

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DE GÉIS DE SÍLICA
PREPARADOS A PARTIR DA SONOHIDRÓLISE DO
TETRAETILORTOSILICATO COM ADIÇÕES DE
ÁLCOOL POLIVINÍLICO**

Jorbison Adélio Portella

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

2008

621 Portella, Jorbison Adélio
P843c Características estruturais de géis de sílica preparados a
partir da sonohidrólise do tetraetilortosilicato com adições de
álcool polivinílico / Jorbison Adélio Portella. - Rio Claro:
[s.n.], 2008
55 f.: il., figs., gráfs., fots., tabs.

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

1. Física aplicada. 2. TEOS. 3. PVA. 4. SAXS. 5.
Adsorção de nitrogênio. 6. Termogravimetria. 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. Luiz Antonio Barreiro

Instituição: Fundação de Ensino e Pesquisa de Itajubá/ Itajubá (MG)

Jorbison Adélio Portella

-aluno-

Rio Claro, 30 de julho de 2008.

Resultado: **APROVADO**

*Aos meus pais, Orlando Portella (em memória) e
Lourdes C. A. Correia Portella, pelo apoio
incondicional, a quem dedico esse trabalho.*

Agradecimentos

A meu Pai, maior incentivador e patrocinador desses meus anos de estudo, que infelizmente não pôde ver esse trabalho concluído, meu muito obrigado por tudo. À minha mãe e meus irmãos pelo apoio em todos os momentos, pela compreensão, incentivo e carinho.

Ao prof. Dr. Dimas Roberto Vollet, grande orientador, por sua colaboração majoritária em minha formação profissional e na realização dessa dissertação e dos nossos trabalhos. Obrigado pelos grandes ensinamentos, pela amizade e compreensão nos momentos difíceis. Aos professores Dr. Dario Antonio Donatti e Dr. Alberto Ibañez Ruiz, pela disposição e interesse em colaborar com este trabalho, e principalmente pela atenção e incentivo.

Aos professores do Departamento de Física – Unesp Rio Claro, por colaborarem no ensinamento dessa fundamental ciência, a Física. Em especial ao prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath, com quem tive o prazer em trabalhar como monitor em sua disciplina. Obrigado a todos pelas conversas informais que muito me ajudaram e ajudarão. Aos funcionários, técnicos, faxineiras, secretárias, que tem realizado seu trabalho de forma digna, permitindo que o ambiente seja agradável e produtivo.

Um agradecimento especial à Andresa Côrtes pela solução aquosa de PVA e ao Fábio Gatto pelo croqui da autoclave.

À Marilú, por ter entendido as ausências, pelas palavras de carinho e conforto. Obrigado por sempre estar presente em minha vida.

Aos grandes amigos conquistados nestes anos de Universidade – Heitor, Jaú Wadley, Jean, Lilo, Juliana, Sucrilhos, Amanda, Gui, Diogo, Bixão. Obrigado pela amizade, pelas discussões muitas vezes acaloradas, que entrava pela madrugada, pelos momentos incríveis que passamos juntos. Este trabalho também dedico a vocês.

Jorbison Adélio Portella

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

PUBLICAÇÕES RESULTANTES DESTE TRABALHO

Artigo:

PORTELLA, J. A.; VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; RUIZ, A. I., **Structural modifications in silica sonogels prepared with additions of poly(vinyl alcohol)**. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 3552-3557, 2008.

Resumos em Congresso:

PORTELLA, J. A.; CÔRTEZ, A. D. S.; DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R.; RUIZ, A. I., **Small-angle x-ray scattering from silica sonogels prepared with additions of poly(vinyl alcohol)**. In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço – MG.

PORTELLA, J. A.; VOLLET, D. R.; CÔRTEZ, A. D. S.; DONATTI, D. A.; RUIZ, A. I., **Pore structure and thermal behavior of silica aerogels prepared with additions of poly(vinyl alcohol)**. In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço – MG.

SCALARI, J. P.; PORTELLA, J. A.; DONATTI, D. A.; RUIZ, A. I.; VOLLET, D. R., **A comparative study of the structural characteristics of silica wet gels as deduced from SAXS and DSC**. In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço – MG.

SCALARI, J. P.; PORTELLA, J. A.; VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; RUIZ, A. I., **Pore size distribution in silica sonogels as determined by differential scanning calorimetry**. In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço – MG.

AWANO, C. M.; PORTELLA, J. A.; VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; RUIZ, A. I., **Structural modifications in silica xerogels prepared with additions of poly(vinyl alcohol)**. In: XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008, Águas de Lindóia – SP.

SUMÁRIO

	Página
1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	4
2.1 – O Processo Sol-Gel.....	4
2.2 – O processo sol-gel dos alcóxidos de silício.....	6
2.2.1 – Hidrólise e Policondensação.....	7
2.2.2 – Hidrólise por Ultra-som.....	8
2.2.3 – Geleificação e Envelhecimento.....	9
2.2.4 – Secagem.....	11
2.2.4.1 – Xerogéis.....	11
2.2.4.2 – Aerogéis.....	11
2.2.4.3 – Criogéis.....	12
2.2 – O Álcool Polivinílico (PVA)	14
3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	17
3.1 – Preparação de Amostras.....	17
3.2 – Caracterização de Amostras.....	21
3.2.1 – Espalhamento de raio X à baixo ângulo (SAXS)	21
3.2.1.1 – Antecedentes teóricos.....	21
3.2.1.2 – SAXS – Experimental.....	25
3.2.2 – Adsorção de Nitrogênio.....	25
3.2.2.1 – Superfície Específica – Método BET.....	28
3.2.2.2 – Distribuição de Tamanho de Poros (PSD)	30
3.2.2.2 – Volume de Poros e Tamanho Médio de Poros.....	30
3.2.3 – Análise Térmica.....	31
3.2.3.1 - Análise Termogravimétrica (TG).....	32
3.2.3.2 - Análise Termogravimétrica (TG) – Experimental.....	33
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 – Resultados.....	34
4.1.1 – Géis Úmidos.....	34
4.1.2 – Aerogéis.....	40
4.2 – Discussão.....	45
5 – CONCLUSÃO.....	50
5.1 – Sugestões para trabalhos futuros.....	51
6 – REFERÊNCIAS.....	52

Resumo

Este trabalho tem como objetivo o estudo das modificações estruturais em sonogéis de sílica preparados a partir da sonohidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) em função das diferentes adições de álcool polivinílico (PVA) em solução aquosa (5,5%). Os géis são estudados em estágios que vão desde o estado saturado (gel úmido) até o estado seco do gel (aerogel) resultante do processo de secagem supercrítica. As caracterizações estruturais das amostras são feitas através das técnicas de Termogravimetria (TG), densidade aparente, espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), análise de distribuição de tamanho de poros e área superficial por Adsorção de Nitrogênio. A razão molar água/TEOS e o volume da mistura dos reagentes foram mantidos constantes no processo de sonohidrólise para todas as adições de PVA. 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.

A estrutura dos géis úmidos pode ser descrita como um fractal de massa com dimensão D essencialmente igual a 2,0 em praticamente todo o domínio de comprimentos característicos experimentalmente explorado por SAXS, de ~ 0.3 nm até ~ 15 nm. Para os sonogéis com TEOS puro e com baixa adição de PVA, há um afastamento da lei de espalhamento por um fractal de massa na região de baixos q 's devido ao tamanho finito do comprimento característico ξ da estrutura fractal de massa. O efeito fundamental das adições de PVA na estrutura dos géis úmidos é aumentar o comprimento característico ξ da estrutura fractal de massa, sem mudar a dimensão fractal D . Este resultado foi atribuído a efeitos estéricos do polímero na estrutura do gel.

Aerogéis obtidos por troca e extração supercrítica de CO_2 apresentam fração de volume de poros aproximadamente 11% menor em comparação aos géis úmidos, embora a adsorção de nitrogênio pudesse estar subestimando a porosidade nos aerogéis. A estrutura fractal de massa dos géis úmidos parece evoluir nos aerogéis para uma estrutura fractal de massa/superfície, quando observada em nível de alta resolução. A distribuição de tamanho de poros nos aerogéis é deslocada para a região de mesoporos com as adições de PVA, em estreita relação com o aumento de ξ nos géis úmidos. A estabilidade da estrutura de poros nos aerogéis foi estudada até 1000 °C. A estrutura de mesoporos nos aerogéis é bastante estável até cerca de 700 °C. Um processo de eliminação de poros é prontamente acelerado a partir de 800 °C.

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 Poly (vinyl alcohol) (PVA) in water solution (5,5%). The gels are studied in different stages since the saturated conditions until the dried conditions how result of the supercritical process. 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 PVA, the water/TEOS molar ratio and the reactant mixture volume were kept constant in the sonohydrolysis step for all the PVA 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.

The structure of wet gels can be described as a mass fractal with dimension D equal to 2.0 on the whole length scale experimentally probed by SAXS, from ~ 0.3 to ~ 15 nm. Pure and low-PVA-addition wet gels exhibit an upper cutoff accounting for a finite characteristic length ξ of the mass fractal structure. The main effect of the addition of PVA on the structure of the wet gels is to increase the characteristic length ξ of the mass fractal structure, without changing the mass fractal dimension D . This result was attributed to steric effects of the polymer in the structure of the gel.

Aerogels were obtained by CO_2 change and supercritical extraction. The pore volume fraction of the aerogels diminishes typically about 11% with respect to that of the wet gels, although nitrogen adsorption could be underestimating some porosity. The mass fractal structure of the original wet gels seems to evolve to a mass/surface fractal structure at a high-resolution level in the aerogels. The pore size distribution of the aerogels is shifted toward the mesopore region with the additions of PVA, in a straight relationship with the increase of ξ in the wet gels. The thermal stability of the pore size distribution of the aerogels was studied up to 1000 °C. The mesopore structure of the aerogels is fairly stable up to about 700 °C. A process of pore elimination is promptly accelerated above about 800 °C.

Capítulo 1

Introdução

O processo de produção de vidros e cerâmicas a partir da fusão ou calcinação de matérias primas naturais, com baixo ou nenhum beneficiamento, é conhecido há mais de 4000 anos e é utilizada até hoje na fabricação de vidros de janelas, louças, objetos de adorno e outras incontáveis aplicações.

Um novo processo de preparação de materiais vitro-cerâmicos teve início em 1846, quando Ebelman [1] sintetizou o primeiro alcóxido metálico a partir do SiCl_4 e álcool, o Tetraetilortosilicato (TEOS). Observou-se que o produto da reação lentamente se convertia em um gel vítreo imerso num meio aquoso. Verificou-se também que a conversão se dava devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera [1,2]. A nova técnica recebeu o nome de “Processo Sol-Gel”. Contudo, somente os químicos se interessaram em estudar esses materiais.

Graham [3] em 1864 mostrou que a água presente no gel de sílica poderia ser trocada por solventes orgânicos, o que favorecia a teoria de que os géis eram constituídos de uma rede sólida com porosidades.

Somente no século passado, mais precisamente em meados da década de 30, Hurd [4] mostrou que os géis de sílica são constituídos de um esqueleto polimérico embebido numa fase líquida. O processo de secagem supercrítica para produzir aerogéis foi obtido

anteriormente por Kistler [5] em 1932. Ele estava interessado em demonstrar a existência do esqueleto sólido do gel e estudar sua estrutura.

O aumento do interesse na investigação do processo sol-gel surgiu apenas na década de 70, quando a maioria dos metais puderam ser sintetizados em alcóxidos. Os mais extensivamente utilizados nesse processo são o tetraetilortosilicato (TEOS) e o tetrametilortosilicato (TMOS). As principais vantagens na utilização de alcóxidos no processo sol-gel estão na obtenção de materiais com alta pureza e também na possibilidade de incorporação de materiais orgânicos (polímeros) sem a deterioração deles, em virtude das temperaturas envolvidas no processo serem relativamente baixas.

O processo global da rotina sol-gel envolve as seguintes etapas: reações de hidrólise (do alcóxido de silício com produção de silanol e álcool) e de condensação (produção de ligações Si – O – Si e liberação de água ou álcool ou água) [6-8], geleificação, envelhecimento e secagem dos géis [9, 10]. A secagem é o estágio mais crítico do processo se a intenção é obter peças monolíticas ou se as propriedades dos géis úmidos devem ser preservadas. Secagem supercrítica (aerogel), secagem por evaporação (xerogel) e secagem por sublimação do solvente depois de congelado (criogel) são métodos usuais para preparação dos géis. O produto resultante depende fortemente das condições de preparação e também da adição de substâncias químicas e modificadores estruturais. No capítulo 2 serão discutidas as etapas do processo e as variáveis que determinam as propriedades finais do produto.

O uso do processo sol-gel para preparação de compósitos orgânicos/inorgânicos [11-13] tem proporcionado interessantes propriedades estruturais. Neste trabalho, serão discutidas as modificações estruturais causadas por diferentes adições de álcool polivinílico (PVA) nos aerogéis de sílica derivados do TEOS.

O PVA é um polímero sintético solúvel em água, produzido em maior volume no mundo. Foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel, pela hidrólise do poli (acetato de vinila), que é a forma de obtenção comercial utilizada até hoje. Em 1961, Staudinger estudou a transformação reversível entre o álcool polivinílico e o poli (acetato de vinila) por meio das reações de esterificação e saponificação [14]. O PVA tem sido usado em processamento de papel e fibras e como estabilizante de emulsão, além de ser importante como matéria-prima para filmes. Estudos de obtenção de PVA vêm sendo desenvolvidos para controle da cristalinidade e, pela introdução de grupos funcionais, para melhorar ou conferir propriedades específicas.

O PVA tem sido amplamente utilizado em fibras, adesivos, emulsificantes, em aplicações na indústria têxtil e de papel, como protetor de colóide [15] e na obtenção de membranas anfífilas para imobilização de enzimas [16]. Mais recentemente, tem sido utilizado como carreador de medicamento, devido às suas propriedades de degradabilidade e não toxidez [17]. Algumas aplicações visam alterar a permeabilidade a gases [14], aumentar a processabilidade e a resistência térmica [17, 18], a capacidade de estabilização de dispersões [18], a biocompatibilidade [18], a permeabilidade e a biodegradabilidade [19].

As amostras foram obtidas através da sonohidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS), com diferentes adições de PVA após a reação de hidrólise, na concentração de 5,5%. A secagem e envelhecimento foram realizados a temperatura de 40 °C por período superior a 30 dias. As modificações estruturais foram estudadas por Termogravimetria (TG), espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e adsorção de nitrogênio. Além disso, foi estudada a estabilidade térmica da estrutura de poros até 1000 °C por adsorção de nitrogênio.

O trabalho que será descrito está organizado como a seguir. O capítulo 2 introduz os conceitos teóricos necessários para discussão e compreensão dos fenômenos observados no nosso material. No capítulo 3 abordamos as técnicas experimentais utilizadas para a obtenção de amostras e tratamento térmico, juntamente com os fundamentos teóricos necessários para interpretação dos resultados. O capítulo 4 mostra os resultados experimentais obtidos com as técnicas citadas no capítulo 3 e sua discussão. O capítulo 5 apresenta as conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros e no capítulo 6 estão as referências citadas neste trabalho.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 O processo Sol-Gel

Uma grande variedade de materiais vítreos e vitro-cerâmicos podem ser obtidos pelo processo sol-gel sem a necessidade de promover a fusão dos precursores em altas temperaturas. Este processo consiste na preparação de um *sol* seguido de sua geleificação e remoção da fase líquida. Um sol é uma suspensão de partículas coloidais numa fase líquida. O colóide é uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena ($\sim 10 - 1000$ nm) que as forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas pelas forças de curto alcance, como atração de Van Der Waals e as forças elétricas devido às cargas de superfície. Se o sol for desestabilizado, aumentando a conectividade das partículas, a viscosidade pode aumentar tornando-o gradualmente rígido. Neste caso, ocorreu a geleificação do Sol, recebendo o material rígido o nome de *gel*.

No processo sol-gel, o sol geralmente é produzido a partir de precursores constituídos de um metal ligado a outros elementos ligantes, podendo ser orgânicos ou inorgânicos. Como exemplo de ligante inorgânico temos o nitrato de alumínio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ que é um precursor comum para o óxido de alumínio.

Neste trabalho o precursor utilizado foi o TEOS, mais comumente utilizado na pesquisa sol-gel, tendo como metal a sílica e como ligante um composto orgânico (radical etil).

Para compreender as reações envolvidas no processo sol-gel, é preciso entender a composição de um alcóxido, e para isso, é importante recordar as características de algumas moléculas orgânicas. Um *alcano* é uma molécula contendo somente carbono e hidrogênio ligados apenas por ligação covalente simples, como o metano (CH_4) e etano (C_2H_6), cuja fórmula geral se representa por $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Um *alquil* é um ligante formado pela remoção de um hidrogênio (próton) da molécula de *alcano*, produzindo, por exemplo, *metil* ($-\text{CH}_3$) ou *etil* ($-\text{C}_2\text{H}_5$), onde (-) indica um elétron que está disponível para formar uma ligação. O *álcool* é uma molécula formada pela adição de um grupo *hidroxila* (OH) a uma molécula de um *alquil*, como o *metanol* (CH_3OH) ou *etanol* ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Finalmente, um *alcóxido* é um ligante formado pela remoção de um próton que forma a hidroxila no álcool, como o metóxido ($-\text{OCH}_3$) ou o etóxido ($-\text{OC}_2\text{H}_5$). Já os alcóxidos metálicos são membros da família dos componentes metalorgânicos, que possuem um ligante orgânico (alcóxido) ligado a um átomo metálico. Os mais estudados são o Tetraetóxido de Silício ou Tetraetilortosilicato, TEOS, cuja fórmula química é $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ e o Tetrametóxido de Silício ou Tetrametilortosilicato, TMOS, $(\text{Si}(\text{OCH}_3)_4)$.

Nos estágios primários da reação sol-gel, ocorrem algumas oscilações instáveis não-lineares no tamanho da partícula do sol. Estas oscilações são devidas a instabilidades no processo químico produzido pela natureza auto-catalítica da reação: água é um reagente e um produto [20].

Os materiais precursores mais extensivamente utilizados no processo sol-gel para a obtenção de materiais vítreos à base de sílica são os alcóxidos de silício, tetraetilortosilicato (TEOS) e tetrametilortosilicato (TMOS). A reação de hidrólise entre o alcóxido de silício e água pode ser catalisada por ácido ou por base. Alcóxido e água são em geral imiscíveis, de modo que um co-solvente comum, tal como o álcool, é normalmente utilizado como meio homogeneizante para promover a hidrólise no processo convencional [21]. Ultra-som é um método alternativo para promover a hidrólise de alcóxidos sem a necessidade de utilizar solventes alcoólicos [22, 23]. O próprio álcool que é produzido após o início da hidrólise, ajuda a dissolução mútua do alcóxido e água, aumentando a taxa de reação durante a ação externa do ultra-som. Na Figura 2.1, é mostrado um esquema de preparação de alguns produtos pelo processo sol-gel.

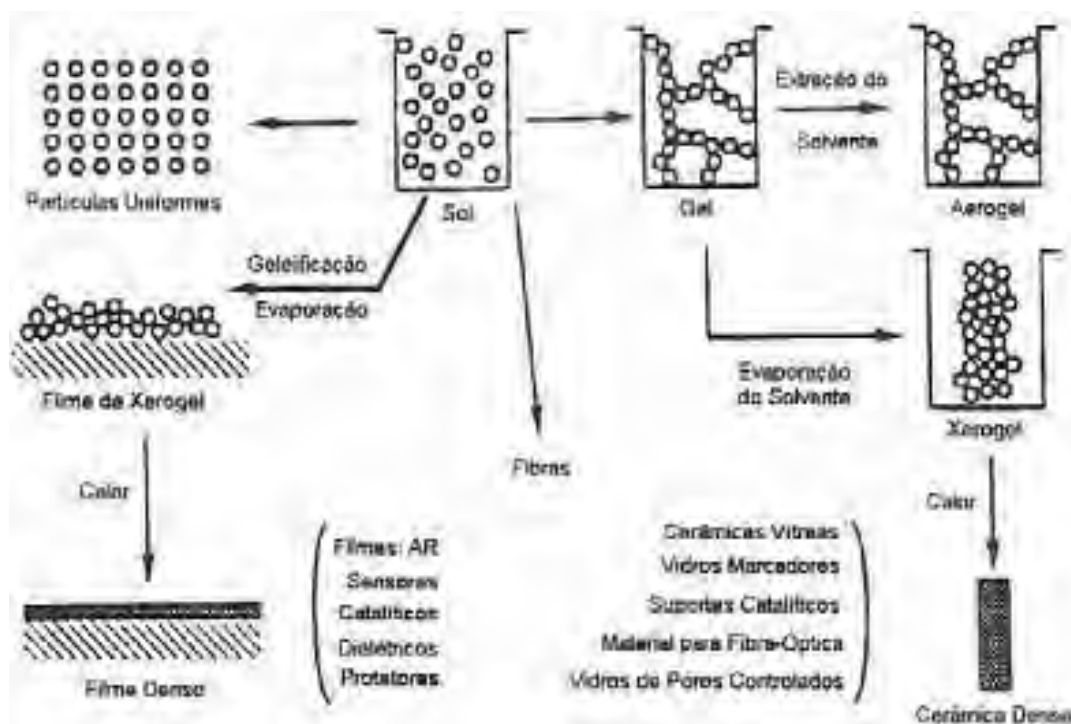


Figura 2.1 – Esquema de preparação de alguns produtos produzidos pelo processo sol-gel [1].

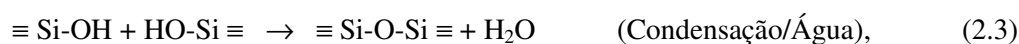
2.2 O processo sol-gel dos alcóxidos de silício

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.

2.2.1 Hidrólise e Policondensação

Géis de sílica são mais frequentemente sintetizados a partir da hidrólise do Tetraetilortosilicato (TEOS) ou do Tetrametilortosilicato (TMOS), empregando um ácido (por exemplo o HCl) ou uma base (por exemplo, NH_4OH) como catalisador da reação [1].

Três reações são geralmente usadas para descrever o processo sol-gel envolvendo os alcóxidos de silício [1]:



onde R é um radical alquil. A reação de hidrólise (Eq. 2.1) troca grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH). Em seguida, as reações de condensação envolvendo os grupos silanol (Si-OH) produzem ligações siloxano (Si-O-Si) mais os produtos álcool (ROH) (Eq. 2.2) ou água (Eq. 2.3).

Devido a água ser um sub-produto 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 reação de hidrólise, de acordo com a reação líquida:



No entanto, mesmo com água em excesso ($r > 2$) a hidrólise pode não se completar. Isto se deve principalmente a reações reversas que estariam restabelecendo as ligações Si-OR dos alcóxidos, como as reações reversas de esterificação e alcoólise (reversas das Eqs. 2.2 e 2.3). Por exemplo, em condições ácidas, a reação de hidrólise do TEOS só ocorre completamente quando r é maior que 4 [1].

Dependendo da quantidade de água, do catalisador, da temperatura, da forma de homogeneização, do pH da solução e de outros fatores, a reação de hidrólise pode ocorrer até se completar integralmente, isto é, até que todos os grupos OR tenham sido substituídos por OH, de forma que:



A relação molar $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$, na reação de hidrólise pode variar de 1 a 50 ou mais e a concentração de ácido ou base pode variar de 0,01 a 7 M [24, 25], dependendo do produto final desejado. Inúmeras investigações têm mostrado que variações nas condições de preparação (por exemplo, o valor de r , o tipo e concentração do catalisador utilizado, o solvente, temperatura e pressão) causam modificações na estrutura e propriedades destes produtos.

Um procedimento muito comum e eficiente para a preparação de géis monolíticos consiste na utilização de duas etapas:

- 1) Em condições ácidas, $\text{pH} < 2$ e relação molar $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}] > 4$, promove-se a hidrólise.
- 2) Em seguida, promove-se a policondensação elevando o pH para valores próximos de 5.

2.2.2 Hidrólise por Ultra-som

Pelo fato do metal alcóxido de silício e água serem imiscíveis [26], o estudo das reações de hidrólise e condensação tem sido feito na presença de agentes homogeneizantes como o álcool ou acetona [7,27]. No entanto, o álcool não atua somente como agente homogeneizador. Ele tem efeito na reação de hidrólise (Eq. 2.1) e também na de condensação que rende álcool (Eq. 2.2), porque álcool é produto da reação nos dois casos.

Um método alternativo para promover a hidrólise em misturas heterogêneas Alcóxido-Água, sem a necessidade de utilizar solventes alcoólicos para homogeneizar a mistura, foi tratado por Tarasevich [28, 29]. O método se baseia na aplicação de intensa radiação ultra-

sônica (~ 20kHz) que é gerada por um transdutor imerso à mistura heterogênea. Percebe-se nitidamente a transição do estado não-homogêneo para o homogêneo a partir de um violento borbulhar da mistura. Após o início da hidrólise, há o aparecimento de álcool (que ajuda a dissolução mútua do alcóxido e água) aumentando a taxa de reação juntamente com a ação do ultra-som. Os géis resultantes da hidrólise sob estimulação ultra-sônica são chamados de sonogéis. Zarzycki [30] realizou um estudo sobre os mecanismos envolvidos na sono-catálise, comparando as propriedades estruturais dos sonogéis com os preparados pelo processo convencional (estes géis recebem o nome de alcoogéis). Este estudo proporcionou observações importantes:

- a) Para temperaturas constantes, o tempo de geleificação tem relação direta com a dose de ultra-som aplicada;
- b) O comportamento dos sonogéis durante o tratamento térmico difere daquele dos géis convencionais;
- c) Os sonogéis apresentam maior densidade que os géis convencionais.

No Laboratório de Materiais do Departamento de Física da UNESP, Campus de Rio Claro, a hidrólise ácida de alcóxidos de silício sob estimulação ultra-sônica [31], as características estruturais dos sonogéis resultantes [32, 33] e suas propriedades óticas [34] têm sido estudadas.

2.2.3 Geleificação e Envelhecimento

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

No momento que o gel se forma, ainda estão presentes muitos clusters na fase sol, aprisionados de alguma maneira nos espaços internos, mas não estão ainda ligados no cluster gigante. Com o envelhecimento, eles se conectam progressivamente à rede e a dureza do gel aumenta. De acordo com esta visão, o gel é consolidado quando a última ligação é formada

entre dois grandes clusters para criar o cluster gigante, chamado de *ponto de gel*. Esta ligação não se difere das inúmeras outras que se formam antes e depois do ponto de gel, a não ser que, a partir desta, há a criação de uma rede sólida contínua e o sistema apresenta certa resistência elástica.

Uma medida geral da velocidade do processo de geleificação é o tempo de geleificação (t_{gel}). O tempo de geleificação poderia ser definido como o tempo necessário para que um determinado valor de viscosidade do gel fosse alcançado. O problema é que a taxa de aumento da viscosidade varia com as condições de preparação. Assim, t_{gel} decresce quando se aumenta a temperatura [35], a razão [água]/[alcóxido] [36] e a concentração do alcóxido [37]. Comumente, t_{gel} pode ser reduzido por parâmetros que aumentam a taxa de condensação [1, 38]. Para géis de sílica, a geleificação é tipicamente rápida em presença de uma base ou HF do que quando em presença de outros ácidos.

Como as reações de hidrólise e condensação são termicamente ativadas, o aumento da temperatura diminui o tempo de geleificação [1]. A dependência do tempo de geleificação (t_{gel}) com a temperatura pode ser representada pela equação de Arrhenius:

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

onde A é uma constante, R a constante dos gases ideais e T a temperatura absoluta.

A energia de ativação E para os géis de sílica se situa entre os valores de ~10-20 kcal/mol, dependendo do grupo alcóxido e do catalisador [1], porém não pode ser generalizada para qualquer reação particular, pois o tempo de geleificação depende de fatores complicados como taxas de hidrólise, condensação e difusão de clusters.

Estudos anteriores mostram que há uma dependência de t_{gel} com o pH. A velocidade global de condensação apresenta um valor mínimo com pH em cerca de ~1,5 e um máximo no intervalo intermediário por volta de 4 a 5 [6]. Este é o motivo de, em muitos casos, se fazer o procedimento do processo sol-gel em dois estágios: hidrólise em condições ácidas (pH ~ 2), onde ocorre pouca condensação, seguido de uma correção no pH para valores entre 4 a 5, para aumentar a velocidade de condensação e diminuir o tempo de geleificação. Neste trabalho, foi adotado este procedimento.

Durante o envelhecimento em condições saturadas, mesmo após a geleificação, as reações de condensação (Eqs. 2.2 e 2.3) continuam a ocorrer num processo denominado polimerização (aumento da conectividade da rede produzida por reações de condensação).

Estas mudanças continuam por meses em temperatura ambiente, onde a taxa de reação depende da temperatura e do pH da solução. Neste processo, a rede se contrai, expulsando parte do líquido dos poros, em um fenômeno denominado sinérise [39].

2.2.4 Secagem

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 (solvente é removido por sublimação após congelamento).

2.2.4.1 Xerogéis

Os xerogéis são obtidos quando a fase líquida (remanescente das reações de hidrólise e policondensação) é retirada por processo convencional (evaporação) em estufas com temperaturas inferiores a 300 °C. Uma vez que secagem é o processo mais crítico quando se pretende obter peças monolíticas, o procedimento deve ser muito lento para evitar as trincas, já que tensões capilares podem alcançar valores bastante elevados devido à dissimilaridade de tamanhos de poros presentes na rede.

2.2.4.2 Aerogéis

Os aerogéis são obtidos quando a fase líquida é retirada por processo supercrítico. Neste processo evitam-se as forças capilares, pois acima da temperatura e pressão crítica não existe descontinuidade entre a fase líquida e gasosa.

Numa primeira etapa, troca-se a fase líquida (remanescente das reações de hidrólise e policondensação) por um único solvente, geralmente álcool, acetona, ou mesmo a água. Em seguida, numa autoclave, o solvente é removido por extração supercrítica, isto é, em condições de temperatura e pressão acima das do ponto crítico do solvente em questão [40, 41]. No caso da água, álcool ou acetona, os pontos críticos correspondentes estão associados a altos valores de temperatura e pressão, o que requer a utilização de autoclaves especiais. Um processo mais comumente usado é promover uma segunda troca do líquido por CO₂, seguido

de extração supercrítica do líquido trocado. Esta segunda troca deve ser realizada dentro da autoclave numa temperatura menor do que a temperatura do cilindro de CO₂ líquido acoplado à autoclave. Depois de todo o solvente ter sido trocado por CO₂ líquido, a temperatura e a pressão da autoclave são levadas acima dos valores do ponto crítico do CO₂ ($T_c=31,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_c=76\text{ kgf/cm}$) para a extração supercrítica do CO₂. Na extração supercrítica não ocorre o aparecimento da interface líquido/vapor entre as fases e, portanto, das forças capilares que provocam as tensões internas, evitando assim quebras e outras variações estruturais causadas pelas forças capilares. A estrutura do gel úmido é praticamente mantida com a secagem supercrítica [41]. Os aerogéis assim obtidos possuem características muito próximas das do gel úmido e podem apresentar cerca de 90 a 95% de porosidade.

2.2.4.3 Criogéis

São obtidos quando a fase líquida da amostra é congelada e removida por sublimação sob vácuo [42]. Desta maneira também se evitam as forças capilares (não há menisco líquido/vapor). Os géis obtidos possuem propriedades estruturais bem parecidas com as dos aerogéis citados anteriormente, porém exigem um tempo mais longo de preparação. É o menos usual dos processos de secagem na preparação de géis secos.

A Figura 2.2 apresenta um fluxograma do preparo de xerogéis e aerogéis obtidos pelo laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física IGCE UNESP-Rio Claro.

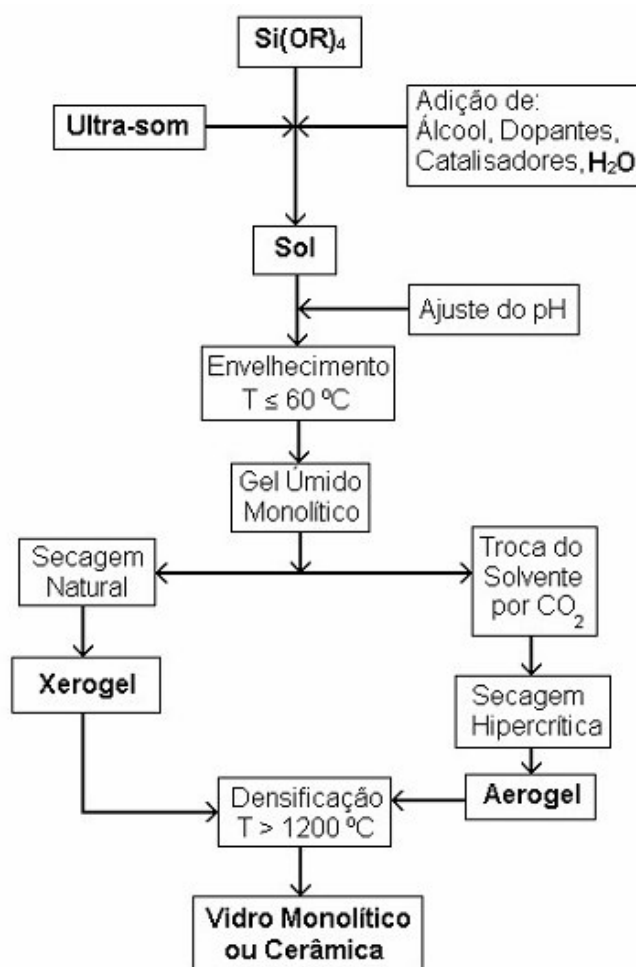


Figura 2.2 – Fluxograma da preparação de Aerogéis e Xerogéis pelo processo Sol-Gel.

O processo sol-gel para preparo de vidros e cerâmicas apresenta várias vantagens. Entre elas podemos destacar:

- 1) Preparo de produtos com baixíssimas concentrações de impurezas devido a alta pureza da matéria prima utilizada no processo;
- 2) A possibilidade de obter vidros com várias composições e com cátions em estado de oxidação não comuns;
- 3) Baixa temperatura de preparo, tornando possível dopar o material com materiais orgânicos;
- 4) O processo consome pouca energia e não polui a atmosfera;
- 5) Não apresenta separação de fase;

- 6) Permite obter materiais vítreos com novas composições, difíceis ou impossíveis de serem obtidos pelo método convencional;
- 7) A obtenção de géis vítreos com propriedades especiais como: isolantes, catalisadores e para impregnação de materiais perigosos;
- 8) Possibilidade de obtenção de filmes finos, partículas finas, compósitos e vidros monolíticos;
- 9) Infra-estrutura necessária simples e de relativo baixo custo.

Apesar de possuir vantagens consideráveis, o método ainda apresenta algumas desvantagens. Entre elas destacam-se:

- 1) Alto custo da matéria prima;
- 2) Grande redução volumétrica na produção de vidros;
- 3) Permanência de poros finos residuais;
- 4) Resíduos de grupos hidroxilas e carbono;
- 5) Matéria prima utilizada nociva a saúde;
- 6) Longo tempo necessário para preparo dos materiais;
- 7) Difícil produção em escala industrial.

2.3 O álcool polivinílico – PVA

O álcool polivinílico (PVA ou também referido como PVOH) é uma resina sintética solúvel em água com excelente capacidade de formação de filmes, poder emulsificador e adesivo e tem sido empregado em materiais cerâmicos, tintas, como ligantes para fibras e nas indústrias de papel [14, 18]. Outra característica que o torna um polímero de bastante interesse, é o fato de que o PVA é um dos poucos polímeros sintéticos completamente biodegradáveis, e suas aplicações vem se estendendo para o setor de liberação controlada de fármacos graças a sua baixa toxicidade e biocompatibilidade. Comercialmente, o PVA é produzido mais comumente através de reações de hidrólise do poli (acetato de vinila) já que o

monômero álcool vinílico não pode ser obtido diretamente em quantidade e pureza satisfatórias, tornando a polimerização deste monômero inviável.

Devido à grande variedade da produção comercial do PVA, este foi classificado quanto ao grau de hidrólise e grau de polimerização, uma vez que as suas propriedades finais são fortemente dependentes destes fatores. A Tabela 2.1 mostra a classificação do PVA comercial quanto ao grau de hidrólise [14, 18].

Tabela 2.1 – Classificação do PVA comercial quanto ao grau de hidrólise.

<i>PVA</i>		<i>Classificação</i>
Hidrólise (%)	98 a 99	Totalmente hidrolisado
	95 a 97	Intermediário
	87 a 89	Parcialmente hidrolisado
	79 a 81	Baixo

O grau de hidrólise está relacionado à quantidade de grupos acetatos residuais presentes na estrutura do PVA, uma vez que a conversão do poli (acetato de vinila) em PVA pode não ser completa [14]. Assim, uma estrutura mais representativa para o PVA pode ser representada conforme a figura 2.3.

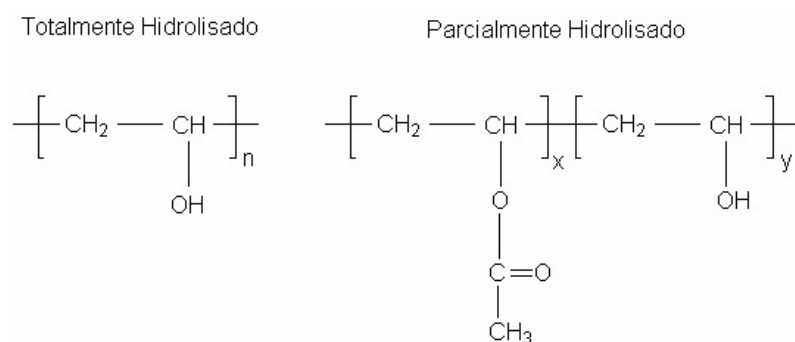


Figura 2.3 – Estrutura do PVA totalmente hidrolisado e parcialmente hidrolisado.

Os grupos acetatos residuais são essencialmente hidrofóbicos. Isto acarreta num enfraquecimento das ligações de hidrogênio intra/intermoleculares facilitando a solubilização em água fria dos PVA parcialmente hidrolisados [43]. Por isso, esses materiais são utilizados principalmente em emulsões, tintas e adesivos. Destacam-se ainda suas características de

maior flexibilidade, maior sensibilidade à água e maior adesão a superfícies hidrofóbicas (devido à presença de grupos acetatos).

O PVA totalmente hidrolisado, utilizado neste trabalho, possui um elevado número de hidroxilas (grupos OH), o que acarreta na formação de fortes ligações de hidrogênio, conduzindo à insolubilidade destes materiais em água fria [14, 43]. Assim, a solubilização do PVA totalmente hidrolisado requer temperaturas elevadas devido a alta energia associada à dissolução da fase cristalina. Após a dissolução, o PVA mantém-se em solução aquosa mesmo em temperatura ambiente. A seguir, a figura 2.5 mostra a solubilidade em função da temperatura para os diferentes graus de hidrólise do PVA.

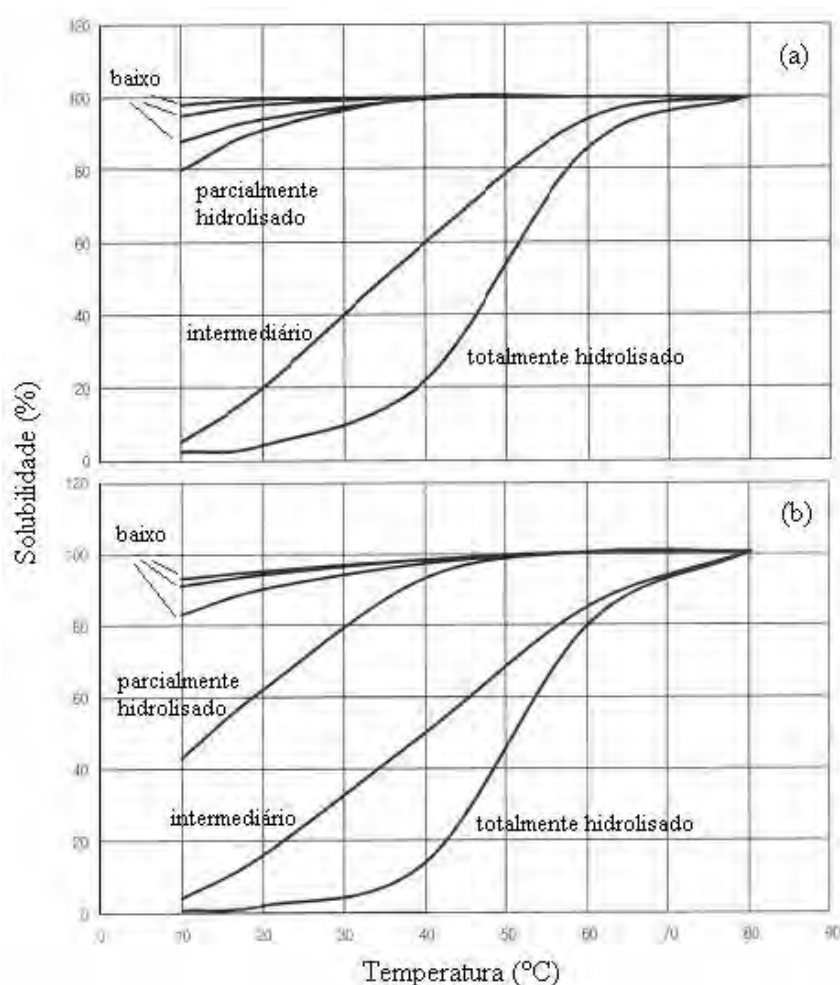


Figura 2.5 – Solubilidade em função da temperatura [18]. Em (a), a razão $[H_2O]/[PVA] = 4\%$ e em (b) $[H_2O]/[PVA] = 10\%$. Ambas em agitação mecânica durante 30 min.

Capítulo 3

Métodos Experimentais

3.1 Preparação de Amostras

Foram preparadas amostras de sóis de sílica a partir da sonohidrólise ácida do tetraetilortosilicato (TEOS), todas seguindo o procedimento abaixo:

- 25 mL TEOS (Aldrich, 98 %).
- 8 mL H₂O (destilada e deionizada).
- 5 mL HCl (Ácido Clorídrico) - 0,1 N.

Esta mistura foi estimulada por ultra-som (Thornton/Unique – 20kHz) durante um período de 10 minutos. Nestas condições, a taxa de hidrólise atinge seu máximo valor em cerca de 4 minutos depois do início da ultra-sonificação. Este ponto pode ser facilmente observado pelas modificações nas propriedades da mistura, que passa de uma aparência heterogênea e pouco transparente, respondendo de maneira turbilhonar à ação do ultra-som, para uma forma homogênea translúcida e silenciosa à ação do ultra-som. A aplicação do ultra-som segue sem nenhuma modificação aparente. Ao final deste processo, o pH da solução é cerca de 2.

- V_x mL PVA – 5,5% (Sigma-Aldrich, 98–99% hidrolisado).
- $(20-V_x)$ mL de H₂O (destilada e deionizada).

A solubilização do PVA na razão $[H_2O]/[PVA] = 5,5\%$ foi feita sob agitação mecânica durante aproximadamente 1 hora, na temperatura de 85 °C. O volume V_x de PVA varia de acordo com a tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Quantidades de PVA e água utilizados na preparação das amostras.

<i>Amostras</i>	<i>V_x PVA (5,5%)</i>	<i>$(20-V_x)$ H_2O</i>
	<i>(mL)</i>	<i>(mL)</i>
PVA0	Zero	20,0
PVA4	4,0	16,0
PVA8	8,0	12,0
PVA14	14,0	6,0
PVA20	20,0	Zero

- 2 minutos de ultra-som (completar homogeneização).

Após a segunda aplicação de ultra-som, acrescenta-se sob agitação mecânica:

- 3,5 mL de NH_4OH - 0,1 N (para correção do pH, acelerando a geleificação).

O pH da solução final se encontra em torno de 4,5 a 5.

Na preparação das amostras, teve-se como objetivo manter constante o volume da mistura após completa homogeneização ($V_m = 58$ mL) e variar o valor de PVA entre 0 e 20 mL, para se estudar especificamente o efeito da adição do PVA.

Um conjunto de amostras foi preparado em recipientes plásticos cilíndricos selados (~7 mL, ~2 cm de diâmetro). Amostras monolíticas de géis úmidos foram obtidas após um período de secagem e envelhecimento de 30 dias a 40 °C, para estudos por Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS), Termogravimetria (TG) e medidas de densidade.

Amostras monolíticas de aerogéis foram obtidas a partir de géis envelhecidos em condições saturadas. O líquido remanescente do envelhecimento e secagem dos géis foi trocado por etanol diariamente por um período de 5 dias. A troca do etanol por CO_2 líquido e a extração supercrítica do CO_2 foi feita numa autoclave da maneira descrita como segue [44].

Os géis são transferidos para a autoclave e imersos completamente em etanol. Com a autoclave fechada, diminui-se a temperatura para 15 °C. Atingida essa temperatura, transfere-se CO_2 líquido até a pressão atingir cerca de 60 kgf/cm². Como a temperatura no interior da

autoclave é menor do que a temperatura externa do cilindro de CO₂, liquefeito sob pressão, é seguro que o CO₂ na autoclave é líquido quando as pressões no cilindro e na autoclave forem iguais, podendo-se então iniciar o processo de troca do etanol por CO₂ líquido. A retirada gradativa do etanol junto com CO₂ é feita através de uma válvula de saída na autoclave. A quantidade de CO₂ líquida trocada é controlada pela diferença de peso do cilindro. Dessa forma, pode-se estimar a quantidade de etanol remanescente na autoclave em função da quantidade de CO₂ transferido.

Quando a fração em massa etanol/CO₂ na autoclave for menor do que certo valor desejado, encerra-se o processo de troca (fechando-se a válvula de entrada do CO₂ líquido) e inicia-se o procedimento para se atingir as condições supercríticas.

A temperatura da autoclave é então aumentada até a pressão interna da autoclave atingir eventualmente o valor de 86 kgf/cm², um valor maior do que o da pressão crítica do CO₂ (~76 kgf/cm²). Com auxílio da válvula de escape, a pressão de 86 kgf/cm² é mantida enquanto a temperatura é aumentada até um valor acima da do ponto crítico do CO₂ (~31 °C). A pressão é então aliviada até a pressão atmosférica. Em seguida, o sistema é resfriado à temperatura ambiente. O tempo total gasto no procedimento é de aproximadamente 48 horas.

A seguir, a Figura 3.1 mostra um esquema da autoclave utilizada para obtenção de aerogéis.

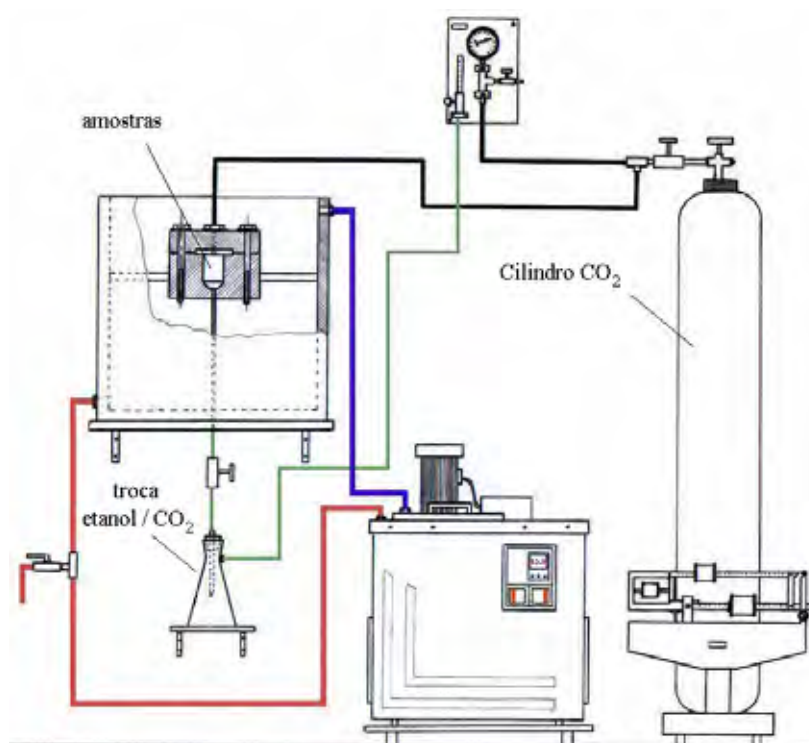


Figura 3.1 – Esquema da autoclave utilizada no Laboratório de Materiais do Departamento de Física da UNESP, Campus de Rio Claro.

Os aerogéis assim obtidos foram estudados por SAXS e adsorção de nitrogênio.

Amostras de aerogéis foram tratadas termicamente em temperaturas de até 1000 °C usando um equipamento (BP Engenharia) constituído de um forno acoplado a um sistema controlador da taxa de aquecimento. O tratamento térmico é realizado através de um programa de rampas e patamares executado e controlado por uma CPU. Amostras foram tratadas por um período de 5 horas em patamares de temperaturas previamente selecionadas para serem analisadas por adsorção de nitrogênio.

3.2 Caracterização de Amostras

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 estudar heterogeneidades estruturais de tamanho coloidal [45]. Nesta técnica, um feixe de raios-x de baixa divergência incide sobre a amostra e um padrão de intensidade, resultante do espalhamento coerente que surge da não homogeneidade da densidade de elétrons dentro da amostra, é medido em função do ângulo de espalhamento. Num sistema isotrópico, a intensidade de SAXS, $I(q)$, função da forma e tamanho das partículas, é descrita em termos do módulo do vetor de espalhamento q , definido por:

$$q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2), \quad (3.1)$$

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

$$L \sim 1/q. \quad (3.2)$$

Dessa forma, variando-se o intervalo de q pode-se estudar um objeto em diferentes escalas de resolução. Via de regra, partículas coloidais de pequenas dimensões produzem largos domínios na curva de intensidade de espalhamento $I(q)$ enquanto que partículas de grandes dimensões produzem estreitos domínios.

A intensidade de espalhamento, $I(q)$, por um sistema de N partículas idênticas espalhando independentemente pode ser aproximada pela lei de Guinier [45]:

$$I(q) = N(\Delta\rho)^2 v^2 \exp(-R_G^2 q^2/3), \quad (3.3)$$

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 deve ser observada para pequenos valores de q tal que $qR_G < 1$. Se o sistema é polidisperso, isto é, há uma distribuição de tamanho de partículas, então o valor de R_G observado através da lei de Guinier tem peso muito grande das maiores partículas [46]. Neste caso, apenas um valor médio de R_G com peso muito grande das maiores partículas espalhando pode ser obtido a partir da equação 3 através de um gráfico $\log I(q)$ versus q^2 .

A intensidade de espalhamento $I(q)$ para valores maiores de q , correspondente a parte assintótica da curva ($qL \gg 1$), segue a lei de Porod [47]:

$$I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S q^{-4}, \quad (3.4)$$

onde S é a superfície de interface entre as partículas e a matriz. A lei de Porod é válida para partículas de tamanhos dissimilares, independente do estado de compactação (vale também para um sistema de duas fases homogêneas ocupando as frações de volume φ e $(1-\varphi)$), desde que $qL \gg 1$ para qualquer dimensão L das partículas (ou fases) e que a interface tenha um contorno nítido (não difuso) [48] e seja perfeitamente lisa (superfície não fractal). Um gráfico de $\log I(q)$ versus $\log q$ para um tal sistema resulta numa reta com inclinação -4 na região de Porod, de modo que a quantidade $I(q)q^4$ permanece constante, uma quantidade denominada constante da lei de Porod freqüentemente indicada por K_P . Ou seja:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = K_P = 2\pi(\Delta\rho)^2 S. \quad (3.5)$$

A integral, Q , da intensidade de SAXS no espaço recíproco q correspondente a um sistema de duas densidades eletrônicas é dada por [47]:

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \varphi(1-\varphi)V \quad (3.6)$$

onde φ e $(1-\varphi)$ 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 acessível, é feita por extrapolação usando K_P da lei de Porod (Eq. 3.5). A integral Q permanece invariante durante transformações que mantêm constante as frações de volume das fases e a diferença de

densidade eletrônica ($\Delta\rho$). Isto acontece, por exemplo, num sistema de partículas crescendo por "coarsening" ou num processo de agregação.

Das Eqs. 5 e 6, vêm [47]:

$$\frac{S}{V} = \pi\phi(1-\phi)\frac{k_p}{Q}, \quad (3.7)$$

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

Géis de sílica geralmente apresentam estruturas agregadas (clusters) que se comportam como fractais de massa. A estrutura é fractal de massa quando a massa M do cluster depende do seu tamanho ξ (proporcional a R_G) de acordo com a lei [49]:

$$M \propto \xi^D, \quad (3.8)$$

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

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \quad (1 < \alpha < 3), \quad (3.9)$$

num intervalo de q definido por $\xi \gg q^{-1} \gg a_1$, onde ξ é o tamanho característico do cluster, escala acima da qual o objeto pode ser considerado homogêneo (não fractal) e a_1 o tamanho da partícula primária [50]. O parâmetro α pode ser facilmente obtido através da inclinação da reta resultante da curva $\log I(q)$ versus $\log q$ traçada no intervalo mencionado.

O parâmetro α , quando no intervalo $1 < \alpha < 3$, é uma medida da aparente dimensão do fractal de massa do cluster [50, 51]. Para um sistema monodisperso, α é uma medida direta da real dimensão fractal de massa D do cluster. Para sistemas polidispersos, o expoente α representa apenas uma medida da dimensão fractal de massa aparente dos clusters, mascarada pela polidispersividade [49,51].

Para valores pequenos de q , correspondentes a $q\xi < \sim 1$ (região abaixo da validade da Eq. 3.9), a intensidade de SAXS segue a lei de Guinier (Eq. 3.3), no caso de clusters monodispersos espalhando independentemente. Para valores grandes de q , correspondente à região acima da validade da Eq. 3.9, particularmente em torno de $q \sim 1/a_1$, espera-se uma mudança nítida (crossover) no expoente de espalhamento, passando de um comportamento fractal para um comportamento da lei de Porod $I(q) \sim q^{-4}$ Eq. 3.4).

A evolução estrutural e os tratamentos que sofrem os géis de sílica podem dar origem ao aparecimento de estruturas fractais de superfície [52-54]. A natureza do fractal de superfície pode decorrer da rugosidade da superfície quando ela apresenta auto-similaridade, isto é, independente da escala de resolução num certo intervalo de comprimentos, ou então, decorrente de uma distribuição de tamanho de poros numa lei de potência que igualmente satisfaça a condição de auto-similaridade [54]. A estrutura fractal de superfície fica definida quando o valor da superfície S depende do comprimento característico L (da escala de resolução com que ela é observada) numa lei dada por [51]:

$$S \propto L^{D_s}, \quad (3.10)$$

onde D_s é a dimensão fractal de superfície. A intensidade de SAXS $I(q)$ para um gel que apresenta estrutura fractal de superfície, tem uma dependência numa lei de potência sobre q idêntica à Eq. 3.9, exceto no significado e no intervalo de valores possíveis do expoente. Para um fractal de superfície, α pode assumir valores no intervalo $3 < \alpha < 4$ e relaciona-se com a dimensionalidade D_s do fractal de superfície por [51]:

$$\alpha = 6 - D_s \quad (3 < \alpha < 4). \quad (3.11)$$

Uma superfície perfeitamente lisa apresenta $D_s = 2$ e $\alpha = 4$. Assim a intensidade de espalhamento da Eq. 3.9 torna-se a conhecida lei de Porod $I(q) \sim q^{-4}$ (Eq. 3.4).

Um modelo alternativo sugerido por Vacher e outros [55] para descrever a intensidade de SAXS por uma estrutura fractal de massa em géis de sílica composta de agregados (clusters) é dado por:

$$I(q) = A \sin[(D-1) \arctan(q\xi)] / (1 + q^2 \xi^2)^{(D-1)/2} (D-1) q \xi, \quad (3.12)$$

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

3.2.1.2 SAXS – experimental

As medições de SAXS foram realizadas em amostras em pó, usando radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com comprimento de onda de $\lambda = 0,1608$ nm e feixe colimado através de um conjunto de fendas, definindo uma geometria pontual. Um detector unidimensional sensível à posição foi utilizado para coletar os dados de intensidade $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q no intervalo de $q_0 = 0,068$ nm⁻¹ a $q_m = 3,3$ nm⁻¹ com resolução $\Delta q = 2,56 \times 10^{-3}$ nm⁻¹. Os dados foram corrigidos pelo espalhamento parasita e pela atenuação da amostra.

3.2.2 Adsorção de Nitrogênio

A adsorção de nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C) é uma técnica amplamente utilizada na determinação da área superficial de sólidos porosos e na caracterização da sua estrutura de poros. O ponto inicial é a determinação da isoterma de adsorção. Numa isoterma de adsorção se mede o volume de nitrogênio adsorvido em função da pressão relativa do nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido. A forma da isoterma depende da estrutura de poros [44].

Área superficial e porosidade são propriedades importantes para a preparação de catalisadores sendo critérios cruciais para catalisadores sólidos determinando a acessibilidade de sítios ativos e, desta maneira, a atividade catalítica [44]. A estrutura de poros de um catalisador heterogêneo controla o fenômeno de transporte e governa a seletividade em reações catalisadas.

Os poros são classificados em classes dependendo do seu tamanho [56]:

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

Quando um gás ou vapor é posto em contato com uma superfície sólida limpa, esta sofrerá uma interação, as partículas do gás penetram na superfície do sólido formando uma camada adsorvida [56].

O sólido é geralmente chamado de *adsorvente*, o vapor ou gás adsorvido como *adsorbato* e o gás não-adsorvido de *adsortivo*.

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

$$V_m = f(p/p_0)_T, \quad (3.11)$$

sendo p_0 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 ($p/p_0 \approx 1$). Fazendo o caminho inverso, a partir de p_0 , obtém-se a curva de desorção. Na maioria dos casos as curvas não são coincidentes, resultando numa *histerese*.

A forma da isoterma depende da textura do sólido poroso. Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) seis tipos podem ser classificados, porém quatro tipos são mais usualmente encontrados na caracterização de catalisadores [44, 57], conforme esquematizados na Fig. 3.2.

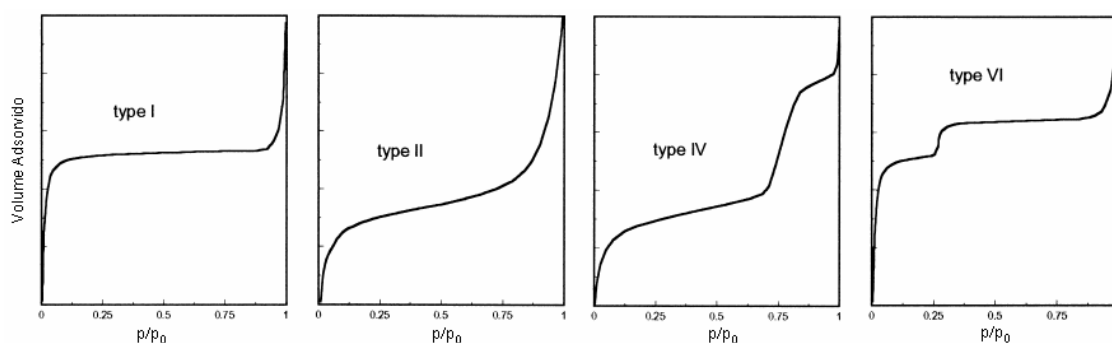


Figura 3.2 – Os quatro tipos de isotermas de adsorção usualmente encontrados por adsorção de nitrogênio [58].

- *Isoterma Tipo I (Sólidos Microporosos)*: ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Caracteriza sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro da molécula do gás. A adsorção se dá a pressões relativas muito baixas devido à forte interação entre a parede de poros e o adsorbato [44].
- *Isoterma Tipo II (Sólidos Macroporosos)*: em baixa pressão relativa, a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas é o processo prevalecente, enquanto que em alta pressão relativa, a adsorção multicamada acontece de modo que a espessura do adsorbato aumenta progressivamente até a pressão de condensação ser alcançada [57].
- *Isoterma Tipo IV (Sólidos Mesoporosos)*: Em baixas pressões relativas o processo não difere do que acontece nos sólidos macroporosos. Em altas pressões relativas, a adsorção em mesoporos se dá com a formação de multicamada até ocorrer condensação naquela classe de poros correspondente à pressão em questão. O volume adsorvido cresce à medida que o volume da classe de mesoporos cresce [44].
- *Isoterma Tipo VI (Sólidos Ultramicroporosos)*: A pressão na qual se dá a adsorção depende da interação superfície-adsorbato, então, se o sólido é energeticamente uniforme, todo o processo ocorre a pressões bem definidas e uma isoterma graduada pode ser esperada, cada degrau é correspondente à adsorção sobre um grupo de lugares [57].

A *histerese* é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido devido à diferença de raios entre a boca do poro e o interior do poro. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros [44].

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

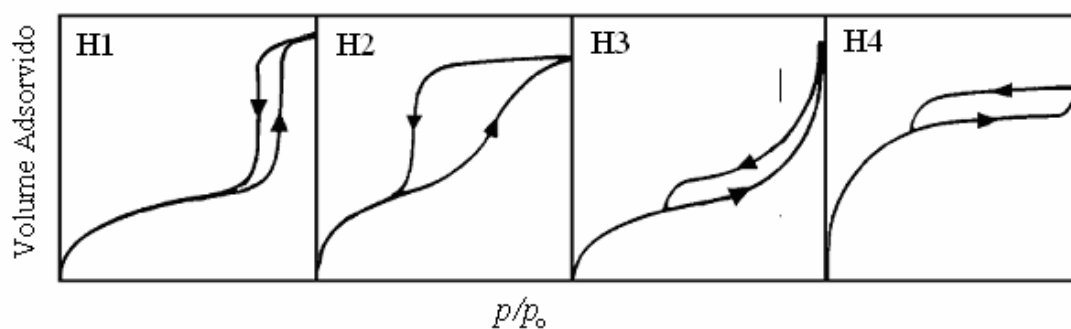


Figura 3.3 – Tipos mais frequentes de histereses em isothermas de adsorção [58].

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

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

3.2.2.1 Superfície Específica – Método BET

Uma das maneiras mais simples de se determinar a área de superfície total de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa.

Vários modelos são propostos na literatura para descrever o fenômeno da adsorção gasosa em materiais porosos. A fim de determinar a relação mais adequada do volume de gás adsorvido em uma camada (V_m) em função da pressão relativa (p/p_0), o modelo desenvolvido em 1940 por Brunauer, Emmet e Teller, BET [56], ainda é o de maior aceitação. O volume de gás adsorvido (V_{ads}) em função da pressão relativa é dependente de três parâmetros na equação BET:

1. do volume V_m para cobrir uma camada (monocamada);
2. de um parâmetro c , relacionado com a temperatura de adsorção e calor de condensação (alto c implica forte interação adsorbato-adsorvente);
3. de um parâmetro n , relacionado com o número de camadas que pode recobrir o sólido.

Assumindo que [58]:

- a) O calor de adsorção da primeira monocamada é constante (a superfície é uniforme no que diz respeito à adsorção);
- b) A interação lateral das moléculas adsorvidas é desprezível;

- c) As moléculas adsorvidas podem agir como uma nova superfície de adsorção, e o processo pode repetir;
- d) O calor de adsorção de todas as monocamadas, exceto a primeira, é igual ao calor de condensação.

A equação BET de três parâmetros tem a seguinte forma:

$$V_{\text{ads}} = V_m \frac{cp/p_0}{1-p/p_0} \frac{1-(n+1)(p/p_0)^n + n(p/p_0)^{n+1}}{1+(c-1)(p/p_0) - c(p/p_0)^{n+1}}. \quad (3.12)$$

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

$$V_{\text{ads}} = V_m \frac{cp/p_0}{(1-p/p_0)(1+(c-1)p/p_0)}. \quad (3.13)$$

As hipóteses contidas no modelo BET desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão e as interações entre as moléculas adsorvidas modificam as isotermas em altas pressões. Isto torna a Equação 13 válida somente para pressões relativas (p/p_0) compreendidas entre 0,05 e 0,35.

O volume da monocamada V_m pode ser obtido a partir da isoterma de adsorção, através do ajuste linear do gráfico $(1/V_{\text{ads}}) \cdot [(p_0/p)-1]$ versus $p/p_0 < \sim 0,25$. A superfície específica S_{BET} de uma massa M do sólido será dada por:

$$S_{\text{BET}} = \left(\frac{\sigma N_A}{M} \right) \cdot \left(\frac{V_m}{22414} \right), \quad (3.14)$$

onde N_A é o número de Avogadro e σ a área coberta por uma molécula de nitrogênio adsorvida na superfície do sólido.

As medidas de adsorção de nitrogênio a foram feitas em um aparelho Micromeritics ASAP 2010.

3.2.2.2 Distribuição de Tamanhos de Poros (PSD)

Muitos métodos, baseados na Equação de Kelvin, têm sido desenvolvidos para descrever o processo de condensação capilar na adsorção ($p/p_0 > \sim 0,4$). A cada aumento da pressão ocorre aumento da espessura da camada adsorvida nas paredes dos poros e a nucleação da condensação capilar no poro deixa-o com tamanho r_c , dado pela equação de Kelvin:

$$\ln(p/p_0) = \frac{-2\gamma v_l \cos \theta}{RT r_c}, \quad (3.15)$$

onde r_c corresponde ao raio dos poros cilíndricos, v_l é o volume molar, γ a tensão superficial do líquido condensado e θ o ângulo de contato.

A hipótese de um modelo geométrico (usualmente cilíndrico) permite o cálculo da contribuição da espessura da camada adsorvida na adsorção total e, por conseguinte o volume do núcleo (correspondente ao espaço vazio dentro dos poros). Com estes resultados e com a geometria de poros assumida, é possível transformar o volume do núcleo no volume de poros e o tamanho do núcleo no tamanho de poros.

A curva de distribuição de tamanho de poros (PSD) pode ser obtida a partir das isotermas de adsorção usando a equação clássica de Kelvin e o modelo de Harkins & Jura para poros cilíndricos [44] para obtenção da distribuição em 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.

3.2.2.3 Volume de Poros e Tamanho Médio de Poros

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

$$l_p = \frac{4V_p}{S_{BET}}. \quad (3.16)$$

A densidade da amostra ρ determinada segundo a condensação total de nitrogênio dentro dos poros pode ser estimada a partir de V_p através da equação:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_s} + V_p, \quad (3.17)$$

onde ρ_s é a densidade da fase sólida, que pode ser considerada próxima ao valor da densidade da sílica fundida (2,2 g/cm³). Assim, o tamanho médio dos sólidos é definido como:

$$l_s = \frac{4V_s}{S_{BET}}, \quad (3.18)$$

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

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 acompanhar eventos térmicos, tais como transições de fases como as de primeira ordem por Análise Térmica Diferencial (DTA), variações de massa como algumas reações de decomposição por Análise Termogravimétrica (TG) e variações da dimensão linear por Análise Dilatométrica (DL). Em geral, a variável em questão é monitorada em função da temperatura num processo de aquecimento a uma taxa constante [59].

3.2.3.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise de termogravimetria determina o ganho ou perda de massa de uma fase condensada devido à absorção ou liberação de gás, em função da temperatura. Nesta análise, uma pequena massa da amostra, mas exatamente conhecida, é aquecida a uma taxa constante em um recipiente acoplado a uma balança analítica. Qualquer diferença de massa (ganho ou perda) é registrada em função da temperatura, durante o aquecimento controlado. Essas variações de massa podem ser relacionadas a reações que estejam acontecendo na amostra, como oxidação, redução, hidratação ou desidratação e a processos físicos como evaporação [59, 60].

A figura a seguir mostra em detalhe o aparelho utilizado para a análise termogravimétrica.

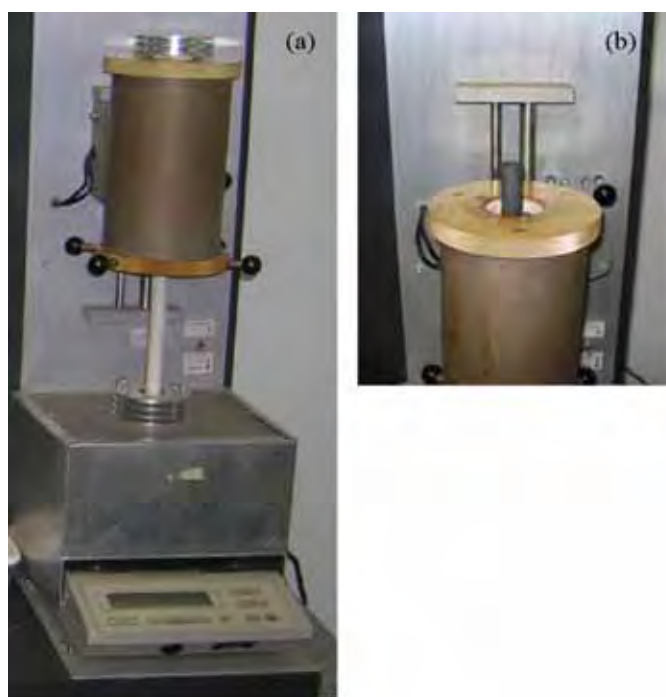


Figura 3.4 –Termobalança utilizada nas medições de TG. Em (b), detalhe do porta-amostra.

Os resultados são apresentados na forma de uma curva termogravimétrica (TG), em que se registra a variação de peso em função da temperatura ou tempo, ou então na forma da curva gravimétrica derivada (DTG), em que se registra a primeira derivada da TG contra a variação de temperatura ou tempo.

3.2.3.2 Análise Termogravimétrica (TG) – Experimental

O aparelho utilizado para a análise termogravimétrica foi o Sistema de Análises Térmicas BP3000 – BP Engenharia (Analisador Térmico Diferencial, Termogravímetro e Termodilatômetro), capaz de operar em temperaturas de até 1200 °C, acoplado a uma CPU e um sistema para controle da taxa de aquecimento. Os ensaios termogravimétricos foram realizados nas amostras de géis úmidos, com taxa de aquecimento igual a 5 °C/min até a temperatura de 700 °C. Os dados obtidos diretamente do aparelho de análises térmicas são: a variação relativa de perda de massa da amostra $\Delta m/m_0$ em função da temperatura (T) e a primeira derivada da curva $\Delta m/m_0$ ($d(\Delta m/m_0)/dt$) versus T .

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Resultados

4.1.1 Géis úmidos

A figura 4.1 (parte inferior) mostra a perda de massa ($\Delta m/m_0$), relativa à massa inicial m_0 dos géis úmidos, determinada por análise termogravimétrica (TG) com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. As análises de TG para os géis úmidos foram feitas após 30 dias de envelhecimento em recipientes selados a 40 °C e, posteriormente, para um novo conjunto de amostras, onde a fase líquida remanescente foi trocada por etanol. A figura 4.1 (parte superior) mostra a derivada do sinal de TG.

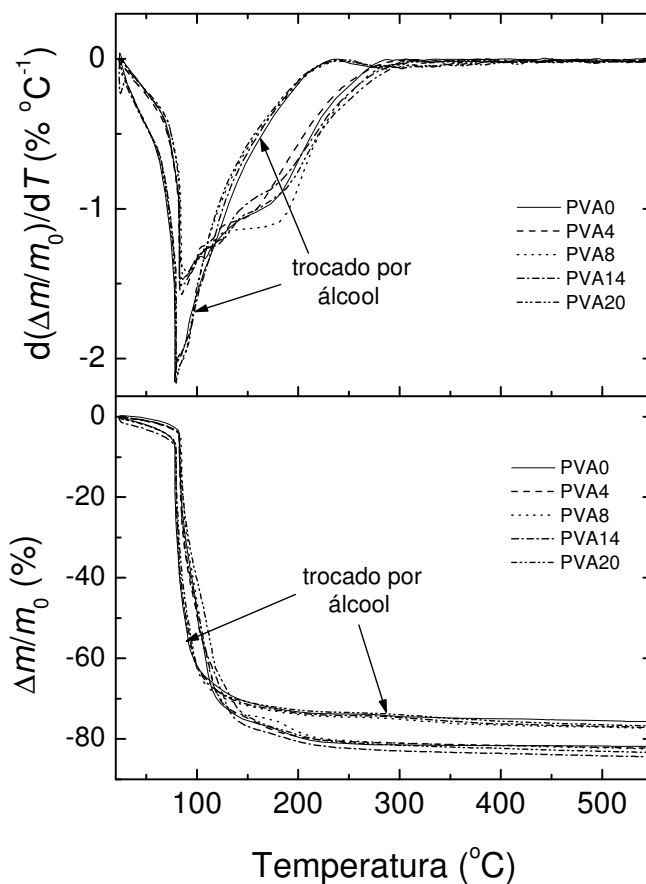


Figura 4.1 – (abaixo) Perda de massa dos géis úmidos trocados e não trocados por álcool de acordo com as adições de PVA medida por termogravimetria (TG) conduzida a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. (acima) Derivada da TG.

Praticamente todas as curvas de perda de massa de ambas as classes dos géis úmidos da Figura 4.1 podem ser emparelhadas sobre uma única curva, sugerindo que essas classes de géis úmidos possuem, correspondentemente, o mesmo conteúdo de sílica e praticamente a mesma densidade de fase líquida (ρ_L).

A tabela 4.1 mostra a densidade aparente dos géis úmidos, ρ_{wg} , determinada a partir de medidas de massa e volume, para as diferentes adições de PVA. O valor médio para ρ_{wg} é de 1,04 g/cm³ com pequena dispersão com as adições de PVA.

Tabela 4.1 – Propriedades estruturais medidas e estimadas para os géis úmidos.

	ρ_{wg} (g/cm ³)	ρ_L (g/cm ³)	ϕ_L (%)	$(\Delta m/m_0)_L$ (%)	$(\Delta m/m_0)_{TG}$ (%)	$(\Delta m/m_0)_A$ (%)	$n/m_0)_{TGA}$ (%)
PVA0	1,06 ± 0,02	0,911	88 ± 2	76 ± 2	81,2 ± 0,2	73 ± 2	73,8 ± 0,2
PVA4	1,05 ± 0,02	0,911	89 ± 2	77 ± 2	80,7 ± 0,2	75 ± 2	-
PVA8	1,03 ± 0,02	0,911	91 ± 2	80 ± 2	80,6 ± 0,2	78 ± 2	74,6 ± 0,2
PVA14	1,03 ± 0,02	0,910	91 ± 2	80 ± 2	82,5 ± 0,2	78 ± 2	74,2 ± 0,2
PVA20	1,05 ± 0,02	0,910	89 ± 2	77 ± 2	80,9 ± 0,2	75 ± 2	73,4 ± 0,2

A maior parte da perda de massa próxima a 250 °C foi associada à evaporação da fase líquida dos géis. A tabela 4.1 mostra a perda de massa $(\Delta m/m_0)_{TG}$ até 250 °C para os géis úmidos não trocados e $(\Delta m/m_0)_{TGA}$ que corresponde aos géis úmidos trocados por etanol. O valor encontrado para $(\Delta m/m_0)_{TG}$ foi estimado em 81% e $(\Delta m/m_0)_{TGA}$ em 74%, praticamente independente das adições de PVA. O valor mais baixo para $(\Delta m/m_0)_{TGA}$ está em concordância com o valor mais baixo da densidade da fase líquida dos géis úmidos trocados por álcool.

A perda de massa adicional entre 250 °C até 600 °C foi estimada entre 1% e 1,5% para os géis úmidos puros e entre 2% e 3% para os géis úmidos com adições de PVA. A porcentagem máxima em massa do polímero no gel úmido, usado na preparação da amostra PVA20, foi calculada como sendo de apenas 1,7%. Portanto, a pequena parcela da perda de massa acima de 250 °C é compatível com a oxidação de material polimérico degradado na estrutura e pouquíssima oxidação de outro carbono residual na estrutura, após a evaporação da fase líquida. Isto significa que as reações de hidrólise e policondensação ocorreram praticamente 100% durante o processo global de hidrólise e envelhecimento das amostras.

Assumindo que as reações de hidrólise e policondensação ocorreram 100% depois do longo tempo de envelhecimento em condições seladas, e negligenciando a concentração de polímero na fase líquida do gel, espera-se que essa fase líquida dos géis úmidos não trocados seja uma mistura de etanol e água numa proporção aproximadamente igual a 4:(r_w -2) respectivamente, onde r_w é a razão molar total de água/TEOS. Considerando uma mistura ideal, a densidade da fase líquida ρ_L pode ser estimada. A partir de ρ_L , pode-se estimar a fração de volume da fase líquida ϕ_L pela equação:

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

onde ρ_S é a densidade das partículas sólidas (sílica) do gel, freqüentemente assumida como 2,2 g/cm³ como no caso da sílica fundida. A fração de massa $(\Delta m/m_0)_L$ da fase líquida foi obtida a partir da equação $(\Delta m/m_0)_L = (\rho_L - \rho_{wg})\phi_L$. A tabela 4.1 mostra os valores de ρ_L , ϕ_L e $(\Delta m/m_0)_L$ para os géis úmidos não trocados. A perda de massa $(\Delta m/m_0)_L$ foi avaliada ligeiramente abaixo, mas em acordo razoável com o experimental $(\Delta m/m_0)_{TG}$.

A densidade ρ_{wgA} e a perda de massa $(\Delta m/m_0)_A$ da fase líquida (etanol) dos géis úmidos trocados por álcool (Tabela 4.1) foi avaliada de um modo análogo aos géis úmidos não trocados, assumindo que ϕ_L não se altera com o processo de troca por álcool e $\rho_A = 0,790$ g/cm³ para a fase líquida (etanol) dos géis úmidos trocados por álcool. Então, $\rho_{wgA} = \rho_S - \phi_L(\rho_S - \rho_A)$ e $(\Delta m/m_0)_A = (\rho_A - \rho_{wgA})\phi_L$. A perda de massa $(\Delta m/m_0)_A$ avaliada está em acordo razoável com o correspondente experimental $(\Delta m/m_0)_{TGA}$ dos dados de TG.

A figura 4.2 mostra a intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor espalhamento q para os géis úmidos. As curvas na figura 4.2 mostram as características do espalhamento para um sistema fractal de massa. Uma estrutura fractal de massa com dimensionalidade D (um valor fisicamente aceitável quando $1 < D < 3$) pode ser reconhecida pelo decaimento na forma de uma típica lei de potência em q da intensidade de SAXS dada por [50]:

$$I(q) \sim q^{-D}, \quad (4.2)$$

num intervalo de q definido por $\xi \gg q^{-1} \gg a$, onde ξ é o comprimento característico da estrutura fractal e a o comprimento característico das partículas primárias que constroem a estrutura.

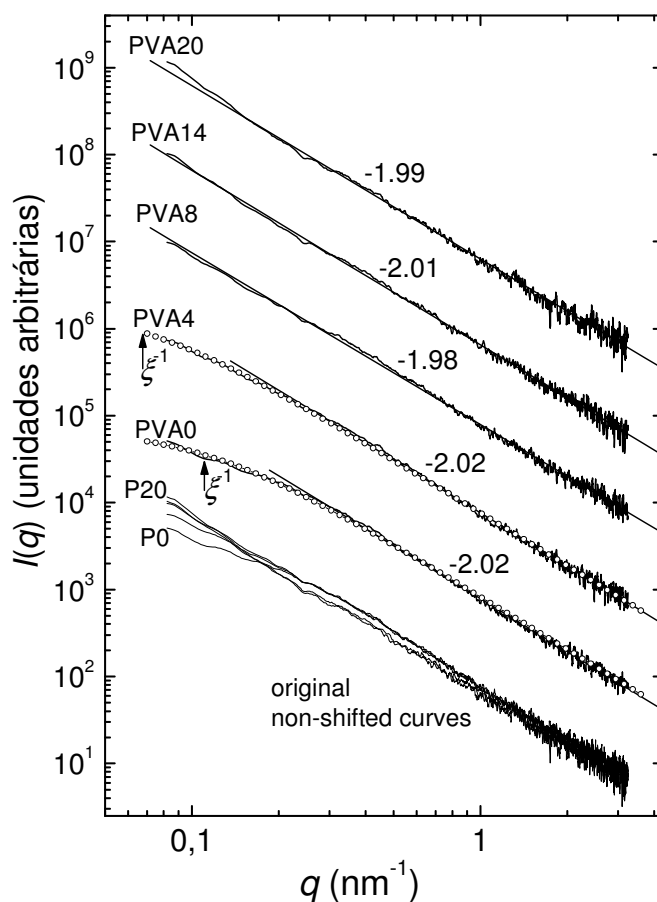


Figura 4.2 – Intensidade de SAXS em função do módulo do vetor espalhamento q para os géis úmidos para as diferentes adições de PVA. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza. São exibidos os ajustes lineares obtidos a partir da inclinação direta de cada curva. As linhas com pequenos círculos são ajustes da Eq. (4.3) para as amostras PVA0 e PVA4, utilizando uma rotina de ajuste não linear por mínimos quadrados (algoritmo de Levenberg-Marquardt).

A Eq. (4.2) ajusta-se bem à intensidade de SAXS com um parâmetro D essencialmente igual a 2, em praticamente todo o intervalo experimental q explorado por SAXS (de $q_0 = 0,068 \text{ nm}^{-1}$ até $q_m = 3,3 \text{ nm}^{-1}$), com exceção das amostras pura (PVA0) e com baixa adição de PVA (PVA4), nas quais um crossover na lei de potência é aparente a baixo q . A tabela 4.2 mostra o parâmetro D obtido a partir do ajustar linear das curvas.

Tabela 4.2 – Propriedades estruturais dos géis úmidos e aerogéis obtidos por SAXS.

	Géis Úmidos		Aerogéis		
	D	ξ (nm)	D	ξ_a (nm)	α
PVA0	$2,02 \pm 0,02$	$8,9 \pm 0,2$	(**)	$2,3 \pm 0,1$	$2,82 \pm 0,03$
PVA4	$2,02 \pm 0,02$	15 ± 1	(**)	$2,2 \pm 0,1$	$2,85 \pm 0,03$
PVA8	$1,98 \pm 0,02$	>15 (*)	2.0 ± 0.1	$2,3 \pm 0,1$	$2,86 \pm 0,03$
PVA14	$2,01 \pm 0,02$	>15 (*)	2.1 ± 0.1	$2,1 \pm 0,1$	$2,90 \pm 0,03$
PVA20	$1,99 \pm 0,02$	>15 (*)	2.2 ± 0.1	$1,9 \pm 0,1$	$2,91 \pm 0,03$

* Não há crossover a baixo q na intensidade de SAXS para o ajuste linear da Eq. (4.2).

** Não há um domínio largo nítido na lei de potência a baixo q na intensidade de SAXS.

Um crossover na lei de potência a baixo q indica um comprimento característico finito ξ da estrutura fractal de massa e um crossover a alto q indica um comprimento característico finito a da partícula primária. Nenhum crossover foi encontrado a alto q (Figura 4.2), assim, o comprimento característico a da partícula primária de sílica deveria ser menor que $q_m^{-1} \sim 0.3$ nm. O efeito do “corte” superior (ξ) e inferior (a) sobre o espalhamento de uma estrutura fractal de massa foi tratado por Freltoft e outros [61] e Teixeira [62]. Um modelo aproximado que considera esse “corte” superior (ξ), aplicado para as regiões de baixos e intermediários q 's na curva de espalhamento de uma estrutura fractal de massa constituída por partículas primárias muito pequenas, de modo que nenhum crossover é esperado na lei de potencia a alto q , foi proposto por Vacher e outros [55]. Esse modelo pode ser descrito como:

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

onde $\Gamma(x)$ é a função de gama, e A é uma constante para um determinado D e ξ .

A figura 4.2 mostra o ajuste da Eq. (4.3) nos dados experimentais para as amostras PVA0 e PVA4, utilizando uma rotina de ajuste não linear por mínimos quadrados (algoritmo de Levenberg-Marquardt), fixando o parâmetro D obtido no ajuste linear a partir da inclinação direta das curvas a altos q 's. A tabela 4.2 mostra os valores do parâmetro ξ obtidos do processo de ajuste. Evidentemente, a Eq. (4.3) não poderia ser aplicada para as outras amostras com altas adições de PVA, visto que não há crossover na lei de potência a baixos

q 's. Para as amostras com altas adições de PVA, o comprimento característico ζ seria maior que ~ 15 nm, limitado pelo inverso do mínimo q_0 experimental.

4.1.2 Aerogéis

A figura 4.3 mostra a intensidade de SAXS para amostras dos aerogéis PVA0, PVA8 e PVA20 depois da extração supercrítica de CO_2 , comparando aos géis úmidos correspondentes. O espalhamento dos aerogéis é concordantemente mais intenso do que o dos géis úmidos, devido ao aumento no contraste de densidade eletrônica, que é resultado da extração supercrítica da fase líquida do gel. Na região de baixos e intermediários q 's, as curvas dos aerogéis são bastante paralelas em relação aos géis úmidos correspondentes, mais precisamente para as amostras com alta concentração de PVA. O parâmetro D foi avaliado através da Eq. (4.2) (Tabela 4.2) para a região de baixos e intermediários q 's para os aerogéis com alta concentração de PVA. A Eq. (4.2) não se aplica bem à região de baixos e intermediários q 's para aerogéis puro (PVA0) e com baixa adição de PVA (PVA4).

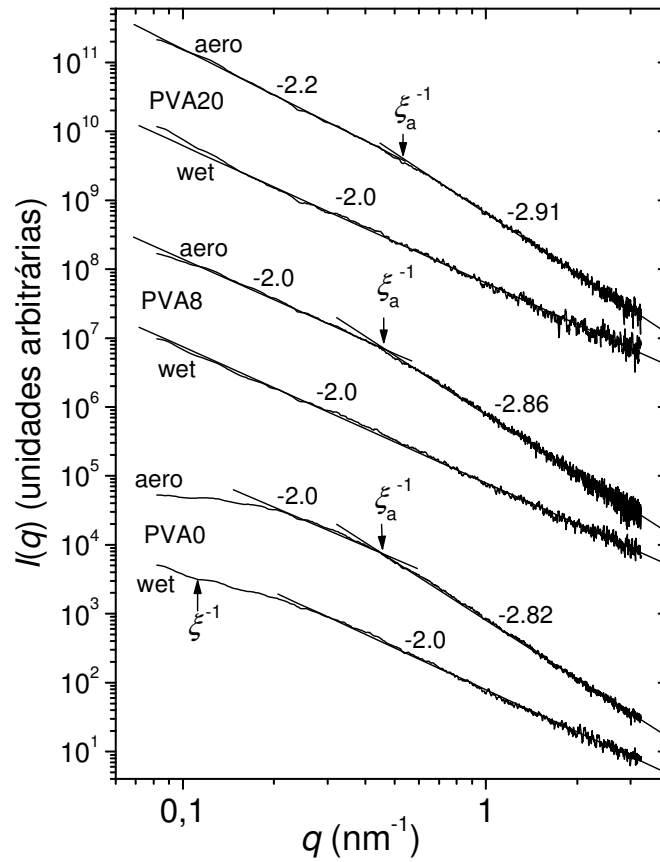


Figura 4.3 – Intensidade de SAXS dos aerogéis comparada aos géis úmidos correspondentes. Cada par de curvas (aerogel e gel úmido correspondente) foi deslocado verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza. As linhas contínuas a baixo q para as amostras com altas adições de PVA são ajustes lineares da Eq. (4.2). As linhas contínuas a alto q ($q > \xi_a^{-1}$) para os aerogéis são ajustes lineares do decaimento da lei de potência $I(q) \sim q^{-\alpha}$, com o expoente α próximo de 3.

A curva de SAXS para os aerogéis aparentemente exhibe um crossover num valor próximo a $q_a \sim \xi_a^{-1}$ mudando para uma lei de potência distinta $I(q) \sim q^{-\alpha}$ na região de altos q 's, onde o expoente α é por volta de 3. Os valores dos parâmetros ξ_a e α para os aerogéis são mostrados na tabela 4.2.

A figura 4.4 mostra as curvas da isoterma de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis após extração supercrítica de CO_2 e degaseificação a 120 °C por 24 horas. As isotermas são mais propriamente classificadas como

tipo IV, de acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [58].

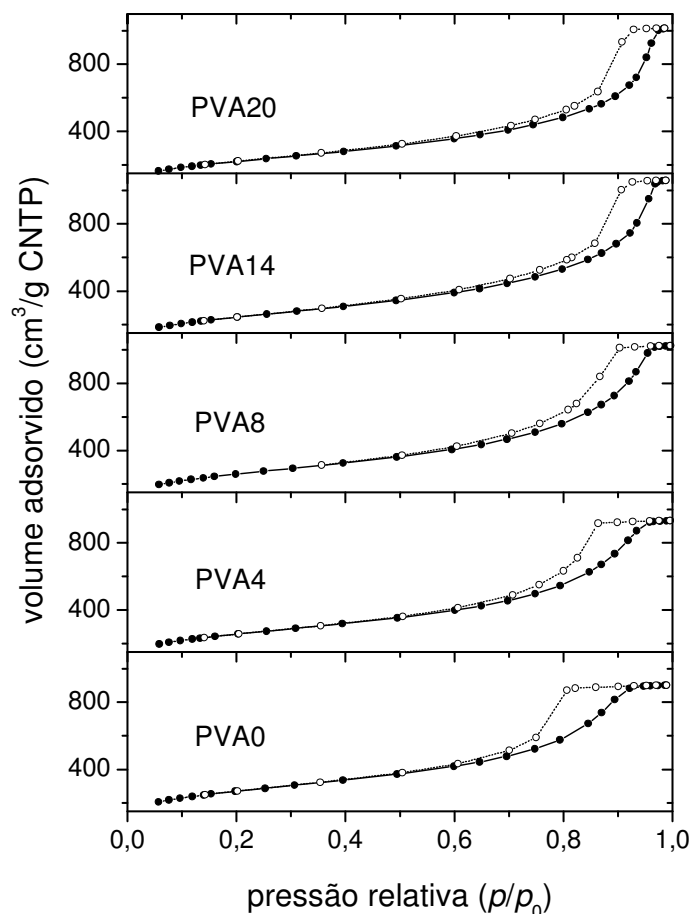


Figura 4.4 – Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis após extração supercrítica de CO_2 e degaseificação a 120°C por 24 horas em função das diferentes adições de PVA. Os círculos vazios correspondem ao ramo de desorção.

A tabela 4.3 mostra os valores encontrados, a partir da adsorção de nitrogênio, para a área de superfície específica BET (S_{BET}), para o volume total de poros por unidade de massa (V_p), para o tamanho médio de poros (l_{BET}), e também para o tamanho médio de partícula $l_s = 4V_s/S_{\text{BET}}$, como uma analogia ao tamanho médio de poros, de modo que $V_s = 1/\rho_s$ é o volume específico do sólido com $\rho_s = 2,2 \text{ g/cm}^3$ como frequentemente assumido para sílica fundida. A densidade ρ e a fração de volume de poros ϕ para os aerogéis (Tabela 4.3) foram obtidas por $(1/\rho) = (1/\rho_s) + V_p$, e $\phi = (\rho_s - \rho)/\rho_s$, respectivamente.

Tabela 4.3 – Parâmetros estruturais para os aerogéis de sílica determinados por adsorção de nitrogênio.

	S_{BET} (m^2/g)	V_{p} (cm^3/g)	l_{BET} (nm)	l_{s} (nm)	ρ (g/cm^3)	ϕ (%)
PVA0	976 ± 5	$1,39 \pm 0,02$	$5,7 \pm 0,1$	$1,86 \pm 0,05$	$0,54 \pm 0,01$	75 ± 1
PVA4	923 ± 5	$1,44 \pm 0,02$	$6,2 \pm 0,1$	$1,97 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,01$	76 ± 1
PVA8	941 ± 4	$1,58 \pm 0,02$	$6,7 \pm 0,1$	$1,93 \pm 0,05$	$0,49 \pm 0,01$	78 ± 1
PVA14	888 ± 4	$1,64 \pm 0,02$	$7,4 \pm 0,1$	$2,05 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,01$	78 ± 1
PVA20	804 ± 4	$1,57 \pm 0,03$	$7,8 \pm 0,1$	$2,26 \pm 0,05$	$0,49 \pm 0,01$	78 ± 1

A superfície específica S_{BET} diminui ligeiramente enquanto V_{p} e l_{BET} aumentam mais acentuadamente com a adição de PVA. O tamanho médio de partícula l_{s} aumenta na mesma proporção da diminuição da superfície específica, já que $l_{\text{s}} \propto 1/S_{\text{BET}}$ no caso de ρ_{s} constante.

A figura 4.5 mostra a distribuição de tamanho de poros (PSD) para os aerogéis. A PSD é deslocada para a região de macroporos com as adições de PVA. A presença de poros maiores nos aerogéis foi associada com o aumento do tamanho do domínio (ξ) do fractal de massa, observada por SAXS nos géis úmidos não trocados.

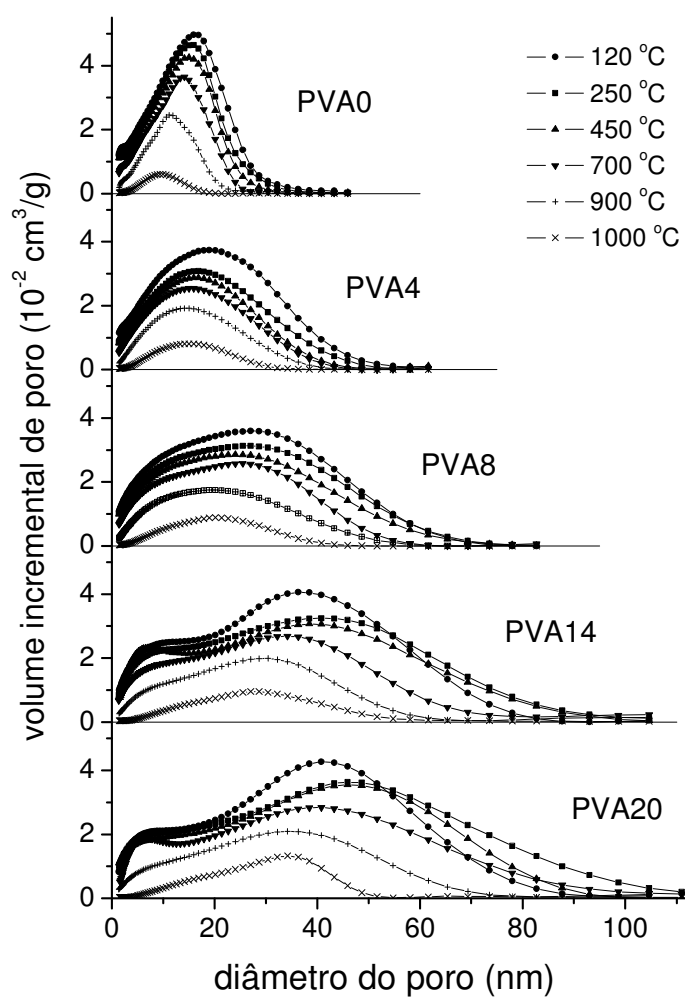


Figura 4.5 – Distribuição de tamanho de poros (PSD) para os aerogéis a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio, usando a equação clássica de Kelvin e o modelo de Harkins & Jura para poros cilíndricos em função das adições de PVA e temperatura de tratamento térmico.

A figura 4.5 também mostra a evolução com a temperatura até 1000 °C da PSD nos aerogéis. A figura 4.6 mostra a evolução dos parâmetros estruturais dos aerogéis em função de temperatura de tratamento térmico.

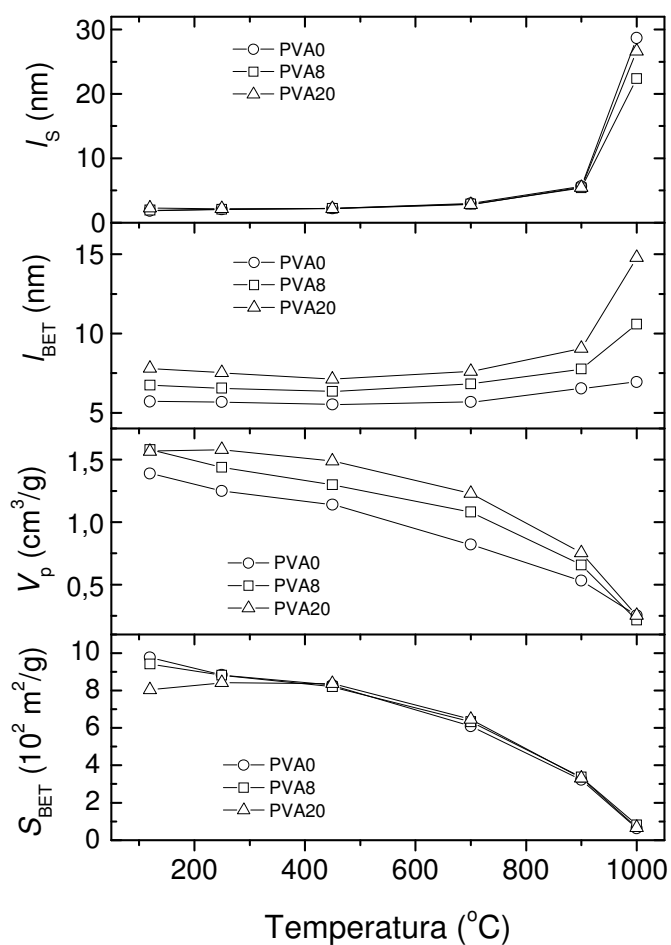


Figura 4.6 – Evolução dos parâmetros estruturais para os aerogéis em função da temperatura.

A estrutura de mesoporos é bastante estável até aproximadamente 700 °C, com o volume de poros sendo lentamente eliminado com temperatura. A partir de 800 °C, o processo de eliminação da porosidade é prontamente acelerado.

4.2 Discussão

A estrutura dos géis úmidos pode ser descrita como um fractal de massa com dimensão D essencialmente igual a 2, independente das adições de PVA no domínio de composição estudado. O principal efeito das adições de PVA na estrutura é estender a fractalidade dentro do domínio da região de baixos q 's, ou, equivalentemente, aumentar o tamanho característico da estrutura fractal de massa ζ , sem, entretanto, mudar a dimensão fractal de massa D .

A dimensão fractal de massa $D \sim 2$ foi atribuída a uma característica da estrutura de sílica nos sonogéis, visto que D foi encontrado como sendo independente das adições de PVA. O valor de D próximo a 2 foi encontrado em estudos de sonogéis úmidos de alta porosidade preparados a partir do TEOS [63, 64]. Um mecanismo no qual o comprimento característico da estrutura é aumentado com as adições de PVA poderia estar associado a efeitos estéricos do polímero na fase líquida dos géis úmidos. No processo de agregação para formar o gel, a cadeia polimérica se aloja preferencialmente nas regiões externas entre os crescentes clusters de sílica, ou na fase líquida em grandes poros. O efeito estérico do polímero poderia assegurar espaço suficiente em grandes distâncias de correlação para evitar aproximação entre as partículas de sílica no processo de agregação, permitindo a formação de estruturas de sílica mais abertas e persistência delas até distâncias características ξ mais altas. O resultado singular deste mecanismo [65] é que a estrutura externa mais aberta e mais rica em PVA guarda a mesma lei de escala da estrutura fractal com $D \sim 2$ da estrutura interna mais pura em sílica, permitindo que a densidade de fractal de massa ρ_ξ possa diminuir com o aumento do comprimento característico ξ de acordo com a lei de escala [55],

$$\rho_\xi = \rho_s (\xi/a)^{D-3}. \quad (4.4)$$

A densidade local $\rho(r)$ do fractal de massa deve ser escrita como [66]:

$$\rho(r) = \rho_s (r/a)^{D-3}, \quad (4.5)$$

de modo a garantir o comportamento fractal de massa em todo o domínio da escala de comprimentos r entre $a \leq r \leq \xi$.

A presença de poros maiores nos aerogéis com altas adições de PVA poderia estar associada ao processo de troca por etanol da fase líquida do gel úmido (uma mistura de etanol, água e polímero), antes do processo de extração supercrítica de CO_2 na autoclave. Parte do material polimérico é arrastado dos poros dos géis junto com a água no processo de troca da fase líquida por etanol, uma vez que foi observado uma precipitação polimérica no líquido de lavagem durante esse processo. Esta precipitação poderia estar relacionada à preferencial solvatação do polímero pelas moléculas de água [67]. Obviamente restou parte desse material polimérico na estrutura do gel após o processo de extração supercrítica, já que os géis preparados com adições de PVA mostraram uma cor ligeiramente amarelada após tratamento térmico a temperaturas acima de 150 °C. A cor amarela era mais intensa quanto maior as

adições de PVA e tornava-se mais caramelizada com o aumento da temperatura. A oxidação desse material polimérico residual na estrutura dos aerogéis poderia responder pela leve diminuição do tamanho médio de poros l_{BET} e pelo leve aumento da superfície específica S_{BET} a aproximadamente 400 °C nas amostras com altas adições de PVA (Figura 4.6).

O valor encontrado para a fração de volume de poros ϕ para os aerogéis (Tabela 4.3) é aproximadamente 11% menor que aquele ϕ_L dos géis úmidos (Tabela 4.1). Isto sugere que parte da porosidade é eliminada na troca e extração supercrítica de CO₂. No entanto, a porosidade poderia estar subestimada no método de adsorção devido ao nitrogênio não encher necessariamente todos os grandes poros no caso dos aerogéis com grande porosidade, visto que a maioria da superfície sólida do aerogel tem curvatura positiva, dificultando a condensação de nitrogênio nos poros e conseqüentemente subestimação da porosidade [68].

Uma modificação estrutural que acompanha o processo de autoclave ocorre numa escala de alta de resolução, visto que as curvas de SAXS dos aerogéis substancialmente diferem daquelas dos géis úmidos a altos q 's. O valor do expoente α na lei de potência $I(q) \sim q^{-\alpha}$ em altos q 's foi encontrado muito próximo de 3 nos aerogéis. O valor 3 é bastante elevado para ser associado exclusivamente a uma estrutura fractal de massa. Nele pode haver também a contribuição do espalhamento de uma superfície fractal, resultado da rugosidade na superfície criada no processo de autoclave. Para uma superfície fractal, espera-se um afastamento positivo da lei de Porod $I(q) \sim q^{-4}$ [69]. Desse modo, uma contribuição correlacionada de uma superfície fractal com um fractal de massa pode levar a uma lei de espalhamento em lei de potência $I(q) \sim q^{-\alpha}$ compatível com $\alpha = 3$. Um fractal de massa/superfície correlacionados, com dimensão fractal de massa D_m e dimensão fractal de superfície D_s , espalha numa lei potência $I(q) \sim q^{-\alpha}$ na região de Porod's com α dado por [70]:

$$\alpha = 2D_m - D_s. \quad (4.6)$$

O fractal de massa e o fractal de superfície poderiam ser separados a partir de investigações experimentais independentes. Nós empregamos um método independente [71] para a geração de uma estrutura fractal de massa a partir das curvas de PSD. Nós partimos de um sólido homogêneo com densidade igual a da sílica fundida ρ_s e seguimos incorporando 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 , para sondar o valor da densidade resultante $\rho(r)$, à medida que as várias classes vão se incorporando à estrutura. O processo pode ser escrito como:

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

A figura 4.7 mostra a função $\rho(r)$ 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. (4.5) e da distribuição do tamanho de poro mostrada na Fig. (4.5).

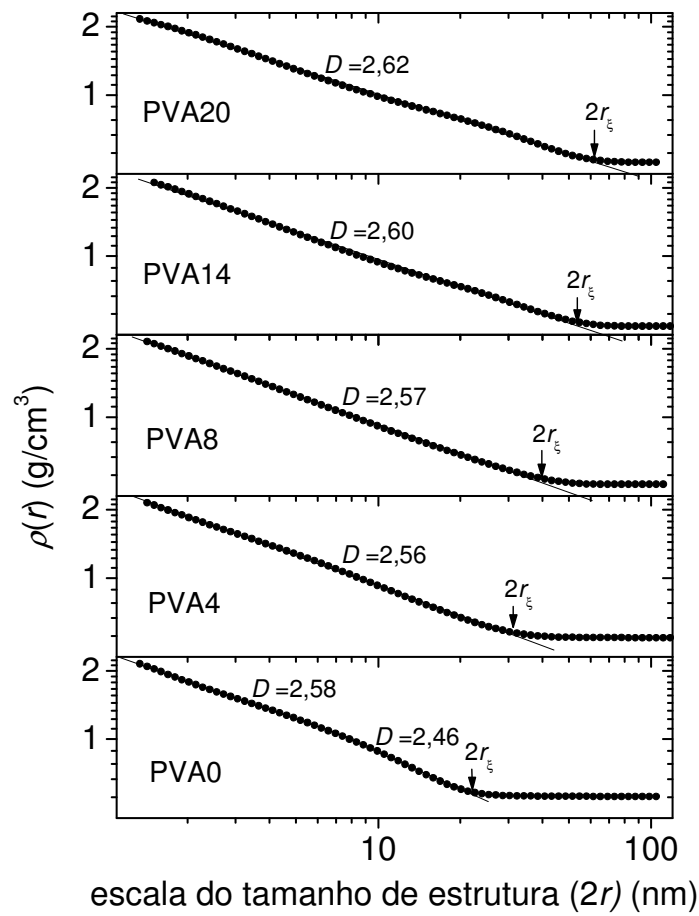


Figura 4.7 – A densidade $\rho(r)$ em função do tamanho de escala da estrutura (expressa em termos da largura de poro $2r$) estimada para os aerogéis a partir das curvas de PSD. As linhas contínuas são ajustes lineares da Eq. (4.5).

A Eq. (4.5) se ajusta razoavelmente bem aos valores experimentais de $\rho(r)$ até próximo à máxima largura do poro $2r_\xi$. A partir da inclinação $D-3$ do ajuste linear da Eq. (4.5), obtém o valor $D = D_m$ mostrado na tabela 4.4. Para a amostra pura PVA0, há dois regimes lineares no

gráfico $\log \rho(r)$ vs. $\log 2r$. Aparentemente, PVA0 exibe estruturas mais abertas na região de mesoporos ($D_m \sim 2.46$) em comparação com a região de microporos ($D_m \sim 2.58$).

Tabela 4.4 – Características do fractal de massa e superfície dos aerogéis obtidas da combinação dos dados de adsorção e SAXS.

	D_m	D_s
PVA0	(2,46 – 2,58)*	(2,10 – 2,34)*
PVA4	$2,56 \pm 0,02$	$2,27 \pm 0,05$
PVA8	$2,57 \pm 0,02$	$2,28 \pm 0,05$
PVA14	$2,60 \pm 0,02$	$2,30 \pm 0,05$
PVA20	$2,62 \pm 0,02$	$2,33 \pm 0,05$

* regimes de meso e microporos.

Usando a Eq. (4.6) nós determinamos D_s (Tabela 4.4) a partir das medidas de D_m e α . O valor de D_s aumenta ligeiramente com as adições de PVA, sugerindo que a rugosidade da superfície aumenta com as adições de PVA. Para a amostra pura PVA0, a superfície parece mais rugosa na região de microporos e mais alisada na da região de mesoporos.

A falta de um crossover no gráfico da Figura 4.7 na região de mesoporos dos aerogéis com adições de PVA (que poderia dar conta dos valores menores de D entre 2,0 e 2,2 obtidos por SAXS a baixos q 's (Figura 4.3)), poderia estar relacionado à subestimação da mesoporosidade no método de adsorção, conforme discutido anteriormente [23]. Um maior volume incremental de poros na região de mesoporos daria uma queda mais acentuada na função $\rho(r)$ na região de mesoporos na Figura 4.7, o que levaria a valores mais baixos para D_m , o que estaria em melhor concordância com a curva de SAXS a baixos q 's da Figura 4.3.

Capítulo 5

Conclusões

A estrutura dos géis úmidos de sílica preparados a partir da sonohidrólise do TEOS seguido por adições de solução aquosa de PVA podem ser descritos como uma estrutura fractal de massa com dimensão D essencialmente igual a 2,0, em praticamente todo o domínio da escala de comprimentos característicos explorado experimentalmente por SAXS, de ~0.3 nm até ~15 nm. Para os sonogéis com TEOS puro e com baixa adição de PVA, há um afastamento da lei de espalhamento por um fractal de massa na região de baixos q 's devido ao comprimento característico ξ finito da estrutura fractal de massa. O principal efeito da adição de PVA na estrutura dos géis úmidos é aumentar o comprimento característico ξ da estrutura fractal de massa, sem mudar a dimensão fractal D . Este resultado foi atribuído a efeitos estéricos do polímero na estrutura do gel.

Aerogéis obtidos por troca e extração supercrítica de CO_2 exibiram uma distribuição de tamanho de poros que se deslocou para a região de mesoporos com o aumento das adições de PVA. O deslocamento da distribuição de tamanho de poros para a região de mesoporos foi associado ao aumento do comprimento característico ξ da estrutura fractal de massa do gel úmido original. A presença de poros maiores nos aerogéis poderia ser associada a um parcial arraste do polímero junto com a água, na substituição da fase líquida original do gel por etanol, anteriormente à troca e extração supercrítica de CO_2 na autoclave.

A fração de volume de poros nos aerogéis é aproximadamente 11% menor em comparação aos géis úmidos, embora a adsorção de nitrogênio pudesse estar subestimando a porosidade nos aerogéis. A estrutura fractal de massa dos géis úmidos originais parece evoluir

nos aerogéis para uma estrutura fractal de massa/superfície, quando observada num nível de alta resolução. A estrutura de mesoporos nos aerogéis é bastante estável até aproximadamente 700 °C. Um processo de eliminação de poros é prontamente acelerado a partir de 800 °C.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Utilizar outras soluções poliméricas para estudos equivalentes;
- Utilizar uma maior concentração de PVA nos géis de sílica e caracterizar as possíveis alterações das propriedades elásticas e mecânicas do material;
- Incorporar a solução aquosa de PVA já na etapa de hidrólise, utilizando para isso um sistema com refluxo a temperatura mais elevada.

Capítulo 6

Referências

1. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
2. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, and D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, NY, 1978.
3. T. Graham, *J. Chem. Soc.*, 17, 318 (1864).
4. C. B. Hurd, *Chem. Rev.*, 22, 403 (1938).
5. S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.*, 36, 52 (1932).
6. C.J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 31 (1988).
7. S.Y. Chang and T.A. Ring, *J. Non-Cryst. Solids*, 147&148, 56 (1992).
8. R.A. Assink and B.D. Kay, *J. Non-Cryst. Solids*, 99, 359 (1988).
9. L.L. Hench and M.J.R. Wilson, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 234 (1990).
10. G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 77 (1988).
11. Yano, K. Iwata, and K. Kurita, *Mater. Sci. Enginer. C*, 6, 75 (1998).
12. R. Tamaki and Y. Chujo, *Appl. Organometal. Chem.*, 12, 755 (1998).
13. A. Bandyopadhyay, M. De Sarkar, and A. K. Bhowmick, *J. Mater. Sci.*, 40, 5233 (2005).

14. F. L. Marten, *Vinyl alcohol polymers*, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 17, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger and G. Menges (eds.), John-Wiley, New York (1985).
15. T. Okaya, A. Suzuki and K. Kikuchi, *Coll. And Surf. A: Physicochem. and Eng. Asp.*, 153, 123 (1999).
16. J. H. Liu, Y. C. Chung, and M. T. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 1441 (1995).
17. E. O. Batyrbekov, R. Iskakov, and B. A. Zhubanov, *Makromol. Symp.*, 127, 251 (1998).
18. C. A. Finch, *Poly Vinyl Alcohol, Properties and Applications*, John-Wiley, New York (1973).
19. K. J. Saunders, *Organic Polymer Chemistry*, Chapman and Hall, London (1973).
20. Ana Maria M. Santos and Wander L. Vasconcelos, *Materials Research*, 2, 201 (1999).
21. M. Atik, *PhD Thesis*, Montpellier University (1990).
22. M. Ramirez-Del-Solar, N. De La Rosa-Fox, L. Esquivias and J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 40 (1990).
23. D. A. Donatti, D. R. Vollet and A. Ibáñez Ruiz, *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, 133-138 (2002).
24. C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer and C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 48, 47-64 (1982).
25. W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloids and interface Sci.*, 26, 62 (1968).
26. K. Kamy and T. Yoko, *J. Mater Sci.*, 21, 842 (1986).
27. W. G. Klemperer and S. D. Ramamurthi, *J. Non-Cryst. Solids*, 16, 121 (1990).
28. M. Tarasevich, *86 Annual Meeting of the Amer. Cer. Soc. Pittsburgh (Pa)*, May 2, (1984).
29. M. Tarasevich, *Am. Ceram. Bull.*, 63, 500 (1984).
30. J. Zarzycki, *Sol-Gel Science and Tecnology, Proceeding of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels*, p. 257, World Scientific, São Carlos (SP), Brasil (1989).
31. D.A. Donatti and D.R. Vollet, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 4, 99 (1995).
32. D. A. Donatti, A. Ibáñez Ruiz, and D. R. Vollet, *Materials Research*, 2, 43-47 (1999).

33. D. R. Vollet, D. A. Donatti and A. Ibañez Ruiz, *J. Non-Cryst. Solids*, 306, 11-16 (2002).
34. V. Pilla, A. A. Andrade, S. M. Lima, T. Catunda, D. A. Donatti, D. R. Vollet and A. Ibañez Ruiz, *Opt. Mat.*, 24, 483-489 (2003).
35. M.W. Colby, A. Osaka and J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 99, 129 (1988).
36. V. Gottardi, M. Guglielmi, A. Bertoluzza, C. Fagnano and M.A. Morelli, *J. Non-Cryst. Solids*, 63, 71 (1984).
37. J.C. Debsikdar, *Adv. Ceram. Mater.*, 1, 93 (1986).
38. Iler, R. K., *The Chemistry of Sílica*, New York (1988).
39. G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 87, 199 (1986).
40. J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids*, 95, 1135 (1987).
41. L. L. Hench, *Sol-gel Sílica*, Noyes, New Jersey (1998).
42. G. M. Pajonk, M. Repellin-Lacroix, S. Abouarnadasse, J. Chaouki, and D. Klvana, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 66 (1990).
43. I. B. Aranha, E. F. Lucas, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 11, 174 (2001).
44. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1967.
45. A. Guinier and G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley, New York, 1955.
46. A. Guinier, *X-Ray Diffraction by Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Freeman, San Francisco, 1963.
47. G. Porod, *General Theory In: Small Angle X-Ray Scattering*, Eds. O. Glatter and O. Kratky, Academic Press, London, 1982.
48. W. Rulland, *J. Appl. Cryst.*, 4, 70 (1971).
49. J.E. Martin and B.J. Ackerson, *Phys. Rev. A*, 31 [2], 1180 (1985).
50. D.W. Schaefer and K.D. Keefer, *Phys. Rev. Letters*, 53, 1383 (1984).
51. J.E. Martin, *J. Appl. Cryst.*, 19, 25 (1986).
52. K.D. Keefer and D.W. Schaefer, *Phys. Rev. Letters*, 56, 2376 (1986).
53. D.W. Schaefer and K.D. Keefer, *Phys. Rev. Letters*, 56, 2199 (1986).
54. P.W. Schmidt, *J. Appl. Cryst.*, 15, 567 (1982).

55. R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous and E. Courtens, *Phys. Rev. B*, 37, 6500 (1988).
56. Duncan J. Shaw, *Introduction to Colloid & Surface Chemistry*, 4^a Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.
57. Kenneth Sing, *Colloids and Surfaces A*, 9, 187-188 (2001).
58. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola and B. Venturelli, *Catalysis Today*, 41, 207-21 (1998).
59. M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis - Techniques and Applications*, Chapman and Hall, 1988.
60. V. Satava, *Thermochim. Acta*, 2, 423 (1971).
61. T. Freltoft, J. K. Kjems and S. K. Sinha, *Phys.Rev.B*, 33,269, (1986).
62. J. Teixeira, *J.Appl.Crystallogr.*, 21,781, (1988).
63. D. R. Vollet, D. A. Donatti and A. Ibañez Ruiz, *J. Non-Cryst. Solids*, 81, 288, (2001).
64. D. A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, M. M. Kumakawa and D. R. Vollet, *J. Phys. Chem. B*, 110, 21582 (2006).
65. J. A. Portella, D. A. Donatti, A. Ibañez Ruiz and D. R. Vollet, *J. Phys. Chem. C*, 112, 3552 (2008).
66. J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids* 110, 121, (1990).
67. F. Muller-Plathe and W. F. van Gunsteren, *Polymer*, 38, 2259, (1997).
68. G. Reichenauer and G. W. Scherer, *J. Colloid Interf. Sci.*, 236, 385, (2001).
69. G. Porod, In: *Small Angle X-Ray Scattering*; O. Glatter, O. Kratky, Eds.; Academic Press: London, 1982.
70. P. Pfeifer, F. Ehrburger-Dolle, T. P. Rieker, M. T. González, W. P. Hoffman, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, P. W. Schmidt and D. J. Voss, *Phys. Rev. Lett.*, 88, Art. n. 115502, (2002).
71. D. R. Vollet, D. A. Donatti and A. Ibañez Ruiz, *Phys. Rev. B*, 69, Art. n. 064202, (2004).