

**CONTRIBUIÇÃO À CARACTERIZAÇÃO NANOESTRUTURAL  
POR SAXS DE SONOGÉIS DE SÍLICA OBTIDOS POR  
PROCESSO SOL-GEL**

**Dimas Roberto Vollet**

**Tese apresentada no concurso  
de Livre Docência junto ao  
Departamento de Física do  
Instituto de Geociências e  
Ciências Exatas – UNESP.**

**2005**

621 Vollet, Dimas Roberto  
V923c Contribuição à caracterização nanoestrutural por SAXS de sonogéis de sílica obtidos por processo sol-gel / Dimas Roberto Vollet. – Rio Claro : [s.n.], 2005  
80 f. : il., gráfs., tabs.

Tese (livre-docência) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas

1. Física aplicada. 2. Raios-X – Espalhamento a baixo ângulo. 3. Propriedades estruturais. 4. Fractais. 5. Porosidade. I. Título.

## **Agradecimentos**

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron – LNLS, Campinas, SP pelas facilidades de SAXS colocadas em disponibilidade para a elaboração de projetos que proporcionaram escrever este trabalho.

À Profa. Iris Torriani pelo incentivo e apoio na apresentação dos projetos ao LNLS.

Aos físicos Ginter Kellermann e Tomas Plivelic pela assistência durante as medições de SAXS.

Ao Prof. Dario Antonio Donatti pelo apoio constante e incentivo neste trabalho e especialmente pela amizade e receptividade com que tem me introduzido no tema do seu projeto de pesquisa precursor dos estudos do processo Sol-Gel no Departamento de Física do IGCE/UNESP.

Ao Prof. Alberto Ibañez Ruiz pelo apoio e incentivo neste trabalho.

Enfim, a todos os Professores e Funcionários do Departamento de Física pela amizade e agradável convivência no dia a dia.

## Abstract

The structural characteristics of acid-catalyzed and ultrasound stimulated TEOS-derived sonogels were studied by small-angle x-ray scattering (SAXS). The study includes: i) the aggregation process at different temperatures; ii) the ageing of the wet gels in the liquid phase as prepared and after exchanging the liquid phase by alcohol and acetone; iii) the drying of the gels; iv) the structural evolution of xerogels and aerogels under heat treatment up to 1100 °C; and v) a comparative study using SAXS and nitrogen adsorption in the characterization of aerogels and xerogels.

The kinetics of aggregation from the precursor sol was analyzed considering the evolution with time ( $t$ ) of the mass fractal dimension ( $D$ ) of the system, the average radius of gyration ( $R_G$ ) of the clusters and the number of primary particles per cluster. The aggregation process yields mass fractal structures with an apparent  $D$  value practically equal to 2, in the probed length scale, beneath the gel point. The sol (pH=2) exhibits 1 nm mean sized clusters with mass fractal dimension  $D\sim 1.9$ . Increasing the pH to 4.5, the cluster mean size and the number of primary particles per cluster increase but the system keeps a more opened structure ( $D\sim 1.4$ ). In the first aggregation stages,  $D$  increases up to  $\sim 2$  by incorporating primary particles to the clusters without changing their mean size. From this stage, the aggregation progresses following a thermally activated scaling law described by  $R_G\sim t^{1/D}$  in all cases, suggesting a diffusion controlled cluster-cluster aggregation process. The activation energy of the process was found to be 91.7 kJ/mol.

The ageing of wet gels for 14 days at 60 °C increases the apparent mass fractal dimension  $D$  from 2.0 to 2.2. This is due to the syneresis process accompanying the ageing of the gel under saturated conditions. For long ageing time, the sonogels show a partial transition from a mass to surface fractal in the Porod's region, with fractal dimension  $D_S\sim 2.9$ , or the formation of a new particle with electronic density fluctuations in its interior. These structural characteristics practically do not change with the alcohol or acetone exchange. With the liquid CO<sub>2</sub> exchange and supercritical CO<sub>2</sub> extraction (aerogel), the apparent  $D_S$  diminishes to  $\sim 2.5$ , with respect to the value of the aged wet gel.

The drying periods as determined by an in situ SAXS study of the drying of a fresh acetone exchanged gel are found in agreement with those classical periods

established on basis of the features of the evaporation rate of the liquid phase in the obtaining of xerogels. The mass fractal characteristics are less apparent in the aerogels and completely non apparent in the xerogels. However, the structural parameters describing the structure of xerogels and aerogels as determined from SAXS are in agreement with those from nitrogen adsorption. In addition, a new method to describe the mass fractal characteristics in the aerogels from exclusively the pore size distribution determined from nitrogen adsorption is presented, which is in agreement with the SAXS results.

The xerogels exhibit a surface fractal structure with a fractal dimension  $D_S \sim 2.5$  in the Porod's region. This structure becomes extremely rough at 120 °C ( $D_S \sim 3$ ) and, at 150 °C, it apparently converts to a mass fractal with a fractal dimension  $D \sim 2.4$ . This is due to an emptying of the pores with preservation of a share of the original mass fractal structure of the aged wet gel, for it had presented a mass fractal dimension  $D \sim 2.2$ . A well-characterized porous structure formed by 2.0 nm mean size pores with smooth surface of about 380 m<sup>2</sup>/g takes place at 300 °C and remains stable until 800 °C. The elimination of the nanopores occurs at about 900 °C in such a way that the number of pores reduces in the volume while the mean pore size maintains constant. Above 900 °C the xerogels exhibited a foaming phenomenon. Xerogels obtained from sonogels with the liquid phase exchanged by acetone present the foaming phenomenon at higher temperature when compared to that of non-exchanged xerogels.

Aerogels treated until 800 °C present two linear domains and a crossover in the SAXS intensity curves in a log-log scale. The first linear domain has slope close to -2.1 and is associated to the mass fractal dimension of the original wet gel. The second belongs to the Porod's region and is associated to a surface fractal or electronic density fluctuations in the interior of the new particle apparently formed with the supercritical drying. With the increase of the temperature the interface surface of the structure becomes progressively smooth or the electronic density fluctuations are eliminated up to 800 °C, when Porod's law is observed. A model for the structural evolution of the aerogels is proposed.

## Resumo

As características estruturais de sonogéis obtidos a partir da hidrólise ácida do TEOS estimulada por ultrassom foram estudadas por espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS). O estudo inclui: i) o processo de agregação em diferentes temperaturas; ii) o envelhecimento dos géis úmidos na fase líquida de preparação e depois da troca da fase líquida por álcool e acetona; iii) a secagem dos géis; iv) a estrutural evolução de xerogéis e aerogéis com o tratamento térmico até 1100 °C; e v) um estudo comparativo usando SAXS e adsorção de nitrogênio na caracterização de aerogéis e xerogéis.

A cinética de agregação a partir do sol precursor foi estudada analisando a evolução no tempo ( $t$ ) da dimensão fractal de massa ( $D$ ), do raio de giração ( $R_G$ ) dos clusters e do número de partículas primárias por cluster. O processo de agregação produz estruturas fractais de massa com um valor aparente de  $D$  por volta de 2, dentro da escala de comprimentos estudada, próximo do ponto de geleificação. O sol (pH=2) exhibe clusters com 1 nm de tamanho médio e dimensão fractal de massa  $D\sim 1,9$ . Aumentando o pH para 4,5, o tamanho médio dos clusters e o número de partículas primárias por cluster aumentam, porém a estrutura é menos compacta ( $D\sim 1,4$ ). Nos primeiros estágios de agregação,  $D$  aumenta até  $\sim 2$  por incorporação de partículas primárias aos clusters sem entretanto mudar o tamanho médio deles. A partir desse estágio, a agregação prossegue seguindo uma lei de escala termicamente ativada descrita por  $R_G\sim t^{1/D}$  em todos os casos, sugerindo um processo de agregação cluster-cluster controlado por difusão. A energia de ativação do processo foi encontrada sendo 91,7 kJ/mol.

O envelhecimento de géis úmidos por 14 dias a 60 °C aumenta a dimensão fractal de massa de 2,0 para 2,2. Isto ocorre devido ao processo de sinérise que acompanha o envelhecimento do gel em condições saturadas. Para longos tempos de envelhecimento, os sonogéis apresentam uma transição parcial de fractal de massa para fractal de superfície na região de Porod, com dimensão fractal  $D_S\sim 2,9$ , ou a formação de uma nova partícula com flutuações de densidade eletrônica no seu interior. Essas características estruturais praticamente não se alteram mudam com as trocas do solvente por álcool e acetona. Com a troca por CO<sub>2</sub> líquido e extração supercrítica do CO<sub>2</sub> (aerogel), o aparente  $D_S$  diminui a 2,5, com respeito ao valor do gel úmido envelhecido.

Os períodos de secagem estabelecidos por um estudo *in situ* por SAXS da secagem de um gel fresco trocado por acetona estão em concordância com os períodos clássicos de secagem estabelecidos com base nas características da velocidade de evaporação da fase líquida na obtenção de xerogéis. As características de fractal de massa são menos aparente nos aerogéis e completamente ausente nos xerogéis. Entretanto, os parâmetros estruturais descrevendo a estrutura dos xerogéis e aerogéis determinados por SAXS estão em concordância com aqueles determinados por adsorção de nitrogênio. Em adição, um novo método é apresentado para descrever as características de fractal de massa em aerogéis exclusivamente a partir da distribuição de tamanho de poros determinada por adsorção de nitrogênio, em concordância com os resultados de SAXS.

Os xerogéis exibem uma estrutura fractal de superfície com dimensão fractal  $D_S \sim 2,5$  na região de Porod. Esta estrutura torna-se extremamente rugosa a 120 °C ( $D_S \sim 3$ ) e a 150 °C, aparentemente, converte-se num fractal de massa com dimensão fractal  $D \sim 2,4$ . Isto é devido a um esvaziamento de poros com preservação de parte da estrutura fractal de massa original do gel úmido, que tinha dimensão fractal de massa  $D \sim 2,2$ . Uma estrutura bem caracterizada de poros, com poros de tamanho médio de 2,0 nm e superfície lisa de cerca de 380 m<sup>2</sup>/g, se forma a 300 °C e permanece estável até aproximadamente 800 °C. A eliminação dos nanoporos ocorre em torno 900 °C de modo que o número de poros se reduz no volume enquanto o tamanho médio de poros permanece constante. Acima de 900 °C os xerogéis exibem um fenômeno de espumamento. Xerogéis preparados a partir de sonogéis com fase líquida trocada por acetona apresentam o fenômeno de espumamento em temperatura mais elevada do que aquela dos xerogéis sem troca.

Aerogéis tratados até 800 °C apresentam dois domínios lineares e um "crossover" na curvas de intensidade de SAXS em escala log-log. O primeiro domínio linear tem inclinação por volta de  $-2,1$  e está associado à estrutura fractal de massa do gel úmido. O segundo pertence à região de Porod e está associado a um fractal de superfície ou a flutuações de densidade eletrônica no interior da nova partícula aparentemente formada com a secagem supercrítica. Com o aumento da temperatura a superfície de interface torna-se progressivamente lisa ou as flutuações de densidade eletrônica são eliminadas até cerca de 800 °C, quando a lei de Porod é observada. Um modelo para a evolução estrutural dos aerogéis é proposto.

# Índice

Capítulo 1. Introdução	1
Capítulo 2. Processo Sol-Gel dos alcóxidos de silício	3
2.1 Hidrólise e policondensação	3
2.2 Hidrólise por ultrasom	4
2.3 Geleificação e envelhecimento	5
2.4 Secagem	7
2.5 Aplicações mais comuns	8
Capítulo 3. Materiais e métodos experimentais	10
3.1 Sono-hidrólise	10
3.2 Agregação e geleificação	10
3.3 Envelhecimento e troca de solventes	11
3.4 Xerogéis	11
3.5 Aerogéis	12
3.6 SAXS – experimental	13
3.7 Adsorção de nitrogênio	13
3.8 Medidas de densidade	14
3.9 Absorção UV-Vis	14
Capítulo 4. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo – teoria básica	16
Capítulo 5. Cinética de agregação do TEOS hidrolisado	22
Capítulo 6. Envelhecimento e troca de solventes de sonogéis	33
Capítulo 7. Cinética de secagem de sonogel com fase líquida trocada por acetona	39
Capítulo 8. Evolução estrutural em xerogéis de sílica tratados termicamente	47
Capítulo 9. Evolução estrutural em aerogéis de sílica tratados termicamente	54
Capítulo 10. Estudo comparativo entre as técnicas de SAXS e adsorção de nitrogênio na caracterização de xerogéis e aerogéis	61
Referências	70

# Capítulo 1

## Introdução

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

Um grupo muito importante dentro da família dos precursores orgânicos é o dos alcóxidos de metais. Os alcóxidos de silício são extremamente importantes para o processo sol-gel na obtenção de materiais à base de sílica. Os mais extensivamente utilizados neste processo são o tetraetilortosilicato (TEOS) e o tetrametilortosilicato (TMOS). As principais vantagens na utilização de alcóxidos na rotina sol-gel estão na possibilidade de obtenção de materiais com alta pureza e também na grande diversidade de possibilidades de dopagem com praticamente qualquer material, em virtude das temperaturas envolvidas no processo serem relativamente baixas.

O processo global da rotina sol-gel envolve as seguintes etapas: reações de hidrólise (do alcóxido de silício com produção de silanol e álcool) e de condensação (produção de ligações Si-O-Si e liberação de água ou álcool) [2-4], geleificação, envelhecimento e secagem dos géis [5, 6]. A secagem é o estágio mais crítico do processo se a intenção é obter peças monolíticas ou se as propriedades estruturais do gel úmido devem ser preservadas [6]. Secagem supercrítica (aerogel), secagem por evaporação de solvente líquido (xerogel) e secagem por sublimação do solvente depois de congelado (criogel) são métodos usuais para a produção de géis. O produto final depende fortemente das condições de preparação. No capítulo 2 discutimos as etapas do processo bem como as variáveis que determinam as propriedades do produto final.

Em virtude de alcóxido e água serem naturalmente imiscíveis, um solvente comum a ambos, geralmente álcool, é utilizado como agente homogeneizante para promover a hidrólise no processo convencional. Um método alternativo para promover a hidrólise do alcóxido, sem a necessidade de se usar um solvente alcoólico como meio homogeneizante, é submeter a mistura alcóxido-água acidificada (heterogênea) à radiação ultrasônica (sono-hidrólise) [7]. No Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física, nosso grupo de pesquisa tem estudado a sono-hidrólise do TEOS e do TMOS sob variadas condições experimentais [8-16]. A cinética de secagem da fase líquida dos sonogéis também tem sido estudada [17-19].

É geralmente aceito que estruturas fractais são formadas no processo sol-gel [20]. Diferentes estruturas fractais têm sido reportadas, particularmente para aerogéis, dependendo das condições de preparação, tais como hidrólise ácida ou básica, tempo de envelhecimento e a razão molar [alcóxido]/[água]. Portanto as propriedades estruturais dos sonogéis têm sido assunto de alguma especulação.

Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS) é uma técnica apropriada para se estudar as características nanoestruturais associadas ao sistema [21-23]. Estudos sistemáticos das características nanoestruturais de sonogéis de sílica derivados do TEOS e do TMOS têm sido realizados sob aprovação de projetos junto ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) para utilização da linha de SAXS. O estudo inclui: i) o processo de agregação em diferentes temperaturas; ii) o envelhecimento dos géis úmidos na fase líquida de preparação e depois da troca da fase líquida por álcool e acetona; iii) a secagem dos géis; iv) a estrutural evolução de xerogéis e aerogéis com o tratamento térmico até 1100 °C; e v) um estudo comparativo usando SAXS e adsorção de nitrogênio na caracterização de aerogéis e xerogéis.

Neste trabalho de tese, os principais resultados experimentais desse estudo são compilados, as principais interpretações são discutidas e as conclusões decorrentes são apresentadas. No capítulo 3 as técnicas de preparação de amostras e as condições experimentais utilizadas são descritas. Os antecedentes teóricos necessários para a interpretação dos resultados de SAXS são descritos no Capítulo 4. Os resultados e discussões junto com as principais conclusões associadas a cada estudo são apresentados nos capítulos enumerados de 5 a 10.

## Capítulo 2

### Processo sol-gel dos alcóxidos de silício

#### 2.1 Hidrólise e policondensação

Géis de silício são freqüentemente preparados a partir da hidrólise de formas monoméricas de TEOS ou TMOS empregando um ácido mineral (HCl, por exemplo) ou uma base (NH<sub>3</sub>, por exemplo) como catalisador. Três reações são geralmente usadas para descrever o processo sol-gel [1]



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

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



ou pode se dar parcialmente, gerando espécies parcialmente hidrolisadas do tipo Si(OR)<sub>4-n</sub>(OH)<sub>n</sub>. Como a água é um produto da reação de condensação subsequente (Eq. 2.3) então uma quantidade de água presente, tal que a razão molar  $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$  seja

igual a 2, é teoricamente suficiente para completar a hidrólise e produzir uma sílica anidra, de acordo com a seguinte reação líquida:



Entretanto, mesmo em condições de excesso de água ( $r > 4$ ), a hidrólise não se dá integralmente. Isto se deve principalmente aos efeitos de impedimentos por fatores estéricos [2, 24] e também por causa de certa ação das reações reversas das Eqs. 2.1 (esterificação) e 2.2 (alcoólise) [1], que estariam restabelecendo novamente as ligações Si-OR dos alcóxidos.

Sob várias condições experimentais, a condensação se inicia antes mesmo que a hidrólise se complete integralmente. Por exemplo, em condições ácidas, a reação de hidrólise do TEOS só fica completamente resolvida das reações de condensação quando  $r > 4$  [25]. Dessa forma, um espectro de espécies intermediárias do tipo  $[\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z]_n$ , com  $2x+y+z=4$ , são geradas no processo global de hidrólise e policondensação, o que, de certa forma, influi na estrutura e propriedades do produto final. Já para o TMOS em meio ácido, a reação de hidrólise é muito mais rápida do que qualquer uma das reações de condensação, sendo, entretanto, muito rápida para ser estudada separadamente num experimento típico de NMR [2, 4], por exemplo.

As condições experimentais da hidrólise e policondensação, tais como pH [26], proporção  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$  [25] e o tipo de catalisador [27], determinam as características finais dos géis. Grosso modo, hidrólise catalisada por ácido com pequena proporção  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$  produz sóis poliméricos fracamente ramificados, enquanto hidrólise catalisada por base, com grande proporção  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$ , produz sóis de particulados altamente condensados [28]. Condições intermediárias produzem estruturas intermediárias a esses extremos [28].

## 2.2 Hidrólise por ultrasom

Conforme salientado, em virtude da região de imiscibilidade do sistema alcóxido-água [29], um solvente mútuo, geralmente álcool, é usado como agente homogeneizante no processo convencional. Entretanto, o álcool tem efeito na reação de hidrólise (Eq. 2.1) e também na de condensação que rende álcool (Eq. 2.2), porque

álcool é produto da reação nos dois casos. Ultrassom tem sido aplicado para dar início à reação de hidrólise de alcóxidos sem a necessidade de se utilizar solventes alcoólicos [7, 30, 31]. O próprio álcool produzido imediatamente após o início da hidrólise ajuda a dissolução mútua do alcóxido (TEOS por exemplo) e água, aumentando a taxa de reação durante a ação externa do ultrassom [30]. A hidrólise do TEOS parece mesmo ser catalisada pelo ultrassom, haja vista a maior reatividade da sono-solução quando comparada com a reatividade de uma solução resultante de uma hidrólise estimulada por uma agitação mecânica, na qual um grau maior de policondensação tem sido encontrado [30]. Assim, a ação do ultrassom aplicado a misturas acidificadas de TEOS-água sem solventes alcoólicos parece estimular principalmente a formação de grupos silanol no estágio de irradiação [30].

Uma técnica calorimétrica tem sido empregada em nosso Laboratório para estudar a velocidade da hidrólise ácida de alcóxidos de silício sob estimulação ultrasônica. O método está baseado na detecção do pico térmico provocado pela liberação do calor de reação de hidrólise sob estimulação ultrasônica. A técnica tem sido aplicada ao estudo da sono-hidrólise ácida do TEOS em função da temperatura [8], da concentração do catalisador [10], da quantidade inicial de álcool adicionada à mistura [9] e da quantidade de água [13], e também para de misturas de TEOS e TMOS [11]. Também tem sido aplicada ao estudo da sono-hidrólise ácida do TMOS em função da concentração do catalisador [12, 14], da temperatura [19, 32] e da quantidade inicial de água [16].

## **2.3 Geleificação e envelhecimento**

A evolução das reações de hidrólise e condensação conduz ao 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 da geleificação é que clusters crescem por condensação de cadeias poliméricas ou por agregação de partículas até que os clusters colidem; então ligações se formam entre os mesmos para produzir um cluster gigante que é chamado de gel. A conectividade do cluster gigante se estende através do recipiente que o contém de forma que o sol não escorre quando o recipiente é entornado.

No momento em que o gel se forma, muitos outros clusters estão presentes na estrutura, aprisionados nos espaços internos mas não ligados ao cluster gigante; com o

tempo (envelhecimento), eles progressivamente ligam-se à rede e o gel torna-se mais consolidado. O ponto de gel é aquele no qual a última ligação entre dois grandes clusters ocorre para formar o cluster gigante. Não há, portanto, nenhum calor latente no ponto de gel, mas a viscosidade aumenta abruptamente e o sistema passa a apresentar certa resistência elástica quando submetido a tensões. A súbita mudança nas propriedades reológicas do sol é geralmente usada para identificar o ponto de gel [33]. O tempo decorrido desde a preparação do sol até o ponto de gel é denominado tempo de geleificação, geralmente indicado por  $t_{gel}$ .

O tempo de geleificação, na realidade  $1/t_{gel}$ , tem sido usado como uma medida da velocidade geral do processo sol-gel [3, 34], a qual depende de um modo complicado das velocidades de hidrólise, condensação e difusão de clusters. Geralmente  $t_{gel}$  decresce por fatores que aumentam a velocidade de condensação. Assim,  $t_{gel}$  decresce quando se aumenta a temperatura [35], a razão [água]/[alcóxido] [36] e a concentração do alcóxido [37] e quando se diminui o tamanho do radical do grupo alcóxido [38].

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

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

onde  $A$  é uma constante,  $R$  a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura absoluta e  $\Delta E$  a energia de ativação do processo global, um valor entre  $\sim 10$ - $20$  kcal/mol [35], dependendo do catalisador e do grupo alcóxido.

A dependência de  $t_{gel}$  (ou da velocidade geral de condensação) com o  $pH$  é particularmente interessante no intervalo ácido de valores. A velocidade global de condensação apresenta um valor mínimo em  $pH$  por volta de  $\sim 1,5$  e um máximo no intervalo intermediário de valores de  $pH$ , por volta de  $pH \sim 4$  a  $5$  [2, 39]. Este é o motivo de, em muitos casos, se adotar o procedimento do processo sol-gel em dois estágios [40]: hidrólise em condições ácidas ( $pH \sim 2$ ), onde ocorre pouca condensação, seguido de uma correção no  $pH$  para valores entre  $4$  a  $5$ , para aumentar a velocidade de condensação e diminuir o tempo de geleificação.

Depois da geleificação, durante o envelhecimento dos géis em condições saturadas, as reações de condensação (Eq. 2.3) continuam a ocorrer num processo de polimerização, aumentando a conectividade da rede e consolidando a elasticidade do

gel. Neste processo, a rede sólida do gel se contrai expulsando parte do líquido dos poros, um fenômeno denominado sinérise [41].

## 2.4 Secagem

### *Xerogéis.*

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

### *Aerogéis.*

Aerogéis são obtidos por extração supercrítica da fase líquida do gel e apresentam estruturas de baixa densidade e porosidade extremamente alta [42, 43]. No

processo geral, numa primeira etapa, a fase líquida (uma mistura de água e álcool) é trocada por um único solvente, geralmente acetona, álcool ou a própria água. Em seguida, numa autoclave, o solvente é removido por extração supercrítica, isto é, em condições de temperatura e pressão acima das do ponto crítico do solvente em questão. No caso da água, álcool ou acetona, os pontos críticos correspondentes estão associados a altos valores de pressão e temperatura, o que requer a utilização de autoclaves especiais. Um processo mais comumente usado é promover uma segunda troca do líquido trocado na primeira etapa por CO<sub>2</sub> líquido, seguido de extração supercrítica do CO<sub>2</sub>. Esta segunda troca deve ser realizada dentro da autoclave numa temperatura menor do que a temperatura do cilindro de CO<sub>2</sub> líquido acoplado à autoclave. Depois de todo o solvente ter sido trocado por CO<sub>2</sub> líquido, a temperatura e pressão da autoclave são levadas acima dos valores do ponto crítico do CO<sub>2</sub> ( $T_c=31,5$  °C,  $P_c=76$  kgf/cm<sup>2</sup>) para a extração supercrítica do CO<sub>2</sub>. Na extração supercrítica não ocorre o aparecimento da interface líquido/vapor entre as fases e, portanto, das forças capilares que provocam as tensões internas, evitando assim quebras e outras variações estruturais causadas pelas forças capilares. A estrutura do gel úmido é praticamente mantida com a secagem supercrítica [42].

### *Criogéis.*

Criogéis são obtidos por um processo de congelamento do solvente da fase líquida do gel seguido por extração do solvente por sublimação sob vácuo [44], evitando igualmente o aparecimento do menisco líquido/vapor e, com isso, das forças capilares associadas à tensão superficial do líquido. É o menos usual dos processos de secagem dos géis de sílica.

## **2.5 Aplicações mais comuns**

Variações nas condições de síntese do processo sol-gel, tais como o valor de  $r = [\text{água}]/[\text{alcóxido}]$ , o tipo e concentração do catalisador, o solvente, a temperatura e pressão, combinadas com variações nas condições de remoção do solvente, possibilitam uma variedade de estruturas e propriedades nos produtos polisilicatos resultantes [28, 45-47]. Por exemplo, a hidrólise do TEOS usando  $r$  entre 1 e 2 e HCl 0,01 M como

catalisador produz um sol viscoso do qual se podem puxar fibras depois de envelhecimento do mesmo em recipiente aberto exposto à atmosfera [47]. As principais aplicações do processo são a obtenção de géis volumétricos [28], fibras [47], filmes finos [47] e pós finamente divididos [46].

Géis volumétricos apresentam facilidade para serem dopados com sais diversos, como cromo e ferro, por exemplo, conferindo ao sistema propriedades ópticas particulares [48]. Em virtude das temperaturas relativamente baixas envolvidas no processo, o sistema permite também obter matrizes vítreas dopadas com substâncias orgânicas, como rodamina e PPV [49], com propriedades ópticas muito interessantes [50], as quais não poderiam ser obtidas a partir do processo convencional de fusão. Além disso, a alta superfície específica e a grande porosidade associada próprias da estrutura dos géis fazem do sistema um potencial candidato para aplicações como suporte de catalisadores (processos químicos) ou para imobilização de microorganismos (processos biológicos). Géis de sílica têm sido considerados como matrizes próprias para obtenção de materiais dopados com complexos centros para uma variedade de ions metálicos [51, 52] e encapsulação de uma variedade de compostos orgânicos [53, 54, 55] e inorgânicos [56, 57], com interessantes propriedades ópticas e/ou eletrônicas. São meios porosos importantes para uma variedade de aplicações como materiais para condução e liberação controlada de drogas de pequeno peso molecular em sistemas biológicos [58, 59] e como materiais substitutos para processos de membrana em células de combustível [60].

## Capítulo 3

### Materiais e métodos experimentais

#### 3.1. Sono-hidrólise

Amostras foram preparadas a partir da sono-hidrólise de misturas de 50 ml de tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich 98%), 16 ml de água destilada e deionizada (Permutation) e 10 ml de HCl 0,1 N como catalisador. O ácido foi preparado a partir da diluição do HCl concentrado (Merck 37%). Num primeiro estágio (hidrólise), a razão molar  $r = [\text{água}]/[\text{TEOS}]$  era 6,5 e o  $pH$  da mistura entre 1,5 a 2,0. A sono-hidrólise das misturas (cerca de 76 ml em cada preparação) foi promovida pela aplicação de radiação ultrasônica com potência constante (~60 W) durante 10 min. Um equipamento da Sonics & Materials VC600, operando a 20 kHz com um transdutor de titânio de 13 mm de diâmetro foi utilizado para este fim. Ao sol assim obtido foram adicionados 28,6 ml de água e a ultrasonificação continuada por mais 2 min para completa homogeneização. O  $pH$  final era aproximadamente 2,0. Num segundo estágio, o  $pH$  do sol foi ajustado para o valor 4,5, pela adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 N com agitação mecânica. A razão  $[\text{água}]/[\text{TEOS}]$  final do sol resultante era igual 14,4.

#### 3.2 Agregação e geleificação

Amostras do sol precursor ( $pH \sim 2,0$ ) e dos sistemas em agregação ( $pH \sim 4,5$ ) foram estudados “in situ” por SAXS, em porta amostras selados, para acompanhar a cinética do processo de agregação. As amostras foram injetadas em porta amostras de metilacrilato em forma de lâminas de cerca de ~1 mm de espessura, seladas paralelamente com duas folhas de mylar de 10  $\mu\text{m}$  de espessura. Todo o conjunto é embutido numa câmara com controle de temperatura regulada através da circulação de um banho termostatizado. A cinética de agregação foi estudada nas temperaturas de 40, 60 e 70 °C.

### 3.3 Envelhecimento e troca de solventes

Outras amostras foram colocadas a 60 °C em tubos de ensaio fechados para geleificação e envelhecimento em condições saturadas. A geleificação a 60 °C em tubos fechados ocorreu dentro de 2 horas e o envelhecimento em condições saturadas nesta temperatura foi estendido por até 33 dias. As amostras apresentaram cerca de 10% de contração por sinérese depois do envelhecimento. Amostras desses géis foram resfriadas lentamente à temperatura ambiente e analisadas por SAXS em função do tempo de envelhecimento em condições saturadas.

Depois do envelhecimento por 33 dias a 60 °C em condições saturadas, algumas amostras do gel foram resfriadas lentamente à temperatura ambiente e a fase líquida foi trocada por etanol (P.A.) ou acetona (P.A.). A troca foi realizada pela imersão do gel úmido num volume de solvente de cerca de 4 vezes o volume aparente do gel. O volume do solvente era trocado a cada 24 horas e o processo foi repetido por 10 dias. As amostras de géis com solvente trocado foram analisadas por SAXS em condições saturadas.

As amostras dos géis saturados, obtidas para diversos tempos de envelhecimento e também de géis com troca de solvente, foram cortadas e lixadas em condições saturadas, em forma de lâminas com cerca de 0,5 a 1,0 mm de espessura, para serem analisadas por SAXS. As lâminas foram acondicionadas em porta amostras de metilacrilato, como no estudo da agregação, e igualmente seladas com folhas de mylar de 10 µm de espessura. Todas as amostras em questão jamais perderam as condições próprias de ambiente saturado durante a preparação ou durante as medições de SAXS.

Depois da completa troca da fase líquida por etanol conforme descrito, uma segunda troca de solvente foi realizada num conjunto de amostras: o etanol foi trocado por CO<sub>2</sub> líquido, dentro de uma autoclave, com o objetivo de se obter um aerogel através da subsequente extração supercrítica do CO<sub>2</sub>. Este processo é descrito seção 3.5.

### 3.4 Xerogéis

Outras amostras foram ainda envasadas em recipientes planos e selados e foram mantidas a 60 °C para geleificação e envelhecimento por cerca de 20 dias, com o objetivo de obtenção de xerogéis em forma de lâminas finas para os subsequentes

estudos por SAXS. Os recipientes foram levemente abertos para permitirem a secagem dos géis até que estes apresentassem uma contração na espessura de cerca de 50 a 70%, resultando em lâminas de xerogéis de cerca de 0,5 mm de espessura.

As lâminas de xerogéis foram aquecidas lentamente e tratadas termicamente em temperaturas de até 1100 °C usando um equipamento (BP Engenharia), constituído de um forno acoplado a um sistema controlador da taxa de aquecimento. O tratamento térmico é realizado através de um programa de rampas e patamares executado e controlado por uma CPU. Amostras eram retiradas do forno depois de 10 horas em patamares de temperaturas previamente seleccionadas para serem analisadas por SAXS.

### 3.5 Aerogéis

Amostras monolíticas de aerogéis foram obtidos a partir de géis envelhecidos por 33 dias a 60 °C em condições saturadas. A troca do etanol por CO<sub>2</sub> líquido e extração supercrítica do CO<sub>2</sub> foi feita numa autoclave da maneira descrita como segue [62].

Os alcogéis são transferidos para a autoclave e imersos completamente em etanol. Com a autoclave fechada diminui-se a temperatura para 15 °C. Atingida essa temperatura, transfere-se CO<sub>2</sub> líquido até a pressão atingir cerca de 60 kgf/cm<sup>2</sup>. Como a temperatura no interior da autoclave é menor do que a temperatura externa do cilindro de CO<sub>2</sub>, liquefeito sob pressão, é seguro que o CO<sub>2</sub> na autoclave é líquido quando as pressões no cilindro e na autoclave forem iguais, podendo-se então iniciar o processo de troca do etanol por CO<sub>2</sub> líquido. A retirada gradativa do etanol junto com CO<sub>2</sub> é feita através de uma válvula de saída na autoclave. A quantidade de CO<sub>2</sub> líquida trocada é controlada pela diferença de peso do cilindro. Dessa forma pode-se estimar a quantidade de etanol remanescente na autoclave em função da quantidade de CO<sub>2</sub> transferido. Quando a fração em massa etanol/CO<sub>2</sub> na autoclave for menor do que um certo valor desejado, 0,1% no nosso caso, encerra-se o processo de troca (fechando-se a válvula de entrada do CO<sub>2</sub> líquido) e inicia-se o procedimento para se atingir as condições supercríticas.

A temperatura da autoclave é então aumentada até a pressão interna da autoclave atingir eventualmente o valor de 86 kgf/cm<sup>2</sup>, um valor maior do que o da pressão crítica do CO<sub>2</sub> (~74 kgf/cm<sup>2</sup>). Com auxílio da válvula de escape, a pressão de 86 kgf/cm<sup>2</sup> é

mantida enquanto a temperatura é aumentada até um valor acima da do ponto crítico do  $\text{CO}_2$  ( $\sim 31$  °C). No nosso caso, o aquecimento foi levado até 45 °C. A pressão é então aliviada até a pressão atmosférica. Em seguida, o sistema é resfriado à temperatura ambiente. O tempo total gasto no procedimento é de aproximadamente 48 horas.

Amostras de aerogéis foram tratadas termicamente em temperaturas de até 1100 °C semelhantemente ao tratamento térmico aplicado aos xerogéis e foram analisadas por SAXS.

### 3.6 SAXS – experimental

As medições de SAXS foram realizadas usando radiação sincrotron no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS, Campinas, SP, Brasil) com comprimento de onda  $\lambda=0,1608$  nm. O feixe monocromatizado através de um monocromador de silício é colimado através de um conjunto de fendas que define uma geometria de feixe pontual. Um detector unidimensional sensível à posição foi utilizado para coletar dados da intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ , onde  $\theta$  o ângulo de espalhamento, no intervalo entre  $q_o = 0,19$  nm<sup>-1</sup> a  $q_m = 4,4$  nm<sup>-1</sup> com resolução de  $\Delta q = 3,36 \cdot 10^{-3}$  nm<sup>-1</sup>. Num outro conjunto de dados se utilizou o intervalo entre  $q_o = 0,095$  nm<sup>-1</sup> a  $q_m = 3,2$  nm<sup>-1</sup> com resolução de  $\Delta q = 4,98 \cdot 10^{-3}$  nm<sup>-1</sup>.

Os dados da intensidade de SAXS foram corrigidos pelo espalhamento parasita (espalhamento sem a amostra) e pela atenuação da amostra, e normalizados pela intensidade do feixe incidente e, em alguns casos, pela espessura da amostra.

### 3.7 Adsorção de nitrogênio

Algumas amostras de xerogéis e aerogéis foram estudadas por adsorção de nitrogênio. As isotermas de adsorção foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido usando o equipamento ASAP 2010 da Micromeritics para análise de poros e superfície.

As amostras foram caracterizadas quanto à superfície específica  $S_{\text{BET}}$  pelo método BET [62], ao volume total de poros  $V_p$  determinado pelo volume de nitrogênio

adsorvido num ponto próximo à pressão de saturação do nitrogênio, ao tamanho médio de poros definido por

$$l_{\text{BET}} = 4V_p/S_{\text{BET}}, \quad (3.1)$$

e à distribuição de tamanhos de poros (PSD) determinada a partir das isotermas de adsorção, usando a equação clássica de Kelvin e o método clássico de Harkins & Jura para modelo poros cilindros [62].

A densidade da amostra  $\rho$ , por exemplo, pode ser estimada a partir de  $V_p$  através da equação

$$(1/\rho) = (1/\rho_s) + V_p, \quad (3.2)$$

onde  $\rho_s$  densidade da fase sólida do gel, em geral assumida como um valor próximo ao da densidade da sílica fundida  $\sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ .

### 3.8 Medidas de densidade

Medidas de densidade aparente  $\rho$  e real  $\rho_s$  foram realizadas em algumas amostras de xerogéis e aerogéis.

As densidades aparentes foram determinadas diretamente através de medidas de massa e volume, quando a geometria das amostras permitia a medida direta do volume. Nos outros casos, a medida do volume foi determinada por deslocamento de volume de mercúrio.

As densidades reais foram determinadas por picnometria de hélio usando o equipamento GAS multipycnometer Quantachrome.

### 3.9 Absorção UV-vis

Algumas amostras de géis obtidas em forma de placas foram estudadas pela técnica de absorção de radiação no ultra-violeta e visível (UV-vis), na faixa de comprimentos de onda entre 190 a 1100 nm, utilizando o equipamento Varian-Cary 50. Estes estudos objetivaram acompanhar a evolução da absorção no ultravioleta, que

geralmente os géis de sílica apresentam, para correlaciona-la com possíveis modificações estruturais.

## Capítulo 4

### Espalhamento de raios-x a baixo ângulo – teoria básica

Partículas (ou uma fase subdividida) com tamanhos da ordem de dimensões coloidais numa matriz de densidade eletrônica homogênea apresentam espalhamento de raios-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

$$q = (4\pi/\lambda) \text{sen}(\theta/2) , \quad (4.1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $\theta$  o ângulo de espalhamento. Há uma lei de reciprocidade, como na lei de Bragg, entre o módulo do vetor de espalhamento  $q$  e o comprimento característico  $L$  da escala com a qual se está estudando um objeto, de modo que

$$L \sim 1/q . \quad (4.2)$$

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

$$I(q) = N(\Delta\rho)^2 v^2 \exp(-R_G^2 q^2/3) , \quad (4.3)$$

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  $qR_G < 1$ . 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 [64]. Neste caso, apenas um valor médio de  $R_G$  com peso muito grande das maiores partículas espalhando pode ser obtido a partir da Eq. 4.3 através, por exemplo, de um gráfico  $\log I(q)$  versus  $q^2$ .

A intensidade de espalhamento  $I(q)$  para valores grandes de  $q$ , tal que  $qL \gg 1$ , segue a lei de Porod [65]

$$I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S q^{-4}, \quad (4.4)$$

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  $\phi$  e  $(1-\phi)$ ), desde que  $qL \gg 1$  para qualquer dimensão  $L$  das partículas (ou fases) e que a interface tenha um contorno nítido (não difuso) [66] e seja perfeitamente lisa (superfície não fractal). Um gráfico de  $\log I(q)$  versus  $\log q$  para um tal sistema resulta numa reta com inclinação  $-4$  na região de Porod, de modo que a quantidade  $I(q)q^4$  permanece constante, uma quantidade denominada constante da lei de Porod freqüentemente indicada por  $K_P$ , dada por

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = K_P = 2\pi(\Delta\rho)^2 S. \quad (4.5)$$

A integral,  $Q$ , da intensidade de SAXS no espaço recíproco  $q$  correspondente a um sistema de duas densidades eletrônicas é dada por [65]

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \phi(1-\phi)V, \quad (4.6)$$

onde  $\phi$  e  $(1-\phi)$  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. 4.5). A integral  $Q$  permanece invariante durante transformações que mantêm constante as frações de volume das fases e a diferença de densidade eletrônica  $\Delta\rho$ . Isto acontece, por exemplo, num sistema de partículas crescendo por "coarsening" ou num processo de agregação.

Das Eqs. 4.5 e 4.6, vem [65]

$$S/V = \pi\phi (1-\phi) K_p/Q, \quad (4.7)$$

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

Géis de sílica geralmente apresentam estruturas agregadas (clusters) que se comportam como fractais de massa. A estrutura é fractal de massa quando a massa  $M$  do cluster depende do seu tamanho  $\xi$  (proporcional a  $R_G$ ) de acordo com a lei [67]

$$M \propto \xi^D, \quad (4.8)$$

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 potencial em  $q$

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \quad (1 < \alpha < 3), \quad (4.9)$$

num intervalo de  $q$  definido por  $\xi \ll q^{-1} \ll a_1$ , onde  $\xi$  é o tamanho característico do cluster, escala acima da qual o objeto pode ser considerado homogêneo (não fractal) e  $a_1$  o tamanho da partícula primária [21]. O parâmetro  $\alpha$  pode facilmente ser obtido a partir da inclinação da reta resultante da curva  $\log I(q)$  versus  $\log q$  traçada no intervalo mencionado.

O parâmetro  $\alpha$ , quando no intervalo  $1 < \alpha < 3$ , é uma medida da aparente dimensão do fractal de massa do cluster [21, 68]. Para um sistema monodisperso,  $\alpha$  é uma medida direta da real dimensão fractal de massa  $D$  do cluster. Para sistemas polidispersos (possivelmente como no sistema em estudo), o expoente  $\alpha$  representa apenas uma medida da dimensão fractal de massa aparente dos clusters, mascarada pela polidispersividade [67, 68].

Freqüentemente, a polidispersividade relacionando o número de clusters  $N(M)$  de uma dada massa  $M$  é descrita em termos de uma relação potencial [67]

$$N(M) \propto M^{-\tau}, \quad (4.10)$$

onde  $\tau$  é o expoente de polidispersividade. No caso de  $\tau > 2$ , um valor comumente esperado, o expoente de espalhamento  $\alpha$  da Eq. 4.9 tem o seguinte significado [67]:

$$\alpha = D(3-\tau) \quad (\tau > 2). \quad (4.11)$$

No caso de  $\tau < 2$ , um valor fisicamente possível, a polidispersividade é irrelevante, de modo que o expoente de espalhamento  $\alpha$  é uma medida direta da real dimensão do fractal de massa  $D$  [67]. Assim

$$\alpha = D \quad (\tau < 2). \quad (4.12)$$

Para valores pequenos de  $q$ , correspondentes a  $q\xi < \sim 1$  (região abaixo da validade da Eq. 4.9), a intensidade de SAXS segue a lei de Guinier (Eq. 4.3), no caso de clusters monodispersos espalhando independentemente. Para valores grandes de  $q$ , correspondentes à região acima da validade da Eq. 4.9, particularmente em torno de  $q \sim 1/a_1$ , espera-se uma mudança nítida (crossover) no expoente de espalhamento, passando de um comportamento fractal para um comportamento da lei de Porod  $I(q) \sim q^{-4}$  (Eq. 4.4).

A evolução estrutural e os tratamentos que sofrem os géis de sílica podem dar origem ao aparecimento de estruturas fractais de superfície [69-71]. A natureza do fractal de superfície pode decorrer da rugosidade da superfície quando ela apresenta auto-similaridade, isto é, independente da escala de resolução num certo intervalo de comprimentos, ou então, decorrente de uma distribuição de tamanho de poros numa lei de potência que igualmente satisfaça a condição de auto-similaridade [71]. A estrutura fractal de superfície fica definida quando o valor da superfície  $S$  depende do comprimento característico  $L$  (da escala de resolução com que ela é observada) numa lei dada por [68]

$$S \propto L^{D_s}, \quad (4.13)$$

onde  $D_S$  é a dimensão fractal de superfície. A intensidade de SAXS  $I(q)$  por um gel que apresenta estrutura fractal de superfície tem uma dependência numa lei de potência sobre  $q$  idêntica à Eq. 4.9, exceto no significado e no intervalo de valores possíveis do expoente  $\alpha$ . Para um fractal de superfície,  $\alpha$  pode assumir valores no intervalo  $3 < \alpha < 4$  e relaciona-se com a dimensionalidade  $D_S$  do fractal de superfície por [68]

$$\alpha = 6 - D_S \quad (3 < \alpha < 4) . \quad (4.14)$$

Uma superfície perfeitamente lisa apresenta  $D_S = 2$  e  $\alpha = 4$ . Assim a intensidade de espalhamento da Eq. 4.9 torna-se a conhecida lei de Porod  $I(q) \sim q^{-4}$  (Eq. 4.4).

Um modo alternativo sugerido por Freltoft et al. [72] para descrever a intensidade de SAXS por uma estrutura fractal de massa composta de agregados (clusters) de partículas primárias homogêneas [73] é dado por

$$I(q) = A P(q) S(q) , \quad (4.15)$$

onde  $A$  é um parâmetro descrevendo o espalhamento independente de todas as partículas primárias,  $P(q)$  o fator de forma de uma simples partícula e  $S(q)$  o fator de estrutura dos clusters.

O parâmetro  $A$  é proporcional ao número de partículas primárias no volume irradiado,  $P(q)$  é freqüentemente bem aproximado pela forma de Debye-Bueche

$$P(q) = 1/(1+a_l^2 q^2)^2 \quad (4.16)$$

e  $S(q)$  é determinado por

$$S(q) = 1 + B \text{sen}[(D-1) \arctan(q\xi)] / (1+q^2\xi^2)^{(D-1)/2} (D-1)q\xi , \quad (4.17)$$

onde  $B$  é uma constante, tal que  $1+B = N_{\text{médio}}$  representa um número médio de partículas primárias por agregado ou cluster.

Um modelo mais simplificado do que aquele dado pela Eq. 4.15 também tem sido aplicado por Vacher *et. al.* [74] para descrever estruturas fractais de massa em géis de sílica. Neste modelo,

$$I(q) = A \text{sen}[(D-1)\arctan(q\xi)] / (1+q^2\xi^2)^{(D-1)/2} (D-1)q\xi, \quad (4.18)$$

onde  $\xi$  é o comprimento característico da estrutura fractal de massa,  $D$  é dimensão do fractal de massa ( $1 < D < 3$ ) e  $A$  é uma constante para um dado  $D$  e  $\xi$ . Aqui somente o tamanho característico  $\xi$  da estrutura fractal de massa e a dimensão do fractal de massa  $D$  são usados na descrição da estrutura fractal. Portanto, é assumido que não há corte na estrutura fractal de massa do lado de altos valores de  $q$ , entendendo-se que a estrutura fractal se estende até o limite das distâncias moleculares.

## Capítulo 5

### Cinética de agregação do TEOS hidrolisado

Neste capítulo apresentamos um estudo “in situ” por SAXS da cinética de agregação de sóis de TEOS hidrolisado por ultrassom. A preparação de amostras está descrita nas seções 3.1 e 3.2.

As intensidades de SAXS foram obtidas para o sol precursor ( $pH = 2,0$ ) e para amostras com 16 e 24 horas de geleificação à temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , depois do  $pH$  ter sido corrigido para 4,5 (para acelerar o processo de agregação). A Figura 5.1 mostra as curvas de intensidade de SAXS  $I(q)$  em função do módulo do vetor de espalhamento  $q$  dessas amostras. Aparentemente, depois de 24 horas, a amostra apresentava características de estar geleificada ou bem próxima do ponto de geleificação. A Fig. 5.2 mostra as curvas da intensidade de SAXS  $I(q)$  em função do tempo de geleificação em  $pH = 4,5$  nas temperaturas de  $40$ ,  $60$  e  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . As amostras a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  estavam aparentemente geleificadas depois de 100 min e 60 min, respectivamente, quando os dados de SAXS deixaram de ser registrados. A amostra estudada a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  apenas exibiu uma viscosidade aparentemente alta depois de 390 min.

Com o tempo de agregação, todas as curvas de intensidade associadas às várias temperaturas estudadas tendem progressivamente para um comportamento típico de uma lei de potência sobre  $q$  [ $I(q) \propto q^{-\alpha}$ , Eq. 4.9], dentro de praticamente todo o intervalo experimental de  $q$ . Por exemplo, a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a Eq. 4.9 é obedecida dentro de praticamente todo o intervalo experimental de  $q$  nos instantes em que os sistemas tendem para o ponto de geleificação. A tabela 5.I mostra os valores das inclinações ( $\alpha$ ) das retas resultantes em cada temperatura, obtidas nos tipos de curvas traçadas nas Figs. 5.1 e 5.2, ajustando a Eq. 4.9 aos dados experimentais de SAXS.

Os valores de  $\alpha$  na tabela 5.I são todos essencialmente próximos ao valor 2,0. Na realidade  $\alpha$  cresce discretamente com a temperatura e o tempo nas proximidades do ponto de geleificação. A  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha$  é menor ( $\sim 1,9$ ), num intervalo também mais restrito de  $q$ , mas o processo está claramente mais atrasado com relação às outras temperaturas,

como pode visto na Fig 5.2. Nenhuma transição clara para a lei de Porod ( $\alpha = 4$ ) pode ser observada na região de altos valores de  $q$ . Isto significa que o tamanho característico  $a_1$  das partículas primárias que compõem o sistema é muito pequeno para se observar um "crossover" para a lei de Porod, dentro das condições experimentais exploradas pelo vetor  $q$  nesse estudo. Portanto  $a_1 < 1/q_m \sim 0,22$  nm.

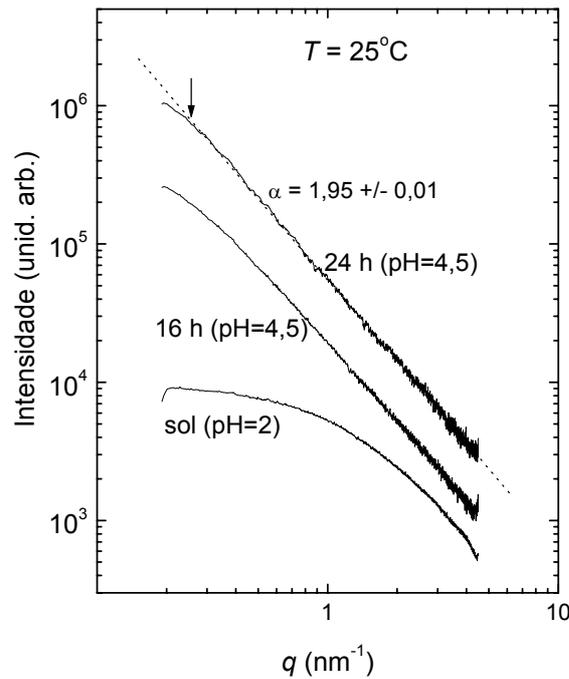


Fig. 5.1 Intensidade de SAXS para o gel precursor e para o sistema em geleificação a 25 °C nos tempos de 16 e 24 horas depois da mudança do pH para 4,5. As curvas estão deslocadas verticalmente por um fator para clareza.

Tabela 5.I: Expoente  $\alpha$  da lei de potência  $I(q) \propto q^{-\alpha}$  observada para tempos de agregação próximos ao ponto de geleificação.

Temperatura (°C)	$\alpha$	Tempo (min)
25	$1,95 \pm 0,01$	1440
40	$1,91 \pm 0,01$	390
60	$2,00 \pm 0,01$	100
70	$2,04 \pm 0,01$	60

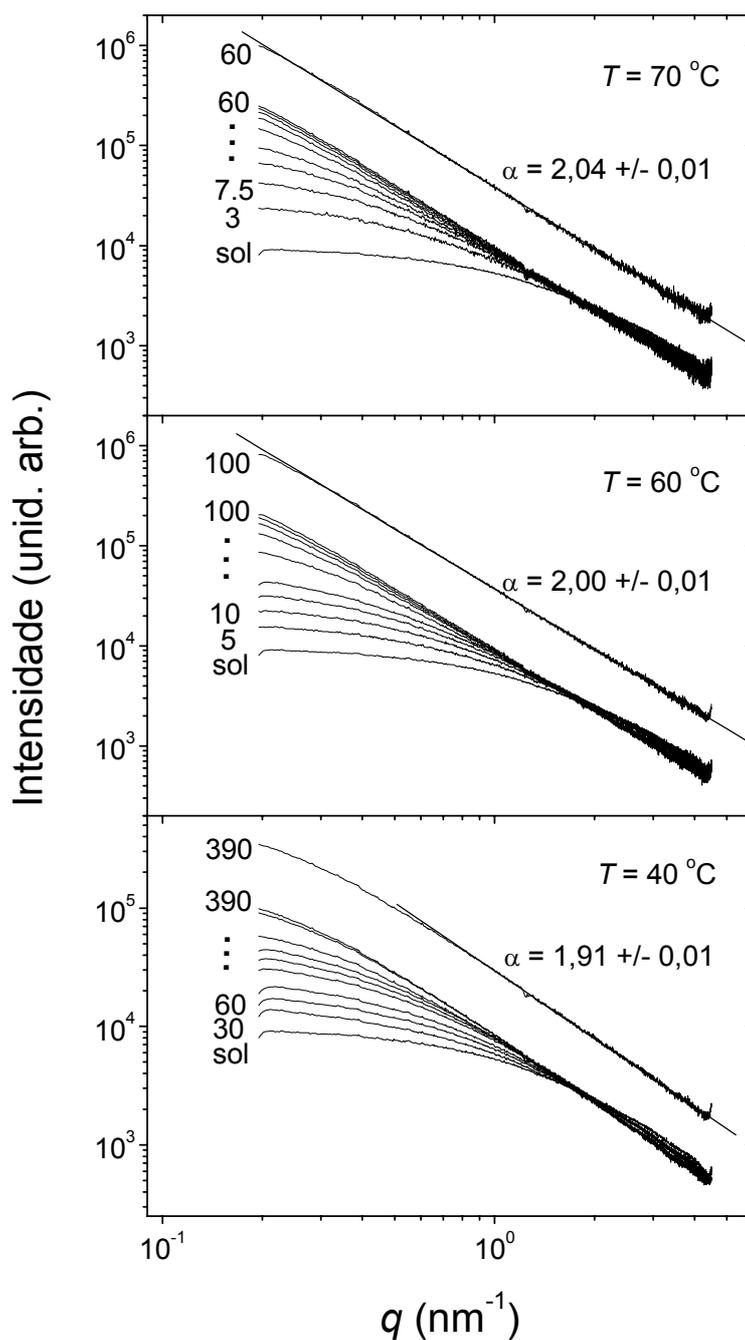


Fig. 5.2 Evolução da intensidade de SAXS em função do tempo de agregação em cada temperatura. Os tempos (em min.) de cada curva estão na seqüência, de baixo para cima: ( $40\text{ }^\circ\text{C}$ ) 30, 60, 95, 130, 160, 190, 260, 360, 390; ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) 5, 10, 15, 20, 35, 50, 65, 80, 100; ( $70\text{ }^\circ\text{C}$ ) 3, 7.5, 12, 15, 22, 30, 38, 50, 60. As curvas associadas ao último instante em cada caso foram traçadas uma segunda vez usando um fator de 3,5 na intensidade para mostrar mais claramente o ajuste da Eq. 4.9.

O expoente de espalhamento  $\alpha = 2,0$  define a dimensionalidade aparente da estrutura fractal de massa gerada no processo de agregação do sol, conforme o sistema se aproxima do ponto de geleificação. Este valor está em concordância com as medições de SAXS feitas por Schaefer and Keefer [21] no sistema TEOS se aproximando do ponto de geleificação. Estudos realizados no sistema análogo TMOS [23] apresentam valores idênticos para o expoente de espalhamento perto do ponto de gel.

A dimensão real do fractal de massa do sistema,  $D$ , está relacionada ao expoente de espalhamento  $\alpha$  através das Eqs. 4.11 e 4.12. O expoente  $\tau$  da polidispersividade (Eq. 4.10) deveria ser conhecido independentemente para se decidir entre as Eqs 4.11 e 4.12 na determinação de  $D$ . Por exemplo, na teoria de percolação  $\tau \sim 2,2$  e  $D \sim 2,5$  [22], de modo que a Eq. 4.11 está em concordância com o valor experimental  $\alpha = 2,0$ . Entretanto, como o expoente de espalhamento permanece praticamente invariante, mesmo em tempos bem além do tempo de geleificação (por exemplo,  $\alpha \sim 2,1$  depois do envelhecimento do gel por 3 dias a 60 °C, como veremos adiante), certamente depois da formação do “cluster infinito”, para o qual o espalhamento viria de uma rede coerente [75], a validade da Eq. 4.12 não pode ser descartada. Desse modo,  $\tau$  poderia ser menor que 2 ao longo do processo de agregação e o expoente  $\alpha$  seria uma medida direta da real dimensão fractal de massa da estrutura. Em todo caso, Martin e Ackerson [67] salientam que para um sistema polidisperso, é a aparente dimensão fractal de massa, mascarada pela polidispersividade, que tem importância prática aos experimentalistas, desde que se faça uma redefinição em  $M$  e  $\xi$  na Eq. 4.8 para incluir valores médios dessas grandezas, de acordo com a distribuição devida à polidispersividade dada pela Eq. 4.10.

O processo de agregação é bem caracterizado pela constância do invariante  $Q$  (Eq. 4.6) como pode ser visto na Fig. 5.3, onde  $Q$  está representado em função do tempo de agregação, em todos os casos em estudo. A avaliação da integral  $Q$  fora dos limites de medições de  $q$  ( $q < q_o = 0,19 \text{ nm}^{-1}$  e  $q > q_m = 4,4 \text{ nm}^{-1}$ ) foi feita por extrapolação supondo-se a validade da lei de Guinier (Eq. 4.3), no intervalo  $0 < q < q_o$ , e da lei de Porod (Eq. 4.5), no intervalo  $q_m < q < \infty$ .

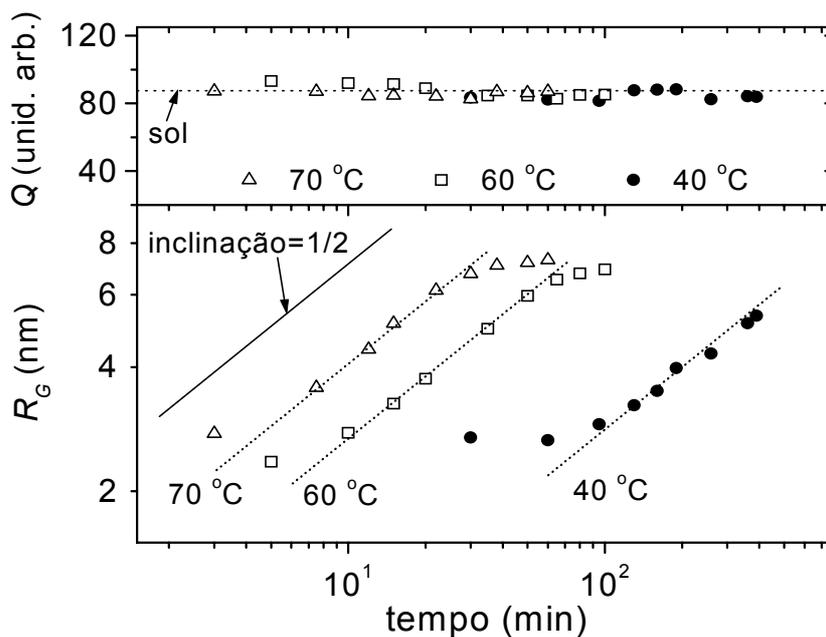


Fig. 5.3 Constância do invariante  $Q$  e evolução do raio de giração médio  $R_G$  ao longo do tempo de agregação, nas várias temperaturas. A linha horizontal pontilhada (acima) representa o valor de  $Q$  do sol original ( $pH = 2,0$ ). Linhas retas pontilhadas com inclinação  $1/2$  foram traçadas no gráfico abaixo como referência para se verificar a consistência da lei de escala  $R_G \sim t^{1/D}$  em cada temperatura.

A evolução no tempo das curvas de SAXS mostradas na Fig. 5.2 sugere que as modificações estruturais associadas ao processo de agregação são muito similares em cada temperatura, se o tempo é convenientemente re-escalado. O raio de giração médio  $R_G$  dos clusters foi determinado em função do tempo de agregação em cada temperatura, de acordo com a lei de Guinier (Eq. 4.3). Estes valores são mostrados na Fig. 5.3 em função logarítmica do tempo. Valores de  $R_G$  associados a tempos próximos ao de geleificação (retas na Fig. 5.2) são poucos confiáveis porque se a lei de potência (Eq. 4.9) é observada dentro de praticamente todo intervalo experimental de  $q$ , a lei de Guinier só poderia ser observada para  $q < q_0$ , o limite inferior de  $q$  neste arranjo experimental. O valor de  $R_G$  do sol precursor em  $pH = 2,0$  foi encontrado sendo  $1,7$  nm. Quando o  $pH$  é corrigido para  $4,5$  ocorre uma abrupta mudança no raio de giração para um valor em torno de  $2,7$  nm. Num primeiro estágio de agregação,  $R_G$  aumenta apenas

muito lentamente a partir do valor 2,7 nm, como se pode ver claramente a 40 °C na Fig. 5.3. Num estágio mais avançado, depois de um certo tempo que depende da temperatura,  $R_G$  aumenta com o tempo  $t$  de acordo com a linha reta mostrada na Fig. 5.3 traçada em escala log-log. Isto sugere que os clusters crescem seguindo uma lei de escala no tempo da forma

$$R_G \sim t^\beta . \quad (5.1)$$

O valor do parâmetro  $\beta$  é aproximadamente o mesmo e igual a 1/2 em todas as temperaturas estudadas, conforme é sugerido pela reta de inclinação 1/2 mostrada na Fig. 5.3. Portanto, concluímos que  $\beta \sim 1/2 \sim 1/D$  em todas as temperaturas. Este resultado é indicativo de um processo de agregação de cluster-cluster controlado por difusão [76, 23].

O tempo necessário para que o raio de giração médio dos clusters atingisse o valor de 5 nm,  $t_{5nm}$ , foi determinado em cada temperatura, a partir das curvas da Fig. 5.3. A Figura 5.4 mostra que  $1/t_{5nm}$  obedece uma equação de Arrhenius do tipo

$$1/t_{5nm} = C \exp(-\Delta E/RT) , \quad (5.2)$$

onde  $\Delta E$  é a energia de ativação do processo de agregação e  $C$  uma constante. A partir da inclinação da reta do gráfico de  $\log (1/t_{5nm})$  vs.  $1/T$  na Fig. 5.4 se obtém  $\Delta E = 91,7$  kJ/mol. Este valor é cerca de 10% maior do que o valor obtido ( $\Delta E = 82,4$  kJ/mol) na mesma Fig. 5.4 a partir de  $1/t_{gel}$  ( $t_{gel}$  sendo o tempo de geleificação). Os tempos de geleificação foram obtidos no intervalo de temperaturas entre 30 e 45 °C, num sistema de composição análoga, porém em recipiente aberto, usando uma pequena pá giratória para testar a modificação brusca das propriedades reológicas do meio. A diferença na energia de ativação pode estar associada aos diferentes métodos empregados na sua determinação, principalmente por causa da variação de concentração que deve ocorrer em virtude da evaporação do solvente no recipiente aberto.

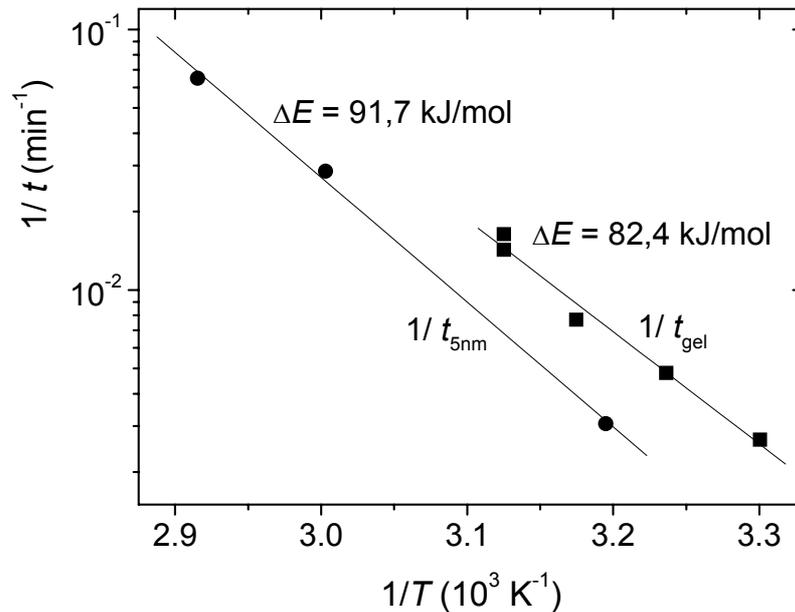


Fig. 5.4 Gráfico tipo Arrhenius usando o inverso do tempo para o cluster atingir o tamanho de 5 nm ( $1/t_{5\text{nm}}$ ) em cada temperatura e do tempo de geleificação ( $1/t_{\text{gel}}$ ). Os tempos de geleificação foram obtidos em sistemas abertos.

A Eq. 4.15, através das Eqs. 4.16 e 4.17, se ajusta muito bem aos dados experimentais em todos os casos. Exemplos de tais ajustes são mostrados na Fig. 5.5 para o sol precursor ( $p\text{H} = 2,0$ ) e para o sistema em evolução ( $p\text{H} = 4,5$ ) na temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  para vários tempos de agregação. O processo de ajuste aos dados experimentais de SAXS foi realizado fixando o parâmetro  $a_1$  em torno de  $1/q_m \sim 0,22 \text{ nm}$ , conforme sugerido pela falta de observância da lei de Porod até  $q \sim q_m$ , e ajustando os parâmetros  $A$ ,  $B$ ,  $D$  e  $\xi$  (Eqs 4.15 a 4.17) usando uma rotina iterativa de ajuste por mínimos quadrados.

O parâmetro  $A$  é aproximadamente constante em todos os casos. Este resultado é esperado porque  $A$  é proporcional ao número de partículas primárias na Eq. 4.15 e também está em concordância com a constância encontrada no invariante  $Q$  (Fig. 5.3). A dimensão fractal de massa  $D$  foi encontrada variando com o tamanho característico  $\xi$  do cluster (portanto com o grau de agregação) de acordo com a Fig. 5.6. O número de partículas primárias por cluster,  $N_{\text{médio}} = 1 + B$ , é mostrado na Fig. 5.7 em função do tamanho do cluster  $\xi$ .

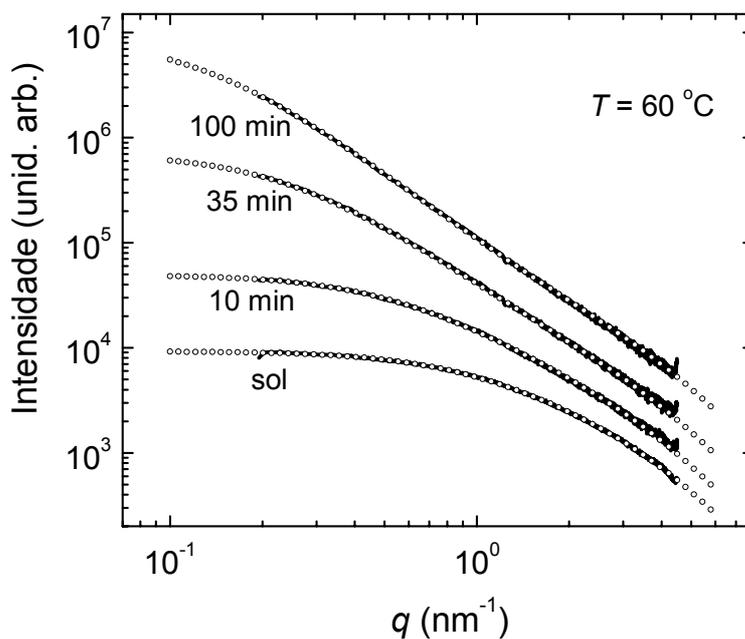


Fig. 5.5 Exemplos do ajuste do modelo de Freltoft *et al.* [72] (Eqs. 4.15, 4.16 e 4.17) ao longo do processo de agregação a  $60^\circ\text{C}$ . (o o o o o): modelo; (—): experimental. As intensidades estão multiplicadas na seqüência pelos fatores 1, 2, 5 e 12.

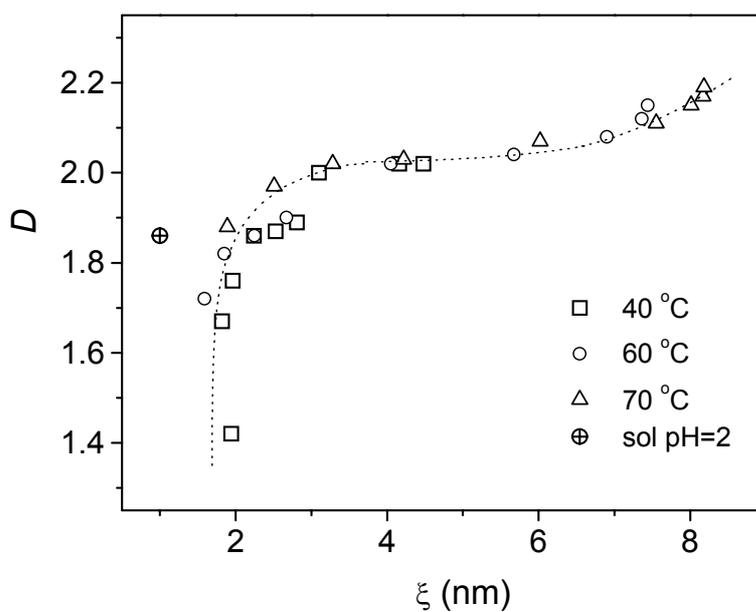


Fig. 5.6 Evolução da dimensão fractal de massa em função do tamanho médio do cluster. A linha pontilhada foi traçada para guiar os olhos.

Fig. 5.7 Número médio de partículas primárias por cluster em função do tamanho do cluster. A linha reta pontilhada é o gráfico da Eq. 5.3 ( $N_{\text{médio}} \propto \xi^D$ ) com  $D=2,05$ , que corresponde ao valor médio de  $D$  dentro do intervalo de  $\xi$  onde  $D$  se mostrou aproximadamente estacionário.

A Fig. 5.6 mostra que  $D$  diminui quando se muda o  $pH$  de 2,0 (sol precursor,  $D \sim 1,9$ ) para 4,5 ( $D \sim 1,4$  a 1,7, dependendo do tempo e temperatura) enquanto o tamanho dos clusters  $\xi$  aumenta de  $\sim 1$  nm a  $\sim 2$  nm. Este aumento em  $\xi$  é concordante com o aumento proporcional em  $R_G$  encontrado na mudança do  $pH$ . O número de partículas por cluster  $N_{\text{médio}}$  também aumenta durante o estágio de mudança do  $pH$ , conforme pode ser visto na Fig. 5.7. Portanto, a mudança do  $pH$  de 2 para 4,5 provoca o aparecimento de clusters maiores (maior  $\xi$  e maior  $N_{\text{médio}}$ ) e menos compactos (menor  $D$ ) com relação aos clusters do sol precursor original.

Com o decorrer do tempo, em condições isotérmicas e  $pH = 4,5$ , o primeiro estágio de agregação é caracterizado pela constância de  $\xi$  (como pode ser visto na Fig 5.6 e também na Fig 5.3, pois  $\xi$  é proporcional a  $R_G$ ) e aumento de ambos:  $D$  (Fig. 5.6) e  $N_{\text{médio}}$  (Fig. 5.7). Isto significa que o estágio inicial de agregação isotérmica, logo que o  $pH$  é corrigido, envolve a incorporação de partículas primárias aos clusters, aumentando  $N_{\text{médio}}$ , junto com a compactação dos clusters, aumentando  $D$ , sem, entretanto, mudar substancialmente  $\xi$ , que se mantém em torno de  $\sim 2$  nm (ou  $R_G \sim 2,7$  nm). Quando  $D$

atinge um valor próximo de 2,0, este valor se mantém aproximadamente estacionário (Fig. 5.6) enquanto os clusters crescem por incorporação, provavelmente, de outros clusters aumentando rapidamente  $N_{médio}$  (Fig. 5.7). Este estágio é o mesmo daquele no qual a lei de escala  $R_G \sim t^\beta$  foi observada para a variação de  $R_G$  com o tempo (Fig. 5.3), que é indicativo de um processo de agregação de cluster-cluster controlado por difusão.

O aparente aumento de  $D$  nos últimos estágios, próximo do ponto de gel, conforme mostra a Fig. 5.6 para  $\xi > 7$  nm, deve estar associado com o limite superior da escala de comprimentos explorada experimentalmente pelo vetor  $q$ , conforme salientado em relação aos valores pouco confiáveis de  $R_G$  determinados próximo ao ponto de gel. O método aplicado, nessas condições experimentais, parece fornecer valores confiáveis e estáveis para  $D$  dentro do intervalo de comprimentos  $\sim 2,5$  nm  $< \xi < \sim 7$  nm. O valor médio de  $D$  neste intervalo foi de 2,05 em concordância com o valor obtido diretamente pela medida do expoente de espalhamento (Eq. 4.9) próximo ao ponto de gel ( $\alpha \sim 2$ ).

Do conceito de fractal de massa ( $M \sim \xi^D$ ) e tendo em mente que a massa do cluster fractal é proporcional a  $N_{médio}$ , concluímos que:

$$N_{médio} \propto \xi^D . \quad (5.3)$$

A Fig 5.7 mostra a reta traçada da Eq. 5.3, em escala log-log, usando o valor médio  $D=2,05$  ajustada aos valores de  $N_{médio}$  no intervalo  $2,5$  nm  $< \xi < \sim 7$  nm. Pontos experimentais pertencentes à região abaixo da linha reta da Fig. 5.7 estão associados a valores de  $D$  menores do que 2,05, enquanto que acima, a valores maiores que 2,05. Conforme salientado, o aparente afastamento de  $D$  para  $\xi > \sim 7$  nm deve estar associado com o limite superior da escala de comprimentos com que se observa a estrutura, o qual fica limitado pelo menor valor de  $q$  ( $q_0$ ) experimentalmente acessível.

## Conclusões (Cap. 5)

O processo de agregação de sóis de sílica obtidos pela sono-hidrólise do TEOS produz, próximo ao ponto de geleificação, estruturas fractais de massa com aparente dimensão fractal ( $D$ ) em torno de 2,0, na escala de comprimentos explorada por SAXS neste estudo.

O sol precursor ( $pH=2$ ) exhibe clusters com tamanho médio de  $\sim 1$  nm ( $R_G \sim 1,8$  nm) e dimensão fractal de massa  $D \sim 1,9$ . Aumentando o pH para 4,5, o raio de giração médio dos clusters ( $R_G$ ) e o número de partículas primárias por cluster aumentam, mas a estrutura torna-se menos compacta com  $D \sim 1,4$ .

Nos primeiros estágios de agregação,  $D$  aumenta para  $\sim 2,0$  por incorporação de partículas primárias aos clusters, sem entretanto mudar o tamanho médio deles. A partir desse estágio, a agregação prossegue no tempo ( $t$ ) seguindo uma lei de escala descrita por  $R_G \sim t^{1/D}$  em todas as temperaturas. Isto indica a atuação de um processo de agregação cluster-cluster controlado por difusão. A energia de ativação do processo foi estimada em 91,7 kJ/mol.

Um artigo deste estudo da cinética de agregação dos sonogéis derivados do TEOS está publicado no *Journal of Non-Crystalline Solids* (referência [77]).

## Capítulo 6

### Envelhecimento e troca de solventes de sonogéis

Neste capítulo apresentamos um estudo das transformações estruturais associadas ao envelhecimento e troca de solventes de amostras de sonogéis preparadas de acordo com a seção 3.3.

A Figura 6.1 mostra as curvas de intensidade de SAXS  $I(q)$  em função do módulo do vetor de espalhamento  $q$  para sonogéis de TEOS em função do tempo de envelhecimento em condições saturadas a 60 °C e pH 4,5. A Figura 6.1 também mostra as curvas de SAXS de amostras envelhecidas depois da troca da fase líquida por etanol e por CO<sub>2</sub> líquido, a última seguida de extração supercrítica do CO<sub>2</sub> (aerogel). O espalhamento pelo sol precursor (pH = 2,0) é mostrado na figura para direta comparação.

A intensidade de SAXS pelos géis envelhecidos até 14 dias em condições saturadas a 60 °C segue a lei de potência dada pela Eq. 4.9, porém a dimensão fractal da estrutura fractal de massa associada aumenta gradualmente com o tempo neste período. A tabela 6.I mostra a evolução de expoente  $\alpha$  neste período. O aparente aumento da dimensão fractal de massa com o tempo de envelhecimento deve estar associado à formação de estruturas mais compactas, conforme prevê a Eq. 4.8.

A Fig. 6.2 mostra o espectro de absorção no UV-visível para o sol precursor e para o gel em diferentes tempos de envelhecimento em condições saturadas. A absorção na região UV aumenta com o tempo de envelhecimento. O aumento da absorção no UV não pode ser explicado somente pelo progresso da reação de condensação, uma vez que a condensação promove um aumento no número de ligações Si-O-Si, provocando diminuição na absorção UV [78]. Nós atribuímos o aumento da absorção no UV ao processo de sinéresis, que geralmente acompanha o progresso da condensação durante envelhecimento em condições saturadas, enquanto a rede permanece flexível. Assim, o aumento da absorção no UV seria causado pelo aumento dos centros de absorção na contração da rede durante o envelhecimento. Este processo está em concordância com o

aumento da dimensão fractal de massa  $D$  observado durante o envelhecimento dos sonogéis.

Conforme foi salientado anteriormente, a real dimensão fractal de massa  $D$  está relacionada com  $\alpha$  através da Eq. 4.11 ou Eq. 4.12. O parâmetro da polidispersividade  $\tau$  (Eq. 4.11) deve ser medido de forma independente para se determinar o valor de  $D$ . Entretanto, como  $\alpha$  aumentou apenas discretamente num longo período de envelhecimento, certamente depois da formação de um cluster “infinito”, que espalharia como uma rede coerente, não se descarta a possibilidade da Eq. 4.12 ser própria para caracterizar a estrutura do gel envelhecido. De qualquer modo, a correlação entre os resultados de SAXS e absorção UV indicam a formação de estruturas mais compactas com o tempo de envelhecimento dos sonogéis.

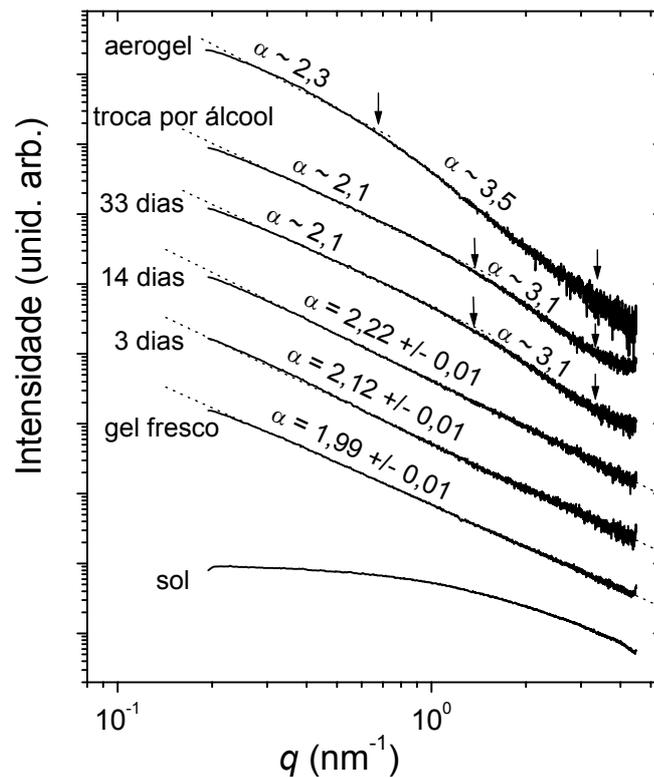


Fig. 6.1 Intensidades de SAXS de sonogéis em função do tempo de envelhecimento a 60 °C em condições saturadas e depois da troca de solvente por álcool e também por CO<sub>2</sub> líquido seguido de extração supercrítica de CO<sub>2</sub> (aerogel). As intensidades estão multiplicadas por fatores diferentes para a separação das curvas.

Tabela 6.I Expoente  $\alpha$  da lei de potência  $I(q) \propto q^{-\alpha}$  observada no envelhecimento de géis em condições saturadas a 60 °C e pH 4,5 por um período de 14 dias.

Tempo	$\alpha$
Gel fresco	$1,99 \pm 0,01$
3 dias	$2,12 \pm 0,01$
14 dias	$2,22 \pm 0,01$

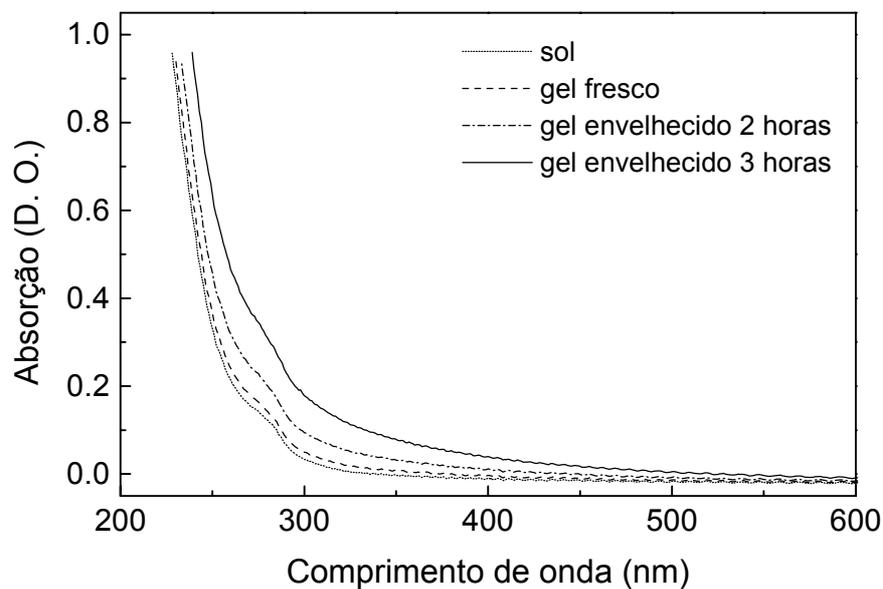


Fig. 6.2 Espectro de absorção no UV-visível dos sonogéis em diferentes tempos de envelhecimento em condições saturadas.

A curva de intensidade de SAXS do sonogel com 33 dias de envelhecimento a 60 °C em condições saturadas (Fig. 6.1) exhibe um discreto "crossover" por volta de  $q_s \sim 1,4 \text{ nm}^{-1}$  (indicado por uma seta na Fig. 6.1), aparentemente separando dois distintos regimes de lei de potência da intensidade sobre  $q$ . O primeiro, com expoente de espalhamento  $\alpha \sim 2,1$ , no intervalo aproximado entre  $q_o \sim 0,19 \text{ nm}^{-1}$  e  $q_s \sim 1,4 \text{ nm}^{-1}$ , está associado com a estrutura fractal de massa original do gel. O segundo, com expoente de espalhamento  $\alpha \sim 3,1$ , no intervalo aproximado entre  $q_s \sim 1,4 \text{ nm}^{-1}$  e  $q_{sf} \sim 3,3 \text{ nm}^{-1}$  (indicado pelas setas na Fig. 6.1), está associado à formação de uma estrutura fractal de superfície. De acordo com a Eq. 4.14, a dimensionalidade desta superfície fractal é  $D_S \sim$

2,9, valor muito próximo de 3, revelando a extrema rugosidade que pode ser associada a ela.

A estrutura do gel praticamente não se altera com a troca da fase líquida por álcool (etanol) depois de 33 dias de envelhecimento a 60 °C, conforme pode ser constatado pelo espalhamento da amostra em questão na Fig. 6.1. A dimensão do fractal de massa desta amostra é  $\sim 2,1$  ( $\alpha \sim 2,1$ ), valor praticamente idêntico ao da amostra envelhecida por 33 dias sem a troca. A dimensão do fractal de superfície desta amostra é  $D_S \sim 2,9$  ( $\alpha \sim 3,1$ ), valor pouco menor do que o da amostra sem a troca, o que revela uma pequena tendência de alisamento da superfície rugosa com a troca da fase líquida. Como as curvas de intensidade de SAXS associadas às duas amostras em questão são praticamente paralelas, então a modificação estrutural essencial é a variação de contraste associada à troca dos solventes. De fato, a curva da intensidade de SAXS normalizada foi encontrada sendo maior na amostra submetida à troca por álcool (maior contraste) do que na amostra sem a troca.

As medições de SAXS em condições saturadas de amostras que sofreram troca do solvente por acetona foram de difícil execução. As condições saturadas não puderam ser mantidas por muito tempo em virtude de a acetona solver a cola que mantinha selado o porta-amostra com as lâminas de mylar. Entretanto, a Fig. 6.3 mostra uma curva de intensidade de SAXS coletada nos primeiros instantes de exposição ao feixe de raios-X por uma amostra saturada em acetona colocada no porta-amostra, apenas coberta lateralmente por lâminas de mylar. Embora a estatística de contagem dessa curva não seja muito boa, podemos verificar que as duas curvas mostradas Fig. 6.3 são aproximadamente paralelas. Portanto, concluímos que a troca do solvente por acetona também não modifica substancialmente a estrutura dos géis envelhecidos em condições saturadas. No capítulo seguinte apresentamos um estudo “in situ” da cinética de secagem dessa amostra trocada por acetona.

Com a extração supercrítica do  $\text{CO}_2$ , os aerogéis resultantes exibem modificações estruturais um pouco mais pronunciadas. A Fig. 6.1 mostra que o "crossover", que separa os dois regimes mencionados de lei potência da intensidade sobre  $q$  nos géis envelhecidos, desloca-se para um valor menor de  $q$ , algo em torno de  $q_s \sim 0,65 \text{ nm}^{-1}$ . A dimensão do fractal de massa aqui é cerca de  $D \sim 2,3$  ( $\alpha \sim 2,3$ ) e o de superfície  $D_S \sim 2,5$  ( $\alpha \sim 3,5$ ).

A superfície fractal nos aerogéis é menos rugosa (menor  $D_S$ ) quando comparada com os géis úmidos envelhecidos, mas o intervalo na escala de comprimentos da sua definição é aumentado. A superfície do aerogel é fractal com dimensionalidade  $D_S \sim 2,5$ , no intervalo de comprimentos entre  $1/q_s \sim 1,5$  nm até  $1/q_{sf} \sim 0,3$  nm. A estrutura da superfície fractal torna-se menos rugosa por causa do fluxo de massa que acompanha o processo supercrítico de secagem, que deve causar um alisamento nas bordas mais agudas da superfície. A estrutura fractal de massa torna-se um pouco mais compacta também ( $D \sim 2,3$ ), embora o intervalo na escala de comprimentos associado a ela torne-se muito pequeno para que a estrutura possa ainda ser considerada um fractal de massa.

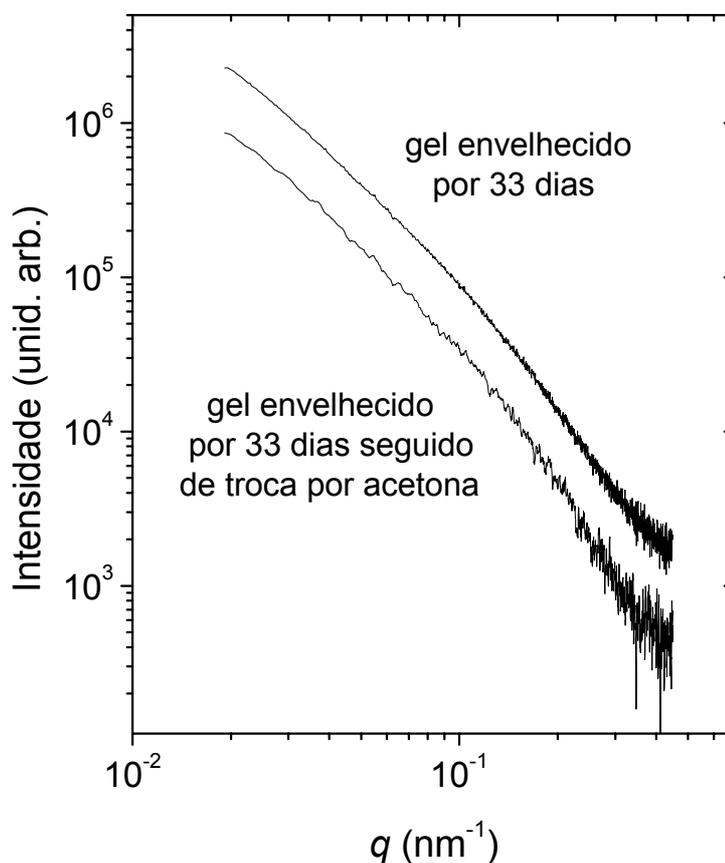


Fig. 6.3 Intensidade de SAXS por amostra saturada envelhecida em pH 4,5 por 33 dias a 60 °C e depois da troca completa da fase líquida por acetona.

## Conclusões (Cap. 6)

O envelhecimento dos sonogés em condições saturadas e  $pH$  4,5 produz um aumento na dimensão fractal de massa, variando de  $D \sim 2,0$  no gel fresco até  $\sim 2,2$  no gel envelhecido por 14 dias a  $60^\circ C$ . Esta observação é consistente com o processo de sinérisis que acompanha o envelhecimento do gel em condições saturadas.

Para longos tempos de envelhecimento, o sonogel apresenta uma transição parcial de fractal de massa para fractal de superfície, na região de Porod. A superfície associada parece extremamente rugosa com dimensão fractal de superfície  $D_S \sim 2,9$ .

As características gerais da estrutura fractal dos sonogéis não mudam com a troca do solvente por álcool ou acetona. Nos aerogéis, o intervalo de comprimentos do fractal de superfície se alarga dentro da região de Porod, enquanto  $D_S$  diminui para 2,5. As características do fractal de massa são menos aparentes nos aerogéis.

Um artigo deste estudo descrevendo a evolução estrutural que acompanha o envelhecimento e a troca de solventes está publicado no *Journal of Non-Crystalline Solids* (referência [79]).

## Capítulo 7

### Cinética de secagem de sonogel com fase líquida trocada por acetona

Neste capítulo apresentamos um estudo “in situ” por SAXS da cinética de secagem à temperatura ambiente de uma amostra de sonogel com fase líquida trocada por acetona preparada conforme descrito na seção 3.3.

A atenuação da amostra ( $A$ ), definida pela razão de intensidades entre o feixe de raios-x incidente na amostra e aquele transmitido através dela, foi medida juntamente com as curvas de intensidade de SAXS  $I(q)$  em função do tempo de secagem do gel à temperatura ambiente.

A Fig. 7.1 mostra a evolução da intensidade de SAXS  $I(q_1)$ , medida num valor fixo  $q_1 = 0,22 \text{ nm}^{-1}$ , e da atenuação da amostra em função do tempo de secagem. Três estágios distintos aparecem na Fig. 7.1: (I) diminuição de  $I(q_1)$  e aumento de  $A$ ; (II) aumento de  $I(q_1)$  e diminuição de  $A$ ; e (III) diminuição de  $I(q_1)$  e constância de  $A$ .

O estágio I é atribuído ao colapso da rede no qual a contração do gel é responsável pelas modificações estruturais. Este estágio está associado ao período de taxa constante de evaporação (CRP), frequentemente reportado na secagem de xerogéis. Neste período, o menisco líquido/vapor é mantido na superfície externa do gel, incapaz de penetrar os poros enquanto o gel se colapsa. Como os poros não se esvaziam, não há variações de contraste durante este estágio, de modo que o modelo de ‘duas fases’ espalhando se aplica na análise das curvas de SAXS.

O estágio II é atribuído a variações de contraste por causa da penetração do menisco líquido/vapor nos poros quando a o colapso da rede cessa, no instante em que a rede torna-se rígida suficiente para resistir maiores contrações. Como a intensidade de SAXS é proporcional ao quadrado da diferença entre as densidades eletrônicas das duas fases, espera-se que a intensidade aumente com o esvaziamento de poros. O esvaziamento de poros deveria começar pelos poros maiores por causa da relação de Kelvin entre o raio de poro e a pressão de vapor de equilíbrio, em analogia com o ramo

de desorção num experimento de adsorção de gases. A análise de SAXS em sistemas com ‘três densidades eletrônicas’ é muito complexa.

O estágio III está associado a evoluções estruturais mais profundas nos microclusters (ou partículas secundárias) dos sonogéis.

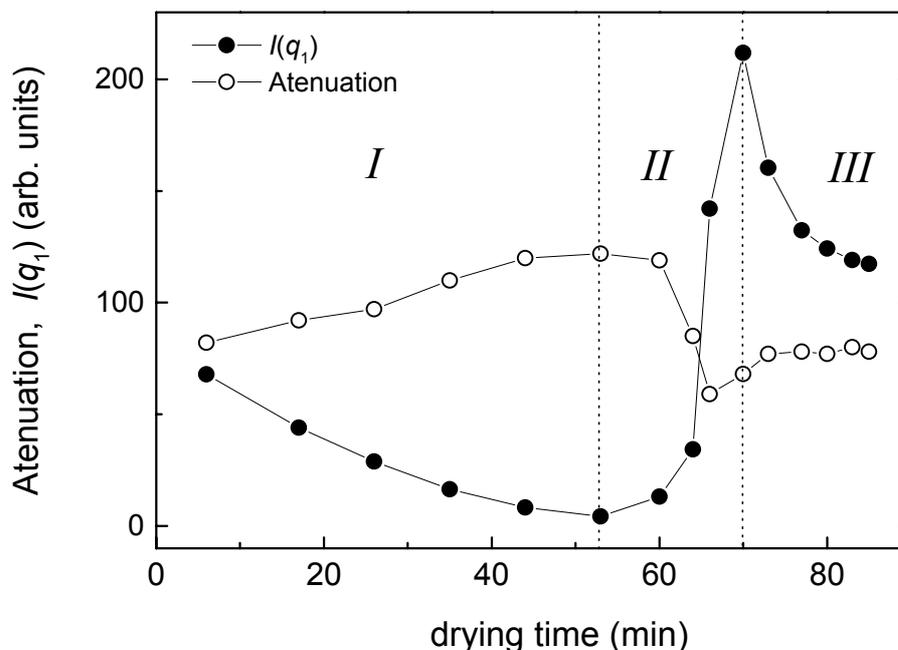


Fig. 7.1 Períodos estabelecidos por SAXS na secagem à temperatura ambiente de sonogel com fase líquida trocada por acetona: (I) colapso da rede saturada; (II) variação de contraste por esvaziamento de poro; (III) evolução estrutural nos microclusters.

A Figura 7.2 mostra as curvas de intensidade de SAXS  $I(q)$  em função do tempo durante os três estágios estabelecidos na Fig. 7.1. O modelo simplificado de fractal de massa dado pela Eq. 4.18 junto com a lei de potência dada pela Eq. 4.9 foram considerados para a análise dos resultados de SAXS.

Durante o período de colapso da rede (estágio I), o modelo fractal de massa da Eq. 4.18 se ajusta bem aos dados experimentais na região de pequenos e intermediários valores de  $q$ , até cerca de  $q \sim 1.5 \text{ nm}^{-1}$ . A partir desse ponto, o espalhamento segue a lei de potência dada pela Eq. 4.9, com o expoente  $\alpha$  aumentando de  $\sim 3,4$  até  $\sim 4,0$  durante o estágio I. Esta faixa de valores para  $\alpha$  é compatível com um fractal de superfície na

ragião de Porod. O ‘crossover’ de estrutura fractal de massa para fractal de superfície é atribuído à superfície dos microclusters, que é rugosa no início e vai se tornando mais lisa à medida que a rede colapsa, uma vez que  $\alpha$  tende para 4.0 ( $D_S \rightarrow 2$ ). Os parâmetros estruturais associados ao fractal de massa ( $\xi$  e  $D$ ) e ao fractal de superfície dos microclusters ( $D_S$ ) são mostrados na Fig. 7.3 em função do tempo de colapso da rede. A diminuição de  $\xi$  e aumento de  $D$  é compatível com uma compactação da estrutura à medida que a rede colapsa.

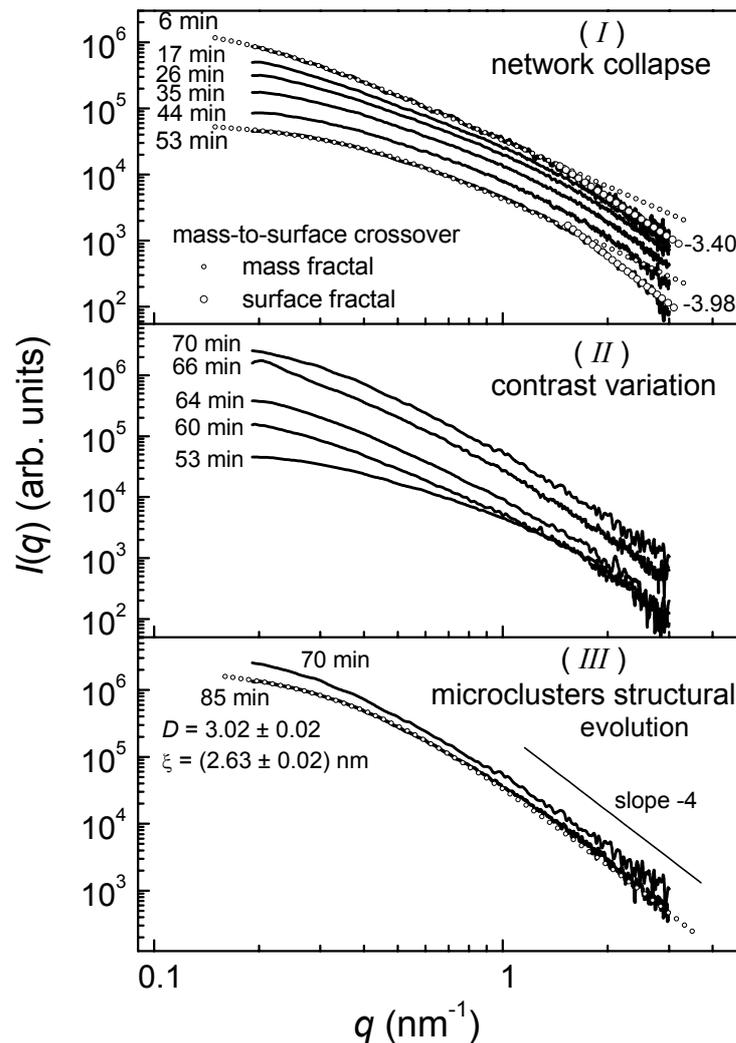


Fig. 7.2 Evolução da intensidade de SAXS ao longo dos períodos de secagem estabelecidos na Fig. 7.1. (○) Ajuste do modelo fractal de massa (Eq. 4.18) na região intermediária de  $q$ . (●) Ajuste da lei de potência (Eq. 4.9) na região de Porod.

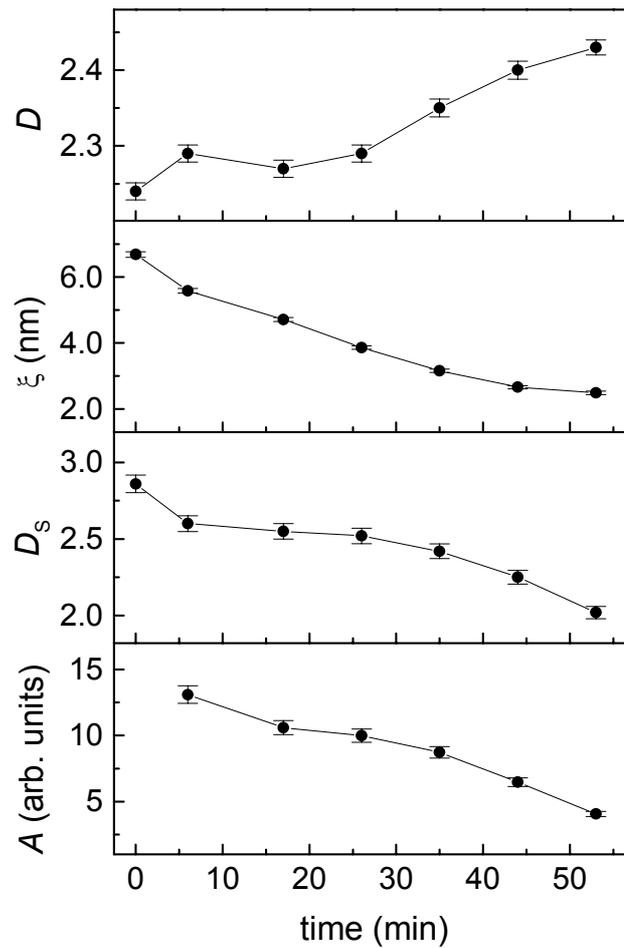


Fig. 7.3 Evolução dos parâmetros estruturais obtidos por SAXS ao longo do período de colapso da rede na secagem de sonogéis com fase líquida trocada por acetona.

Durante o estágio de variação de contraste (estágio II) os poros maiores se esvaziam primeiro, em concordância com a relação de Kelvin, uma vez que a intensidade de SAXS aumenta primeiro na região de pequenos  $q$ . Isto pode ser visto, por exemplo, nas curvas de intensidade das amostras com 53 min e 60 min na Fig. 7.2.

As evoluções estruturais associadas ao estágio III são atribuídas à compactação final e alisamento da superfície dos microclusters (ou partículas secundárias), uma vez que  $D \rightarrow 3$  e  $\alpha \rightarrow 4.0$  ( $D_s \rightarrow 2$ ), exatamente como num sistema clássico de ‘duas fases’ espalhando.

A passagem de estrutura fractal de massa para fractal de superfície, sugerida pelo ‘crossover’ nas curvas de intensidade em torno de  $q_1 \sim 1,5 \text{ nm}^{-1}$  [Fig. 7.2(I)], pode

ser entendida com base no seguinte modelo: o gel úmido envelhecido é composto por partículas secundárias (ou microclusters) com comprimento característico  $a \sim 1/q_1 \sim 0,67$  nm e superfície extremamente rugosa no início da secagem ( $D_S \sim 3$ ), que se ligam umas às outras para formar uma estrutura fractal de massa, com comprimento característico  $\xi$  e dimensão fractal de massa  $D$ . Este modelo é similar àquele descrito por Vacher *et al.* [74] em aerogéis de sílica, inclusive com respeito ao ‘crossover’ em  $q_1 \sim 1,5$  nm<sup>-1</sup>. Conforme a rede colapsa, a estrutura fractal torna-se mais compacta, decrescendo  $\xi$  e aumentando  $D$ , e a superfície dos microclusters torna-se mais alisada. A compactação da rede é também responsável pela diminuição da intensidade de SAXS em virtude do aumento da interferência entre as ondas espalhadas de diferentes partes da amostra conforme elas se aproximam no colapso da rede.

A evolução da estrutura, ao longo do período de contração da rede, pode ser acompanhada através da densidade  $\rho_\xi$  da estrutura fractal de massa.  $\rho_\xi$  pode ser calculada a partir dos parâmetros de SAXS  $\xi$ ,  $D$  e  $a$  através da equação [74]

$$\Delta\rho_\xi/\Delta\rho_a = (\xi/a)^{D-3}, \quad (7.1)$$

onde  $\Delta\rho_\xi = \rho_\xi - \rho_L$  e  $\Delta\rho_a = \rho_a - \rho_L$ , com  $\rho_L$  sendo a densidade da fase líquida (acetona) e  $\rho_a$  a densidade das partículas secundárias microclusters.  $\rho_a$  foi estimado através da Eq. 7.1 usando os seguintes valores medidos para o gel no início da secagem:  $\rho_\xi = \rho_{\text{wetgel}} = 0,96$  g/cm<sup>3</sup>,  $D = 2,24$  e  $\xi = 6,68$  nm. Nós obtivemos  $\rho_a = 1,78$  g/cm<sup>3</sup>, um valor menor do que o valor freqüentemente cotado para a sílica fundida ( $\sim 2,2$  g/cm<sup>3</sup>), revelando que há alguma estruturação de partículas primárias dentro dos microclusters. A Figura 7.4 mostra a evolução da densidade  $\rho_\xi$  determinada pela Eq. 7.1, usando  $\rho_a = 1,78$  g/cm<sup>3</sup>,  $a = 0,67$  nm e os valores de  $\xi$  da Fig. 7.3. A partir dos valores da densidade  $\rho_\xi$ , a fração de volume da fase líquida foi estimada como sendo 0,83 no início do processo de secagem e 0,50 no final do período de colapso da rede.

A diminuição da intensidade de SAXS no estágio III, depois da variação de contraste, é atribuída à evolução estrutural dos microclusters, os quais estariam se contraindo para valores de densidades maiores do que aquele 1,78 g/cm<sup>3</sup> dos microclusters ainda saturados. Se considerarmos que a densidade final dos microclusters é próxima àquela da sílica ( $\sim 2,2$  g/cm<sup>3</sup>), então a contração de volume dos microclusters

deveria aumentar a contração total do gel de cerca de 19%, de modo que a fração total de volume de poros  $\phi$  do gel seco deveria ser 0,59.

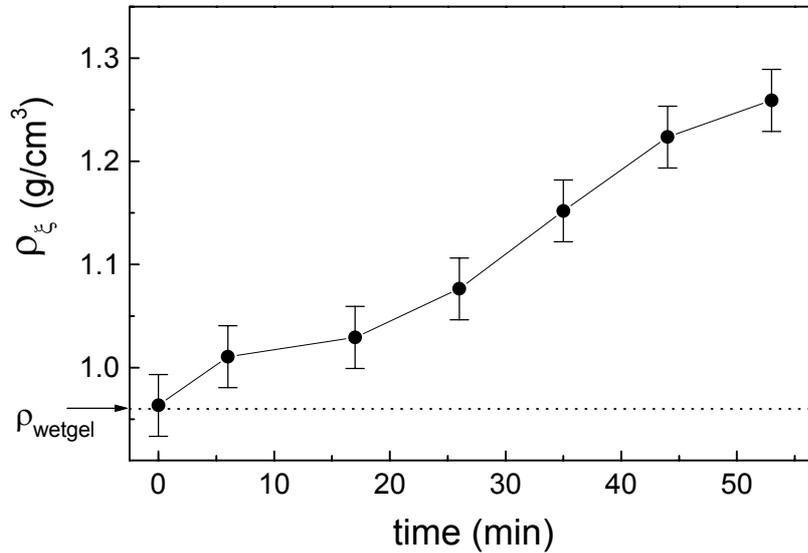


Fig. 7.4 Evolução da densidade aparente  $\rho_\xi$  ao longo do período de colapso da rede estimada através da Eq. 7.1, usando os valores de  $\xi$  da Fig. 7.3,  $\rho_a = 1,78$  g/cm<sup>3</sup>,  $a = 0,67$  nm e a densidade da acetona.

As características estruturais dos géis secos (final do estágio III) foram analisadas com base também na Eq. 4.18. A Figura 7.2 (III) mostra que a Eq. 4.18 se ajusta novamente bem aos dados de SAXS para a amostra depois de 85 min de secagem. Singularmente, a dimensão fractal  $D$  encontrada aproxima-se do valor 3 e a intensidade decai assintoticamente proporcional a  $q^{-4}$  na região de Porod, em concordância com a lei de Porod.

O fato da intensidade se anular ou não conforme  $D \rightarrow 3$  tem sido objeto de alguma discussão [80]. A intensidade de SAXS de um fractal randômico com  $D \neq 3$  decai proporcionalmente a  $q^{-D}$ , para  $q\xi \gg 1$ , onde  $\xi$  é o tamanho característico do fractal [81]. Surpreendentemente, a Eq. 4.18 é capaz de descrever bem aos dados experimentais do gel seco com  $D = 3$  e descrever o decaimento assintótico de acordo com a lei de Porod, i.e., decaindo proporcional a  $q^{-4}$  em vez de  $q^{-D}$ . De fato, uma inspeção mais cuidadosa na Eq. 4.18 mostra que, para  $D = 3$ ,  $I(q)$  decai com  $q^{-4}$ , desde que  $\sin[2\arctg(q\xi)] \rightarrow \sin[2(\pi/2 - 1/q\xi)] \rightarrow 2/q\xi$  as  $q\xi \gg 1$ . Como a Eq. 4.18 é própria

para descrever estruturas fractais de massa, é razoável admitir que  $D = 3$  corresponde a um objeto homogêneo dentro de uma escala de tamanho  $\xi$ , com superfície lisa, uma vez que  $I(q) \sim q^{-4}$  for  $q\xi \gg 1$ .

Nestas condições, a superfície por unidade de volume  $S/V$  da amostra no final do processo de secagem (final do estágio III) pode ser obtida pela lei de Porod através da Eq. 4.7, usando  $\phi = 0,59$ . O comprimento de inomogeneidade de Porod  $l_{IN}$  [82] dessa estrutura pode ser obtido exclusivamente dos dados de SAXS através da equação

$$l_{IN} = 4Q/\pi K_P, \quad (7.2)$$

onde  $K_P$  é constante da lei de Porod (Eq. 4.5) e  $Q$  o invariante (Eq. 4.6). Nós obtivemos  $l_{IN} = (2,79 \pm 0,16)$  nm e  $S/V = (0,35 \pm 0,02)$  nm<sup>-1</sup>, o que corresponde cerca de 385 m<sup>2</sup>/g, se se considera que partículas de sílica com  $\sim 2,2$  g/cm<sup>3</sup> ocupam a fração de volume remanescente  $[(1-\phi) = 0,41]$  do gel seco. Xerogéis monolíticos obtidos por secagem lenta de sonogéis sem troca de fase líquida exibem superfície específica de cerca de 380 m<sup>2</sup>/g [83], em boa concordância com o presente gel seco, proveniente de sonogel trocado por acetona. O comprimento de inomogeneidade de Porod  $l_{IN} = 2,79$  nm está também em concordância com o comprimento característico  $\xi = 2,63$  nm obtido pelo ajuste da Eq. 4.18 ao gel seco [Fig. 7.2 (III)].

O resultado de  $D = 3$  junto com o comportamento  $I(q) \sim q^{-4}$  para  $q\xi \gg 1$  também poderia ser interpretado como o espalhamento por uma sistema que é uma superfície fractal extremamente rugosa de modo que seu contorno preenche todo o volume dentro uma escala de comprimento menor do que  $\xi \sim 2,7$  nm, conforme estabelecido por by Rojanski *et al.* [84] para sílica mesoporosa, com base num estudo integrado combinando adsorção, transferência de energia eletrônica e SAXS. Entretanto, este é um quadro complexo para ser elucidado exclusivamente a partir de nossos dados de SAXS.

## Conclusões (Cap. 7)

Os períodos estabelecidos por SAXS na secagem de sonogéis de sílica com a fase líquida trocada por acetona estão em concordância com os períodos clássicos de secagem estabelecidos com base nas características da taxa de evaporação da fase líquida na obtenção de xerogéis.

A estrutura do gel úmido é formada por partículas secundárias ou microclusters com densidade  $\sim 1,78 \text{ g/cm}^3$ , tamanho característico  $a \sim 0,67 \text{ nm}$  e superfície fractal, que se ligam umas às outras para formarem uma estrutura fractal de massa com dimensão fractal  $D = 2,24$  e comprimento característico  $\xi \sim 6,7 \text{ nm}$ .

À medida que a rede se contrai durante o período de taxa constante (CRP) de evaporação, no qual o menisco líquido/vapor permanece fora do volume do gel, a estrutura fractal de massa torna-se mais compacta aumentando  $D$  e reduzindo  $\xi$ , com alisamento da superfície fractal dos microclusters. A evolução da densidade do gel úmido foi determinada exclusivamente a partir dos parâmetros estruturais  $\xi$ ,  $D$  e  $a$  obtidos por SAXS.

A estrutura do gel seco no final do período de secagem apresenta comprimento de inomogeneidade de Porod de  $\sim 2,8 \text{ nm}$  e superfície específica de  $\sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$ , em concordância com a superfície específica de xerogéis obtidos por secagem lenta de sonogéis sem troca de fase líquida.

Um artigo desse estudo da evolução estrutural na secagem de sonogéis com fase líquida trocada por acetona está publicado no *Physical Review B* (referência [85]).

## Capítulo 8

### Evolução estrutural em xerogéis sílica tratados termicamente

A Figura 8.1 mostra as curvas de intensidades de SAXS para os xerogéis tratados termicamente em temperaturas de até 1100 °C. A preparação de amostras e as condições de medida estão descritas na seção 3.4. As curvas foram analisadas com base no espalhamento em lei de potência por fractais (Eq. 4.9), na lei de Porod (Eq. 4.4) e na lei de Guinier (Eq. 4.3).

O xerogel tratado a 60 °C exibe aparentemente uma estrutura fractal de superfície com dimensão fractal  $D_S = 2,5$  ( $\alpha \sim 3,5$  na Fig. 8.1), na região de Porod entre  $1/q_l \sim 1$  nm e  $1/q_m \sim 0,2$  nm. Esta estrutura torna-se extremamente rugosa a 120 °C ( $D_S \sim 3$ , porque  $\alpha \sim 3$  na Fig. 8.1) e a 150 °C aparentemente converte-se numa estrutura fractal de massa com dimensionalidade fractal de massa  $D \sim 2,4$  ( $\alpha \sim 2,4$ ), numa escala de comprimentos entre  $1/q_l \sim 1,5$  nm e  $1/q_m \sim 0,2$  nm. Isto significa que até esta temperatura o processo relaciona-se com o esvaziamento de poros e preservação de parte da estrutura fractal de massa do gel original úmido (a estrutura mais fina), uma vez que o gel úmido apresentava uma dimensão fractal  $D \sim 2,2$ , conforme discutido no Cap. 6. De 150 °C até 300 °C, a estrutura é complexa mostrando que, aparentemente, ocorrem novas transições entre fractais de massa e de superfície na escala de comprimentos entre  $1/q_l \sim 1,5$  nm e  $1/q_m \sim 0,2$  nm (amostras a 200 e 250 °C na Fig. 8.1). Uma estrutura de poros com característica de superfície perfeitamente lisa porque  $D_S = 2$  ( $\alpha \sim 4$  a 300 °C na Fig. 8.1) se forma a 300 °C e permanece praticamente estável até cerca de 800 °C.

A Figura 8.2 mostra os valores da densidade aparente  $\rho$  dos xerogéis tratados termicamente até 900 °C, determinadas conforme descrito na seção 3.8.

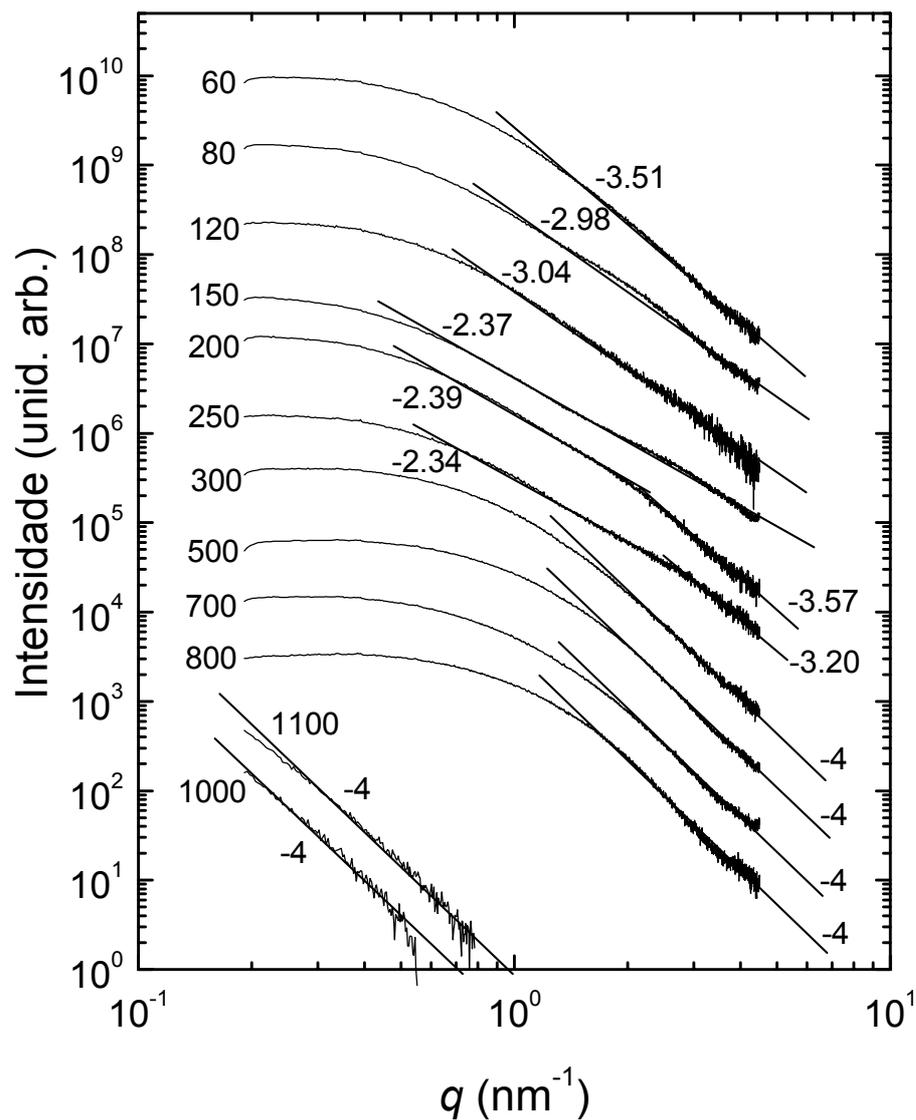


Fig. 8.1 Intensidades de SAXS por xerogéis tratados termicamente em temperaturas de até 1100 °C. As temperaturas estão indicadas no lado esquerdo de cada curva. As curvas estão separadas uma das outras por um fator. A intensidade a 900 °C é nula e não aparece no gráfico. As inclinações das porções retas traçadas estão indicadas em cada caso.

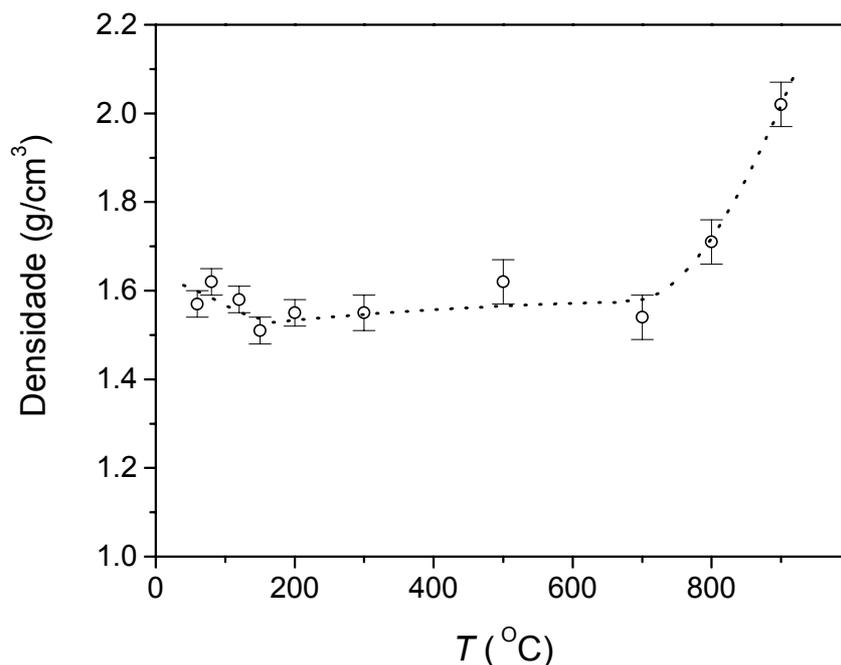


Fig. 8.2 Densidade aparente dos xerogéis tratados termicamente até 900 °C. A linha pontilhada foi traçada para guiar os olhos.

Os resultados da Fig. 8.2 mostram um leve aumento na densidade em torno de 80 °C, provavelmente associado à contração da rede sólida no estado úmido do gel. A densidade diminui discretamente a partir de 80 °C até por volta de 250 °C, possivelmente devido ao esvaziamento de poros. A partir de 300 °C a densidade se mantém aproximadamente constante num valor em torno de 1,5 a 1,6 g/cm<sup>3</sup>, dentro dos erros experimentais, até por volta de 700 a 800 °C. A 900 °C a densidade aumenta bruscamente enquanto a intensidade de SAXS se anula completamente.

A Figura 8.3 mostra os gráficos da lei de Guinier traçados para os xerogéis tratados em temperaturas de até 800 °C. A Tabela 8.I mostra os valores do raio de giração obtidos para os xerogéis.

Da Fig. 8.3 e da tabela 8.I verificamos que as maiores modificações estruturais ocorrem na faixa de temperaturas entre 60 e 300 °C, em concordância com a complexidade mostrada da região de Porod no gráfico da Fig. 8.1 neste intervalo de temperaturas. A 150 °C, por exemplo, os poros da região de Guinier são maiores e apresentam a mais larga distribuição de tamanhos do que em qualquer outra

temperatura, a julgar pelo afastamento mais pronunciado na Lei de Guinier apresentado por esta amostra (150 °C).

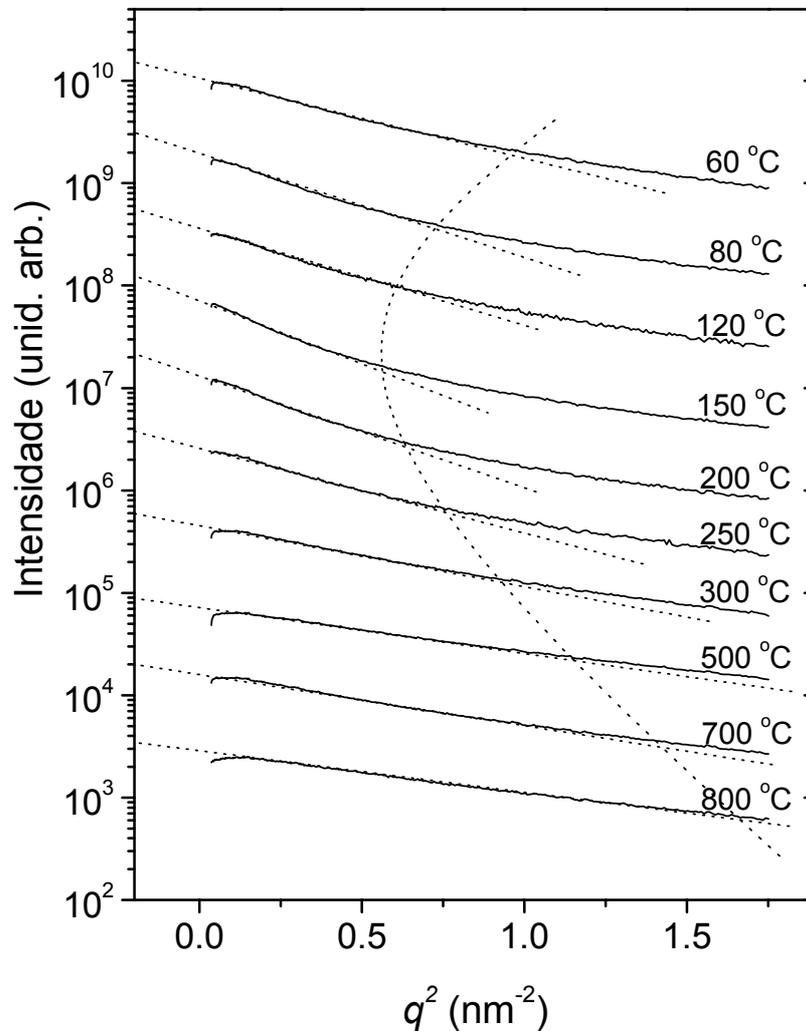


Fig. 8.3 Gráfico de Guinier para os xerogéis tratados em temperaturas de até 800 °C. A curva pontilhada pretende delimitar a faixa geral de observância da Lei de Guinier.

A partir de 300 °C, o tamanho médio dos poros determinados pela Lei de Guinier diminui lentamente até 800 °C, enquanto a superfície dos poros permanece lisa ( $D_S=2$ ) porque  $\alpha = 4$  na região de Porod. A superfície específica dessas amostras pode ser determinada a partir da Lei de Porod através da Eq. 4.7 desde que a porosidade  $\phi$

seja conhecida. Assumindo que a matriz sólida tem densidade próxima à da sílica ( $\rho_S \sim 2,2 \text{ g/cm}^3$ ) para esse conjunto de amostras, a porosidade  $\phi$  foi avaliada através da equação

$$\phi = (\rho_S - \rho) / \rho_S . \quad (8.1)$$

Tabela 8.I: Raio de Giração ( $R_G$ ) em função da temperatura de tratamento dos xerogéis.

Temperatura (°C)	$R_G$ (nm)
60	$2,33 \pm 0,05$
80	$2,62 \pm 0,06$
120	$2,46 \pm 0,05$
150	$2,93 \pm 0,06$
200	$2,74 \pm 0,06$
250	$2,37 \pm 0,05$
300	$2,00 \pm 0,05$
500	$1,72 \pm 0,05$
700	$1,91 \pm 0,05$
800	$1,67 \pm 0,05$

A Tabela 8.II mostra os parâmetros estruturais da superfície determinados pela Lei de Porod e da porosidade associada. A superfície por unidade de volume da amostra  $S/V$  foi determinada através da Eq. 4.7 e a superfície específica, isto é, a superfície por unidade de massa da amostra  $S/m$ , através da relação [86]

$$S/m = (1/\rho)S/V , \quad (8.2)$$

enquanto que o tamanho médio de poro de Porod  $l_p$  foi determinado por [65]

$$l_p = 4\phi/(S/V) . \quad (8.3)$$

Da tabela 8.II concluímos que a estrutura de poros formada a 300 °C parece bastante estável até aproximadamente 800 °C. Os valores da densidade aparente, da superfície específica e do tamanho médio de poro de Porod ( $l_P$ ) praticamente não mudam até 700 °C. Tal estrutura porosa é composta por poros de tamanho médio de cerca de 2,0 nm e superfície específica de cerca de 380 m<sup>2</sup>/g. A 800 °C a porosidade e a superfície específica diminuem sem, entretanto, mudar o tamanho médio de poro de Porod. Isto significa que os poros são eliminados em número por unidade de volume mantendo constante o tamanho médio de poros. Este processo de eliminação poderia ser interpretado como o avanço de uma frente de eliminação da superfície para o interior da amostra.

Tabela 8.II: Parâmetros estruturais da superfície e da porosidade dos xerogéis tratados acima de 300 °C.

Temperatura (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\phi$	$K_P/Q$ (nm <sup>-1</sup> )	$S/m$ (10 <sup>2</sup> m <sup>2</sup> /g)	$l_P$ (nm)
300	1.55 ± 0.05	0.30	0.89 ± 0.02	3.8 ± 0.2	2.0 ± 0.1
500	1.62 ± 0.05	0.27	0.94 ± 0.02	3.5 ± 0.2	1.8 ± 0.1
700	1.54 ± 0.05	0.30	0.92 ± 0.02	3.9 ± 0.2	2.0 ± 0.1
800	1.71 ± 0.05	0.22	0.87 ± 0.02	2.8 ± 0.2	1.9 ± 0.1

A 900 °C a intensidade de SAXS se anula completamente (dentro do intervalo experimental de  $q$ ) concomitantemente com o aumento brusco da densidade aparente. Isto significa uma completa eliminação da porosidade responsável pelo espalhamento dentro deste intervalo na escala de comprimentos. Este ponto deve estar associado à transição gel-vidro nessas amostras de sonogéis, conforme verificado em sistemas similares nos quais a eliminação da porosidade tem sido reportada [87].

Acima de 900 °C, as amostras de xerogéis apresentaram um fenômeno de espumamento, tornando-se opacas e estufadas no interior do volume, e aparentemente vitrificadas na superfície externa. O espalhamento de SAXS por esta estrutura de

espuma corresponde ao espalhamento proveniente de uma superfície de estrutura grosseira porque espalha de acordo com a lei de Porod  $I(q) \sim q^{-4}$  na região de pequenos  $q$ 's, conforme mostra a Fig. 8.1 para as amostras espumadas a 1000 °C e 1100 °C.

## Conclusões (Cap. 8)

Xerogéis de sílica preparados a 60 °C a partir de sonogéis de TEOS apresentam estrutura fractal de superfície com dimensão fractal  $D_S \sim 2,5$  na região de Porod na escala de comprimentos entre  $1/q_l \sim 1$  nm e  $1/q_m \sim 0,22$  nm.

Sob tratamento térmico, esta estrutura fractal torna-se extremamente rugosa a 120 °C ( $D_S \sim 3$ ) e, a 150 °C, aparentemente converte-se num fractal de massa com dimensão fractal  $D \sim 2,4$ . A 300 °C a estrutura de poros é bem definida com poros de tamanho médio de 2,0 nm e superfície perfeitamente lisa ( $D_S \sim 3$ ), com área específica de 380 m<sup>2</sup>/g. Esta estrutura permanece estável até cerca de 800 °C.

A 900 °C a intensidade de SAXS se anula completamente indicando o desaparecimento dos poros. A eliminação dos nanoporos ocorre em número no volume da amostra, mantendo constante o tamanho médio dos poros. Acima de 900 °C os xerogéis exibem um fenômeno de espumamento.

Um artigo deste estudo sobre a evolução nanoestrutural de xerogéis tratados termicamente até 1100 °C está publicado no *Journal of Non-Crystalline Solids* (referência [83]).

## Capítulo 9

### Evolução estrutural em aerogéis de sílica tratados termicamente

A preparação dos aerogéis de sílica e as condições de medida estão descritas na seção 3.5.

A Figura 9.1 mostra a evolução das densidades real ( $\rho_s$ ) e aparente ( $\rho$ ) dos aerogéis tratados termicamente por 10 horas em temperaturas até 1100 °C.

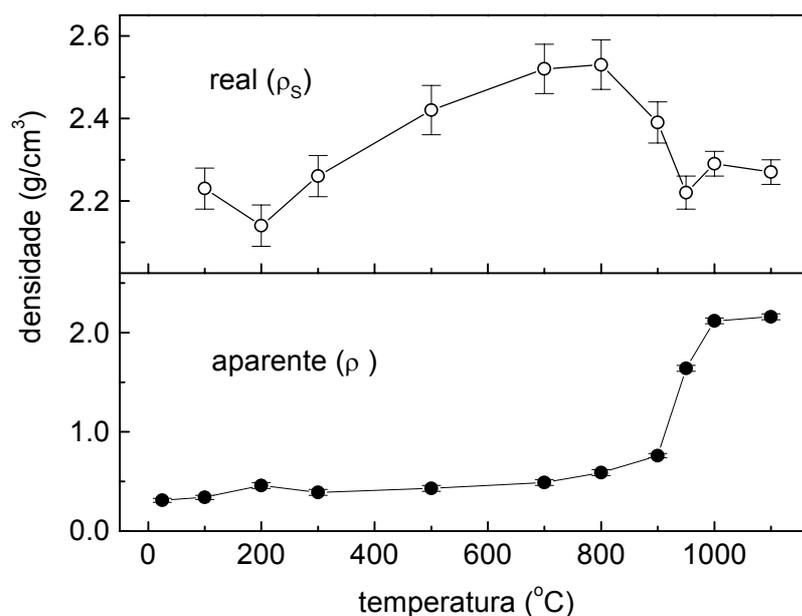


Fig. 9.1 Densidades aparente e real de amostras de aerogéis tratados termicamente em temperaturas de até 1100 °C.

O valor medido da densidade aparente inicial dos aerogéis é  $(0,38 \pm 0,02)$  g/cm<sup>3</sup>. A densidade aumenta lentamente com a temperatura até cerca de 900 °C e abruptamente a partir dessa temperatura, de modo que atinge os valores de  $(2,12 \pm 0,03)$  g/cm<sup>3</sup> a 1000 °C e  $(2,16 \pm 0,03)$  g/cm<sup>3</sup> a 1100 °C. A grande contração de volume está associada ao

processo de eliminação de poros que acompanha a transformação aerogel-vidro relatada em tais sistemas [88].

A densidade da fase sólida  $\rho_s$  (real) tem valores típicos da densidade da sílica amorfa ( $\sim 2,2\text{-}2,3 \text{ g/cm}^3$ ), exceto no intervalo intermediário de temperaturas entre  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Neste intervalo, a densidade real apresenta um valor máximo de cerca de  $\sim 2,5 \text{ g/cm}^3$  em torno de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , o qual é um valor significativamente maior do que aquele freqüentemente cotada para a sílica fundida

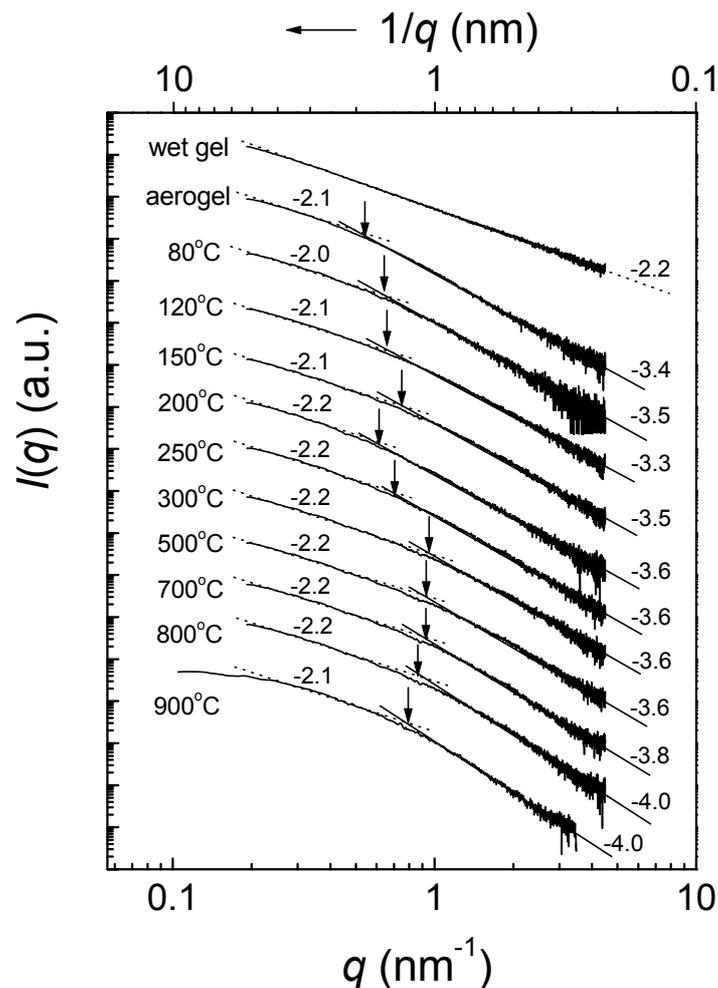


Fig. 9.2 Intensidade de SAXS para aerogéis de sílica tratados termicamente em temperaturas de até  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  (A intensidade se anula em amostras tratadas a  $1000$  e  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A intensidade por uma amostra de sonogel saturada (wet) envelhecida por 14 dias é mostrada para comparação. As curvas estão deslocadas verticalmente para clareza. As inclinações das porções retas traçadas estão indicadas em cada caso.

A Fig. 9.2 mostra as curvas de intensidade de SAXS para uma amostra de sonogel saturada (wet) envelhecida por 14 dias e para amostras de aerogéis tratadas termicamente em temperaturas de até 1100 °C. As curvas de SAXS foram analisadas com base no espalhamento em lei de potência por fractais (Eq. 4.9) e na lei de Porod (Eq. 4.4).

Todas as curvas da Fig. 9.2 são muito similares. Aparentemente, nessas curvas podem ser distinguidos dois domínios lineares e um ‘crossover’ entre eles. Em cada domínio linear a intensidade segue uma lei de potência dada pela Eq. 4.9 [ $I(q) \sim q^{-\alpha}$ ]. O primeiro domínio apresenta inclinações todas próximas a  $-2,1$  ( $\alpha \sim 2,1$ ). Este valor correspondente à dimensão fractal de massa do gel úmido original ( $D \sim 2,2$ ), conforme discutido no Cap. 6. O segundo domínio está associado com uma estrutura de superfície fractal, uma vez que  $3 < \alpha < 4$ , de acordo com a Eq. 4.14. Com o aumento da temperatura, o ‘crossover’ entre os dois domínios se desloca para valores menores na escala de comprimentos, e a dimensionalidade  $D_S$  da superfície fractal do aerogel diminui lentamente de  $D_S \sim 2,6$  ( $\alpha \sim 3,4$ ) até  $D_S \sim 2,0$  ( $\alpha \sim 4,0$ ) quando a temperatura atinge 800 °C. Isto significa que a superfície fractal do aerogel vai se tornando cada vez mais lisa com a temperatura, de modo que o sistema passa a obedecer a lei de Porod acima de 800 °C. Entretanto, eventuais flutuações de densidade eletrônica ou ultramicroporos que têm distribuição de tamanhos seguindo uma lei de potência também espalham em grandes  $q$  exatamente como o faz um fractal de superfície [89].

A curva de SAXS da amostra tratada a 900 °C da Fig. 9.2 foi obtida numa região de menores ângulos (menores valores de  $q$ ). Esta curva mostra que a estrutura fractal de massa não fica bem caracterizada nos aerogéis por causa do estreito domínio do fractal, apresentando rápido corte da lei de potência no lado de pequenos ângulos. No lado de altos ângulos, a intensidade segue a lei de Porod, de modo que se pode caracterizar classicamente a estrutura de poros do aerogel a 900 °C usando da lei de Porod. A tabela 9.I mostra os parâmetros da estrutura de poros do aerogel a 900 °C, onde  $\phi$ ,  $S/m$ , e  $l_p$  foram determinados pelas Eqs. 8.1, 8.2 e 8.3, respectivamente, e  $l_s$ , o tamanho médio das partículas sólidas do gel, é definido em analogia com  $l_p$  pela equação

$$l_s = 4(1-\phi)/(S/V) . \quad (9.1)$$

Table 9.I: Parâmetros da estrutura de poros dos aerogéis a 900 °C.

$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\phi$	$S/m$ (10 <sup>2</sup> m <sup>2</sup> /g)	$l_s$ (nm)	$l_p$ (nm)
0.76 ± 0.02	2.39 ± 0.05	0.68 ± 0.03	4.0 ± 0.2	4.3 ± 0.3	9.0 ± 0.6

O conjunto de dados experimentais poderia ser explicado com base no modelo esquematizado na Fig. 9.3, onde a estrutura do gel está representada em função do tamanho da escala representado pelo tamanho dos círculos. As estruturas fractais de massa representadas na figura não necessariamente correspondem à dimensionalidade  $D \sim 2,2$ , determinada por SAXS. A pretensão do esquema é analisar a evolução estrutural com o tratamento térmico.

A transição de estrutura de fractal de massa para fractal de superfície ocorrendo na preparação dos aerogéis poderai ser explicada do seguinte modo: Com a troca da fase líquida por CO<sub>2</sub> seguido de extração supercritical de CO<sub>2</sub>, define-se mais ou menos o contorno de uma partícula secundária (ou microcluster) de tamanho característico de cerca de  $1/q_1 \sim 1,5$  nm (a escala de tamanho do ‘crossover’ na Fig. 9.2) com estrutura interior que pode ser classificada como flutuações de densidade eletrônica. Flutuações de densidade eletrônica poderiam ser originadas por extração imperfeita de solvente num nível molecular ou pela formação de ultra-microporos que aparentemente espalham como um fractal de superfície [89]. De fato, ultra-microporos com distribuição de tamanhos numa lei de potência espalham em grandes  $q$  exatamente como um fractal de superfície [89].

Flutuações de densidade eletrônica ou ultra-microporos no interior das partículas dão uma contribuição aditiva ao espalhamento da superfície das partículas na região de Porod (Eq. 4.4) [13], diminuindo, portanto, o expoente -4 da lei de Porod, dando valores na faixa  $3 < \alpha < 4$ .

A estrutura dos aerogéis praticamente não muda até por volta de 500 °C. Com o aumento da temperatura, as flutuações de densidade eletrônicas ou ultra-microporos começam a ser eliminados por sinterização, aumentando o  $\alpha$  na região de Porod. A 900 °C  $\alpha$  is essencialmente 4 de modo que a partícula, cujo tamanho característico está definido pelo ‘crossover’ em  $1/q_1 \sim 1,25$  nm na Fig. 9.2, torna-se perfeitamente homogenia (veja também a representação esquemática na Fig. 9.3). Uma estimativa

grosseira do tamanho da partícula sólida no aerogel a 900 °C é dada através do ‘crossover’ por  $\sim 3,5/q_1 \sim 4.4$  nm [89]. Este valor concorda bem com o tamanho médio da partícula sólida  $l_s = 4,3$  nm obtida na Tabela 9.I.

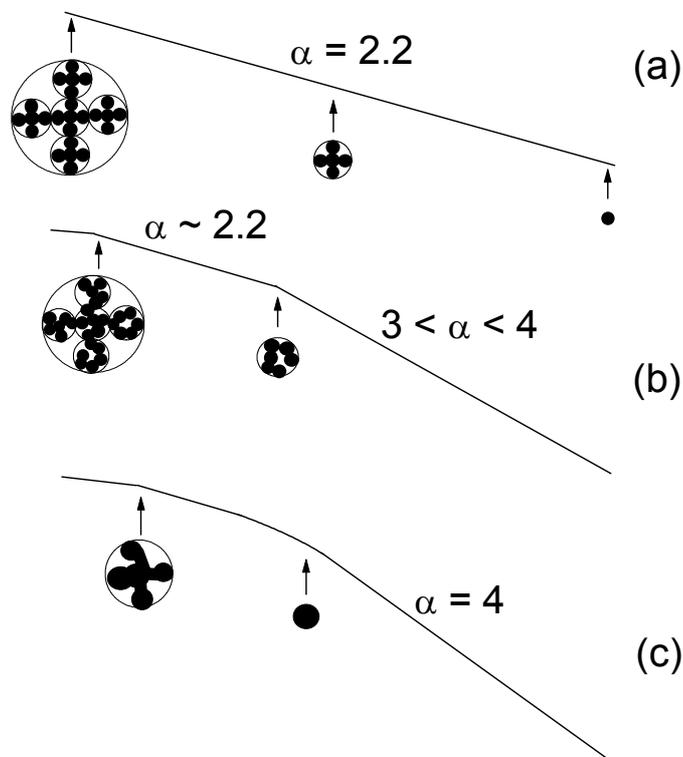


Fig. 9.3 Um modelo esquemático para a evolução estrutural dos aerogéis em função da escala de comprimentos investigada por SAXS. (a) gel úmido original; (b) aerogel em temperaturas intermediárias; (c) aerogel a 900 °C.

A eliminação das flutuações de densidade eletrônica ou ultra-microporos dentro das partículas também explica o aumento da densidade real no intervalo de temperaturas em torno de 800 °C (Fig. 9.1). Os valores encontrados neste intervalo são surpreendentemente maiores do que os valores normalmente cotados para a sílica amorfa. Entretanto, a densidade de filmes de sílica depositados e crescidos em substrato de silício aumenta com o decréscimo da espessura do filme [90]. Por exemplo, a densidade de um óxido de 2,4 nm de espessura foi reportada como sendo 2,44 g/cm<sup>3</sup> [91] e mesmo um valor de 2,6 g/cm<sup>3</sup> foi reportado para plaquetas com espessura de cerca 2,0 nm de precipitados de SiO<sub>2</sub> obtidos por precipitação de oxigênio em silício [92]. Então os valores altos da densidade real encontrados em torno de 800 °C neste

trabalho podem estar à característica nanométrica da dimensões das partículas compondo os ( $l_s = 4,3$  nm). Um ponto de máximo em torno 900 °C e de valor elevado foi reportado para a densidade real de sílica porosa derivada do processo sol-gel [93].

O aumento da densidade real nos filmes de SiO<sub>2</sub> sobre silício é devido ao crescimento sobre o substrato. No caso dos aerogéis, o máximo na densidade real pode resultar da evolução do número de ligações de três membros de sílica tetraédrica que apresenta um máximo nesta faixa de temperatura, conforme estabelecido por espectroscopia Raman [94]. A diminuição subsequente da densidade real pode estar associada ao fechamento de alguns poros, quando parte da porosidade deixa de ser acessível às moléculas de hélio.

Depois da eliminação das flutuações de densidade eletrônica ou ultra-microporos no interior das partículas secundárias, a eliminação dos mesoporos por sinterização é acelerada aumentando abruptamente a densidade aparente do aerogel de  $\rho = 0,76$  g/cm<sup>3</sup> at 900 °C para  $\rho = 2,13$  g/cm<sup>3</sup> at 1000 °C. Na sinterização, a densidade real  $\rho_s$  diminui com respeito ao valor máximo encontrado a 800 °C ( $\rho_s \sim 2,5$  g/cm<sup>3</sup>), atingindo o valor de  $\rho_s = (2,27 \pm 0,03)$  g/cm<sup>3</sup> a 1100 °C, o qual é próximo do valor 2,25 g/cm<sup>3</sup> freqüentemente cotado para a sílica fundida. A diminuição da densidade real é provavelmente devido ao isolamento de alguma porosidade na amostra. De fato, como  $\rho = (2,16 \pm 0,03)$  g/cm<sup>3</sup> e  $\rho_s = (2,27 \pm 0,03)$  g/cm<sup>3</sup> a 1100 °C, conclui-se que a porosidade remanescente  $\phi = (\rho_s - \rho)/\rho_s = 0,05 \pm 0,02$  ainda permanece nos aerogéis nesta temperatura, sem produzir SAXS.

## Conclusões (Cap. 9)

O sonogel fresco sem troca de fase líquida apresenta uma estrutura fractal de massa com dimensão fractal  $D \sim 2,2$  em todo o intervalo de comprimentos investigado por SAXS neste estudo. Na secagem supercrítica (aerogel), a estrutura se transforma aparentemente num fractal de superfície numa escala de comprimentos menor do que  $\sim 1,5$  nm.

A transformação da estrutura fractal de massa para fractal de superfície foi interpretada em termos da formação de uma nova partícula secundária, de tamanho característico de  $\sim 1,5$  nm com contorno de superfície rugoso ou com flutuações de densidade eletrônica (ou ultra-microporos) no seu interior. O arranjo estrutural dessas partículas parece preservar as características do fractal de massa do sonogel úmido original, exceto que num intervalo muito pequeno de tamanhos acima de  $\sim 1,5$  nm.

As características estruturais dos aerogéis não se modificam substancialmente com o tratamento térmico até cerca de  $700$  °C. A eliminação das flutuações de densidade eletrônica ou ultra-microporos dentro das partículas é acelerada por volta de  $800$  °C, de modo que a densidade real do aerogel atinge um valor máximo nesta temperatura. A  $900$  °C, as partículas sólidas tornam-se completamente homogêneas com superfície perfeitamente lisa, de sorte que a estrutura do aerogel pode ser descrita como tendo  $\sim 68\%$  de porosidade com poros de tamanho médio de  $\sim 9,0$  nm e partículas sólidas com tamanho médio de  $\sim 4,3$  nm.

Depois da eliminação das flutuações de densidade eletrônica ou ultra-microporos no interior das partículas secundárias, a eliminação dos mesoporos por sinterização é acelerada com o aumento da temperatura, aumentando abruptamente a densidade aparente do aerogel.

Um artigo deste estudo sobre a evolução nanoestrutural de aerogéis tratados termicamente até  $1100$  °C está publicado no *Journal of Non-Crystalline Solids* (referência [95]).

## Capítulo 10

### Estudo comparativo entre as técnicas de SAXS e adsorção de nitrogênio na caracterização de xerogéis e aerogéis

Neste capítulo, comparam-se as características estruturais de xerogéis e aerogéis obtidos a partir dos sonogéis de sílica determinadas segundo as técnicas de SAXS e de adsorção de nitrogênio.

A Fig. 10.1 mostra as isotermas de adsorção/desorção obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para uma amostra de xerogel tratada a 500 °C (X500) e para amostras de aerogéis tratadas a 500 °C (A500) e 900 °C (A900). Xerogéis exibem isotermas de adsorção/desorção que mais se assemelham às do tipo I enquanto que aerogéis às do tipo IV na classificação geral da IUPAC [96]. A superfície específica  $S_{\text{BET}}$  foi determinada pelo método BET. O volume total de poros das amostras  $V_p$  foi determinado pelo volume de nitrogênio adsorvido num ponto próximo à pressão de saturação do nitrogênio. O tamanho médio de poros  $l_{\text{BET}}$  foi determinado por  $l_{\text{BET}} = 4V_p/S_{\text{BET}}$  (Eq. 3.1) pela Eq. A densidade  $\rho$  das amostras foi estimada pela relação  $(1/\rho) = (1/\rho_s) + V_p$  (Eq. 3.2) e a porosidade  $\phi$  por  $\phi = \rho V_p$ , assumindo o valor de 2,2 g/cm<sup>3</sup> para a densidade da sílica  $\rho_s$ . O volume de micro-poros  $V_{\text{micro}}$  foi estimado pelo método *t*-plot [96] a partir das isotermas de adsorção. Os resultados são apresentados na Tabela 10.I.

A Figura 10.2 mostra as curvas de intensidade de SAXS para o conjunto de amostras X500 (xerogel 500 °C), A500 (aerogel 500 °C) e A900 (aerogel 900 °C). As curvas intensidade de SAXS do xerogel X500 e do aerogel A900 têm um comportamento clássico típico de sistema de ‘duas fases’, decaindo em grandes  $q$ 's de acordo com a lei de Porod's  $I(q) \sim q^{-4}$ . A intensidade de espalhamento do aerogel A500 decai em grandes  $q$ 's com expoente  $\alpha = 3,8 \pm 0,1$ , indicando certa rugosidade na superfície, a qual seria fractal com dimensionalidade  $D_s = 2,2 \pm 0,1$ . A Tabela 10.I mostra os valores da superfície específica  $S/m$  e do tamanho médio de poro  $l_p$

determinados por SAXS através das Eqs. 8.2 e 8.3. A contribuição menor ao espalhamento na região de Porod devida à rugosidade da superfície no aerogel A500 foi subtraída (usando métodos padrão [66]) do espalhamento principal para a obtenção de  $K_p$  e  $S/V$  e, então,  $S/m$ .

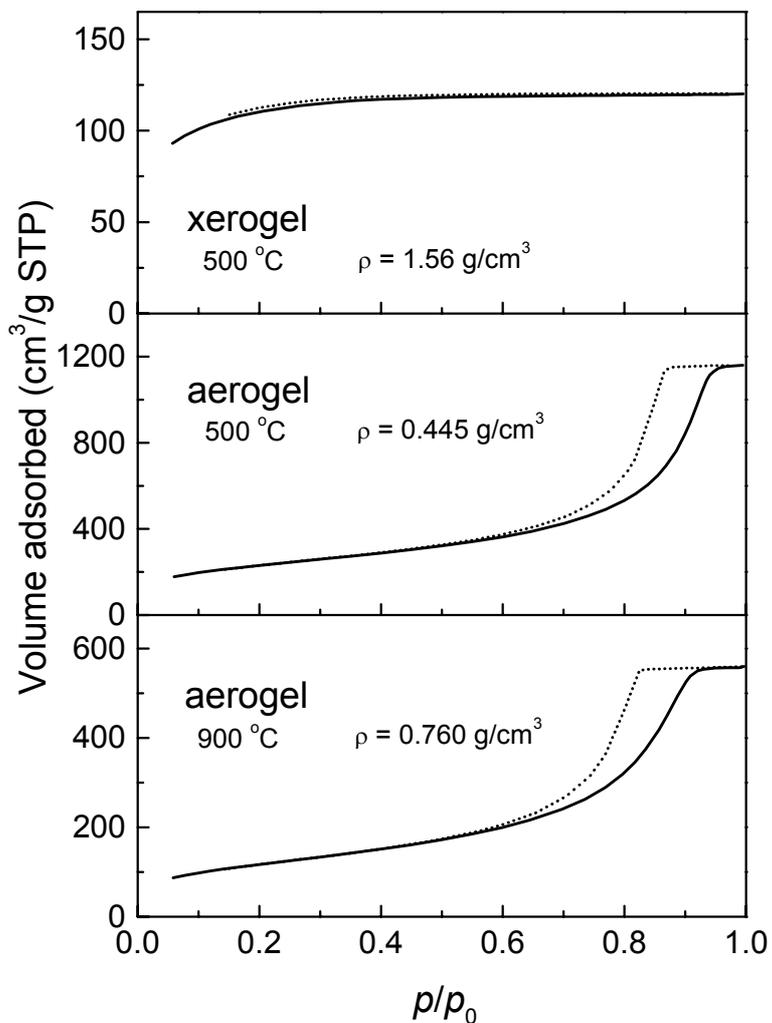


Fig. 10.1 Isothermas de adsorção/desorção obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para amostra de xerogel tratada a  $500^\circ\text{C}$  e para amostras de aerogéis tratadas a  $500^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ .

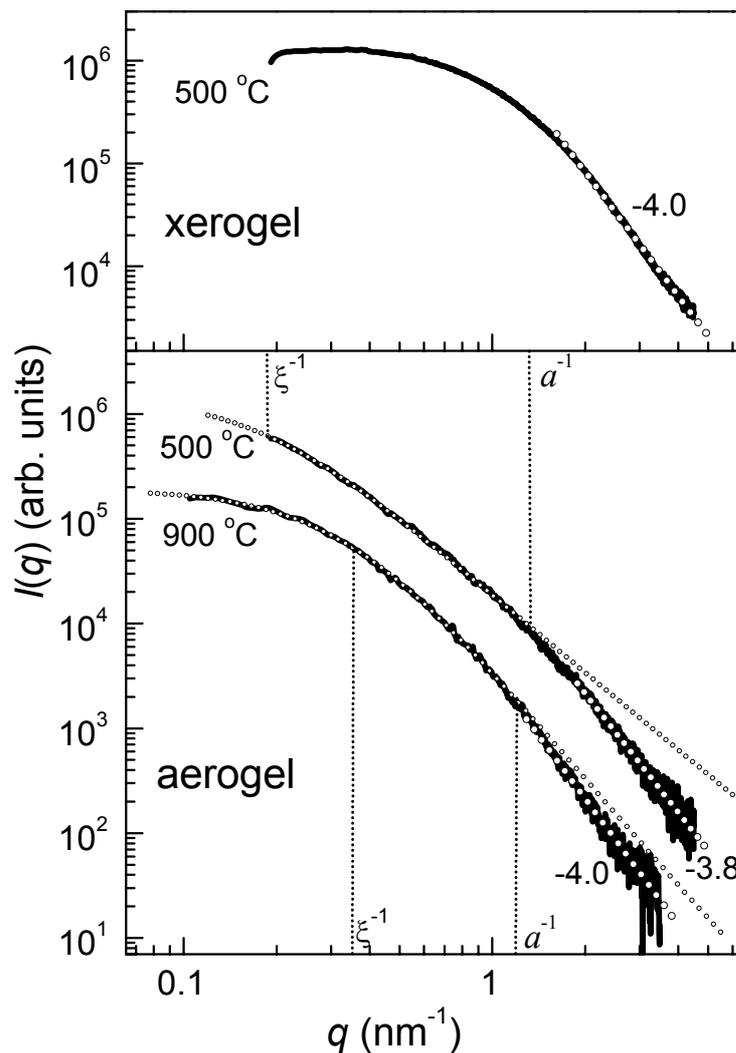


Fig. 10.2 Intensidade de SAXS para amostra de xerogel tratada a 500 °C e para amostras de aerogéis tratadas a 500 °C e 900 °C. As linhas desenhadas por círculos pequenos nos aerogéis representam o ajuste da Eq. 4.18 aos dados experimentais na região de pequenos e médios valores de  $q$ . As retas desenhadas por círculos médios representam o ajuste da lei de potência  $I(q) \sim q^{-\alpha}$  na região de Porod.

Os dados da Tabela 9.I mostram que os parâmetros estruturais  $S/m$  e  $l_p$  determinados por SAXS estão em excelente concordância com os parâmetros  $S_{\text{BET}}$  e  $l_{\text{BET}}$  determinados por adsorção de nitrogênio.

Tabela 10.I.: Parâmetros estruturais determinados por SAXS e adsorção de nitrogênio para xerogéis e aerogéis.

	Aerogel		Xerogel
	500 °C	900 °C	500 °C
$S/m$ ( $10^2$ m <sup>2</sup> /g)	$8.1 \pm 0.2$	$4.1 \pm 0.2$	$3.9 \pm 0.2$
$S_{\text{BET}}$ ( $10^2$ m <sup>2</sup> /g)	$8.32 \pm 0.08$	$4.28 \pm 0.04$	$3.85 \pm 0.08$
$l_p$ (nm)	$8.9 \pm 0.4$	$8.5 \pm 0.4$	$1.9 \pm 0.1$
$l_{\text{BET}}$ (nm)	$8.6 \pm 0.1$	$8.1 \pm 0.1$	$1.9 \pm 0.1$
$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$1.793 \pm 0.004$	$0.862 \pm 0.002$	$0.186 \pm 0.001$
$V_{\text{micro}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$0.021 \pm 0.001$	$\sim 0$	$0.082 \pm 0.001$
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$0.445 \pm 0.002$	$0.760 \pm 0.002$	$1.56 \pm 0.01$
$\phi$	$0.798 \pm 0.004$	$0.655 \pm 0.003$	$0.290 \pm 0.002$

A Figure 10.3 mostra as curvas da distribuição de tamanhos de poros (PSD) obtidas para as amostras X500, A500 e A600 segundo a equação de Kelvin e a distribuição de Harkin & Jura. O diâmetro de poro na Fig. 10.3 corresponde à quantidade  $d = 2r$ , onde  $r$  é o raio do poro assumido como cilíndrico no modelo de Harkin & Jura. O volume de poros do xerogel se concentra na região abaixo de  $d \sim 5$  nm e cresce continuamente na direção da região de microporos. O volume de poros dos aerogéis se concentra na região de mesoporos e apresenta um máximo em torno de  $d \sim 25$  nm a 500 °C e  $d \sim 18$  nm a 900 °C. A distribuição cai rapidamente a zero na região de macroporos num valor  $d_{\text{max}}$  em torno de  $\sim 35$  nm a 500 °C e  $\sim 25$  nm a 900 °C.

Aerogéis apresentam estrutura de poros particularmente interessante que podem apresentar características de fractal de massa. Nós analisamos primeiro as curvas de intensidade de SAXS dos aerogéis ajustando o modelo fractal de massa apresentado na Eq. 4.18. A Fig. 10.2 mostra que o modelo se aplica bem aos aerogéis na região de pequenos e intermediários valores de  $q$ . Na região de grandes valores de  $q$  há um ‘crossover’ em torno de  $q_a \sim a^{-1}$  a partir do qual a intensidade decai aproximadamente

de acordo com a lei de Porod. Os parâmetros estruturais  $D$ ,  $\xi$  e  $a$  obtidos por SAXS são mostrados na Tabela 10.II junto com a razão  $\xi/a$ .

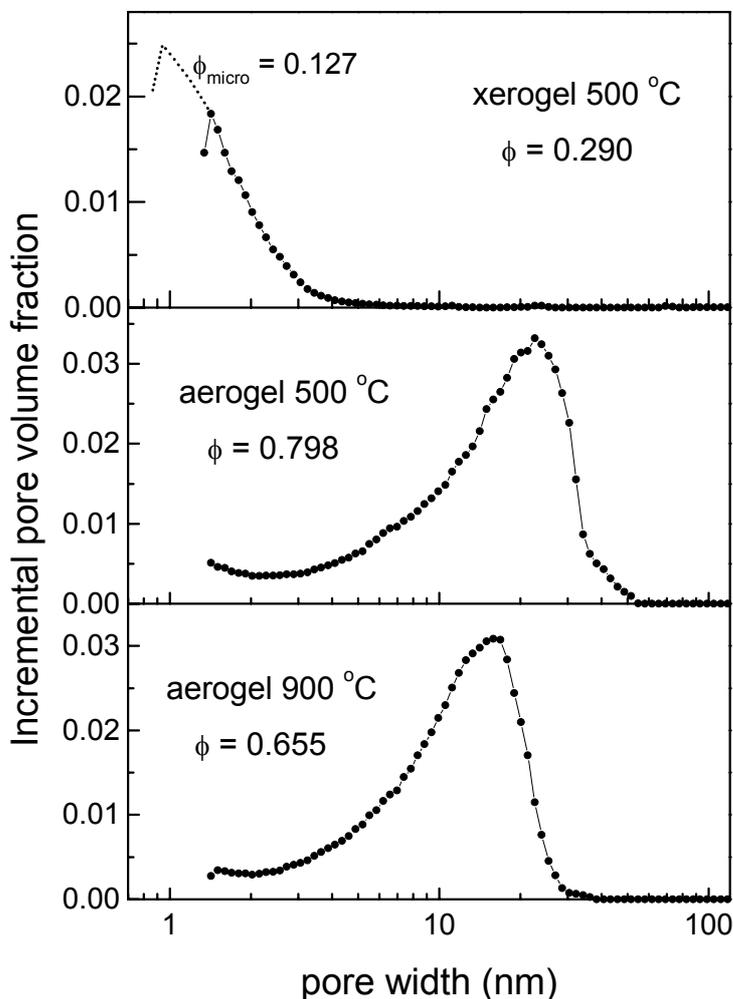


Fig. 10.3 Curvas de distribuição de tamanho de poros de amostras de xerogel e aerogel obtidas por adsorção de nitrogênio usando o raio de Kelvin e o modelo clássico de Harkins & Jura para poros cilíndricos.

O valor  $D = 2,40 \pm 0,02$  obtido por SAXS para o aerogel A500 no range dado por  $\xi/a \sim 7$  está em concordância com os resultados de Vacher *et al.* [74], que encontraram  $D = 2,40 \pm 0,03$  para uma variedade de aerogeis de sílica preparados por catálise ácida. No aerogel A900 o range  $\xi/a \sim 2,6$  do fractal é muito estreito. Conforme destacado por Woignier *et al.* [75], um fractal bem caracterizado deve ter no mínimo  $\xi/a$

$> \sim 10$ . Desse modo o valor  $D \sim 2,9$  obtido por SAXS no aerogel A900 deve ser interpretado como um valor crítico.

Tabela 10.II: Parâmetros da estrutura fractal de massa dos aerogéis determinados por SAXS e por adsorção de nitrogênio.

Amostra	Técnica	$D$	$\xi$ (nm)	$a$ (nm)	$\xi/a$
A500	SAXS	$2.40 \pm 0.02$	$5.26 \pm 0.04$	$0.75 \pm 0.05$	$7.1 \pm 0.6$
A500	adsorção N <sub>2</sub>	$2.38 \pm 0.02$	$5.3 \pm 0.1$	$0.7 \pm 0.1$	$7 \pm 1$
A900	SAXS	$2.88 \pm 0.06$	$2.84 \pm 0.08$	$1.1 \pm 0.1$	$2.6 \pm 0.3$
A900	adsorção N <sub>2</sub>	$2.42 \pm 0.02$	$3.6 \pm 0.1$	$0.8 \pm 0.1$	$4.8 \pm 0.5$

Para caracterizar a estrutura fractal de massa dos aerogéis por adsorção de nitrogênio e compará-la com os resultados de SAXS nós propusemos um método em analogia com aquele usado para gerar fractais randômicos no qual se parte de uma configuração inicial e se prossegue numa série de aproximantes [81]. Partimos de um sólido homogêneo (sílica) com densidade  $\rho_S \sim 2,2 \text{ g/cm}^3$  e investigamos o valor da densidade  $\rho(r)$  resultante da incorporação do volume de poros incremental por unidade de massa  $\delta V_p(r_i)$  da classe de poro de raio  $r_i$ . O cálculo é feito em função de  $r$  partindo de  $r_1 = 0$  até  $r_1 = r$  de acordo com a equação

$$\frac{1}{\rho(r)} = \frac{1}{\rho_S} + \sum_{r_i=0}^{r_i=r} \delta V_p(r_i) . \quad (10.1)$$

Para uma estrutura fractal de massa, a densidade da estrutura  $\rho_\xi$  é dada por  $\rho_\xi = \rho_S(r/a)^{D-3}$  [74], de modo que o valor calculado  $\rho(r)$  dentro do range  $a \leq r \leq \xi$  do fractal deve ser

$$\rho(r) = \rho_S(r/a)^{D-3} . \quad (10.2)$$

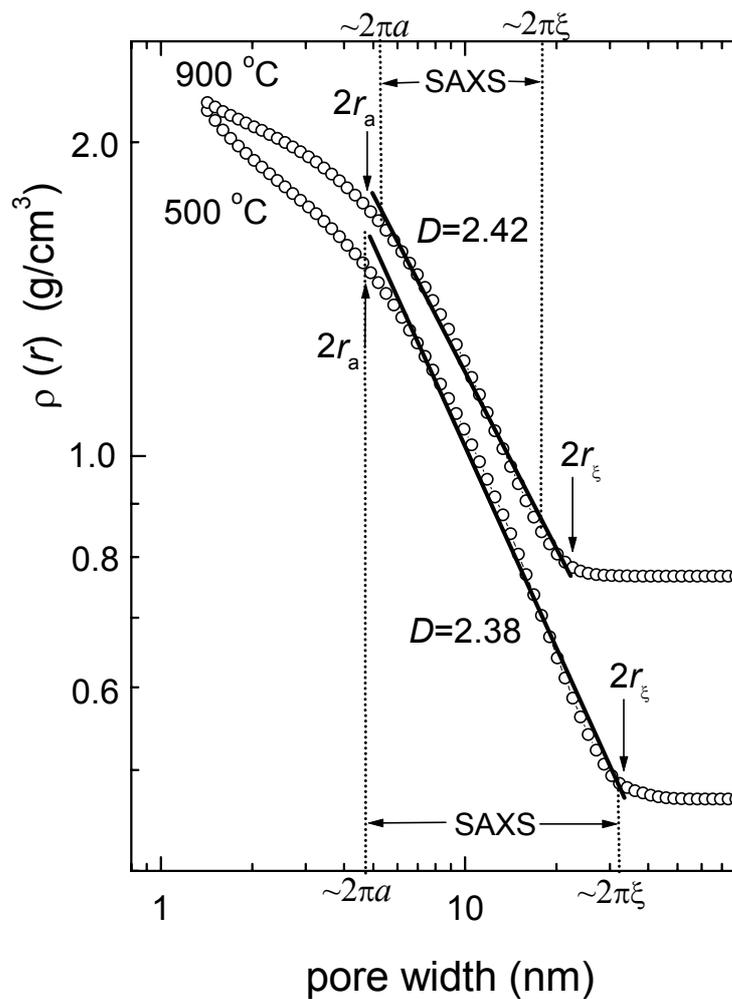


Fig. 10.4 Determinação da densidade  $\rho(r)$  a partir das curvas de PSD dos aerogéis usando a Eq. 10.1. As retas são os ajustes da Eq. 10.2 no range entre  $2r_\xi$  e  $2r_a$ . As distâncias de Bragg  $2\pi\xi$  and  $2\pi a$  associadas a  $1/q$  ( $\xi$  and  $a$ ) estão indicadas para comparação com  $2r_\xi$  and  $2r_a$ .

A Figura 10.4 mostra o gráfico de  $\rho(r)$  dos aerogéis em escala log-log traçado contra o tamanho de escala da estrutura, expresso em termos do diâmetro de poro  $2r$ . Como era esperado, o valor da densidade  $\rho(r)$  tende para um valor constante igual ao valor da densidade  $\rho$  da amostra à medida que  $2r$  cresce até o máximo  $d_{\max} \sim 2r_\xi$ , que se situa em torno de  $2r_\xi \sim 35$  nm a 500 °C e  $2r_\xi \sim 25$  nm a 900 °C, quando não há mais poros para serem incorporados à estrutura. Então a densidade  $\rho$  da amostra e a densidade  $\rho_\xi$  da estrutura fractal têm o mesmo significado. Além disso, o máximo

diâmetro de poro  $2r_\xi$  a partir do qual  $\rho(r) = \rho_\xi$  é muito próximo da distância de Bragg  $2\pi\xi$  associada ao tamanho característico  $\xi$  da estrutura fractal de massa determinada por SAXS. Portanto, o diâmetro de poro  $2r$  dado pela equação de Kelvin no experimento de adsorção é mais propriamente identificado com a distância de Bragg associada ao vetor  $q$  no estudo por SAXS.

A Figura 10.4 também mostra que a Eq. 10.2 se ajusta bem aos dados experimentais de  $\rho(r)$  na região  $2r$  dos mesoporos, num intervalo entre  $2r_a$  e  $2r_\xi$ . De acordo com a Eq. 10.2, a reta resultante do gráfico de  $\rho(r)$  versus  $2r$  em escala log-log tem inclinação  $D-3$ . A Tabela 10.II mostra o valor de  $D$  medido no intervalo entre  $2r_\xi$  e  $2r_a$  para os aerogéis A500 e A900. As distâncias de Bragg  $2\pi\xi$  e  $2\pi a$  associadas a  $1/q$  ( $\xi$  e  $a$ ) do estudo por SAXS estão indicadas na Fig. 10.4 para comparação com  $2r_\xi$  e  $2r_a$ . O valor de  $D$  e o intervalo  $2r_\xi-2r_a$  que foram determinados por adsorção de nitrogênio no aerogel A500 estão em notável concordância com o valor de  $D$  e o intervalo  $2\pi\xi-2\pi a$  observados por SAXS. O valor de  $D$  obtido por adsorção de nitrogênio no aerogel A900 está em concordância com o valor do aerogel A500, mas não concorda muito bem com o valor medido por SAXS. A discordância é provavelmente devida ao estreito range fractal  $\xi/a$  observado por SAXS na amostra A900.

## Conclusões (Cap. 10)

Xerogéis a 500 °C apresentam cerca de 29% em volume de poros com distribuição de tamanhos na faixa de diâmetros abaixo de ~5,0 nm e diâmetro médio de ~1,9 nm. Aerogéis a 500 °C apresentam cerca de 80% em volume de poros com distribuição de tamanhos na faixa de mesoporos com diâmetros abaixo de ~35 nm, máximo em torno ~25 nm, e diâmetro médio de ~8,6 nm. A 900 °C a porosidade do aerogel diminui para cerca de 66% e a distribuição de mesoporos fica abaixo de ~25 nm, máximo em torno ~18 nm, e diâmetro médio de ~8,1 nm.

Os valores da superfície específica e do tamanho médio de poros estão em notável concordância em todos os casos para os xerogéis e aerogéis, quer eles sejam medidos por SAXS ou por adsorção de nitrogênio.

De acordo com os resultados de SAXS, o aerogel a 500 °C exibe uma estrutura fractal de massa com dimensão fractal  $D \sim 2,4$  num intervalo de comprimentos entre  $\xi \sim 5,3$  nm e  $a \sim 0,75$  nm. A 900 °C, o range do fractal é muito estreito de modo que a determinação de  $D$  por SAXS é crítica.

Um método para investigar a estrutura fractal de massa a partir das curvas de distribuição de poros obtidas por adsorção de nitrogênio é aplicado aos aerogéis. Para o aerogel a 500 °C, obtivemos  $D \sim 2.4$  num intervalo de diâmetros de poro entre  $2r_\xi \sim 33$  nm e  $2r_a \sim 4,5$  nm, em notável concordância com os resultados de SAXS ( $D \sim 2.4$ ,  $\xi \sim 5,3$  nm,  $a \sim 0,75$  nm) se o diâmetro de poro  $2r$  definido pelo raio de Kelvin no método de adsorção é considerado equivalente à distância de Bragg  $2\pi/q$  associada a distância de correlação  $1/q$  ( $\xi$  ou  $a$ ) explorada por SAXS.

Um artigo deste estudo comparativo entre técnicas de SAXS e de adsorção de nitrogênio na caracterização de xerogéis e aerogéis está publicado no *Physical Review B* (referência [97]).

## Referências

- [1] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [2] C.J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 31 (1988).
- [3] S.Y. Chang, T.A. Ring, *J. Non-Cryst. Solids*, 147&148, 56 (1992).
- [4] R.A. Assink, B.D. Kay, *J. Non-Cryst. Solids*, 99, 359 (1988).
- [5] L.L. Hench, M.J.R. Wilson, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 234 (1990).
- [6] G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 77 (1988).
- [7] M. Tarasevich, *Am. Cer. Bull.*, 63, 500 (1984).
- [8] D.A. Donatti, D.R. Vollet, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 4, 99 (1995).
- [9] D.R. Vollet, D.A. Donatti, J.R. Campanha, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 6, 57 (1996).
- [10] D.A. Donatti, D.R. Vollet, *J. Non-Cryst. Solids.*, 208, 99 (1996).
- [11] D.A. Donatti, D.R. Vollet, *J. Non-Cryst. Solids.*, 204, 301 (1996).
- [12] D.R. Vollet, D.A. Donatti, A.I. Ruiz, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 15, 5 (1999).
- [13] D.A. Donatti, D.R. Vollet, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 17, 19 (2000).
- [14] D.A. Donatti, D.R. Vollet, A.I. Ruiz, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 18, 5 (2000).
- [15] Dario A. Donatti, Alberto Ibañez Ruiz, Dimas R. Vollet, *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, 133 (2002).
- [16] Dario A. Donatti, Dimas R. Vollet, A. Ibañez Ruiz, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 3091 (2003).
- [17] Dario A. Donatti, Alberto Ibañez Ruiz, Dimas R. Vollet, *Materials Research.*, 1, 43 (1999).
- [18] D. R. Vollet, D. A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, W. C. de Castro, *Phys. Rev. B.*, 67 (18), Art. 184207, 5p (2003).
- [19] D. R. Vollet, D. A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, H. Maceti, *J. Non-Cryst. Solids*, 324, 201 (2003).
- [20] A. Craievich, M. A. Aegerter, D. I. dos Santos, T. Woignier, J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids.*, 86, 394 (1986).
- [21] D.W. Schaefer, K.D. Keefer, *Phys. Rev. Letters*, 53,1383 (1984).
- [22] J.E. Martin, K.D. Keefer, *Phys. Rev. A*, 34, 4988 (1986).
- [23] T. Lours, J. Zarzycki, A. Craievich, D.I. dos Santos, M. Aegerter, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 207 (1988).

- [24] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 [12], 5705 (1950).
- [25] J.C. Pouxviel, J.P. Boilet, J.C. Beloeil, J.Y. Lallemand, *J. Non-Cryst. Solids*, 89, 345 (1987).
- [26] E.R. Pohl, E.D. Osterholtz. in: *Molecular Characterization of Composites Interfaces*, Eds. H. Ishida and G. Kumar, Plenum, N. York, 1985, p. 157.
- [27] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5072 (1950).
- [28] C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 48, 47 (1982).
- [29] K. Kamiya, T. Yoko, *J. Mater. Sci.*, 21, 842 (1986).
- [30] M. Ramirez-Del-Solar, N. De La Rosa-Fox, L. Esquivias, J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 40 (1990).
- [31] M. Atik, PhD Thesis, Montpellier University (1990).
- [32] Milton Lourenço Junior, Dimas Roberto Vollet, Dario Antonio Donatti, Alberto Ibañez Ruiz, In: XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço MG, Resumos, p. 293, SBF (2001).
- [33] M. D. Sacks, R. S. Sheu, *J. Non-Cryst. Solids*, 92, 383 (1987).
- [34] G. Orcel, L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, 79, 177 (1986).
- [35] M.W. Colby, A. Osaka, J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 99, 129 (1988).
- [36] V. Gottardi, M. Guglielmi, A. Bertoluzza, C. Fagnano, M.A. Morelli, *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 71 (1984).
- [37] J.C. Debsikdar, *Adv. Ceram. Mater.*, 1 [1], 93 (1986).
- [38] K.C. Chen, T. Tsuchiya, J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 81, 227 (1986).
- [39] H. Schmidt, H. Scholze, and A. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 1 (1984).
- [40] A.H. Boonstra and J.M.E. Baken, *J. Non-Cryst. Solids*, 122,171 (1990).
- [41] G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 87, 199 (1986).
- [42] S.S. Kistler, *Nature*, 127, 741 (1931).
- [43] J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids*, 95, 1135, (1987).
- [44] G.M. Pajonk, M. Repellin-Lacroix, S. Abouarnadasse, J. Chaouki, and D. Klvana, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 66 (1990).
- [45] M. Nogami, Y. Moriya, *J. Non-Cryst. Solids*, 37, 191 (1980).
- [46] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid and Interface Sci.*, 26, 62 (1968).
- [47] S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita, Y. Yamamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 223 (1984).

- [48] Dario Antonio Donatti, Alberto Ibañez Ruiz, Dimas Roberto Vollet, In: XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço MG, Resumos, p. 296, SBF (2001).
- [49] V. Pilla, T. Catunda, D.A. Donatti, D. R. Vollet, A. Ibañez Ruiz, In: XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço MG, Resumos, p. 295, SBF (2001).
- [50] V. Pilla, A. A. Andrade, S. M. Lima, T. Catunda, D. A. Donatti, D. R. Vollet, A. I. Ruiz, *Optical Materials*, 24, 483 (2003).
- [51] M. Morita, S. Kajiyama, D. Rau, T. Sakurai, M. Iwamura, *J. Luminescence.*, 102-103, 608 (2003).
- [52] P. Sujatha Devi, D. Ganguli, *J. Non-Cryst. Solids*, 336, 128 (2004).
- [53] R. Litrán, M. Ramírez-del-Solar, E. Blanco, *J. Non-Cryst. Solids*, 318, 49 (2003).
- [54] R. Litrán, E. Blanco, M. Ramírez-del-Solar, *J. Non-Cryst. Solids*, 333, 327 (2004).
- [55] A. Parvathy Rao, A. Venkateswara Rao, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 4, 121 (2003).
- [56] W. Chen, J. Zhang, W. Cai, *Scripta Mater.*, 48, 1061 (2003).
- [57] Y. Feng, R. Yao, L. Zhang, *Physica B*, 350, 348 (2004).
- [58] M. Ahola, P. Korteso, I. Kangasnieme, J. Kiesvaara, A. Yli-Urpo, *Intern. J. Pharmaceutics*, 195, 219 (2000).
- [59] S. Radin, G. El-Bassyouni, E. J. Vresilovic, E. Schepers, P. Ducheyne, *Biomaterials*, 26, 1043 (2005).
- [60] M. T. Colomer, M. A. Anderson, *J. Non-Cryst. Solids*, 290, 93 (2001).
- [61] Dario Antonio Donatti, Alberto Ibañez Ruiz, Dimas Roberto Vollet, In: XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço MG, Resumos, p. 296, SBF (2001).
- [62] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1967.
- [63] A. Guinier and G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley, New York, 1955.
- [64] A. Guinier, *X-Ray Diffraction by Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Freeman, San Francisco, 1963.
- [65] G. Porod, *General Theory* In: Small Angle X-Ray Scattering, Eds. O. Glatter and O. Kratky, Academic Press, London, 1982.
- [66] W. Rulland, *J. Appl. Cryst.*, 4, 70 (1971).
- [67] J.E. Martin and B.J. Ackerson, *Phys. Rev. A*, 31 [2], 1180 (1985).

- [68] J.E. Martin, *J. Appl. Cryst.*, 19, 25 (1986).
- [69] K.D. Keefer and D.W. Schaefer, *Phys. Rev. Letters*, 56, 2376 (1986).
- [70] D.W. Schaefer, K.D. Keefer, *Phys. Rev. Letters*, 56, 2199 (1986).
- [71] P.W. Schmidt, *J. Appl. Cryst.*, 15, 567 (1982).
- [72] T. Freltoft, J.K. Kjems, S.K. Sinha, *Phys. Rev. B*, 33, 269 (1986).
- [73] I. Krokovský, H. Urakawa, K. Kajiwara, S. Kohjiya, *J. Non-Cryst. Solids*, 231, 31 (1998).
- [74] R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous, E. Courtens, *Phys. Rev. B*, 37, 6500 (1988).
- [75] T. Woignier, J. Phalippou, R. Vacher, J. Pelous, E. Courtens, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 198 (1990).
- [76] A. Hasmy, R. Jullien, *J. Non-Cryst. Solids*, 186, 342 (1995).
- [77] D.R. Vollet, D.A. Donatti and A. I. Ruiz, *J. Non-Cryst. Solids*, 288, 81 (2001).
- [78] G.H. Sigel Jr., In: *Treatise on Materials Science and Technology – Glass I: Interaction with Electromagnetic Radiation*. Vol 12, Eds. Minory Tomozawa and Robert H. Doremus, Academic Press, N. York, 1977.
- [79] D.A. Donatti, A. I. Ruiz and D.R. Vollet, *J. Non-Cryst. Solids*, 292, 44 (2001).
- [80] P. Pfeifer, P.W Schmidt, *Phys. Rev. Letters*, 60, 1345 (1988).
- [81] P.W. Schmidt, Xie Dacai, *Phys. Rev. A*, 33, 560 (1986).
- [82] Dimas R. Vollet, Antonio T. Adorno, *Eclética Química*, 17, 53 (1992).
- [83] D. R. Vollet, D.A. Donatti, A.I. Ruiz, *J. Non-Cryst. Solids*, 306, 11 (2002).
- [84] D. Rojanski, D. Huppert, H.D. Bale, Xie Dacai, P.W. Schmidt, D. Farin, A. Seri-Levy, D. Avnir, *Phys. Rev. Letters*, 56, 2505 (1986).
- [85] D. R. Vollet, D. A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, H. Maceti, *Physical Review B*, 69 (9), Art. 094203, 5p (2004).
- [86] D.R. Vollet, J.C.D. Macedo, Y.P. Mascarenhas, *Applied Clay Science*, 8, 397 (1994).
- [87] K. Dahmouche, PhD Thesis, L'Universite Claude Bernard, Lyon, France, 108 p., (1993).
- [88] T. Woignier, J. Phalippou, M. Prassas, *J. Mater. Sci.* 25, 3118 (1990).
- [89] H.D. Bale, P.W. Schmidt, *Phys. Rev. Letters*, 53, 596 (1984).
- [90] A.G. Revesz, W. Anwand, G. Brauer, H.L. Hughes, W. Skorupa, *Appl. Surf. Sci.* 194, 101 (2002).
- [91] K. Eriguchi, Y. Harada, M. Niwa, *J. Appl. Phys.* 87, 1990 (2000).

- [92] W. Bergholz, M.J. Binns, G.R. Booker, J.C. Hutchison, S.H. Kinder, S. Messoloras, R.C. Newman, R.J. Stewart, J.G. Wilkes, *Phil. Mag. B*, 59, 499 (1989).
- [93] F.G.Araújo, G.P. LaTorre, L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, 185, 41 (1995).
- [94] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.*, 90, 33 (1990).
- [95] D. R. Vollet, D. A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, W. C. de Castro, *J. Non-Cryst. Solids*, 332, 73 (2003).
- [96] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today*, 41, 207 (1998).
- [97] D. R. Vollet, D. A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, *Physical Review B*, 69 (6), Art. 064202, 6p (2004).