que $\lim_{q\to\infty} S(q) = 1$.

As curvas SAXS foram então ajustadas utilizando a eq. (4.22) com o mesmo fator de estrutura $S(q)$ dado pela equação (4.24), porém com $P(q)$ dado pela equação (5.8). Os parâmetros ξ e D foram primeiramente obtidos a partir do ajuste do fator de estrutura $S(q)$ (eq. 4.24) na parte de baixos e intermediários q´s nas curvas de SAXS e, com ξ e D determinados, os outros parâmetros (A, B, a_0 e E) foram ajustados pela eq. (4.22) com as equações (4.24) e (5.8) em toda a curva experimental $I(q)$ usando o gráfico $I(q)q^4$ *vs* q, como mostra a figura 5.5. Os parâmetros obtidos estão representados na tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Parâmetros de SAXS obtidos para aerogéis APD.

Amostras	ξ(nm)	D	a_0 (nm)	B (10^2)	E (nm)
T0	7,70 (7)	2,29 (1)	0,49 (1)	1,1 (1)	0,63 (3)
T1	8,21 (8)	2,33 (1)	0,60 (1)	0,8 (1)	0,68 (3)
T25	8,98 (8)	2,30 (1)	0,60 (1)	1,0 (1)	0,70 (3)
T50	8,46 (8)	2,32 (1)	0,57 (1)	1,3 (2)	0,67 (3)
T75	9,23 (9)	2,28 (1)	0,50 (2)	2,2 (9)	0,67 (3)
T100	10,1 (1)	2,25 (1)	0,48 (3)	2,4 (1)	0,76 (3)

O tamanho característico ξ do cluster fractal nos aerogéis APD diminui em torno de 10%, comparado com aquele obtido nos géis úmidos, enquanto que a dimensão fractal D aumenta ligeiramente como resultado dos processos de sililação e secagem à pressão ambiente (APD). O número de partículas primárias por cluster B diminui significantemente com o processo APD, se comparado com os géis úmidos, por causa da modificação e crescimento das partículas primárias que constituem o cluster fractal. O valor típico encontrado para a espessura do contorno difuso foi $E \sim 0{,}7$ nm (Tabela 5.4), um pouco maior do que o esperado para uma única camada formada por grupos hidrofóbicos $-O-Si \equiv (CH_3)_3$ na superfície da sílica. Isso sugere que o contorno difuso pode ser uma estrutura mais complexa formada por silica e grupos hidrofóbicos orgânicos na superfície da silica, consequência de todo processo de sililação e secagem à pressão ambiente (APD).

5.3.2 – Adsorção de Nitrogênio

A figura 5.6 mostra as curvas das isotermas de adsorção/desorção de Nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para os aerogéis (T0, T1, T25, T50, T75, T100) obtidos através do processo de sililação e secagem à pressão ambiente. As amostras foram degaseificadas em vácuo a 120 ºC por aproximadamente 24 horas antes das medidas por adsorção que foram realizadas num equipamento da Micromeritcs ASAP 2010.

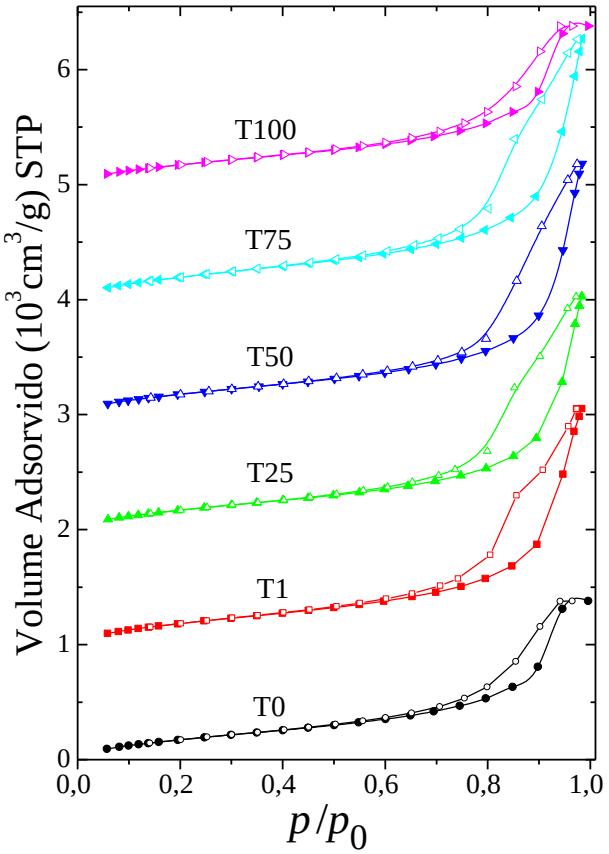

Figura 5.6 – Isotermas de adsorção/desorção de Nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para os aerogéis APD preparados com diferentes concentrações de SDS. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de bola fechada (•) e a de desorção a de bola aberta (○). As isotermas foram deslocadas de 1000 cm^3/g (uma relativa à outra) para melhor clareza (com exceção da amostra A100 que foi deslocada em 1500 cm^3 /g).

As isotermas de adsorção/desorção de Nitrogênio dos aerogéis obtidos por secagem a pressão ambiente (APD) se assemelham com aquelas dos aerogéis obtidos por secagem supercrítica SCD.

Na tabela 5.6 estão representados os parâmetros estruturais para os aerogéis APD determinados a partir das isotermas de adsorção/desorção. Os parâmetros como superfície específica (S_{BET}), volume total de poros por unidade de massa da amostra (V_p).

Tabela 5.6 - Parâmetros estruturais dos aerogéis APD obtidos a partir das isotermas de adsorção de N_2.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	l_p (nm)
T0	859 (7)	2,41 (1)	11,2 (2)
T1	794 (7)	3,07 (1)	15,4 (2)
T25	744 (6)	3,01 (1)	16,2 (2)
T50	771 (6)	3,27 (1)	16,8 (2)
T75	844 (7)	3,34 (1)	15,8 (2)
T100	737 (6)	2,13 (1)	11,6 (2)

O valor para a superfície específica S_{BET} encontrado para os aerogéis APD foi em torno de 800 $m^2.g^{-1}$, sem grande dependência com a quantidade de SDS, enquanto que os valores encontrados para V_P e para o tamanho médio de poros l_P foram maiores nas amostras preparadas com adição de SDS (em comparação com aquela amostra preparada sem surfactante) e aumentaram ligeiramente com o aumento da quantidade de SDS.

O aumento no volume de poros V_P é compatível com o aumento do tamanho característico ξ do cluster fractal determinado por SAXS (Tabela 5.5), porque quanto maior for a quantidade de micelas de SDS, maiores são os espaços preenchidos pelo surfactante durante a gelificação, o que acarreta no aumento do volume de poros e do tamanho do cluster fractal. Para a amostra T100, os valores encontrados para V_P e l_P são menores do aqueles esperados, se comparados com aqueles obtidos para as outras amostras com adição de SDS. Essa discrepância pode ser explicada porque a adsorção convencional de nitrogênio pode subestimar o volume de poros numa rede esparsa (de baixa densidade) de sílica, uma vez que a interface adsorbato/vapor pode adotar uma superfície de curvatura zero, enquanto a maior parte dos maiores poros permanece vazia [82,83]. A amplitude do fenômeno é maior quanto maior for a razão de tamanho poro/partícula, que era esperado para ser a maior de todas na amostra T100. Esse efeito também pôde ser observado nos aerogéis SCD para a amostra A100.

5.3.3 – Correlação dos dados de adsorção de nitrogênio e SAXS para os aerogéis APD

O significado de cada parâmetro usado no presente modelo para descrever a estrutura dos aerogéis APD deve ser melhor especificado em cada caso.

O raio de giração R_g do cluster do fractal de massa com dimensão fractal D está relacionado com o tamanho característico ξ por $R_g = [D(D+1)/2]^{1/2}\xi$ [71]. O parâmetro a_0 na forma de Debye-Bueche (eq 4.23) foi originalmente atribuído a uma distância de correlação de heterogeneidade em um material desordenado, para o qual a função de correlação é $\gamma(r) = \exp(-r/a_0)$. No caso de $P(q)$ ser aproximado pelo espalhamento de uma partícula primária pequena na região de altos q´s através de uma lei de Guinier do tipo $P(q) \cong (1-2a_0^2q^2)$, o raio r_0' de uma partícula esférica equivalente deve ser dado por $r_0' = 10^{½}a_0$.

O parâmetro $B = (\xi/r_a)^D$ fornece o número de partículas primárias por cluster com tamanho característico r_a, que deve ser medido com a mesma régua usada para se medir o tamanho característico ξ. O número de partículas primárias por cluster também pode ser escrito numa forma mais fundamental em termos do raio de giração do cluster como $B = (R_g/r_0)^D$ [84,85], onde r_0 é o verdadeiro raio da partícula primária. Nós entendemos que r_0 e r_0' devem representar o mesmo parâmetro, no entanto em a_0 pode existir alguma contribuição do tipo lei de Porod devido a alguma heterogeneidade interna nas partículas primárias, o que diminuiria o valor medido de a_0, fazendo r_0' aparentemente menor do que r_0.

A tabela 5.7 mostra os parâmetros de SAXS R_g, r_0', r_0 e $r_0 + E$ calculados para os aerogéis APD. O raio de giração R_g foi calculado usando $R_g = [D(D+1)/2]^{1/2}\xi$ com os valores de ξ e D da tabela 5.5. O raio r_0' foi calculado com a relação $r_0' = 10^{½}a_0$ com os valores de a_0 da tabela 5.5.

Tabela 5.7 – Propriedades Estruturais dos aerogéis APD avaliadas a partir dos dados de SAXS.

Amostras	R_g (nm)	r_0' (nm)	r_0 (nm)	r_0+E (nm)
T0	14,9 (3)	1,55 (3)	1,90 (5)	2,5 (1)
T1	16,2 (3)	1,89 (4)	2,44 (5)	3,1 (1)
T25	17,5 (3)	1,91 (4)	2,36 (5)	3,1 (1)
T50	16,6 (3)	1,80 (4)	2,05 (5)	2,7 (1)
T75	17,8 (3)	1,58 (3)	1,68 (4)	2,3 (1)
T100	19,3 (4)	1,52 (3)	1,69 (4)	2,5 (1)

O raio r_0 da partícula primária foi calculado usando os valores de R_g da tabela 5.7 e os valores de B e D da tabela 5.5, através da seguinte equação

$$r_0 = R_g / B^{1/D}, \tag{5.9}$$

O raio de giração R_g dos aerogéis APD (cujo valor médio está em torno de 17 nm) aumenta (assim como tamanho característico ξ) com o aumento da quantidade de SDS. O raio r_0' (tipicamente de 1,7 nm) das partículas primárias, estimado pela aproximação de Guinier para $P(q)$, foi encontrado um pouco menor que o raio r_0 (tipicamente de 2,0 nm), estimado a partir do número de partículas primárias por cluster B. Isto sugere alguma heterogeneidade interna das partículas primárias. O raio r_0 das partículas primárias aumenta com a primeira adição de SDS (se comparado com a amostra sem surfactante) e depois diminui com o aumento da quantidade de SDS. Esse resultado está em concordância com o comportamento inverso observado para o número de partículas primárias por cluster B (tabela 5.5) para os aerogéis APD.

A superfície específica S_{BET} dos aerogéis APD é esperada estar em concordância com a superfície de uma partícula primária com massa específica ρ_s e raio r_0+E (tabela 5.7), por causa da espessura E da interface do contorno difuso, ou seja $S_{BET} = 3/(r_0+E)\rho_s$ para uma partícula esférica. A avaliação de $S_{BET} = 3/(r_0+E)\rho_s$ com os dados experimentais r_0+E (de SAXS da tabela 5.7), usando 2,2 g/cm^3 (massa especifica da sílica fundida) para ρ_s, fornece

valores para S_{BET} que são cerca de 35% menores do que aqueles experimentais da tabela 5.6. Essa aparente discrepância na avaliação de S_{BET} confirma a hipótese de alguma heterogeneidade estrutural nas partículas primárias nos aerogéis APD, como sugerido pela constatação $r_0' < r_0$, o que faz com que a massa específica ρ_s seja menor do que a massa específica da sílica fundida. A heterogeneidade estrutural interna também foi encontrada nas partículas primárias dos aerogéis SCD. Isto sugere que todo o processo comum Sol-Gel a baixas temperaturas não produz partículas compactas de sílica quando comparado com a sílica fundida. Dessa forma, a massa específica da partícula primária ρ_s foi calculada como $\rho_s = 3/S_{BET}(r_0+E)$, a fim de fazer coincidir os resultados experimentais de S_{BET} (de adsorção de nitrogênio) com os resultados de r_0+E (de SAXS).

Os valores encontrados para ρ_s mostrados na tabela 5.8 são consideravelmente menores do que a massa específica da sílica fundida. Os valores encontrados para ρ_s diminuem com uma primeira adição de SDS (se comparados com o da amostra sem SDS) e depois aumentam regularmente com o aumento da quantidade de SDS. Esse comportamento é o inverso daquele observado para raio r_0 da partícula primária (tabela 5.7).

A massa específica do esqueleto da rede de sílica dos aerogéis APD (ρ_{IPA}) foi diretamente medida com um picnômetro de vidro de 5 cm^3, usando IPA como líquido de preenchimento (porque IPA é solvente dos agentes sililantes e é capaz de penetrar nos mesoporos da rede), e os resultados se mostraram em boa concordância com os valores estimados para ρ_s a partir dos dados combinados de SAXS e de adsorção de nitrogênio (tabela 5.8).

Tabela 5.8 – Massa específica aparente avaliada por SAXS e adsorção N_2 e massa específica do esqueleto de sílica medida experimentalmente.

Amostras	ρ_s (g/cm^3)	ρ_{IPA} (g/cm^3)	ρ_ξ (g/cm^3)	ρ_{N2} (g/cm^3)	ρ_{gly} (g/cm^3)
T0	1,4 (1)	1,3 (1)	0,32 (3)	0,32 (2)	0,20 (1)
T1	1,2 (1)	1,1 (1)	0,34 (3)	0,26 (2)	0,22 (1)
T25	1,3 (1)	1,4 (1)	0,32 (3)	0,27 (2)	0,19 (1)
T50	1,4 (1)	1,5 (1)	0,34 (3)	0,25 (2)	0,17 (1)
T75	1,5 (1)	1,6 (1)	0,28 (2)	0,25 (2)	0,18 (1)
T100	1,7 (1)	1,5 (1)	0,27 (2)	0,37 (2)	0,19 (1)

A robustez do modelo estrutural aplicado para os aerogéis APD também foi investigada através da determinação da massa específica aparente determinada por dois métodos. A massa específica aparente ρ_{N2} foi avaliada a partir dos dados de adsorção de nitrogênio usando a equação $(1/\rho_{N2}) = (1/\rho_s) + V_p$, com os valores experimentais de V_p da tabela 5.6 e ρ_s da tabela 5.8. A massa específica aparente ρ_ξ foi estimada a partir dos dados de SAXS usando a equação $\rho_\xi = \rho_s(R_g/r_0)^{D-3}$ [78] e, como $B = (R_g/r_0)^D$, ρ_ξ foi calculada diretamente por

$$\rho_\xi = \rho_s B^{(D-3)/D} \tag{5.10}$$

usando os resultados de B e D da tabela 5.5 (dados de SAXS) e ρ_s da tabela 5.8.

A massa específica aparente ρ_{gly} dos aerogéis APD foi medida também com um picnômetro de vidro de 5 cm^3 usando glicerina como líquido de preenchimento, já que glicerina (assim como a água) não pode penetrar na estrutura de mesoporos por causa das características hidrofóbicas dos aerogéis APD. A tabela 5.8 apresenta os valores estimados de ρ_ξ e os valores medidos para ρ_{N2} e ρ_{gly}.

Os valores de ρ_ξ e ρ_{N2} estão em concordância no caso do aerogel APD preparado sem adição de SDS (tabela 5.8). Com a adição de SDS, os valores de ρ_ξ diminuem com o aumento da quantidade de SDS, enquanto que os valores de ρ_{N2} (em geral cerca de 12% menores do

que os valores de ρ_ξ) diminuem apenas ligeiramente com o aumento da quantidade de SDS, exceto na amostra T100 onde o valor de ρ_{N2} foi inesperadamente alto, por causa do valor V_p muito baixo encontrado nessa amostra, conforme mencionado. A razoável concordância entre os valores de ρ_ξ e ρ_{N2} sugere que a maior parte da mesoporosidade registrada pela condensação de nitrogênio corresponde à mesoporosidade que permeia o cluster fractal visto por SAXS.

A baixa taxa de diminuição de ρ_{N2} em relação à ρ_ξ com o aumento da quantidade de SDS (e os altos valores encontrados para ρ_{N2} na amostra T100) pode ser explicada porque o volume de poros é subestimado na condensação do nitrogênio numa rede esparsa (de baixa densidade) de sílica [82,83], conforme discutido na análise de adsorção de nitrogênio. Esse efeito é maior quanto maior for a razão de tamanho poro/partícula, que esperava-se fosse um valor alto nos aeregéis APD preparados com grande quantidade de SDS, particularmente para a amostra T100.

Os valores da massa específica aparente ρ_{gly} não são tão dependentes da quantidade de SDS, apresentando um valor típico em torno de 0,20 g/cm^3 (tabela 5.7), e são aproximadamente 30% menores do que os valores encontrados para ρ_{N2} e ρ_ξ. Esse resultado sugere que cerca de 10% da porosidade total ϕ = 0,86 encontrada em média para os aerogéis APD (obtida através $\phi = (\rho_s - \rho_{gly})/\rho_s$) pode ser composta por macroporos (ou grandes mesoporos) que estão fora do domínio do cluster fractal, e que não são detectados por SAXS nem por adsorção de nitrogênio.

A figura 5.7 resume as características estruturais dos aerogéis APD que foram inferidas a partir do presente modelo, com base nos dados de SAXS e de adsorção de nitrogênio.

Na figura 5.8 está representada a micrografia TEM feita para a amostra T50, onde podem-se ver clusters de cerca de 50 nm de diâmetro, formados por partículas primárias com raio r_0 entre 2 e 4 nm, em razoável concordância com a estrutura esquematizada na figura 5.7.

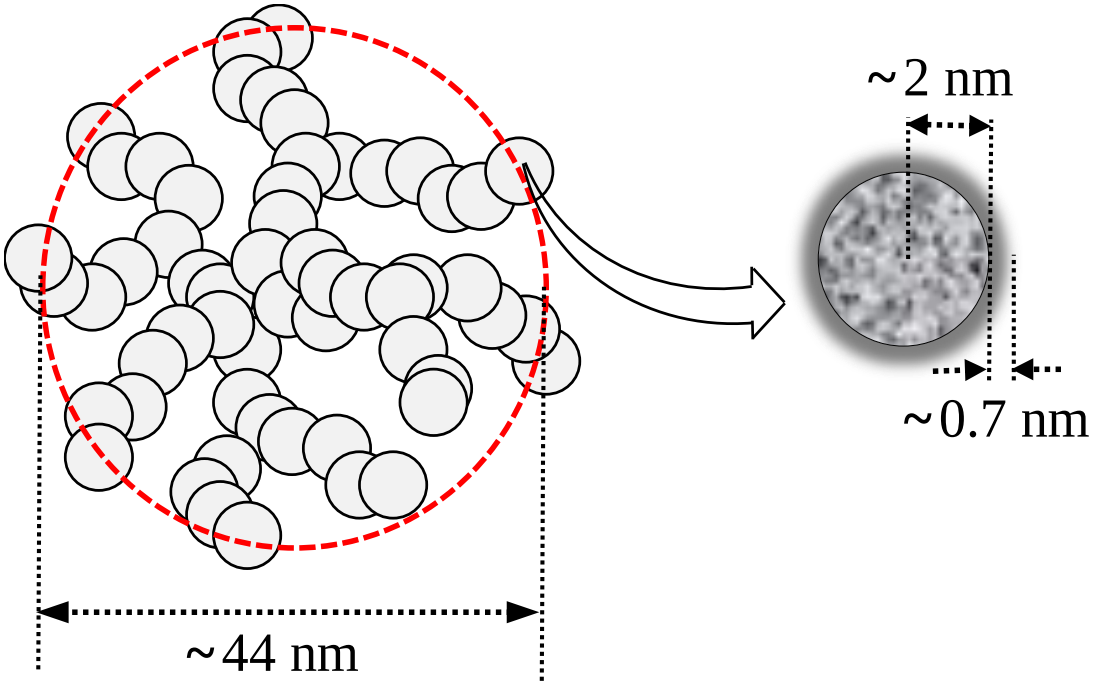

Figura 5.7 – Estrutura dos aerogéis APD deduzida a partir dos dados de SAXS e de adsorção de Nitrogênio.

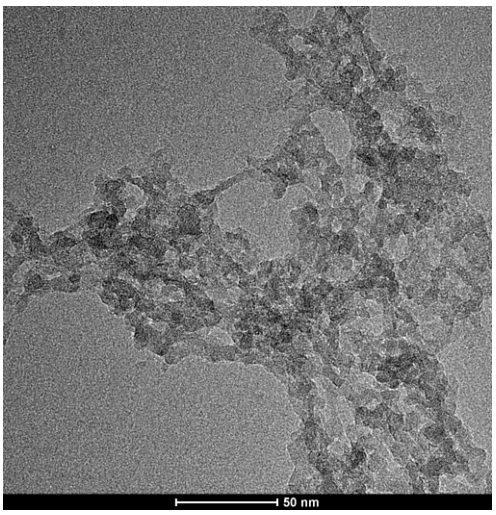

Figura 5.8 – Micrografia TEM feita na amostra T50, a imagem mostra os clusters com diâmetro de cerca de 50 nm formados pelas partículas primárias com raio r_0 entre 2 e 4 nm. A imagem de Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM) foi obtida utilizando um microscópio FEI TECNAI F20 operando a 200 kV.

6 – CONCLUSÕES

Nas condições utilizadas neste trabalho, podemos estabelecer as conclusões de acordo com o que segue.

Géis úmidos preparados a partir da hidrólise ácida de tetraetilortosilicato (TEOS) com adições Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) exibiram uma estrutura de fractal de massa com dimensão fractal D igual a 2,25, em um intervalo na escala de comprimentos que se estende desde um tamanho característico ξ (geralmente em torno de 10 nm) do domínio do fractal de massa até um tamanho característico a_0 (típicamente entre 0,3 – 0,4 nm) da partícula primária que constituí o domínio fractal. O intervalo na escala de comprimentos do fractal de massa aumenta enquanto que a dimensão do fractal D diminui ligeiramente com o aumento da quantidade de SDS.

Aerogéis monolíticos de sílica foram obtidos por extração supercrítica da fase líquida com preservação da maior parte das características estruturais de larga escala de comprimentos do fractal de massa original dos géis úmidos, e com uma transição num nível de resolução maior (em torno de 0,7 nm) da estrutura original para uma estrutura fractal de massa e superfície, com dimensão fractal de massa D_m ~ 2,4 e dimensão fractal de superfície D_s ~ 2,6 nm.

Os aerogéis SCD exibiram superfície específica em torno de 1000 m^2/g, maior do que aquela geralmente encontrada em aerogéis semelhantes preparados sem adição de SDS, e massa específica de 0,20 g/cm^3. O volume de poros e o tamanho médio de poros aumentam com a adição de surfactante.

Aerogéis hidrofóbicos de sílica foram obtidos após sililação (usando uma mistura de HMDSO e TMCS) da superfície dos géis úmidos e secagem à pressão ambiente (APD). Os aerogéis APD exibiram superfície específica de cerca de 800 m^2/g e massa específica aparente de 0,20 g/cm^3. O volume de poros e o tamanho médio de poros dos aerogéis APD aumentaram com o aumento da quantidade de surfactante.

Os aerogéis APD preservaram a maior parte das características de larga escala de comprimentos do fractal de massa original dos géis úmidos. O raio de giração do cluster fractal (tipicamente ~17 nm) aumenta com a adição de SDS. O raio da partícula primária (tipicamente ~ 2,0 nm) que constitui o cluster fractal de massa aumenta com a primeira adição de SDS (se comparado com a amostra sem SDS) e depois diminui com o aumento da quantidade de SDS.

A partícula primária de sílica nos aerogéis APD apresentou certa heterogeneidade

estrutural interna e uma interface do contorno difuso com espessura E ~ 0,7 nm, de acordo com um modelo de gradiente linear para o contorno difuso. O contorno difuso é provavelmente formado por uma estrutura complexa de sílica e grupos orgânicos hidrofóbicos na superfície da sílica, decorrente do processo global de sililação e secagem à pressão ambiente.

Ambos os aerogéis (SCD e APD) foram obtidos a partir do mesmo conjunto de amostras de géis úmidos (preparados a partir da hidrólise ácida do TEOS com diferentes quantidades de SDS). Entretanto, a extração supercrítica da fase líquida nos aerogéis SCD provocou o aparecimento de uma estrutura de superfície fractal na superfície das partículas de sílica. Por outro lado, a superfície das partículas primárias nos aerogéis APD apresentou desenvolvimento de um contorno difuso na interface sílica poro, provavelmente em consequência da presença de grupos hidrofóbicos na superfície da sílica, características essas completamente diferentes daquelas encontradas nos aerogéis SCD.

Os resultados deste trabalho permitiram a redação de dois artigos que foram publicados em periódicos de prestígio na área: (i) Langmuir, 31, 562-568 (2015), referente aos aerogéis SCD, e (ii) Microporous and Mesoporous Materials, 223, 196-202 (2016), referente aos aerogéis sililados APD.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BRINKER, C. J., SCHERER, S.W., Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1990.

[2] SCHERER, W., Journal Non-Crystalline Solids, v. 100, p. 77-92, 1988

[3] RAO, A.P.; RAO, A.V, Journal of Materials Science, v. 45, p. 51-63, 2010.

[4] LIU, M.,YANG, D., QU, Y., Journal Non-Crystalline Solids, v. 354 p. 4927-4931, 2008.

[5] SHEWALE, P.M., RAO, A.V., RAO, A.P., Applied Surface Science, v. 254 p. 6902-6907, 2008.

[6] SARAWADE, P.B.; KIM, J.K.; KIM, H.K.; KIM, H.T., Applied Surface Science, v.254, p.574-579, 2007.

[7] ZARZYCKI, J., Journal Non Crystalline Solids, v. 121, p. 110-118, 1990.

[8] DONATTI, D.A., VOLLET, D.R., IBAÑEZ, A.R., Journal Physical Chemical B, v. 107, p. 3091-3094, 2003.

[9] PANJOK, G.M., Applied Catalysis, v. 72, p. 217-266, 1991.

[10] HRUBESH,L.W., CORONADO, P. R.,SATCHER JR, J. H., Journal Non-Crystalline Solids, v. 285, p. 328-332, 2001.

[11] SMIRNOVA, I., SUTTIRUENGWONG, S., ARLT, W., J. Journal Non-Crystalline Solids, v. 350, p. 54-60, 2004.

[12] KAMIUTO, K., MIYAMOTO, T., SAITOH, S., Applied Energy, v. 62, p. 113-123, 1999.

[13] SJÖBLOM, J., LINDBERG, R., FRIBERG, S.E., Advanced Colloid Interface Science, v. 95, 125-297, 1996.

[14] PROUZET, E., PINNAVAIA, T.J., Angewandte Chemie International Edition in

English, v. 36, p. 516-518, 1997.

[15] BAGSHAW, S.A., PROUZET, E., PINNAVAIA, T.J., Science, v. 269, p. 1242-1244, 1995.

[16] AIKAWA, K.; KANEKO, K.; TAMURA, T.; FUJITSU, M.; OHBU, K., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineer Aspects, v. 150, p. 95-104, 1999.

[17] ZHAO, D., FENG, J., HUO, Q., MELOSH, MELOSH, N., FREDRICKSON, G.H., CHMELKA, B.F., STUCKY, G.D., Science, v. 279 p. 548-552, 1998.

[18] HUO, Q., MARGOLESE, D.I., CIELTA, U., DEMUTH, D.G., FENG, P., GIER, T.E., SIEGER, P., JIROUZI, A., CHMELKA, B.F., SCHUTH, F., STUCKY, G.D., Chemical Materials, v. 6, p. 1176-1191, 1994.

[19] LEE, Y.G., OH, C., YOO, S.K., KOO, S.M., OH, S.G., Microporous Mesoporous Materials, v. 86, p. 134-144, 2005.

[20] YANG, B.; EDLER, K.; GUO, C.; LIU, H.; Mesoporous and Microporous Materials, v. 131, p. 21-27, 2010.

[21] PATARIN, J.; LEBEAU, B.; ZANA, R., Current Opinion in Colloid & Interface Science, v. 7, p. 107-115, 2002.

[22] BRINKER, C. J.; KEEFER, K. D.; SCHAEFER, D. W.; ASHLEY, C. S., Journal of Non-Crystalline Solids, v. 48, p. 47-64, 1982.

[23] STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E., Journal of Colloid and Interface Science, v. 26, p. 62-69, 1968.

[24] KAMYA, K.; YOKO, T., Journal of Materials Science, v. 21, p.842-848, 1986.

[25] CHANG, S.Y.; RING, T.A., Journal of Non-Crystalline Solids, v. 56, p. 147-148, 1992.

[26] KLEMPERER, W.G.; RAMAMURTHI, S.D., Journal of Non-Crystalline Solids, v. 121, p. 16-20, 1990.

[27] TARASEVICH, M., 86 Annual Meeting of the American Ceramic Society, Pittsburgh, May 2, 1984.

[28] TARASEVICH, M., American Ceramic Society Bulletin, v. 63, p. 500, 1984.

[29] ZARZYCKI, J., Sol-Gel Science and Tecnology, Proceeding of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels, p. 257, World Scientific, São Carlos (SP), Brasil, 1989.

[30] SACK, M. D.; SHEU, R. S., Journal of Non-Crystalline Solids, v. 92, n. 2-3, p.383 396, 1987.

[31] COLBY, M. W.; OSAKA, A.; MACKENZIE, J. D., Journal of Non-Crystalline Solids, v. 99(1), p. 129-139, 1988.

[32] GOTTARDI, V.; GUGLIELMI, M.; BERTOLUZZA, A.; FAGNANO, C.; MORELLI, M.A., Journal of Non-Crystalline Solids, v. 63(1), p. 71-80, 1984.

[33] DEBSIKDAR, J. C., Advanced Ceramic Material, v.1, p. 93, 1986.

[34] ILER, R.K., The Chemistry of Silica, New York, 1988.

[35] SCHERER, G.W., Journal of Non-Crystalline Solids, v.87, p.199-225, 1986.

[36] HENCH, L.L.; WILSON, M.J.R., Journal of Non-Crystalline Solids, v. 121, n.1-3, p.234-243, 1990.

[37] KISTLER, S. S., Nature, v. 127, p. 741, 1931.

[38] FRICKE, J.; REICHENAUER, G., Journal of Non-Crystalline Solids, v.95-96, parte 2, p.1135-1141, 1987.

[39] HENCH, L.L, Sol-Gel Silica, Noyes, New Jersey, 1998.

[40] BANGI, U.K.H.; RAO, A.V.; RAO, A.P., Science and Technology of Advanced Materials, v. 9, p.1-10, 2008.

[41] ARAVIND, P.R.; SHAJESH, P., SORARU, G.D.; WARRIER, K.G.K., Journal of Sol-Gel Science and Technology, v.54, p. 105-117, 2010.

[42] PAJONK, G.M.; LACROIX, M. R.; ABOUARNADASSE, S.; CHAOUKI, J.; KLVANA, D.; Journal of Non-Crystalline Solids, v.121, p.66-67 ,1990.

[43] ROSEN, M. J., Surfactants and interfacial phenomena. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 431, 1989.

[44] DALTIN, D., Tensoativos Química, Propriedades e Aplicações, 5. Ed. São Paulo: Blucher, 2011.

[45] TADROS, T. F., Applied Surfactants: Principles and Applications. Weinhein: Wiley-VHC, 634, 2005.

[46] WINSOR, P. A., Chemical Reviews, v. 68, nº 1, 1968.

[47] MYERS, D., Surfactant science and techonology. 3rd ed. New Jersey: Wiley, 380, 2006.

[48] PORTER, M. R., Handbook of Surfactants. 2nd ed. London: Blackie Academic & Professional, Cap. 4 e 7, 1994.

[49] PELIZETTI, E., PRAMAURO, E., Analytica Chimica Acta, v. 169, p. 1-29, 1985.

[50]MORAES, S. L., REZENDE, M. O. O., Química Nova, v. 27, nº5, São Paulo Sept./Oct. 2004.

[51]GELBART, W. M, BEN-SHAUL, A., ROUX, D., Micelles, membranes microemulsions, and monolayers. New York: Springer, 608, 1994.

[52] PORTER, M. R., Handbook of surfactants. 2nd ed. London: Academic & Professional, 324, 1994.

[53] MORRISON, S. R., The Chemical Physics of Surfaces, 2nd ed., Ed. Plenum, 1990.

[54] LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., VENTURELLIi, B., Catalysis Today,

41, 207-219, 1998.

[55] SHAW, D. J., Introduction to Colloid & Surface Chemistry, 4ª Edition, Butterworth Heinemann, Oxford, 1996.

[56] GREGG, S. J. E., SING, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, 2ª Edition, Academic Press, London, 1982.

[57] SING, K., Colloids and Surfaces A, v. 9, p. 187-188 (2001).

[58] BRUNNAUER, S., EMMET, P. H., Journal American Chemical Society, v. 60, p. 309-319, 1938.

[59] BRUNNAUER, S., The adsorption of gases and vapors, University press, Oxford, 1945.

[60] HARKINS, W.D., JURA, G., Journal of the American Chemical Society, v. 66, p. 1362 - 1366, 1944.

[61] DAVIS, R. T., DEWITT, T. W., EMMETT, P. H., The Journal of Physical Chemistry, v. 51(6), 1232-1248, 1947.

[62] PARTYKA, S., ROQUEROL, F., ROQUEROL, J., Journal of Colloid and Interface Science, v. 68(1), p. 21-31, 1979.

[63] GUINIER, A., FOURNET, G., Small Angle Scattering of X-Rays, John Wiley, New York, 1955.

[64] POROD, G., General Theory In: Small Angle X-Ray Scattering, Eds. GLATTER, O., KRATKY, O., Academic Press, London, 1982.

[65] RULAND, W., Journal of Applied Crystallography, v. 4, p. 70-73, 1971.

[66]MARTIN, J. E., ACKERSON, B. J., Physical Review A, v. 31(2), p. 1180-1182 , 1985.

[67]SCHAEFER, D. W., KEEFER, K. D., Physical Review Letters, v. 53(14), p. 1383-1386, 1984

[68] CRAIEVICH, A., In: Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Ed. SAKKA, S., v. 2, capítulo 8, p. 178, Kluwer: Dordrech, 2005.

[69] MARTIN, J. E., Journal of Applied Crystallography, v. 19, p. 25-27, 1986.

[70] FRELTOFT. T., KJEMS, J.K., SINHA, S.K.; Physical Review B, v.33, p. 269 -275, 1986.

[71] TEIXEIRA, J. ; Journal of Applied Crystallography; v. 21, p.781 - 785, 1988.

[72] DEBYE, P., BUECHE, A.M.; Journal of Applied Physics; v.20, p.518 - 525, 1949.

[73] BALE, H. D., SCHMIDT, P. W., Physical Review Letters, v. 53, p. 596-599, 1984.

[74] WONG, P., CAO, Q., Physical Review B, v. 45, p. 7627-7632, 1992.

[75] WU, H., JIANJUN, X., LATTUADA, M., MORDELLI, M., Langmuir, v. 21, ´p. 3291-3295, 2005.

[76] AVNIR, D., BIHAM, O., LIDAR, D., MALCAI, O., Science, v. 279, p. 39–40, 1998.

[77] GLATTER, O., KRATKY, O., *Small Angle X-ray Scattering*; Academic Press: London, 1982.

[78] VACHER, R., WOIGNIER, T., PELOUS, J., COURTENS, E., Physical Review B, v. 37, p. 6500-6503, 1988.

[79] WATT-SMITH, M. J., EDLER, K. J., RIGBY, S. P., Langmuir, v. 21, p. 2281–2292, 2005.

[80] SAOULI, B., BLACHER, S., BROUERS, F., Langmuir, v. 12, p. 2872–2874, 1996.

[81] KOBERSTEIN, J. T., MORRA, B., STEIN, R. S., Journal. Applied Crystallography, v. 13, p. 34-45, 1980.

[82] SCHERER, G. W., Adsorption in aerogel networks, Journal Non-Crystalline Solids, v. 225, p. 192-199, 1998.

[83] SCHERER,G. W., CALAS, S., SEMPÉRÉ, R., Journal Colloid Interface Science, v. 202, p. 411-416, 1998.

[84] SCHAFER, D. W., MARTIN, J. E., WILTZIUS, P., CANNELL, D. S., Physical Review Letters, v. 52, p. 2371-2374, 1984.

[85] CAI, J., LU, N., SORENSEN, C. M., Jounal Colloid Interface Science, v. 171, p. 470-473, 1995.