

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

William Chiappim Junior

**Síntese de Aerogéis e Xerogéis de Sílica com troca de solvente e
secagem a pressão ambiente.**

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

Orientador: Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

Rio Claro - SP

2012

621 Chiappim Júnior, William
C532s Síntese de Aerogéis e Xerogéis de Sílica com troca de
solvente e secagem a pressão ambiente / William Chiappim
Júnior. - Rio Claro : [s.n.], 2012
86 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

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

1. Física aplicada. 2. Sonohidrólise. 3.
Tetraetilortossilicato. 4. Dimetilformamida. 5. Sililação. 6.
Hidróxido de Amônio. I. Título.

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

William Chiappim Junior

Síntese de Aerogéis e Xerogéis de Sílica com troca de solvente e secagem a pressão ambiente.

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

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet _____

Departamento de Física – IGCE – UNESP – Rio Claro – S.P.

Prof. Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno _____

Instituto de química – UNESP – Araraquara - SP

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente _____

Departamento de Física – IGCE – UNESP – Rio Claro - SP

Rio Claro, 09 Fevereiro de 2012.

Resultado: Aprovado

*Dedico este trabalho aos meus pais, William e Lenilda,
pelo carinho, amor e incentivos dados.*

Agradecimentos

Agradeço a Cristo Jesus por me abençoar ao longo desta estrada que é a vida, oro para que Ele possa abençoar a todos que fizeram e fazem parte de minha vida profissional e pessoal. Aos meus pais, William e Lenilda, por todo apoio e incentivo a prosseguir no caminho correto apesar de todas as dificuldades e obstáculos. Ao meu irmão Fábio que com auxílio providencial tornou possível a continuidade da minha vida acadêmica. A minha irmã Talita, Tia Kika e meus primos Rafael e Guilherme. Aos irmãos que Deus me deu ao longo da vida: Douglas Rosa, Leandro Xavier, Márcio Viceli, Renato Sturion e Vinicius Tadeu, pessoas que me ensinaram muito, contribuindo para meu desenvolvimento intelectual e emocional. A família Sturion que me acolheu como um filho: (Alceu e Conceição “in memoriam”), Roberto, Roberta e Renato. Aos companheiros de República e agregados: Vinão “XV”, Sturion-man, Tadeu, Marcelino, Sponton, Vichiatti, Moser, Nó, Moreno, Timoteo, Amanda Sponton, Marissol. Aos irmãos abuenses: Géssica Rinaldi, Juliana Coutinho, Willy Bohn, Silas Melo, Kleber, Carol e Pedro Ivo.

Aos professores do IGCE que me ajudaram a desenvolver o conhecimento necessário, dessa ciência básica, mas essencial que é a Física. À Prof. Dra Deisy Piedade Munhoz Lopes, que deu-me uma contribuição importante para conclusão da graduação, além de transmitir seus conhecimentos em Física e seus conhecimentos adquiridos de Deus.

A comunidade Nazarena: Virginia Borges, Dona Roseli, Claudia Biazon, Pr. Achilles Acerbi, Pr. Bartolomeu, Pr. Luis Henrique e Pr. Geraldo.

Aos funcionários da faxina, secretarias, aos técnicos, as bibliotecárias especialmente a Nilza que tanto me ajudou. Aos companheiros de Laboratório, principalmente ao Awano e o Viceli que me auxiliaram muito neste trabalho.

A Nathalia Sabença por toda sabedoria, compreensão e carinho mostrado nos momentos mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet, além de orientador, um homem nobre e trabalhador que auxiliou enormemente no desenvolvimento desse trabalho me ensinando os conceitos e processos fundamentais dessa área.

Apoio parcial do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo).

“Tudo neste mundo tem o seu tempo;
cada coisa tem sua ocasião.
Há tempo de nascer e tempo de morrer;
tempo de plantar e tempo de arrancar;
tempo de matar e tempo de curar;
tempo de derrubar e tempo construir.
Há tempo de ficar triste e tempo de se alegrar;
tempo de chorar e tempo de dançar;
tempo de espalhar pedras e tempo de ajuntá-las;
tempo de abraçar e tempo de afastar.
Há tempo de procurar e tempo de perder;
tempo de economizar e tempo de desperdiçar;
tempo de rasgar e tempo de remendar;
tempo de ficar calado e tempo de falar.”
Eclesiastes – capítulo 3, versículo 1-8.

Lista de abreviaturas

- APD – Secagem a pressão ambiente
- BET - Brunauer, Emmett e Teller
- DCCA – Aditivos químicos para controle de secagem
- DMF – N,N-Dimetilformamida
- FA – Formamida
- GLY – Glicerol
- HCl – Ácido clorídrico
- HMDSO - Hexametildisiloxano
- HTSCD – Secagem supercrítica em alta temperatura
- IPA – Álcool isopropílico
- IPTMSO – isopropoxitrimetilsilano
- IUPAC – União internacional de química pura e aplicada
- LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
- LTSCD – Secagem supercrítica em baixa temperatura
- NH₄OH – Hidróxido de amônio
- OXA – Ácido oxálico
- pH – potencial de hidrogênio
- PPV – Poli (p-fenileno vinileno)
- PSD - Distribuição de tamanho de poros
- PSG - Processo Sol-Gel
- SA – Área superficial
- SAXS - Espalhamento de raios X a baixo ângulo
- TEOS - Tetraetilortosilicato ou tetraetoxisilano
- TG - Análise Termogravimétrica
- TMCS - Trimetilclorosilano
- TMOS – Tetrametilortosilicato ou tetrametoxisilano

Lista de Figuras

Figura 2. 1: Esquema ilustrativo do processo de Gelificação.	24
Figura 2. 2: Esquema de preparação de alguns produtos pelo processo Sol – Gel.	27
Figura 2. 3: Superfície hidrofílica ($\alpha < 90^0$) e hidrofóbica ($\alpha > 90^0$).....	28
Figura 2. 4: Equação de Young [66].	28
Figura 3. 1: Molécula de Dimetilformamida.	35
Figura 3. 2: Ilustração das reações 3.6 e 3.7 ocorrendo na superfície dos géis úmidos.	38
Figura 3. 3: A figura ilustra a superfície hidrofóbica esperada após a sililação.....	38
Figura 3. 4: Imagem do forno acoplado à balança, utilizado para análise termogravimétrica dos géis úmidos.	39
Figura 3. 5: Esquema ilustrativo do processo de espalhamento de raios X a baixo ângulo. A intensidade de espalhamento é medida por um detector sensível a posição.....	40
Figura 3. 6: Ilustração da relação de reciprocidade do tamanho da partícula L e o vetor espalhamento q [83].....	40
Figura 3. 7: Sistema particulado (a) e não particulado (b) aos quais é aplicável a lei de Porod.	44
Figura 3. 8: Figura de $\log [I(q)]$ versus $\log [q]$ ilustrando o coeficiente (-4) na região de altos q 's para uma amostra de xerogel de sílica (a) e a figura (b) ilustra a constante de Porod a altos q 's [83].	44
Figura 3. 9: Linha de luz SAXS2 – LNLS.	49
Figura 3. 10: Layout esquemático da linha de luz SAXS do LNLS. M é o cristal monocromador simples, S é o porta amostras e D o detector plano [82].	49
Figura 3. 11: Modelos comuns de poros [88].	50
Figura 3. 12: Tipos de poros [88].	51
Figura 3. 13: Isotermas de adsorção segundo IUPAC [88].	51
Figura 3. 14: Ilustração de adsorção em multicamada.	52
Figura 3. 15: Histereses de adsorção de nitrogênio segundo a classificação da IUPAC [88]. ..	52
Figura 3. 16: Foto ilustrativa do aparelho utilizado nas análises de adsorção de nitrogênio. ..	55
Figura 3. 17: Condensação de nitrogênio em pressão abaixo da pressão de saturação do nitrogênio em poros cilíndricos.	57
Figura 4. 1: Análise termogravimétrica dos géis úmidos sem trocas de solvente com taxa de aquecimento de $10^0\text{C}/\text{min}$	60

Figura 4. 2: Gráfico padrão de intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento q para os géis úmidos do conjunto A. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.	61
Figura 4. 3: Gráfico padrão de intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento q para os géis úmidos do conjunto B. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.	61
Figura 4. 4: Figura ilustrativa de intervalo de baixos e médios q 's onde os valores do tamanho característico da estrutura fractal ζ podem ser estimados pelo inverso do valor de q onde ocorre o intercepto das retas extrapoladas nas duas porções da curva em torno do crossover [83].	62
Figura 4. 5: Gráfico padrão de intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento q para os aerogéis do conjunto A secos via APD. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.	65
Figura 4. 6: Gráfico padrão de intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento q para os aerogéis do conjunto B secos via APD. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.	66
Figura 4. 7: Figura mostrando aerogéis monolíticos dopados com DMF (razão molar $R = [DMF]/[TEOS] = 0,5$ e $4,0$ respectivamente), após sililação e secagem.	67
Figura 4. 8: Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas à temperatura do nitrogênio líquido para aerogéis do conjunto A (com adições de IPA). Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é representada pelos pontos pretos e a curva de desorção é representada pelos pontos brancos.	68
Figura 4. 9: Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas à temperatura do nitrogênio líquido para aerogéis do conjunto B (com adições de DMF). Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é representada pelos pontos pretos e a curva de desorção é representada pelos pontos brancos.	69
Figura 4. 10: Distribuição de tamanho de poros para os aerogéis APD provenientes do conjunto A determinada a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio.	71
Figura 4. 11: Distribuição de tamanho de poros para os aerogéis APD provenientes do conjunto B determinada a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio.	72
Figura 4. 12: Gráfico padrão de intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento q para xerogéis obtidos do conjunto A envelhecidas em solução de hidróxido de amônio 0,1 N. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.	73

- Figura 4. 13: Gráfico de $I(q) \times q^4$ versus q^4 ilustrando o método para a determinação da constante da lei de Porod K_p para a amostra de xerogel A1x. 74
- Figura 4. 14: Gráfico $I(q) \times q^2$ versus q para amostra A1x utilizada na obtenção do invariante Q . O gráfico mostra a extrapolação linear do ponto $(q_0, I(q_0) \times q^2)$ até a origem adotada para obtenção de Q_0 75
- Figura 4. 15: Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas à temperatura do nitrogênio líquido para xerogéis do conjunto A envelhecidos em solução de amônia e secos a pressão ambiente. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é representada pelos pontos pretos e a curva de desorção é representada pelos pontos brancos. 76
- Figura 4. 16: Curvas de distribuição de tamanho de poros para os xerogéis do conjunto A, preparados por envelhecimento em solução de amônia e secos a pressão ambiente, obtidas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio. 79

Lista de tabelas

Tabela 1. 1: Aplicações do aerogel e perspectiva para suas propriedades.	20
Tabela 3. 1: Preparação de sóis de sílica do conjunto A com adição de IPA (os erros não especificados são da ordem de $0,1 \text{ cm}^3$).	34
Tabela 3. 2: Preparação de sóis de sílica do conjunto B com adições de DMF (os erros não especificados são da ordem de $0,1 \text{ cm}^3$).	34
Tabela 4. 1: Propriedades medidas e estimadas para géis úmidos do conjunto B, sem trocas de solvente.	59
Tabela 4. 2: Propriedades estruturais obtidas por espalhamento de Raios X a baixo ângulo para géis úmidos do conjunto A (com adições de IPA).	63
Tabela 4. 3: Propriedades estruturais obtidas por espalhamento de Raios X a baixo ângulo para géis úmidos do conjunto B.	63
Tabela 4. 4: Parâmetros estruturais obtidos por espalhamento de Raios X a baixo ângulo para aerogéis do conjunto A secos via APD.	65
Tabela 4. 5: Parâmetros estruturais obtidos por espalhamento de Raios X a baixo ângulo para aerogéis do conjunto B (com adições de DMF) secos via APD.	66
Tabela 4. 6: Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica do conjunto A (com adições de IPA) secos via APD. Dados determinados por adsorção de nitrogênio.	70
Tabela 4. 7: Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica do conjunto B (com adições de DMF) secos via APD. Dados determinados por adsorção de nitrogênio.	70
Tabela 4. 8: Valor da área superficial por unidade de volume, superfície específica, tamanho médio de poros e tamanho médio de partículas sólidas obtidas por SAXS para os xerogéis.	75
Tabela 4. 9: Parâmetros estruturais dos xerogéis de sílica do conjunto A envelhecidos em solução de amônia e secos a pressão ambiente. Dados determinados por adsorção de nitrogênio.	77
Tabela 4. 10: Comparação entre os parâmetros estruturais dos xerogéis de sílica provenientes do conjunto A, segundo determinados por adsorção de nitrogênio e por SAXS.	78

Resumo

O presente trabalho estuda as características estruturais de géis de sílica preparados a partir da sonohidrólise do Tetraetilortosilicato (TEOS) em função de diferentes quantidades de álcool isopropílico (IPA), denominado conjunto de amostras A, e em função de diferentes quantidades de dimetilformamida (DMF), denominado conjunto de amostras B. Os géis são estudados desde o estágio saturado (gel úmido) até o estágio do gel seco (aerogel e xerogel) resultante da secagem a pressão ambiente. As caracterizações estruturais das amostras são realizadas através das técnicas de Termogravimetria (TG), densidade aparente, análise de distribuição de tamanho de poros e área superficial por adsorção de nitrogênio, e espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).

A sonohidrólise foi realizada a partir de volumes constantes das misturas reagentes, mantendo-se a mesma razão molar água/TEOS para as diferentes adições de IPA do conjunto A e também a mesma razão molar água/TEOS para as diferentes adições de DMF do conjunto B.

Géis úmidos produzidos a partir da estimulação ultrassônica do TEOS com aumento da quantidade de IPA (conjunto A) exibem uma estrutura de fractal de massa com dimensão fractal D em torno de 2,0 e com tamanho característico ξ do fractal de massa crescendo de 4,1 nm para 5,1 nm, quando a razão molar $[IPA]/[TEOS]$ cresce de 0 para 10,8. Os géis do conjunto B exibem uma estrutura fractal de massa com dimensão fractal D em torno de 2,2 e com ξ decrescendo de 9,2 nm para 7,8 nm quando a razão molar $R = [DMF]/[TEOS]$ cresce de 0 para 4.

Aerogéis foram obtidos após lavagem dos géis úmidos de ambos os conjuntos com IPA, para remoção de resíduos provenientes da sonohidrólise, e depois imersos em solução de trimetilclorosilano (TMCS) em álcool isopropílico, para modificação da superfície da sílica (sililação), e finalmente por álcool isopropílico puro. O processo de secagem estreita o intervalo de comprimentos característicos diminuindo ξ da estrutura fractal de massa original dos géis úmidos, no entanto, sem modificar substancialmente a dimensão fractal de massa D .

Os aerogéis obtidos de ambos os conjuntos apresentaram superfície com características hidrofóbicas após sililação e secagem. As amostras do conjunto A eram pedaços fragmentados de peças monolíticas, enquanto que os aerogéis dopados com DMF eram peças monolíticas muito resistentes a choque mecânico, com propriedades elásticas muito interessantes, semelhantes as de um material emborrachado.

O valor típico da superfície específica BET encontrado para os aerogéis foi de cerca de 930 m²/g, com bastante uniformidade entre as amostras do conjunto A e foi em torno de 900 m²/g para as amostras do conjunto B.

Xerogéis foram obtidos após lavagem dos géis do conjunto A com hidróxido de amônio 0,1 N e secagem a partir da mesma solução a pressão ambiente. A estrutura fractal de massa original dos géis úmidos evolui nos xerogéis para uma estrutura de poros com superfície lisa e contornos bem definidos. As curvas de distribuição de tamanhos de poros dos xerogéis tratados com hidróxido de amônio apresentaram um pico relativamente estreito com máximo em torno de 16 nm, independente da quantidade de IPA adicionada. Os valores da superfície específica BET dos xerogéis foram obtidos a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio e concordam bem com os valores obtidos por SAXS.

Palavras - chave: Sonohidrólise, Tetraetilortosilicato, Dimetilformamida, Sililação, Hidróxido de amônio.

Abstract

The present work studies the structural characteristics of silica gels prepared from the sonohydrolysis of tetraetoxisilane (TEOS) as a function of different amounts of isopropyl alcohol (IPA), which will be called the set of samples A, and for different amounts of dimethylformamide (DMF), which will be called set of samples B. The gels are studied from the saturated stage (wet gel) until the stage of dry gel (xerogel and aerogel) that results from a drying process at ambient pressure. The samples are characterized by Termogravimetry (TG), apparent density, surface area and pores size distribution by nitrogen adsorption, and small-angle X-ray scattering (SAXS).

The sonohydrolysis was carried out from reagent mixtures with constant volumes, keeping the same water/TEOS molar ratio for different additions of IPA in the set A and also the same water/TEOS molar ratio for different additions of DMF in the set B.

Wet gels produced from the ultrasonic stimulation of TEOS with increasing the quantity of IPA (set A) exhibit a structure of fractal mass with fractal dimension D around 2.0 and with characteristic size ξ growing from 4.1 nm to 5.1 nm, when the [IPA]/[TEOS] molar ratio increases from 0 to 10,8. The gels of the set B exhibit a structure of fractal mass with fractal dimension D around 2.2 and with ξ decreasing from 9.2 nm to 7.8 nm when increasing the molar ratio $R = [\text{DMF}]/[\text{TEOS}]$ from 0 to 4.

Aerogels were obtained after washing the wet gels from both sets with IPA, to remove wastes from the sonohydrolysis, and then immersing them in a solution of trimethylchlorosilane (TMCS) in isopropyl alcohol, for the silica surface modification (silylation), and finally in pure isopropyl alcohol. The drying process narrows the range of characteristic lengths ξ of the original structure of fractal mass of the wet gels, however, it does not change substantially the mass fractal dimension D .

The aerogels obtained from both sets have presented hydrophobic surface after drying and silylation. The samples from set A consist of several small broken parts, while those doped with DMF were monolithic pieces very resistant to mechanical shock, with very interesting elastic properties, similar to those from a rubber material.

The typical value of the specific surface area (BET) for the aerogels was about 930 m²/g, with a great uniformity between the samples from set A. The value from set B was about 900 m²/g.

Xerogels were obtained after washing the gels of the set A with ammonium hydroxide 0.1 N and the drying of them in the same solution at ambient pressure. The original structure of fractal mass of the wet gels evolves to a porous structure in the xerogels, with a well-defined boundary and smooth surface. The pore size distribution curves of the xerogels treated with ammonium hydroxide presented a relatively narrow peak with a maximum around 16 nm, independent of the quantity of IPA added. The BET specific surface values of the xerogels were obtained from the nitrogen adsorption isotherms and are in good agreement with those obtained from SAXS.

Keywords: Sonochemistry, Tetraethoxysilane, Dimethylformamide, Silylation, Ammonium hydroxide.

Sumário

1. Introdução	18
1.1. Motivações, aplicações e objetivos.	20
2. O processo Sol-Gel	23
2.1. Sol.....	23
2.2. Gel	24
2.2.1. Géis coloidais e poliméricos	24
2.3. O processo Sol-Gel dos alcóxidos de silício	25
2.3.1. Hidrólise e policondensação	25
2.3.2. Sonohidrólise	26
2.3.3. Rotina geral e produtos do processo Sol-Gel.....	27
2.4. Superfícies hidrofílica e hidrofóbica	28
2.5. Gelificação e envelhecimento de sistemas coloidais aquosos	29
2.6. Secagem	29
2.6.1. Técnicas de secagem que não evitam as forças capilares	30
2.6.1.1. Secagem por evaporação de solvente.....	30
2.6.2. Técnicas de secagem que evitam as forças capilares.....	31
2.6.2.1. Secagem supercrítica em alta temperatura (HTSCD)	31
2.6.2.2. Secagem supercrítica em baixa temperatura (LTSCD).....	31
2.6.2.3. Liofilização ou Freeze drying	32
2.6.2.4. Secagem à pressão ambiente (APD)	32
3. Parte experimental	33
3.1. Metodologia utilizada	33
3.2. Preparação dos sóis.....	33
3.2.1. Sóis do conjunto de amostras A.....	33
3.2.2. Sóis do conjunto de amostras B	34
3.3. Preparação dos géis secos.....	36

3.3.1. Preparação dos xerogéis.....	36
3.3.2. Preparação dos aerogéis.....	36
3.4. Modificação superficial ou sililação.....	36
3.5. Caracterização	38
3.5.1. Termogravimetria (TG)	38
3.5.2. SAXS	39
3.5.2.1. SAXS teórico.....	39
3.5.2.2 SAXS Experimental	48
3.5.3. Adsorção de nitrogênio	50
3.5.4. Área superficial BET	53
3.5.5. Tamanho Médio de Poros e Volume de Poros	55
3.5.6. Distribuição de Tamanhos de Poros	56
3.5.7. Medida das densidades dos géis úmidos e secos	57
4. Resultados e discussões	58
4.1. Géis úmidos	58
4.1.1 Análise termogravimétrica e densidade aparente	58
4.1.2. Espalhamento de Raios X a baixo ângulo - SAXS	60
4.2. Aerogéis	64
4.2.1. SAXS	64
4.2.2. Adsorção de nitrogênio	67
4.2.3. Distribuição de Poros - PSD	71
4.3. Xerogéis	72
4.3.1. SAXS.....	72
4.3.2. Adsorção de nitrogênio	76
4.3.3. Distribuição de Poros - PSD.....	78
5. Conclusões	80
Referências	83

1. Introdução

Faz mais de 4000 anos que o processo de produção de vidros e cerâmicas é realizado através da fusão ou calcinação de matéria prima natural. Ao longo dos anos, a preocupação com o processo de obtenção da matéria prima, nos conduziu a produção de materiais de alta pureza, no entanto, a técnica de fusão e calcinação é utilizada até os dias atuais na obtenção de vidros, vidros óticos, louças, materiais supercondutores entre inúmeras aplicações [1 - 3].

Em 1846, Ebelman [3,4] iniciou um novo processo de preparação de materiais vitrocerâmicos, quando sintetizou o primeiro alcóxido metálico a partir de SiCl_4 e álcool, obtendo como produto um tetralcóxido de silício denominado Tetraetilortosilicato ou Tetraetoxisilano (TEOS). Ele observou que o produto se convertia em um gel vítreo imerso em um meio aquoso, verificando que a conversão se dava devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera. Inicialmente, apenas os químicos se interessaram por essa nova técnica [5].

Após 18 anos Graham [6] demonstrou que a água presente nos géis de sílica poderia ser substituída por solventes orgânicos, teorizando que o gel era constituído de uma rede sólida com poros comunicantes. Aproximadamente um século após a descoberta da nova técnica, Hurd [7], impulsionado pela descoberta de Kistler [8] em 1932 (do processo de secagem supercrítica para a preparação de aerogéis), provou que os géis de sílica eram constituídos de um esqueleto polimérico embebido por uma fase líquida independente.

Durante e principalmente após a Segunda Guerra Mundial ocorreram muitas transformações em ciência e tecnologia, possibilitando a utilização de alcóxidos na produção de filmes finos [9,10] e pós com distribuição homogênea de grãos [11,12], que ajudaram a indústria de combustível nuclear na confecção de pequenas esferas de óxido radioativo, para serem utilizadas nas células de combustível dos reatores nucleares [13,14].

Desde então, surgiram novos procedimentos para a preparação de vidros e cerâmicas com multicomponentes sem utilizar o processo convencional de fusão [15]. Procedimentos que tinham como base a hidrólise de TEOS e do Tetrametilortossilicato também chamado Tetrametoxisilano (TMOS), combinados com nitratos, acetatos e por vezes alcóxidos de outros metais. A nova técnica foi batizada de “Processo Sol-Gel” (PSG).

A maioria dos metais da tabela periódica já havia sido sintetizada em alcóxidos na década de 70, despertando o interesse científico pelo PSG, possibilitando a produção de materiais com novas composições. Nas Ciências e Engenharia dos Materiais esse processo provocou grande revolução, em seus aspectos científicos e tecnológicos, possibilitando o processamento de materiais vítreos dopados com vários tipos de corantes, entre eles corantes orgânicos e até polímeros, como o Poli (p-fenileno vinileno) (PPV) [16], acarretando um aumento significativo nas últimas décadas de trabalhos publicados na área.

O PSG tem importante papel na indústria tecnológica na obtenção de novos produtos, tais como vidros de flúor, filmes finos anticorrosivos, lasers, membranas para ultrafiltração, filmes com variadas propriedades ópticas e/ou eletrônicas e outros [16 - 19]. Esse processo permite a obtenção de uma rede sólida contínua de sílica a partir de reativos, geralmente, no estado líquido. O processo global envolve reações de hidrólise e policondensação que são as responsáveis pela formação inicialmente de um Sol (suspensão de pequenas partículas de sílica) e posteriormente a formação de um Gel onde o material não escoar mais livremente. Durante o envelhecimento do Gel ocorre a consolidação da estrutura da rede sólida do gel por posteriores ações das reações de hidrólise e policondensação e ação de forças capilares. A rede sólida dos Géis se caracteriza por possuir altos valores de porosidade e superfície específica [3].

Recentemente a adição de surfactantes [20 - 29] e aditivos químicos para controle de secagem (DCCA's) [30 - 34], são utilizados para diminuir forças capilares e principalmente modificar e controlar a porosidade dos géis, de forma que estes sistemas têm atraído a atenção de pesquisadores das Ciências e Engenharia dos Materiais devido à obtenção de sílicas mesoporosas, muitas vezes com estruturas organizadas.

Os DCCA's normalmente utilizados na modificação de algumas estruturas físicas são: ácido oxálico (OXA), glicerol (GLY), N,N-dimetilformamida (DMF) e formamida (FA) [35]. Entre eles, o DMF foi utilizado para produzir filmes finos de sílica [36] e na produção de aerogéis de sílica [33,35] e membranas cerâmicas [37].

1.1. Motivações, aplicações e objetivos.

Normalmente, aerogéis de sílica são preparados por secagem supercrítica de gel úmido usando TEOS ou TMOS como matéria prima. O processo supercrítico pode evitar forças capilares e encolhimento na secagem, que são normalmente pré-requisitos na obtenção de estruturas de aerogéis. Esse processo possui alto gasto de energia, além de possuir um potencial risco, devido sua realização em alta temperatura e pressão (~100 bars) [38], sendo sua prática real de comercialização difícil.

Tabela 1. 1: Aplicações do aerogel e perspectiva para suas propriedades.

Propriedades	Características	Aplicações
Condutividade térmica	(i) Isolante sólido	(i) Construção civil
	(ii) Resistência a altas temperaturas	(ii) Dispositivos solares
Densidade e Porosidade	(i) Material sintético mais leve	(i) Armazenamento
	(ii) Grande área superficial	(ii) Filtros (iii) Transportador de pigmentos (iv) Biossensores
Óticas	(i) Transparente	(i) Detectores Cerenkov
	(ii) Baixo índice de refração	(ii) Guias de luz
Acústicas	(i) Excelente isolante acústico	(i) Sala a prova de som
Mecânica	(i) Elasticidade	(i) Absorção de energia
	(ii) Leve	
Elétrica		(i) Dielétricos para circuitos integrados
	(i) Baixa constante dielétrica	(ii) Baterias
	(ii) Alta resistência dielétrica	(iii) Capacitores

Entretanto, o principal problema dos aerogéis é sua fragilidade devida à hidrofobicidade que causa sua deterioração com o tempo, limitando seu uso nas aplicações tecnológicas [39 - 41]. Por isso a principal motivação deste trabalho é estudar novas técnicas de síntese de aerogéis a custos razoáveis que minimizem suas deficiências e limitações.

Usaremos uma rotina que passa por um processo de sililação e secagem a pressão ambiente (APD). Essa técnica, numa de suas versões, utiliza o trimetilclorosilano (TMCS) em solução de álcool isopropílico (IPA) como agente sililante, capaz de produzir aerogéis por secagem a pressão ambiente (processo não supercrítico), transformando a superfície do aerogel de um estado normalmente hidrofílico (absorve água) para um estado hidrofóbico (repele água) [42].

A segunda motivação é a versatilidade do material que possui uma gama de propriedades, sendo possível a aplicação em variadas áreas da ciência. A tabela 1.1 relaciona as principais propriedades do aerogel de sílica e suas aplicações.

O objetivo do presente trabalho é estudar as propriedades estruturais de géis de sílica preparados a partir da sonohidrólise do TEOS. Os géis são estudados desde o estágio saturado (gel úmido) até o estágio do gel seco (aerogel e xerogel). Num conjunto A de amostras, o estudo é conduzido variando-se a quantidade de álcool isopropílico (IPA) como aditivo e num conjunto B variando-se a quantidade de dimetilformamida (DMF) como aditivo químico durante a hidrólise. A dimetilformamida é utilizada, pois confere propriedades diferentes aos géis, como exemplo: a) aumento da resistência mecânica, b) características de materiais emborrachados e c) redução das forças capilares na secagem. Aerogéis dos dois conjuntos são obtidos por sililação, usando TMCS como agente sililante e secagem a pressão ambiente (APD), a sililação tem por objetivos: a) mudar a superfície dos géis hidrofílicos para hidrofóbicos evitando a deterioração do material quando em contato com a umidade e b) diminuir as forças capilares, sendo possível a secagem a pressão ambiente evitando o processo de secagem supercrítico. Os aerogéis de ambos os conjuntos podem ser aplicados nas áreas de tecnologia: médica, química e farmacêutica podendo ser utilizados no armazenamento, filtragem e transporte de materiais com tamanho coloidal, pois possuem alta porosidade, grande área superficial e são hidrofóbicos. Os aerogéis dopados com DMF podem ser aplicados em várias áreas tecnológicas como absorvedores de energia, por possuírem características elásticas. Por fim faremos uma comparação entre as propriedades de ambos os conjuntos de aerogéis.

Os xerogéis são obtidos a partir de amostras do conjunto A através do envelhecimento do gel úmido em solução de hidróxido de amônio 0,1 N, seguido de secagem a pressão ambiente, esse tratamento confere uma maior porosidade aos xerogéis comparados a aerogéis tradicionais. Esses xerogéis podem ter uma possível aplicação nas áreas de tecnologia: médica, química e farmacêutica, pois possuem alta porosidade. Como não há muita informação na literatura sobre as propriedades estruturais de aerogéis preparados por sonohidrólise e secos via APD, nem de xerogéis preparados por sonohidrólise e provenientes

dos géis úmidos envelhecidos em hidróxido de amônio, este trabalho pretende estudar e comparar essas propriedades.

2. O processo Sol-Gel

O PSG é um processo alternativo utilizado para obter materiais vítreos e vitrocerâmicos sem a necessidade de promover a fusão dos precursores em altas temperaturas. Esse processo possibilitou a obtenção de vários tipos de vidros que são aplicados em várias áreas, devido às suas excelentes propriedades, sendo suas principais aplicações na preparação de revestimentos modificadores de propriedades óticas, elétricas, mecânicas e térmicas e na produção de materiais porosos [43].

2.1. Sol

O termo sol é utilizado para definir qualquer dispersão de partículas coloidais, com dimensões que variam entre 1 nm a 100 nm, contendo em média de 10^3 a 10^9 átomos [44,45]. As forças de interação predominante são as de curto alcance, tal qual a força de van der Waals e as forças elétricas geradas em consequência das cargas elétricas presentes superficialmente nas partículas.

No início do PSG ocorre instabilidade no sol devida à reação química produzida pela natureza autocatalítica do processo: onde a água é reagente e produto [46], mas quando o sol é desestabilizado, a ligação entre suas partículas pode aumentar, ocorrendo um acréscimo na viscosidade. Então dizemos que o sol gelificou e passa a ser chamado de gel. Essa transformação pode ser controlada por alteração do potencial de hidrogênio (pH) e de temperatura [3, 47,48].

Gradualmente o sol se transforma em gel, por essa razão não podemos definir o ponto exato de gelificação. Usualmente dizemos que ocorreu a gelificação, quando há formação de uma rede tridimensional de partículas interligadas capaz de suportar

elasticamente um cisalhamento. O tempo desde a preparação do sol até a transformação em gel é chamado de tempo de gelificação (t_{gel}) [49].

2.2. Gel

2.2.1. Géis coloidais e poliméricos

O termo gel pode nomear o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [50].

Os géis coloidais são resultado da agregação linear de partículas primárias como ilustra a figura 2.1, que só ocorrem pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão.

Os géis poliméricos são preparados através de soluções que promovem as reações de polimerização ou devido ao simples fato do entrosamento das cadeias poliméricas. Neste caso, a geleificação ocorre pela interação entre as cadeias poliméricas como ilustrado na figura 2.1.

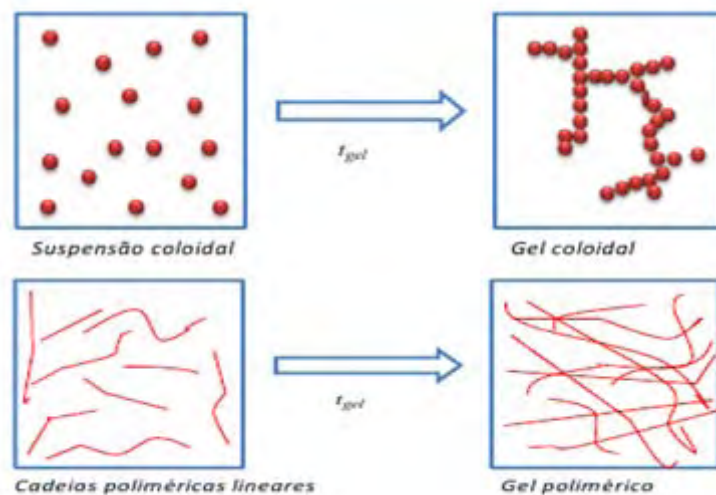


Figura 2. 1: Esquema ilustrativo do processo de Gelificação.

O processo Sol-Gel é um fenômeno no qual há formação de uma fase sólida amorfa, o gel, a partir de um líquido homogêneo, uma dispersão molecular ou uma suspensão coloidal [50].

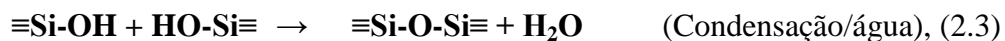
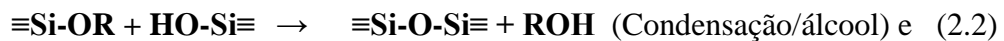
É válido ressaltar que a transição Sol-Gel é diferente da solidificação clássica de um líquido. Na verdade, após a transição, a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida [50].

2.3. O processo Sol-Gel dos alcóxidos de silício

2.3.1. Hidrólise e policondensação

Usualmente os géis de sílica são obtidos a partir da hidrólise do TEOS, TMOS ou Silicato de Sódio utilizando ácido ou base como catalisador da reação [3].

Para descrever o PSG dos alcóxidos de silício, normalmente são usadas três reações [3]:



onde R representa o grupo alquila. A reação de hidrólise (2.1) substitui os grupos alcóxidos OR pelos grupos hidroxila OH. As reações de condensação (2.2) e (2.3) envolvem os grupos silanol Si-OH produzindo ligações siloxano Si-O-Si mais álcool ROH (2.2) ou água (2.3) como produto. Essa água liberada na reação de condensação (2.3) permite a continuidade do processo (2.1), de modo que a razão molar inicial $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}] = 2$ será teoricamente suficiente para completar a reação global de hidrólise e policondensação, rendendo apenas sílica e álcool como produto final. No entanto, o excesso de água ($r > 2$) não garante que as reações de hidrólise e policondensação se completem integralmente. Isto ocorre devido a efeitos estéricos e às reações reversas que estariam restabelecendo as ligações Si-OR dos alcóxidos, como as reações reversas de esterificação e alcoolize que são reversas de (2.2) e (2.3). Geralmente, a reação de hidrólise (2.1) não está completamente separada das reações de

policondensação (2.2) e (2.3). Por exemplo, em condições ácidas, a reação de hidrólise do TEOS só é completamente separada das reações de condensação quando r é maior que 4 [3].

A reação de hidrólise pode ocorrer em conjunto com as reações de policondensação, dependendo da variação de alguns fatores, como quantidade de água, temperatura, pH da solução, técnica utilizada para homogeneização, entre outros fatores.

A reação de hidrólise estará completa quando todos os grupos OR tenham sido substituídos por OH, de forma que:



Dependendo do produto final desejado, a razão molar $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$ na reação de hidrólise pode variar de 1 a valores superiores a 50 e a concentração de ácido ou base pode variar de 0,01 a 7 M (Molar) [51, 52]. Várias investigações vêm mostrando que alterações nas condições de preparação (por exemplo, o valor de r , o solvente, temperatura e pressão) causam modificações na estrutura e propriedades destes produtos. Quando as reações de hidrólise e de policondensação ocorrem 100% ($r > 2$), o produto final será um gel composto de uma fase sólida, sílica SiO_2 , embebida numa fase líquida, uma mistura de álcool ROH e água em excesso, conforme descrito na reação abaixo:



2.3.2. Sonohidrólise

As características físico-químicas de um sol influenciam na obtenção de géis com os mais diversos tipos de estruturação. As reações de hidrólise e policondensação no processo Sol-Gel são importantes para sinterizar estas diferentes microestruturas de géis [53].

Alguns métodos têm sido utilizados para controlar o processo de obtenção de géis, um deles consiste em estimular a reação de hidrólise via ultrassom, que é chamado de método sonoquímico ou sonohidrólise [53 - 56].

O principal motivo da utilização deste método é o fato dos alcóxidos de silício e água serem imiscíveis [57], e as reações de hidrólise e condensação são geralmente conduzidas em presença de agentes homogeneizantes, exemplo é o álcool ou acetona [58,59]. Mas o álcool

não atua somente como agente homogeneizante, ele influencia também a reação de hidrólise (2.1) e de condensação (2.2), além de ser produto da reação nos dois casos.

Os géis resultantes da sonohidrólise são chamados de sonogéis. Zarzycki [60] realizou um estudo comparando as propriedades estruturais dos sonogéis com os preparados pelo processo convencional (alcoogéis). Estudo que proporcionou observações importantes:

- Para temperaturas constantes, o tempo de gelificação tem relação direta com o tempo de ultrassom aplicado;
- O comportamento dos sonogéis durante o tratamento térmico difere daquele dos géis convencionais;
- Os sonogéis apresentam maior densidade que os géis convencionais.

O Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física, UNESP, Campus de Rio Claro, vem estudando as características estruturais [61, 62] e as propriedades ópticas [63] de géis obtidos por hidrólise ácida de alcóxidos de silício preparados por sonohidrólise [64, 65] ou hidrólise convencional.

2.3.3. Rotina geral e produtos do processo Sol-Gel

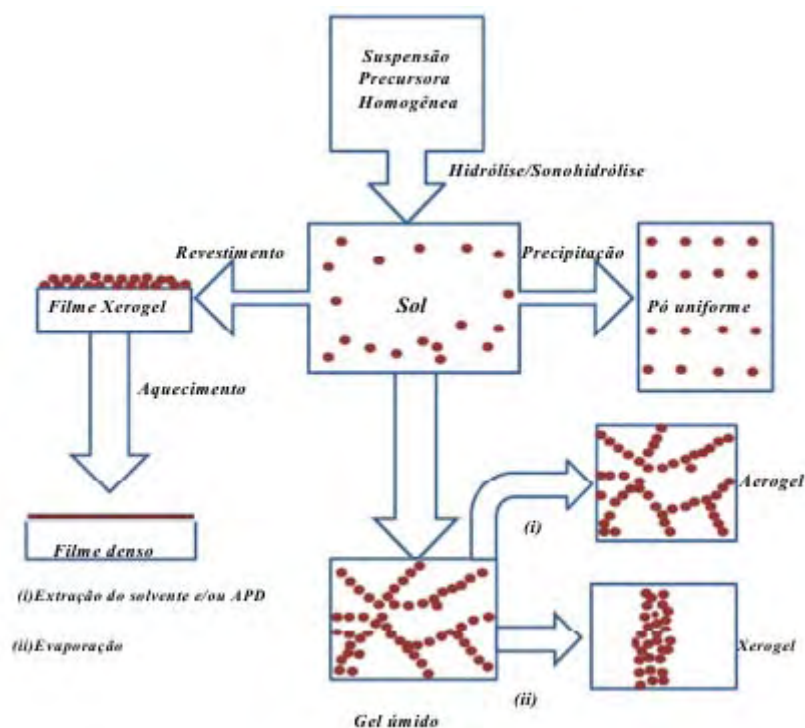


Figura 2. 2: Esquema de preparação de alguns produtos pelo processo Sol – Gel.

A figura 2.2 representa um esquema de preparação de alguns produtos pelo processo Sol-Gel.

2.4. Superfícies hidrofílica e hidrofóbica

Os nomes hidrofílico e hidrofóbico surgem da combinação de “hydro”, “philic” e “phobos” do Grego, significando respectivamente: “água”, “amar” e “odiar”. Esses termos descrevem a aparente atração e repulsão entre água e superfícies. Como é mostrado na figura 2.3, sistemas hidrofílicos e hidrofóbicos se distinguem pelo valor do ângulo de contato: menor ou maior que 90° .

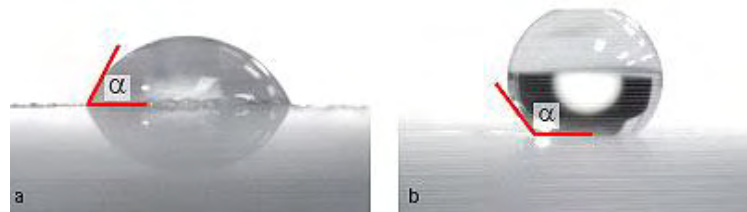


Figura 2. 3: Superfície hidrofílica ($\alpha < 90^{\circ}$) e hidrofóbica ($\alpha > 90^{\circ}$).

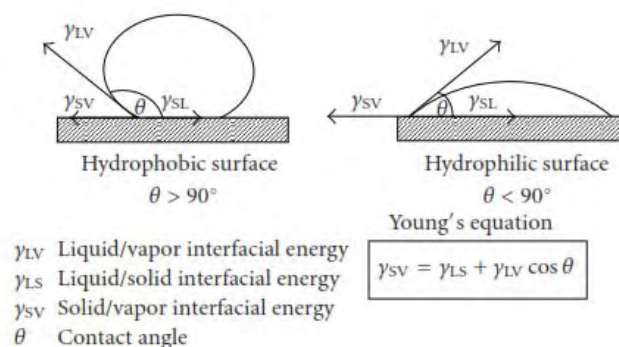


Figura 2. 4: Equação de Young [66].

Podemos observar através da equação de Young (figura 2.4) que quando a energia superfície/liquido é maior do que a energia superfície/vapor a superfície do sólido repele a água (hidrofobicidade) e se a energia superfície/vapor é maior do que a superfície/liquido ocorre a hidrofiliicidade. Frequentemente, superfícies hidrofóbicas são usadas em indústria para variadas aplicações, incluindo revestimentos hidrofóbicos para prevenir oxidação, remoção de óleo da água, gestão de derramamento de óleo, e processos de separação química para compostos polares e não polares [66]. Para sintetização de aerogéis hidrofílicos e hidrofóbicos, estão envolvidos dois passos principais:

- a) Síntese de alcogéis ou sonogéis por PSG;
- b) Secagem do alcogel ou sonogéis por várias técnicas.

2.5. Gelificação e envelhecimento de sistemas coloidais aquosos

Existe um intervalo crítico do pH e da concentração de contra eletrólitos onde a gelificação ocorre. A velocidade global de condensação apresenta um valor mínimo de pH em torno de $\sim 1,5$ e um máximo no intervalo intermediário do pH entre 4 e 5 [71]. Já a concentração de contra eletrólitos deve estar entre o limite de estabilidade do sol e o limite no qual ocorre decantação do precipitado. Isto geralmente é observado quando a espessura da dupla camada elétrica, K^{-1} , tem dimensão próxima ao diâmetro da partícula coloidal. Nessas condições, a energia potencial de repulsão eletrostática entre uma partícula individual e um pequeno agregado linear é inferior para o choque frontal. Este fenômeno resulta da exclusão dos contra íons do volume ocupado pelas partículas adjacentes e do recobrimento parcial das duplas camadas, início da gelificação [67,68,70].

As reações de hidrólise e condensação são termicamente ativadas, com isso o aumento da temperatura diminui o tempo de geleificação [3]. Essa dependência é representada pela equação derivada da equação de Arrhenius:

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

onde A é uma constante, E a energia de ativação, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e t_{gel} é o tempo de gelificação.

No envelhecimento em condições saturadas, durante e após a gelificação, as reações de condensação (2.2 e 2.3) continuam ocorrendo em um processo de polimerização, aumentando a conectividade da rede e consolidando o gel.

Estas mudanças duram meses em temperatura ambiente, onde a taxa de reação depende da temperatura e do pH da solução. Neste processo, a rede se contrai, expulsando parte do líquido dos poros, em um fenômeno denominado sinérese [72].

2.6. Secagem

Secagem de géis úmidos é um passo crítico, pois é governada por pressão capilar, que é o principal veículo para o encolhimento dos géis. A equação (2.7) representa esta pressão.

$$P_c = \frac{\varphi_{lv}}{r_p - \delta} \quad (2.7)$$

e

$$r_p = \frac{2V_p}{S_p} \quad (2.8),$$

onde φ_{lv} é a tensão superficial do poro líquido, r_p é o raio do poro que pode ser representado por (2.8) e δ é a espessura da superfície da camada adsorvida [3, 73]. Os parâmetros V_p e S_p são volume e área superficial e são denominados parâmetros críticos. É o gradiente da pressão capilar nos poros que causa danos mecânicos: a tensão capilar desenvolvida durante a secagem pode chegar entre 100-200 MPa [74] com conseqüente encolhimento e quebra dos géis. Poros pequenos podem induzir fraturas durante a secagem, pois induzem enormes forças capilares. Para aumentar e controlar o tamanho dos poros adiciona-se surfactantes [20 - 29] ou DCCA's [30 - 34] ao líquido para diminuir a pressão capilar e auxiliar na produção de géis monolíticos sem quebras ou trincas.

São conhecidas técnicas de secagem que podem ser aplicadas na presença ou ausência de controladores de tamanho de poros [75 - 78] (Surfactantes e DCCA). Podemos dividi-las em:

2.6.1. Técnicas de secagem que não evitam as forças capilares

2.6.1.1. Secagem por evaporação de solvente

Na secagem por evaporação de solvente a tensão superficial entre líquido e vapor não pode ser evitada, a fase líquida pós gelificação é retirada por evaporação em estufas com temperaturas inferiores a 300° C. Sabendo que secagem é o processo mais crítico quando se pretende obter peças monolíticas, o procedimento deve ser muito lento para evitar o aparecimento de trincas no material, ocasionadas por tensões capilares causadas por diferentes taxas de evaporação em poros de diferentes tamanhos presentes na rede. Os géis secos obtidos por esse método são chamados de xerogéis. Neste trabalho os géis sem DCCA (no caso sem DMF) foram secos por esse método, após envelhecimento em hidróxido de amônio 0,1 N.

2.6.2. Técnicas de secagem que evitam as forças capilares

2.6.2.1. Secagem supercrítica em alta temperatura (HTSCD)

O método HTSCD foi o primeiro método de secagem com obtenção de géis secos com alta porosidade, denominados aerogéis. Este método foi aplicado por Kistler [8] em 1931 e ainda é usado amplamente na produção de aerogéis de sílica. O processo HTSCD é executado em três etapas [75]:

- O gel úmido, junto com uma quantidade suficiente de solvente (usualmente utiliza-se metanol) é colocado na autoclave e a temperatura é elevada lentamente. Isto causa um aumento da pressão. Ambos a temperatura e pressão são ajustados para alcançarem valores acima do ponto crítico do correspondente solvente.
- O fluido é então lentamente extraído em temperatura constante, resultando em queda de pressão.
- Quando a pressão ambiente é alcançada, o recipiente é colocado em temperatura ambiente. Assim, a tensão superficial entre líquido/vapor é evitada durante o processo de secagem, reduzindo as deformações mecânicas.

2.6.2.2. Secagem supercrítica em baixa temperatura (LTSCD)

O processo LTSCD evita as forças capilares, pois acima da temperatura e pressão crítica não existe descontinuidade entre a fase líquida e gasosa. Como no processo HTSCD os géis secos são chamados de aerogéis.

Um processo mais comumente usado é promover troca do líquido remanescente da hidrólise e/ou sonohidrólise por CO₂, seguido de extração supercrítica do CO₂. A troca deverá ser realizada dentro da autoclave em uma temperatura menor que a temperatura do cilindro de CO₂ líquido acoplado à autoclave. Depois de todo o solvente ter sido trocado por CO₂ líquido, a temperatura e a pressão da autoclave são levadas acima dos valores do ponto crítico do CO₂ (T= 31⁰ C e P=76 kgf/cm²) para a extração supercrítica do CO₂.

No LTSCD como no HTSCD não ocorre o aparecimento da interface líquido/vapor entre as fases e, portanto, não surgem forças capilares que provocam as tensões internas, evitando assim quebras e outras variações estruturais.

2.6.2.3. Liofilização ou Freeze drying

Outro método de secagem onde o limite de fase entre líquido/vapor não existe e, portanto, a pressão capilar não desempenha um papel importante, é a liofilização. Aqui, o solvente deve ser trocado em um sistema com baixo coeficiente de expansão e uma alta pressão de sublimação. O líquido dos poros é congelado e sublimado no vácuo, e o gel obtido por esta via é chamado criogel. Infelizmente, a liofilização tem muitas desvantagens, incluindo o fato do período de envelhecimento ser prolongado para a estabilização da rede e, em alguns casos, a rede pode ser destruída pela cristalização do solvente nos poros. Sendo o processo menos usual [75].

2.6.2.4. Secagem à pressão ambiente (APD)

Um novo método de obtenção de aerogéis que vem sendo utilizado é a secagem à pressão ambiente (APD). Neste processo o gel úmido passa por uma troca de fase líquida, através de um reagente, no caso utilizamos o TMCS, que reage com os grupos hidroxila deixando a superfície do gel úmido hidrofóbica, de modo que após seco o gel se transforma em um aerogel hidrofóbico, onde todas as etapas do processo são mantidas a pressão e temperatura ambiente [75]. A hidrofobicidade introduzida na superfície do gel permite que a fase líquida seja removida por evaporação sem contração da rede sólida. Isto ocorre porque as hidroxilas na superfície da sílica desempenham papel fundamental para os mecanismos de fluxo viscoso, proporcionado por forças capilares, que levam à contração do gel durante a secagem [3]. Neste trabalho os aerogéis estudados foram obtidos por APD. Esse processo será mais detalhado na seção experimental.

3. Parte experimental

3.1. Metodologia utilizada

Os sóis foram preparados pelo PSG, por meio do método sonoquímico sendo o conjunto de amostras A preparado com diferentes adições de IPA e o conjunto de amostras B preparado com adições de DMF. Os aerogéis foram obtidos através da secagem dos géis obtidos dos sóis (conjunto A e B), usando secagem à pressão ambiente. Os xerogéis foram obtidos do conjunto A através da troca de solvente e envelhecimento em solução de hidróxido de amônio 0,1 N, sendo secos por evaporação de solvente.

As amostras derivadas do conjunto A foram caracterizadas pelas técnicas de:

- Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS),
- Adsorção de nitrogênio.

As amostras derivadas do conjunto B foram caracterizadas pelas técnicas de:

- Termogravimetria (TG),
- Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS),
- Adsorção de nitrogênio e
- Densidade aparente.

3.2. Preparação dos sóis

3.2.1. Sóis do conjunto de amostras A

Os sóis de sílica foram obtidos a partir da sonohidrólise ácida do TEOS (Aldrich, 98%), usando água destilada e deionizada, ácido clorídrico (HCl) (Merck, 37%) como catalisador, e álcool isopropílico (IPA) como aditivo para variar a fração da fase líquida. A composição das amostras é mostrada na Tabela 3.1.

O volume total das amostras é de 38 ml, para isso manteve-se constante a proporção de TEOS, água e HCl, 66%, 21% e 13% respectivamente, variando a quantidade de IPA,

como mostrado na Tabela 3.1. Submeteu-se essa mistura à estimulação ultrassônica numa potência constante de cerca de 40 W durante dez minutos, utilizando o equipamento da Unique que opera a 20 kHz com um transdutor de 13 mm de diâmetro imerso na mistura.

Tabela 3. 1: Preparação de sóis de sílica do conjunto A com adição de IPA (os erros não especificados são da ordem de 0,1 cm³).

Amostras	TEOS (cm ³)	H ₂ O (cm ³)	HCl 0,1N (cm ³)	IPA (cm ³)	r =[IPA]/[TEOS]
A1	25,0	8,0	5,0	0	0
A2	21,7	7,0	4,3	5	0,86
A3	18,4	5,9	3,7	10	2,02
A4	15,1	4,8	3,1	15	3,69
A5	11,8	3,8	2,4	20	6,30
A6	8,6	2,7	1,7	25	10,8

3.2.2. Sóis do conjunto de amostras B

Tabela 3. 2: Preparação de sóis de sílica do conjunto B com adições de DMF (os erros não especificados são da ordem de 0,1 cm³).

R	H ₂ O (cm ³)	HCl 0,1N (cm ³)	TEOS (cm ³)	DMF (cm ³)	H ₂ O (cm ³) dissolução do sol
0,0	8,0	5,0	25,0	0,0	37,9
0,5	3,9	5,0	17,2	3,0	23,1
1,0	3,9	5,0	17,2	6,0	20,1
1,5	3,9	5,0	17,2	8,9	17,2
2,0	3,9	5,0	17,2	11,9	13,1
2,5	3,9	5,0	17,2	14,9	11,2
3,0	3,9	5,0	17,2	17,8	8,3
3,5	3,9	5,0	17,2	20,8	5,3
4,0	3,9	5,0	17,2	23,8	2,3

Os sóis de sílica foram obtidos a partir da sonohidrólise ácida do TEOS (Aldrich, 98%), usando água destilada e deionizada, ácido clorídrico (HCl) (Merck, 37%) como

catalisador, e DMF (Merck, 99,5%) como aditivo em proporções no qual a razão molar $R = [\text{DMF}]/[\text{TEOS}]$ variou de 0 até 4, enquanto a concentração de silício no sol resultante manteve-se constante e igual a $1,41 \cdot 10^{-3} \text{ eq/cm}^3$. A figura 3.1 mostra a estrutura da molécula de DMF.

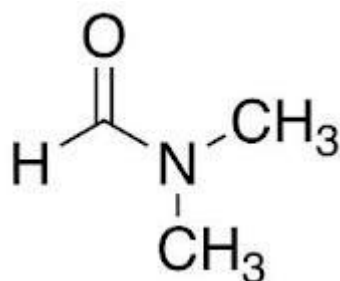


Figura 3. 1: Molécula de Dimetilformamida.

A tabela 3.2 mostra as quantidades e proporções utilizadas nas etapas de preparação das amostras do conjunto B.

As misturas foram submetidas à estimulação ultrassônica numa potência constante de cerca de 40 W durante dez minutos, utilizando o equipamento da Unique que opera a 20 kHz com um transdutor de 13 mm de diâmetro, como no caso do conjunto A.

Na preparação de ambos os sóis (A e B) a sonohidrólise foi efetuada em um Becker transparente e nessas condições foi possível visualizar que a reação atingiu sua taxa máxima aproximadamente seis minutos após o início da aplicação do ultrassom quando ocorreu o colapso cavitacional, liberando uma grande quantidade de calor, modificando a aparência da mistura, passando de turva (característico da mistura heterogênea de alcóxido e água) para translúcida (característico do sol hidrolisado). Outra característica é o ruído sonoro que desaparece quando a mistura heterogênea passa a ser homogênea.

Nos quatro minutos decorrentes do processo nenhuma mudança foi observada. Finalmente foi adicionada aos sóis do conjunto B água deionizada em quantidade ajustada para manter a mesma concentração de silício nas amostras. A mistura foi submetida a estimulação ultrassônica por mais dois minutos para completa homogeneização. Após esta etapa a temperatura dos sóis (conjuntos A e B) situavam-se em torno de 68° C.

Quando as amostras atingiram o equilíbrio térmico alcançando a temperatura ambiente corrigiu-se o pH para cerca de 4,5 pela adição de solução 0,1 N de NH_4OH sob agitação mecânica. A elevação do pH é utilizada para acelerar as reações de policondensação e o processo de gelificação [52, 54, 79].

3.3. Preparação dos géis secos

3.3.1. Preparação dos xerogéis

Os sóis do conjunto A resultantes foram colocados em recipientes de plástico selados e levados à 40⁰C para gelificação. As amostras foram mantidas nessa temperatura por 40 dias para envelhecimento. Peças monolíticas de géis úmidos foram obtidas. Os géis úmidos foram ainda envelhecidos em solução de hidróxido de amônio 0,1 N em condições ambientes. A solução de hidróxido de amônio foi renovada a cada 24 horas por 10 dias. Finalmente, as amostras foram secas por 60 dias a temperatura e pressão ambiente para obtenção dos xerogéis.

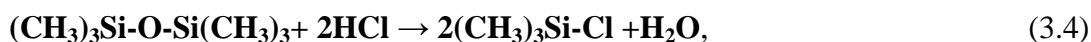
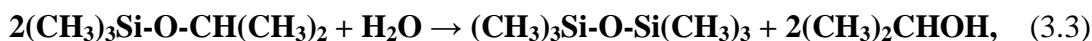
3.3.2. Preparação dos aerogéis

Os sóis dos conjuntos A e B resultantes foram mantidos em condições saturadas à 40°C para gelificação. As amostras foram mantidas nessa temperatura por 40 dias para envelhecimento e obtenção de peças monolíticas de géis úmidos. As amostras foram lavadas com álcool isopropílico por 10 dias a cada 24 horas em condições ambientes. Esses géis envelheceram por mais 10 dias em uma solução 10% em massa de TMCS em álcool isopropílico (IPA) em temperatura e pressão ambiente, para o processo de sililação. A solução de TMCS foi renovada a cada 24 horas. Finalmente, as amostras foram lavadas em álcool isopropílico, para remoção do TMCS remanescente da fase líquida, e secas por 60 dias a temperatura e pressão ambiente para a obtenção dos aerogéis. Ao processo de sililação e secagem a pressão ambiente denominamos simplesmente APD.

3.4. Modificação superficial ou sililação

Nesta seção faremos uma discussão do processo de sililação, feito através da troca de fase líquida por solução de TMCS, com o objetivo de tornar hidrofóbica a superfície do gel. Assim, podemos obter aerogéis sem necessidade do processo supercrítico.

Durante o processo de modificação superficial, a sililação dos géis úmidos ocorre de acordo com as sete seguintes reações [42]:



Na reação (3.1) o TMCS reage com água gerando hexametildisiloxano (HMDSO) e ácido clorídrico. Em (3.2) o TMCS reage com IPA gerando isopropoxitrimetilsilano (IPTMSO) e ácido clorídrico, na reação representada por (3.3) o IPTMSO reage com água formando mais HMDSO e IPA como produto. As reações (3.4) e (3.5) representam as equações inversas das reações (3.1) e (3.2) respectivamente. E finalmente, as reações que ocorrem na superfície são descritas pelas equações (3.6) e (3.7), onde o TMCS e o IPTMSO reagem com as hidroxilas presentes no gel úmido tornando a superfície hidrofóbica devido os grupos (Si-(CH₃)₃) gerando HCl e IPA.

As figuras 3.2 e 3.3 ilustram o processo de modificação das superfícies com a ação do TMCS.

massa são relacionadas a reações que acontecem na amostra, como oxidação, redução, hidratação ou desidratação e a processos físicos como evaporação [80, 81].



Figura 3. 4: Imagem do forno acoplado à balança, utilizado para análise termogravimétrica dos géis úmidos.

3.5.2. SAXS

3.5.2.1. SAXS teórico

O espalhamento de raios X a baixo ângulo é um processo de espalhamento elástico que ocorre quando o feixe de raios X atravessa a amostra e interage com os elétrons do material. A radiação reemitida pelos elétrons de cada átomo é espalhada isotropicamente e as ondas espalhadas interferem umas com as outras se cancelando totalmente em algumas direções. A intensidade de espalhamento de raios X é determinada experimentalmente como uma função do vetor espalhamento q cujo módulo é dado por $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, onde λ é o comprimento de onda dos raios X e θ é a metade do ângulo de espalhamento ε (ε : ângulo entre as direções de espalhamento e transmissão do feixe). Para pequenos ângulos $q \approx (2\pi/\lambda)\varepsilon$ [82].

A Figura 3.5 mostra uma ilustração do processo de espalhamento de raios X a baixo ângulo.

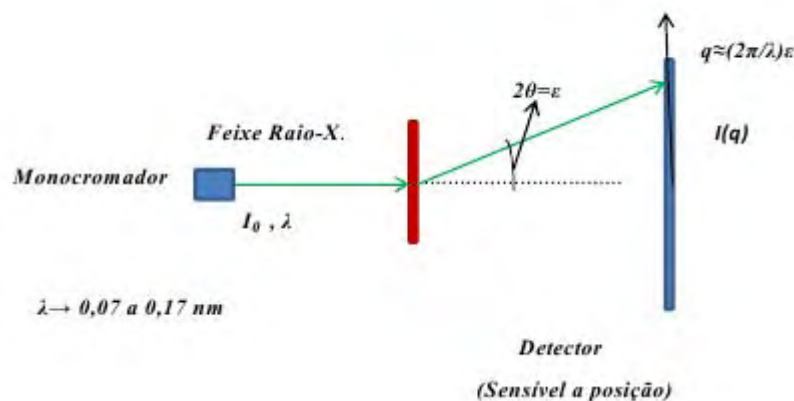


Figura 3. 5: Esquema ilustrativo do processo de espalhamento de raios X a baixo ângulo. A intensidade de espalhamento é medida por um detector sensível a posição.

Existe uma lei de reciprocidade, como na lei de Bragg, envolvendo o módulo do vetor de espalhamento q e o comprimento característico L da escala utilizada no estudo do objeto, de modo que:

$$L \sim 1/q \tag{3.15}$$

Assim se variarmos o intervalo de q , podemos estudar um objeto com diferentes níveis de resolução. Partículas coloidais de dimensões pequenas produzem domínios largos na curva de intensidade de espalhamento $I(q)$, por outro lado, partículas de grandes dimensões produzem domínios estreitos. A Figura 3.6 ilustra um gráfico de espalhamento de raios X a baixo ângulo mostrando a relação entre o domínio da intensidade espalhada com o tamanho do objeto L .

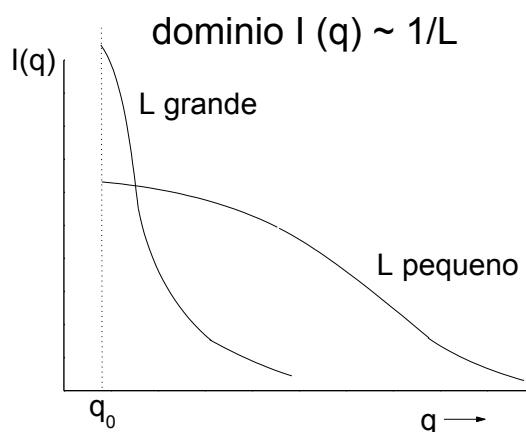


Figura 3. 6: Ilustração da relação de reciprocidade do tamanho da partícula L e o vetor espalhamento q [83].

Sistemas macroscopicamente isotrópicos produzem uma intensidade de espalhamento dependente apenas do módulo de q . No caso especial de sistemas isotrópicos compostos de partículas idênticas isoladas embebidas em uma matriz com uma densidade eletrônica constante, a intensidade de SAXS $I(q)$ é normalmente aproximada por um produto:

$$I(q) = N I_1(q) S(q) \quad (3.8)$$

onde N é o número de partículas por unidade de volume e $I_1(q)$ é a função espalhamento de uma partícula simples isolada dada por [82]:

$$I_1(q) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (3.9)$$

onde $\gamma(r)$ é a função de correlação (que expressa a probabilidade de encontrar um par de elétrons separados pela distância r) dada por:

$$\gamma(\mathbf{r}) = \langle \int_V [\rho(\mathbf{r}') - \rho_0][\rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) - \rho_0] d\mathbf{r}' \rangle \quad (3.10)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a função densidade eletrônica dentro da partícula, ρ_0 é a densidade constante da matriz e $\langle \rangle$ indica uma média calculada para toda orientação da partícula. $S(q)$ é a orientação da função de estrutura efetiva média que representa a correlação de curto alcance espacial entre as partículas.

A equação (3.8) é estritamente válida para sistemas com baixas concentrações de partículas. É também geralmente usada como uma aproximação para partículas anisotrópicas desde que a ordem de orientação interpartículas e a ordem de orientação de cada partícula sejam independentes. Isso ocorre em casos reais quando o sistema é diluído.

Se o sistema é “diluído”, isto é às partículas estão distantes umas das outras e sem correlação espacial, $S(q) = 1$ para todos os valores de q . Por outro lado, $S(q) = 1$ no limite de altos valores de q para qualquer sistema de partículas ainda que haja correlação espacial de curto alcance entre elas. Nas condições em que $S(q) = 1$, a equação 3.8 é simplesmente dada por:

$$I(q) = N I_1(q) \quad (3.11)$$

Para “sistemas com duas densidades eletrônicas” consistindo de partículas homogêneas com densidade eletrônica constante ρ_1 e também uma matriz homogênea com uma densidade constante ρ_0 , a função espalhamento para uma partícula simples é dada por:

$$I_1(q) = (\rho_1 - \rho_0)^2 v \int_0^{D_{\max}} 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (3.12)$$

onde v é o volume da partícula, D_{\max} é a dimensão máxima e $\gamma_0(r)$ é a função definida por $\langle v(\mathbf{r}) \rangle / v$, $\langle v(\mathbf{r}) \rangle$ sendo a média da intersecção entre o volume da partícula e o mesmo volume deslocado por um vetor \mathbf{r} , calculada para toda orientação da partícula. O valor da integral apenas depende da forma e tamanho das partículas.

A equação 3.12 implica que a função $I_1(q)$ associada às partículas embebidas em uma matriz homogênea é equivalente a mesma função correspondendo aos poros, de mesmo tamanho e forma como as partículas, embebidos em um material homogêneo, desde que a diferença nas densidades eletrônicas entre ambas as fases $\Delta\rho$ seja a mesma em ambos os casos (princípio de Babinet).

A função $I_1(q)$ (eq. 3.12) tem um comportamento para pequenos q 's dado por:

$$I_1(q) = (\rho_1 - \rho_0)^2 v^2 e^{-\frac{\langle R_g \rangle_G^2 q^2}{3}} \quad (q \rightarrow 0) \quad (3.13)$$

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

$$R_g = \left(\frac{1}{v} \int_V r^2 dv \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

As equações 3.11 e 3.13 levam a função de espalhamento para baixos q 's, $I(q)$, correspondendo a um sistema isotrópico diluído de N partículas, conhecida como lei de Guinier, dada por:

$$I(q) = N(\rho_1 - \rho_0)^2 v^2 e^{-\frac{\langle R_g \rangle_G^2 q^2}{3}} \quad (q \rightarrow 0) \quad (3.15)$$

A lei de Guinier também se aplica a sistemas diluídos de partículas de formas idênticas com uma distribuição de tamanho. Neste caso, o parâmetro $\langle R_g \rangle_G$ corresponde a média dos raios de giração, que é muito mais influenciado por partículas grandes, e é dado por:

$$\langle R_g \rangle_G = \left[\frac{\int [v(R_g)]^2 R_g^2 G(R_g) dR_g}{\int [v(R_g)]^2 G(R_g) dR_g} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

onde $G(R_g)$ é a função que define a distribuição de tamanho das partículas.

Quando plotamos $\log [I(q)]$ versus q^2 na região de $q \rightarrow 0$ obtemos uma reta com inclinação igual a $(R_g)^2/3 \ln 10$. Para um sistema monodisperso de partículas esféricas de raio r temos:

$$R_g^2 = (3/5)r^2 \quad (3.17)$$

Se o sistema é polidisperso, ou seja, ocorre distribuição de tamanho de partículas, então o valor de R_g observado através da lei de Guinier tem peso muito grande das maiores partículas [84]. Assim, apenas um valor médio de R_g , com peso muito grande das maiores partículas espalhando, conforme definido pela Eq. (3.16), pode ser obtido a partir da Equação (3.13), através de um gráfico $\log [I(q)]$ versus q^2 .

Para quaisquer sistemas com duas densidades eletrônicas, diluída ou concentrada (ou mesmo para uma geometria mais geral de duas fases), o comportamento assintótico de $I(q)$ em altos q 's é dado pela lei de Porod:

$$I(q) = \frac{2\pi (\rho_1 - \rho_0)^2 S}{q^4} \quad (q \rightarrow \infty) \quad (3.18)$$

onde S é a área superficial da interface entre as duas fases.

A equação 3.18 é válida para todos os sistemas de duas fases, não previsto para partículas com forma de placas ou de agulhas.

A Figura 3.7 ilustra os tipos de sistemas em que pode ser aplicada a lei de Porod.

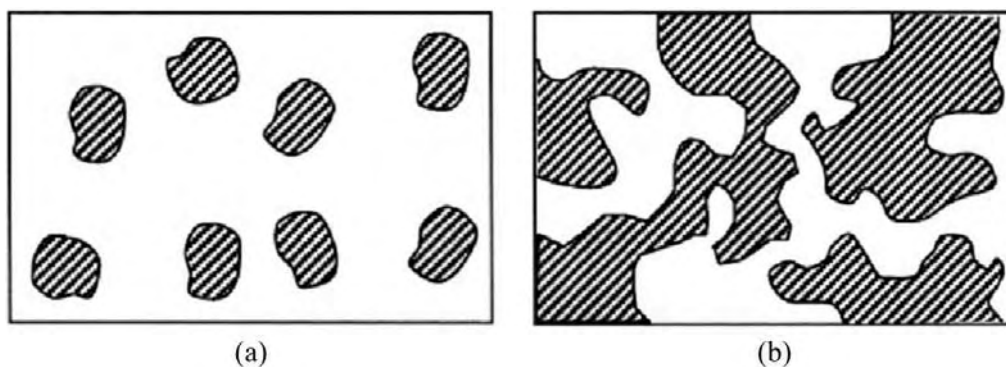


Figura 3. 7: Sistema particulado (a) e não particulado (b) aos quais é aplicável a lei de Porod.

Ao plotarmos $\log[I(q)]$ versus $\log[q]$ para tal sistema obtemos uma reta com inclinação (-4) na região de Porod, de modo que a quantidade $I(q) \times q^4$ permanece constante, essa quantidade é denominada constante da lei de Porod (K_p). Ou seja:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) \times q^4 = K_p = 2\pi(\rho_1 - \rho_0)^2 S \quad (3.19)$$

A Figura 3.8 ilustra, respectivamente, a inclinação e a constante de Porod na região de altos q 's.

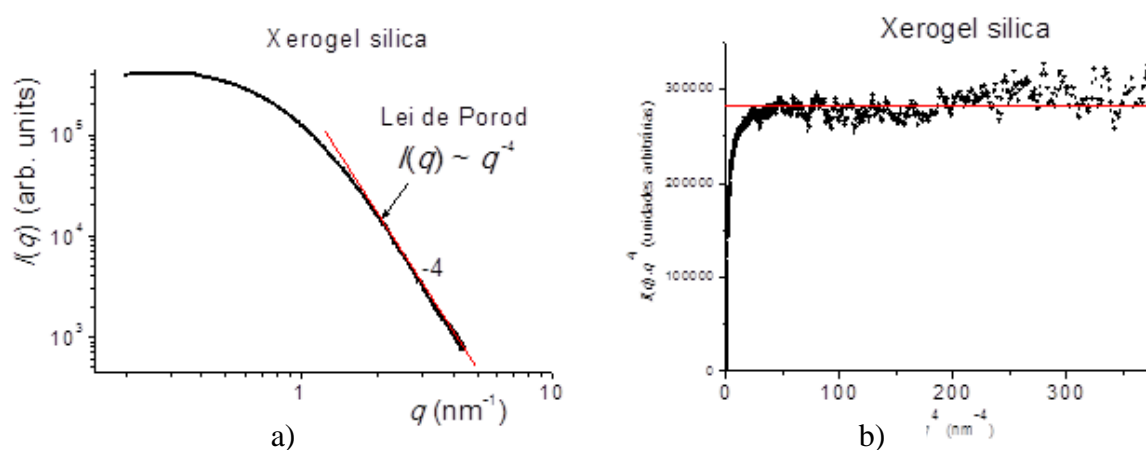


Figura 3. 8: Figura de $\log [I(q)]$ versus $\log [q]$ ilustrando o coeficiente (-4) na região de altos q 's para uma amostra de xerogel de sílica (a) e a figura (b) ilustra a constante de Porod a altos q 's [83].

No caso particular de uma solução diluída de partículas esféricas de raio R , a função espalhamento $I(q)$ é dada por:

$$I(q) = N(\rho_1 - \rho_0)^2 v^2 [\Phi(q)]^2 \quad (3.20)$$

com $\Phi(q) = [3(\sin(qR) - qR\sin(qR))/(qR)^3]$. Esta função é caracterizada por um máximo principal em $q = 0$ e oscilações em altos q 's com fracos máximos secundários localizados em $q = 5.78, 9.05, \dots$. No caso de partículas esféricas idênticas, a função de espalhamento assintótico em altos q 's oscila em torno da curva $I(q) \propto q^{-4}$, como previsto na equação 3.18. Estas oscilações são amortecidas por sistemas de esferas com pequenas distribuições de raios diferentes de zero e desaparecem em sistemas com distribuição mais larga de tamanhos.

Uma propriedade integral da função espalhamento, conhecida como invariante Q , é dada para um sistema com duas densidades eletrônicas por:

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = 2\pi^2 (\rho_1 - \rho_0)^2 \phi(1 - \phi)v \quad (3.21)$$

onde ϕ e $(1 - \phi)$ são respectivamente frações volumétricas de ambas as fases e v é o volume da amostra.

A constante K_p da lei de Porod pode ser usada para se obter a integração da Eq 3.21 até o infinito, acima de certo valor máximo q_m , que é experimentalmente acessível. Ainda usando a constante da lei de Porod, podemos determinar a superfície por unidade de volume da amostra, S/V , através das Eqs. 3.19 e 3.21, obtendo [85]:

$$S/V = \pi\phi(1 - \phi)K_p/Q \quad (3.22)$$

desde que a fração volumétrica de uma das fases seja conhecida.

A partir da eq. 3.22 podemos obter a área de superfície específica (superfície por unidade de massa) dada por:

$$S/m = 1/\rho(S/V) \quad (3.23)$$

No caso de partículas sólidas porosas há uma estrutura com porosidade ϕ , e utilizando-se a eq.3.22 também podemos obter o tamanho médio de poros l_{Porod} e o tamanho médio das partículas sólidas l_s :

$$l_{Porod} = 4\phi/(S/V) \quad (3.24)$$

e

$$l_s = 4(1 - \phi)/(S/V) \quad (3.25)$$

Geralmente, as análises dos resultados das medidas de espalhamento de sistemas espacialmente correlacionados são bastante difíceis, particularmente quando ambos, a função espalhamento de partículas simples $I_1(q)$ e a função estrutural $S(q)$, não são conhecidos. Uma das dificuldades é estabelecer a origem do pico, que surge quando o sistema apresenta uma distância particular fortemente correlacionada. A questão a ser respondida é: O máximo corresponde a $I_1(q)$, $S(q)$ ou ambas as funções?

No caso particular de partículas quase homogêneas, a forma do pico em $I(q)$ corresponde à função $S(q)$. A análise semiquantitativa de dados de espalhamento produz um parâmetro estrutural, d_s , correspondendo à distância média entre as partículas que são dadas por:

$$d_s = \frac{2\pi}{q_m} \quad (3.26)$$

onde q_m é o valor correspondente da máxima intensidade de espalhamento. A equação 3.25 não é uma equação exata para sistemas desordenados, pois a distância média também depende do tipo de partícula e arranjo no entorno de cada partícula [86]. No entanto ele pode ser aplicado como um instrumento útil na estimativa semiquantitativa para caracterizar as tendências de transformações estruturais.

Um caso particular de um sistema de partículas correlacionado é aquele em que partículas primárias constroem um fractal de massa. A função estrutural associada para este sistema fractal é dado por [84]:

$$S(q) = 1 + \frac{1}{(qa)^D} \frac{D\Gamma(D-1)}{(1 + \xi^2/q^2)^{\frac{D-1}{2}}} \sin[(D-1) \tan^{-1}(q\xi)] \quad (3.27)$$

onde a é o raio das partículas primárias (assumidas esféricas), ξ é o tamanho característico do fractal de massa, D é a dimensão do fractal da estrutura (valores de D aceitáveis fisicamente para fractais de massa estão no intervalo entre $1 < D < 3$) e Γ é a função gama.

Se partículas primárias que constroem um fractal de massa são muito pequenos ($a \ll \xi$), a função de espalhamento de uma partícula simples será aproximada por um valor constante:

$$I_1 = (\rho_1 - \rho_0)^2 v^2 \quad (3.28)$$

Assumindo a composição do material consistindo de N fractais de massa por unidade de volume, sem correlação espacial entre eles, e que cada fractal agregado é composto de partículas primárias muito pequenas ($a \ll \xi$), de volume v , a intensidade de espalhamento (eq. 3.8) é dada por:

$$I(q) = N(\rho_1 - \rho_0)^2 v^2 S(q) \propto \mathbf{S}(q) \quad (3.29)$$

onde $S(q)$ é a função estrutural intra-agregada definida pela equação 3.27 e N é o número de fractais de massa por unidade de volume. Dentro do intervalo $\xi^{-1} < q < a^{-1}$, a equação 3.29 torna-se uma simples lei de potência:

$$I(q) \propto q^{-D} \quad (3.30).$$

Para valores de q próximos de ou maiores que a^{-1} , o valor constante da função espalhamento para uma partícula primaria não é válido (Eq.3.28). Usando uma melhor aproximação para função espalhamento para partículas livres $I_1(q)$, eventualmente a intensidade de espalhamento atinge o valor assintótico na faixa de Porod e é proporcional a q^{-4} (Eq.3.18).

Em pequenos q 's ($q \leq \xi^{-1}$), $I(q)$ exhibe um comportamento do tipo Guinier e o raio de giração dos fractais agregados isolados, R_g , poderá ser facilmente determinado pelos resultados experimentais. Este parâmetro é relacionado ao tamanho característico do fractal de massa ξ :

$$R_g = [D(D + 1) / 2]^{1/2} \xi \quad (3.31)$$

Outro parâmetro que pode ser relacionado com o tamanho característico do fractal de massa ξ é a densidade de massa da estrutura fractal que é dada por:

$$\rho_{\xi} \sim \xi^{D-3} \quad (3.32)$$

Quando a interface é rugosa ou existe heterogeneidade de densidade eletrônica dentro das fases, o expoente de q na lei de Porod (eq. 3.30) assume um valor α , frequentemente menor que 4. Valores do expoente α entre 3 e 4 podem significar o espalhamento por uma estrutura fractal de superfície, com dimensionalidade fractal D_s dada por [87]:

$$D_s = 6 - \alpha \quad (3 < \alpha < 4) \quad (3.33)$$

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

As equações mencionadas nesta seção podem ser consideradas como base para entender os procedimentos, para inferir informações estruturais de baixa resolução a partir de dados experimentais de espalhamento.

3.5.2.2 SAXS Experimental

Medidas de SAXS foram realizadas em géis úmidos e aerogéis, moldados em porta amostras no formato de lâminas que foram seladas lateralmente com filmes de kapton para a transmissão de raios X. Os experimentos foram feitos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), usando radiação síncrotron com comprimento de onda $\lambda = 0,1608$ nm e feixe colimado através de um conjunto de fendas, definindo uma geometria pontual. Um detector bidimensional sensível à posição foi utilizado para coletar os dados de intensidade $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q no intervalo de $q_0 = 0,077$ nm⁻¹ a $q_{\max} = 2.34$ nm⁻¹ em intervalos de $\Delta q = 0,00490$ nm⁻¹, para um conjunto de amostras, e no intervalo de $q_0 = 0,069$ nm⁻¹ a $q_{\max} = 1.68$ nm⁻¹ em intervalos de $\Delta q = 0,0065$ nm⁻¹, para um outro conjunto de amostras.

As figuras 3.9 e 3.10 mostram o equipamento e esquema utilizado para obter as medidas de SAXS.



Figura 3. 9: Linha de luz SAXS2 – LNLS.

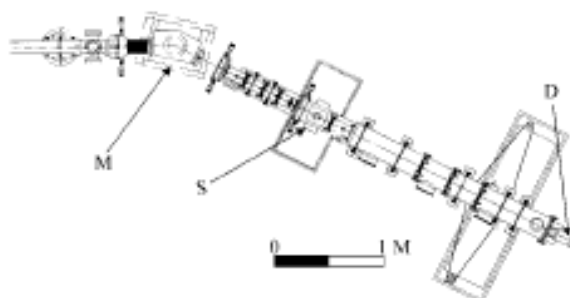


Figura 3. 10: Layout esquemático da linha de luz SAXS do LNLS. M é o cristal monocromador simples, S é o porta amostras e D o detector plano [82].

Os dados experimentais foram corrigidos pelo espalhamento parasita (o espalhamento sem a amostra nas mesmas condições) e pela atenuação da amostra, sendo normalizados pela intensidade do feixe incidente e espessura da amostra, que é proporcional ao logaritmo da atenuação. Para corrigir a intensidade de SAXS nessas condições foi usada a equação 3.34:

$$I(q) = [(I_{ca}A/I_{0ca}) - I_{sa}/I_{0sa}]x(1/\ln(A)) \quad (3.34)$$

onde os parâmetros da equação são:

I_{ca} : espalhamento pela amostra

A : atenuação da amostra

I_{0ca} : intensidade do feixe incidente com a amostra

I_{sa} : espalhamento sem a amostra

I_{0sa} : intensidade do feixe incidente sem a amostra.

3.5.3. Adsorção de nitrogênio

O método de adsorção de nitrogênio é uma técnica utilizada para se obter a área superficial (SA), a porosidade e a distribuição de tamanho de poros (PSD) dos sistemas porosos. Obtemos esses parâmetros basicamente a partir das isotermas de adsorção na temperatura do nitrogênio líquido, ou seja, 77 K. Uma isoterma de adsorção é o volume de nitrogênio adsorvido V_{ads} em função da pressão do gás relativa à pressão de saturação p/p_0 . Quando o sólido possui composição e textura bem definidos a equação que representa a isoterma de adsorção é:

$$V_{ads} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)_T \quad (3.35)$$

As isotermas mudam de forma sendo dependentes da estrutura de poros. As classes de poros são classificadas dependendo de seus tamanhos [88].

- Ultramicroporos < 0,7 nm
- Microporos < 2 nm,
- Mesoporos 2 nm até 50 nm
- Macroporos > 50 nm

Poros podem possuir estruturas regulares ou irregulares, a figura 3.11 representa os modelos mais comumente utilizados para representação das formas de poros.

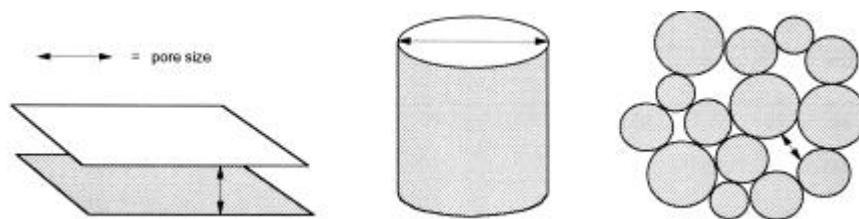


Figura 3. 11: Modelos comuns de poros [88].

Poros podem ser fechados, interligados, isolados, ou mais frequentemente conectados com outros poros formando uma rede de poros. Podemos ver a ilustração destes tipos de poros na figura 3.12.

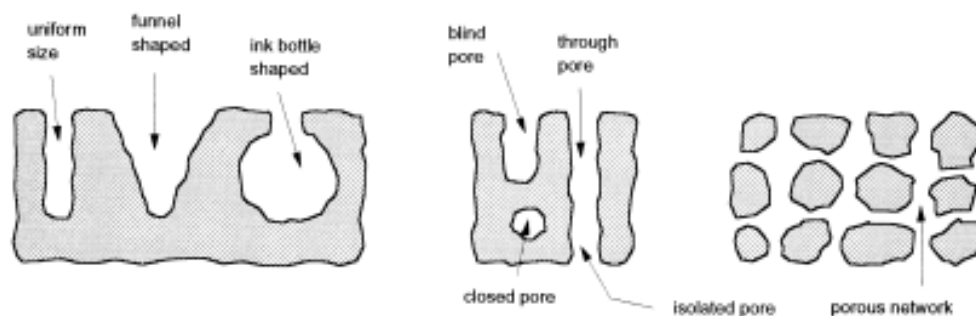


Figura 3. 12: Tipos de poros [88].

Para obter-se a isoterma de adsorção, mede-se a quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa p/p_0 , variando-a desde valores baixos até um valor próximo ao ponto de saturação ($p/p_0 \approx 1$). Fazendo o caminho reverso, obtemos a curva de desorção. Na maioria dos casos as curvas de adsorção e desorção não são coincidentes, resultando em uma histerese. As curvas não coincidem devido aos mecanismos de condensação e evaporação do gás que são afetados pela diferença de tamanho entre a boca e interior do poro.

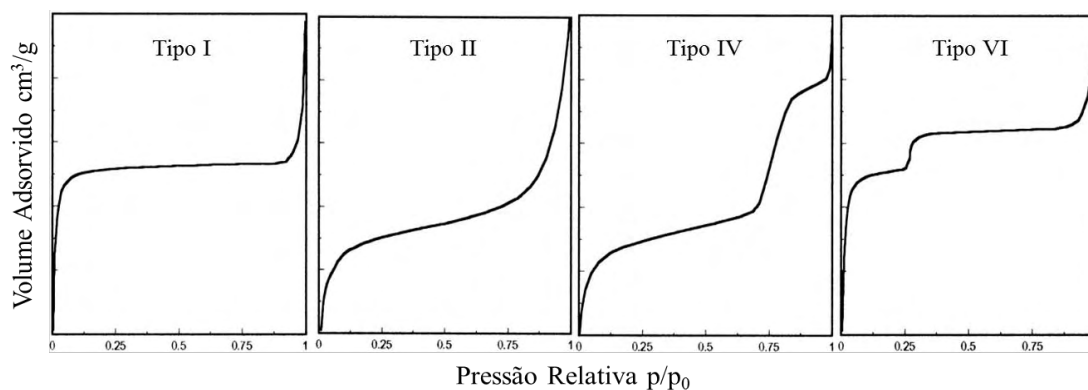


Figura 3. 13: Isotermas de adsorção segundo IUPAC [88].

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) existem quatro tipos de isotermas usualmente encontradas na caracterização de catalisadores [88]. A figura 3.13 ilustra os tipos de isotermas de adsorção.

- Isoterma do tipo I: Caracteriza sistemas sólidos microporosos onde a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. A adsorção ocorre a baixas pressões relativas $p/p_0 < 0.3$ devido à forte interação entre a superfície de poros e o adsorbato.
- Isoterma do tipo II: Caracteriza sistemas sólidos macroporosos. A baixa pressão prevalece à formação de monocamadas de moléculas adsorvidas. A alta pressão prevalece à adsorção de multicamadas, que aumentam a espessura da camada adsorvida até atingir a pressão de saturação [89].

- Isoterma do tipo IV: Caracteriza sistemas sólidos mesoporosos. Na região de baixa pressão relativa esse processo é idêntico aos sólidos macroporosos. A alta pressão relativa, a adsorção em mesoporos acontece 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 [90].
- Isoterma do tipo VI: Caracteriza sólidos ultramicroporosos. A pressão na qual ocorre a adsorção depende da interação superfície-adsorbato. Assim, quando o sólido é energeticamente uniforme, todo o processo ocorre em pressões bem definidas e uma isoterma graduada pode ser esperada. Cada degrau é correspondente à adsorção sobre um grupo de lugares [89].

A figura 3.14 ilustra a adsorção em multicamada.

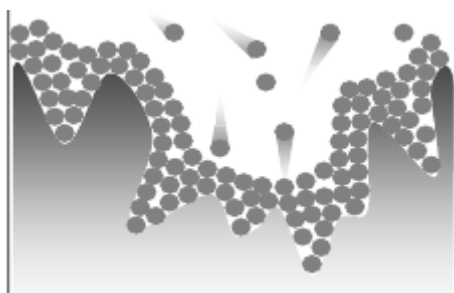


Figura 3. 14: Ilustração de adsorção em multicamada.

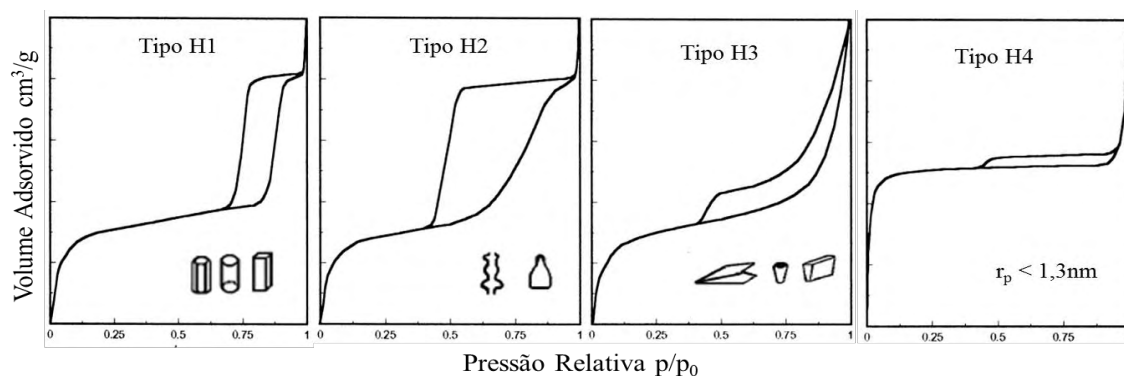


Figura 3. 15: Histereses de adsorção de nitrogênio segundo a classificação da IUPAC [88].

O fenômeno de histerese deriva do mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido devido à diferença entre os raios da boca do poro e do interior do poro, ocorrendo para diferentes valores de pressão relativa, sendo sua forma determinada pela geometria dos poros.

A IUPAC reconhece quatro tipos de histereses de adsorção de nitrogênio, mostradas na figura 3.15.

- Tipo H1: os poros são regulares com formato cilíndrico e/ou poliédrico possuindo extremidades abertas.
- Tipo H2: possuem poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando em uma morfologia irregular do tipo garrafa.
- Tipo H3: possuem poros em formato de cunha, cones e/ou placas paralelas.
- Tipo H4: ocorre geralmente em sólidos cujo raio do poro é menor que as dimensões da molécula do adsorbato. A morfologia dos poros é indefinida.

A baixa pressão, o encerramento da curva de histerese ocorre na pressão relativa de nitrogênio em cerca de 0.42, independentemente do adsorvente e da distribuição do tamanho de poros e está relacionado com as propriedades líquidas do adsorbato [89].

3.5.4. Área superficial BET

Existem muitos modelos empregados na técnica de adsorção para estimar as propriedades estruturais nos sólidos. O modelo desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BET) em 1938 [91, 92], ou modelo BET, é o mais utilizado na determinação de superfície específica de amostras sólidas.

Esse modelo permite a determinação do volume de monocamadas V_m do adsorbato, parâmetro fundamental na obtenção da área superficial S_{BET} do sólido que é dado pela equação [90]:

$$S_{BET} = (V_m/22414)N_a \sigma, \quad (3.36)$$

onde N_a é o número de Avogadro e σ é a área coberta por uma molécula de nitrogênio. O valor de σ usualmente utilizado é 0.162 nm^2 [90, 93-95].

O modelo de BET é o mais aceito na descrição da relação entre V_m , pressão relativa e o volume de gás adsorvido, V_{ads} , e é determinado por três parâmetros na equação BET, assumindo que [88]:

- O calor de adsorção da primeira monocamada é constante, ou seja, a superfície é uniforme no que diz respeito à adsorção;

- A interação lateral das moléculas adsorvidas é desprezível;
- As moléculas adsorvidas podem agir como uma nova superfície de adsorção e o processo pode se repetir gerando multicamadas;
- O calor de adsorção de todas as monocamadas, menos a primeira, é igual o calor de condensação.

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

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_0}{1-p/p_0} \frac{1-(n+1)(p/p_0)^n + n(p/p_0)^{n+1}}{1+(c-1)(p/p_0) - c(p/p_0)^{n+1}} \quad (3.37)$$

Quando o valor de $n \rightarrow \infty$, a equação 3.37 tende a expressão conhecida como equação BET de dois parâmetros, assumindo a seguinte forma:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_0}{(1-p/p_0)(1+(c-1)p/p_0)} \quad (3.38)$$

Todas as hipóteses do modelo BET desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, muito importantes para baixos valores de pressão. Além disso, as interações entre as moléculas adsorvidas modificam as isotermas em altas pressões. Esses fatores tornam a Equação 3.37 válida somente em pressões relativas baixas, no intervalo 0,05 e 0,35. O volume da monocamada V_m pode ser obtido a partir da isoterma de adsorção, através do ajuste linear do gráfico $(1/V_{ads})[(p/p_0)-1]$ versus (p/p_0) , na região de baixa pressão relativa, até cerca de 0,25.

As medidas de adsorção de nitrogênio a 77K foram feitas em um aparelho Micromeritics ASAP 2010 mostrado na figura 3.16.



Figura 3. 16: Foto ilustrativa do aparelho utilizado nas análises de adsorção de nitrogênio.

3.5.5. Tamanho Médio de Poros e Volume de Poros

O tamanho médio dos poros l_p é definido por:

$$l_p = 4V_p / S_{BET} \quad (3.39)$$

onde o volume total de poros V_p por unidade de massa é determinado a partir do volume acumulado de nitrogênio adsorvido até um ponto próximo à pressão de saturação do nitrogênio a 77 K, a temperatura do nitrogênio líquido.

Outro parâmetro que pode ser estimado através do volume total de poros é a densidade da amostra ρ , determinada segundo a condensação total de nitrogênio dentro dos poros, dada por:

$$1/\rho = 1/\rho_s + V_p \quad (3.40)$$

onde ρ_s é a densidade da fase sólida, que é estimada com o valor próximo da densidade da sílica fundida ($2,2 \text{ g/cm}^3$). Fazendo uma analogia com o tamanho médio de poros podemos calcular o tamanho médio das partículas sólidas l_s :

$$l_s = 4V_s / S_{BET} \quad (3.41)$$

onde $V_s = 1/\rho_s$ corresponde ao volume por unidade de massa da fase sólida.

3.5.6. Distribuição de Tamanhos de Poros

Podemos descrever o processo de condensação capilar na adsorção pela equação de Kelvin. Com aumento da pressão, a espessura da camada adsorvida nas paredes dos poros aumenta e, quando o espaço no interior do poro ficar reduzido ao raio de Kelvin, que é dado por:

$$r_k = -2\gamma v_L / (RT \ln(p/p_0)) \quad (3.42)$$

onde v_L é o volume molar e γ é a tensão superficial do líquido condensado, ocorre a condensação. O volume adsorvido por unidade de superfície (que define a espessura t da camada adsorvida) versus pressão relativa segue uma curva única independente do sólido. A curva V_{ads} versus t é conhecido como método t -plot e, na região de baixa pressão, deverá ser uma reta passando pela origem com inclinação nos dando a superfície do sólido

Caso haja microporos no sistema, conforme eles forem progressivamente preenchidos, a superfície de adsorção diminui e a inclinação da curva t decresce, até que outra linha com intercepto diferente de zero seja observada. A inclinação desta reta nos dará a área superficial dos microporos e o intercepto positivo nos fornece o volume dos microporos (V_{micro}).

Uma equação adequada para a espessura estatística t da camada adsorvida em conjunto com a equação de Kelvin e um modelo para a geometria dos poros nos permitem a determinação da curva de distribuição de tamanho de poros (PSD). A equação para a isoterma da espessura da camada adsorvida mais amplamente utilizada é a de Harkins & Jura, cuja forma matemática é:

$$t = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log(p/p_0)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.43)$$

A condensação ocorre então dentro de um poro de raio r_p quando a espessura t do filme da multicamada adsorvida mais o raio de Kelvin r_k , associado ao espaço ainda vazio dentro do poro, é tal que

$$r_p = r_k + t \quad (3.44),$$

A figura 3.17 ilustra a adsorção de nitrogênio a pressão abaixo da pressão de saturação em poros cilíndricos. Quando atingido o valor do raio de Kelvin ocorre a condensação de nitrogênio naquela classe de poros. A partir do volume incremental de nitrogênio adsorvido é possível obter um gráfico de distribuição de poros.



Figura 3. 17: Condensação de nitrogênio em pressão abaixo da pressão de saturação do nitrogênio em poros cilíndricos.

3.5.7. Medida das densidades dos géis úmidos e secos

As densidades dos géis úmidos foram feitas através da determinação linear das amostras com o uso de um paquímetro e uma balança analítica. As densidades dos géis secos foram estimadas a partir dos dados de adsorção de nitrogênio, usando o volume total de nitrogênio adsorvido (V_p) num ponto próximo á pressão de saturação do nitrogênio, através da equação 3.40.

4. Resultados e discussões

4.1. Géis úmidos

4.1.1 Análise termogravimétrica e densidade aparente

O estudo por Termogravimetria e densidade aparente foi realizado nos géis úmidos provenientes do conjunto B (géis com adição de DMF) por causa dos aspectos mais interessantes desse sistema, como por exemplo, as boas propriedades elásticas exibidas pelos géis preparados com DMF, sugerindo a incorporação da DMF na estrutura da sílica, em contraposição com os géis preparados com IPA, nos quais se espera a dissolução preferencial de IPA na fase líquida do gel.

A Tabela 4.1 mostra os valores medidos da densidade aparente dos géis úmidos ρ_{apu} para o conjunto de amostras B.

A Figura 4.1 mostra a perda de massa ($\Delta m/m_0$) dos géis úmidos determinada pela TG feita em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A Figura 4.1 mostra que a maior parte da fase líquida dos géis é perdida até temperaturas pouco acima de 300 °C, possivelmente por evaporação. A evaporação da fase líquida nos géis com adição de DMF ocorre a temperaturas gradualmente mais altas, conforme o aumento da razão R . Uma explicação plausível é o fato do ponto de ebulição do DMF (153 °C) ser mais alto que dos outros componentes da fase líquida do gel (água e álcool). A perda de massa até 400 °C, $(\Delta m/m_0)_{400}$, foi determinada a partir das curvas TG e os valores são mostrados na Tabela 4.1 em função da razão molar R . Um valor típico em torno de 85% foi encontrado para todas as amostras o que sugere que oxidação de alguns resíduos orgânicos remanescentes das reações de hidrólise e policondensação, ou mesmo de DMF incorporado à estrutura, contribuem também para a perda de massa junto com a evaporação da fase líquida dos géis.

Se considerarmos nosso sistema como sendo uma mistura ideal, a densidade da fase líquida ρ_L para géis úmidos pode ser estimada a partir das densidades dos líquidos puros.

Através da densidade da fase líquida, podemos estimar a fração de volume da fase líquida, dado por:

$$\Phi_L = \frac{(\rho_S - \rho_{apu})}{(\rho_S - \rho_L)} \quad (4.1)$$

onde ρ_S é a densidade da sílica ($2,2 \text{ g/cm}^3$). Podemos também estimar a fração de perda de massa associada à evaporação da fase líquida do gel pela equação:

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_L = \left(\frac{\rho_L}{\rho_{apu}}\right)\Phi_L \quad (4.2)$$

Tabela 4. 1: Propriedades medidas e estimadas para géis úmidos do conjunto B, sem trocas de solvente.

R	$\rho_{apu} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_L \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Φ_L	$(\Delta m/m_0)_L \text{ (%)}$	$(\Delta m/m_0)_{400} \text{ (%)}$ Até 400°C
0,0	$1,03 \pm 0,03$	0,930	0,921	83,2	$85,7 \pm 0,5$
0,5	$1,04 \pm 0,03$	0,926	0,911	81,1	$85,7 \pm 0,5$
1,0	$1,04 \pm 0,03$	0,921	0,907	80,3	$85,8 \pm 0,5$
1,5	$1,05 \pm 0,03$	0,918	0,897	78,4	$85,6 \pm 0,5$
2,0	$1,06 \pm 0,03$	0,916	0,888	76,7	$84,8 \pm 0,5$
2,5	$1,05 \pm 0,03$	0,911	0,892	77,4	$84,8 \pm 0,5$
3,0	$1,05 \pm 0,03$	0,908	0,890	77,0	$84,8 \pm 0,5$
3,5	$1,03 \pm 0,03$	0,905	0,903	79,3	$84,8 \pm 0,5$
4,0	$1,01 \pm 0,03$	0,901	0,916	81,7	$84,8 \pm 0,5$

A tabela 4.1 mostra comparativamente os valores estimados de perda de massa $(\Delta m/m_0)_L$ com os valores $(\Delta m/m_0)_{400}$ obtidos por TG. Os valores de $(\Delta m/m_0)_L$ se afastam dos valores de $(\Delta m/m_0)_{400}$ com o aumento de R sugerindo que a DMF pode estar incorporada à estrutura da sílica de modo a modificar as propriedades elásticas do gel.

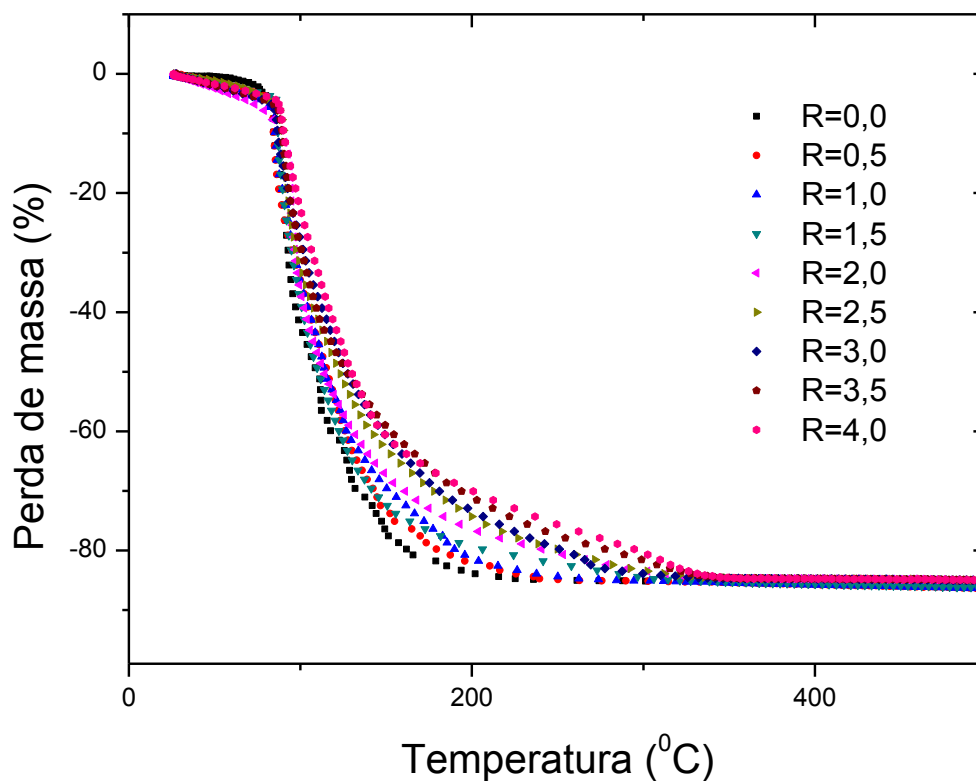


Figura 4. 1: Análise termogravimétrica dos géis úmidos sem trocas de solvente com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.1.2. Espalhamento de Raios X a baixo ângulo - SAXS

As figuras 4.2 e 4.3 mostram a intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q para os géis úmidos dos conjuntos A e B. Ambos os conjuntos de curvas mostram características de espalhamento por uma estrutura fractal de massa. Podemos reconhecer as características de um fractal de massa pelo decaimento em forma de uma lei de potência em q da intensidade de SAXS dada por $I(q) \propto q^{-D}$, dentro de um intervalo em q dado por $\xi^{-1} < q < a^{-1}$ (sendo ξ a distância de correlação da estrutura fractal e a o raio das partículas primárias), onde os valores aceitáveis fisicamente para a dimensão fractal de massa D estão no intervalo entre $1 < D < 3$.

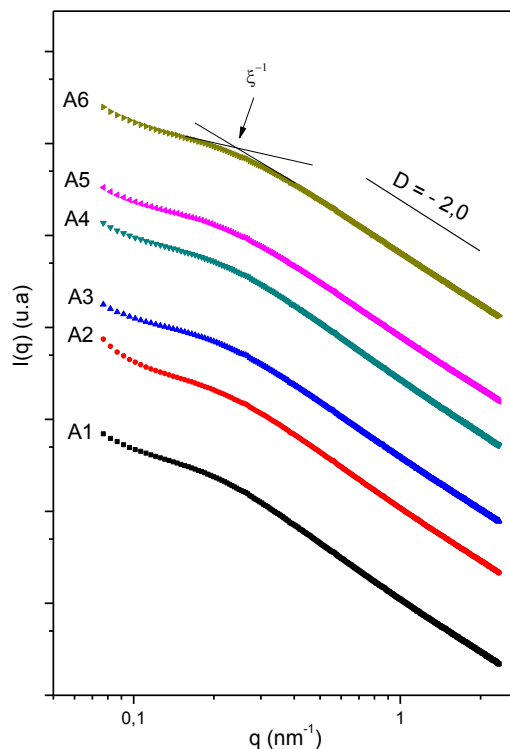


Figura 4. 2: Gráfico padrão de intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento q para os géis úmidos do conjunto A. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.

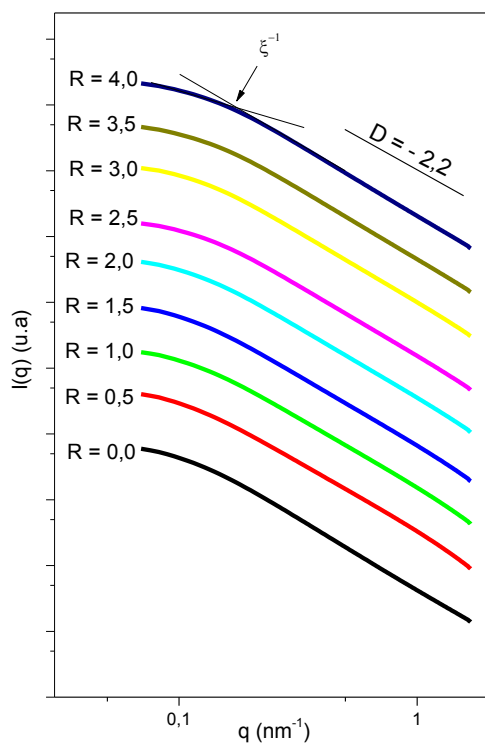


Figura 4. 3: Gráfico padrão de intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento q para os géis úmidos do conjunto B. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.

As curvas de SAXS das figuras 4.2 e 4.3 exibem um crossover em relação à lei de potência (eq. 3.30) na região de baixos q 's, em uma posição aproximada por ξ^{-1} . Um crossover em relação à lei de potência na região de baixos q 's indica que a distância ξ de correlação da estrutura fractal possui um comprimento finito. O modelo que descreve o espalhamento por uma estrutura fractal de massa com mudança de comportamento na região de baixos q 's, associado ao tamanho finito de ξ , no caso em que as partículas primárias são muito pequenas, de modo que não ocorra crossover na região de altos q 's, pode ser descrito por [82]:

$$I(q) = A\Gamma(D + 1) \sin[(D - 1) \arctan(q\xi)] (1 + q^2 \xi^2)^{\frac{D-1}{2}} (D - 1)q\xi \quad (4.3)$$

onde A é uma constante e Γ é a função gama. A equação 4.3 é uma aproximação da eq. 3.30 válida para o caso de partículas primárias muito pequenas, tal que o espalhamento pela partícula primária pode ser considerado um valor constante. A eq. 4.3 se aproxima do espalhamento por uma lei de potência, equação 3.30, na região de médios e altos q 's e exibe um crossover a baixos q 's em torno de $q_\xi \sim \xi^{-1}$. Nesse modelo, a eq. 4.3 evidentemente não prevê crossover a altos q 's, o qual daria o tamanho característico a_1 da partícula primária.

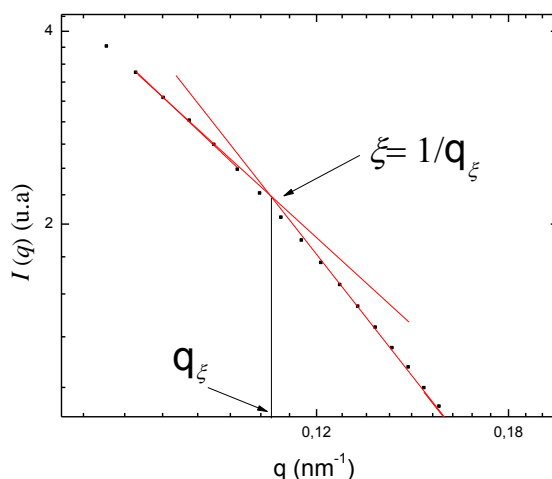


Figura 4. 4: Figura ilustrativa de intervalo de baixos e médios q 's onde os valores do tamanho característico da estrutura fractal ξ podem ser estimados pelo inverso do valor de q onde ocorre o intercepto das retas extrapoladas nas duas porções da curva em torno do crossover [83].

Na figura 4.4 temos a ilustração do crossover com relação à lei de potência na região de baixos q 's. O tamanho característico ξ da estrutura fractal pode ser estimado na região de baixos q 's através da relação $\xi = 1/q_\xi$, sendo q_ξ o valor de q no crossover de baixos q 's.

Na região de altos q 's das curvas experimentais não ocorre crossover para nenhum dos conjuntos de amostras das Figs. 4.2 e 4.3, de forma que não é possível estimar valores para o tamanho característico a_1 da partícula primária, no entanto, podemos estimar um limite máximo para o tamanho das partículas primárias, usando a relação $a_1 < 1/q_{\max}$, onde q_{\max} é o valor máximo de q acessível neste experimento de SAXS.

As tabelas 4.2 e 4.3 mostram os parâmetros estruturais D , ξ e a_1 do fractal de massa, estimados por SAXS a partir das figuras 4.2 e 4.3.

Tabela 4. 2: Propriedades estruturais obtidas por espalhamento de Raios X a baixo ângulo para géis úmidos do conjunto A (com adições de IPA).

Amostras	ξ (nm)	D	a_1 (nm)
A1	$4,1 \pm 0,1$	2,0	$< 0,4$
A2	$4,6 \pm 0,1$	2,0	$< 0,4$
A3	$4,9 \pm 0,1$	2,0	$< 0,4$
A4	$4,8 \pm 0,1$	2,0	$< 0,4$
A5	$5,0 \pm 0,1$	2,0	$< 0,4$
A6	$5,1 \pm 0,1$	2,0	$< 0,4$

Tabela 4. 3: Propriedades estruturais obtidas por espalhamento de Raios X a baixo ângulo para géis úmidos do conjunto B.

R	ξ (nm)	D	a_1 (nm)
0,0	$9,2 \pm 0,1$	2,2	$< 0,6$
0,5	$8,2 \pm 0,1$	2,2	$< 0,6$
1,0	$7,8 \pm 0,1$	2,2	$< 0,6$
1,5	$8,2 \pm 0,1$	2,2	$< 0,6$
2,0	$8,2 \pm 0,1$	2,2	$< 0,6$
2,5	$7,4 \pm 0,1$	2,2	$< 0,6$
3,0	$7,8 \pm 0,1$	2,2	$< 0,6$
3,5	$7,8 \pm 0,1$	2,2	$< 0,6$
4,0	$7,8 \pm 0,1$	2,2	$< 0,6$

Os valores da dimensão fractal de massa D do conjunto A mantiveram-se aproximadamente igual a 2,0, independente do aumento da quantidade de IPA adicionado aos sóis, enquanto que aqueles do conjunto B mantiveram-se em torno de 2,2, independente da

razão molar $R = [\text{DMF}]/[\text{TEOS}]$. A distância ζ de correlação da estrutura fractal do conjunto A sofreu um aumento de 4,1 nm para 5,1 nm com o aumento do volume de IPA, enquanto que no conjunto B, ζ diminuiu de 9,2 nm para 7,8 nm com o aumento de R de 0 a 4. O limite máximo do tamanho característico $a_1 < 1/q_{\text{max}}$ depende do valor de q_{max} usado nas duas colimações experimentais diferentes usadas no estudo das amostras dos conjuntos A e B, e portanto não tem sentido comparar os valores típicos entre os dois conjuntos.

Comparando os parâmetros estruturais dos conjuntos A e B, vemos que a adição de DMF no conjunto B elevou significativamente o tamanho característico ζ do fractal de massa nos géis úmidos do conjunto B em relação aquele típico do conjunto A. A dimensão fractal D também é maior nos géis úmidos do conjunto B ($D = 2,2$) com relação ao valor típico encontrado nos géis úmidos do conjunto A ($D = 2,0$).

4.2. Aerogéis

4.2.1. SAXS

As figuras 4.5 e 4.6 mostram a intensidade de espalhamento de Raios X a baixo ângulo $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q para amostras de aerogéis obtidas dos conjuntos A e B, após modificação superficial com TMCS, lavagem com IPA e secagem a pressão e temperatura ambiente. Em comparação com o domínio fractal de massa dos géis úmidos, houve um estreitamento do intervalo de comprimentos do fractal de massa nos aerogéis. O estreitamento do domínio fractal ocorreu com a redução do valor de ζ nos dois conjuntos de amostras. As Tabelas 4.4 e 4.5 mostram os valores de D , ζ e a_1 estimados para os aerogéis APD.

Em consequência ao estreitamento do domínio do regime fractal de massa dos aerogéis, na região de baixos q 's, a determinação da distância ζ de correlação da estrutura fractal foi feita com erros significativamente maiores do que aqueles dos géis úmidos. Os valores das dimensões fractal D não sofreram grande variação com o processo de sililação e secagem em relação ao estado úmido dos géis, mantendo aproximadamente o mesmo valor para as amostras do conjunto A e exibindo um pequeno decréscimo no valor para as amostras do conjunto B. Como nos géis úmidos, na região de altos q 's dos aerogéis não ocorreu crossover para nenhum dos conjuntos de amostras, não sendo possível estimar valores para a_1 , o limite máximo para o tamanho das partículas primárias foi estimado usando a relação $a_1 < 1/q_{\text{max}}$.

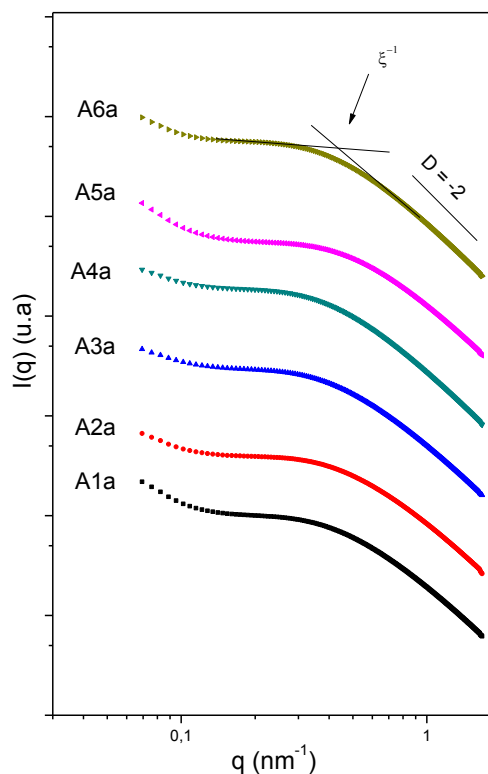


Figura 4. 5: Gráfico padrão de intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento q para os aerogéis do conjunto A secos via APD. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.

Tabela 4. 4: Parâmetros estruturais obtidos por espalhamento de Raios X a baixo ângulo para aerogéis do conjunto A secos via APD.

Amostras	ξ (nm)	D	a_1 (nm)
A1a	$2,3 \pm 0,7$	2	$< 0,6$
A2a	$2,0 \pm 0,7$	2	$< 0,6$
A3a	$2,7 \pm 0,7$	2	$< 0,6$
A4a	$2,6 \pm 0,7$	2	$< 0,6$
A5a	$2,2 \pm 0,7$	2	$< 0,6$
A6a	$2,0 \pm 0,7$	2	$< 0,6$

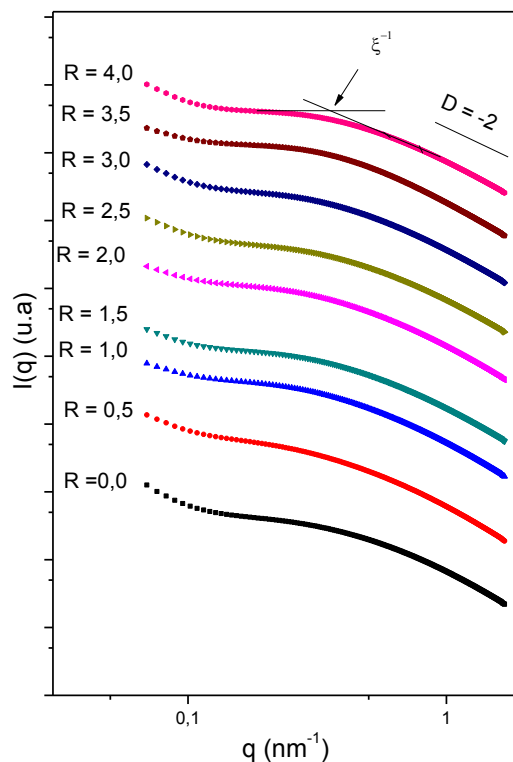


Figura 4. 6: Gráfico padrão de intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento q para os aerogéis do conjunto B secos via APD. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.

Tabela 4. 5: Parâmetros estruturais obtidos por espalhamento de Raios X a baixo ângulo para aerogéis do conjunto B (com adições de DMF) secos via APD.

R	ξ (nm)	D	a_1 (nm)
0,0	$2,0 \pm 0,7$	2	$< 0,6$
0,5	$2,2 \pm 0,7$	2	$< 0,6$
1,0	$2,3 \pm 0,7$	2	$< 0,6$
1,5	$2,3 \pm 0,7$	2	$< 0,6$
2,0	$2,9 \pm 0,7$	2	$< 0,6$
2,5	$2,5 \pm 0,7$	2	$< 0,6$
3,0	$2,8 \pm 0,7$	2	$< 0,6$
3,5	$2,7 \pm 0,7$	2	$< 0,6$
4,0	$2,8 \pm 0,7$	2	$< 0,6$

Através dos dados obtidos, podemos concluir que o processo de secagem é o mais crítico, sendo de difícil controle para estrutura final dos géis secos. Os aerogéis obtidos via APD dos dois conjuntos A e B tornaram-se hidrofóbicos. As amostras obtidas do conjunto A

geraram peças quebradiças enquanto as amostras obtidas do conjunto B geraram peças monolíticas (Fig. 4.7) de alta resistência a choques mecânicos. Essa propriedade foi atribuída à adição de DMF que aumentou a resiliência dos aerogéis, deixando-os com características de material emborrachado. A diferença de comportamento mecânico entre os aerogéis dopados com IPA (conjunto A) e DMF (conjunto B) possui um interesse prático, pois podemos aplicar os aerogéis do conjunto B em mais áreas tecnológicas devido a sua alta resistência mecânica e aspecto monolítico.

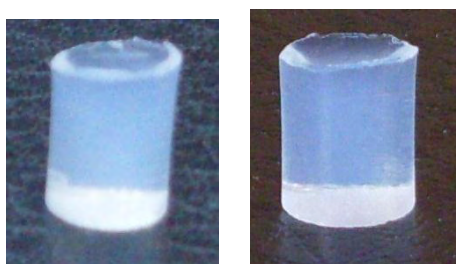


Figura 4. 7: Figura mostrando aerogéis monolíticos dopados com DMF (razão molar $R = [\text{DMF}]/[\text{TEOS}] = 0,5$ e $4,0$ respectivamente), após sililação e secagem.

4.2.2. Adsorção de nitrogênio

A Figura 4.8 mostra as isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis do conjunto A e a Figura 4.9 mostra as isotermas de adsorção para os aerogéis do conjunto B. As amostras foram submetidas a um processo de degasificação a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ por aproximadamente 24 horas antes das medidas por adsorção.

As isotermas de adsorção dos aerogéis provenientes dos conjuntos A e B são mais apropriadamente classificadas como tipo IV, e as histereses são mais próximos das do tipo H2, de acordo com a classificação da IUPAC [88], caracterizando aerogéis mesoporosos com poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando em uma morfologia irregular do tipo garrafa.

As tabelas 4.6 e 4.7 indicam os valores obtidos através das isotermas de adsorção de nitrogênio para a área de superfície específica BET (S_{BET}), para o volume total de poros por unidade de massa (V_{P}), para o tamanho médio de poros (l_{p}) e para o tamanho médio de partícula $l_{\text{S}} = 4V_{\text{S}}/S_{\text{BET}}$ dos aerogéis do conjunto A e B, respectivamente. A densidade ρ dos aerogéis foi estimada a partir de $(1/\rho) = (1/\rho_{\text{S}}) + V_{\text{p}}$ e a fração de volume de poros por $\phi = (\rho_{\text{S}} - \rho)/\rho_{\text{S}}$.

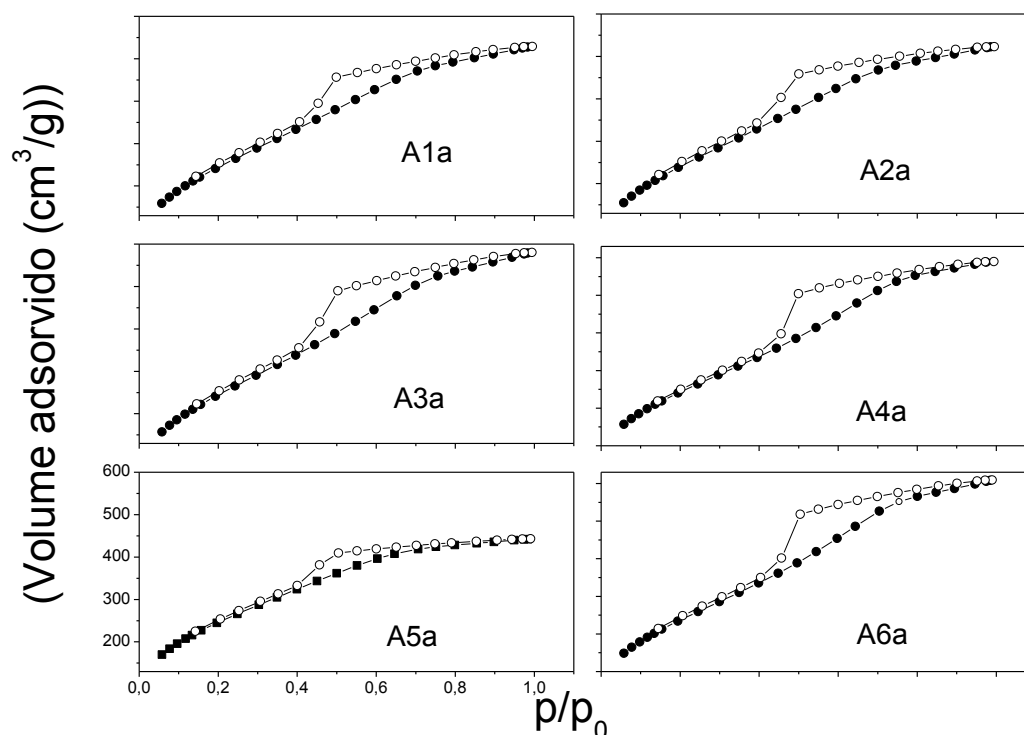


Figura 4. 8: Isothermas de adsorção de nitrogênio obtidas à temperatura do nitrogênio líquido para aerogéis do conjunto A (com adições de IPA). Em cada uma das isothermas a curva de adsorção é representada pelos pontos pretos e a curva de desorção é representada pelos pontos brancos.

Os valores obtidos da superfície específica S_{BET} de todos os aerogéis, tanto dos aerogéis do conjunto A como dos aerogéis do conjunto B, são muito parecidos e tipicamente maiores do que o valor típico de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ frequentemente encontrado para aerogéis de sílica preparados por processo de secagem supercrítico. Sabendo que a superfície específica é uma medida da área de superfície da sílica (porque poros não têm massa), podemos afirmar que as partículas de sílica que compõem os aerogéis são aproximadamente do mesmo tamanho para todos os aerogéis estudados, concordando com os valores aproximadamente iguais de l_s mostrados nas Tabelas 4.6 e 4.7.

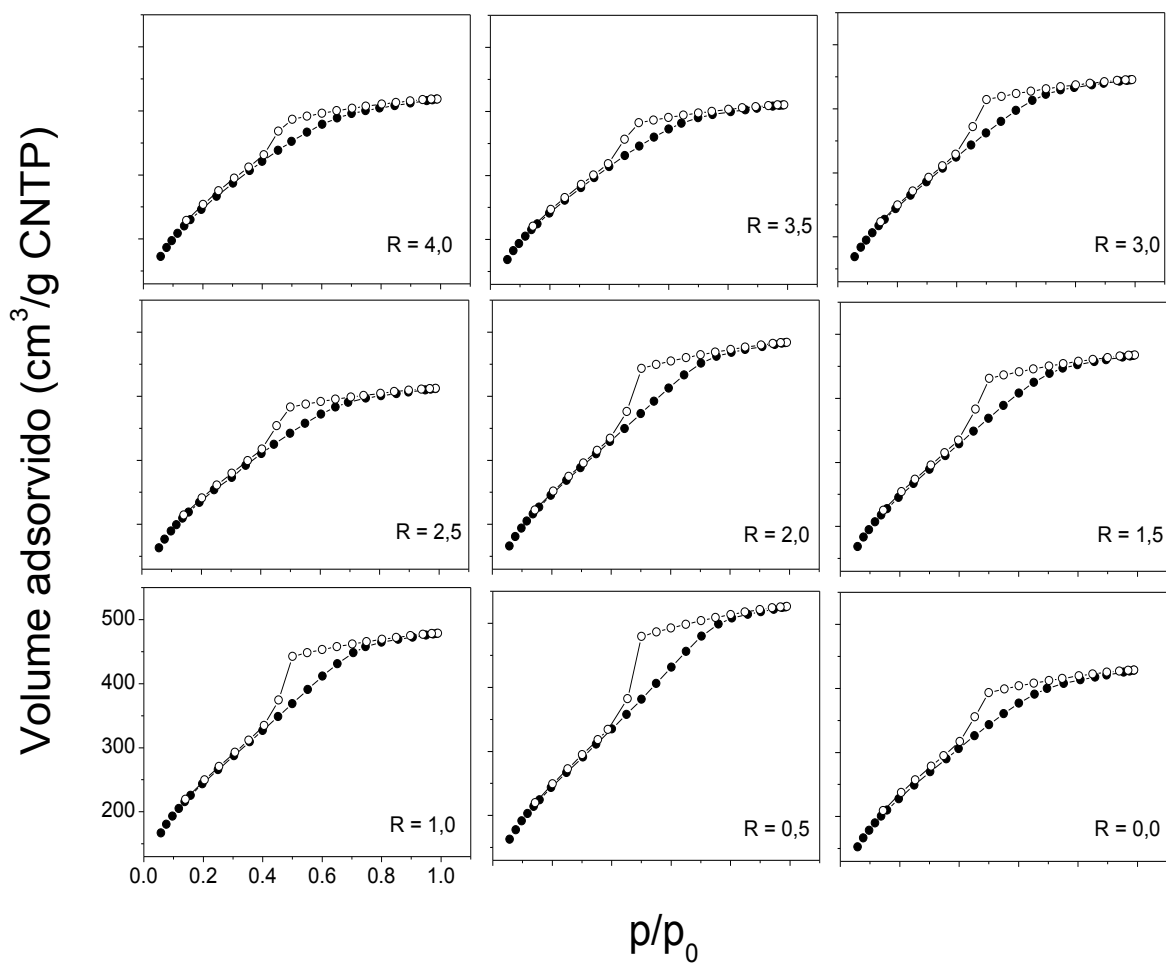


Figura 4. 9: Isothermas de adsorção de nitrogênio obtidas à temperatura do nitrogênio líquido para aerogéis do conjunto B (com adições de DMF). Em cada uma das isothermas a curva de adsorção é representada pelos pontos pretos e a curva de desorção é representada pelos pontos brancos.

Tabela 4. 6: Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica do conjunto A (com adições de IPA) secos via APD. Dados determinados por adsorção de nitrogênio.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	l_p (nm)	l_s (nm)	ρ (g/cm ³)	ϕ (%)
A1a	945 ± 8	0,82	3,46	1,92	0,79	64
A2a	934 ± 8	0,81	3,47	1,95	0,79	64
A3a	952 ± 8	0,90	3,77	1,91	0,74	66
A4a	942 ± 8	0,91	3,87	1,93	0,73	67
A5a	929 ± 12	0,69	2,95	1,96	0,89	60
A6a	932 ± 8	0,94	4,05	1,95	0,71	68

Tabela 4. 7: Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica do conjunto B (com adições de DMF) secos via APD. Dados determinados por adsorção de nitrogênio.

R	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	l_p (nm)	l_s (nm)	ρ (g/cm ³)	ϕ (%)
0,0	878 ± 8	0,66	3,02	2,07	0,89	60
0,5	939 ± 8	0,81	3,47	1,94	0,79	64
1,0	927 ± 8	0,74	3,20	1,96	0,84	62
1,5	938 ± 8	0,72	3,08	1,94	0,85	61
2,0	939 ± 8	0,75	3,19	1,94	0,83	62
2,5	894 ± 8	0,64	2,85	2,03	0,92	58
3,0	930 ± 8	0,69	2,96	1,96	0,88	60
3,5	908 ± 8	0,64	2,80	2,00	0,92	58
4,0	935 ± 8	0,65	2,77	1,95	0,91	59

O volume de poros V_p dos aerogéis do conjunto A crescem de forma mais ou menos regular com o aumento da quantidade volumétrica de IPA (descartando a amostra A5a que apresentou uma tonalidade amarelada, fugindo do padrão das outras amostras de aerogéis desse conjunto). O aumento de V_p em conjunto com a constância da S_{BET} significa aumento do tamanho médio de poros, concordando com o aumento regular encontrado nos valores de l_p na Tabela 4.7. Portanto, concluímos que o aumento da quantidade de IPA aumentou o volume e o tamanho médio dos poros nos aerogéis do conjunto A.

O volume de poros V_p dos aerogéis do conjunto B apresenta um comportamento um tanto irregular com o aumento da razão molar $R = [\text{DMF}]/[\text{TEOS}]$, bem como todos os outros parâmetros. Podemos concluir que após a sililação e secagem é mais fácil controlar os parâmetros nas amostras do conjunto A, variando apenas a quantidade de álcool isopropílico, do que controlar os parâmetros nas amostras dopadas com o aditivo químico para controle de secagem (DMF).

4.2.3. Distribuição de Poros - PSD

Determinamos as curvas de PSD através da equação clássica de Kelvin usando a isoterma de Harkins e Jura para a espessura da camada adsorvida e um modelo de poros cilíndricos [90]. As figuras 4.10 e 4.11 mostram a distribuição de poros para os aerogéis obtidos do conjunto A e B, respectivamente. As curvas obtidas para os aerogéis de ambos os conjuntos apresentam distribuição de poros muito semelhantes dentro da região de mesoporos. As curvas de PSD dos aerogéis do conjunto A em geral se deslocam para a região de mesoporos com o aumento da quantidade de IPA adicionado na sonohidrólise. Já as curvas de PSD dos aerogéis provenientes do conjunto B apresentam deslocamentos dentro da região de mesoporos que não seguem uma regularidade quantitativa com as adições de DMF.

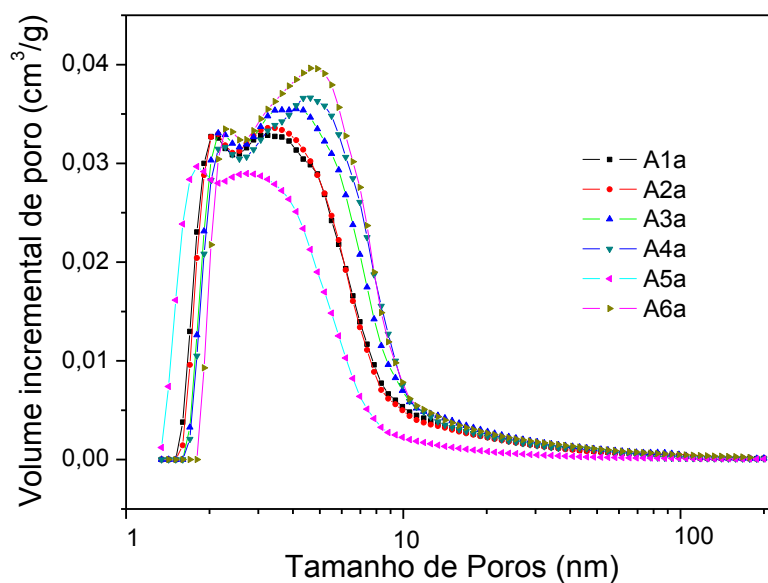


Figura 4. 10: Distribuição de tamanho de poros para os aerogéis APD provenientes do conjunto A determinada a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio.

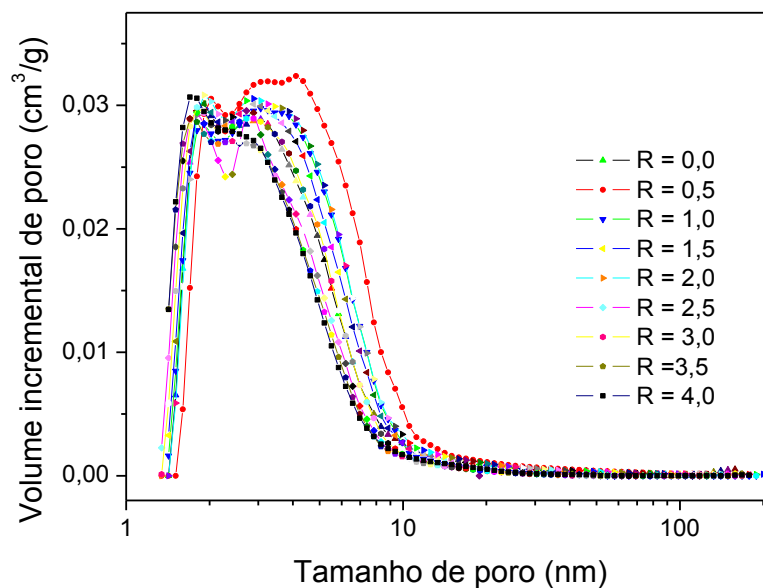


Figura 4. 11: Distribuição de tamanho de poros para os aerogéis APD provenientes do conjunto B determinada a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio.

4.3. Xerogéis

4.3.1. SAXS

A figura 4.12 mostra a intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q para amostras de xerogéis obtidas do conjunto A, após envelhecimento em solução de hidróxido de amônio 0,1 N e secagem a pressão e temperatura ambiente.

A evolução estrutural sofrida pelos géis envelhecidos em solução de hidróxido de amônio originou o aparecimento de estrutura de poros com superfície lisa (não fractal) e contorno de interface bem definido (não difuso), porque a lei de Porod $I(q) \propto q^{-4}$ foi observada com boa aproximação na região de altos q 's para todas as amostras de xerogéis mostradas na Fig. 4.12, uma vez que as curvas $\log [I(q)]$ vs $\log [q]$ são com boa aproximação retas com inclinação -4 na região assintótica de altos q 's da Fig. 4.12.

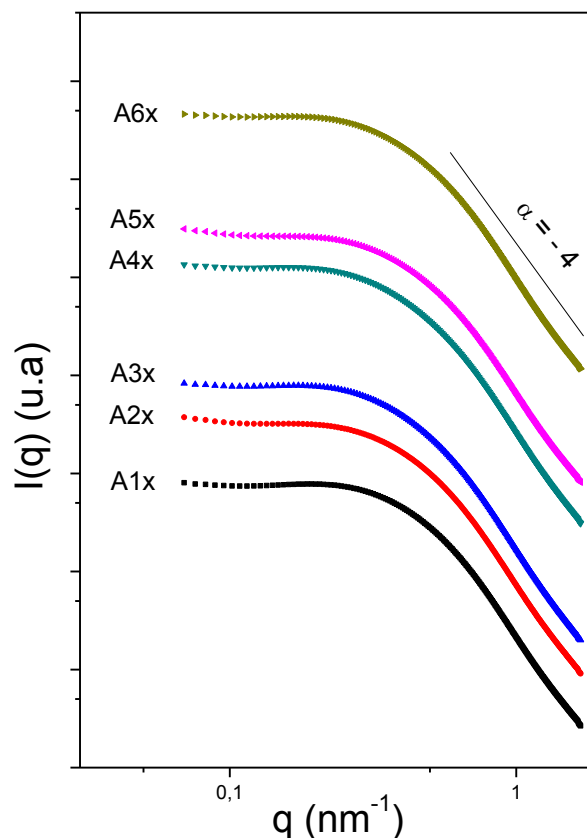


Figura 4. 12: Gráfico padrão de intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento q para xerogéis obtidos do conjunto A envelhecidas em solução de hidróxido de amônio 0,1 N. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.

O valor da superfície específica dos xerogéis pode ser determinado, a partir dos dados de SAXS usando a lei de Porod. A Fig. 4.13 mostra o gráfico de $I(q) \times q^4$ vs q^4 para a amostra de xerogel A1x, traçado para a obtenção da constante de Porod K_p . A constante de Porod foi determinada como a média dos valores experimentais $I(q) \times q^4 = K_p$ calculada na região de altos q 's conforme mostrado na Fig. 4.13.

Para obtermos a superfície por unidade de volume da amostra (S/V) são necessários a constante de Porod e o invariante Q . Devido o valor finito do intervalo de q no qual os dados experimentais da intensidade de SAXS são medidos entre q_0 e q_{max} , a integral $Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq$ foi dividida nas seguintes partes:

$$Q = \int_0^{q_0} I(q)q^2 dq + \int_{q_0}^{q_{max}} [I(q)] q^2 dq + \int_{q_{max}}^\infty q^2 (K_p/q^4) dq \quad (4.4)$$

A primeira integral Q_0 foi aproximado pela área do triângulo que une a origem à coordenada de q_0 no gráfico de $I(q) \times q^2$ vs q (Fig. 4.14). Essa extrapolação entre $q = 0$ e $q = q_0$ resulta:

$$Q_0 = (1/2)q_0^3 I(q_0) \quad (4.5)$$

A segunda integral foi resolvida numericamente dentro do intervalo experimental entre q_0 e q_m a partir do gráfico de $I(q) \times q^2$ vs q , como na Fig. 4.14.

A terceira integral Q_p é obtida analiticamente resolvendo a integral com os limites de integração no intervalo entre q_m e ∞ (extrapolação do gráfico a direita da curva) usando a lei de Porod $I(q) = K_p/q^4$, resultando:

$$Q_p = K_p/q_m \quad (4.6)$$

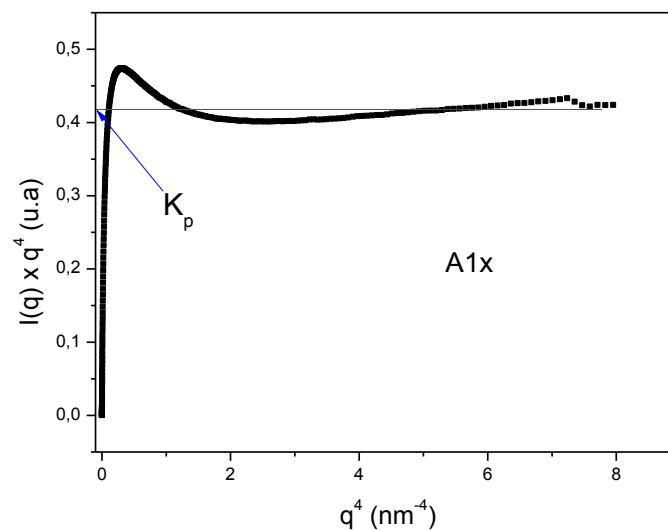


Figura 4. 13: Gráfico de $I(q) \times q^4$ versus q^4 ilustrando o método para a determinação da constante da lei de Porod K_p para a amostra de xerogel A1x.

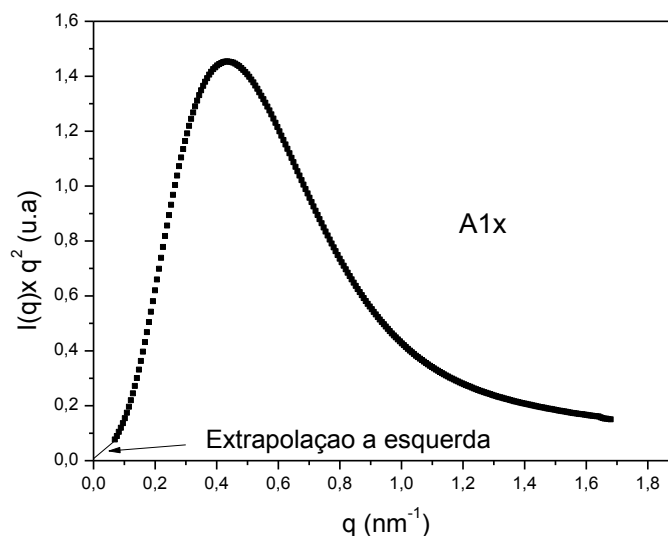


Figura 4. 14: Gráfico $I(q) \times q^2$ versus q para amostra A1x utilizada na obtenção do invariante Q . O gráfico mostra a extrapolação linear do ponto $(q_0, I(q_0) \times q^2)$ até a origem adotada para obtenção de Q_0 .

Através dos valores de K_p e de Q foram determinados os valores da área superficial por unidade de volume S/V , a superfície específica S/m , o tamanho médio de poros l_{porod} e o tamanho médio de partículas sólidas l_s , através das equações 3.22, 3.23, 3.24 e 3.25.

A tabela 4.8 mostra os valores de S/V , S/m , l_{porod} e l_s obtidos por SAXS para os xerogéis.

Tabela 4. 8: Valor da área superficial por unidade de volume, superfície específica, tamanho médio de poros e tamanho médio de partículas sólidas obtidas por SAXS para os xerogéis.

Amostras	S/V (nm^{-1})	S/m (m^2/g)	l_{porod} (nm)	l_s (nm)
A1x	0,26	386 ± 5	$10,8 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$
A2x	0,21	345 ± 5	$13,7 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,1$
A3x	0,18	313 ± 5	$16,8 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,1$
A4x	0,20	354 ± 5	$14,8 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,1$
A5x	0,22	367 ± 5	$13,3 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,1$
A6x	0,21	323 ± 5	$13,5 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,1$

No próximo tópico faremos uma comparação entre os parâmetros da estrutura de poros dos xerogéis segundo as determinações por SAXS (Tabela 4.8) e por adsorção de nitrogênio.

4.3.2. Adsorção de nitrogênio

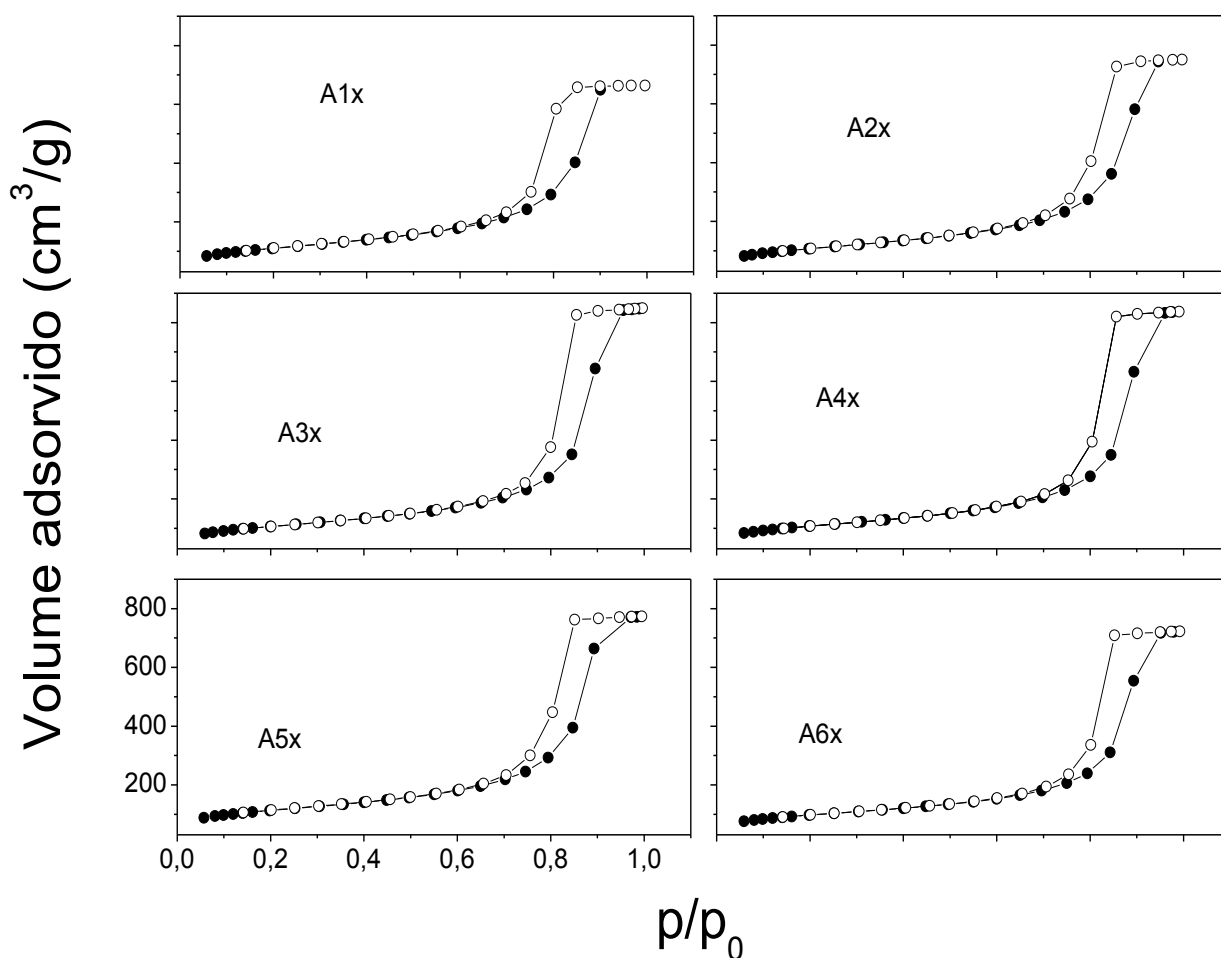


Figura 4. 15: Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas à temperatura do nitrogênio líquido para xerogéis do conjunto A envelhecidos em solução de amônia e secos a pressão ambiente. Em cada uma das isothermas a curva de adsorção é representada pelos pontos pretos e a curva de desorção é representada pelos pontos brancos.

A figura 4.15 mostra as curvas das isothermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os xerogéis do conjunto A, obtidas após secagem a pressão ambiente depois de envelhecidas em solução de hidróxido de amônio 0,1 N. As

amostras foram degasificadas a 120 °C por aproximadamente 24 horas antes das medidas por adsorção.

As isotermas dos xerogéis provenientes do conjunto de amostras A envelhecidas em solução de hidróxido de amônio 0,1 N são mais apropriadamente classificadas como tipo IV, e as histereses são mais próximas das do tipo H1, de acordo com a classificação da IUPAC [88], caracterizando xerogéis mesoporosos regulares com poros cilíndricos e/ou poliédricos possuindo extremidades abertas.

A tabela 4.9 mostra os valores obtidos a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio para a área de superfície específica BET (S_{BET}), para o volume total de poros por unidade de massa (V_p), para o tamanho médio de poros (l_p) e para o tamanho médio de partícula l_s dos xerogéis do conjunto A.

Tabela 4. 9: Parâmetros estruturais dos xerogéis de sílica do conjunto A envelhecidos em solução de amônia e secos a pressão ambiente. Dados determinados por adsorção de nitrogênio.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	l_p (nm)	l_s (nm)	ρ (g/cm ³)	ϕ (%)
A1x	398 ± 8	1,03	10,4 ± 0,1	4,6 ± 0,1	0,67	70
A2x	388 ± 8	1,16	12,0 ± 0,1	4,7 ± 0,1	0,62	72
A3x	383 ± 8	1,31	13,7 ± 0,1	4,8 ± 0,1	0,56	76
A4x	387 ± 8	1,29	13,3 ± 0,1	4,7 ± 0,1	0,57	74
A5x	406 ± 8	1,20	11,8 ± 0,1	4,5 ± 0,1	0,60	73
A6x	349 ± 8	1,12	12,9 ± 0,1	5,2 ± 0,1	0,63	71

Os valores obtidos da superfície específica S_{BET} dos géis envelhecidos em solução de hidróxido de amônio e secos a pressão ambiente estão na faixa entre 350 e 400 m²/g, e não apresentam uma variação regular com a quantidade de IPA adicionada na sonohidrólise. Como a superfície específica é uma medida da área de superfície da sílica (porque poros não têm massa), podemos afirmar que as partículas de sílica que compõem os xerogéis são aproximadamente do mesmo tamanho para todos os xerogéis estudados, concordando com os valores aproximadamente iguais de l_s mostrados nas Tabela 4.9.

O volume de poros V_p dos xerogéis provenientes do conjunto A apresenta um comportamento um tanto irregular com o aumento da quantidade volumétrica de IPA, bem como todos os outros parâmetros. Podemos concluir que após a troca de solvente, envelhecimento em solução de hidróxido de amônio e secagem a pressão ambiente, a

estrutura de poros dos xerogéis resultantes não é fortemente dependente da quantidade de IPA adicionada na sonohidrólise, mas parece ser dependente apenas do tratamento de envelhecimento na solução de amônia. No entanto, os valores típicos de V_p , e então da porosidade ϕ , encontrados para os xerogéis do presente trabalho são significativamente maiores do que os valores tipicamente encontrados em xerogéis convencionais ($\phi \sim 0,28$) não envelhecidos em solução de amônia antes da secagem.

A tabela 4.10 compara os valores dos parâmetros estruturais obtidos pela lei de Porod e por adsorção de nitrogênio para as amostras de xerogéis provenientes do conjunto A envelhecidas em solução de amônia e secas a pressão ambiente.

Tabela 4. 10: Comparação entre os parâmetros estruturais dos xerogéis de sílica provenientes do conjunto A, segundo determinados por adsorção de nitrogênio e por SAXS.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{SAXS} (m^2/g)	$lp(\text{BET})$ (nm)	$lp(\text{SAXS})$ (nm)	$l_s(\text{BET})$ (nm)	$l_s(\text{SAXS})$ (nm)
A1x	398 ± 8	386 ± 5	$10,4 \pm 0,1$	$10,8 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$
A2x	388 ± 8	345 ± 5	$12,0 \pm 0,1$	$13,7 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,1$
A3x	383 ± 8	313 ± 5	$13,7 \pm 0,1$	$16,8 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,1$
A4x	387 ± 8	354 ± 5	$13,3 \pm 0,1$	$14,8 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,1$
A5x	406 ± 8	367 ± 5	$11,8 \pm 0,1$	$13,3 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,1$
A6x	349 ± 8	323 ± 5	$12,9 \pm 0,1$	$13,5 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,1$

Em geral, os valores dos parâmetros estruturais determinados pelos dois métodos são bastante concordantes.

4.3.3. Distribuição de Poros - PSD

As curvas de PSD para os xerogéis provenientes do conjunto A (com adições de IPA) foram determinadas através da equação clássica de Kelvin usando a isoterma de Harkins e Jura para a espessura da camada adsorvida e um modelo de poros cilíndricos [90]. A figura 4.16 mostra as curvas de distribuição de poros para os xerogéis provenientes do conjunto A. As curvas de PSD dos xerogéis se deslocam para a região de mesoporos. O envelhecimento na solução de hidróxido de amônio define um máximo em torno de 16 nm nas curvas de PSD dos xerogéis resultantes, que é independente da quantidade de IPA adicionada na

sonohidrólise e parece depender apenas das condições do envelhecimento na solução de hidróxido de amônio.

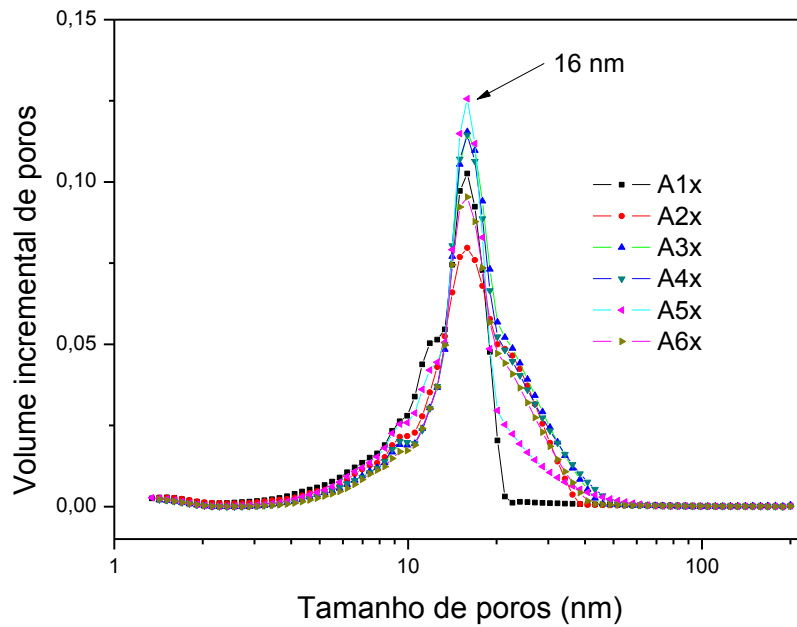


Figura 4. 16: Curvas de distribuição de tamanho de poros para os xerogéis do conjunto A, preparados por envelhecimento em solução de amônia e secos a pressão ambiente, obtidas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio.

5. Conclusões

Géis úmidos produzidos a partir da estimulação ultrassônica do TEOS com adições de IPA (conjunto A) exibem uma estrutura de fractal de massa com dimensão fractal D em torno de 2,0 e tamanho característico ξ do fractal de massa crescendo de 4,1 nm para 5,1 nm, quando aumentamos a relação molar [IPA]/[TEOS] de 0 para 10,8. As partículas primárias de sílica nesses géis úmidos têm tamanho característico estimado como sendo menor que 0,4 nm.

Géis úmidos produzidos a partir da estimulação ultrassônica do TEOS com adições de DMF (conjunto B) exibem uma estrutura fractal de massa com dimensão fractal D em torno de 2,2 e tamanho característico ξ do fractal de massa decrescendo de 9,2 nm para 7,8 nm, quando aumentamos a razão molar $R = [\text{DMF}]/[\text{TEOS}]$ de 0 para 4. As partículas primárias de sílica nesses géis úmidos têm tamanho característico estimado como sendo menor do que 0,6 nm, mas podem possuir a mesma ordem de grandeza do tamanho das partículas dos géis úmidos do conjunto A, porque experimentalmente utilizamos intervalos diferentes para o módulo do vetor espalhamento q e pela relação de reciprocidade fica claro que alcançamos níveis de resolução diferente.

Géis úmidos dos conjuntos A e B foram lavados em álcool isopropílico e sililados em solução 10% em massa de TMCS em IPA. Aerogéis hidrofóbicos dos conjuntos A e B foram obtidos depois de lavagem em IPA dos géis sililados seguido de secagem a pressão ambiente (APD). O processo de secagem estreita o intervalo de fractalidade diminuindo o tamanho característico ξ da estrutura fractal de massa com relação ao gel úmido, no entanto, sem modificar substancialmente a dimensão fractal de massa D .

Os aerogéis obtidos do conjunto A (com adições de IPA) são pedaços fragmentados de monólitos, enquanto que os aerogéis do conjunto B (com adições de DMF) são monolíticos e muito resistentes a choque mecânico, o que lhes confere propriedades elásticas muito interessantes, semelhantes àquelas de um material emborrachado.

O valor típico da superfície específica BET encontrado para os aerogéis APD foi de cerca de 930 m²/g nas amostras do conjunto A (com bastante uniformidade) e em torno de 900 m²/g para as amostras do conjunto B. A uniformidade de valores para a superfície específica indica que o tamanho médio das partículas primárias de sílica é aproximadamente o mesmo para todos os aerogéis. O valor típico da superfície específica dos aerogéis APD do presente trabalho é superior ao valor frequentemente encontrado em aerogéis convencionais preparados por processo de extração supercrítica de CO₂.

Os aerogéis APD dos dois conjuntos (A e B) exibiram curvas de distribuição de tamanho de poros muito semelhantes na região de mesoporos. O valor típico do volume total de poros encontrado nos aerogéis dos dois conjuntos é menor que o volume de poros normalmente encontrado nos aerogéis preparados por processo de extração supercrítica de CO₂.

Analisando os dados experimentais e as propriedades estruturais dos dois conjuntos, observamos que os parâmetros estruturais concordam bem para os conjuntos A (IPA) e conjunto B (DMF), sendo que nos aerogéis derivados do conjunto A foi possível um controle maior dos parâmetros estruturais com o aumento da razão molar r , enquanto que para os aerogéis derivados do conjunto B dopados com DMF não foram possíveis este mesmo controle sequencial com o aumento da razão molar R , já as propriedades estruturais dos aerogéis dopados com DMF apresentaram características que eram esperadas nos objetivos do trabalho tais quais: alta resistência a choques mecânicos e características elásticas. Após as comparações podemos afirmar que os aerogéis dopados com DMF (conjunto B) apresentam melhores propriedades para aplicações tecnológicas em relação aos aerogéis dopados com IPA (conjunto A), pois apresenta parâmetros estruturais similares ao dos aerogéis (IPA), mas suas propriedades estruturais são mais interessantes: a) resistência a choques mecânicos e b) características elásticas e c) forma monolítica são um grande diferencial para o material.

Xerogéis foram obtidos a partir do envelhecimento de géis úmidos do conjunto A (com adições de IPA) em solução de hidróxido de amônio e secagem a pressão ambiente. A estrutura fractal de massa original dos géis úmidos evolui nos xerogéis para uma estrutura de poros com superfície lisa e contornos bem definidos. As curvas de distribuição de tamanhos de poros dos xerogéis tratados com hidróxido de amônio apresentaram um pico relativamente estreito com máximo em torno de 16 nm, independente da quantidade de IPA adicionada. Os valores típicos da porosidade ($\phi \sim 0,70$) encontrados para os xerogéis do presente trabalho são significativamente maiores do que os valores tipicamente encontrados em xerogéis convencionais ($\phi \sim 0,28$) sem envelhecimento em solução de hidróxido de amônio. Os valores

da superfície específica dos xerogéis estão na faixa entre 350 a 400 m²/g, aparentemente sem uma correlação direta com a quantidade de IPA adicionada, e há boa concordância entre os valores medidos por SAXS e adsorção de nitrogênio.

Referências

- [1] SCHOLZE, H. *Glass – nature, structure and properties*, 3rd ed., New York: Springer, Verlag, p.81- 87, 1991.
- [2] SCHERER, G.W. *Proceedings of the Winter School of Glasses and Ceramics from Gels, Sol- Gel Science and Technology*, São Paulo, Brazil, p.153-255, 1989.
- [3] BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [4] RAMAN, K.; ANDERSON, M. T.; BRINKER, C.J. *Chem. Mater.*, **8**, 1682-1701, 1996.
- [5] BRADLEY, D.C.; MEHROTRA, R.C.; GAUR, D.P. *Metal Alkoxides*, Academic Press, New York, 1978.
- [6] GRAHAN, T. *Journal Chem, Society*,**17**,318-327, 1864.
- [7] HURD, C.B. *Chem. Rev.*, **22**, 403-422, 1938.
- [8] KISTLER, S.S. *J.Phys. Chem.*, **36**, 52-64, 1932.
- [9] GREFFCKEN, W.; BERGER, E. *German Patent*, 736411, May, 1939.
- [10] SCHROEDER, H. *Phys. Thin films*, **5**, 87-141, 1968.
- [11] ROY, R. *J. Am. Ceramics Soc.*, **39**, 4, 145, 1956.
- [12] ROY, R. *J. Am. Ceramics Soc.*, **52**, 6, 344, 1964.
- [13] DELL, R.M. *Reactivity of Solids*, eds. Anderson, J.D.; Roberts, M.W.; Stone, F.S. Chapman and Hall, 553-566, New York, 1972.
- [14] WOODHEAD, J.L. *Silicates Ind.*, **37**, 191-194, 1972.
- [15] SECRIST, D.R.; MACKENZIE, J.D. *Modern Aspects of the Vitreous State*, **3**, 149, 1964.
- [16] PILLA, V. et al. *XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, São Lourenço, 296, 2001.
- [17] RAMANAN, S.R.; GANGULI, D. *J. Non – Cryst. Solids*, **212**, 299 – 302, 1997.

- [18] STREK, W. et al. *J. Non – Cryst. Solids*, **288**, 56 – 65, 2001.
- [19] DONATTI, D.A. et al. *J. Sol – Gel Science and Technology*, **28**, 31 – 35, 2003.
- [20] ROSEN, M.J. *Surfactants and interfacial phenomena*, John Wiley e Sons Inc., USA, 1978.
- [21] DELNUNZLO, M. J. *Tensoativos e suas aplicações básicas*, Aerossol & Cosméticos, 14-22, 1990.
- [22] WEEST, C.C.; HARWELL, J.H. *Surfactants and subsurface remediation*, Environmental Science and Technology, **26**, 2324 – 2330, 1992.
- [23] WANKA, G.; HOFFMANN, H.; ULBRICHT, W. *Macromolecules*, **27**, 4145 - 4159, 1994.
- [24] HUO, Q. et al. *Chem. Mater.*, **6**, 1176 – 1191, 1994.
- [25] AIKAWA, K. et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. And Engineer. Aspects*, **150**, 95 – 104, 1999.
- [26] MANIASSO, N. *Química Nova*, **24**, 88, 2001.
- [27] PATARIN, J.; LEBEAU, B.; ZANA, R. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **7**, 107 – 115, 2002.
- [28] LEE, Y.G. et al. *Mesoporous and Microporous Materials*, **86**, 134 – 144, 2005.
- [29] YANG, B. et al. *Mesoporous and Microporous Materials*, **131**, 21 – 27, 2010.
- [30] ADACHI, T.; SAKKA, S. *J. Non – Cryst. Solids*, **99**, 118 – 128, 1988.
- [31] PARASHAR, V.K.; RAMAN, V.; BAHL, O.P. *J. Non – Cryst. Solids*, **201**, 150 – 152, 1996.
- [32] VOLLET, D.R. et al. *J. Non – Cryst. Solids*, **353**, 143 – 150, 2007.
- [33] LIU, M.-L.; YANG, D.-A.; QU, Y.-F. *Journal of Exp. Nanoscience*, **5**, 83 – 91, 2010.
- [34] VUEVA, Y. et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 1945 – 1949, 2010.
- [35] HARANATH, D.; RAO, V.; WAGH, P.B. *Journal of Porous Materials*, **6**, 55 – 62, 1999.
- [36] KUMON, S.; NAKANISHI, K.; HIRAO, K. *J. Sol-Gel Science Technology*, **19**, 553 – 557, 2000.
- [37] LENZA, R.F.S.; VASCONCELOS, W.L. *Quim. Nova*, **25**, 893 – 896, 2002.
- [38] SARAWADE, P.B.; et al. *Powder Technology* 197, 2010.
- [39] FRICKE, J.; TILLOTSO, T. *Thin Solid Films*, **212**, 297, 1997.
- [40] BANEY, R.H. *Chem. Rev.*, **95**, 1409, 1995.
- [41] BANGI, U.K.M. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9**, 2008.
- [42] LIU, M.-L.; Yang, D.-A.; Qu. Y.-F. *J. Non - Cryst. Solids*, **354**, 4927 – 4931, 2008.

- [43] HARANATH, D.; RAO, A.V.; WAGH, P.B. *J.of Porous Materials*, **6**, 55 – 62, 1999.
- [44] BUCKEY, A.M.; GREENBLATT, M.J. *J. Chem. Educ.*, **71**, 599 – 602, 1994.
- [45] JIRGENSONS, B.; STRAUMANIS, M.E. *Colloids Chemistry*, McMillan Co., New York, 1962.
- [46] RODRIGUES, R. et al. *J. Sol – Gel Sci. Tech.*, **23**, 100, 2002.
- [47] ILER, R.K. *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Coenell Univ. Press, Ithaca, New York, 1935.
- [48] ILER, R.K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties*, Wiley, New York, 1979.
- [49] BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W.J. *Non – Cryst Solids*, **70**, 301 – 322, 1985.
- [50] HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.C. *Química Nova*, **18**, 171 – 180, 1995.
- [51] BRINKER, C.J. et al. *J. Non – Cryst Solids*, **48**, 47-64, 1982.
- [52] STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E.J. *Colloids and Interface Sci.*, **26**, 62-69, 1968
- [53] MORITA, K.; HU, YI; MACKENZIE, J.D. *J. Sol – Gel Sci. Tech.*, **3**, 109-116, 1994.
- [54] TARASEVICH, M. *86° Annual Meeting of the Amer.Cer.Soc.Pittsburgh (Pa)*, May 2, 1984.
- [55] TARASEVICH, M. *Am.Ceram.Bull.*, **63**, 500, 1984.
- [56] SUSLICK, K.; DOKTYCZ, S.J.; FLINT, E.B. *Ultrasonic*, **28**, 280 -290, 1990.
- [57] KAMYA, K.; YOKO, T. *J.Mater. Sci.*, **21**, 842, 1986.
- [58] CHANG, S.Y.; RING, T.A. *J. Non – Cryst Solids*, **56**, 147 – 148, 1992.
- [59] KLEMPERER, W.G.; RAMAMURTHI, S.D. *J. Non – Cryst Solids*, **16**, 121, 1990.
- [60] ZARZYCKI, J. *Sol-Gel Science and Technology*, Proceeding of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels, 257, World Scientific, São Carlos (SP), Brasil, 1989.
- [61] DONATTI, D.A.; IBAÑEZ RUIZ, A.; VOLLET, D.R. *Materials Research*, **2**, 43 – 47, 1999.
- [62] VOLLET, D.R.; DONATTI, D.A.; IBAÑEZ RUIZ, A. *J.Non – Cryst. Solids*, **306**, 11 – 16, 2002.
- [63] PILLA, V. et al. *Opt. Mat.*, **24**, 483 – 489, 2003.
- [64] DONATTI, D.A.; IBAÑEZ RUIZ, A.; VOLLET, D.R., *Ultrasonics Sonochemistry*, **9**, 133 – 138, 2002.
- [65] DONATTI, D.A. et al. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 21582 – 21587, 2006.
- [66] GURAV, J.L. et al. *J. of nanomaterials*, **2010**, 1 – 11, 2010.

- [67] SAKKA, S. *Handbook of Sol-Gel science and technology- Processing characterization and applications*, v.1, Kluwer academic publishers, New York, 2004.
- [68] ZELINSKI, B.J.J.; UHLMANN, D.R. *Phys. Chem. Solids*, **45**, 1069,1984.
- [69] HIEMEZ, P.C. *Principles of Colloid Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1977.
- [70] ZHAO, D. et al. *Science*, **279**, 548 – 552, 1998.
- [71] PIERRE, A.C. *Introduction aux Procédés Sol-Gel*, Editions Septima, Paris, 1992.
- [72] SCHERER, G.W. *J.Non-Cryst. Solids*, **87**, 199, 1986.
- [73] SCHERER, G.W et al. *J.Non-Cryst. Solids*, **202**, 42,1996.
- [74] SCHERER, G.W.; SMITH, D.M. *J.Non-Cryst. Solids*,**189**, 197,1995.
- [75] SOLEIMANI, A.; ABBASI, M.H. *J.Mat. Proc.Tech.*, **199**, 10 – 26, 2008.
- [76] POCO, J.F. et al.*Mater.Res.Soc.Symp.*,**431**, 297, 1996.
- [77] SCHERER, G.W. et al. *J.Non-Cryst. Solids*, **351**,259, 2002.
- [78] GAUTHIER, B.M. et al. *J.Non-Cryst.Solids*, **350**, 238 – 243, 2004.
- [79] POPE, J.A.; MACKENZIE, D. *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 185 – 198, 1986.
- [80] SHEI, F.; WANG, J.; LIU, J. *Materials Letter*, **60**, 3718, 2006.
- [81] SCHWERTFEGER, F.; FRANK, D.; SCHIMIDT, M. *J. Non-Cryst. Solids*, **225**, 24, 1998.
- [82] CRAIEVICH, A.F., *Materials Research*,**5**, 1-11, 2002.
- [83] VICELI, R.; M., *Propriedades nanometricas de géis de sílica preparadas com adições de surfactantes anionicos*. Rio Claro, Programa de Pós Graduação em Física – UNESP, 2010. Dissertação de Mestrado.
- [84] TEIXEIRA, J., *J. Appl. Crystall.*,**21**, 781, 1988.
- [85] FRICKE, J. *J. Non-Cryst. Solids*, **95**,1135,1987.
- [86] GLATTER, O.; KRATKY, O., *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, New York, 1982.
- [87] BALE, H.D.; SCHMIDT. *Phys. Rev. Letters*, **53**, 596-599, 1984.
- [88] LEOFANTI et al. *Catalysis Today*,**41**, 207 – 219, 1998.
- [89] SING, K. *Colloids and Surfaces A*, **9**, 187 – 188, 2001.
- [90] GREGG, S.J.E.; SING, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*,2^a Edition, Academic Press, London, 1982.
- [91] BRUNNAUER, S.; EMMET, P.H. *J.Am.Chem. Soc.*,**60**, 309, 1938.
- [92] BRUNNAUER, S. *The adsorption of gases and vapours*, University press, Oxford, 1945.
- [93] HARKINS, W.D.; JURA, G. *J. Am. Chem. Soc.*,**66**, 1362,1944.
-

[94] DAVIS, R.T.; DEWITT, T.W. *J. Phys. Chem.*, **51**, 1232, 1947.

[95] PARTYKA, S.; ROQUEROL, F.; ROQUEROL, J. *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 21, 1979.

[96] VACHER et al. *Phys. Rev. B*, **37**, 6500, 1988.

.....