
FÍSICA

Taína Zampieri Fermino

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE AEROGÉIS DE
SÍLICA COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE F127**

Rio Claro-SP
2014

Taína Zampieri Fermino

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE AEROGÉIS DE SÍLICA
COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE F127**

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

Orientador: Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro-SP
2014

621 Fermino, Taína Zampieri
F359p Preparação e caracterização estrutural de aerogéis de sílica
com diferentes concentrações de F127 / Taína Zampieri
Fermino. - Rio Claro, 2014
55 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Fábio Simões de Vicente

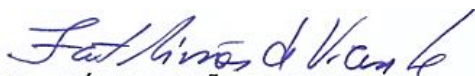
1. Física aplicada. 2. Processo sol-gel. 3. Adsorção de N₂.
4. SAXS. I. Título.

Taína Zampieri Fermino

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE AEROGÉIS DE SÍLICA
COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE F127**

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

Comissão Examinadora



Prof. Dr. FÁBIO SIMÕES DE VICENTE



Prof. Dr. ALEXANDRE MESQUITA



Prof. Dr. UBIRAJARA PEREIRA RODRIGUES FILHO

Condição: Aprovada

Rio Claro, SP 25 de fevereiro de 2014

Dedico este trabalho aos meus avós Antônio e Carcícila.

AGRADECIMENTO

Em primeiro lugar agradeço ao Professor Fábio, por aceitar me orientar, dividir comigo com paciência seus conhecimentos e acompanhar todo o meu trabalho durante esse tempo. Ao professor Dimas por ter me apresentado essa ciência, e que com toda sua paixão pelo assunto me fez enxergar o quanto ela é bela, e também por me ensinar um pouco do que sabe.

Agradeço ao professor Alexandre Mesquita por aceitar participar da banca e contribuir com seu conhecimento e ainda à todos os professores do Departamento de Física da Unesp de Rio Claro por me ensinarem e por me darem a base de todo o conhecimento que hoje utilizo neste trabalho.

Agradeço à minha mãe Denise que com todo o seu amor e ternura me apoiou durante todos os meus anos de estudos nas fases boas e ruins, às minhas irmãs Tatiane e Tauani que me serviram de espelho e que mais que irmãs foram companheiras, à minha sobrinha e afilhada Alyssa que mesmo com sua pequenez me fez enxergar o quanto o mundo poder ser belo, ao meu pai Genésio que com sua experiência de vida me ensinou a lidar com o mundo da forma que ele é, aos meus avós Antônio e Carcília que me ensinaram o que é o amor incondicional e a todos os meus familiares que de alguma forma contribuíram pra que isso acontecesse.

O meu muito obrigada às minhas amigas Larissa, Everlin, Thaís, Sabrina e Kelly por estarem ao meu lado durante todo esse tempo, me apoiando quando o que eu fazia era certo e me repreendendo quando achavam necessário, além dos momentos de descontração e de tensão, conversas, fofocas, risadas e choros, mesmo que fosse no gira-gira. Com certeza isso contribuiu e muito para a conclusão deste trabalho.

Agradeço aos meus amigos de laboratório Awano e Amanda por dividirem o muito que sabem comigo e também serem ótimas companhias e também à Lorena, Daniela, Rui e Matheus pelos momentos de trabalho e descontração juntos.

Agradeço também aos meus amigos antissociais e minhas amigas Priscilla, Nathalia e Paula que mesmo com a distância sempre estiveram presentes de alguma forma me dando forças pra continuar. E também as companheiras de casa Fernanda, Iahel, Maria e Marina que dividiram comigo esses dois anos além de casa, suas vidas e muitos aprendizados.

E finalmente mas não menos importante, agradeço às agências de fomento CAPES, CNPQ e FAPESP e também ao IGCE.

“Eis o meu segredo. É muito simples: só se vê bem com o
coração. O essencial é invisível para os olhos”
(O Pequeno Príncipe, Antoine de Saint-Exupéry, 1943)

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo estudar os efeitos da variação de concentração do copolímero tri-bloco (Pluronic F127) no preparo de géis de sílica a partir de hidrólise ácida do tetraetilortosilicato (TEOS), através de suas características estruturais em estágios que vão desde o saturado (géis úmidos) até os estados secos do gel (aerogéis e xerogéis). O F127 é um polímero formador de micelas utilizado como impregnador de estrutura no processo de formação de poros em espécies de sílicas, pois a estruturação micelar do F127 pode determinar a formação de poros de diferentes tamanhos durante os processos de geleificação na hidrólise e policondensação para obtenção de corpos porosos, produzindo interessantes estruturas de sílicas porosas obtidas pelo método sol-gel. Os aerogéis de Sílica foram obtidos por secagem a pressão ambiente (APD) após sililação dos géis em fase úmida. O processo de sililação foi feito nos géis úmidos utilizando 20% em volume de hexametildisilazano (HMDZ) em n-hexano. As características estruturais de aerogéis obtidos por APD com diferentes adições de F127 foram estudadas após tratamento térmico a 300, 500, 700 e 900 °C, através de análises de adsorção de nitrogênio e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). Adicionalmente xerogéis com as mesmas composições de F127 foram obtidos por envelhecimento em solução de NH_4OH 0,1M e APD. Os géis úmidos apresentaram uma estrutura de fractal de massa com dimensão fractal D em torno de 2.1 e o tamanho característico do domínio fractal (ξ) vai de 9.05 para o gel preparado sem adição de F127 até valores que extrapolam o limite máximo experimental de 14,2 nm com o aumento da concentração de F127. Estes géis também exibem uma estrutura que permeiam o fractal, os domínios da estrutura do fractal de massa principal dos géis úmidos. A partir da adsorção de nitrogênio obteve-se a superfície específica (S_{BET}), para os aerogéis APD, que apresentaram um valor em torno de 800 m²/g para as diferentes concentrações de F127, o volume (V_p), o tamanho médio (l_p) de poros dos aerogéis aumentaram mais ou menos regular de acordo com o aumento da concentração de F127. As curvas de distribuição de tamanho de poros se deslocaram para a região de macroporos à medida que aumentou a concentração de F127. Por conta do processo de secagem que tende a compactar as estruturas fractais, ocorreu um aumento significativo nas dimensões fractais nas amostras com adição de F127, sendo assim possível encontrar ξ e r_0 que não estão mais fora do range experimental. Pode-se observar um aumento significativo no tamanho de ξ com o aumento da concentração de F127. Os aerogéis termicamente tratados apresentam de modo geral um comportamento bem parecido independente da concentração de F127 utilizada. Com o aumento da temperatura observou-se um colapso dos poros fazendo com que o volume (V_p), o tamanho médio (l_p) de

poros dos aerogéis caíssem. Xerogéis preparados por envelhecimento em solução de NH_4OH e secagem a pressão ambiente obtiveram um valor de superfície específica de aproximadamente $400 \text{ m}^2/\text{g}$ e uma porosidade de 65% independente da concentração de F127 utilizada. Tipicamente, o valor encontrado para ϕ em xerogéis convencionais, não envelhecidos em NH_4OH é de 28%, o valor encontrado no presente trabalho, é significativamente maior. As curvas de distribuição de tamanho de poros dos xerogéis preparados por envelhecimento em solução de NH_4OH se deslocam mais acentuadamente para a região de poros maiores e define um pico relativamente estreito com o máximo é torno de 10 nm, independente da concentração de F127 utilizada na hidrólise. A posição do pico, parece apenas depender das condições de envelhecimento em NH_4OH .

Palavras-chave: Processo Sol-Gel, Géis de Sílica, F127, Adsorção de N_2 , SAXS, Aerogéis APD.

ABSTRACT

The present work aims to study the effects of varying the concentration of the copolymer tri-block (F127 Pluronic) in the preparation of silica gels from acid hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS), through its structural features in stages ranging from the saturated (wet gels) to dry gel state (aerogels and xerogels). The F127 is a micelle forming polymer as used in the impregnator structure of the pore-forming species-process silica because the micellar structure of F127 can determine the formation of pores of different sizes during the process of gelation on hydrolysis and polycondensation to obtain porous bodies, producing interesting structures of porous silica obtained by sol-gel method. Silica aerogels were obtained by ambient pressure drying (APD) after silylation of the gels in humid phase. The process of silylation was done in the wet gels using 20% by volume of hexamethyldisilazane (HMDZ) in n-hexane. Heat treatment at 300, 500, 700 e 900 °C was performed in order to characterize. The structure of aerogels by APD with different compositions of F127. This characterization was carried out using nitrogen adsorption and small angle X-ray scattering techniques. Additionally xerogels having the same compositions F127 were obtained by aging in a solution of 0.1 M NH₄OH and APD. The wet gels showed a mass fractal structure with fractal dimension D around 2.1 and fractal characteristic size of the domain (ξ) goes from 9.05 for gel prepared without the addition of F127 to values that exceed the maximum experimental limit of 14.2 nm with increasing concentration of F127. These gels also exhibit a fractal structure that permeate the field of fractal structure of the main mass of wet gels. Nitrogen adsorption shows a specific surface area (S_{BET}) for APD aerogels, which presented a value of around 800 m²/g to different concentrations of F127, the volume (V_p), the average length (l_p) pores of aerogels increased more or less regular in accordance with the concentration of F127. The curves of pore size distribution shifted to the region of macropores increased as the concentration of F127. Due to the drying process which tends to compress the fractal structure, there was a significant increase in the fractal dimensions spiked with F127, so it is possible to find ξ and r_0 are no longer off the experimental range. It can be observed a significant increase in the size of ξ with increasing concentrations of F127. Thermally treated aerogels have generally a very similar behavior independent of the concentration of F127 used. With increasing temperature observed pore collapse causing the the volume (V_p), the average length (l_p) of the pore aerogels fall. Xerogels prepared by aging NH₄OH solution and drying at ambient pressure had a value of specific surface of approximately 400 m²/g e a porosity of 65% independent of the concentration of F127 used. Typically, the value found for ϕ in conventional xerogels, not aged in NH₄OH is

28%, the value found in this study is significantly higher. The curves of pore size distribution of the xerogel prepared by aging NH_4OH solution move more strongly to the region of larger pores and defines a relatively narrow peak with maximum around 10 nm is independent of the concentration used in the hydrolysis F127 . The peak position appears only depend on the aging conditions NH_4OH .

Keywords: Sol-gel process, Silica, F127, N_2 adsorption, SAXS, APD Aerogels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 – Molécula de F127 se organizando em micela em meio ácido.....	1
Figura 3. 1 – Representação estrutural da molécula de teos (tetraetilortosilicato).....	7
Figura 3. 2 – Representação estrutural do hexametildisilazano (HMDZ).....	7
Figura 3. 3 – Esquema de alguns produtos originados pelo processo sol-gel.	8
Figura 4. 1 – Sililação da superfície do gel úmido com HMDZ	14
Figura 4. 2 – Gráfico da relação de reciprocidade do tamanho da partícula e o vetor espalhamento q	16
Figura 4. 3 - Montagem experimental frequentemente utilizada para medidas de SAXS	21
Figura 4. 4 – Os quatro tipos de isotermas usualmente encontradas por adsorção de nitrogênio	23
Figura 4. 5 – Histerese de adsorção de nitrogênio de acordo com a classificação IUPAC	24
Figura 4. 6 – Monocamada descrita pelo modelo de BET	26
Figura 4. 7 – Condensação de nitrogênio em poros cilíndricos para pressões a baixo da pressão de saturação do nitrogênio.	28
Figura 5. 1 – Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis obtidos por secagem a pressão ambiente (APD), para diferentes concentrações de F127.	29
Figura 5. 2 – Curvas de distribuição de tamanho de poros para os aerogéis secos a pressão ambiente depois de tratamento superficial com o agente sililante HMDZ.....	31
Figura 5. 3 – Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis AF0 nas temperaturas: ambiente, 300°C, 500°C, 700°C e 900°C.....	32
Figura 5. 4 – Curva de distribuição de tamanho médio de poros para os aerogéis AF0 tratados termicamente.....	34
Figura 5. 5 – Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis AF10 nas temperaturas: ambiente, 300°C, 500°C, 700°C e 900°C.....	35
Figura 5. 6 – Curva de distribuição de tamanho médio de poros para os aerogéis AF10 tratados termicamente.	37
Figura 5. 7 – Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis AF20 nas temperaturas: ambiente, 300°C, 500°C, 700°C e 900°C.....	38

Figura 5. 8 – Curva de distribuição de tamanho médio de poros para os aerogéis AF20 tratados termicamente.	40
Figura 5. 9 – Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis AF30 nas temperaturas: ambiente, 300°C, 500°C, 700°C e 900°C.....	41
Figura 5. 10 – Curva de distribuição de tamanho médio de poros para os aerogéis AF30 tratados termicamente.	43
Figura 5. 11 – Isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os xerogéis envelhecidos em solução de 0,1M de NH_4OH para diferentes concentrações de F127..	44
Figura 5. 12 – Curvas de distribuição do tamanho de poros dos xerogéis preparados por envelhecimento em NH_4OH (0,1M).....	46
Figura 5. 13 – Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os géis úmidos para diferentes concentrações de F127.....	47
Figura 5. 14 – Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q dos aerogéis (APD) derivados dos géis úmidos depois de sililação com HMDZ ...	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 – Descrição dos géis de sílica preparados com diferentes concentrações de F127 caracterizadas nesse trabalho	4
Tabela 5. 1 - Parâmetros estruturais dos aerogéis APD obtidos a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio	30
Tabela 5. 2 – Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os aerogéis obtidos após tratamento térmico em diversas temperaturas	33
Tabela 5. 3 – Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os aerogéis obtidos após tratamento térmico em diversas temperaturas	36
Tabela 5. 4 – Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os aerogéis obtidos após tratamento térmico em diversas temperaturas	39
Tabela 5. 5 – Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os aerogéis obtidos após tratamento térmico em diversas temperaturas	42
Tabela 5. 6 – Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os géis obtidos após envelhecimento com nh_4oh (0,1M).....	45
Tabela 5. 7 – Parâmetros estruturais dos géis úmidos com a fase líquida trocada por etanol.	48
Tabela 5. 8 – Parâmetros estruturais dos aerogéis obtidos pelo modelo de dab/teixeira.....	50

SUMÁRIO

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	III
LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS	VII
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Introdução Histórica	2
2 OBJETIVOS	4
3 FUNDAMENTOS DO PROCESSO SOL-GEL	6
3.1 O Processo Sol-Gel	6
3.2 O Sol.....	6
3.3 O Gel	6
3.4 Processo Sol-Gel dos Alcóxidos de Silício	7
3.5 Hidrólise e Policondensação.....	9
3.6 Geleificação.....	10
3.7 Secagem	11
<i>Xerogéis</i>	12
<i>Aerogéis por secagem supercrítica (SCD)</i>	12
<i>Aerogéis por secagem a pressão ambiente (APD)</i>	13
<i>Criogéis</i>	13
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	14
4.1 Preparação dos géis de sílica.....	14
4.1.1 Aerogéis Obtidos com Secagem a Pressão Ambiente (APD).....	14
4.1.2 Xerogéis Obtidos com Envelhecimento em Solução de NH ₄ OH	15
4.2 Técnicas Para Caracterização das Amostras	15
4.2.1 Espalhamento de Raios-x a Baixo Ângulo	15
4.2.2 Adsorção de Nitrogênio	22

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
5.1 Adsorção de Nitrogênio e Distribuição de Tamanho de Poros.....	29
5.1.1 Aerogéis – Secos a Pressão Ambiente.....	29
<i>Aerogéis APD com diferentes concentrações de F127.....</i>	<i>29</i>
<i>Aerogéis AF10 tratados termicamente.....</i>	<i>35</i>
<i>Aerogéis AF20 tratados termicamente.....</i>	<i>38</i>
<i>Aerogéis AF30 tratados termicamente.....</i>	<i>41</i>
5.1.2 Xerogéis – Envelhecidos em Solução de NH₄OH	44
5.2 Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo	47
5.2.1 Géis úmidos	47
5.2.2 Aerogéis.....	49
REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

Desde a descoberta das propriedades anfífilas e da formação de micelas no sistema copolímero tri-block poli(etileno óxido)-poli(propileno óxido)-poli(etileno óxido) (PEO-PPO-PEO) em solução aquosa [1, 2], muitos avanços científicos e tecnológicos foram alcançados com a utilização deste, e de outros surfactantes similares, na preparação de sílicas mesoporosas, resultando muitas vezes em interessantes estruturas ordenadas de poros [3, 4]. Na preparação de compósitos, os copolímeros block são uma classe interessante de agentes impregnadores de estrutura porque a estruturação das micelas pode determinar a formação de moldes organizados durante a geleificação dos compósitos. Esses copolímeros têm a vantagem de que suas propriedades de ordenamento podem ser continuamente ajustadas através da composição do solvente, peso molecular ou da arquitetura do copolímero [3,4].

O uso de copolímeros tri-block como agentes impregnadores de estruturas no processo de polimerização de espécies de sílicas tem permitido a preparação de estruturas mesoporosas de sílica ordenadas, com arranjo cúbico e outras formas[4,5]. Dinâmica Mesoscópica também tem sido usada para simular separação de microfases em misturas binárias do copolímero tri-block F127 e água [6].

Sílicas mesoporosas apresentam características estruturais com altos valores de área de superfície específica e estrutura de poros, o que torna esses materiais de grande interesse científico e tecnológico para aplicações em várias áreas do conhecimento. Essas características são, por exemplo, de grande interesse nas áreas de catálise, separação, adsorção, imobilização de enzimas, transporte e liberação controlada de fármacos, e de nanotecnologia como matrizes adequadas para preparação de nanopartículas de materiais avançados [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16].

O copolímero F127 utilizado como impregnador de estrutura, é utilizado para causar “buracos” nos géis de sílica, e neste caso, a classe de poros não é ordenada, podendo assim observar-se várias classes de poros em um mesmo gel. Além disso, os copolímeros permitem a obtenção de com tamanhos característicos maiores do que aquelas propiciadas por surfactantes de menor peso molecular.

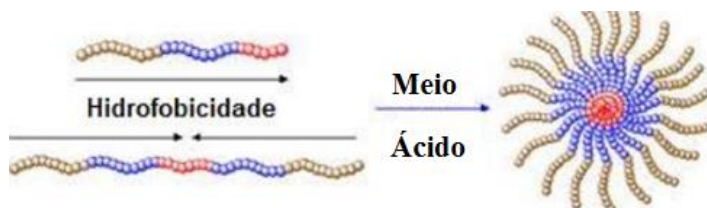


Figura 1. 2 – Molécula de F127 se organizando em micela em meio ácido

O processo Sol-Gel permite obter partículas de sílica de diferentes tamanhos através da variação de alguns parâmetros de reação, como temperatura, pH, concentração dos reagentes catalisadores, etc. Também pode-se modificar a natureza química da superfície da partícula. O processo Sol-Gel dos alcóxidos de silício e a química envolvida no processo permite que se tenha um maior controle da pureza dos produtos finais.

Os géis de sílica constituem um meio apropriado para dopagem com diversos materiais com interessantes propriedades ópticas e/ou eletrônicas. A caracterização e o controle da porosidade dos géis de sílica obtidos através do processo Sol-Gel, são também de grande importância em muitas áreas de aplicação do material como: catálise, adsorção, separação, sensores, transporte e liberação controlada de fármacos, óptica, eletrônica e imobilização de microrganismos.

Recentemente o sistema sílica/surfactante tem atraído a atenção de pesquisadores da área de materiais devido à obtenção de géis de sílica mesoporosas. Isso se deve ao fato que, em soluções ácidas, as moléculas surfactantes formam micelas que, dependendo das condições de síntese, podem ser cilíndricas, esféricas ou lamelares [17].

1.1 Introdução Histórica

Materiais vítreos e vitro-cerâmicos têm sido usados pela humanidade desde o quarto milênio antes da era cristã. Estes eram preparados através da fusão de matérias primas naturais e praticamente não oferecia nenhum benefício. Com o passar dos anos as técnicas foram sendo aprimoradas, levando a produção de materiais sintéticos de alta pureza. Ainda nos dias de hoje a técnica de fusão e calcinação são utilizadas na produção de muitos materiais como vidros de janela, louças, vidros ópticos, materiais supercondutores, etc. [18, 19, 20].

Em 1846 quando Ebelman [19, 20] observou que um composto denominado Tetraetilortosilicato (TEOS), representado quimicamente por $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ preparado a partir do SiCl_4 e álcool, lentamente se convertia em um gel úmido vítreo embebido em uma fase líquida independente, deu-se início ao processo Sol-Gel. Notou também que este processo ocorria devido à hidrólise provocada pela água presente na atmosfera.

Alegando que o gel era constituído de uma rede sólida com poros comunicantes, Graham [21] em 1864, mostrou que a água presente nos géis de sílica podia ser trocada por solventes orgânicos.

Após muitas décadas, em 1938, Hurd [22] mostrou que os géis de sílica eram um esqueleto polimérico embebido por uma fase líquida independente. No ano seguinte, através de um projeto desenvolvido pela companhia alemã Scott Glass, Greffcken [23] usou alcóxido para a preparação de filmes finos. Processo que foi estudado a fundo por Schroeder [24].

O processo Sol-Gel apesar de ter sido descoberto em 1846 começou a ser utilizado para a preparação de vidros e cerâmicas somente após 100 anos. Isso ocorreu devido à possibilidade de preparação de materiais sem a necessidade de fundi-los [25] e também da preparação de materiais com diversos componentes e em alguns casos, de materiais impossíveis de serem preparados por processo convencional [26].

Quando a maioria dos metais da tabela periódica foi sintetizada em alcóxidos ampliaram-se as vantagens do processamento de materiais com novas composições, como por exemplo, materiais com multicomponentes. Isso ocorreu a partir da década de 70 aumentando ainda mais o interesse na investigação do processo Sol-Gel.

2 OBJETIVOS E MOTIVAÇÕES

Os géis de sílica vem sendo muito estudado por conta de suas interessantes características estruturais. Esses géis tem grande interesse científico, tecnológico e ambiental. Um exemplo disso, é que esses materiais tem características absorventes e podem ser utilizados tanto para eventos cotidianos quanto para adsorção de petróleo em um derramamento.

Uma das motivações desse trabalho foi estudar os efeitos da variação de concentração do polímero Pluronic F127 nas características estruturais dos géis obtidos por geleificação (hidrólise e policondensação) do TEOS. Também é objetivo estudar as características estruturais dos aerogéis obtidos em condições específicas de secagem dos géis úmidos a pressão ambiente e dos xerogéis obtidos por evaporação da fase líquida, depois de envelhecimento em soluções de 0,1M de amônia (NH_4OH). Para obtenção de aerogéis por secagem a pressão ambiente foi realizado o tratamento superficial dos géis com uma solução do agente sililante de Hexametildisilazano HMDZ em n-hexano vinte por cento em volume para transformar a superfície de hidrofílica para hidrofóbica e evitar a contração superficial durante a extração da fase líquida a pressão ambiente. Foi realizado o estudo do efeito de tratamentos térmicos em diferentes temperaturas sobre a estrutura de poros (área superficial, tamanho e distribuição de poros) dos aerogéis obtidos por secagem a pressão ambiente (APD) depois de tratamento superficial com a solução do agente sililante Hexametildisilazano (HMDZ).

As características estruturais serão caracterizadas através de medidas de adsorção de nitrogênio e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).

Tabela 2. 1– Descrição dos géis de sílica preparados com diferentes concentrações de F127 caracterizadas nesse trabalho

Géis Úmidos			
Precursor	Nomenclatura	Caracterização	Foto
TEOS Puro	T0	Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo	
TEOS + 10 ml F127	T1		
TEOS + 20 ml F127	T2		
TEOS + 30 ml F127	T3		

Aerogéis de Sílica – Secagem a Pressão Ambiente (APD) utilizando HMDZ				
Precursor		Nomenclatura	Caracterização	Foto
TEOS Puro		AF0	Adsorção de Nitrogênio, Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo e Termogravimetria	
TEOS + 10 ml F127		AF10		
TEOS + 20 ml F127		AF20		
TEOS + 30 ml F127		AF30		
Aerogéis de Sílica (APD) Tratados a 300, 500, 700 e 900°C				
Amostra	Temperatura	Nomenclatura	Caracterização	Foto
AF0	300 °C	0F300	Adsorção de Nitrogênio	
AF10		10F300		
AF20		20F300		
AF30		30F300		
AF0	500 °C	0F500		
AF10		10F500		
AF20		20F500		
AF30		30F500		
AF0	700 °C	0F700		
AF10		10F700		
AF20		20F700		
AF30		30F700		
AF0	900 °C	0F900		
AF10		10F900		
AF20		20F900		
AF30		30F900		
Xerogéis de Sílica envelhecidos em solução de 0,1M de NH4OH				
Precursor		Nomenclatura	Caracterização	Foto
TEOS Puro		X0	Adsorção de Nitrogênio	
TEOS + 10 ml F127		X1		
TEOS + 20 ml F127		X2		
TEOS + 30 ml F127		X3		

3 FUNDAMENTOS DO PROCESSO SOL-GEL

3.1 O Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é um processo alternativo que vem sendo muito estudado para preparar materiais vítreos e vitro-cerâmicos por meio da preparação de um sol e sua geleificação, seguido da remoção de sua fase líquida [20,27], sem a necessidade de promover a fusão dos precursores em altas temperaturas, como ocorre no processo convencional.

3.2 O Sol

O termo sol “solids on liquids” é usado para definir qualquer dispersão de partículas de dimensões coloidais em um líquido. As dimensões de uma partícula coloidal variam de 1nm a 1000 nm, e cada uma contém, em média, 10^3 e 10^9 átomos [28,29]. O colóide é uma suspensão geralmente produzida a partir de precursores constituídos de um metal ou metaloide ligado a outros grupos (ligantes) que não contém outro metal ou metaloide. O tipo de interação predominante entre essas partículas está relacionado à forças de curto alcance, como a força de Van der Waals e as forças elétricas devido às cargas elétricas presentes na superfície das partículas, sendo as forças gravitacionais desprezíveis.

Se o sol sofrer uma desestabilização por algum motivo, a conectividade das partículas pode aumentar. Com isso a viscosidade do sol também aumenta devido ao aumento no número de ligações entre as partículas, tornando o sol rígido. Neste caso, dizemos que o sol, geleificou e por isso recebe o nome de gel. A velocidade de transformação do sol em gel é influenciada por diversos fatores como o pH do sol, a temperatura, entre outros [20, 30, 31].

Não se pode definir com precisão o ponto em que o sol passa de um fluido viscoso para um gel, pois a transformação é gradual. Em geral, o ponto de geleificação é definido no instante em que o sol não pode ser vertido para outro frasco.

3.3 O Gel

O termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado por uma rede rígida porosa de partículas coloidais (Gel Particulado) ou, cadeias poliméricas (Gel Polimérico), que se encontra imerso em um líquido independente. As dimensões dos seus poros são submicrométricas ($< 10^{-6}$ m) [27].

3.4 Processo Sol-Gel dos Alcóxidos de Silício

Existem diversos processos para obtenção de sols [30,32]. No processo sol-gel, para a preparação no sol é necessário um precursor. Em geral o precursor é constituído de um metal ligado a outros elementos ligantes, estes podendo ser orgânicos ou inorgânicos. Alcóxidos metálicos são comumente utilizados como precursores no processo sol-gel. Neste trabalho foi utilizado como precursor do processo sol-gel o tetraortosilicato (TEOS). O TEOS tem como elemento “metálico” a sílica e como ligante um radical orgânico, o radical etil.

O tetraetilortosilicato (TEOS) é o tetralcóxido (figura 3.4.1) mais utilizado no processo sol-gel, pois tem grande facilidade a partir de hidrólise e policondensação a baixas temperaturas de formar ligações Si-O-Si com liberação de água ou álcool. Dependendo das condições nas quais a sínteses acontecem, as reações de policondensação de um alcóxido podem resultar em partículas de sílica monodispersas ou em uma rede polimérica.

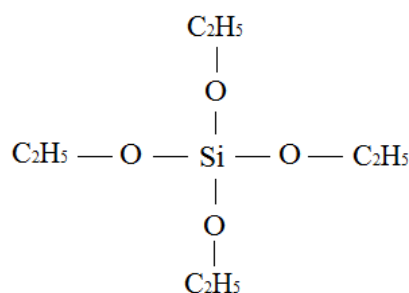


Figura 3. 1– Representação estrutural da molécula de TEOS (tetraetilortosilicato)

A combinação de alcóxidos com trialcóxidos dá origem a uma classe de materiais híbridos que combina as propriedades de componentes orgânicos e inorgânicos em uma única matriz, resultando em um material de interessantes propriedades ópticas e mecânicas. No presente trabalho foi utilizado o trialcóxido hexametildisilazano (HMDZ) representado na figura 3.4.2.

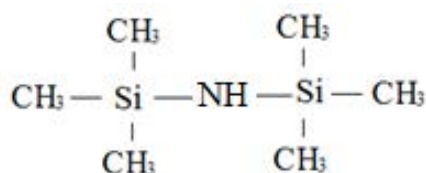


Figura 3. 2– Representação estrutural do Hexametildisilazano (HMDZ)

A reação de hidrólise entre o alcóxido de silício e água pode ser catalisada por ácido ou por base. Em geral, alcóxido e água são imiscíveis, de tal forma que eles necessitam de um solvente comum, como por exemplo, o álcool, que é normalmente utilizado como meio homogeneizante para a promoção da hidrólise no processo convencional [33,34].

Um método alternativo para promover a hidrólise de alcóxidos sem a necessidade de utilizar solventes alcoólicos é o ultrassom [35,36]. O próprio álcool que é produzido após o início da hidrólise ajuda a dissolução mútua do alcóxido e água, aumentando a taxa de reação durante a ação externa do ultrassom.

Um esquema de alguns produtos originados pelo processo sol-gel é mostrado na figura abaixo.

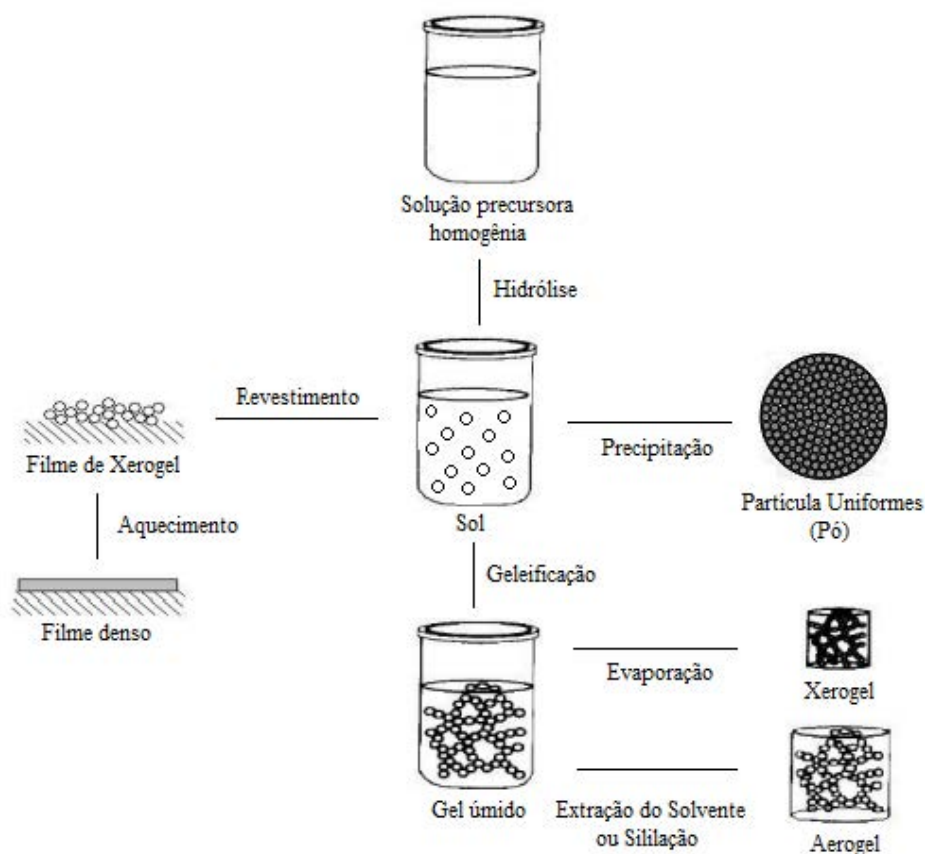
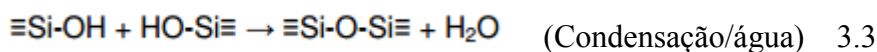
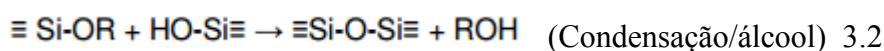
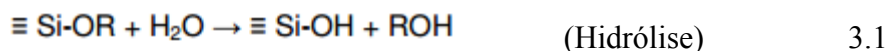


Figura 3. 3– Esquema de alguns produtos originados pelo processo sol-gel.

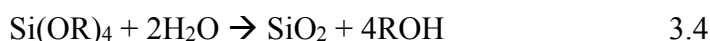
3.5 Hidrólise e Policondensação

Géis de sílica são geralmente preparados a partir da hidrólise de tetraetilortosilicato (TEOS) ou de tetrametilortosilicato (TMOS) empregando um ácido ou uma base como catalisador. Três reações são utilizadas pra descrever o processo sol-gel [20].



R é um grupo alquil, etila no caso do TEOS e metila no caso do TMOS. A reação de hidrólise (Eq. 3.1) troca grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxilas (OH). Em seguida as reações de condensação (Eqs. 3.2 e 3.3) que envolvem grupos silanol (Si-OH), produzem ligações siloxano (Si-O-Si) mais os produtos álcool (ROH) (Eq.3.2) ou água (Eq. 3.3).

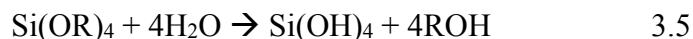
Dependendo da quantidade de água e do catalisador, a hidrólise do tetralcóxido (TEOS ou TMOS) pode ocorrer até se completar integralmente, isto é, até que todos os grupos OR tenham sido substituídos por OH. A hidrólise pode se dar também parcialmente gerando espécies parcialmente hidrolisadas do tipo $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$. Como a água é um produto da reação de condensação subsequente (Eq. 3.3) 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 reação global de hidrólise e policondensação, produzindo assim uma sílica anidra, de acordo com a seguinte reação líquida:



Porém, mesmo com água em excesso ($r > 2$) as reações de hidrólise e policondensação podem não acontecer integralmente. Isto se dá principalmente por efeitos estéricos e também por reações reversas que reestabelecem as ligações Si-OR dos alcóxidos [20].

A condensação pode se iniciar antes mesmo que a hidrólise se complete integralmente, isso dependerá das condições experimentais a qual está submetida. Em condições ácidas, a

reação de hidrólise do TEOS só se completa integralmente antes da condensação quando $r > 4$ [37]. Isso ocorre quando todos os grupos OR são substituídos OH de forma que:



Ao realizar a hidrólise e a policondensação, fatores como pH, proporção $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$, temperatura e o tipo de catalisador, determinam as características finais do gel.

As reações de hidrólise e policondensação normalmente são conduzidas em presença de agentes homogeneizantes, como álcool ou acetona. Isso se dá devido ao fato de os alcóxidos de silício e a água serem imiscíveis [38]. Entretanto, o álcool tem efeito na reação de hidrólise (Eq.3.1) e também na de condensação que produz álcool (Eq. 3.2), porque álcool é produto da reação nos dois casos.

O ultrassom vem sendo aplicado como método alternativo para dar início à reação de hidrólise sem a necessidade de utilizar solventes alcoólicos [35]. Pode-se perceber a transição do estado heterogêneo para o estado homogêneo através do intenso borbulhar da mistura com a aceleração da hidrólise. Logo após, nota-se uma mudança sonora e uma maior translucidez da solução. A hidrólise por ultrassom tem como resultado um gel mais denso que os géis convencionais, que recebe o nome de sonogel e seu tempo de gelificação está diretamente ligado a dose de ultrassom aplicada [39].

3.6 Gelificação

O gel é formado através de partículas primárias e crescimento de clusters que eventualmente colidem uns com os outros e se ligam. Isso se dá através da evolução das reações de hidrólise e condensação. A maneira mais simples de descrever o processo de gelificação é que clusters crescem por condensação de cadeias poliméricas ou por agregação de partículas até que os mesmos colidem. Então, ligações ocorrem entre eles 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.

O ponto quando ocorre a última ligação entre dois grandes clusters para formar o cluster gigante é chamado ponto de gel. 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 completa mudança na viscosidade do sistema é geralmente usada para identificar o ponto de gel [40]. A taxa de aumento da viscosidade varia com as condições de preparo. O tempo decorrido desde a preparação do sol até o ponto de gel é denominado tempo de geleificação, geralmente indicado por t_{gel} . A velocidade geral do processo sol-gel pode ser estimada pelo valor de $1/t_{gel}$. O t_{gel} decresce quando se aumenta a temperatura [28], a razão [água]/[alcóxido] [29] e a concentração do alcóxido [30] e quando se diminui o tamanho do radical do grupo alcóxido [31].

A equação de Arrhenius descreve bem a dependência da t_{gel} com a temperatura.

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

Onde A é uma constante, E a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta. Para a geleificação dos géis de sílica, a energia de ativação E se situa na faixa de 40,0 a 98,0 KJ/mol, isso varia de acordo com o alcóxido e o catalisador utilizado [20].

O pH também influencia muito no tempo de geleificação. A velocidade global de condensação apresenta um valor mínimo em pH por volta de 1,5 e um máximo no intervalo intermediário de valores de pH, por volta de 4 a 5 [19,41]. Este é o motivo de, em muitos casos, de se adotar o procedimento do processo sol-gel em dois estágios: hidrólise ácida com pH ~ 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.

Durante o envelhecimento, após o processo de geleificação, as reações de condensação continuam acontecendo. Este processo é chamado de polimerização, onde aumenta-se a conectividade da rede consolidando o gel, contraindo a rede, expulsando parte dos líquidos dos poros em um fenômeno chamado sinérese.

3.7 Secagem

A estrutura de sonogéis e alcoolgéis úmidos consiste de uma contínua rede sólida imersa em uma fase líquida que pode abranger cerca de 98% da fração volumétrica do gel. A Secagem é a fase do processo mais crítica em que, dependendo da técnica utilizada para a obtenção do produto final, os géis resultantes são classificados de acordo com a nomenclatura: Xerogel (secagem por evaporação do solvente), Aerogel (extração supercrítica do solvente ou secagem convencional depois de tratamento por agente modificador de superfície do gel) e Criogel (o solvente é removido por sublimação).

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 [42]. O período de taxa constante, é quando ocorrem as maiores modificações no volume, peso e estrutura do gel, está relacionado com a evaporação na superfície externa do corpo. O primeiro período de queda de taxa se inicia quando a rede sólida do gel torna-se suficientemente forte para resistir a maiores contrações. 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 [22]. Neste estágio, as tensões internas provocadas pelo esvaziamento dissimilar dos poros frequentemente 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 [22].

Aerogéis por secagem supercrítica (SCD)

Aerogéis obtidos por extração supercrítica da fase líquida do gel apresentam estruturas de baixa densidade e porosidade extremamente alta [43, 44]. No processo geral, numa primeira etapa, troca-se a fase líquida (uma mistura de água e álcool) por um único solvente, geralmente acetona ou álcool. 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 do álcool ou acetona, os pontos críticos correspondentes estão associados a altos valores de pressão e temperatura, o que requer a utilização de autoclaves especiais. O processo mais utilizado é o de promover novamente a troca da parte líquida, agora álcool ou acetona, por CO₂ líquido, seguido de extração supercrítica do CO₂. Esta segunda troca deve ser realizada dentro da autoclave numa temperatura menor do que a temperatura do cilindro de CO₂ líquido acoplado à autoclave. Depois da troca de todo o solvente por CO₂ líquido, a temperatura e pressão da autoclave são levadas acima dos valores do ponto crítico do

CO₂ (T=31°C, P=74 kgf/cm²) para a extração supercrítica do CO₂. Na extração supercrítica não aparecem interfaces líquido/vapor entre as fases não aparecendo também 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 [43].

Aerogéis por secagem a pressão ambiente (APD)

Para obtenção de aerogéis com secagem a pressão ambiente utiliza-se de um método alternativo. Neste método, a superfície da sílica é tratada em fase líquida com agentes sililantes. Neste trabalho o agente sililante utilizado foi o hexametildisilazano (HMDZ). Os agentes sililantes tem a função de tornar a sílica hidrofóbica a partir da reação com os grupos hidroxilas presentes em sua superfície. Sendo a superfície da sílica hidrofóbica, a fase líquida do gel pode ser removida por evaporação a pressão ambiente sem que haja contração da rede sólida [45].

Criogéis

Criogéis são obtidos por um processo de congelamento da fase líquida do gel seguido por extração do solvente por sublimação sob vácuo [46], evitando igualmente o aparecimento das forças capilares associadas à tensão superficial do líquido. É o menos usual dos processos de secagem dos géis de sílica.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparação dos géis de sílica

Foram dissolvidos 4,0 g do copolímero Pluronic F127 em 30 ml de H₂O deionizada e 120 ml de HCl (2M). A solução foi agitada por 20h em temperatura ambiente para que se obtivesse uma completa homogeneização. Essa solução foi adicionada em diferentes quantidades (10 ml, 20 ml, 30 ml) em 25 ml de TEOS e 8 ml de água. As misturas resultantes foram submetidas à agitação mecânica a 35°C por uma hora em condições de refluxo para a hidrólise do TEOS. O sol resultante foi colocado em recipientes posteriormente bem vedados e levados a uma estufa a 40°C para gelificação, temperatura esta que foi mantida por cerca de quinze dias para envelhecimento. Os géis foram lavados com etanol durante sete dias para a retirada do copolímero presente na estrutura da sílica do gel. Esse procedimento resultou nas amostras nomeadas T0, T10, T20 e T30, respectivamente derivadas dos volumes 0 ml, 10 ml, 20 ml e 30 ml de solução de F127 utilizadas na hidrólise.

4.1.1 Aerogéis Obtidos com Secagem a Pressão Ambiente (APD)

A partir dos géis úmidos T0, T10, T20 e T30, foi obtido um conjunto de aerogéis APD com a modificação da superfície da sílica pelo agente sililante HMDZ como mostrado na figura 4.1. A modificação da superfície dos géis úmidos foi feita tratando os géis primeiramente em n-hexano. Sendo o n-hexano renovado a cada 24 horas durante seis dias. Então, os géis foram tratados em solução de 20% em volume de HMDZ em n-hexano, renovando essa solução a cada 24h por dois dias.

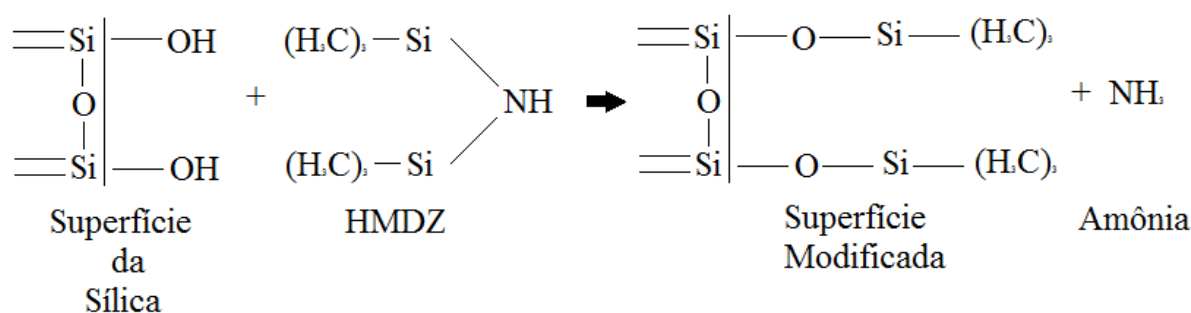


Figura 4. 1– Sililação da superfície do gel úmido com HMDZ

Para finalizar os aerogéis foram lavados com n-hexano por dois dias para a remoção do agente sililante trocando o n-hexano a cada 24 horas, a secagem foi feita à temperatura e pressão ambientes por 48h e mais 5 horas a uma temperatura de 40°C. Esses aerogéis receberam o nome de AF0, AF10, AF20, AF30.

Os aerogéis obtidos nesse processo foram também submetidos a tratamento térmico em quatro temperaturas. Os tratamentos térmicos foram feitos nas temperaturas de 300°C, 500°C, 700°C e 900°C a taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min. Sendo deixado por 4 horas em cada uma dessas temperaturas. Esses tratamentos foram feitos para que pudesse ser analisado o comportamento da estrutura dos poros em função da temperatura.

4.1.2 Xerogéis Obtidos com Envelhecimento em Solução de NH₄OH

Os géis úmidos T0, T10, T20 e T30 foram envelhecidos em uma solução de NH₄OH 0,1 M. A solução de NH₄OH 0,1 M foi trocada a cada 24h durante dez dias, os xerogéis foram obtidos através da evaporação da fase líquida à temperatura e pressão ambientes. Os xerogéis receberam o nome de X0, X10, X20 e X30.

4.2 Técnicas Para Caracterização das Amostras

4.2.1 Espalhamento de Raios-x a Baixo Ângulo

A técnica de espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS) é utilizada para estudar características estruturais de tamanho coloidal. Esta é assim chamada porque a medida se limita ao intervalo angular de pequenos ângulos frequentemente entre 0.1° a 10°. O SAXS fornece importantes informações sobre heterogeneidade na densidade eletrônica de materiais quando o tamanho desses domínios está limitado a um intervalo entre 0,5 a 50 nanômetros.

Em um sistema isotrópico, a intensidade de SAXS, $I(q)$ é uma função do vetor de espalhamento q (proporcional à transferência de momento do fóton espalhado), cujo módulo é dado por

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\varepsilon/2) \quad (4.1)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e ε 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.

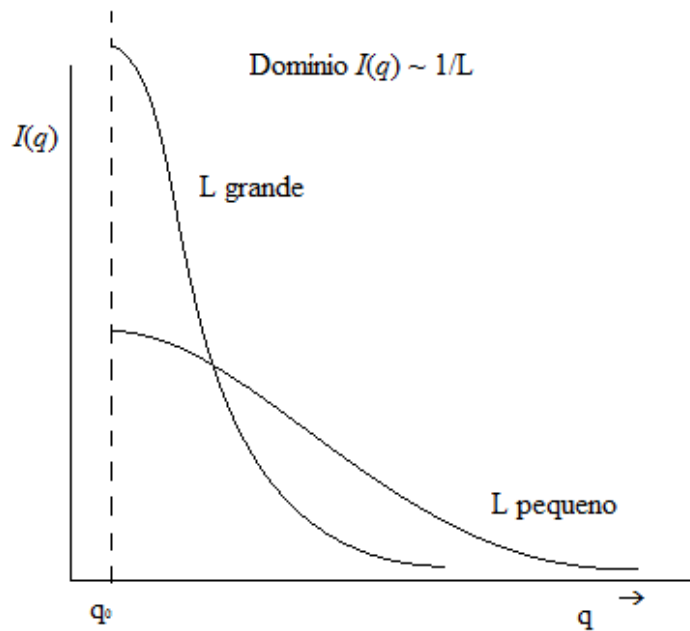


Figura 4. 2– Gráfico ilustrativo da relação de reciprocidade do tamanho da partícula L e o vetor espalhamento q .

A intensidade de espalhamento $I(q)$ por um sistema diluído ($q \rightarrow 0$) de N partículas idênticas, com orientação ao acaso, pode ser aproximada pela lei de Guinier [47].

$$I(q \rightarrow 0) = N(\Delta\rho)^2 V_1^2 \exp(-R_g^2 q^2 / 3) \quad (4.3)$$

onde V_1 é o volume da partícula e R_g o seu raio de giração definido por

$$R_g = \left(\int_{V_1} r^2 dv / \int_{V_1} dv \right)^{1/2}. \quad (4.4)$$

Para obter o raio de giração da partícula, é comum traçar um gráfico de $\ln I(q)$ versus q^2 (gráfico de Guinier). Neste gráfico, uma reta é esperada num intervalo relativamente amplo na região de pequenos valores de q . Sua inclinação α fornece o raio de giração por $R_g = (3\alpha)^{1/2}$. Partículas esféricas de raio R têm raio de giração $R_g = (3/5)^{1/2}R$ e partículas cilíndricas de raio R e altura H têm $R_g = [(R^2/2) + (H^2/12)]^{1/2}$.

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 [47]. Neste caso, apenas um valor médio de R_g pode ser obtido a partir da lei de Guinier através de um gráfico $\ln I(q)$ versus q^2 .

A intensidade de espalhamento para altos valores de q , corresponde a parte assintótica da curva $I(q)$ versus q é conhecida através da lei de Porod, dada por

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

onde S é a superfície de interface entre as fases do sistema, com um contorno bem definido de separação entre as fases. A lei de Porod é válida para sistemas particulados ou de fases contínuas desde que o contorno da superfície de interface seja bem definido (superfície lisa) e que $qL \gg 1$ para qualquer dimensão L associada às fases ou partículas (a lei de Porod não vale para placas e agulhas).

Para analisar a lei de Porod, um gráfico de $I(q)q^4$ versus q^4 é frequentemente traçado de forma que na região de Porod (altos valores de q) a função $I(q)q^4$ é uma constante, K_p , conhecida como a constante da lei de Porod, dada por

$$K_p = \lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = 2\pi(\Delta\rho)^2 S. \quad (4.6)$$

A integral Q , conhecida como invariante, depende apenas do contraste eletrônico e das frações em volume das fases é dada por

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq = 2\pi^2 \phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2 V \quad (4.7)$$

onde ϕ e $(\phi-1)$ são as frações de volume das fases e V é o volume da amostra.

Dividindo a eq (4.6) pelo invariante Q (eq. 4.7) obtemos a superfície de interface S por unidade de volume V da amostra, (S/V) , dada por

$$(S/V) = \pi\phi(1-\phi)K_p / Q. \quad (4.8)$$

Em adição, o tamanho médio da fase ϕ , l_ϕ , e o tamanho médio da fase $(1-\phi)$, $l_{1-\phi}$, podem ser obtidos a partir de (S/V) usando as equações

$$l_\phi = 4\phi/(S/V); \quad l_{1-\phi} = 4(1-\phi)/(S/V), \quad (4.9)$$

e a superfície específica S_m , por unidade de massa da amostra, é determinada por

$$S_m = (1/\rho)(S/V), \quad (4.10)$$

onde ρ é a densidade da amostra.

No caso do expoente de q na eq. (4.5) na região de Porod resultar num valor constante α dentro do intervalo $3 < \alpha < 4$, isto pode significar o espalhamento por uma superfície rugosa, com características de uma estrutura de superfície fractal com dimensionalidade fractal D_s . A intensidade de espalhamento por uma superfície fractal na região de Porod ($q \rightarrow \infty$) é dada por

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) \propto q^{-\alpha} \quad (4.11)$$

Com

$$\alpha = 6 - D_s \quad (3 < \alpha < 4) \quad (4.12)$$

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

Aerogéis e géis úmidos de sílica frequentemente exibem estruturas que se comportam como uma estrutura fractal de massa. A massa de um objeto homogêneo englobada por uma esfera de raio r , centrada no centro de massa do objeto, cresce com r^3 . Se a massa $m(r)$ de um objeto não preenche todo o volume, como o faz um objeto homogêneo, de modo que $m(r)$ cresce com o raio r da esfera de medida elevada a uma potência D menor que 3 ($1 < D < 3$), então o

objeto é dito ser um fractal de massa com dimensão fractal de massa D . Então a massa $m(r)$ de um objeto fractal de massa escala com r de acordo com a lei de potência

$$m(r) \propto r^D . \quad (4.13)$$

A função de correlação de uma estrutura fractal de massa é dada por $\gamma_0(r) \propto r^{D-3}$, de modo que a intensidade de espalhamento pela estrutura fractal de massa, obtida pela integração da eq (3.6) usando $\gamma_0(r) \propto r^{D-3}$, é também uma lei de potência em q dada por

$$I(q) \propto q^{-D} . \quad (4.14)$$

Um fractal de massa real é limitado fisicamente a um intervalo de tamanhos dado por $r_0 \ll r \ll \xi$ dentro do qual a equação (4.13) é observada, sendo r_0 o tamanho característico da partícula primária que compõe a estrutura fractal e ξ o tamanho característico do objeto fractal. Esta limitação física implica que a validade da eq. (4.14) é também restrita, por reciprocidade, ao intervalo $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$.

A intensidade de SAXS se afasta do regime de lei de potência da eq. (4.14) na região de pequenos q 's por causa do tamanho finito ξ característico da estrutura fractal de massa, e a grandes q 's devido ao tamanho finito r_0 característico da partícula primária. Neste modelo, a intensidade de espalhamento é decomposta nos seguintes fatores

$$I(q) = AP(q)S(q) , \quad (4.15)$$

onde A é uma constante, $P(q)$ é o fator de forma de uma partícula espalhando independentemente, e $S(q)$ é o fator de estrutura efetivo. $P(q)$ é frequentemente aproximado pelo fator de Debye-Bueche [48]

$$P(q) = 1/(1 + r_0^2 q^2)^2 , \quad (4.16)$$

e $S(q)$ pode ser escrito como

$$S(q) = 1 + (1/q r_0)^D \Gamma(D+1) \sin[(D-1)\arctan(q\xi)] / (1 + q^2 \xi^2)^{(D-1)/2} (D-1) q \xi . \quad (4.17)$$

Para valores pequenos de q tal que $\xi^{-1} \approx q \ll r_0^{-1}$, o segundo termo do fator de estrutura $S(q)$ é muito maior do que o termo unitário, enquanto $P(q)$ é praticamente constante. Isto define uma mudança (crossover) no comportamento da curva $\log I(q)$ versus $\log q$ na região de pequenos q 's determinada principalmente pelo parâmetro ξ . Para valores intermediários de q tal que $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$, o segundo termo do fator de estrutura $S(q)$ se aproxima de uma lei de potência $\propto q^{-D}$, de magnitude ainda muito maior do que o termo unitário em $S(q)$, enquanto $P(r)$ é ainda aproximadamente constante. Desse modo, a intensidade $I(q)$ da eq. (4.15) escala com q na forma $I(q) \propto q^{-D}$ no intervalo $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$, de acordo com a eq. (4.13). Para valores muito grandes de q , o termo unitário em $S(q)$ domina, e, quando multiplicado por $P(q)$, conduz à lei de Porod $I(q) \propto q^{-4}$, valor para a qual tende o fator de forma $P(q)$ da partícula primária quando $q \rightarrow \infty$. A mudança (crossover) no comportamento da curva $\log I(q)$ versus $\log q$ na região de grandes q 's em direção à lei de Porod é determinada principalmente pelo parâmetro r_0 . Existem alguns casos em que as curvas de espalhamento na região de altos q 's não apresentam mudança (crossover). Dessa forma, o segundo termo do fator de estrutura $S(q)$ é muito maior do que o termo unitário, enquanto $P(q)$ é praticamente constante. Quando isso ocorre, pode-se escrever a equação 4.15 da seguinte forma:

$$I(q) = A \xi^D \Gamma(D+1) \sin[(D-1) \arctan(q\xi)] / \left(1 + q^2 \xi^2\right)^{\frac{D-1}{2}} (D-1) q \xi \quad (4.18)$$

Método Experimental - SAXS

As curvas de intensidade de espalhamento $I(q)$ são obtidas por transmissão. Um feixe de raios-X monocromático de comprimento de onda λ (normalmente $\lambda = 0.1608$ nm) incide sobre a amostra e a intensidade espalhada é medida em função do ângulo de espalhamento ε , ou de $q = (4\pi/\lambda)\sin(\varepsilon/2) \approx (2\pi/\lambda)\varepsilon$ (baixo ângulo).

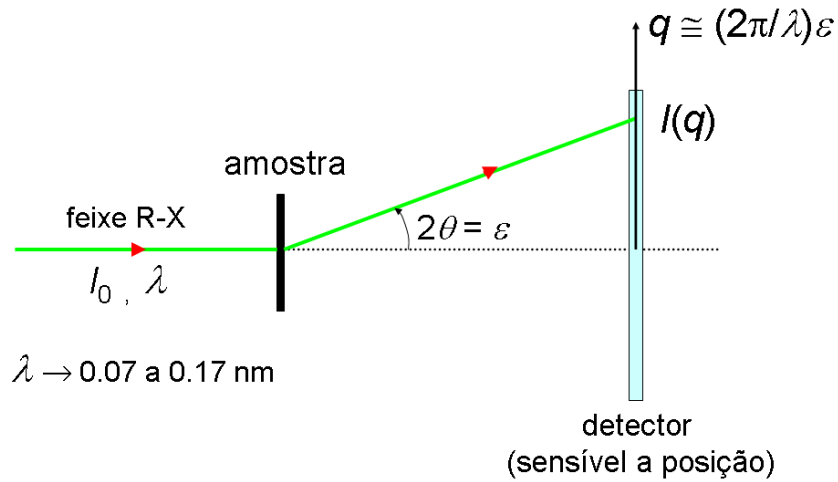


Figura 4.3 - Montagem experimental frequentemente utilizada para medidas de SAXS.

Um detector sensível à posição (canais ou pixels) é normalmente usado para coletar os dados de $I(q)$ em função de q . Se a distância entre a amostra ao detector é d , em mm, e o detector tem k mm por canal (ou pixel), então a intensidade medida no canal (ou pixel) N , medido com relação ao canal (ou pixel) onde incide o feixe direto, corresponde à intensidade $I(q)$ associada ao valor de q dado aproximadamente por

$$q = (2\pi / \lambda)(k / d)N \quad (4.18)$$

A região acessível experimentalmente para q está dentro de um intervalo definido por um valor mínimo q_0 e um valor máximo q_m , que dependem da geometria e colimação do sistema e da região útil do detector.

Dois detectores cintiladores monitoram a intensidade do feixe incidente (I_0) e a do feixe transmitido (I_T) através da amostra. A atenuação A pela amostra é então definida pela relação

$$A = I_0 / I_T \quad (4.19)$$

A atenuação da amostra é usada para corrigir os dados experimentais I_{CA} . Essa correção é feita através da equação 4.20 onde a intensidade $I(q)$ causada exclusivamente pela amostra é obtida agora sem a interferência do espalhamento parasita I_{SA} , proveniente do espalhamento sem a amostra.

$$I(q) = I_{CA} \times A - I_{SA} \quad (4.20)$$

4.2.2 Adsorção de Nitrogênio

O conhecimento de parâmetros estruturais permite uma melhor compreensão de materiais porosos e dá uma base útil para modificar o método para obter os resultados desejados. Área superficial e porosidade são propriedades importantes para a preparação de uma série de materiais [49].

A textura de poros provém do método de preparação destes sólidos. Nestes materiais, é comum encontrarmos um ou mais tipos de grupos de poros, onde tamanho e volume dependem também do método de preparação.

Os poros são classificados em classes dependendo do seu tamanho [50]:

Microporos: < 2 nm

Mesoporos: 2 nm até 50 nm

Macroporos: > 50 nm

Quando um gás ou vapor é posto em contato com uma superfície sólida limpa, esta sofrerá uma interação, as partículas do gás adsorvem na superfície do sólido formando uma camada adsorvida [50].

O sólido é geralmente chamado de adsorvente, o vapor ou gás adsorvido como adsorbato.

No caso de um sólido de composição e textura definidas, o volume (V_{ads}) adsorvido a uma temperatura (T) depende somente da pressão de equilíbrio (p), de tal forma que:

$$V_{ads} = f(p/p_0)_T \quad (4.21)$$

onde p_0 é a pressão de saturação do gás.

A equação (4.21) representa a isoterma de adsorção que pode ser obtida experimentalmente, medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a pressão de saturação ($p/p_0 \approx 1$). Fazendo o caminho inverso, a partir de p_0 , obtém-se a curva de desorção. Na maioria dos casos as curvas não são coincidentes, resultando numa histerese.

A isoterma depende da textura do sólido poroso. Existem quatro tipos de isotermas normalmente utilizadas para caracterização de catalisadores, segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), conforme esquematizado na figura 4.4 [49,51].

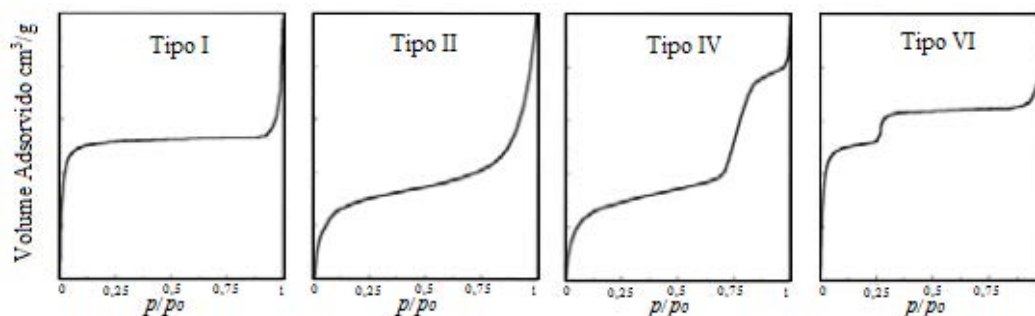


Figura 4. 4 – Os quatro tipos de isotermas usualmente encontradas por adsorção de nitrogênio [52].

As características de cada tipo de isoterma são:

- *Isoterma Tipo I (Sólidos Microporosos)*: ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Caracteriza sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro da molécula do gás. A adsorção se dá a pressões relativas muito baixas devido à forte interação entre a parede de poros e o adsorbato [49].
- *Isoterma Tipo II (Sólidos Macroporosos)*: em baixa pressão relativa, a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas é o processo prevaiente, enquanto que em alta pressão relativa, a adsorção multicamada acontece de modo que a espessura do adsorbato aumenta progressivamente até a pressão de condensação ser alcançada [51].
- *Isoterma Tipo IV (Sólidos Mesoporosos)*: Em baixas pressões relativas o processo não difere do que acontece nos sólidos macroporosos. Em altas pressões relativas, a adsorção em mesoporos se dá com a formação de multicamada até ocorrer condensação naquela classe de poros correspondente à pressão em questão. O volume adsorvido cresce à medida que o volume da classe de mesoporos cresce [49].
- *Isoterma Tipo VI (Sólidos Ultramicroporosos)*: A pressão na qual se dá a adsorção depende da interação superfície-adsorbato, então, se o sólido é energeticamente uniforme, todo o processo ocorre a pressões bem definidas e uma isoterma graduada pode ser esperada, cada degrau é correspondente à adsorção sobre um grupo de poros [51].

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido devido à diferença de raios entre a boca do poro e o interior do poro. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros [49].

De acordo com a classificação da IUPAC, quatro tipos de histereses são reconhecidas:

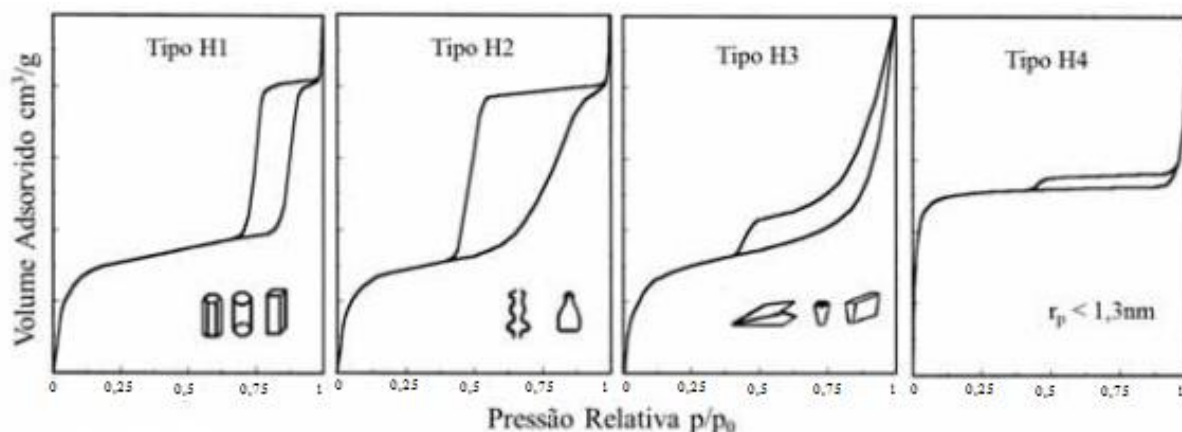


Figura 4.5 – Histerese de adsorção de nitrogênio de acordo com a classificação IUPAC [49].

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

Em baixa pressão, o encerramento da curva de histerese se dá na pressão relativa de cerca de 0,42 de nitrogênio, independentemente do adsorvente e da distribuição do tamanho de poros e está relacionado com as propriedades líquidas do adsorbato [51].

Área Superficial de BET

O método BET utilizado para a determinação da superfície específica de materiais porosos foi desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller em 1940 [53, 54]. Conhecendo-se a área (σ), geralmente usado como $0,162\text{nm}^2$, ocupada por cada molécula de nitrogênio, a área superficial (S_{BET}) do material estudado pode ser determinada por:

$$S_{BET} = (V_m/2214)N_a\sigma, \quad (4.22)$$

onde N_a é o número de Avogadro e V_m , volume de gás adsorvido em uma camada.

O volume do gás adsorvido em função da pressão relativa pode ser obtido através de três parâmetros na equação BET, assumindo que [55]:

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

Esses três parâmetros são, V_m (volume para formar uma monocamada), c (parâmetro relacionado com o calor de adsorção e condensação, de modo que valor alto de c significa forte interação entre adsorbato e adsorvente) e n (o número médio de camadas que podem se formar sobre o sólido). A equação BET de três parâmetros tem a seguinte forma:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_0}{1-p/p_0} \frac{1-(n+1)(p/p_0)^n + n(p/p_0)^{n+1}}{1+(c-1)(p/p_0) - c(p/p_0)^{n+1}} \quad (4.23)$$

A equação BET de 2 parâmetros é encontrada quando $n \rightarrow \infty$, e tem a seguinte forma:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_0}{(1-p/p_0)(1+(c+1)(c-1)p/p_0)} \quad (4.24)$$

As hipóteses contidas no modelo BET desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão e as interações entre as moléculas adsorvidas modificam as isotermas em altas pressões. Isto torna a Equação 4.24 válida somente para pressões relativas (p/p_0) compreendidas entre 0,05 e 0,35. Neste domínio de pressão, um gráfico da quantidade $p/V_{ads}(p - p_0)$ em função de (p/p_0) é linear e permite determinar o valor de V_m (volume da monocamada) representada na figura 4.6 a partir dos coeficientes angular (a) e linear (b), resultando:

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (4.25)$$

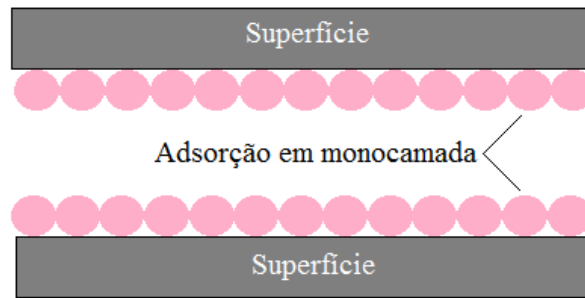


Figura 4. 6 – Monocamada descrita pelo modelo de BET

As medidas das isotermas de adsorção de nitrogênio foram feitas a 77K Micromeritics ASAP 2010.

Volume de Poros e Tamanho Médio de Poros

A partir do volume acumulado de nitrogênio adsorvido até um ponto próximo a pressão de saturação do nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido, podemos determinar o volume total de poros V_p por unidade de massa. O tamanho médio de poros l_p é definido por:

$$l_p = 4V_p/S_{BET} \quad (4.26)$$

Se o volume de poros V_p é conhecido, podemos estimar a densidade da amostra ρ determinada segundo a condensação total de nitrogênio dentro dos poros, apartir da equação:

$$1/\rho = 1/\rho_s + V_p \quad (4.27)$$

, onde ρ_s é a densidade da fase sólida, que pode ser considerada próxima ao valor da densidade da sílica fundida (2,2 g/cm³). O tamanho médio das partículas sólidas l_s é definido em analogia com o tamanho médio de poro, tal que

$$l_s = 4V_s/S_{BET} \quad (4.28)$$

onde $V_s = 1/\rho_s$ corresponde ao volume específico da fase sólida.

Distribuição de Tamanho de Poros

Muitos métodos vêm sendo desenvolvidos para descrever o processo de condensação capilar na adsorção, baseados na equação de Kelvin. A espessura da camada adsorvida na parede dos poros aumenta de acordo com o aumento da pressão, sendo a partir da condensação capilar reduz o raio do núcleo ao tamanho do raio de Kelvin r_k , definido por:

$$r_k = \frac{2\gamma v_1}{RT \ln \frac{p}{p_0}} \quad (4.29)$$

onde v_1 é o volume molar e γ a tensão superficial do líquido condensado.

O cálculo da contribuição da espessura t da camada adsorvida é possível supondo um modelo geométrico, usualmente cilíndrico, que associada com o raio de Kelvin, torna possível determinar o diâmetro do poro no qual a condensação ocorre.

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

Obviamente, uma isoterma de referência adequada para todos os sólidos não existe.

Muitas isotermas têm sido propostas como referência para diferentes classes de sólidos (óxidos, carvões ativos e assim por diante). A forma matemática mais amplamente utilizada da isoterma de referência para a espessura t da camada adsorvida é a de Harkins & Jura:

$$t = (13,99 / (0,034 - \log(p/p_0)))^{1/2} \text{ [55]}.$$

A condição para que ocorra a condensação num poro de raio r_p como mostra a figura 4.7 e o raio do poro é dado por:.

$$r_p = r_k + t \quad (4.30)$$

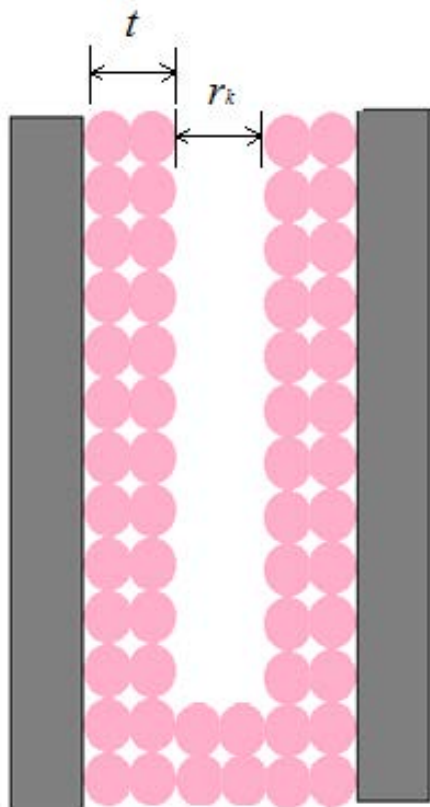


Figura 4. 7 – Condensação de nitrogênio em poros cilíndricos para pressões a baixo da pressão de saturação do nitrogênio.

É possível obter o gráfico de distribuição de poros com o volume incremental de nitrogênio adsorvido quando o valor do raio de Kelvin é atingido condensando nitrogênio nessa classe de poros.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Adsorção de Nitrogênio e Distribuição de Tamanho de Poros

5.1.1 Aerogéis – Secos a Pressão Ambiente

Aerogéis APD com diferentes concentrações de F127

A figura 5.1 mostra as curvas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para aerogéis APD, depois das amostras serem degaseificadas em vácuo a 120 °C por um período de aproximadamente 24 horas, usando o equipamento da Micromeritics ASAP 2010.

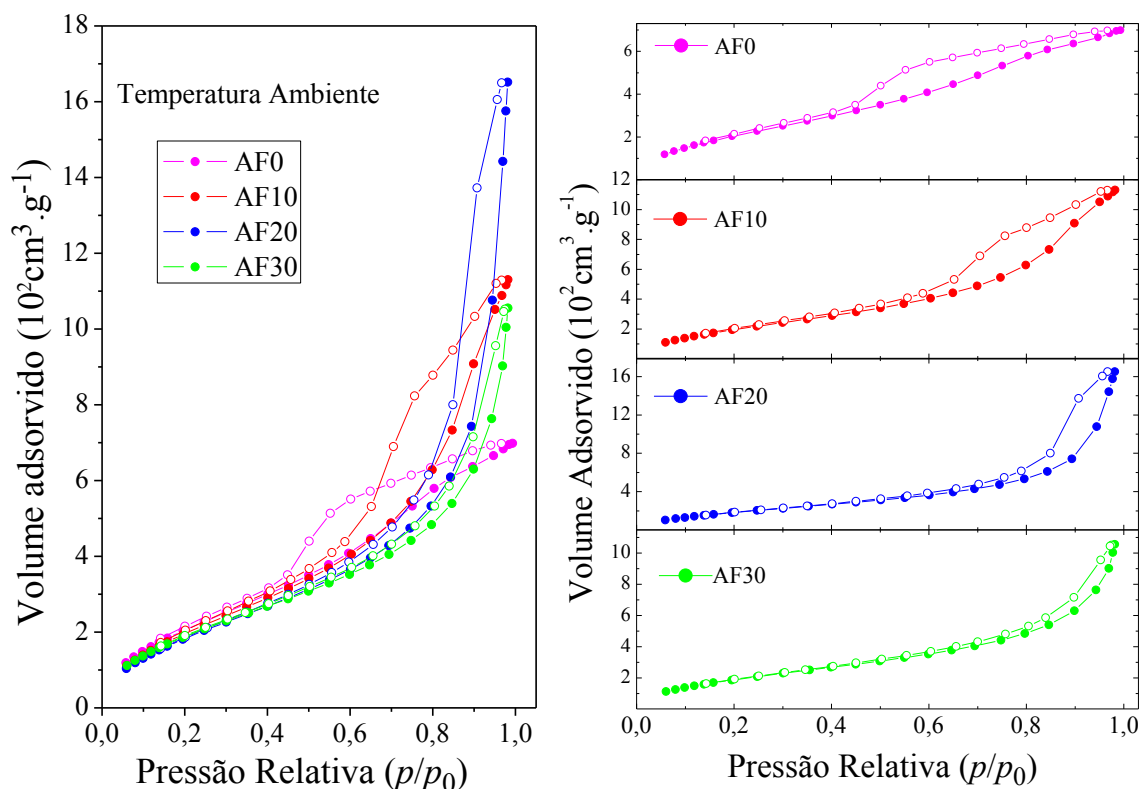


Figura 5. 1 – Isothermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis obtidos por secagem a pressão ambiente (APD), para diferentes concentrações de F127, sililados em solução de HMDZ/n-hexano. Em cada uma das isothermas a curva de adsorção é a de baixo (•) e a de desorção a de cima (◊).

As isothermas de adsorção de nitrogênio obtidas para as amostras se assemelham com aquelas do tipo IV, enquanto que as histereses se aproximam das do tipo II de acordo com a classificação da IUPAC [55]. Neste tipo de isoterma, para pressões relativas baixas, prevalece

a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. Em pressões relativas maiores, a espessura da camada adsorvida aumenta com a pressão até ocorrer condensação de nitrogênio na classe de mesoporos cujo raio coincide com o raio de Kelvin na equação que relaciona o tamanho do poro com a pressão de condensação (maiores mesoporos – condensação em maiores pressões) o que caracteriza mesoporos cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo garrafa.

Na tabela 5.1 estão representados os parâmetros estruturais dos aerogéis obtidos a partir dos dados de adsorção de nitrogênio. Os valores da superfície específica (S_{BET}) foi determinada utilizando o método BET. O volume total de poros por unidade de massa de amostra (V_p) foi obtido através do volume total de nitrogênio adsorvido num ponto próximo da pressão de saturação do nitrogênio ($p/p_0 \approx 1$). Na tabela também estão representados o tamanho médio de poros (l_p) e do tamanho médio de partículas (l_s). A densidade ρ das sílicas também foi estimada e, a partir desses valores, a fração de volume de poros $\phi = (\rho_s - \rho) / \rho_s$, onde ρ_s é a densidade da sílica ($\rho_s \approx 2,2 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$).

Tabela 5. 1- Parâmetros estruturais dos aerogéis APD obtidos a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio

Amostras	$S_{BET} \text{ (m}^2/\text{g)}$	$V_p \text{ (cm}^3/\text{g)}$	$l_p \text{ (nm)}$	$l_s \text{ (nm)}$	$\rho_{N_2} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	$\phi \text{ (\%)}$
AF0	844 ± 5	1.08 ± 0.02	5.1 ± 0.4	2.1 ± 0.1	0.65 ± 0.02	70 ± 1
AF10	823 ± 5	1.73 ± 0.03	8.4 ± 0.2	2.2 ± 0.1	0.46 ± 0.02	79 ± 1
AF20	765 ± 6	2.44 ± 0.01	12.7 ± 0.1	2.4 ± 0.1	0.34 ± 0.02	85 ± 1
AF30	773 ± 5	1.55 ± 0.02	8.1 ± 0.3	2.3 ± 0.1	0.50 ± 0.02	77 ± 1

Os valores de superfície específica S_{BET} medidos para os aerogéis APD estão em torno de $800 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor típico é bastante encontrado em aerogéis preparados pelo processo supercrítico. Como a superfície específica é uma medida da área de superfície da sílica, pois os poros não têm massa, isto significa que as partículas de sílica que compõem os aerogéis são aproximadamente do mesmo tamanho, em concordância com os valores mais ou menos constantes de l_s mostrados na tabela 5.1.

O valor dos volumes de poros V_p dos aerogéis crescem com certa regularidade com o aumento da quantidade de F127. O aumento do volume de poros junto com a pouca variação da superfície específica implica no aumento do tamanho médio de poros, em concordância com os valores de l_p na tabela 5.1. O decréscimo irregular de V_p e de l_p na amostra AF30, com relação ao comportamento geral de aumento desses valores nas outras amostras com menor

concentração de F127, foi atribuído ao limite máximo mensurável para o tamanho de poro associado ao método de adsorção de nitrogênio.

As curvas de distribuição de tamanho de poros dos aerogéis foram determinadas pela equação clássica de Kelvin usando a isoterma de Harkins e Jura para a espessura da camada adsorvida e um modelo de poros cilíndricos [80]. A figura 5.2 mostra a distribuição de poros para os aerogéis sililados com HMDZ.

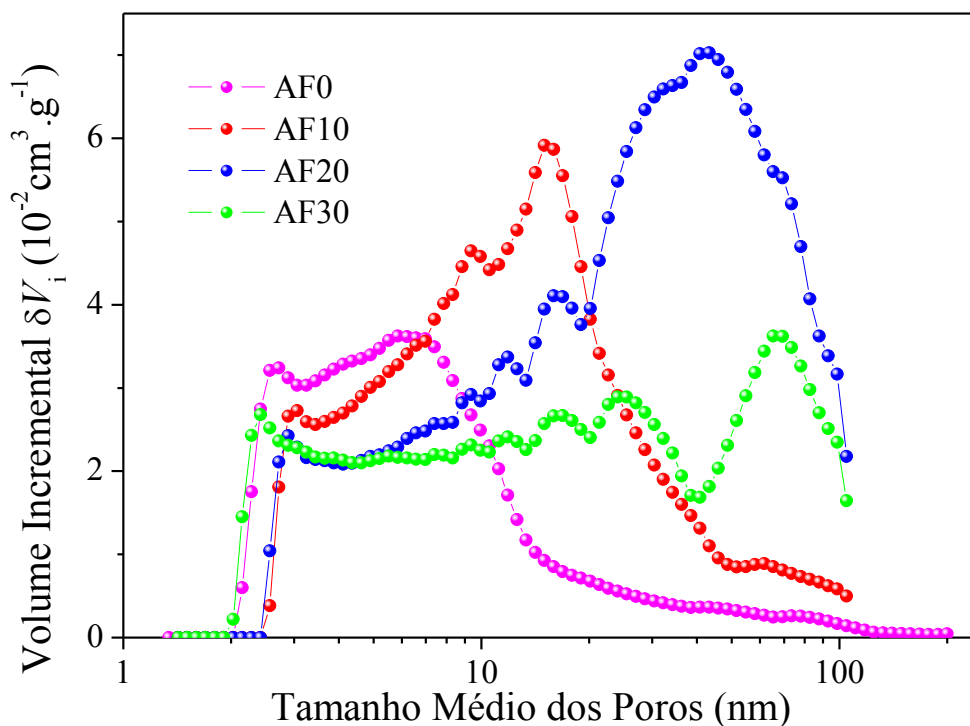


Figura 5. 2 – Curvas de distribuição de tamanho de poros para os aerogéis secos a pressão ambiente depois de tratamento superficial com o agente sililante HMDZ.

As curvas de distribuição do tamanho de poros dos aerogéis se alargam e se deslocam para a região de macroporos com o aumento da concentração de F127. As curvas de distribuição do tamanho de poros apresentam um máximo em torno de 7 nm na amostra pura (AF0), e que se desloca gradativamente com a concentração de F127. Na amostra AF30 pode-se notar o maior pico em torno de 100 nm. Contudo, a porosidade da amostra AF30 pode ser maior do que a mostrada na tabela 5.1 porque o máximo da curva de distribuição de tamanho de poros (figura 5.2) pode estar acima do valor de 100 nm, que está próximo do limite máximo confiável na medida por adsorção de nitrogênio.

Aerogéis AF0 tratados termicamente

A figura 5.3 mostra as curvas das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77K) para os aerogéis AF0 em temperatura ambiente e tratadas termicamente a 300°C, 500 °C, 700 °C e 900 °C. As amostras foram degaseificadas em vácuo a 120 °C por um período de aproximadamente 24 horas, usando o equipamento Micromeritics ASAP 2010.

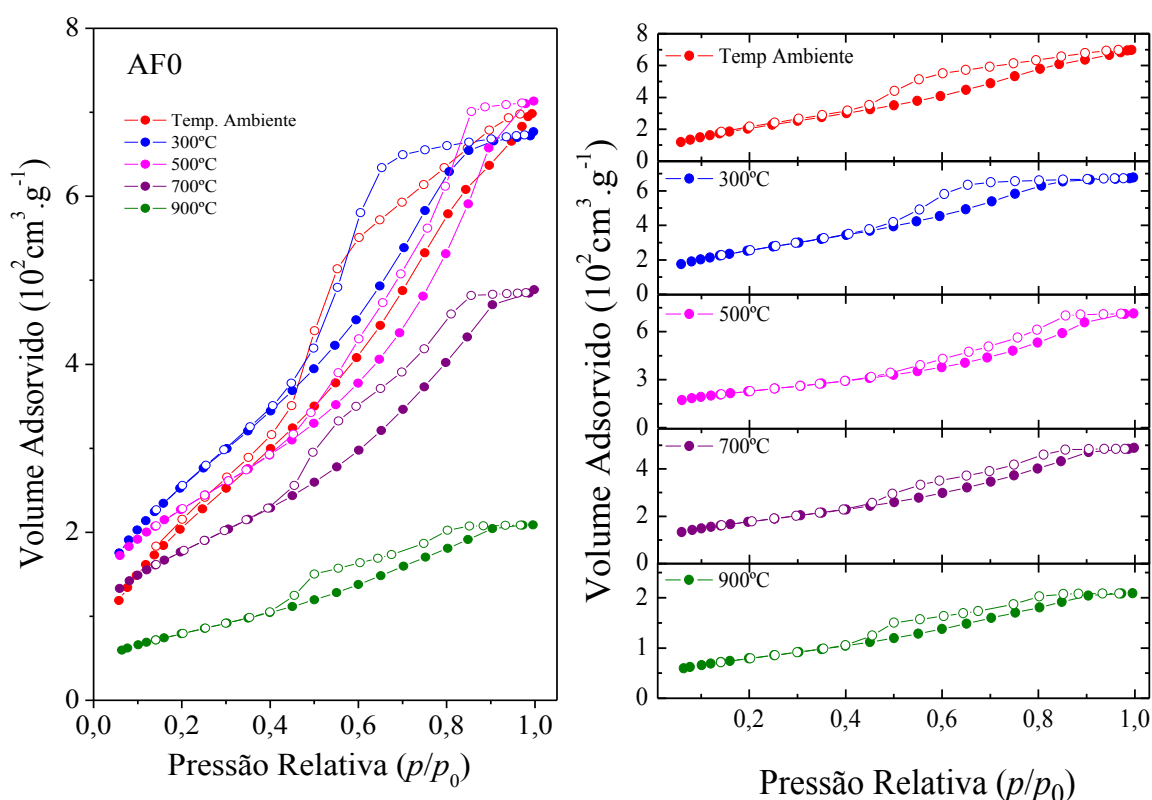


Figura 5. 3 – Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis AF0 nas temperaturas: ambiente, 300 °C, 500 °C, 700 °C e 900 °C.

As histereses das isotermas de adsorção de nitrogênio dos aerogéis tratados termicamente, são muito parecidas com a do aerogel sem tratamento térmico. Isto nos mostra que mesmo depois do tratamento térmico, eles ainda possuem mesoporos cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia do tipo garrafa.

A tabela 5.2 mostra os parâmetros estruturais dos aerogéis sem adição de F127 tratados termicamente em diversas temperaturas. Os parâmetros como superfície específica (S_{BET}), volume total de poros por unidade de amostra (V_p), tamanho médio de poros (l_p), tamanho médio das partículas (l_s), densidade aparente (ρ_{N2}) e fração de volume de poros (ϕ), foram obtidos como nos aerogéis com diferentes concentrações de F127.

Tabela 5. 2 – Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os aerogéis obtidos após tratamento térmico em diversas temperaturas

AF0	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	l_p (nm)	l_s (nm)	ρ_{N2}	ϕ
Temp. Ambiente	844±4	1.08±0.02	5.1±0.1	2.1±0.2	0.65±0.01	70±1
300°C	960±5	1.04±0.02	4.3±0.1	1.9±0.2	0.67±0.01	69±1
500°C	830±3	1.10±0.02	5.3±0.1	2.2±0.2	0.64±0.01	71±1
700°C	647±4	0.76±0.02	4.7±0.1	2.8±0.2	0.82±0.01	63±1
900°C	292±5	0.32±0.02	4.4±0.1	6.2±0.2	1.29±0.01	41±1

Os valores encontrados para a superfície específica S_{BET} decaem com o aumento da temperatura, ao passo que o tamanho médio das partículas aumentam, como mostra a tabela 5.2. O aumento da superfície específica, S_{BET} , assim como a diminuição do tamanho médio das partículas da amostra AF0 a 300 °C é atribuído à queima do agente sililante e do polímero que podem compor o interior de alguns microporos.

O tamanho médio de poros l_p , o volume de poros V_p e, consequentemente, a porosidade ϕ diminuem nos aerogéis em função da temperatura. Isso significa que com o aumento da temperatura a estrutura de poros começa a coalescer. O aumento desses valores da amostra AF0 a 500 °C foi atribuído a uma provável quebra da estrutura e junção de dois ou mais poros.

As curvas de distribuição do tamanho médio de poros dos aerogéis sem adição de F127 termicamente tratados foram determinadas pela equação clássica de Kelvin usando a isoterma de Harkins e Jura para a espessura da camada adsorvida e um modelo de poros cilíndricos [56]. A figura 5.4 mostra a distribuição de poros para os aerogéis AF0 tratados termicamente.

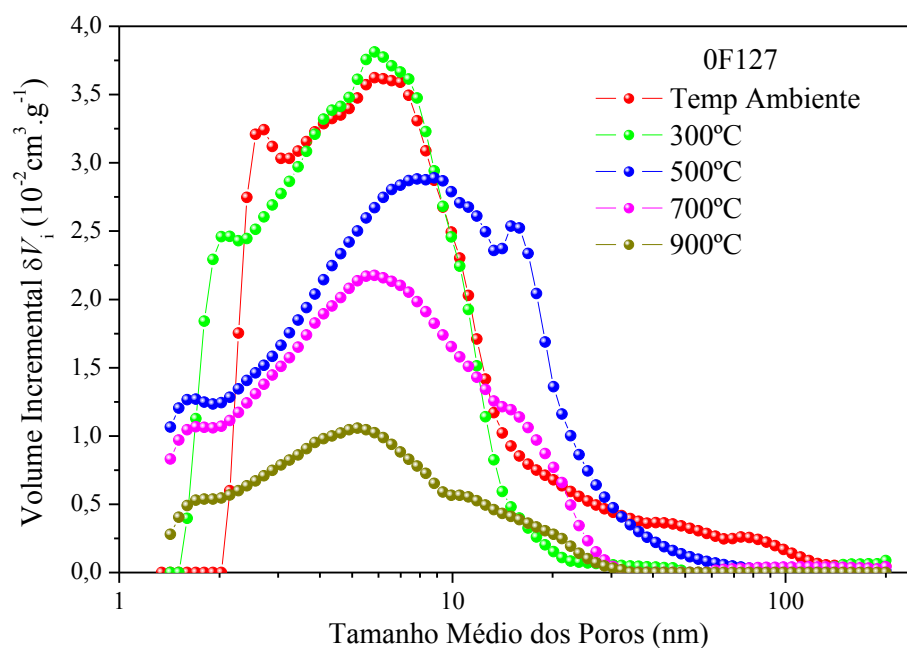


Figura 5. 4 – Curva de distribuição de tamanho médio de poros para os aerogéis AF0 tratados termicamente.

As curvas de distribuição do tamanho médio de poros apresentam no geral um máximo em torno de 5 nm, porém o volume incremental decai consideravelmente com o aumento da temperatura, o que está provavelmente relacionado com a coalescência dos poros durante o tratamento térmico.

Aerogéis AF10 tratados termicamente

A figura 5.5 mostra as curvas das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77K) para os aerogéis AF10 para as temperaturas: ambiente, 300°C, 500°C, 700°C e 900°C. As amostras foram degaseificadas em vácuo a 120°C por um período de aproximadamente 24 horas, usando o equipamento Micromeritics ASAP 2010.

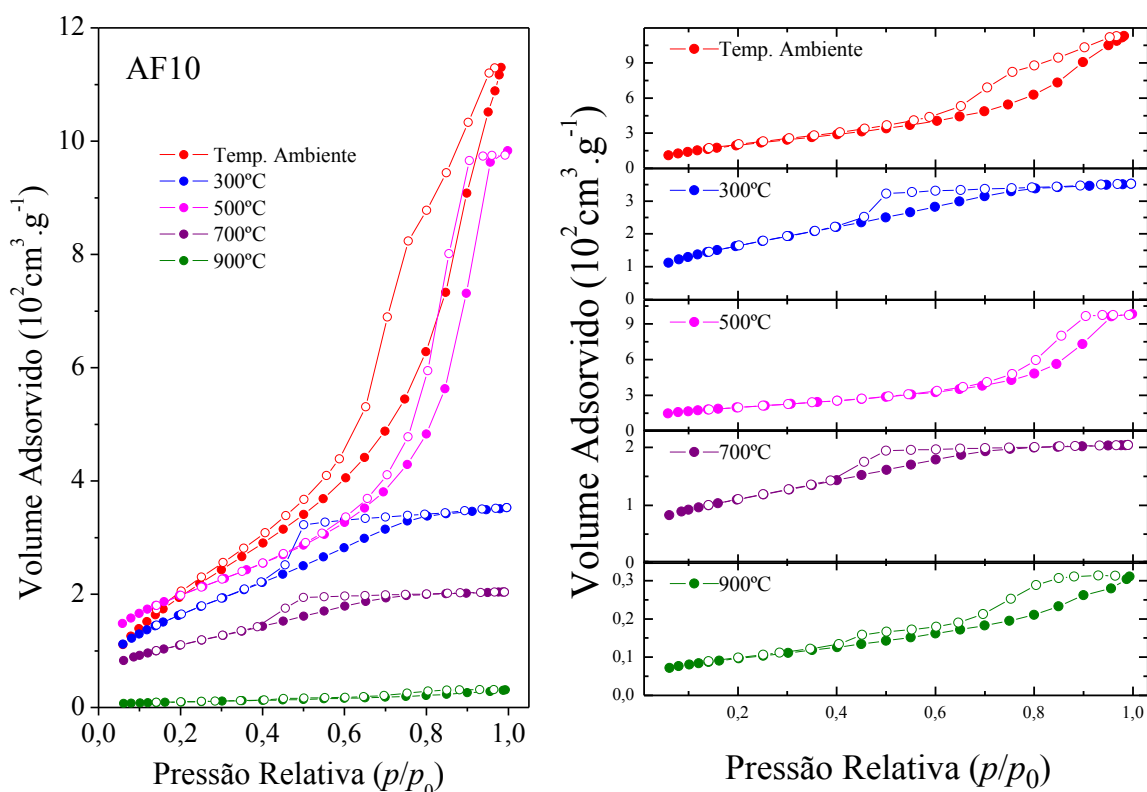


Figura 5. 5 – Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis AF10 nas temperaturas: ambiente, 300 °C, 500 °C, 700 °C e 900 °C.

As histereses das isotermas de adsorção de nitrogênio dos aerogéis tratados termicamente, são muito parecidas com a do aerogel sem tratamento térmico. Isto nos mostra que mesmo depois do tratamento térmico, eles ainda possuem mesoporos cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia do tipo garrafa.

A tabela 5.3 mostra os parâmetros estruturais dos aerogéis com adição de 10 ml de F127 tratados termicamente em diversas temperaturas. Os parâmetros como superfície específica (S_{BET}), volume total de poros por unidade de amostra (V_p), tamanho médio de poros (l_p), tamanho médio das partículas (l_s), densidade aparente (ρ_{N2}) e fração de volume de poros (ϕ), foram obtidos como nos aerogéis com diferentes concentrações de F127.

Tabela 5. 3 – Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os aerogéis obtidos após tratamento térmico em diversas temperaturas

AF10	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	l_p (nm)	l_s (nm)	ρ_{N2}	ϕ
Temp. Ambiente	823±4	1.73±0.02	8.4±0.1	2.2±0.2	0.46±0.01	79±1
300°C	871±5	1.92±0.02	8.8±0.1	2.1±0.2	0.42±0.01	81±1
500°C	727±4	1.52±0.02	8.4±0.1	2.5±0.2	0.51±0.01	77±1
700°C	421±4	0.32±0.02	3.1±0.1	4.3±0.2	1.29±0.01	41±1
900°C	35±5	0.05±0.02	5.3±0.1	51.5±0.2	1.98±0.01	10±1

Os valores encontrados para a superfície específica S_{BET} decaem com o aumento da temperatura, ao passo que o tamanho médio das partículas aumentam, como mostra a tabela 5.3. O aumento da superfície específica, S_{BET} , assim como a diminuição do tamanho médio das partículas da amostra AF10 a 300 °C, foi atribuído à queima do agente sililante e polímero que podem ter restado no interior de alguns microporos.

O tamanho médio de poros l_p , o volume de poros V_p e, consequentemente, a porosidade ϕ diminuem nos aerogéis em função da temperatura. Isso significa que com o aumento da temperatura a estrutura de poros coalescem. O aumento desses valores da amostra AF10 a 300 °C foi atribuído a uma provável quebra da estrutura e junção de dois ou mais poros.

As curvas de distribuição do tamanho médio de poros dos aerogéis com adição de 10 ml de F127 termicamente tratados foram determinadas pela equação clássica de Kelvin usando a isoterma de Harkins e Jura para a espessura da camada adsorvida e um modelo de poros cilíndricos [56]. A figura 5.6 mostra a distribuição de poros para os aerogéis AF10 tratados termicamente.

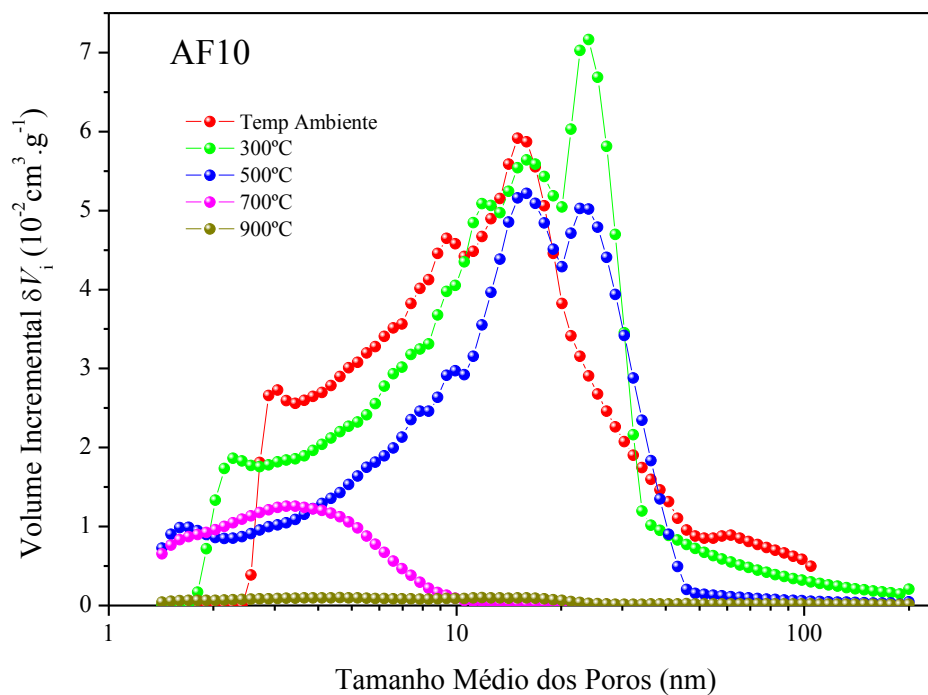


Figura 5. 6 – Curva de distribuição de tamanho médio de poros para os aerogéis AF10 tratados termicamente.

As curvas de distribuição de tamanho médio de poros nas temperaturas: ambiente 300 °C e 500 °C apresentam um máximo em torno de 20 e 30 nm. Já a curva da amostra tratada a 700 °C tem um máximo em torno de 2 nm, enquanto a curva de distribuição de tamanho de poros da amostra tratada a 900 °C está praticamente em cima do eixo. Este comportamento das curvas está relacionado com o coalescência dos poros durante o tratamento térmico.

Aerogéis AF20 tratados termicamente

A figura 5.7 mostra as curvas das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77K) para os aerogéis AF20 nas temperaturas: ambiente, 300 °C, 500 °C, 700 °C e 900 °C. As amostras foram degaseificadas em vácuo a 120 °C por um período de aproximadamente 24 horas, usando o equipamento Micromeritics ASAP 2010.

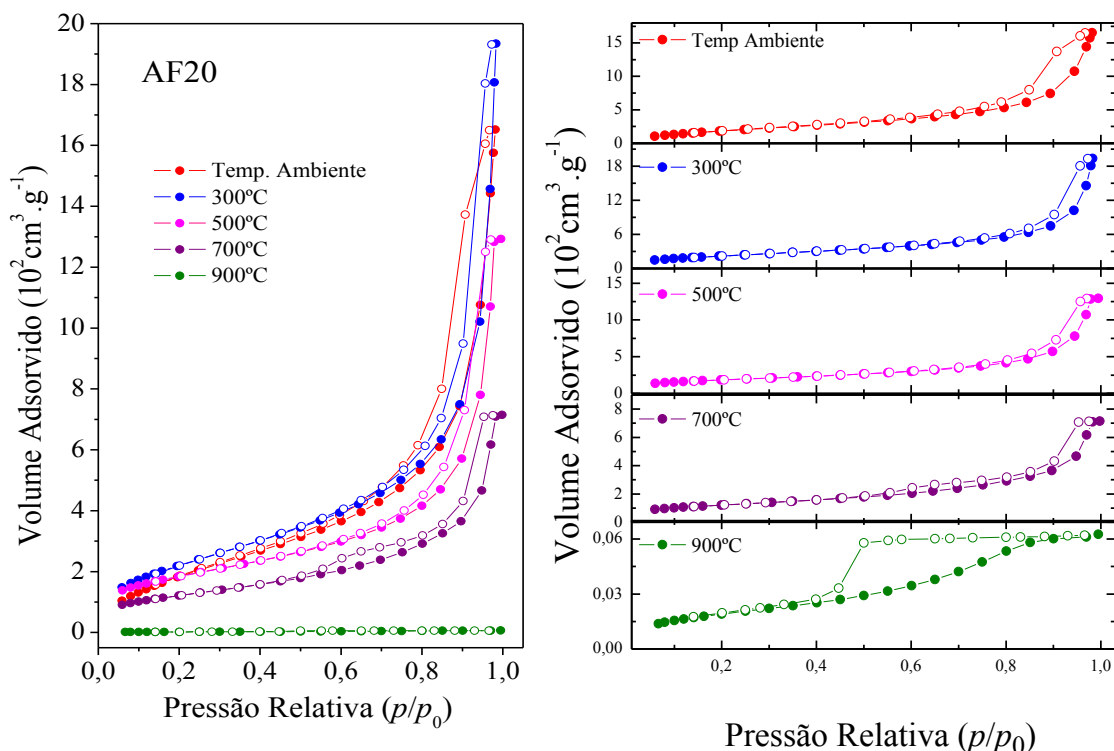


Figura 5. 7 – Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis AF20 nas temperaturas: ambiente, 300 °C, 500 °C, 700 °C e 900 °C.

As histereses das isotermas de adsorção de nitrogênio dos aerogéis tratados termicamente são muito parecidas com a do aerogel sem tratamento térmico. Isto nos mostra que mesmo depois do tratamento térmico, eles ainda possuem mesoporos cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia do tipo garrafa.

A tabela 5.4 mostra os parâmetros estruturais dos aerogéis com adição de 20 ml de F127 tratados termicamente em diversas temperaturas. Os parâmetros como superfície específica (S_{BET}), volume total de poros por unidade de amostra (V_p), tamanho médio de poros (l_p), tamanho médio das partículas (l_s), densidade aparente (ρ_{N_2}) e fração de volume de poros (ϕ), foram obtidos como nos aerogéis com diferentes concentrações de F127.

Tabela 5. 4 – Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os aerogéis obtidos após tratamento térmico em diversas temperaturas

AF20	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	l_p (nm)	l_s (nm)	ρ_{N2}	ϕ
Temp. Ambiente	765±4	2.44±0.02	12.7±0.1	2.4±0.2	0.34±0.01	85±1
300°C	842±4	2.80±0.02	13.3±0.1	2.1±0.2	0.31±0.01	86±1
500°C	675±5	1.98±0.02	11.8±0.1	2.7±0.2	0.41±0.01	81±1
700°C	446±4	1.10±0.02	9.8±0.1	4.0±0.2	0.64±0.01	71±1
900°C	7±6	0.01±0.02	5.4±0.1	257.4±0.2	2.15±0.01	2±1

Os valores encontrados para a superfície específica S_{BET} decaem com o aumento da temperatura, ao passo que o tamanho médio das partículas aumentam, como mostra a tabela 5.4. O aumento da superfície específica, S_{BET} , assim como a diminuição do tamanho médio das partículas da amostra AF20 a 300°C, é atribuído à queima do agente sililante e polímero que podem compor o interior de alguns microporos.

O tamanho médio de poros l_p , o volume de poros V_p e, consequentemente, a porosidade ϕ diminuem nos aerogéis em função da temperatura. Isso significa que com o aumento da temperatura a estrutura de poros colapsam. O aumento desses valores da amostra AF20 a 300°C é atribuído a uma provável quebra da estrutura e junção de dois ou mais poros.

As curvas de distribuição do tamanho médio de poros dos aerogéis com adição de 20 ml de F127 termicamente tratados foram determinadas pela equação clássica de Kelvin usando a isoterma de Harkins e Jura para a espessura da camada adsorvida e um modelo de poros cilíndricos [56]. A figura 5.8 mostra a distribuição de poros para os aerogéis AF20 tratados termicamente.

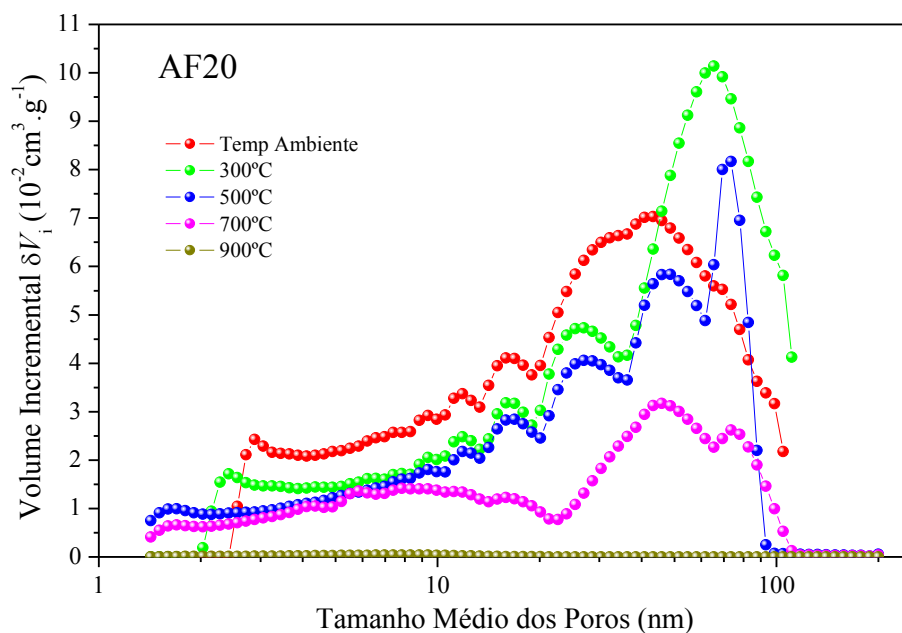


Figura 5. 8 – Curva de distribuição de tamanho médio de poros para os aerogéis AF20 tratados termicamente.

As curvas de distribuição de tamanho médio de poros apresentam um máximo variando de 50 nm a 100 nm. Sendo a curva de pico em 50 nm, aquela obtida da amostra tratada a 900°C e a curva com o pico em 100 nm obtida da amostra tratada a 300 °C. Isso se deve ao que já foi citado acima, a coalescência dos poros em função da temperatura para o primeiro caso é uma possível quebra da estrutura unindo dois ou mais poros para o último. O volume incremental diminui consideravelmente em função da temperatura, fato relacionado com a coalescência dos poros durante o tratamento térmico.

Aerogéis AF30 tratados termicamente

A figura 5.9 mostra as curvas das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77K) para os aerogéis AF30 nas temperaturas: ambiente, 300°C, 500°C, 700°C e 900°C. As amostras foram degaseificadas em vácuo a 120 °C por um período de aproximadamente 24 horas, usando o equipamento Micromeritics ASAP 2010.

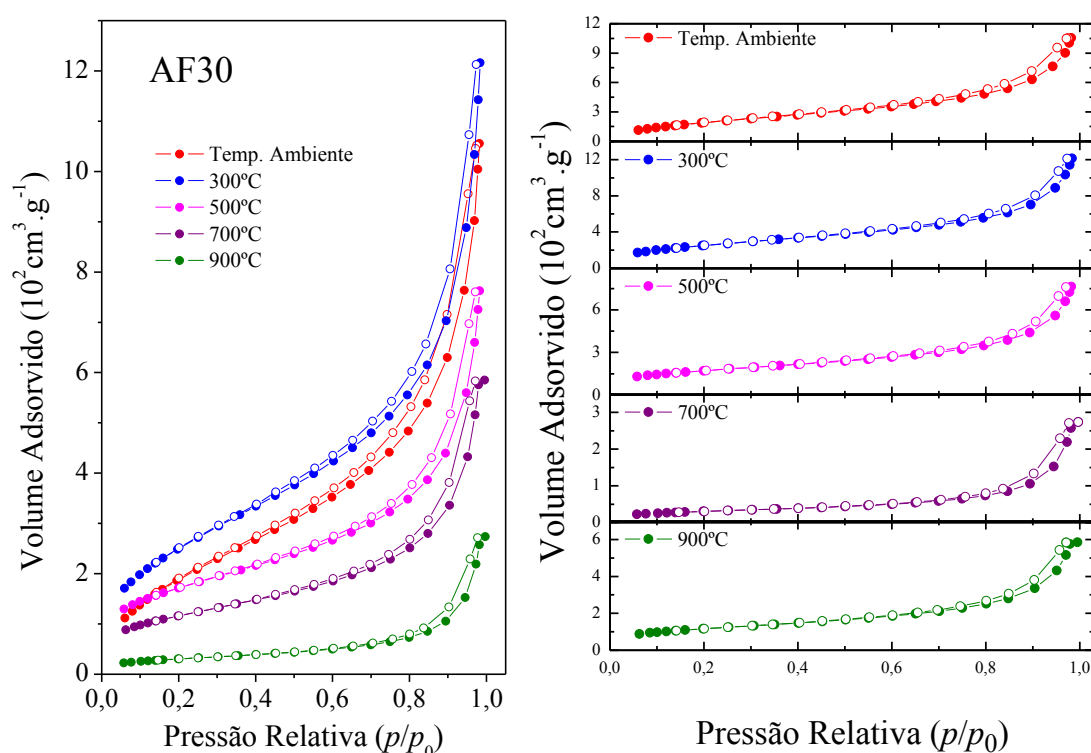


Figura 5. 9 – Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis AF30 nas temperaturas: ambiente, 300°C, 500°C, 700°C e 900°C

As histereses das isotermas de adsorção de nitrogênio para os aerogéis tratados termicamente, são muito parecidas com a do aerogel sem tratamento térmico. Isto mostra que mesmo depois do tratamento térmico, eles ainda possuem mesoporos cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia do tipo garrafa.

A tabela 5.5 mostra os parâmetros estruturais dos aerogéis com adição de 30 ml de F127 tratados termicamente em diversas temperaturas. Os parâmetros como superfície específica (S_{BET}), volume total de poros por unidade de amostra (V_p), tamanho médio de poros (l_p), tamanho médio das partículas (l_s), densidade aparente (ρ_{N_2}) e fração de volume de poros (ϕ), foram obtidos como nos aerogéis com diferentes concentrações de F127.

Tabela 5. 5 – Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os aerogéis obtidos após tratamento térmico em diversas temperaturas

AF30	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	l_p (nm)	l_s (nm)	ρ_{N2}	ϕ
Temp. Ambiente	773±4	1.55±0.02	8.1±0.1	2.3±0.2	0.50±0.01	77±1
300°C	949±5	1.77±0.02	7.5±0.1	1.9±0.2	0.45±0.01	80±1
500°C	623±3	1.12±0.02	7.2±0.1	2.9±0.2	0.64±0.01	71±1
700°C	424±4	0.89±0.02	8.4±0.1	4.3±0.2	0.74±0.01	66±1
900°C	111±6	0.42±0.02	14.3±0.1	16.0±0.2	1.17±0.01	47±1

Os valores encontrados para a superfície específica S_{BET} decaem com o aumento da temperatura, ao passo que o tamanho médio das partículas aumentam, como mostra a tabela 5.5. O aumento da superfície específica, S_{BET} , assim como a diminuição do tamanho médio das partículas da amostra AF30 a 300°C, é atribuído à queima do agente sililante e polímero que podem compor o interior de alguns microporos.

O volume de poros V_p e, consequentemente, a porosidade ϕ diminuem nos aerogéis em função da temperatura. Isso significa que com o aumento da temperatura a estrutura de poros coalescem. O aumento desses valores da amostra AF30 a 300°C foi atribuído a uma provável quebra da estrutura e junção de dois ou mais poros.

O tamanho médio de poros para a amostra AF30 a 700°C e a 900°C tem um comportamento inesperado, aumentando significativamente. Neste caso atribui-se este comportamento à possível degradação da amostra devido a sua maior porosidade acarretando numa menor estabilidade em altas temperaturas. É possível que um provável rompimento da estrutura de poros possa ter ocorrido, parte do material também pode ter fundido, o que justificaria o tamanho de partícula bem maior do que aquele encontrado para as amostras AF0, AF10, AF20.

As curvas de distribuição do tamanho médio de poros dos aerogéis com adição de 30 ml de F127 termicamente tratados foram determinadas pela equação clássica de Kelvin usando a isoterma de Harkins e Jura para a espessura da camada adsorvida e um modelo de poros cilíndricos [56]. A figura 5.10 mostra a distribuição de poros para os aerogéis AF30 tratados termicamente.

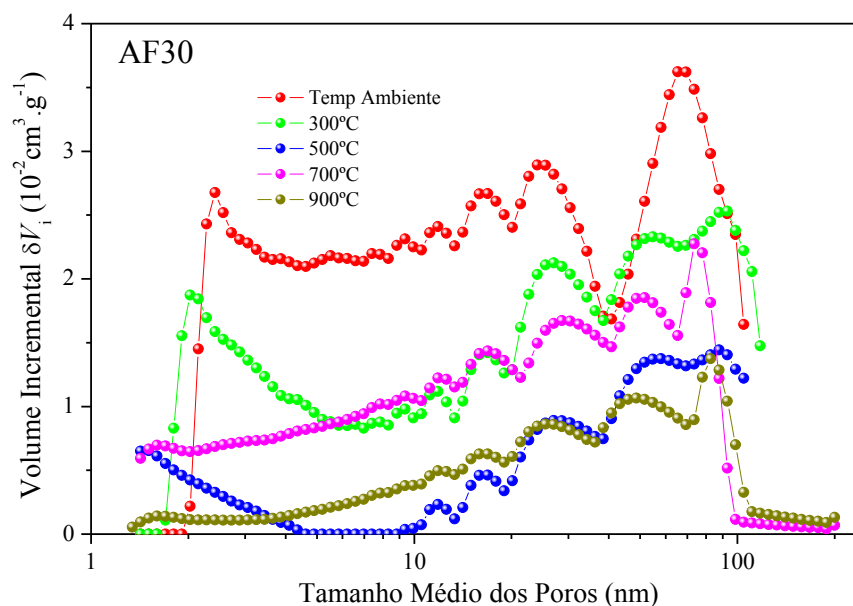


Figura 5. 10 – Curva de distribuição de tamanho médio de poros para os aerogéis AF30 tratados termicamente.

As amostras AF30 tratada termicamente apresentam curvas de distribuição de tamanho médio de poros bastante largas, ou seja, não apresentam um único pico. Através disso, pode-se concluir que essas amostras, mesmo depois de tratadas termicamente, apresentam várias classes de poros. Outra coisa que se pode observar é que o volume incremental diminui consideravelmente com o aumento da temperatura, o que está relacionado com a coalescência dos poros durante o tratamento térmico.

5.1.2 Xerogéis – Envelhecidos em Solução de NH_4OH

A figura 5.11 mostra as curvas das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77K) para os xerogéis de sílica envelhecidos em solução 0,1M de NH_4OH . As amostras foram degaseificadas em vácuo, a 120°C por um período de aproximadamente 24 horas antes das medidas por adsorção.

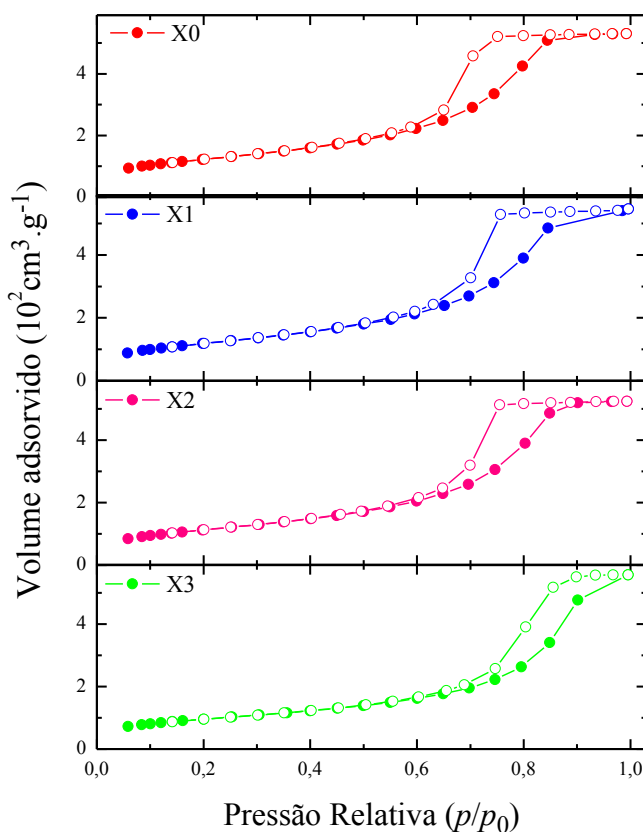


Figura 5. 11 – Isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os xerogéis envelhecidos em solução de 0,1M de NH_4OH para diferentes concentrações de F127. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de baixo (•) e a de desorção a de cima (◦).

As isotermas de adsorção da figura 5.11 se assemelham com aquela do tipo IV, de acordo com a IUPAC [55]. Neste tipo de isoterma, em pressões relativas baixas, prevalece a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. Em pressões relativas maiores, a espessura da camada adsorvida aumenta com a pressão até ocorrer condensação do nitrogênio conforme o mecanismo descrito anteriormente. As isotermas da figura 5.11 são muito semelhantes entre si sugerindo que as amostras apresentam características estruturais muito parecidas. A superfície específica, tamanho médio de poros, densidade aparente, tamanho de

partícula e fração volumétrica foram determinadas como nos casos descritos anteriormente, e os resultados são mostrados na tabela 5.6.

Tabela 5. 6 – Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os géis obtidos após envelhecimento com NH_4OH (0,1M).

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$l_p(\text{nm})$	$l_s(\text{nm})$	ρ_{N_2}	$\Phi(\%)$
X0	444 ± 2	$0,82 \pm 0,01$	$7,4 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,2$	$0,79 \pm 0,01$	64 ± 1
X1	432 ± 3	$0,84 \pm 0,01$	$7,8 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,2$	$0,77 \pm 0,01$	65 ± 1
X2	410 ± 4	$0,81 \pm 0,01$	$7,9 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,2$	$0,79 \pm 0,01$	64 ± 1
X3	348 ± 4	$0,86 \pm 0,02$	$9,9 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,2$	$0,76 \pm 0,01$	65 ± 1

A tabela 5.6 nos mostra que os parâmetros estruturais das amostras de xerogel são muito parecidos, independente da concentração de F127. Isto sugere que a estrutura de poros depende quase que exclusivamente do tratamento de envelhecimento dos géis na solução de NH_4OH .

Os valores obtidos da superfície específica S_{BET} dos xerogéis envelhecidos em solução de NH_4OH tem uma pequena variação em torno de $350 \text{ m}^2/\text{g}$ e $440 \text{ m}^2/\text{g}$. O valor típico da porosidade encontrada nos xerogéis é de cerca de $\phi \sim 65\%$, independente da concentração de F127.

Tipicamente, o valor de ϕ em xerogéis convencionais, não envelhecidos em NH_4OH é de 28%. O valor de ϕ encontrado no presente trabalho, é significantemente maior.

A figura 5.12 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros obtidas para os xerogéis preparados com diferentes concentrações de polímero (X0, X1, X2, X3), calculadas da mesma forma como descrito anteriormente, a partir das isotermas de adsorção da figura 5.11.

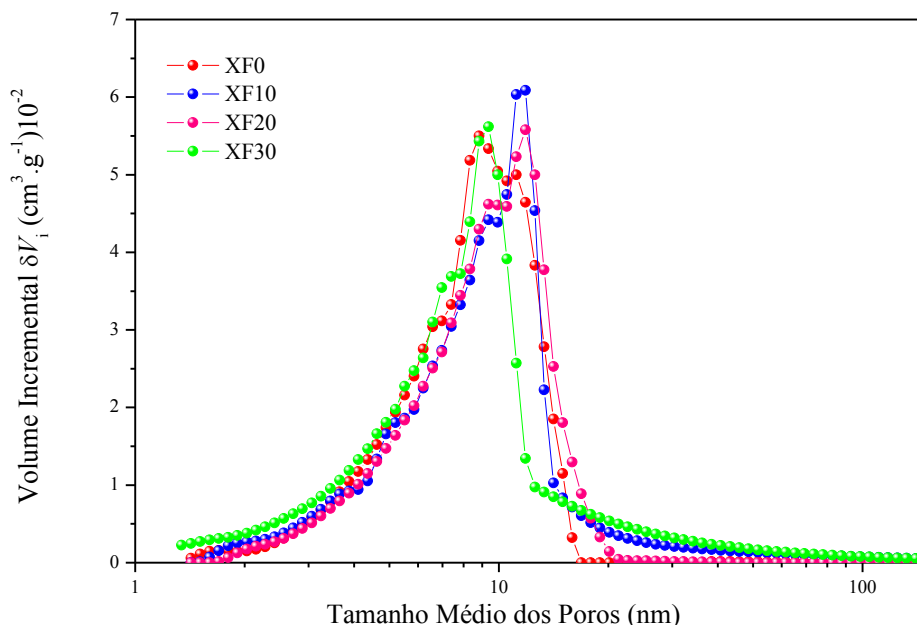


Figura 5. 12 – Curvas de distribuição do tamanho de poros dos xerogéis preparados por envelhecimento em NH_4OH (0,1M).

As curvas de distribuição de tamanho de poros dos xerogéis preparados por envelhecimento em solução de NH_4OH se deslocam mais acentuadamente para a região de poros maiores, com relação às curvas de distribuição de tamanho de poros obtidas para os aerogéis APD com diferentes concentrações de F127 e também que os termicamente tratados. Uma coisa interessante a se notar é que o envelhecimento em solução de NH_4OH define um pico relativamente estreito com o máximo é torno de 10 nm nas curvas de distribuição de tamanho de poros desses xerogéis, independente da concentração de F127 utilizada na hidrólise. A posição do pico, parece apenas depender das condições de envelhecimento em NH_4OH . Isso pode ser atribuído a uma corrosão na sílica causada pela amônia. Neste processo ocorre dissolução de sílica e reprecipitação da mesma, causando uma homogeneização no tamanho de poros, formando assim uma nova e ordenada classe de poros.

5.2 Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo

5.2.1 Géis úmidos

A figura 5.13 mostra a intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor espalhamento q para amostras dos géis úmidos T0, T10, T20 e T30, com fase líquida trocada por etanol.

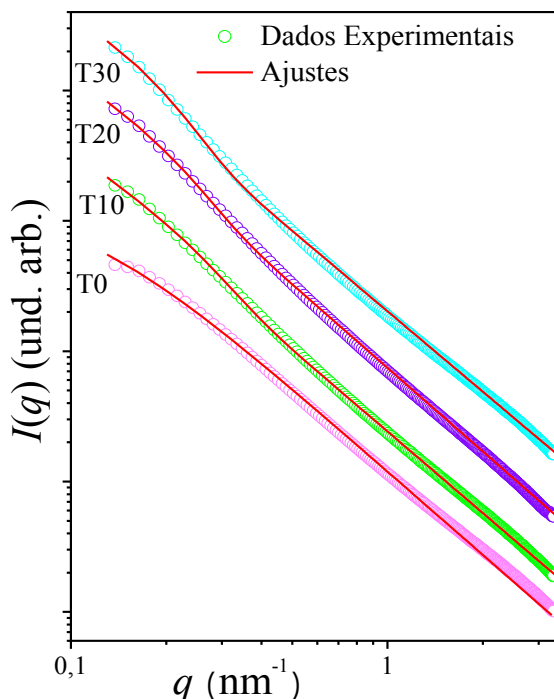


Figura 5. 13 – Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os géis úmidos com troca de fase líquida por etanol, para diferentes concentrações de F127. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.

As curvas de SAXS mostradas na figura 5.13 para o gel úmido T0 pode ser considerada uma estrutura fractal de massa, pois $I(q)$ é aproximadamente uma lei de potência em q na região intermediária até altos q 's. A curva exibe uma mudança de comportamento da lei de potência (crossover) na região de baixos q 's, relacionada com o tamanho característico (ξ) finito do domínio fractal de massa. Por outro lado, a curva $I(q)$ não apresenta uma mudança de comportamento da lei de potência na região de altos q 's, indicando que o tamanho da partícula primária (r_0) que constitui o fractal de massa é menor que $1/q_m \approx 0,6$ nm. Nesse caso, o espalhamento causado pelas partículas primárias pode ser considerado constante, de tal modo que os parâmetros estruturais da amostra T0 foram obtidos através do ajuste do modelo aproximado de Teixeira dado pela equação 4.15 e são mostrados na tabela 5.7. Sendo os parâmetros estruturais a dimensão fractal D e o tamanho característico ξ .

O tamanho característico ξ do domínio fractal da amostra T0 já é bem próximo do valor de extrapolação do equipamento, portanto com adição de F127 o tamanho do domínio fractal de massa cresce além do limite máximo mensurável ($\xi \gg 1/q_0 \sim 13,00\text{nm}$).

Para as amostras T10, T20 e T30 surgem uma contribuição adicional ao espalhamento principal da estrutura fractal de massa na região de baixos q 's. Atribui-se este espalhamento ao aparecimento de regiões maiores que permeiam o fractal de massa. As curvas de $I(q)$ das amostras T10, T20 e T30 foram então interpretadas como a soma do espalhamento de uma estrutura fractal de massa de fundo que extrapola os limites experimentais de medida $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$, que é dada simplesmente por $I(q) = Aq^{-D}$, onde A é uma constante, somado ao espalhamento de uma partícula homogênea com raio de giração R_g , que é bem descrito pela equação de Guinier (equação 4.3).

A tabela 5.7 mostra os parâmetros D e R_g obtidos para as amostras T10, T20 e T30 a partir da equação:

$$I(q) = G \exp(-R_g^2 q^2 / 3) + Aq^{-D} \quad (5.1)$$

Tabela 5. 7 – Parâmetros estruturais dos géis úmidos com a fase líquida trocada por etanol

Amostras	ξ (nm)	D	R_g (nm)
T0	9.05	2.12	-
T10	-	2.08	9.02
T20	-	2.13	10.1
T30	-	2.05	11.8

A dimensão fractal D das amostras de géis úmidos não apresenta variação considerável, se mantendo em torno de 2.1. Isso ocorre pois a concentração da micelas de F127 no domínios fractais aumentam apropriadamente com r (sendo r a distância relativa ao centro de massa do domínio fractal) de acordo com a relação $m(r) \propto r^D$ que estendem o tamanho do fractal de massa devido o aparecimento de regiões ocasionadas pela adição do polímero. Nas amostras T10, T20 e T30, a distribuição das micelas de F127 nos domínios fractais a relação $m(r) \propto r^D$ é mantida para valores de r maiores do que aquele experimentalmente explorado por SAXS ($\sim 1/q_0 = 14,4 \text{ nm}$). Foi então caracterizado o tamanho (R_g) dessas regiões que permeiam a estrutura do fractal de massa dos géis úmidos que aumentam com o aumento da concentração de F127. Esse fato ocorre provavelmente por conta da coalescência das micelas de F127, criando regiões inacessíveis para a condensação da sílica durante o processo de formação da rede.

5.2.2 Aerogéis

A figura 5.14 mostra a intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor espalhamento q para aerogéis APD sililados com HMDZ.

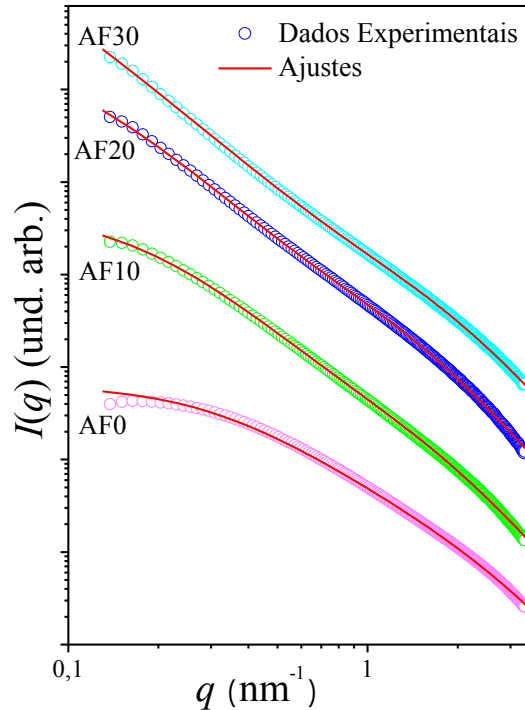


Figura 5. 14 – Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q dos aerogéis derivados dos géis úmidos da figura 5.13 depois de sililação com HMDZ e lavagem com n-hexano e posterior secagem a pressão ambiente (APD). As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor visualização.

As curvas de SAXS mostradas na figura 5.14 dos aerogéis AF0, AF10, AF20 e AF30 podem ser consideradas como uma estrutura fractal de massa, pois $I(q)$ é aproximadamente uma lei de potência em q na região intermediária. As curvas exibem uma mudança no comportamento da lei de potência (crossover) na região de baixos q 's, relacionada com o tamanho característico (ξ) finito do domínio fractal de massa, o mesmo comportamento é notado na região altos q 's, entretanto a mudança de comportamento da lei de potência está relacionado com o tamanho da partícula primária (r_0) que constitui o fractal de massa. Os parâmetros estruturais dos aerogéis foram obtidos através do ajuste do modelo dado pela equação 4.15, que nos fornece informações sobre a dimensão (D) do fractal de massa, o tamanho característico (ξ) e o tamanho da partícula primária (r_0) e são mostrados na tabela 5.8.

Tabela 5. 8 – **Parâmetros estruturais dos aerogéis obtidos pelo modelo de DAB/Teixeira**

Amostras	ζ (nm)	D	r_0 (nm)
AF0	3.07	2.10	0.41
AF10	5.69	2.44	0.66
AF20	10.8	2.50	0.79
AF30	-	2.50	0.61

A partir dos parâmetros estruturais obtidos nota-se que ocorreu um aumento significativo nas dimensões fractais nas amostras com adição de F127, o aumento da dimensão do fractal de massa está relacionado com o processo de secagem que tende a compactar mais as estruturas fractais. Consequentemente com a compactação das estruturas dos fractais os tamanhos ζ e r_0 relacionados com o fractal não estão mais fora do range de medida experimental, possibilitando então as respectivas caracterizações. A partir desses parâmetros nota-se um aumento significativo no tamanho de ζ em função da concentração de F127 de modo que para a amostra AF30 o tamanho característico extrapola o range de medida.

6 CONCLUSÃO

Os aerogéis APD apresentam curvas de distribuição do tamanho de poros que se alargam e se deslocam para a região de macroporos com o aumento da concentração de F127. O valor dos volumes de poros V_p dos aerogéis crescem com certa regularidade com o aumento da quantidade de F127. O aumento do volume de poros junto com a pouca variação da superfície específica implica no aumento do tamanho médio de poros, em concordância com os valores de l_p na tabela 5.1. O decréscimo irregular de V_p e de l_p na amostra AF30, com relação ao comportamento geral de aumento desses valores nas outras amostras com menor concentração de F127, foi atribuído ao limite máximo mensurável para o tamanho de poro associado ao método de adsorção de nitrogênio. Assim como pode-se observar na adsorção de nitrogênio, através das medidas de SAXS pode-se observar que ocorreu um aumento significativo nas dimensões fractais nas amostras com adição de F127, o aumento da dimensão do fractal de massa está relacionado com o processo de secagem que tende a compactar mais as estruturas fractais. Consequentemente com a compactação das estruturas dos fractais os tamanhos ξ e r_0 relacionados com o fractal não estão mais fora do range de medida experimental, possibilitando então as respectivas caracterizações. A partir desses parâmetros nota-se um aumento significativo no tamanho de ξ em função da concentração de F127 de modo que para a amostra AF30 o tamanho característico extrapola o intervalo de medida.

Os aerogéis termicamente tratados apresentam de modo geral um comportamento bem parecido independente da concentração de F127 utilizada. Basicamente com o aumento da temperatura observou-se um colapso dos poros, fazendo com que seu tamanho de poros e volume de poros caiam de forma considerável, sendo que em alguns casos, praticamente não tem-se mais poros na estrutura, com é o caso da amostra AF30 tratada a 900°C.

Xerogéis preparados por envelhecimento em solução de NH_4OH e secagem a pressão ambiente obtiveram um valor de superfície específica de aproximadamente 400 m^2/g e uma porosidade de 65% independente da concentração de F127 utilizada. Tipicamente, o valor encontrado para ϕ em xerogéis convencionais, não envelhecidos em NH_4OH é de 28%, o valor encontrado no presente trabalho, é significantemente maior. As curvas de distribuição de tamanho de poros dos xerogéis preparados por envelhecimento em solução de NH_4OH se deslocam mais acentuadamente para a região de poros maiores e define um pico relativamente estreito com o máximo em torno de 10 nm, independente da concentração de F127 utilizada. A posição do pico, parece apenas depender das condições de envelhecimento em NH_4OH .

Os géis úmidos preparados com adição de F127 apresentou uma estrutura que pode ser descrita como fractal de massa. A dimensão fractal (D) encontrada para esses géis foi em torno de 2.1, independente da concentração de F127, e o tamanho característico do domínio fractal ξ vai de 9.05 para o gel preparado sem adição de F127 até valores que extrapolam o limite máximo experimental de 14,2 nm com o aumento da concentração de F127. Os géis úmidos preparados com adição de F127 também exibem uma estrutura que permeiam o fractal os domínios da estrutura do fractal de massa principal dos géis úmidos.

REFERÊNCIAS

- [1] MORTENSEN, K.; PEDERSEN, J. S., *Macromolecules* 26, p. 805-812 (1993).
- [2] WANKA, G.; HOFFMANN, H.; Ulbricht, W., *Macromolecules* 27, p. 4145-4159 (1994).
- [3] ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., *J. Am. Chem. Soc.* 120, p. 6024-6036 (1998).
- [4] ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D.; *Science* 279, p. 548-552 (1998).
- [5] KRUK, M.; JARONIEC, M.; KO, C. H.; RYOO, R.; *Chem. Mater.* 12, p. 1961-1968 (2000).
- [6] ZHAO, Y.; CHEN, X.; YANG, C.; ZHANG, G.; *J. Phys. Chem B* 111, p. 13973-13942 (2007).
- [7] CHONG, A. S. M.; ZHAO, X. S.; KUSTEDJO, A. T.; QIAO, S. Z.; *Microporous and Mesoporous Materials* 72, p. 33-42 (2004).
- [8] KIM, T. A.; KLEITZ, F.; PAUL, B.; RYOO, R.; *J. Am. Chem. Soc.* 127, p. 7601-7610 (2005).
- [9] CHAO, M. C.; WANG, D. S.; LIN, H. P.; *Microporous Mesoporous Mater.* 83, p. 269 (2005).
- [10] PEI, L.; KURUMADA, K.; TANIGAKI, M.; HIRO, M.; SUZA, K.; *J. Colloid Interf. Sci.* 284, p. 222-227 (2005).
- [11] CHAO, M. C.; CHANG, C. H.; LIN, H. P.; TANG, C. Y.; LIN, C. Y.; *J. Mat. Sci.* 44, p. 6453-6462 (2009).
- [12] MOLLER, K.; BEIN, T.; *Chem. Mater.* 10, p. 2950 (1998).
- [13] STEIN, A.; MELDE, B. J.; SCHRODEN, R. C.; *Adv. Mater.* 12, p. 1403 (2000).
- [14] SAYARI, A.; HIAMOUDI, S.; *Chem. Mater.* 13, p. 3151 (2001).
- [15] CHONG, A. S. M.; ZHAO, X. S.; *Catalysis Today* 93-94, p. 293-299 (2004).
- [16] CHO, M. S.; CHOI, H. J.; KIM, K. Y.; AHN, W. S.; *Macromol. Rapid Commun.* 23, p. 713-716 (2002)
- [17] RAMAM, K.; ANDERSON, M.T; BRINKER, C.J., *Chemistry of Materials.*, v.8, p.1682-1701 (1996)
- [18] SCHOLZE, H., *Glass – nature, structure, and properties*, 3rd ed., p. 81-87 (1991)
- [19] SCHERER, G. W., *Proceeding of the Winter School of Glasses and Ceramics from Gels, Sol-Gel Science and Technology*. p. 18-87, (1989)

-
- [20] BRINKER, C. J.; SHERER, G. W., *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1990).
- [21] GRAHAM, T., *Journal of the Chemical Society*, v. 17, p.38-327, (1864)
- [22] HURD, C. B., *Chemical Review*, v.22 (3), p. 403-422, (1938)
- [23] GREFFECKEN, W.; BERGER, E., *German Patent* n°73411, (939).
- [24] SCHROEDER, H. G.; HASS, THUN, R. E., *Physics of thin films*, v. 5, p.87-141, (1968)
- [25] SECRIST, D.R.; MACKENZIE, J.D., *Modern aspects of the vitreous state*, v.3, p. 149, (1964)
- [26] PILLA, V.; ANADRADE, A. A.; LIMA, S. M; CATUNDA, T.; DONATTI, D.A.; VOLLET, D. R.; RUIZ, A.I., *Optical Materials*, v. 24(3), p.483 – 489, (2003)
- [27] BUCKEY, A. M; GREENBLATT, M. J., *J. Chem. Educ.*, 71, n° 7, p. 599- 602, (1994)
- [28] JIRGENSONS, B., STRAUMANIS, M. E., *Colloids Chemistry*, (1962)
- [29] ILER, R. K., *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates* ; Cornell University Press, Ithaca, New York (1955)
- [30] ILER, R. K., *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, (1979)
- [31] BRINKER, C. J., SCHERER, G. W., *J. Non-Cryst. Solids*, v. 70, n°3, p. 301-322, (1985)
- [32] BRINKER, C. J., *J. Non-Cryst. Solids*, 100, P. 31, (1988)
- [33] ASSINK, R. A., KAY, B. D., *J. Non-Cryst. Solids*, 99, p.359, (1988)
- [34] SOLAR R. D.; M., DE LA ROSA-FOX, N., ESQUIVIAS, L., ZARZYCKI, J., *J. Non-Cryst. Solids*, 121, p.40, (1990)
- [35] DONATTI, D. A., VOLLET, D. R. V., IBÁÑEZ RUIZ, A., *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, p.133-138, (2002)
- [36] POUXVIEL, J.C., BOILET, J. P., LALLEMAND, J. Y., *J. Non-Cryst. Solids*, 89, p.345, (1987)
- [37] POHL, E. R., OSTERHOLTZ, E. D., *Molecular Characterization of Composites Interfaces*, p.157, (1985)
- [38] KAMYA, K.; YOKO, T.; *Journal of Materials Science*, 21, p. 842-848, (1986)
- [39] ZARZYCKI, J., *Sol Gel Science and Technology, Proceeding of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels*, p. 257, (1989)
- [40] SACK, M. D.; SHEU, R.S., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 92, n. 2-3, p. 383-396, (1987)

-
- [41] WEISER, H. B., and MILIGAN, W. O., *Advances in Colloids Science*, 1, p. 227-246, (1942)
- [42] KISTLER, S.S., *J. Phys. Chem.*, 36, n. 1, p.52 – 64, (1932)
- [43] HENCH, L. L., WILSON, M. J .R., *J. Non-Cryst. Solids*, 121, p.234, (1990)
- [44] SCHERER, G. W., *J. Non-Cryst. Solids*, 100, p.77, (1988)
- [45] BANGI, U.K.H; RAO, A.V; RAO A.P., *Science and Technology of Advanced Materials*, 9, p. 1-10, (2008)
- [46] ATIK, M., *PhD Thesis, Montpellier University*, (1990)
- [47] GUINIER, A., FOURNET, G., *Small Angle Scattering of X-Rays*, (1955)
- [48] Debye, P., Bueche, A.M., *J. Appl. Phys.*, 20, p. 518-525 (1949)
- [49] GREGG S. J.; SING, K. S. W.; *Academic Press, London*, (1967)
- [50] DUNCAN, J., SHAW, *Introduction to Colloid & Surface Chemistry*, 4^a Edition, (1996)
- [51] KENNETH SING, *Colloids and Surfaces A*, 9, 187-188, (2001)
- [52] HEMMINGER, W., *Calorimetry and Thermal analysis of Polymers*; p. 18-45, (1994)
- [53] BRUNNAUER, S., EMMET, P. H., *Journal American Chemical Society*, 60, p. 309-319, (1938)
- [54] BRUNNAUER, S., *The adsorption of gases and vapors*, University press, (1945)
- [55] LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOL, G., VENTURELLI, B., *Catalisys. Today*, 41, p. 207- 221, (1998)
- [56] STÖBER, W., FINK, A., BOHN, E., *Journal of Colloid and Interface Science*, 26, p. 62-69, (1968)