

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE GÉIS DE SÍLICA  
PREPARADOS A PARTIR DA SONOHIDRÓLISE DO  
TETRAETILORTOSILICATO COM ADIÇÕES DE  
DIMETILFORMAMIDA**

Willian Anderson Tavares de Sousa

Orientador: Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

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

Rio Claro – SP

2007

620.112 Sousa, Willian Anderson Tavares de  
S725p Propriedades estruturais de géis de sílica preparados a  
partir da sonohidrólise do tetraetilortosilicato com adições de  
dimetilformamida / Willian Anderson Tavares de Sousa. –  
Rio Claro : [s.n.], 2007  
60 f. : il., figs., gráfs., tabs.

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

1. Física Aplicada. 2. TEOS. 3. DMF. 4. Sonogel.  
5. Adsorção de nitrogênio. 6. SAXS. 7. Análise térmica.  
I. Título.

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

**Comissão Examinadora**

Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet (orientador)

Instituição: IGCE/ UNESP/ Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Alberto Ibañez Ruiz

Instituição: IGCE/ UNESP/ Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso

Instituição: UNICAMP/ Campinas (SP)

**Willian Anderson Tavares de Sousa**

-aluno-

Rio Claro, 03 de Agosto de 2007.

Resultado: **Aprovado**

## Agradecimentos

Agradeço ao Criador e Grandioso Instrutor pela vida e pela maravilhosa oportunidade que ELE me concedeu de aprender algo realmente muito valioso. Aos meus pais, Expedito e Anésia, por terem me apoiado e incentivado a progredir, mesmo diante de muitas dificuldades e obstáculos que apareceram no caminho. Aos meus irmãos, Rosimeire, Sandra, Humberto, Josiana e Inara, por me auxiliarem nos momentos que mais precisei. Aos meus amigos de Sertãozinho: Vagner, Maurício, Nivaldo, Edmar, Maria, Leila, Carlos, Reginaldo, Rafael, que trouxeram muitas alegrias em momento realmente agradáveis. Aos colegas de Rio Claro pelo convívio e troca de experiências, que contribuíram muito para o meu desenvolvimento intelectual e emocional. Ao grande amigo Bié (Gláycen), que sempre foi um verdadeiro irmão e companheiro, sem o qual eu não teria chegado até aqui. À minha esposa, Cristiane, que sempre foi uma excelente auxiliadora e que contribuiu enormemente para a realização deste trabalho, incentivando, apoiando e mostrando compreensão nos momentos de ausência e stress. À minha filha Akysa, cujo nascimento contribuiu para o desenvolvimento de uma grande variedade de nobres qualidades que só um filho pode proporcionar, além de trazer enorme felicidade e me instigar a compreender o verdadeiro sentido da vida e com isso me achegar ao Verdadeiro Deus. Aos meus sogros Sidnei e Cleonice por terem sido pacientes e por terem me ajudado muito numa fase bastante complicada da vida, contribuindo dessa forma para a minha formação.

Aos professores do Departamento de Física/IGCE – Unesp Rio Claro, por me ajudarem a desenvolver as ferramentas essenciais para uma melhor compreensão dessa ciência básica, a Física. À Prof. Dra. Deisy Piedade Munhoz Lopes, que me deu uma contribuição adicional na graduação, ajudando-me a compreender conceitos importantes no desenvolvimento de projetos de pesquisa. Aos funcionários, técnicos, faxineiras, secretárias, que tem realizado seu trabalho de forma digna e prestimosa, permitindo que o ambiente seja agradável e produtivo.

Ao Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet, meu orientador, um homem nobre e capaz, que auxiliou enormemente no desenvolvimento desse trabalho e me ajudou a entender os conceitos e processos fundamentais dessa área de pesquisa.

Aos professores Dr. Dario Antônio Donatti e Dr. Alberto Ibañez Ruiz, pelas dicas, sugestões e esclarecimentos de pontos importantes do trabalho, que possibilitaram um melhor amadurecimento sobre o assunto.

Aos colegas de graduação: Carrara, Sirvo, Samura, Juliana, Curumim, Paulera, Ana, Capiva, Jaú, Álvaro, Huck, Tchelo, Bairral, enfim, a todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Willian Anderson Tavares de Sousa

**APOIO: CAPES/DS, FAPESP E LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ  
SÍNCROTON – LNLS.**

## RESULTADOS DESTE TRABALHO

### Artigos Publicados:

VOLLET, D.R., SOUSA, W.A.T., DONATTI, D.A., IBAÑEZ RUIZ, A., **Mass fractal characteristics of sonogels prepared from sonohydrolysis of tetraethoxysilane with additions of dimethylformamide**, J. Non-Cryst. Solids, 353, p.143-150, 2007.

Doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.038

### Trabalhos em congresso:

- **Resumos Publicados:**

WILLIAN A. T. de SOUSA, DIMAS R. VOLLET, DARIO A. DONATTI, ALBERTO IBAÑEZ RUIZ, **Structural Characteristics of gels prepared from sonohydrolysis of TEOS with additions of DMF**, Resumos XXIX ENFMC, São Lourenço – MG, 09 a 12 de maio de 2006, meio eletrônico, <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/eventos/enfmc/xxix/sys/resumos/R0450-2.pdf>

- **Apresentação:**

WILLIAN A. T. de SOUSA, DIMAS R. VOLLET, DARIO A. DONATTI, ALBERTO IBAÑEZ RUIZ, **Structural Characteristics of gels prepared from sonohydrolysis of TEOS with additions of DMF**, XXIX ENFMC, São Lourenço – MG, Painéis – 12/05/2006 – 11h00 às 12h00, Seção: Propriedades estruturais e dinâmicas de materiais (Vidros, Amorfo e Materiais Desordenados).

## SUMÁRIO

Índice.....	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
1. Introdução e Objetivos.....	1
2. Fundamentos do processo Sol-Gel.....	5
3. Procedimento Experimental.....	15
4. Resultados e Discussão.....	33
5. Conclusão.....	52
6. Referências.....	53

## ÍNDICE

1 - Introdução e Objetivos.....	1
1.1 - Breve histórico do Processo Sol-Gel.....	1
1.2 - Motivação e Objetivos do Trabalho.....	3
2 - Fundamentos do Processo Sol-Gel.....	5
2.1 - Aspectos Gerais.....	5
2.2 - O Sol.....	5
2.3 - O Gel.....	6
2.4 - O processo Sol-Gel dos alcóxidos de silício.....	6
2.4.1 - Hidrólise e Policondensação.....	9
2.4.2 - Geleificação e Envelhecimento.....	11
2.4.3 – Secagem.....	12
2.4.3.1 – Xerogéis.....	13
2.4.3.2 – Aerogéis.....	13
2.4.3.3 – Criogéis.....	14
3 - Procedimento Experimental.....	15
3.1 - Preparação de Amostras.....	15
3.2 - Métodos Experimentais.....	18
3.2.1 - Espalhamento de raio – X à baixo ângulo (SAXS).....	18
3.2.1.1 - Antecedentes teóricos.....	18
3.2.1.2 - SAXS Experimental.....	22
3.2.2 - Adsorção de Nitrogênio.....	22
3.2.2.1 - Área Superficial BET.....	25
3.2.2.2 - Distribuição de Tamanho de Poros e o Método <i>t</i> -Plot.....	27
3.2.3 - Análise Térmica.....	29
3.2.3.1 - Análise Termogravimétrica (TG).....	29
3.2.3.2 - Análise Termogravimétrica (TG) – Experimental.....	32
3.2.4 - Medida da Densidade.....	32
4 - Resultados e Discussão.....	33
4.1 – Resultados.....	33
4.1.1 - Géis Úmidos.....	33
4.1.2 – Aerogéis.....	38
4.2 – Discussão.....	44

5 – Conclusão.....	52
5.1 – Sugestão para futuros trabalhos.....	52
6 – Referências.....	53

## Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar as modificações estruturais em sonogéis de sílica preparados a partir da sono-hidrólise do TEOS em função da adição de diferentes quantidades de DMF. Os géis são estudados em estágios que vão desde o estado saturado até o estado seco do gel resultante do processo de secagem supercrítica. O efeito da adição de DMF nas propriedades estruturais dos géis úmidos e nos aerogéis subsequentes ainda não está completamente estabelecido. As caracterizações estruturais das amostras são feitas através das técnicas de Termogravimetria (TG), densidade aparente, espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e análise de distribuição de tamanho de poros e área de superfície por Adsorção de Nitrogênio.

Como esses géis foram preparados pela sonohidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) com quantidades diferentes de dimetilformamida (DMF), a razão molar água/TEOS e o volume da mistura dos reagentes foram mantidos constantes no processo de sonohidrólise para todas as adições de DMF. Os sóis foram diluídos em quantidades proporcionais de água depois da hidrólise, a fim de obter a mesma concentração de sílica nos géis depois da geleificação e envelhecimento sob condições saturadas. Aerogéis foram obtidos pela extração supercrítica por CO<sub>2</sub>. A estrutura dos géis foi estudada por espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS) e adsorção de nitrogênio. Os géis úmidos exibem uma estrutura fractal de massa com a dimensão fractal crescendo de 2.23 até 2.35 e o comprimento de correlação da fractalidade de massa  $\xi$  decrescendo de ~ 9.4 nm para ~ 5.1 nm, conforme a razão molar DMF/TEOS varia de 0 a 4. A estrutura do aerogel não é substancialmente diferente para pequenas e intermediárias escalas de resolução, exceto pela variação de contraste e eliminação de alguma porosidade. Abaixo do tamanho de escala da ordem de ~1.6 nm, a estrutura fractal de massa aparentemente evolui para um fractal de massa/superfície, com a dimensão fractal de massa  $D_m \sim 2.6$  nm e a dimensão fractal de superfície  $D_s \sim 2.3$ . Enquanto  $D_m$  diminui ligeiramente com a quantidade de DMF,  $D_s$  parece não depender da adição de DMF. O efeito fundamental da adição de DMF é diminuir a porosidade e o tamanho médio dos poros, sem, entretanto, modificar consideravelmente a superfície específica e, conseqüentemente, o tamanho médio das partículas de sílica na rede sólida. Uma interessante correlação entre a fractalidade de massa determinada por SAXS e aquela deduzida pela distribuição do tamanho de poro é apresentada.

## Abstract

The objective of this work is study the structural modification in silica sonogels prepared from the sonohydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) with different additions of dimethylformamide (DMF). The gels are studied in different stages since the saturated conditions until the dried conditions how result of the supercritical process. The effect of DMF addition in the structural properties of wet gels and dried gels not are totality established. The structural characteristics of the samples are measurement by Termogravimetry (TG), Density, Small-angle X-ray scattering (SAXS) and nitrogen adsorption.

How these gels were prepared from the sonohydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) with different additions of dimethylformamide (DMF), the water/TEOS molar ratio and the reactant mixture volume were kept constant in the sonohydrolysis step for all the DMF additions. The sols were diluted in a proportionated water quantity after the hydrolysis in order to obtain the same silica concentration in the gels after gelation and aging under sealed conditons. Aerogels were obtained by CO<sub>2</sub> supercritical extraction. The structure of the gels was studied by small-angle x-ray scattering (SAXS) and nitrogen adsorption. Wet gels exhibit a mass fractal structure with fractal dimension  $D$  increasing from 2.23 to 2.35 and mass fractal correlation length  $\xi$  decreasing from ~9.4 nm to ~5.1 nm, as the DMF/TEOS molar ratio is increased from 0 to 4. The aerogel structure is not substantially different at a low and intermediary length scale, but by the contrast variation and some porosity elimination. Below about the length scale ~1.6 nm, the mass fractal structure apparently evolves to a surface/mass fractal, with correlated mass fractal dimension  $D_m$  ~2.6 and surface fractal dimension  $D_s$  ~2.3. While  $D_m$  diminishes lightly with the DMF content,  $D_s$  seem not to be dependent on the DMF additions. The fundamental role of the DMF addition on the structure of the aerogels is to diminish the porosity and the pore mean size, without, however, modify substantially the specific surface area and, consequently, the average size of the silica particle of the solid network. An interesting correlation between the mass fractal characteristics as determined by SAXS and as deduced from the pore size distribution is presented.

# 1. Introdução e Objetivos

## 1.1 Breve histórico do Processo Sol-Gel

O processo convencional na preparação de materiais vítreos e vitro-cerâmicos consiste na fusão e calcinação de recursos naturais e tem sido usado pela sociedade humana desde o quarto milênio antes da era cristã. O objetivo desse processo é provocar a decomposição de corpos sólidos sem que haja oxidação de seus componentes. Isso é obtido por se evitar o contato direto do corpo com o ar atmosférico durante o aquecimento.

De início, esses materiais praticamente não possuíam nenhum beneficiamento. Com o passar do tempo, porém, a técnica foi sendo aprimorada e em resultado disso foi possível obter produtos com crescente grau de pureza. Essa técnica é muito utilizada ainda hoje e, como se sabe, existem vários produtos no mercado que são produzidos ainda com base nesse processo, como por exemplo, louças, vidros para portas e janelas, materiais supercondutores e muitos outros [1-3].

Foi apenas por volta de 1846 que Ebelman [2, 3] desenvolveu uma nova técnica (posteriormente denominada Processo Sol-Gel) para se preparar materiais vítreos e vitro-cerâmicos. Ele percebeu que certo composto denominado Tetraetilortossilicato ou Tetraethoxysilane (TEOS), representado quimicamente por  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  e preparado a partir do  $\text{SiCl}_4$  e álcool, quando exposto na atmosfera se convertia lentamente em um gel vítreo mergulhado numa fase líquida independente. Ebelman defendeu que isso era devido a uma reação de hidrólise provocada pela umidade presente no ar. Parecia ser uma técnica bastante promissora, e os químicos daquela época demonstraram grande interesse pelo novo método [4].

Através de um estudo, Graham [5], em 1864, descobriu que era possível trocar a fase líquida desse gel. Isso permitiu concluir que o gel era constituído de uma rede sólida que possuía poros comunicantes.

Outros estudos foram feitos sobre esses géis e, em 1938, Hurd [6] demonstrou que esses géis, na verdade, eram constituídos de um esqueleto sólido embebido numa fase líquida. Poucos anos antes disso, porém, Steven S. Kistler da faculdade do pacífico de Stockton, Califórnia [3, 7], mostrou, em 1931, que o gel seco era formado de uma rede

sólida contínua do mesmo tamanho e forma do gel úmido. Para isso ele removeu a fase líquida do gel úmido sem danificar as características estruturais do gel, introduzindo um processo para a produção de aerogéis denominado supercrítico, ao contrário do que acontece na secagem convencional, onde se produz géis com menor porosidade e menor tamanho de poros (chamados de xerogel). Esse estudo consolidou a teoria de que o gel possui uma estrutura esquelética sólida.

Com as dificuldades técnicas superadas e também uma série de inovações, produzir aerogéis e xerogéis por meio do processo sol-gel se tornaria uma ótima ferramenta na preparação de materiais vítreos e vitro-cerâmicos, principalmente a partir da hidrólise de alcóxidos de silício. Um exemplo disso é o trabalho de Greffcken [8] em 1939, em que ele usou o alcóxido para preparar filmes finos, um trabalho desenvolvido pela companhia alemã Scott Glass. Esse trabalho foi, posteriormente, compreendido e explicado por Schroeder [9].

Resumindo, podemos dizer que com o processo sol-gel aplicado aos alcóxidos de silício, que tem por base a hidrólise do TEOS ou do Tetrametilortosilicato (TMOS), obtém-se uma rede sólida contínua, a partir de componentes inicialmente no estado líquido, formadores do sol inicial. Esta rede é obtida pela geleificação do sol à temperatura ambiente, ou por certa ativação térmica, e se caracteriza por possuir grandes valores de porosidade e superfície específica [3].

Ainda utilizando esse método, é possível obter partículas de sílica de vários tamanhos através da variação de alguns parâmetros que caracterizam a reação, tais como o pH, a temperatura, a concentração dos reagentes, um catalisador, etc. Pode-se também modificar a natureza química da superfície da partícula. A química do processo sol-gel dos alcóxidos de silício evita a formação de sais indesejáveis e possibilita obter um maior grau de controle de pureza dos produtos finais.

Mesmo que esse processo tenha sido descoberto em 1846, foi somente por volta de 1950, cerca de 100 anos depois, que ele veio a ser utilizado na preparação de materiais vítreos e vitro-cerâmicos. Tem sido possível preparar materiais com vários componentes e até materiais que não podiam ser preparados pelo processo convencional [10].

Na década de 70 do século XX, a maioria dos metais da tabela periódica já tinha sido sintetizada em alcóxidos e com isso o interesse pelo processo sol-gel aumentou, pois a grande diversidade de alcóxidos possibilitou processar materiais com novas composições como, por exemplo, materiais multicomponentes. Esse processo provocou

grande revolução nas Ciências dos Materiais, em seus aspectos científico e tecnológico, possibilitando o processamento de materiais vítreos dopados com vários tipos de corantes, por exemplo, corantes orgânicos e até mesmo com polímeros, como por exemplo, o PPV (Poly Phenylene Vinylene) [11]. Nas últimas décadas houve um aumento significativo no número de trabalhos publicados na área.

O processo sol-gel tem ocupado papel significativo na indústria de tecnologia na implementação de novos produtos, como vidros de flúor, filmes finos anticorrosivos, lasers, membranas para ultra-filtração, filmes com variadas propriedades ópticas e/ou eletrônicas e outros [11-14].

Uma maneira comum de modificar a estrutura e controlar a porosidade dos géis, e até mesmo outras propriedades, como a transmissão óptica, é utilizar determinadas substâncias conhecidas como DCCA's (Drying Control Chemical Additives), ou seja, aditivos químicos capazes de modificar a estrutura dos géis durante a secagem [15]. Entre eles, está a Dimetilformamida (DMF) que foi utilizada, por exemplo, para produzir filmes finos de sílica a partir de Metil-Trimetilsilicato (MTMS) [16], e, também, para produzir géis monolíticos de óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), a partir de alcóxido de sódio ( $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ) e tetracloreto de estanho ( $\text{SnCl}_4$ ) [17], e géis de sílica a partir da hidrólise de TMOS [18, 19].

## 1.2 Motivação e Objetivos do Trabalho

Géis de sílica têm sido considerados como materiais para suporte de catalisadores e para a preparação de materiais dopados com íons metálicos [20, 21] e compostos orgânicos [22-24] e inorgânicos [25, 26], com uma variedade de propriedades estruturais, ópticas e/ou eletrônicas. Géis de sílica também têm sido considerados como material para transporte e liberação controlada de fármacos de baixo peso molecular [27, 28], e para alojamento de resíduos de efluentes e imobilização de microorganismos, e também, como material substituto em processos de membrana em células de combustível [29]. A estrutura de nanoporos associada aos géis e a sua modificação em função das condições de preparação são naturalmente de interesse científico e tecnológico para a larga variedade de aplicações. O objetivo deste trabalho é estudar as modificações estruturais em sonogéis de sílica preparados a partir da sono-

hidrólise do TEOS em função da adição de diferentes quantidades de DMF. Os géis são estudados em estágios que vão desde o estado saturado, no qual a rede de sílica está completamente embebida na fase líquida, até o estado seco do gel resultante do processo de secagem supercrítica. Embora o efeito da DMF na secagem de xerogéis tenha sido bastante estudado, o efeito da adição de DMF nas propriedades estruturais dos géis úmidos e nos aerogéis subsequentes ainda não está completamente estabelecido. As caracterizações estruturais das amostras são feitas através das técnicas de Termogravimetria (TG), densidade aparente, espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e análise de distribuição de tamanho de poros e área de superfície por Adsorção de Nitrogênio.

## **2. Fundamentos do Processo Sol–Gel**

### **2.1 Aspectos Gerais**

O processo sol–gel é um processo alternativo que pode ser definido como a síntese de materiais vítreos e vitro-cerâmicos por meio da preparação de um sol e sua geleificação, seguido da remoção de sua fase líquida [3, 30]. Isso, sem a necessidade de promover a fusão dos seus precursores em alta temperatura, como ocorre no processo convencional.

Através dele é possível obter vários tipos de vidros que podem ser aplicados em inúmeras áreas. Os materiais obtidos por meio desse processo, geralmente, possuem excelentes propriedades. Um exemplo é a preparação de revestimentos (coating) com o objetivo de modificar as propriedades óticas, elétricas, mecânicas e térmicas da superfície do gel. Outro exemplo é a preparação de materiais porosos que são utilizados como ultrafiltros, separadores de gases, substratos e outros [31, 32].

### **2.2 – O Sol**

Usa-se o termo sol para definir qualquer dispersão de partículas de dimensões coloidais em um líquido. As dimensões de uma partícula coloidal variam de 1 nm a 1000 nm, e cada uma contém, em média, entre  $10^3$  e  $10^9$  átomos [33, 34]. O tipo de interação predominante entre essas partículas está relacionado a forças de curto alcance, como a força de Van der Waals e as forças elétricas devido às cargas elétricas presentes na superfície das partículas.

Nos estágios primários do processo sol–gel ocorrem algumas oscilações instáveis e não lineares no tamanho da partícula do sol. Essas oscilações são devidas a instabilidades no processo químico produzida pela natureza auto-catalítica da reação: a água é um reagente e um produto [35]. No entanto, quando o sol sofre uma desestabilização, a ligação entre suas partículas pode aumentar e sua viscosidade também. Quando isso acontece, dizemos que o sol geleificou e passa a ser chamado de

gel. A rapidez da transformação de um sol em gel pode ser alterada por vários fatores como o pH e a temperatura [3, 36].

A transformação do sol em gel é gradual, por isso não se pode definir com precisão o ponto em que o sol passa de um fluido viscoso para um gel. Em geral, no instante em que o sol não puder ser mais vertido para outro frasco, dizemos que ocorreu a geleificação. O tempo decorrido desde a preparação do sol até sua transformação em gel é chamado de tempo de geleificação,  $t_{gel}$ . [37].

### 2.3 – O Gel

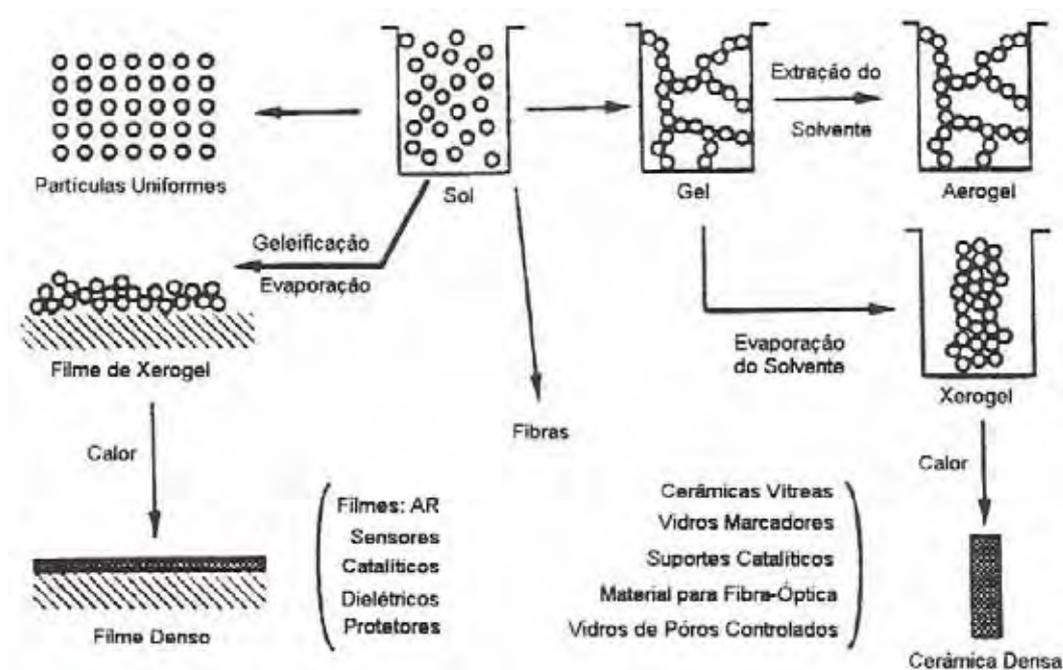
O sistema resultante da geleificação do sol é caracterizado por uma rede rígida e porosa de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas imersa em um meio líquido independente, usa-se o termo gel. Se ele é formado por partículas coloidais é chamado de gel particulado e se é formado por cadeias poliméricas chama-se gel polimérico. Além disso, seus poros têm dimensões menores que  $10^{-6}$  m, por isso são chamados poros submicrométricos [33].

### 2.4 – O processo Sol–Gel dos alcóxidos de silício.

Os sols podem ser obtidos por meio de vários processos [36, 37, 38]. Para se preparar um sol utilizando o processo sol–gel é necessário ter um precursor. Na maioria das vezes o precursor é um elemento metálico que contém vários elementos ligantes, que podem ser orgânicos ou inorgânicos. É muito comum no processo sol–gel o uso de alcóxidos metálicos como precursores na obtenção de sols e, conseqüentemente, géis. Neste trabalho, o precursor utilizado foi o Tetraetilortosilicato (TEOS), que possui a sílica como elemento “metálico” e o radical etil como ligante orgânico.

O processo sol–gel global da sílica está relacionado com as reações de hidrólise e condensação (com a produção de ligações do tipo Si-O-Si e liberação de água ou álcool) do alcóxido de silício [39, 40], geleificação, envelhecimento e secagem dos géis [41, 42]. A secagem é considerada o ponto mais crítico do processo, pois é nela que se tem a possibilidade de obter peças monolíticas ou preservar as propriedades estruturais do gel úmido [42]. Existem, basicamente, três métodos usuais na preparação dos géis: a secagem por evaporação (xerogel), a secagem supercrítica (aerogel) e a secagem por sublimação do solvente (criogel). Vários fatores que influenciam a evolução das reações

de hidrólise e condensação determinam a forma do produto final, que pode ser um gel vítreo monolítico, uma fibra, um pó fino monodisperso, um filme fino ou até uma cerâmica. Isso significa que há uma grande dependência das condições iniciais. A Figura 2.1 mostra um resumo dos passos do processo sol-gel na preparação de alguns materiais como produto final.



**Figura 2.1** - Esquema mostrando o resumo dos passos do processo sol-gel na preparação de materiais ( Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing – Brinker, C. Jeffrey; Scherer, George W. – Academic Press, Inc. p.1, 1990 )

A reação de hidrólise entre o alcóxido de silício e a água pode ser catalisada por ácido ou por base. Em geral, alcóxido e água são imiscíveis, de tal forma que eles necessitam de um solvente em comum, como por exemplo, o álcool, que normalmente é utilizado como meio homogeneizante para promover a hidrólise no processo sol-gel convencional [43]. A hidrólise também pode ser promovida através de um método alternativo sem que haja necessidade de utilizar solventes alcoólicos [44, 45], o ultra-som. Isso acontece porque a hidrólise por ultra-som produz álcool, que por sua vez, ajuda na dissolução mútua do alcóxido e água, fazendo com que a taxa de reação durante a ação do ultra-som aumente.

Para se compreender as reações envolvidas no processo é preciso entender a composição de um alcóxido e para isso, é importante lembrar das características de

algumas moléculas orgânicas. Um alcano é uma molécula que contém apenas carbono e hidrogênio, ligados por uma ligação covalente simples. Como exemplo, tem-se o metano ( $\text{CH}_4$ ), o etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) e, em geral, aquelas moléculas que são representadas pela fórmula ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ). Um alquil é um ligante formado por uma molécula de alcano que teve um hidrogênio removido. Como exemplo, tem-se o metil ( $-\text{CH}_3$ ) ou o etil ( $-\text{C}_2\text{H}_5$ ), onde (-) representa um elétron disponível para formar qualquer ligação. O álcool é uma molécula formada pela ligação de um grupo hidroxila ( $\text{OH}$ ) a uma molécula de alquil, como o metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ou o etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Finalmente, um alcóxido é um ligante formado pela remoção de um próton (hidrogênio) que compõe o grupo hidroxila da molécula. Alguns exemplos são o metóxido ( $-\text{OCH}_3$ ) e o etóxido ( $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ). Já um alcóxido metálico é uma molécula formada pela ligação do ligante alcóxido a um metal (M). Por exemplo,  $\text{M}(\text{OCH}_3)_n$  ou  $\text{M}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ , onde n é a valência do metal. Os alcóxidos metálicos são moléculas que pertencem à família dos compostos organometálicos, ou seja, possuem um ligante orgânico preso a um metal. Os alcóxidos metálicos mais estudados são basicamente dois: o Tetraetilortosilicato (TEOS), também conhecido como Tetraethoxysilane ou até Tetraetóxido de Silício, cuja fórmula química é  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  e o Tetrametilortosilicato (TMOS),  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , também conhecido Tetramethoxysilane ou Tetrametóxido de Silício.

É importante enfatizar que os compostos organometálicos são definidos como sendo compostos formados por um metal ligado diretamente a um átomo de carbono e não ligado a um átomo de oxigênio como ocorre nos alcóxidos metálicos. Sendo assim, classificar os alcóxidos metálicos como organometálicos é um erro muito comum que ocorre frequentemente na literatura.

Como os alcóxidos metálicos são compostos que reagem “facilmente” com a água, eles são bastante usados como precursores do processo sol-gel. É possível descrever a cinética do processo sol-gel sob vários níveis de sofisticação. Porém, no nível mais simples, utiliza-se somente a concentração dos grupos funcionais sem se preocupar com as características da ligação que esses grupos formam com o átomo de silício. Sendo assim, é necessário apenas três reações para descrever todo o processo: a reação de hidrólise, de condensação com produção de álcool e de condensação com produção de água.

## 2.4.1 – Hidrólise e Policondensação

O termo hidrólise está associado à decomposição pela água, porém esse processo dificilmente ocorre só em presença de água. Quase sempre é necessário haver um agente que favorece a reação, o chamado catalisador. Na hidrólise do TEOS ou TMOS usamos com frequência como catalisadores um ácido (HCl, por exemplo) ou uma base (NH<sub>3</sub>, por exemplo)[3]. A hidrólise depende de vários fatores como o pH da solução, a quantidade de água, a temperatura, a homogeneização, além do catalisador que acabamos de citar. Por depender de todos esses fatores citados, dentre outros, a hidrólise pode não se completar. Uma forma simplificada de representar a hidrólise dos alcóxidos de silício [2, 3] está esquematizada abaixo, mostrando que o radical hidroxila liga-se diretamente ao metal.



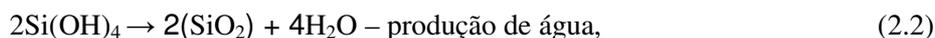
onde:

Si é o elemento “metálico”.

R é um radical alquil.

ROH é o álcool formado na reação.

Com a hidrólise, como já observado, há o aparecimento de álcool, que por sua vez acelera a homogeneização da mistura e, conseqüentemente, a hidrólise. Depois da hidrólise pode ocorrer a policondensação que está associada, especificamente, a duas reações de condensação: uma com produção de água e outra produzindo álcool. Essas reações estão envolvidas com o grupo silanol [Si(OH)<sub>4</sub>] e tem como produto o óxido de sílica (SiO<sub>2</sub>) e água ou álcool. As reações podem ser resumidas da seguinte forma:



Como a água é um subproduto da própria reação de condensação, a razão molar  $r = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Si}]$  com valor igual a 2 seria, teoricamente, suficiente para completar a

hidrólise. Porém, mesmo com água em excesso ( $r > 2$ ) ela pode não se completar. Isso ocorre, principalmente, devido a reações reversas que procuram restabelecer as ligações Si-OR dos alcóxidos, como as reações reversas de esterificação e alcoólise (reversas das eq. 2 e 3). Em condições ácidas, por exemplo, a hidrólise do TEOS só ocorre completamente quando  $r$  é maior que 4 [3].

Sabe-se que o TEOS e a água são imiscíveis [46]. Por isso, o estudo cinético das reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício tem sido feito na presença de agentes homogeneizantes como o álcool e a acetona [47, 48]. Algumas conclusões é que, como já dito, o álcool pode promover a reação de esterificação ou de alcoólise. Além disso, o comprimento do radical alquil do solvente utilizado e o grau de ramificação do grupo alcóxido também retarda a reação de hidrólise dos alcóxidos de silício [39].

Outra conclusão é que a condensação da sílica em meio ácido ( $\text{pH} < 2$ ), resulta na formação de cadeia polimérica de sílica com baixa ramificação por causa da baixa velocidade de condensação. Aumentado o pH e o conseqüente aumento de velocidade, leva à formação de cadeias mais ramificadas [36].

Através de estudos de NMR [49], conclui-se que no sistema TEOS-álcool-água a técnica consegue separar somente as reações de hidrólise e policondensação para altas concentrações de água. Já para o sistema TMOS-metanol-água, é possível concluir [40, 50] que a taxa de reação de hidrólise em condição ácida é maior que a soma de ambas as taxas de condensação com produção de álcool e água. Porém, não é possível estudar a hidrólise do TMOS separadamente, porque a reação é muito rápida para ser seguida por NMR. Conclui-se então que, na maioria dos casos, não é a reação de hidrólise que limita o tempo de geleificação e que ambos os processos de condensação são competitivos na geleificação. Em muitos casos, dependendo dos fatores já mencionados que interferem na hidrólise, as reações (hidrólise e condensação) podem ocorrer simultaneamente [50, 51].

Preparar materiais monolíticos através do processo sol-gel exige que as reações de hidrólise e condensação sejam completas e se dêem de forma controlada. Assim, as condições que determinam os parâmetros associados à evolução dessas reações devem ser rigorosamente obedecidas. Controlar os parâmetros é essencial para definir a estrutura e propriedade do produto final. Para isso, a razão molar  $r = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Si}]$  pode variar de 1 a 50 ou mais na hidrólise, e a concentração de ácido ou base pode variar de menos que 0,01 a 7 molares [52, 53], de acordo com o produto final que se deseja obter.

Para não haver a necessidade de se utilizar solventes para homogeneizar a mistura precursora, um método alternativo é submetê-la a uma intensa radiação ultra-sônica [54, 55]. O método foi reportado por Tarasevich e consiste em submeter o sistema a intensa radiação ultra-sônica (~20kHz) gerada por um transdutor imerso na mistura. Percebe-se claramente a transição do estado não homogêneo para o homogêneo a partir de um borbulhar violento da mistura. Os géis preparados dessa forma são chamados de sonogéis.

Como efeito, o ultra-som emulsifica a mistura [2], dando início à hidrólise. O aparecimento do álcool faz com que a homogeneização da mistura aumente e como consequência a reação de hidrólise passa a ser mais rápida. Isso acontece porque alguns pontos do líquido ficam sujeitos a alta pressão e se aquecem por estarem sob o efeito de ondas ultra-sônicas. Esse efeito é chamado de cavitação. Avnir [56] afirmou que esse processo se dá de forma satisfatória para o sistema TMOS-água, mas de forma bastante lenta para o sistema TEOS-água. No entanto, Zarzycki [2] concluiu que com uma rotação de ~20.000 rpm é possível homogeneizar, de forma irregular e quase sem controle, o sistema TEOS-água. Ele realizou também um estudo criterioso com o intuito de entender quais os mecanismos associados à sono-catálise e, através da comparação das propriedades estruturais dos sonogéis e dos géis clássicos, concluiu que a sono-hidrólise do TEOS e TMOS era satisfatória mesmo na presença de pequenas partículas de SiO<sub>2</sub> (Aerosil). Percebeu também que, para temperaturas constantes, o tempo de geleificação está diretamente relacionado com a dose de ultra-som aplicada. Ainda, viu que os sonogéis apresentavam maior densidade que os géis clássicos e que tinham comportamento diferente desses géis, quando submetido a um tratamento térmico. Finalmente, viu que a conversão de aerogéis em vidro, através da sono-hidrólise, era mais rápida. Isso significa que a radiação ultra-sônica pode ser vista como um parâmetro adicional e até utilizada para controlar a textura do gel formado.

#### 2.4.2 – Geleificação e Envelhecimento

Com a evolução progressiva das reações de hidrólise e condensação, começam a aparecer partículas primárias e consequentemente clusters, que por sua vez acabam se ligando para formar um gel. O nome do fenômeno que está associado a esta transformação é sinérese e ela está associada ao encolhimento da rede do gel através da

expulsão do líquido dos poros. A sinérise é um processo irreversível para a maior parte dos géis inorgânicos [3, 36].

De forma simplificada, pode-se explicar a formação dos géis dizendo que os clusters crescem por meio da condensação de cadeias poliméricas ou por agregação de partículas até que eles se ligam entre si, formando um cluster gigante que é chamado de gel. A conectividade do cluster gigante se estende através do recipiente que o contém de tal forma que o sol não escorre através do recipiente quando é entornado [3].

Quando o gel acaba de ser formado, ainda é possível encontrar uma grande quantidade de clusters na forma de sol, presos de alguma forma nos espaços internos, porém não conectados ao cluster gigante. O envelhecimento é o estágio em que eles se conectam de forma progressiva à rede e como consequência a dureza da rede aumenta. Sendo assim, pode-se dizer que o gel se forma efetivamente quando dois grandes clusters se ligam para formar o cluster gigante, instante esse denominado ponto de gel. A partir desse instante, com a formação de uma rede sólida contínua, o sistema passa a apresentar certa resistência elástica, porém essa ligação não difere em nada das outras ligações.

De uma forma geral, a velocidade do processo de geleificação é medida através do tempo de geleificação ( $t_{gel}$ ). Esse tempo é definido como o tempo necessário para que certo valor de viscosidade do gel seja alcançado. O grande problema é que a taxa de aumento da viscosidade varia de acordo com as condições de preparação. Assim, é possível observar um valor particular para a viscosidade em instantes diferentes para sistemas diferentes. Em função disso, se aceita [57] que o  $t_{gel}$  é o instante em que a viscosidade da solução aumenta bruscamente. Na maioria das vezes,  $t_{gel}$  pode ser reduzido variando parâmetros que podem aumentar a taxa de condensação [3, 58]. Como exemplo, para géis de sílica o tempo de geleificação é tipicamente mais rápido em presença de uma base ou HF do que quando em presença de outros ácidos.

### 2.4.3 – Secagem

A secagem é a fase do processo em que, dependendo da técnica utilizada para a obtenção do produto final, os géis resultantes são classificados de acordo com a nomenclatura: xerogel (secagem por evaporação do solvente), aerogel (extração supercrítica do solvente) e criogel (o solvente é removido por sublimação).

#### 2.4.3.1 – Xerogéis

É possível obter um xerogel retirando-se a fase líquida, remanescente das reações de hidrólise e policondensação, através do processo convencional (evaporação) de secagem dentro de estufas onde a temperatura, em geral, é inferior a 573 K. Como a secagem é um processo muito crítico quando o objetivo é obter peças monolíticas, ela deve ser processada lentamente para se evitar que ocorram trincas, uma vez que as tensões capilares podem alcançar valores elevados devido à grande diferença entre os tamanhos dos poros presentes na rede.

Resumidamente, podem-se destacar quatro fases principais nesse processo: a primeira, em que há uma diminuição no volume do gel igual ao volume do líquido perdido por evaporação [39], denominada Período de Taxa Constante (CRP); a segunda, em que o encolhimento pára e, em função disso, podem ocorrer trincas na amostra. O gel sofre uma pequena expansão devido as forças compressivas na rede que resultam da evaporação do líquido; a terceira, quando a taxa de evaporação diminui e a rede já está forte para resistir a maiores contrações; a quarta e última, onde o fluxo de líquido para a superfície da amostra cessa e o líquido passa a ser removido por evaporação e difusão através dos poros.

#### 2.4.3.2 – Aerogéis

Esse tipo de gel é obtido quando a fase líquida é retirada através de um processo supercrítico. Com isso, as forças capilares deixam de existir porque acima da temperatura e pressão crítica não existe descontinuidade entre a fase líquida e a fase gasosa.

Primeiramente, a fase líquida resultante das reações de hidrólise e policondensação é trocada por um solvente único, como a acetona, o CO<sub>2</sub> líquido, o etanol, o metanol ou a água. Depois, o gel é colocado em uma autoclave onde se remove o solvente por extração supercrítica, ou seja, uma condição em que a temperatura e a pressão estão acima daqueles valores para o ponto crítico do solvente [59, 60]. Dessa forma, os aerogéis se caracterizam por terem características bem próximas do gel úmido

e chegam a apresentar uma porosidade extremamente alta, de cerca de 98% de espaço livre.

#### 2.4.3.3 Criogéis

Os criogéis são obtidos quando a fase líquida do sistema é congelada e retirada por sublimação sob vácuo [61]. Dessa forma as forças capilares deixam de existir, pois não há menisco líquido/vapor. As propriedades estruturais dos criogéis são bastante parecidas com a dos aerogéis. Porém, como esse processo é mais demorado, ele não é muito usado para se preparar géis secos.

### 3. Procedimento Experimental

#### 3.1 Preparação de Amostras

Foram preparadas amostras de sóis de sílica a partir da sonohidrólise ácida do Tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich, 98%), usando água destilada e deionizada e HCl (Merck, 37%) como catalisador, e adições de NN-Dimetilformamida (DMF) (Merck, 99,5%) em proporções tais que a razão molar  $r_H=[H_2O]/[TEOS]$  e o volume da mistura  $V_H$  durante a hidrólise fossem, respectivamente, os mesmos para todas as adições de DMF. Os sóis foram ainda diluídos com água deionizada depois da hidrólise de modo a obter sóis finais com a mesma concentração de sílica em todas as amostras.

Os seguintes símbolos são usados para descrever a preparação de amostras:

- $r_H$  – razão molar entre água e TEOS na hidrólise,  $r_H=[H_2O]/[TEOS]$ .
- $R$  – razão molar entre DMF e TEOS na hidrólise,  $R=[DMF]/[TEOS]$ .
- $V_H$  – volume da mistura na hidrólise.
- $\mathcal{V}^\circ$  - volume molar da substância.

Na preparação das amostras teve-se como objetivo manter constante:

- $r_H = 6,45$ .
- $V_H = 38 \text{ cm}^3$ .
- $C_{Si} = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ eq/cm}^3$  – concentração de silício no sol resultante.

e variar o valor de  $R$  entre 0 e 4, para se estudar especificamente o efeito da adição da DMF. Para isso o volume de TEOS foi determinado com base na seguinte equação:

$$V_H = V_{TEOS} [1 + r_H(\mathcal{V}_{H_2O}^\circ / \mathcal{V}_{TEOS}^\circ) + R(\mathcal{V}_{DMF}^\circ / \mathcal{V}_{TEOS}^\circ)],$$

onde

- $\mathcal{V}_{H_2O}^\circ = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .
- $\mathcal{V}_{TEOS}^\circ = 223,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .
- $\mathcal{V}_{DMF}^\circ = 76,95 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

A preparação das amostras foi realizada em três etapas: hidrólise, correção de  $C_{Si}$  no sol resultante por adição de água deionizada e correção do pH por adição de solução 0,1 N de NaOH. A hidrólise ácida foi realizada pela adição de solução 0,1 N de HCl como catalisador, de modo que o pH de hidrólise era cerca de 2,0.

Para promover a sono-hidrólise, a mistura foi submetida à estimulação ultra-sônica numa potência constante de cerca de  $0.7 \text{ W/cm}^3$  durante 10 minutos, usando um equipamento da Unique que opera a 20 kHz com um transdutor de 13 mm de diâmetro imerso na mistura. A hidrólise foi promovida em um becker e nessas condições foi possível perceber que a reação atingiu sua taxa máxima em cerca de 4 minutos após o início da aplicação do ultra-som [62, 63]. Essa conclusão é evidente porque, após esse período, a mistura sofreu uma mudança significativa na aparência, passando de um aspecto turvo, característico da mistura heterogênea de alcóxido e água, para uma aparência homogênea e translúcida, característica do sol hidrolisado. Além disso, o ruído que existia na fase heterogênea desapareceu por completo na fase homogênea. Nos últimos 6 minutos do processo nenhuma mudança foi observada. Por último, foi adicionado aos sóis água deionizada de modo a obter sóis resultantes com a mesma concentração de sílica. A mistura ainda foi submetida à radiação ultra-sônica por mais 2 minutos para completa homogeneização. A temperatura das amostras depois dessas etapas situava-se em torno de  $70^\circ \text{ C}$ . As amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente antes da elevação do pH para cerca de 4,5 pela adição de solução 0.1 N de NaOH sob agitação mecânica. Ainda que as amostras com adição de DMF já apresentassem pH mais elevado depois da hidrólise, a mesma quantidade de base (3.5 ml) foi adicionada a todas as amostras para aproximar as mesmas condições em todas elas. A elevação do pH é desejada para acelerar as reações de policondensação e acelerar o processo de geleificação e envelhecimento [52, 53, 64].

As amostras foram então vertidas em recipientes cilíndricos de plástico (~7ml e ~2 cm de diâmetro) selados com filmes de parafina para geleificação e envelhecimento em condições perfeitamente saturadas. A tabela I mostra as quantidades e proporções utilizadas nas etapas de preparação das amostras.

**Tabela I.** Preparação de sóis de sílica com adição de DMF (os erros não especificados estão em torno de  $\pm 0,1 \text{ cm}^3$ ).

<i>R</i>	Etapa de Hidrólise				Diluição do sol	
	TEOS ( $\text{cm}^3$ )	H <sub>2</sub> O ( $\text{cm}^3$ )	0.1N HCl ( $\text{cm}^3$ )	DMF ( $\text{cm}^3$ )	H <sub>2</sub> O ( $\text{cm}^3$ )	
0	25,0	8,0	$5,00 \pm 0,05$	0	37,9	
2	17,2	3,9	$5,00 \pm 0,05$	11,9	13,1	
3	14,9	2,7	$5,00 \pm 0,05$	15,4	5,8	
4	13,1	1,8	$5,00 \pm 0,05$	18,1	0	

Os sóis resultantes foram mantidos em condições saturadas por 30 dias à 40°C para completa geleificação e envelhecimento. Foram obtidas peças monolíticas de géis úmidos. Esses géis foram caracterizados pela medida da densidade, análise Termogravimétrica (TG) e por difração de raio-X a baixo ângulo (SAXS).

Para obter aerogéis, a fase líquida dos géis úmidos foi trocada por etanol à temperatura ambiente. O volume do etanol em torno do gel, cerca de 10 vezes o volume aparente do gel, foi trocado a cada 24 h durante 10 dias. O etanol foi então trocado por CO<sub>2</sub> líquido dentro de uma autoclave. Em seguida, o CO<sub>2</sub> foi extraído em condições acima do seu ponto crítico ( $T_C = 31 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_C = 74 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ ), num processo denominado extração supercrítica do CO<sub>2</sub>. Amostras cilíndricas monolíticas de aerogéis de cerca de 1cm de diâmetro e 2 cm de altura foram obtidas após o processo. Os aerogéis foram estudados pela medida da densidade, adsorção de nitrogênio e SAXS.

## 3.2 – Métodos Experimentais

### 3.2.1 – Espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS)

#### 3.2.1.1 – Antecedentes Teóricos.

Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) é uma técnica utilizada para se estudar estruturas heterogêneas de dimensões coloidais [65]. Usando essa técnica, é possível medir um padrão de intensidade em função do ângulo de espalhamento fazendo incidir sobre a amostra um feixe de raios-X de baixa divergência. Isso acontece porque a não homogeneidade da densidade de elétrons no interior da amostra é capaz de produzir um espalhamento coerente do feixe. Podem-se analisar dimensões típicas de algumas centenas de ângstrons dentro de uma faixa angular relativamente estreita do espalhamento, ou a pequenos ângulos, pois o tamanho típico das heterogeneidades analisadas é muito maior do que o comprimento de onda da radiação utilizada. Tamanhos diferentes e formas características podem ser distinguidos num experimento de SAXS porque o padrão angular ou domínio da intensidade segue uma relação inversa entre o tamanho da heterogeneidade e o ângulo de espalhamento.

O contraste de densidade eletrônica entre diferentes regiões da amostra fornece, em geral, um perfil de intensidade que representa a distribuição de massa dentro do material. A amplitude de espalhamento deve ser proporcional ao número de elétrons por unidade de volume, ou seja, à densidade eletrônica das partículas, caso elas estejam imersas no vácuo. Se estiverem imersas em outro meio, caso mais comum, apenas a diferença de densidade eletrônica será relevante no espalhamento. A intensidade espalhada será proporcional ao quadrado da amplitude de espalhamento e, conseqüentemente, proporcional ao quadrado da diferença de densidade eletrônica entre as partículas e o meio no qual elas estão imersas.

Em sistemas isotrópicos, a intensidade de SAXS,  $I(q)$ , função da forma e tamanho das partículas, é caracterizada em termos do módulo do vetor de espalhamento do espaço recíproco,  $q$ , definido por

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (3.1)$$

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

$$L \sim \frac{1}{q}. \quad (3.2)$$

Assim, é possível estudar um objeto em diferentes escalas de resolução variando-se o intervalo de  $q$  (ou a região angular). Em geral, partículas coloidais de pequenas dimensões produzem largos domínios na curva de intensidade de espalhamento  $I(q)$  e partículas de grandes dimensões produzem domínios estreitos.

Na região de baixos valores de  $q$ , a lei de Guinier [66] fornece a intensidade de espalhamento,  $I(q)$ , por um sistema de  $N$  partículas idênticas espalhando independentemente o feixe. Assim,

$$I(q) = N(\Delta\rho)^2 v^2 \exp\left(\frac{-R_G^2 q^2}{3}\right), \quad (3.3)$$

onde  $R_G$  é o raio de giração das partículas de volume  $v$  e  $\Delta\rho$  a diferença entre as densidades eletrônicas das partículas e da matriz na qual elas estão dispersas. A lei de Guinier é válida para baixos valores de  $q$  tal que  $qR_G < 1$ . Podem ocorrer afastamentos da lei de Guinier se, por exemplo, o sistema apresentar uma distribuição de tamanho de partículas e/ou as partículas não estiverem suficientemente diluídas, de tal forma que há interferência entre o espalhamento de cada partícula.

O raio de giração é definido através da distância média quadrática de todos os elétrons do centro de gravidade da partícula. Ele é uma medida intuitiva do tamanho espacial do objeto espalhador e é definido pela integral ao longo do volume da partícula:

$$R_G^2 = \frac{\iiint r^2 dv}{\iiint dv}. \quad (3.4)$$

O gráfico de  $\log I(q)$  versus  $q^2$  na região  $q \rightarrow 0$  (plot de Guinier) deve resultar numa reta com inclinação igual a  $R_G^2/3\ln 10$ . Se o sistema for monodisperso de partículas esféricas de raio  $r$  teremos

$$R_G^2 = \frac{3}{5}r^2. \quad (3.5)$$

Para um sistema polidisperso, ou seja, cujo tamanho das partículas não é uniforme, o valor de  $R_G$ , observado pela lei de Guinier, está associado, predominantemente, às partículas maiores [66]. Neste caso, traçando-se um gráfico  $\log I(q)$  versus  $q^2$  baseado na Equação 3.3, é possível obter apenas um valor médio de  $R_G$  com peso muito grande das partículas maiores no espalhamento.

A intensidade de espalhamento  $I(q)$  para altos valores de  $q$ , correspondente à parte assintótica da curva  $q \rightarrow \infty$ , tal que  $qL \gg 1$  para toda dimensão  $L$  da partícula, segue a lei de Porod [67]

$$I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S q^{-4}, \quad (3.6)$$

onde  $S$  é a superfície de interface entre a partícula e a matriz. Essa lei é válida para partículas de tamanhos dissimilares, independentemente do estado de compactação, ou seja, da fração de volume  $\varphi$  que elas ocupam na amostra, desde que  $qL \gg 1$  para qualquer dimensão  $L$  das partículas (ou fases). Também a interface tem ser perfeitamente lisa (superfície não fractal) e deve possuir um contorno bem nítido (não difuso) [68]. Um gráfico de  $\log I(q)$  versus  $\log q$  na região de Porod deve ser uma reta com inclinação -4, de tal forma que a quantidade  $I(q)q^4$  deve ser uma constante, frequentemente indicada por  $K_p$ , chamada de constante da lei de Porod. Ou seja:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = K_p = 2\pi(\Delta\rho)^2 S. \quad (3.7)$$

A integral,  $Q$ , da intensidade de SAXS no espaço recíproco  $q$  correspondente a um sistema de duas densidades eletrônicas é dada por [67]

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = 2\pi^2(\Delta\rho)^2 \phi(1 - \phi)V, \quad (3.8)$$

onde  $\phi$  e  $(1-\phi)$  são as frações de volume das fases e  $V$  é o volume da amostra. A integração até o infinito, acima de certo valor máximo,  $q_m$ , experimentalmente mensurável, é feita por extrapolação usando  $K_p$  da lei de Porod (Eq. 3.7). Durante transformações onde as frações de volume das fases e a diferença de densidade eletrônica ( $\Delta\rho$ ) permanecem constantes, a integral  $Q$  permanece invariável. Isto ocorre, por exemplo, num sistema de partículas crescendo por “coarsening” ou num processo de agregação.

Das Eqs. 3.7 e 3.8, vem [67]

$$\frac{S}{V} = \pi\phi(1 - \phi) \frac{K_p}{Q}, \quad (3.9)$$

indicando que se pode obter a superfície de interface por unidade de volume  $S/V$ , tão somente, através da medida de  $I(q)$ , desde que a fração de volume de uma das fases seja conhecida.

Como complemento, no caso de partículas sólidas e certa porosidade  $\phi$  compoendo a estrutura, o tamanho médio de poros,  $l_{\text{Porod}}$ , e o tamanho de partículas sólidas,  $l_s$ , podem ser obtidos por:

$$l_{\text{Porod}} = \frac{4\phi}{S/V} \quad \text{e} \quad l_s = \frac{4(1-\phi)}{S/V}. \quad (3.10)$$

Pode-se utilizar o limite de Porod para corrigir o fundo (“background”) difuso que pode estar presente nos dados de SAXS devido a flutuações de densidade eletrônica eventualmente presentes nas fases individuais [68]. Se assim for, um gráfico de  $I(q)q^4$  versus  $q^4$  não será uma constante para  $q \rightarrow \infty$ , mas apresentará uma contribuição adicional em altos valores de  $q$ , normalmente com dependência linear sobre  $q^4$ , que poderá ser subtraída do espalhamento principal.

Frequentemente, os géis de sílica apresentam estruturas que se comportam como fractais de massa. A intensidade de SAXS,  $I(q)$ , obtida por uma estrutura fractal de massa apresenta uma dependência em  $q$  dada por

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \quad (1 < \alpha < 3), \quad (3.11)$$

dentro de um intervalo de  $q$  definido por  $\xi \gg q^{-1} \gg a$ , onde  $\xi$  é o tamanho característico da estrutura fractal de massa,  $a$  o tamanho característico da partícula primária que compõe a estrutura [69] e  $a$  ( $1 < a < 3$ ) uma medida aparente da dimensão fractal de massa  $D$  da estrutura.

### 3.2.1.2 – SAXS experimental

As medições de SAXS foram realizadas usando radiação de luz síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, SP, Brasil) com comprimento de onda  $\lambda = 0,1608$  nm. O feixe foi monocromatizado por um monocromador de silício e colimado por um conjunto de fendas, definindo uma geometria de feixe pontual. Um detector de raio-X unidimensional sensível à posição foi usado para registrar a intensidade do SAXS em função do módulo do vetor espalhamento  $q = (4\pi/\lambda)\text{sen}(\theta/2)$ , onde  $\theta$  é o ângulo de espalhamento. A condição experimental permitiu obter dados de SAXS desde  $q_0=0,13$  nm<sup>-1</sup> até  $q_m= 3,4$  nm<sup>-1</sup> em intervalos de  $\Delta q = 4,87 \cdot 10^{-3}$  nm<sup>-1</sup>. Os dados foram corrigidos pela atenuação da amostra e pelo espalhamento parasita, e normalizados com relação à intensidade do feixe e o logaritmo da atenuação, que é proporcional à espessura da amostra.

### 3.2.2 – Adsorção de Nitrogênio

Conhecer os parâmetros estruturais permite entender a evolução de catalisadores e outros materiais porosos durante o processo de preparação. Além disso, dá uma base útil para se modificar o método a fim de obter os resultados desejados.

A porosidade e a área superficial são propriedades fundamentais para a preparação de catalisadores, sendo critérios cruciais para catalisadores sólidos, determinando a acessibilidade de sítios ativos e, desta forma, a atividade catalítica [70]. A forma estrutural dos poros de um catalisador heterogêneo controla o fenômeno de transporte e governa a seletividade em reações catalisadas.

Vários catalisadores heterogêneos e outros materiais de interesse são sólidos porosos e a textura dos poros resulta do método de preparação destes sólidos. É muito

comum ser encontrado um ou mais tipos de grupos de poros nesses materiais, sendo que seu tamanho e volume também dependem do método de preparação.

Os poros podem ser classificados em várias categorias de acordo com do seu tamanho [71]:

Microporos	< 2 nm,
Mesoporos	2 a 50 nm,
Macroporos	> 50 nm.

Se um gás ou vapor é colocado em contato com uma superfície sólida limpa, haverá uma interação entre eles e as partículas livres poderão se prender à superfície do sólido formando uma camada adsorvida [71].

Em geral, o sólido é chamado de *adsorvente*, o vapor ou gás adsorvido de *adsorbato* e o gás não-adsorvido de *adsortivo*.

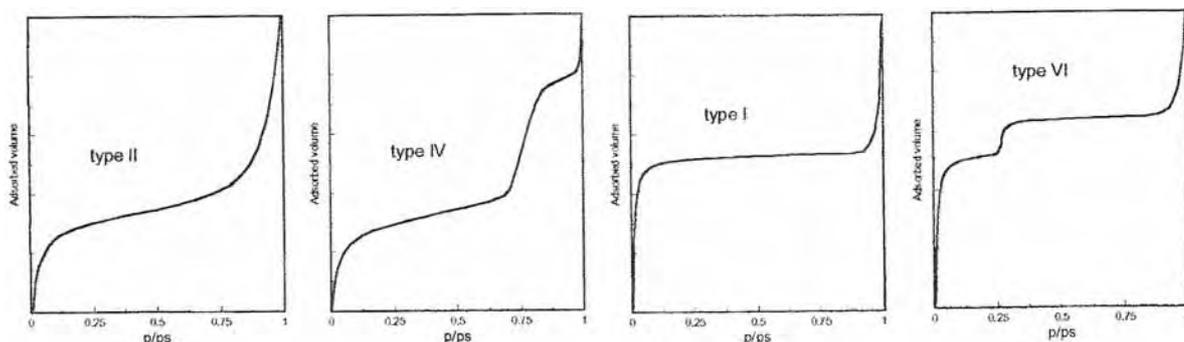
No caso de um sólido de composição e textura bem definidos, o volume,  $V_{\text{ads}}$ , adsorvido a uma temperatura,  $T$ , depende somente da pressão de equilíbrio,  $p$ , de tal forma que:

$$V_{\text{ads}} = f(p/p_o)_T \quad (3.12)$$

sendo  $p_o$  a pressão de saturação do gás.

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

A textura da porosidade é o que determina a forma da isoterma. Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) as isotermas podem ser classificadas em seis tipos. No entanto, quatro tipos são mais usualmente encontrados na caracterização de catalisadores [70, 72], de acordo com a Fig. 3.1.

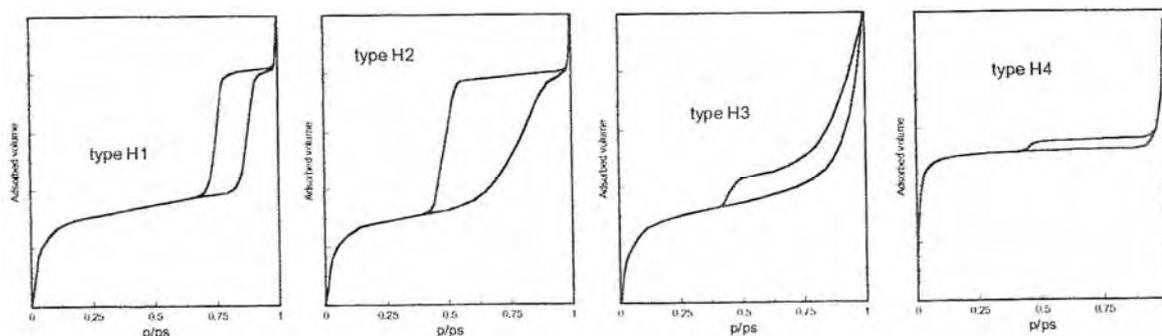


**Figura 3.1** – Os quatro tipos de isothermas de adsorção de nitrogênio comumente encontrados [72].

- *Isotherma Tipo I (Sólidos Microporosos)*: ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Sistemas que apresentam microporos são descritos por ela. Nesses sistemas, os poros têm diâmetro pouco maior que o diâmetro da molécula do gás e a adsorção ocorre a pressões relativas muito baixas devido à forte interação entre a parede de poros e o adsorbato [70].
- *Isotherma Tipo II (Sólidos Macroporosos)*: quando a pressão relativa é baixa, prevalece a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. Porém, se a pressão relativa for alta, a adsorção multicamada é tal que a espessura do adsorbato aumenta progressivamente até a pressão de condensação ser alcançada [71].
- *Isotherma Tipo IV (Sólidos Mesoporosos)*: o processo não é diferente do que ocorre nos sólidos macroporosos se a pressão relativa for baixa. Para altas pressões relativas, no entanto, a adsorção em mesoporos se dá com a formação de multicamada até ocorrer a condensação naquela classe de poros correspondente à pressão em questão, segundo a equação de Kelvin, relacionando o tamanho de poro e a pressão de condensação (maiores mesoporos = pressões superiores), o que proporciona um aumento abrupto no volume adsorvido. À medida que a classe de mesoporos cresce, o volume adsorvido também cresce [70].
- *Isotherma Tipo VI (Sólidos Ultramicroporosos)*: A pressão na qual ocorre a adsorção depende da interação superfície - adsorbato. Assim, se o sólido é energeticamente uniforme, todo o processo ocorre a pressões bem definidas e uma isoterma graduada pode ser esperada. Cada degrau corresponde a adsorção sobre um grupo de lugares [72].

A *histerese* é um fenômeno cuja causa é a diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido devido à diferença de raios entre a boca do poro e o interior do poro. A geometria dos poros é quem define, predominantemente, a sua forma e pode ocorrer a diferentes valores de pressão relativa [70].

De acordo com a classificação da IUPAC, quatro tipos de histerese são conhecidos, Fig. (3.2):



**Figura 3.2** – Tipos mais frequentes de histereses em isotermas de adsorção [72].

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

Em baixa pressão, o encerramento da curva de histerese se dá a uma pressão relativa de 0,42 de nitrogênio, independentemente do adsorvente e da distribuição do tamanho de poros e está relacionado com as propriedades líquidas do adsorbato [72].

### 3.2.2.1 – Área Superficial BET

O método de adsorção gasosa é uma das maneiras mais simples de se determinar a área superficial total de sistemas porosos.

As técnicas de adsorção envolvem, basicamente, a determinação da quantidade de gás que seria necessária para preencher uma camada monomolecular (monocamada) na

superfície analisada. O volume  $V_m$  de moléculas, necessário para recobrir uma única camada, geralmente pode ser calculado na região de baixas pressões de adsorção, utilizando-se modelos teóricos como, por exemplo, o BET [71].

Se a área ( $\sigma$ ) ocupada por cada molécula do gás adsorvente for conhecida, a área superficial ( $S$ ) do material estudado pode ser determinada por:

$$S = V_m \sigma N_a / v_M, \quad (3.13)$$

onde  $N_a$  é o número de Avogadro e  $v_M$  é o volume molar do gás.

Na literatura são propostos vários modelos para descrever o fenômeno da adsorção gasosa em materiais porosos. O modelo desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BET) em 1940 é o de maior aceitação na determinação da relação entre o volume de gás adsorvido em uma camada,  $V_m$ , e a pressão relativa ( $p/p_0$ ). O volume de gás adsorvido,  $V_{ads}$ , é determinado por três parâmetros na equação BET, assumindo que [73]:

1. O calor de adsorção da primeira monocamada é constante (a superfície é uniforme no que diz respeito à adsorção);
2. A interação lateral das moléculas adsorvidas é desprezível;
3. As moléculas adsorvidas podem agir como uma nova superfície de adsorção e o processo pode se repetir com adsorção em multicamadas;
4. O calor de adsorção de todas as monocamadas, exceto da primeira, é igual ao calor de condensação.

O volume adsorvido ( $V_{ads}$ ) depende da pressão relativa ( $p/p_0$ ), de  $V_m$ , de um parâmetro ( $c$ ) relacionado com o calor de adsorção e liquefação (alto  $c$  = forte interação adsorbato-adsorvente) de um parâmetro ( $n$ ) relacionado com a média de número de camadas que podem se formar sobre o sólido. A equação BET de três parâmetros tem a seguinte forma:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_0(1 - (n+1)(p/p_0)^n + n(p/p_0)^{n+1})}{(1 - p/p_0)(1 + (c-1)(p/p_0) - c(p/p_0)^{n+1})}. \quad (3.14)$$

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

$$V_{\text{ads}} = V_m \frac{c \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (c-1) \frac{p}{p_0}\right]}. \quad (3.15)$$

As heterogeneidades na superfície dos sólidos, relevantes para baixos valores de pressão, são desprezadas no modelo BET. Além disso, as interações entre as moléculas adsorvidas modificam as isotermas em altas pressões. Isto torna a Eq. 3.14 válida somente para pressões relativas ( $p/p_0$ ) compreendidas entre 0,05 e 0,35. Neste domínio de pressão, a quantidade  $p/V_{\text{ads}}(p-p_0)$  em função de ( $p/p_0$ ) é linear e permite determinar o valor de  $V_m$  a partir dos coeficientes angular ( $a$ ) e linear ( $b$ ), resultando:

$$V_m = \frac{1}{a + b}. \quad (3.16)$$

Desta forma, a área de superfície específica  $S_{\text{BET}}$  do sólido corresponde à área de superfície em 1g de sólido recoberta pelo número de moléculas de gás contidas no volume de monocamada  $V_m$  (Eq. 3.13).

### 3.2.2.2 – Distribuição de Tamanhos de Poros e o Método $t$ -Plot

O processo de condensação capilar na adsorção pode ser descritos por muitos métodos, baseados na Equação de Kelvin. Conforme a pressão aumenta, a espessura da camada adsorvida nas paredes dos poros aumenta e, particularmente, a condensação capilar nos poros também aumenta, cujo raio do núcleo (i.e. o núcleo correspondente ao espaço vazio dentro dos poros) foi reduzido ao tamanho do raio de Kelvin  $r_k$ , definido por:

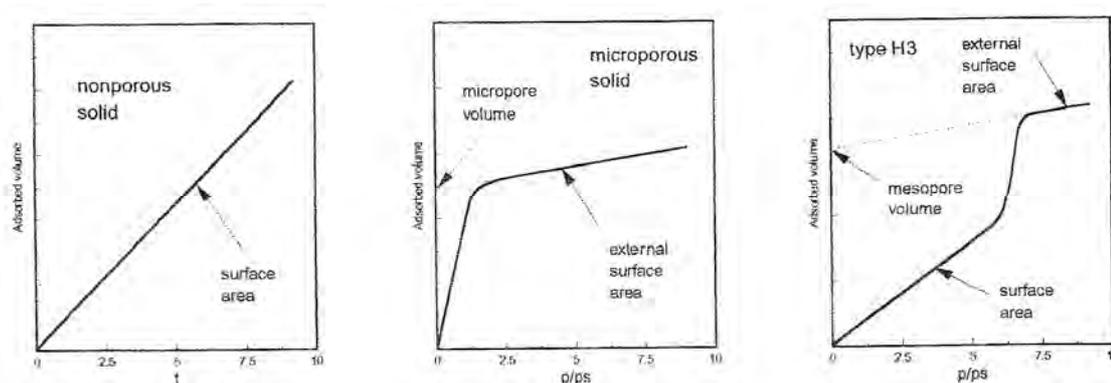
$$r_k = \frac{-2\gamma v_1}{RT \ln(p/p_0)}, \quad (3.17)$$

onde  $v_1$  é o volume molar e  $\gamma$  é a tensão superficial do líquido condensado.

Um modelo geométrico hipotético (usualmente cilíndrico) possibilita o cálculo de quanto a espessura da camada adsorvida contribui na adsorção total e, conseqüentemente, o volume de poros.

Para se calcular o volume de microporos, o método  $t$ -plot é o mais usado. Esse método está baseado na observação de que, o volume adsorvido por unidade de superfície (espessura estatística  $t$  da camada adsorvida) versus pressão segue uma curva única independente do sólido. Se for plotada uma curva  $V_{ads}$  versus  $t$  (por isso método  $t$ -plot), pode-se obter uma linha reta passando pela origem do eixo (Fig. 3.3). A inclinação  $m$  é diretamente proporcional à área superficial  $S$  do sólido [73].

Se há microporos, conforme eles vão sendo progressivamente preenchidos, a superfície de adsorção diminui fazendo com que a inclinação da curva  $t$  decresça (antes do preenchimento completo dos microporos) até que uma linha reta, cuja inclinação corresponde à área superficial externa dos microporos, seja observada (normalmente).



**Figura 3.3** – As formas de  $t$  – plot normalmente encontradas em adsorção de nitrogênio [72].

Quando extrapolado para  $t = 0$ , essa linha dá um intercepto positivo que corresponde ao volume adsorvido necessário para preencher os microporos.

Para que esse método tenha sucesso na obtenção da distribuição de poros é fundamental a escolha correta da isoterma de referência (isoterma utilizada para se determinar a dependência de  $t$  vs.  $p/p_0$ ). No limite de formação da primeira camada da isoterma, ela depende da interação superfície-adsorbato que está representada pelo parâmetro ( $c$ ) na equação do BET. Na verdade não existe uma isoterma que seja adequada para todos os sólidos. Porém, muitas isotermas têm sido propostas para diferentes classes de sólidos (óxidos, carvões ativos, etc.). A mais amplamente utilizada como parte da isoterma de referência é a de Harkins & Jura para poros cilíndricos, cuja forma matemática é [73]:

$$t = \left[ \frac{13,99}{0,034 - \log(p/p_0)} \right]^{1/2} \quad (3.18)$$

O raio do poro cilíndrico é dado pelo raio de Kelvin e pela espessura do filme da multicamada adsorvida  $t$ .

$$r_p = r_k + t, \quad (3.19)$$

onde  $r_p$  é o raio do poro e  $t$  a espessura estatística da camada adsorvida. Valores de  $t$  podem ser derivados de isotermas padrão.

O método de Harkins & Jura tem sido amplamente utilizado para se obter a distribuição de volume de poros em função do tamanho de poros. A escolha de um modelo geométrico de poros permite o cálculo da área superficial em função do tamanho de poros.

### 3.2.3 – Análise Térmica

Uma maneira conveniente de se obter informações relacionadas à evolução estrutural de amostras é utilizar os métodos de análise térmica. Esses métodos possibilitam obter medidas de propriedades físicas e químicas que variam em função da temperatura como, por exemplo, transições de fase de primeira ordem (Análise Térmica Diferencial - DTA), variações de massa (Análise Termogravimétrica - TG) e variações da dimensão linear (Dilatometria - DL) [74].

#### 3.2.3.1 – Análise Termogravimétrica (TG)

O instrumental básico da termogravimetria é uma balança de precisão e um forno programado para que a temperatura aumente linearmente com o tempo (Fig. 3.4). Os resultados são apresentados na forma de uma curva termogravimétrica (TG), em que se registra a variação de peso em função da temperatura ou do tempo, ou na forma da curva termogravimétrica derivada (DTG), em que se registra a primeira derivada da TG contra a variação de temperatura ou do tempo.



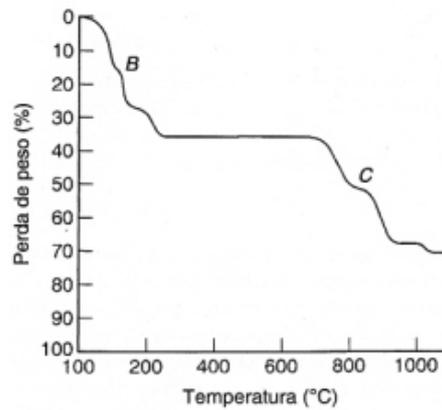
**Figura 3.4** – Termobalança utilizada nas medições de TG.

Quatro aplicações da termogravimetria são particularmente importantes para o analista:

1. Determinação da pureza e estabilidade térmica de padrões primários e secundários.
2. Investigação das temperaturas corretas de secagem e da adequação das várias formas de pesagem para análise gravimétrica.
3. Aplicação direta a problemas analíticos (análise termogravimétrica automática).
4. Determinação da composição de ligas e misturas.

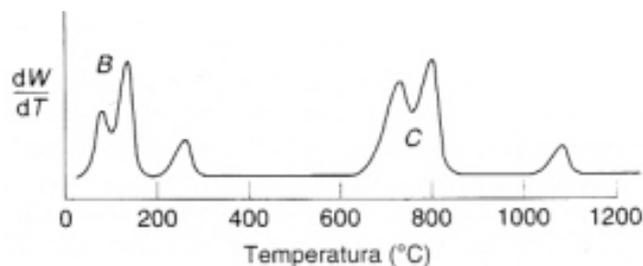
A Fig. 3.5 é uma curva termogravimétrica típica do sulfato de cobre pentahidratado,  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . As partes horizontais (patamares) são regiões em que não ocorre perda de peso. As partes curvas são regiões em que ocorre perda de peso.

Como a curva termogravimétrica é quantitativa, pode-se calcular a estequiometria do composto em uma dada temperatura.



**Figura 3.5** – Curva termogravimétrica típica do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [76]

O gráfico da velocidade de mudança de peso com o tempo,  $dW/dT$ , contra a temperatura, é a curva termogravimétrica derivada (DTG, Figura 3.6). Na curva DTG, quando não há perda de peso,  $dW/dT = 0$ . O máximo da curva derivada corresponde ao coeficiente angular máximo na TG. Quando  $dW/dT$  for um mínimo (mas não zero) ocorre uma inflexão, isto é, uma mudança do coeficiente angular na curva TG. As inflexões B e C na Figura 3.6 correspondem à formação de compostos intermediários. A inflexão B corresponde à formação do tri-hidrato  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e o ponto C, segundo Durval [75], à formação de um sulfato básico amarelo-ouro de composição  $2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ . A termogravimetria derivada é útil em muitas determinações complicadas e qualquer mudança na velocidade de perda de peso pode ser relacionada facilmente a uma depressão que indica a ocorrência de reações consecutivas. Assim, podem-se reconhecer as mudanças de peso que ocorrem em temperaturas próximas.



**Figura 3.6** – Curva termogravimétrica derivada (DTG) típica [76]

### 3.2.3.2 – Análise Termogravimétrica (TG) - Experimental

O aparelho utilizado para a análise térmica foi o Sistema de Análises Térmicas BP3000 – BP Engenharia (Analisador Térmico Diferencial, Termogravímetro e Termodilatômetro) capaz de operar em temperaturas de até 1473K, acoplado a uma CPU e um sistema para controle da taxa de aquecimento. Os ensaios foram realizados com amostras de géis úmidos de diferentes concentrações de DMF (nas razões molares  $R = 0, 2, 3$  e  $4$ ) a uma taxa de aquecimento constante de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Os dados obtidos estão relacionados com a perda percentual de massa  $\Delta m/m_0$  em função da temperatura  $T$  e a primeira derivada da curva  $\Delta m/m_0$  versus  $T$ ,  $d(\Delta m/m_0)/dT$ .

### 3.2.4 – Medida da Densidade

A densidade dos géis úmidos e dos aerogéis de diferentes concentrações de DMF foi medida através de determinações de dimensões lineares, usando um paquímetro, e gravimetria, usando uma balança analítica digital (Scientech SA 210 - 0.0001 g).

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 - Resultados

#### 4.1.1 - Géis Úmidos

A Tabela II mostra os valores das densidades dos géis úmidos,  $\rho_{wg}$ , para as composições de DMF correspondentes à razão molar  $R = [\text{DMF}]/[\text{TEOS}]$  iguais a 0, 2, 3, e 4. A Fig. 4.1 (parte inferior) mostra a perda de massa ( $\Delta m/m_0$ ), relativa à massa inicial  $m_0$  dos géis úmidos, determinada por Termogravimetria (TG) feita com taxa de aquecimento de 5 °C/min. A Fig. 4.1 (parte superior) mostra a derivada da curva de TG (DTG). A maior parte da fase líquida dos géis úmidos é perdida por evaporação acima dos 250 °C. Conforme esperado, a evaporação da fase líquida nos géis com adição de DMF ocorre a temperaturas mais altas quando comparadas com o gel puro. Um dos fatores que explicam esse fenômeno é o fato de a DMF ter um ponto de ebulição mais alto que o ponto de ebulição dos outros componentes da fase líquida do gel (água e álcool). Uma outra explicação está relacionada com a diminuição do tamanho dos poros provocada pela DMF, como veremos mais adiante. Isso provocaria um aumento na pressão de vapor de equilíbrio dos líquidos e, conseqüentemente, maior resistência para sua evaporação nesses poros menores. A perda de massa total até 400 °C,  $(\Delta m/m_0)_{400}$ , é também mostrada na Tabela II em função de  $R$ . O valor típico encontrado para  $(\Delta m/m_0)_{400}$  é cerca de 83%. Dentro do valor típico de  $(\Delta m/m_0)_{400}$  provavelmente está também incorporado a perda de massa devido à oxidação de resíduos orgânicos, eventualmente remanescentes das reações de hidrólise e policondensação, além da perda de massa associada à evaporação da fase líquida dos géis.

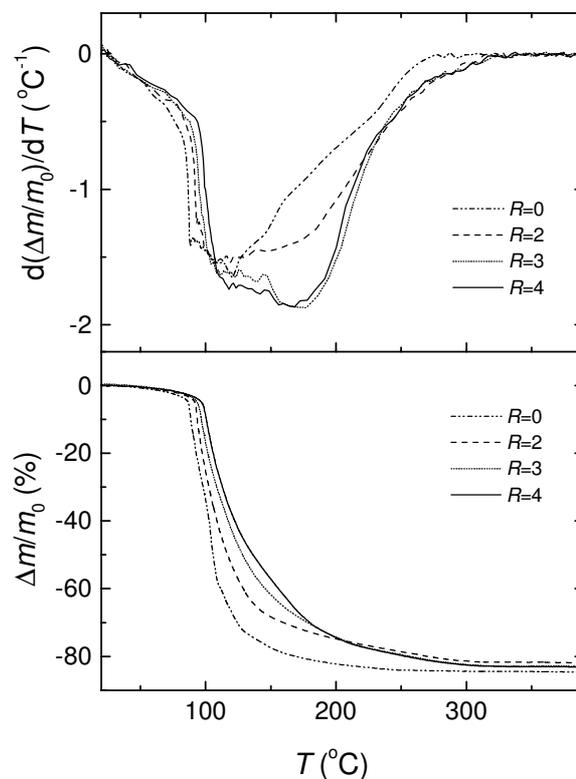
Tabela II. Propriedades medidas e estimadas dos géis úmidos.

$R$	$\rho_{wg}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_L$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\phi_L$	$(\Delta m/m_0)_L$	$(\Delta m/m_0)_{400}$
0	1,03 ± 0,02	0,928	0,92	0,83	0,847 ± 0,002
2	1,06 ± 0,02	0,917	0,89	0,77	0,819 ± 0,002
3	1,05 ± 0,02	0,911	0,89	0,77	0,830 ± 0,002
4	1,02 ± 0,02	0,905	0,91	0,81	0,831 ± 0,002

Considerando que as reações de hidrólise e policondensação ocorrem 100% depois do longo tempo de envelhecimento a 40°C em condições completamente seladas, espera-se que a fase líquida dos géis seja uma mistura de etanol, água e DMF, numa proporção aproximadamente igual a 4:( $r_w - 2$ ):R, onde  $r_w$  é a razão molar total de água/TEOS. Considerando uma mistura ideal, a densidade da fase líquida  $\rho_L$  pode ser estimada para os géis úmidos a partir das densidades dos líquidos puros. A partir de  $\rho_L$  pode-se estimar a fração de volume da fase líquida  $\phi_L$  através da equação

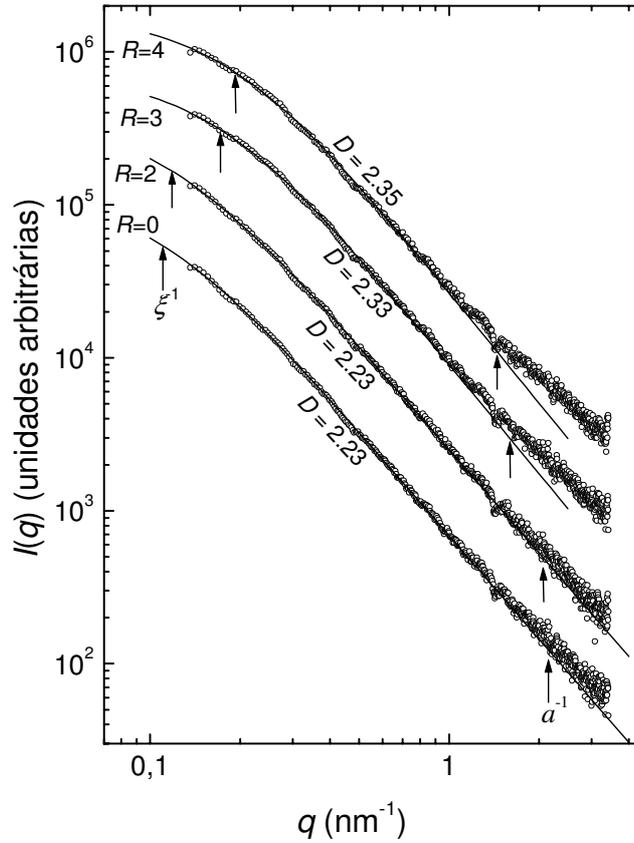
$$\phi_L = (\rho_S - \rho_{wg})/(\rho_S - \rho_L), \quad (4.1)$$

onde  $\rho_S$  é a densidade das partículas sólidas (sílica) do gel, assumida como sendo igual a 2,2 g/cm<sup>3</sup>, como é frequentemente aceite para a sílica fundida. Além disso, pode-se estimar a fração de perda de massa  $(\Delta m/m_0)_L$  associada à evaporação da fase líquida do gel através da equação  $(\Delta m/m_0)_L = (\rho_S/\rho_{wg})\phi_L$ . A Tabela II mostra os valores estimados  $(\Delta m/m_0)_L$  em comparação com os valores medidos  $(\Delta m/m_0)_{400}$  a partir dos dados de TG. Os dois resultados estão em razoável concordância sugerindo que muito pouco material orgânico residual oxidou depois da evaporação da fase líquida. Isto corrobora a idéia de que as reações de hidrólise e policondensação estão praticamente 100% completas depois do longo envelhecimento em condições seladas.



**Figura 4.1.** (abaixo) Perda de massa dos géis úmidos preparados de acordo com a razão molar DMF/TEOS,  $R = 0, 2, 3,$  e  $4$  medida por termogravimetria (TG) conduzida com a uma taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . (acima) Derivada da TG.

A Fig. 4.2 mostra a intensidade de SAXS  $I(q)$  em função do módulo do vetor espalhamento  $q$  dos géis úmidos preparados com  $R$  igual a  $0, 2, 3,$  e  $4$ . Sendo a fração de volume da fase líquida cerca de  $90\%$  para esses géis, entende-se que o espalhamento está mais propriamente relacionado com as partículas sólidas do sistema. As curvas de intensidade de SAXS na Fig. 4.2 mostram características do espalhamento por um sistema fractal de massa.



**Figura 4.2.** Intensidade de SAXS em função do módulo do vetor espalhamento  $q$  para os géis úmidos preparados com  $R = 0, 2, 3$ , e  $4$ . As curvas são ajustes da aproximação de fractal de massa [Eq. (4.2)] aos dados experimentais. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para clareza.

As características de um fractal de massa podem ser reconhecidas pelo decaimento em forma de uma Lei de Potência do tipo  $I(q) \sim q^{-D}$  (onde  $D$  é dimensão fractal de massa) entre a intensidade do SAXS e o vetor  $q$ , dentro de um intervalo dado por  $\xi \gg q^{-1} \gg a$ , onde  $\xi$  é o tamanho característico da estrutura fractal e  $a$  é o tamanho característico das partículas primárias que compõe a estrutura [77]. A intensidade do SAXS se afasta do regime da Lei de Potência para baixos valores de  $q$  devido ao tamanho finito da distância de correlação  $\xi$  da estrutura do fractal de massa. Um modelo aproximado levando em conta este efeito pode ser escrito como [78]

$$I(q) = A\Gamma(D+1)\sin[(D-1)\arctan(q\xi)]/(1+q^2\xi^2)^{(D-1)/2}(D-1)q\xi, \quad (4.2)$$

onde  $D$  é a dimensão fractal de massa da estrutura, um valor fisicamente aceitável entre  $1 < D < 3$ ,  $\Gamma(x)$  é a função gama e  $A$  é um parâmetro dado por [78]

$$A \sim \rho_{\xi}^2 \xi^3, \quad (4.3)$$

para um fractal de massa em que a densidade da estrutura,  $\rho_{\xi}$ , comporta-se em função de  $\xi$  de acordo com a equação [79, 80]

$$\rho_{\xi} \sim \rho_S (\xi/a)^{D-3}, \quad (4.4)$$

onde  $\rho_S$  é a densidade da partícula primária de sílica. Das Eq. (4.3) e (4.4), pode-se concluir que

$$A \sim \xi^{2D-3}. \quad (4.5)$$

A Fig. 4.2 mostra que as curvas da intensidade do SAXS dos géis úmidos são bem ajustadas pela Eq. 4.2. A Tabela III mostra os parâmetros do fractal de massa,  $A$ ,  $D$  e  $\xi$ , obtidos a partir de uma rotina de ajuste não linear por mínimos quadrados, utilizando o aplicativo Origin. Um desvio positivo da Eq. 4.2 é aparente para altos  $q$ 's nas curvas de SAXS (Fig. 4.2). O desvio é mais acentuado para altas concentrações de DMF. Provavelmente, os géis úmidos apresentam algum detalhe estrutural em um nível de resolução da partícula ( $q \sim a^{-1}$  na Fig. 4.2), trazendo uma contribuição adicional para o espalhamento da estrutura do fractal de massa para altos valores de  $q$ . A Tabela III mostra o intervalo de fractalidade estimada, expressa em termos da razão  $\xi/a$ . Os valores de  $a$  foram grosseiramente estimados a partir do ponto  $q \sim a^{-1}$  associado ao início do desvio positivo em altos valores de  $q$ , entre a intensidade medida de SAXS e curva de ajuste obtida pela Eq. 4.2.

Tabela III. Parâmetros estruturais dos géis úmidos medidos por SAXS.

$R$	$A$ (unid. arb.)	$D$	$\xi$ (nm)	$(\xi/a)$	$\rho_\xi$ (g/cm <sup>3</sup> )
0	63,2 ± 0,5	2,23 ± 0,01	9,38 ± 0,02	20 ± 1	1,05 ± 0,02
2	72,9 ± 0,5	2,23 ± 0,01	8,63 ± 0,02	18 ± 1	1,06 ± 0,02
3	28,7 ± 0,2	2,33 ± 0,02	5,69 ± 0,03	9,3 ± 0,8	1,20 ± 0,07
4	22,9 ± 0,1	2,35 ± 0,02	5,12 ± 0,04	8 ± 1	1,24 ± 0,09

Os valores das densidades da estrutura do fractal de massa dos géis úmidos  $\rho_\xi$  podem ser obtidos a partir da dimensão fractal de massa  $D$  e pela razão  $\xi/a$  pela equação [78]

$$\Delta\rho_\xi/\Delta\rho_S = (\xi/a)^{D-3}, \quad (4.6)$$

onde  $\Delta\rho_\xi = \rho_\xi - \rho_L$  e  $\Delta\rho_L = \rho_S - \rho_L$ . Os resultados obtidos para  $\rho_\xi$  na Tabela III estão em boa concordância com os valores medidos para  $\rho_{wg}$  (Tabela II) para as amostras com  $R = 0$  e 2, e em menor concordância para as amostras com  $R = 3$  e 4. Provavelmente, o desacordo é devido ao menor intervalo de fractalidade que foi usado na avaliação de  $\rho_\xi$  para as amostras com alto teor de DMF ( $R = 3$  e 4). Isto reforça a idéia de que o desvio positivo encontrado para altos valores de  $q$  no espalhamento da estrutura fractal realmente pode ser uma contribuição adicional.

#### 4.1.2 - Aerogéis

A Tabela IV mostra a densidade dos aerogéis  $\rho_{ag}$  depois da extração supercrítica por CO<sub>2</sub> determinada através de medidas de massa e volume, e a fração de volume de poros  $\phi$ , determinada a partir da expressão  $\phi = (\rho_S - \rho_{ag})/\rho_S$  com  $\rho_S \sim 2,2$  g/cm<sup>3</sup>. Os valores obtidos para  $\phi$  estão situados em torno de 5% mais baixos do que os valores correspondentes de  $\phi_L$  estimados para a fase líquida do gel úmido (Tabela II), sugerindo alguma eliminação de poros depois do processo supercrítico.

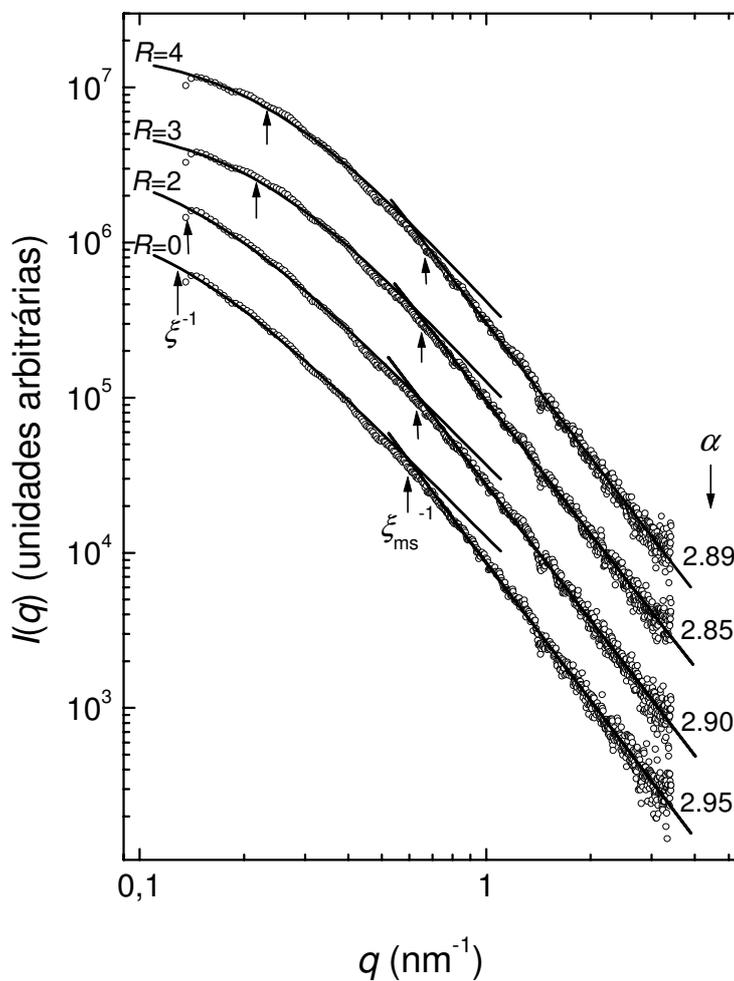
Tabela IV. Parâmetros estruturais dos aerogéis depois da extração supercrítica por CO<sub>2</sub>.

$R$	$\rho_{\text{ag}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\phi$	$\xi \text{ (nm)}$	$\xi_{\text{ms}} \text{ (nm)}$	$\alpha$
0	$0,271 \pm 0,005$	$0,88 \pm 0,01$	$7,93 \pm 0,04$	$1,7 \pm 0,1$	$2,95 \pm 0,02$
2	$0,304 \pm 0,006$	$0,86 \pm 0,01$	$7,12 \pm 0,04$	$1,6 \pm 0,1$	$2,90 \pm 0,02$
3	$0,365 \pm 0,008$	$0,83 \pm 0,01$	$4,53 \pm 0,07$	$1,5 \pm 0,1$	$2,85 \pm 0,02$
4	$0,423 \pm 0,009$	$0,81 \pm 0,01$	$4,24 \pm 0,08$	$1,5 \pm 0,1$	$2,89 \pm 0,02$

A Fig. 4.3 mostra a intensidade das curvas de SAXS para os aerogéis depois da extração supercrítica por CO<sub>2</sub>. As curvas são correspondentemente similares àquelas para os géis úmidos (Fig. 4.2) para baixos e intermediários valores de  $q$ , de modo que a estrutura dos aerogéis pode ser associada a uma estrutura fractal de massa, exceto pelo fato de que a fractalidade está restrita a uma região mais estreita do domínio de  $q$ . Para altos valores de  $q$ , particularmente para  $q \sim \xi_{\text{ms}}^{-1}$ , as curvas de SAXS dos aerogéis aparentemente mudam para uma outra lei de potência  $I(q) \sim q^{-\alpha}$ , em que o expoente  $\alpha$  encontrado é bastante próximo de 3. O valor do expoente  $\alpha \lesssim 3$  é suficientemente grande para ser associado a uma estrutura fractal de massa e muito pequeno para ser associado com a lei de decaimento tipo lei de Porod  $I(q) \sim q^{-4}$  esperado para o espalhamento por uma superfície perfeitamente lisa (não fractal) [81]. Na próxima secção, nós discutimos a causa desse comportamento em altos valores de  $q$  das curvas de SAXS dos aerogéis.

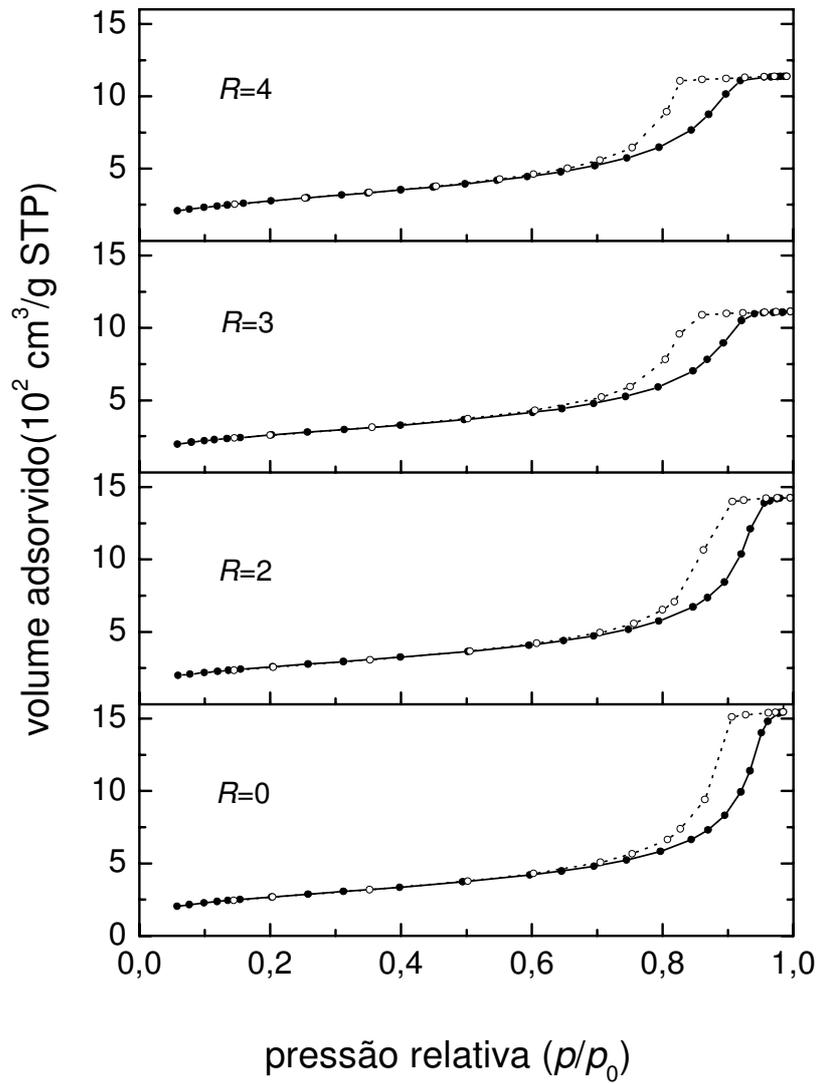
O ajuste da Eq. 4.2 aos dados experimentais de SAXS dos aerogéis levaria valores para  $D$  que representaria certo valor médio entre ambos os comportamentos de decaimento por lei de potência: o da estrutura de fractal de massa para baixos e intermediários valores de  $q$  e aquele para o qual  $\alpha \sim 3$ , observado em altos valores de  $q$ . Além disso, a Eq. 4.2 se aplica a uma estrutura fractal de massa com apenas um conjunto de parâmetros  $D$  e  $\xi$ . Então nós assumimos como fixo o parâmetro  $D$ , obtido para os géis úmidos (Tabela III), e prosseguimos com o ajuste para determinarmos o tamanho característico  $\xi$  para os aerogéis. A Fig. 4.3 mostra o ajuste da Eq. 4.2 (com  $D$  fixo) para baixos e intermediários valores de  $q$ . A transição em  $q \sim \xi_{\text{ms}}^{-1}$  entre o ajuste

da Eq. 4.2 e o ajuste linear da lei de potência  $I(q) \sim q^{-\alpha}$  para altos valores de  $q$  é aparente na Fig. 4.3. A tabela IV mostra os parâmetros estruturais  $\xi$ ,  $\xi_{ms}$  e  $\alpha$  para os aerogéis depois da extração supercrítica por  $\text{CO}_2$ .

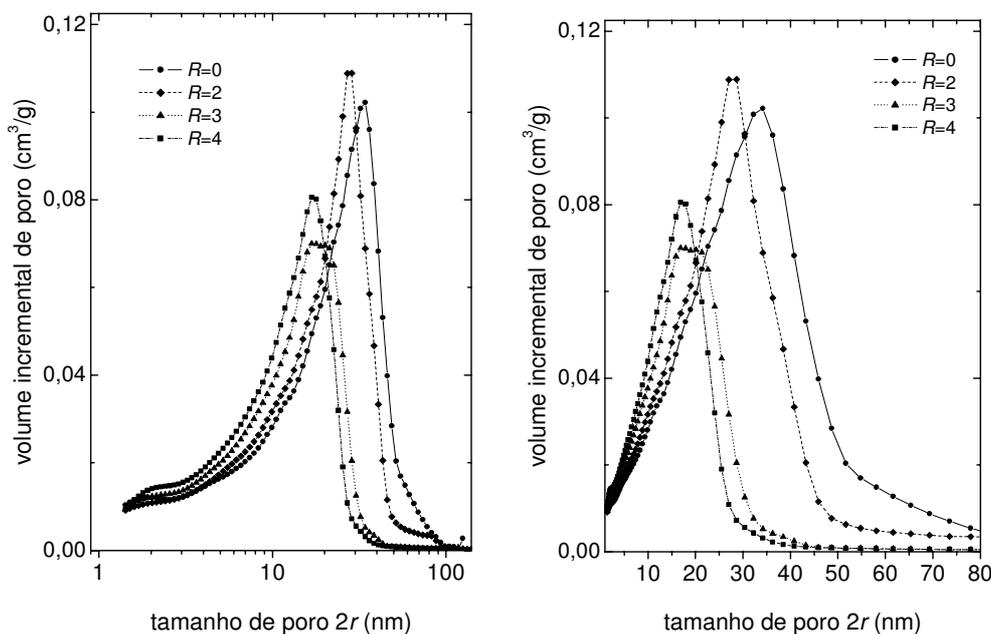


**Figura 4.3.** Intensidade de SAXS em função do módulo do vetor espalhamento  $q$  para os aerogéis depois da extração supercrítica de  $\text{CO}_2$ . As curvas para baixos e intermediários  $q$ 's são ajustes da aproximação do fractal de massa [Eq. (4.2)] aos dados experimentais. Os valores da inclinação  $\alpha$  da reta associada com a lei de potência  $I(q) \sim q^{-\alpha}$  para  $q$  acima de  $\sim \xi_{ms}^{-1}$ , são indicados em cada caso. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.

A Fig. 4.4 mostra as isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis depois da extração supercrítica por CO<sub>2</sub> e degasificação a 200 °C por 24h. As isotermas são mais propriamente classificadas como do tipo IV, de acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [82]. A Fig. 4.5 mostra a distribuição de tamanho de poro (PSD) como função do diâmetro de poro ( $2r$ ) para os aerogéis, determinados a partir das isotermas da Fig. 4.4, usando a equação de Kelvin e o modelo de Harkins e Jura para poros cilíndricos [73]. O volume incremental de poros das curvas de PSD cresce na região de maiores poros, até atingir um valor máximo, digamos em  $2r_{\max}$ , e decresce um tanto abruptamente para zero depois disso. A posição  $2r_{\max}$  desloca-se para baixo na escala de tamanhos de poros à medida que a concentração de DMF aumenta (direita). Além disso, parece haver uma maior homogeneidade no tamanho dos poros à medida que acrescentamos DMF, visto que para baixas concentrações de DMF ( $R = 0$  e  $2$ ) temos poros com dispersão entre 15 nm até cerca de 50 nm de diâmetro, enquanto que para maiores concentrações ( $R = 3$  e  $4$ ) os poros estão no intervalo de cerca 10 nm até 25 nm.



**Figura 4.4.** Isothermas de Adsorção de Nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis depois da extração supercrítica de  $\text{CO}_2$  e degasificação a  $200^\circ\text{C}$  por 24 h. A linha tracejada corresponde ao ramo de desorção.



**Figura 4.5.** Distribuição de tamanho de poros (PSD) para os aerogéis medidas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio, usando a equação de Kelvin e o modelo clássico de Harkins & Jura para poros cilíndricos, com o tamanho de poro  $2r$  em escala logarítmica (direita) e linear (esquerda).

A tabela V mostra os valores determinados, a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio, da área superficial específica pelo método BET  $S_{\text{BET}}$ , do volume total de poros por unidade de massa  $V_p$ , definido como o volume de nitrogênio adsorvido no ponto mais próximo à pressão de saturação, e o tamanho médio de poro  $l_{\text{BET}}$ . A Tabela também mostra os valores estimados para o tamanho médio das partículas  $l_s = 4V_s/S_{\text{BET}}$ , definido em analogia com o tamanho médio de poro  $l_{\text{BET}}$  de modo que o volume específico do sólido  $V_s$  é igual a  $1/\rho_s$ , para a densidade aparente do aerogel  $\rho_{\text{N}_2}$ , calculada pela relação  $(1/\rho_{\text{N}_2}) = (1/\rho_s) + V_p$ , e para a fração de volume de poros  $\phi_{\text{N}_2}$ , usando a equação  $\phi_{\text{N}_2} = (\rho_s - \rho_{\text{N}_2})/\rho_s$ , assumindo em todos os casos o valor de  $2,2 \text{ g/cm}^3$  para a densidade da sílica  $\rho_s$ .

Tabela V. Parâmetros estruturais para os aerogéis de sílica determinados por adsorção de nitrogênio depois da degasificação das amostras à 200 °C por 24 horas.

$R$	$S_{\text{BET}}$ ( $10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$l_{\text{BET}}$ (nm)	$l_s$ (nm)	$\rho_{\text{N}_2}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\phi_{\text{N}_2}$
0	$9,69 \pm 0,02$	$2,39 \pm 0,02$	$9,9 \pm 0,2$	$1,88 \pm 0,05$	$0,352 \pm 0,005$	$0,84 \pm 0,02$
2	$9,29 \pm 0,02$	$2,20 \pm 0,01$	$9,5 \pm 0,2$	$1,96 \pm 0,05$	$0,376 \pm 0,005$	$0,83 \pm 0,02$
3	$9,38 \pm 0,02$	$1,72 \pm 0,01$	$7,3 \pm 0,1$	$1,94 \pm 0,05$	$0,460 \pm 0,006$	$0,79 \pm 0,02$
4	$10,07 \pm 0,02$	$1,76 \pm 0,01$	$7,0 \pm 0,1$	$1,81 \pm 0,05$	$0,452 \pm 0,006$	$0,79 \pm 0,02$

Os valores encontrados para a fração de volume de poros  $\phi_{\text{N}_2}$  nos aerogéis, depois da degasificação a 200 °C, foram cerca de 4% menores, em todas as amostras, do que aqueles valores correspondentes observados logo após a extração supercrítica por  $\text{CO}_2$  (Tabela IV). A área de superfície específica de BET ( $S_{\text{BET}}$ ) e o tamanho médio estimado para as partículas  $l_s$  são praticamente constantes, independentes da adição de DMF, enquanto que o tamanho médio de poros  $l_{\text{BET}}$  e a porosidade  $\phi_{\text{N}_2}$  diminuem com a concentração de DMF.

## 4.2 - Discussão

As porosidades dos aerogéis, tanto  $\phi$  da Tabela IV quanto  $\phi_{\text{N}_2}$  da Tabela V, diminuíram um pouco com a adição de DMF. O tamanho médio de poro  $l_{\text{BET}}$  e o diâmetro de poro  $2r_{\text{máx}}$ , associado ao máximo nas curvas de distribuição de tamanhos de poro, diminuíram significativamente com a adição de DMF, enquanto o tamanho médio das partículas  $l_s$  praticamente não sofreu mudança com a adição de DMF. No processo de troca do álcool por  $\text{CO}_2$  seguido pela extração supercrítica do  $\text{CO}_2$ , a porosidade do gel diminuiu cerca de 5% em relação à “porosidade” do gel úmido  $\phi_L$ , a diminuição sendo mais acentuada para maiores concentrações de DMF. A diminuição da porosidade  $\phi_L$  com a adição de DMF não é tão evidente nos géis úmidos (Tabela II), apesar de que esses valores de  $\phi_L$  tenham sido calculados para uma fase líquida assumindo a mistura

ideal de suas componentes, cuja proporção foi também estimada considerando 100% de reação de hidrólise e policondensação em condições seladas.

Em resumo, o principal efeito da adição de DMF no processo de obtenção de aerogéis a partir de sonogéis é o de modificar a distribuição de tamanho de poros, deslocando a curva da distribuição em direção à região de menores diâmetros de poro. Uma vez que a fase líquida do gel úmido foi trocada por etanol antes do processo de autoclave, no qual o etanol foi trocado por CO<sub>2</sub> líquido seguido pela extração supercrítica do CO<sub>2</sub>, nós imaginamos que parte das modificações estruturais induzidas pelas adições de DMF possam ter ocorrido mesmo durante os estágios de geleificação, envelhecimento e sinérises, realizados em condições seladas à 40 °C. O resultado fundamental da influência da adição de DMF sobre a estrutura do gel pode ser associada ao fato de que a DMF forma fortes ligações de hidrogênio com o grupo silanol dos géis de sílica. As propriedades elásticas e de resistência mecânica dos aerogéis foram aparentemente melhoradas com a adição de DMF, porém, nenhuma propriedade mecânica foi medida neste trabalho [83].

O tratamento de degasificação a 200 °C por 24 horas nos aerogéis, em preparação para as medidas de adsorção de nitrogênio, aparentemente, é responsável por uma eliminação adicional na porosidade (cerca de 4%), quando se comparam os valores de  $\phi$  e  $\phi_{N_2}$  das Tabelas IV e V. Entretanto, o método de adsorção poderia muito bem estar aplicando tensões compressivas na amostra durante a medida, provocada pela tensão superficial do nitrogênio em condensação, contraindo a amostra de modo a subestimar o volume total de poros, conforme bem estabelecido por Scherer *et al.* [84] para aerogéis de densidade muito baixa (menores do que  $\sim 0.35 \text{ g/cm}^3$ ). De qualquer forma, o efeito pode ser desprezível para o conjunto de amostras de aerogéis deste trabalho, que, de fato, não têm densidades tão baixas assim.

De acordo com os resultados de SAXS nos géis úmidos, o aumento da concentração de DMF provoca uma diminuição no tamanho característico do fractal de massa  $\xi$ , um pequeno aumento na dimensão fractal  $D$ , e um estreitamento no domínio de fractalidade expresso na razão  $\xi/a$ . As características de fractal de massa dos aerogéis são modificadas com o processo supercrítico, em especial em alta resolução, ou em altos valores de  $q$ . As modificações das características de fractal de massa com o processo supercrítico podem ser melhores compreendidas pela comparação entre os resultados de SAXS e de adsorção de nitrogênio.

Para comparar os dados de SAXS e da adsorção de nitrogênio, nós empregamos um método anteriormente proposto [85] para a geração de uma estrutura fractal de massa a partir das curvas de PSD. Usando uma seqüência procedimentos, nós partimos de um sólido homogêneo com densidade igual a da sílica sólida  $\rho_s$  e incorporamos à estrutura, passo a passo, o volume incremental de poros por unidade de massa  $\delta V_p(r_i)$  de cada classe de poros  $i$ , e investigamos o valor da densidade resultante  $\rho(r)$  à medida que as várias classes vão se incorporando à estrutura. O processo pode ser escrito como,

$$\frac{1}{\rho(r)} = \frac{1}{\rho_s} + \sum_{r_i=0}^{r_i=r} \delta V_p(r_i) . \quad (4.7)$$

Para um aerogel com estrutura fractal de massa, a densidade  $\rho_\xi$  pode ser escrita como um caso particular da Eq. 4.6 como [78]

$$\rho_\xi = \rho_s(\xi/a)^{D-3}, \quad (4.8)$$

onde  $a$  é o tamanho característico da partícula primária de sílica. Então, a determinação de  $\rho(r)$ , assumida como a densidade local do fractal, dentro do intervalo  $a \leq r \leq \xi$  deveria resultar em

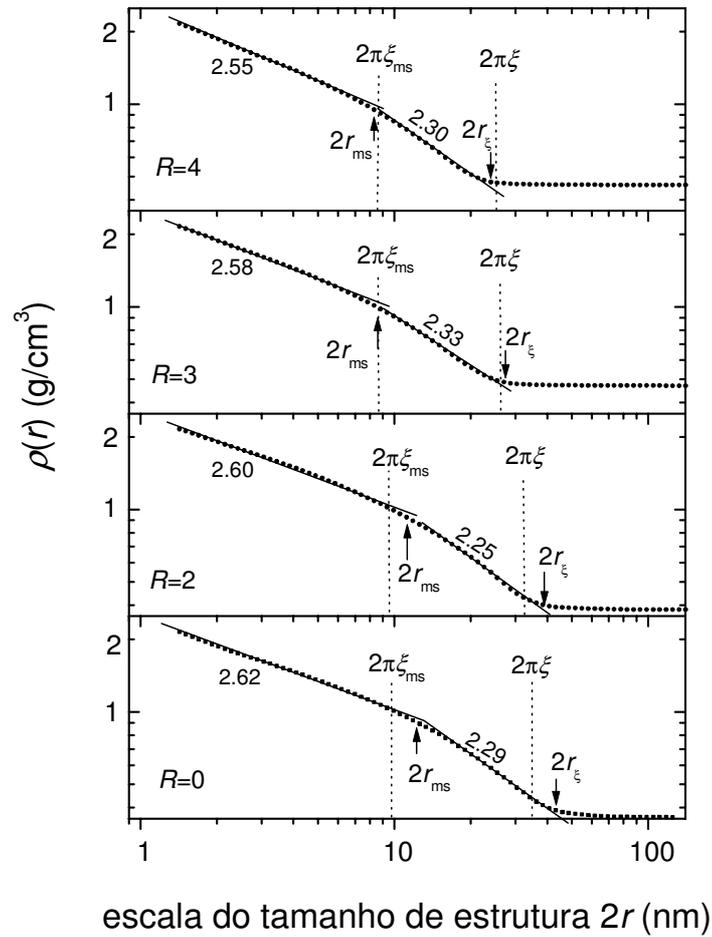
$$\rho(r) = \rho_s(r/a)^{D-3}. \quad (4.9)$$

A Fig. 4.6 mostra  $\rho(r)$  para os aerogéis, numa escala log-log com o tamanho de escala da estrutura (expresso em termos do diâmetro de poro  $2r$ ), avaliada através da Eq. 4.7 e da distribuição do tamanho de poro mostrada na Eq. 4.9. Concordantemente, a densidade  $\rho(r)$  tende a um valor constante igual à densidade  $\rho_{N_2}$ , medida por adsorção de nitrogênio (Tabela V), conforme o diâmetro de poro vai tendendo ao seu valor máximo, digamos  $2r_\xi$ , em cada caso. O valor  $2r_\xi$  foi encontrado em razoável acordo com o valor  $2\pi\xi$ , a distância de Bragg associada ao tamanho de correlação medido por SAXS. Então, o tamanho de escala da estrutura  $2r$  é apropriadamente associado à distância de Bragg  $2\pi/q$ .

De acordo com a Eq. 4.9, o gráfico em escala log-log de  $\rho(r)$  com o tamanho de escala da estrutura  $2r$  deve ser uma linha reta com inclinação  $D-3$ . A Fig. 4.6 mostra que

a Eq. 4.9 se ajusta razoavelmente bem aos valores experimentais de  $\rho(r)$  num primeiro intervalo de  $2r$  associado à região de mesoporos, entre o valor máximo  $2r_\xi$  e um valor intermediário, digamos  $2r_{ms}$ . Os valores de  $D$  (Tabela VI) obtidos a partir da inclinação  $D-3$  da curva linear plotada nesta escala (Fig. 4.6) estão correspondentemente em bom acordo com aqueles determinados a partir de SAXS (Tabela III). Inclusive, o intervalo  $2r_\xi-2r_{ms}$  está, correspondentemente, em bom acordo com o intervalo  $2\pi\xi-2\pi\xi_{ms}$  associado à distância de Bragg determinada por SAXS (Fig. 4.3). Então, ambas as técnicas estão descrevendo a mesma estrutura, mas de pontos de vista físicos completamente diferentes.

A Fig. 4.6 mostra um segundo regime de fractal de massa abaixo de  $\sim 2r_{ms}$ , associado com a região de microporos, até praticamente o limite inferior da resolução do tamanho de poro obtido pela adsorção de nitrogênio ( $\sim 1.3$  nm). A partir da inclinação  $D_m-3$  da reta ajustada pela Eq. 4.9 nesta região de microporo, nós obtemos os valores da dimensão  $D_m$  do fractal de massa associado mostrados na tabela VI. Os valores decrescem de  $2.62 \pm 0.01$  para  $2.55 \pm 0.01$  com as adições de DMF.



**Figura 4.6.** A densidade  $\rho(r)$  em função do tamanho de escala da estrutura (expressa em termos da largura de poro  $2r$ ) estimada através da Eq. (4.7) para os aerogéis a partir das curvas de PSD na Fig. 4.5. As correlações entre os comprimentos de escala da estrutura obtidos por adsorção ( $2r_\xi$  e  $2r_{ms}$ ) e as distâncias de Bragg no SAXS ( $2\pi\xi$  e  $2\pi\xi_{ms}$ ) são indicadas em cada caso.

Evidentemente, a estrutura associada com o fractal de massa na região de microporos, deduzida da adsorção de nitrogênio, está associada com o decaimento da intensidade em forma de lei de potência  $I(q) \sim q^{-\alpha}$  observada por SAXS na região de altos valores de  $q$ , mostrada na Fig. 4.3. Entretanto, os valores de  $D_m$  na adsorção (entre 2.62 e 2.55) não estão de acordo com o expoente  $\alpha$  do decaimento da intensidade de SAXS, cujos valores são muito próximos de 3 (Tabela IV).

Esta aparente discrepância pode ser explicada se for considerado todos os três tipos de fractais, como num fractal de superfície/massa/poro [86]. A intensidade de um

fractal de superfície/massa/poro obedece [86] uma lei de potência  $I(q) \sim q^{-\alpha}$ , na qual o expoente  $\alpha$  é dado por

$$\alpha = 2(D_m + D_p) - 6 - D_s, \quad 4.10$$

onde  $D_s$ ,  $D_m$ , e  $D_p$  são a dimensão fractal de superfície, massa e poro, respectivamente. Para um fractal de superfície,  $D_m = D_p = 3$ , e a intensidade se reduz ao espalhamento de Bale-Schmidt [87]  $I(q) \sim q^{-(6-D_s)}$ ; para um fractal de massa,  $D_s = D_m$  e  $D_p = 3$ , e a intensidade se reduz a  $I(q) \sim q^{-D_m}$ ; e para um fractal de poro,  $D_s = D_p$  e  $D_m = 3$ , e ela se reduz a  $I(q) \sim q^{-D_p}$ .

Foi admitido  $D_p = 3$  para os aerogéis, pois o valor típico para a fração de volume de poro  $\phi \sim 0.80$  nos aerogéis é muito maior do que a fração de volume do sólido. Então, a estrutura responsável pelo espalhamento em altos valores de  $q$  deveria se comportar como um fractal de superfície/massa, para apresentar dimensão fractal de massa  $D_m$  entre 2.55 e 2.62 (Fig. 4.6) e expoente de espalhamento  $\alpha$  muito próximo de 3. Isto porque

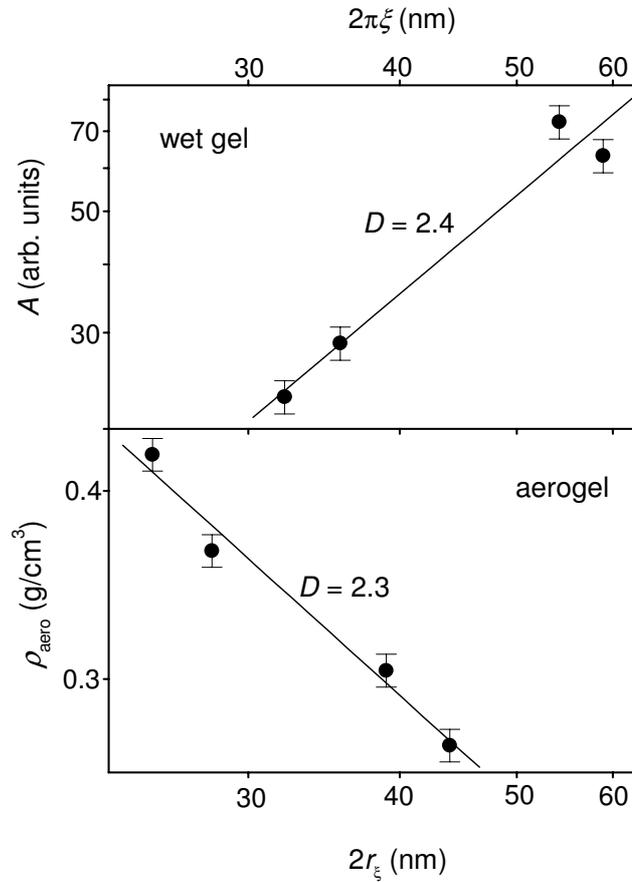
$$\alpha = 2D_m - D_s, \quad 4.11$$

para um fractal de superfície/massa onde  $D_p = 3$ . A tabela VI mostra os valores das dimensões fractais correlacionadas,  $D_m$  e  $D_s$ , onde este último foi obtido pela Eq. 4.11 a partir dos valores medidos de  $D_m$  e de  $\alpha$  da Tabela IV. Os valores da dimensão fractal de superfície  $D_s$  para os aerogéis estiveram todos em torno de  $\sim 2.3$ , aparentemente independente da adição de DMF.

Tabela VI. Características do fractal de massa dos aerogéis obtidas dos dados da adsorção e características do fractal de superfície/massa obtidas da combinação dos dados de adsorção e SAXS.

$R$	$D$	$2r_{\xi}$ (nm)	$2r_{ms}$ (nm)	$D_m$	$D_s$
0	$2,29 \pm 0,02$	$\sim 44$	$\sim 12$	$2,62 \pm 0,01$	$2,29 \pm 0,03$
2	$2,25 \pm 0,02$	$\sim 39$	$\sim 11$	$2,60 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,03$
3	$2,33 \pm 0,02$	$\sim 28$	$\sim 9$	$2,58 \pm 0,01$	$2,31 \pm 0,03$
4	$2,30 \pm 0,02$	$\sim 25$	$\sim 8,5$	$2,55 \pm 0,01$	$2,21 \pm 0,03$

Um método independente para investigar as características de fractal de massa das amostras é analisando o comportamento da intensidade de SAXS a  $q = 0$ , o que poderia ser feito através do parâmetro  $A$  da Eq. 4.2 . A Eq. 4.5 estabelece que  $A \sim \xi^{2D-3}$ , tal que um gráfico de  $A$  versus  $\xi$  em escala log-log deve ser uma reta com inclinação igual a  $2D-3$ . A Fig. 4.7 (superior) mostra que a Eq. 4.5 se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais  $A$  e  $\xi$  dos géis úmidos da Tabela III. A partir da inclinação da reta da Fig. 4.7 nós obtemos  $D = 2.4$ , o que está em razoável concordância com os valores para  $D$  da Tabela II.



**Figura 4.7.** Propriedade de escala dos sonogéis úmidos investigada pela lei de potência da intensidade de SAXS a  $q=0$ , em termos de  $A \sim \xi^{2D-3}$ , e dos aerogéis investigada a partir da densidade aparente como  $\rho_{\xi} \sim \xi^{D-3}$ .

Em adição, a Eq. 4.4 estabelece que a densidade da estrutura fractal  $\rho_{\xi}$  segue uma lei de potência em  $\xi$  da forma  $\rho_{\xi} \sim \xi^{D-3}$ . A Fig. 4.7 (inferior) mostra o gráfico da densidade dos aerogéis  $\rho_{ag}$  da Tabela IV, assumida aqui como a densidade da estrutura fractal  $\rho_{\xi}$ , em função de  $2r_{\xi}$  (proporcional a  $\xi$ ) em escala log-log. A Eq. 4.4 se ajusta bem aos dados experimentais. Pelo método de ajuste linear nós obtemos a partir da inclinação da reta na Fig. 4.7 (inferior) o valor de  $D = 2.3$ . Este valor está em boa concordância com os valores de  $D$  obtidos na região de mesoporos dos aerogéis mostrados na Fig. 4.6.

## 5. Conclusões

Géis úmidos produzidos a partir da sonohidrólise do TEOS com adição de DMF exibem uma estrutura de fractal de massa com dimensão fractal  $D$  crescendo de 2.23 para 2.35 e tamanho característico  $\xi$  do fractal de massa decrescendo de  $\sim 9.4$  nm para  $\sim 5.1$  nm, quando a razão molar DMF/TEOS cresce de 0 para 4.

A estrutura não é muito diferente para os aerogéis depois da extração supercrítica por  $\text{CO}_2$  para um baixo e intermediário nível de resolução, exceto pela variação de contraste e alguma porosidade eliminada com o processo de secagem. Entretanto, para um nível de resolução alto, abaixo de cerca de 1.6 nm ( associado a uma distância de Bragg de cerca de 10 nm), a estrutura do fractal de massa aparentemente evolui para um fractal de superfície/massa, com dimensão fractal de massa igual a  $D_m \sim 2.6$  e dimensão fractal de superfície  $D_s \sim 2.3$ , fortemente correlacionadas. Enquanto  $D_m$  diminui suavemente com a adição de DMF,  $D_s$  parece não depender dessa adição.

O efeito fundamental da adição de DMF sobre a estrutura dos aerogéis é a diminuição da porosidade e do tamanho médio de poros, sem, no entanto, modificar substancialmente a área de superfície específica e, conseqüentemente, o tamanho médio da partícula primária de sílica que forma a rede sólida. As propriedades elásticas e de resistência mecânica dos aerogéis são, aparentemente, melhoradas com a adição de DMF.

### **Sugestões para futuros trabalhos**

Caracterizar as propriedades elásticas e mecânicas desses géis, relacionando-as com o aumento na concentração de DMF.

Estudar as características estruturais desses géis de sílica tendo a DMF como substituta da fase líquida dos géis úmidos antes do seu envelhecimento.

## Referências

- [1] SCHOLE, H., *Glass, Nature, Structure, and Properties*, 3<sup>o</sup> ed., Springer-Verlag, New York, Inc., 1991.
  
- [2] SCHERER, G.W., In: *Proceeding of the Winter School on Glass and Ceramics from Gels*, Sol-Gel Science and Technology, Sao 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, Inc., San Diego, 1990.
  
- [4] BRADLEY, D.C., MEHROTRA, R.C. and GAUR, D.P., *Metal Alkoxides*, Academic Press, N. Y., 1978.
  
- [5] GRAHAM, T., *J. Chem. Soc.*, 17, p. 318-327, 1864.
  
- [6] HURD, C.B., *Chem. Rev.*, 22, p. 403-422, 1938.
  
- [7] KISTLER, S.S., *J. Phys. Chem.*, 36, p. 52-64, 1932.
  
- [8] GREFFCKEN, W. And BERGER, E., *German Patent 73411* (May 1939).
  
- [9] SCHROEDER, H., *Phys. Thin Films*, 5, p. 87-141, 1968.
  
- [10] SECRIST D.R. and MACKENZIE, J.D., *Modern aspects of the vitreous state*, ed. MACKENZIE, J.D., London: Butterworths, 3, 149, 1964.
  
- [11] PILLA, V.; CATUNDA, T.; DONATTI, D.A.; VOLLET, D.R.; RUIZ, A.I., *XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, São Lourenço, 296, 2001.

- [12] RAMANAN, S.R. and GANGULI, D., *J. Non-Cryst. Solids*, 288, p.299-302, 1997.
- [13] STREK, W., DEREN, P.J., LUKOWIAK, E., HANUZA, J., DRULIS, H., BEDNARKIEWICZ, A., GAISHUN, V., *J. Non-Cryst. Solids*, 288, p. 56-65, 2001.
- [14] DONATTI, D.A., RUIZ, A.I., MORAES, F.G., VOLLET, D.R., *J. Sol-Gel Science and Technology*, 28, p. 31-35, 2003.
- [15] HARANATH, D., RAO, A.V. and WAGH, P.B., *J. Porous Materials*, 6, p.55-62, 1999.
- [16] KUMON, S., NAKANISHI, K. and HIRAO, K., *J. Sol-Gel Science Technology*, 19, p.553-557, 2000.
- [17] SHIOMI, H., KAKIMOTO, C. and NAKAHIRA, A., *J. Sol-Gel Science and Technology*, 19, p.759-763, 2000.
- [18] ADACHI, T. SAKKA, S., *J. Materials Science*, 22, p.4407-4410, 1987.
- [19] ADACHI, T. SAKKA, S., *J. Non-Cryst. Solids*, 99, p.118-198, 1988.
- [20] MORITA, M.; KAJIYAMA, S.; RAU, D.; SAKURAI, T.; IWAMURA, M., *J. Luminescence*, 608, p.102-103, 2003.
- [21] UJATHA DEVI, P.; GANGULI, D., *J. Non-Cryst. Solids*, 128, p.336, 2004.
- [22] LITRÁN, R.; RAMÍREZ-DEL-SOLAR, M.; BLANCO, E., *J. Non-Cryst. Solids*, 49, p.318, 2003.

- [23] LITRÁN, R.; RAMÍREZ-DEL-SOLAR, M.; BLANCO, E., *J. Non-Cryst. Solids*, 327, p.333, 2004.
- [24] PARVATHY RAO, A.; VENKATESWARA RAO, A., *Sci. Technol. Adv. Materials*, 121, p.4, 2003.
- [25] CHEN, W.; ZHANG, J.; CAI, W. *Scripta Materialia*, 1061, p.48, 2003.
- [26] FENG, Y.; YAO, R.; ZHANG, L., *Phys. Rev. B*, 348, p.350, 2004.
- [27] AHOLA, M.; KORTESUO, P.; KANGASNIEME, I.; KIESVAARA, J.; YLI-URPO, A. *Intern. J. Pharmaceutics*, 219, p.195, 2000.
- [28] RADIN, S.; EL-BASSYOUNI, G.; VRESILOVIC, E. J.; SCHEPERS, E.; DUCHEYNE, P. *Biomaterials*, 1043, p.26, 2005.
- [29] COLOMER, M. T.; ANDERSON, M. A. *J. Non-Cryst. Solids*, 93, p.290, 2001.
- [30] HENCH, L.L., WEST, J.K., *Chem. Rev.*, 90, p. 33-72, 1990.
- [31] SANTOS, A. M. M.; VASCONCELOS, W. L., *J. Non-Cryst. Solids*, 273, p.145, 2000.
- [32] SANTOS, A. M. M.; VASCONCELOS, W. L., *Materials Research*, 2, p. 201, 1999.
- [33] BUCKEY, A. M.; GREENBLATT, M. J., *J. Chem. Educ.*, 71, nº 7, p. 599-602, 1994.

- [34] JIRGENSONS, B. AND STRAUMANIS, M. E., *Colloids Chemistry*, McMillan Co., New York, 1962.
- [35] RODRIGUEZ, R.; ROJAS, G.; ESTEVEZ, M.; VARGAS, S., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 23, p. 100, 2002.
- [36] ILER, R. K., “*The Colloid Chemistry of Sílica and Silicates*”, Coenell Univ. Press, Ithaca, New York, 1935; and “*The Chemistry of Sílica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties*”, Wiley, New York, 1979.
- [37] BRINKER, C. J., SCHERER, G. W., *J. Non-Cryst. Solids*, 70, p. 301-322, 1985.
- [38] WEISER, H. B. and MILIGAN, W. O., in “*Advances in Colloids Science*”, Kraemer, E., Ed. (Interscience New York, 1942), 1, pp. 227 – 246.
- [39] BRINKER, C. J., *J. Non-Cryst. Solids*, 100, p. 31-50, 1988.
- [40] ASSINK, R. A.; KAY, B. D. *J. Non-Cryst. Solids*, 99, p. 359, 1988.
- [41] HENCH, L. L.; WILSON, M. J. R. *J. Non-Cryst. Solids*, 121, p. 234, 1990.
- [42] SCHERER, G. W., *J. Non-Cryst. Solids*, 100, p. 77, 1988.
- [43] ATIK, M., *PhD Thesis*, Montpellier University, 1990.
- [44] RAMIREZ – DEL – SOLAR, M.; DE LA ROSA – FOX, N.; ESQUIVIAS, L.; ZARZYCKI, J., *J. Non-Cryst. Solids*, 121, p. 40, 1990.
- [45] DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R.; IBÁÑEZ RUIZ, A., *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, pp. 133–138, 2002.
- [46] KANYA, K. and YOKO, T., *J. Mater. Sci.*, 21, p.842, 1986.
- [47] CHANG, S. and Y. RING, T. A., *J. Non-Cryst. Solids*, 147, p.56, 1992, 8148.

- [48] KLEMPERER, W. G. and RAMAMURTHI, S. D., *J. Non-Cryst. Solids*, 121, p.16, 1990.
- [49] POUXVIEL, J. C., BOILET, J. P., BELOEIL, J. C. and LALLEMAND, J. Y., *J. Non-Cryst. Solids*, 89, p. 345, 1987.
- [50] AELION, R., LOEBEL, A. and EIRICH, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, p.12, 1950, 5705.
- [51] SCHIMIDT, H., SCHOLZE, H. and KAISER, A., *J. Non-Cryst. Solids*, 63, p.1, 1984.
- [52] BRINKER, C. J., KEEFER, K. D., SCHAEFER, D. W. and ASHLEY, C. S., *J. Non-Cryst. Solids*, 48, pp. 47-64, 1982.
- [53] STÖBER, W., FINK, A. and BOHN, E., *J. Colloids and Interface Sci.*, 26, pp.62-69, 1968.
- [54] TARASEVICH, M., *86° Annual Meeting of the Amer. Cer. Soc.*, Pittsburgh (Pa), maio, 2, 1984.
- [55] TARASEVICH, M., *Am. Ceram. Bull.*, 63, p.500, 1984.
- [56] AVNIR, D. and KAUFMAN, V. R., *J. Non-Cryst. Solids*, 92, p.181-182, 1987.
- [57] SILVA, R. F.; VASCONCELOS, W. L., *Materials Research*, 2, pp. 197-200, 1999.
- [58] ILLER, R. K., *The Chemistry of Sílica*, New York, 1988.
- [59] FRICKE, J., *J. Non-Cryst. Solids*, 95, p.1135, 1987.
- [60] HENCH, L. L., *Sol-gel Sílica*, Noyes, New Jersey, 1998.

- [61] PAJONK, G. M., REPELLIN-LACROIX, M., ABOUARNADASSE, S., CHAOUKI, J. KLVANA, D., *J. Non-Cryst. Solids*, 121, p.66, 1990.
- [62] DONATTI, D.A. and VOLLET, D. R., *J. Sol-Gel Sci. Tech*, 4, p. 99, 1995.
- [63] DONATTI, D.A. and VOLLET, D. R., *J. Sol-Gel Sci. Tech*, 17, p. 19, 2000.
- [64] POPE, J. A. and MACKENZIE, D., *J. Non-Cryst. Solids*, 87, p.185-198, 1986.
- [65] GUINIER, A. and FOURNET, G., *Small Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley, New York, 1955.
- [66] GUINIER, A., *X-ray Diffraction by Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Freeman, San Francisco, 1963.
- [67] POROD, G., *General Theory In: Small Angle X-ray Scattering*, Eds. Glatter, O. & Kratky, O., Academic Press, London, 1982.
- [68] RULLAND, W. J., *Appl. Cryst.*, 4, p.70, 1971.
- [69] SCHAEFER, D.W. and KEEFER, K.D., *Phys. Rev. Letters*, 53, p.1383, 1984.
- [70] GREGG, S. J. and SING, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2<sup>a</sup> Edition, Academic Press, London, 1982.
- [71] SHAW, D. J., *Introduction to Colloid & Surface Chemistry*, 4<sup>a</sup> Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.
- [72] SING, K., *Colloids and Surface A*, 9, p. 187-188, 2001.
- [73] LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G. and VENTURELLI, B., *Catalisys Today*, 41, p.207-221, 1998.

- [74] ATKINS, P. W., *Físico–Química*, editora LCT, 1999.
- [75] DURVAL, C. and CLERCQ, M de, *Anal. Chim. Acta*, 5, p. 282, 1951.
- [76] MENDHAM, J., DENNEY, R.C., BARNES, J.D., THOMAS, M., *Análise química e quantitativa* (Tradução, Vogel), editora LTC, cap. 12, 6º ed., 2002.
- [77] SCHAEFER, D. W., KEFFER, K. D., *Phys. Rev. Letters*, 53, p.1383, 1984.
- [78] VACHER, R., WOIGNIER, T., PELOUS, J., COURTENS, E., *Phys. Rev. B*, 37, p.6500, 1988.
- [79] ZARZYCKI, J., *J. Non-Cryst. Solids*, 121, p.110, 1990.
- [80] WOIGNIER, T., PHALIPPOU, J., VACHER, R., PELOUS, J. and COURTENS, E., *J. Non-Cryst. Solids*, 121, p.198, 1990.
- [81] POROD, G., *General theory*, in: O. Glatter, O. Kratky (Eds.), *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London, 1982.
- [82] LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., VENTURELLI, B., *Catal. Today*, 41, p.207, 1990.
- [83] VOLLET, D.R., SOUSA, W.A.T., DONATTI, D.A., IBAÑEZ RUIZ, A., *J. Non-Cryst. Solids*, 353, p.143-150, 2007.
- [84] SCHERER, G. W., SMITH, D. M. h, STEIN, D., *J. Non-Cryst. Solids*, 186, p.309, 1995.
- [85] VOLLET, D. R., DONATTI, D. A., IBAÑEZ RUIZ, A., *Phys. Rev. B*, 69, Art. n. 064202, 2004.

- [86] PFEIFER, P., EHRBURGER-DOLLE, F., RIEKER, T. P., GONZÁLEZ, M. T., HOFFMAN, W. P., MOLINA-SABIO, M., RODRÍGUEZ-REINOSO, F., SCHIMIDT, P. W., VOSS, D. J., *Phys. Rev. Letters*, 88, Art. n. 115502, 2002.
- [87] BALE, H. D., SCHIMIDT, P. W., *Phys. Rev. Letters*, 53, p.596, 1984.