

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

Marcio Ricardo Viceli

**PROPRIEDADES NANOESTRUTURAIS DE GÉIS DE SÍLICA
PREPARADOS COM ADIÇÕES DE SURFACTANTE ANIONICO**

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

Orientador: Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

Rio Claro - SP
2010

621
V632p Viceli, Marcio Ricardo
 Propriedades nanoestruturais de géis de sílica preparados com adições
de surfactante anionico / Marcio Ricardo Viceli. - Rio Claro : [s.n.], 2010
79 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

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

 1. Física aplicada. 2. TEOS. 3. Processo sol gel. 4. SAXS. 5.
Adsorção de nitrogênio. I. Título.

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

Marcio Ricardo Viceli

**PROPRIEDADES NANOESTRUTURAIS DE GÉIS DE SÍLICA
PREPARADOS COM ADIÇÕES DE SURFACTANTE ANIONICO**

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

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

Instituição: IGCE/UNESP/Rio Claro-SP

Prof. Dr. José Ramon Beltran Abrego

Instituição: Ibilce/UNESP/São José do Rio Preto

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Instituição: IGCE/UNESP/Rio Claro-SP

Rio Claro, 23 de Setembro de 2010

Aos meus pais, José David Viceli e Maria José Gonçalves Viceli pelo apoio incondicional, a quem dedico este trabalho.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por estar sempre do meu lado, pela saúde e vontade de vencer os desafios.

Aos meus queridos pais José e Maria, meus irmãos Sandra, Marcelo e Monique, e aos familiares em especial Adilson e Selma pelo apoio em todos os momentos, pela confiança, carinho e incentivo, sem vocês este trabalho não seria possível.

Ao prof. Dr. Dimas Roberto Vollet, pela orientação deste e outros trabalhos, pelos incontáveis ensinamentos, confiança, pelas palavras de ânimo e principalmente pela grande amizade neste período de vida Acadêmica.

Ao professor Dr. Dario Antonio Donatti pela ajuda oferecida desde o primeiro ao último dia do curso, pelo apoio nos momentos difíceis, pelas conversas, incentivo, interesse em colaborar com este trabalho e pela amizade e ao Dr. Alberto Ibãñez Ruiz, pela disposição, incentivo e amizade.

A todos meus professores de graduação, por participarem de minha formação e por ficarem à disposição para esclarecer todas minhas dúvidas.

Aos grandes amigos-irmãos que conheci no curso de Física: Willian, Vinícius, Renato, Renato B., Beatriz, Natália, Josiane, Tiago, Rafael, Vinícius “x” e a todos da turma pelas interessantes conversas, discussões, momentos engraçados e inesquecíveis. Pela grande amizade que cada um proporcionou de uma maneira característica e muito marcante em minha vida. Não irei esquecer-los.

A todos os amigos do Laboratório de Novos Materiais, pelas conversas, discussões sobre as pesquisas, pelos momentos de alegria e pelo apoio que não me faltou em nenhum momento e agradeço principalmente ao Carlão e Willian que me ajudaram em momentos em que eu muito precisei.

Ao amigo Tiago que me deu apoio e esteve sempre à disposição para auxiliar com as fotografias que precisei.

Um agradecimento especial para o amigo João que sempre me dedicou atenção especial, pelo incentivo sincero e pelas palavras sábias que me auxiliaram e auxiliarão muito para o meu crescimento pessoal e profissional.

E a Maria Gabriela “Gabi”, por ter compreendido as ausências, pela confiança, respeito, sinceridade, lealdade e pelas palavras confortantes e carinhosas. Obrigado por você permanecer do meu lado nos momentos mais importantes da minha vida. Este trabalho também é seu.

**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).**

Sumário

Capítulo 1 – Introdução.....	1
Motivações e objetivos.....	3
Capítulo 2 - O processo sol- gel.....	5
2.1- O processo sol gel dos alcóxidos de silício.....	7
2.1.1- Hidrólise e policondensação.....	7
2.1.2- Geleificação e envelhecimento.....	9
2.1.3- Secagem.....	11
2.1.3.1 –Xerogéis.....	11
2.1.3.2- Aerogéis processo supercrítico	11
2.1.3.2- Aerogéis processo de secagem a pressão ambiente (Sililação)....	12
2.1.3.3- Criogéis.....	13
2.1.4 Vantagens e desvantagens do processo sol-gel.....	13
2.2 - Sistema micelar.....	14
2.2.1 Surfactante.....	14
2.2.2 Concentração micelar crítica (CMC).....	15
2.3- Microemulsões.....	18
2.3.1 Classificação de Winsor.....	18
Capítulo 3 – Métodos Experimentais.....	20
3.1 -Preparação de amostras.....	20
3.2 - Troca de fase líquida e preparação das amostras úmidas.....	23
3.2.1 -Troca de fase líquida com modificação de superfície.....	25
3.2.2- Preparação dos aerogéis.....	27
3.3- Caracterização das amostras	28
3.3.1- Análise termogravimétrica.....	28
3.3.2 -Adsorção de Nitrogênio.....	29
3.3.1.1- Área superficial BET.....	32
3.3.2.2 -Volume de Poros e Tamanho Médio de Poros.....	34
3.3.2.3 -Distribuição de Tamanhos de Poros.....	35
3.3.3 -Espalhamento de raios-X a baixo ângulo – SAXS.....	37
3.3.3.1 -Antecedentes teóricos.....	37
3.3.3.2 -SAXS – experimental.....	45

Capítulo 4 – Resultados e Discussão.....	46
4.1- Análise termogravimétrica(TG).....	46
4.2 -Adsorção de Nitrogênio.....	48
4.3- Distribuição de Poros.....	53
4.4 -Resultados de SAXS.....	55
4.4.1- Géis úmidos.....	55
4.4.2 – Aerogéis.....	62
Capítulo 5 - Conclusões.....	74
5.1- Sugestões para trabalhos futuros.....	75
Referências Bibliográficas.....	76

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar as características estruturais em géis de sílica preparados a partir da hidrólise ácida do tetraetilortosilicato (TEOS) com adições do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) e de n-heptano como fase oleosa. Os géis são estudados em estágios que vão do estado saturado (gel úmido) até o estado seco do gel (aerogel) resultante da secagem à pressão ambiente. As caracterizações estruturais das amostras são realizadas através das técnicas de Termogravimetria (TG), densidade aparente, análise de distribuição de tamanho de poros e área superficial por Adsorção de Nitrogênio, e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). A razão molar água/TEOS e o volume da mistura dos reagentes foram mantidos constantes no processo de hidrólise para todas as adições de n-heptano.

Foram obtidos dois grupos de géis úmidos, num primeiro grupo a fase líquida dos géis úmidos foi trocada por água para remoção da microemulsão (amostras Ta) e no outro além da troca por água foi feita troca por uma solução de trimetilclorosilano (TMCS) em álcool isopropílico, para modificação da superfície da sílica (sililação), e finalmente por álcool isopropílico puro (amostras Tm).

A estrutura dos géis úmidos pode ser descrita como a de uma estrutura fractal de massa com tamanho característico ξ de cerca de 10 nm e dimensão fractal D em torno de 2.2, composto de partículas primárias de sílica de tamanho característico a_1 , estimadas como sendo da ordem de 0.7 nm para os géis úmidos Ta e menor do que 0.4 nm para os géis úmidos Tm.

Aerogéis foram obtidos por secagem à pressão ambiente a partir dos géis úmidos Tm (aerogéis IPA) e a partir dos géis úmidos Tm com mais uma troca de fase líquida, desta vez por acetona (aerogéis ACE). O processo de secagem estreita o intervalo de comprimentos característicos da estrutura fractal de massa original dos géis úmidos (diminui ξ e aumenta a_1), sem, entretanto, modificar substancialmente a dimensão fractal de massa D . A estrutura fractal de massa original dos géis úmidos parece evoluir nos aerogéis para uma estrutura fractal de massa/superfície, quando observada num nível de alta resolução. Os valores da superfície específica dos aerogéis estimados por SAXS são concordantes com os valores obtidos pelo método BET por adsorção de nitrogênio. O valor ligeiramente maior encontrado por SAXS provavelmente se deve à resolução um pouco maior da lei de Porod em relação ao

método BET, porque parte da superfície fractal não estaria sendo computada no BET por causa do tamanho finito da molécula de nitrogênio.

O valor típico da superfície específica encontrado para os aerogéis modificados por TMCS e secos à pressão ambiente foi de cerca de $800 \text{ m}^2/\text{g}$, com bastante uniformidade entre as amostras estudadas. Este valor é comparável com o valor freqüentemente encontrado em aerogéis preparados por processo supercrítico de secagem por CO_2 .

As curvas de distribuição de poros dos aerogéis IPA (secagem com álcool isopropílico) exibiram um deslocamento para a região de mesoporos com o aumento das adições de n-heptano. Este deslocamento foi associado com o tamanho maior das micelas formadas com o aumento da quantidade de fase oleosa. O valor típico do volume total de poros encontrado nos aerogéis IPA foi de cerca de $1.80 \text{ cm}^3/\text{g}$, comparável com o volume de poros normalmente encontrado nos aerogéis preparados por processo supercrítico de secagem por CO_2 . Para os aerogéis ACE (secagem depois de troca por acetona) o deslocamento para a região de mesoporos não seguiu uma regra geral com as adições de n-heptano, provavelmente por causa do processo de difícil controle de secagem dessas amostras devido à volatilidade maior da acetona. Entretanto, o volume total de poros encontrado nos aerogéis ACE foi, em alguns casos, significativamente maior do que o volume de poros tipicamente encontrado nos aerogéis preparados por processo supercrítico de secagem por CO_2 .

Palavras-chave: Física Aplicada, TEOS, Processo sol- gel, SAXS, Adsorção de nitrogênio

ABSTRACT

This work aims to study the structural characteristics of silica gels prepared from hydrolysis of tetraethylortosilicate (TEOS) with additions of the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) and n-heptane as an oily phase. The gels are studied in stages from the saturated state (wet gels) to dried gels (aerogels), resulting from the ambient pressure drying. The samples are characterized by Termogravimetry (TG), apparent density, surface area and porous size distribution by nitrogen adsorption, and small-angle X-ray scattering (SAXS). The water/TEOS molar ratio and the reactant mixture volume were kept constant during the hydrolysis process for all additions of n-heptane.

The liquid phase of the wet gels was changed by water (Ta samples), in order to washing for removing the micro-emulsions, followed by changing water by a trimethylchlorosilane (TMCS) solution, in order to modify the silica surface (sililation), and finally changing the TMCS solution by pure isopropyl alcohol (Tm samples).

The structure of the wet gels can be described by a mass fractal structure with characteristic size ξ of about 10 nm and fractal dimension of about 2.2, built up by primary silica particles of characteristic size a_1 , which was found to be about 0.7 nm for the wet gels Ta and smaller than 0.4 nm for the wet gels Tm.

Aerogels were obtained by ambient pressure drying from the wet gels Tm (IPA aerogels) and from the wet gels Tm but with once more change of liquid phase, now by acetone (ACE aerogels). The drying process shortens the length scale range of the mass fractal structure of the original wet gels (diminishes ξ and increases a_1), without, however, modify substantially the mass fractal dimension D . The mass fractal structure of the original wet gels seems to evolve in the aerogels to a mass and surface fractal structure, when it is observed at high resolution. The values of the specific surface area of the aerogels as determined by SAXS were found in agreement with those obtained by nitrogen adsorption BET method. The value slightly larger found by SAXS likely is due to the better resolution of the Porod law with respect to the BET method, since share of the fractal surface would not be being computed in the BET because the finite size of the nitrogen molecule.

The typical value for the specific surface found in the aerogels modified by TMCS and ambient pressure drying was about 800 m²/g, with good uniformity among the samples. This value is comparable with that found in aerogels prepared from CO₂ supercritical drying.

The curves of the pore size distribution of the IPA aerogels (drying from isopropyl alcohol) exhibit a shifting to the mesoporous region with the increase of n-heptane additions. Such a shifting was associated to the greater size of the micelas of the micro-emulsion with the increase of the quantity of the oily phase. The typical value of the total pore volume was found to be about 1.80 cm³/g, which is a comparable value to the total pore volume often found in aerogels prepared from CO₂ supercritical drying. For ACE aerogels (from acetone drying), the shifting of the pore size distribution to the mesoporous region was found not to follow a general rule with the additions of n-heptane, likely for the hard drying control in these samples due to the greater volatility of the acetone. However, the total pore volume found in the ACE aerogels was, in some of the cases, signifying greater than that typically found in aerogels prepared from CO₂ supercritical drying.

Keywords: applied physics, sol- gel, TEOS, SAXS, nitrogen adsorption

Capítulo 1

Introdução

A história do processo Sol-Gel teve início em 1846, quando Ebelman [1,2] sintetizou o primeiro alcóxido metálico a partir do SiCl_4 e álcool, resultando num tetra-alcóxido de silício denominado tetraetilortosilicato ou tetraetoxisilano (TEOS). O produto da reação entre o alcóxido de silício e água lentamente se convertia em um gel imerso num meio aquoso [2]. A técnica foi chamada de processo Sol-Gel dos alcóxidos metálicos.

Em 1931 Steven S kistler [1] preparou os primeiros aerogéis de sílica. Seu objetivo era mostrar que um gel continha uma rede sólida contínua do mesmo tamanho e forma de um gel úmido, que poderia ser seco sem danificar as características do sólido através de um processo de secagem denominado supercrítico. Alternativamente, a secagem convencional do gel produz materiais com menor porosidade e menor tamanho de poros, denominados xerogéis.

A partir de 1970 a maioria dos metais da tabela periódica foi sintetizada em forma de seu respectivo alcóxido metálico. Isto ampliou a quantidade de alcóxidos e as vantagens de processamento de materiais com novas composições. Este fato fez com que o processo Sol-Gel despertasse grande interesse na comunidade científica.

O processo Sol-Gel permite a obtenção de uma rede sólida contínua de sílica a partir de reativos, em geral, no estado líquido. O processo global envolve reações de hidrólise e poli-condensações que são as responsáveis pela formação de um sol inicial (suspensão de pequenas partículas de sílica) e formação de um gel onde o material não escoa mais livremente. No envelhecimento do gel ocorre a consolidação da estrutura da rede sólida do gel por ação das reações de hidrólise e poli-condensações posteriores e por ação de forças capilares. Esta rede sólida dos géis se caracteriza por possuir altos valores de porosidade e superfície específica [1].

O processo Sol-Gel permite obter partículas de sílica de diferentes tamanhos através da variação de alguns parâmetros da reação, como temperatura, pH, concentração dos reagentes, catalisadores, etc. É possível também modificar a natureza química da superfície da partícula. A química do processo Sol-Gel dos alcóxidos de silício evita a formação de sais indesejáveis e permite um grau maior de controle de pureza dos produtos finais.

A caracterização e o controle da porosidade associada aos géis de sílica produzidos pela técnica Sol-Gel são importantes em muitas áreas de aplicações do material, como catálise, adsorção, separação, sensores, transporte e liberação de drogas, óptica, eletrônica, e imobilização de microorganismos. Os géis de sílica também constituem um meio apropriado para dopagem com diversos materiais com interessantes propriedades ópticas e/ou eletrônicas.

Recentemente o sistema sílica/surfactante tem atraído a atenção de pesquisadores da área de materiais devido à obtenção de sílicas mesoporosas com estruturas organizadas. Isso se deve ao fato que, em soluções aquosas, as moléculas surfactantes formam micelas que, dependendo das condições de síntese, podem ser cilíndricas, esféricas ou lamelares e podem se organizar em fases altamente ordenadas [2].

Desde a descoberta das propriedades anfifílicas e da formação de micelas no sistema copolímero tri-block poly(etileno óxido)-poly(propileno óxido)-poly(etileno óxido) (PEO-PPO-PEO) em solução aquosa [3, 4], muitos avanços científicos e tecnológicos foram alcançados com a utilização deste, e de outros surfactantes similares, na preparação de sílicas mesoporosas, resultando muitas vezes em interessantes estruturas ordenadas de poros [5, 6]. Sílicas mesoporosas apresentam características estruturais com altos valores de área de superfície específica e estrutura de poros, muitas vezes ordenadas, com distribuição bastante uniforme de tamanhos, o que torna esses materiais de grande interesse científico e tecnológico para aplicações em várias áreas do conhecimento. Essas características são, por exemplo, de grande interesse nas áreas de catálise, separação, adsorção, imobilização de enzimas, transporte e liberação controlada de fármacos, e de nanotecnologia como matrizes adequadas para preparação de nanopartículas de materiais avançados [7-8].

Embora o surfactante aniônico dodecilsulfato de sódio (SDS) seja bastante popular em muitas aplicações, existem poucas referências na literatura, pelo que conhecemos, relatando seu uso como moldes para a obtenção de sílicas mesoporosas [9-13].

Motivações e Objetivos

Uma das motivações deste trabalho foi estudar os efeitos da adição do surfactante aniônico SDS nas características estruturais dos géis de sílica. Um objetivo adicional foi estudar os efeitos da adição de diferentes quantidades de uma fase oleosa, neste caso o n-heptano, no sistema SDS/TEOS, para analisar os efeitos da presença da microemulsão na formação dos géis e na estrutura final da sílica. Assim espera-se poder dar contribuição para o estudo do sistema sílica/surfactante.

Uma segunda motivação foi estudar um processo para obtenção de aerogéis de sílica com características estruturais, semelhantes ou melhores que as obtidas frequentemente pelo processo supercrítico e que possivelmente seja mais barato, menos trabalhoso e mais rápido que o supercrítico. Para este fim, o objetivo também foi estudar a secagem dos géis de sílica por um processo de troca de fase úmida e com secagem a pressão ambiente (Sililação).

Os géis foram obtidos por hidrólise ácida do tetraetilortosilicato (TEOS) num sistema de microemulsão composta por H_2O /SDS/n-heptano. Os aerogéis foram obtidos por secagem a pressão ambiente, um método alternativo para a obtenção de aerogéis de sílica. Para alcançar os objetivos foram estudadas as características estruturais dos géis úmidos e dos aerogéis. A tabela 1.1 exemplifica os tipos de amostras estudadas, os detalhes de preparação, as técnicas utilizadas e a composição.

Tabela 1.1: A tabela mostra os detalhes de preparação e composição das amostras estudadas.

Amostras	estado (úmido/secas)	Obtenção	Técnica estudada	Todas as amostras tem composição comum de:
0, 2, 4, 6, 8, 10	Úmida	Sem troca de fase líquida	Análise termogravimétrica	H ₂ O (18ml) SDS (6.45g) TEOS (20ml) HCl (5ml- 0.1N) Álcool etanol (40ml) n-heptano (X ml de 0 à 10)
Ta0,Ta2,Ta 4,Ta6, Ta8, Ta10	Úmida	Com troca por água	SAXS	-
Tm0, Tm2, Tm4,Tm6, Tm8, Tm10	Úmida	Com troca por água, em seguida por TMCS/IPA e finalmente por IPA	SAXS	-
Ipa0, Ipa2, Ipa4, Ipa8, Ipa10	Secas (aerogel)	Proveniente das úmidas Tm e com secagem por IPA	Adsorção de Nitrogênio / SAXS	-
Ace0, Ace2, Ace4, Ace6, Ace8, Ace10	Secas (aerogel)	Proveniente das úmidas Tm e com secagem por ACE	Adsorção de Nitrogênio / SAXS	-

O trabalho está organizado da seguinte forma: O capítulo 2 introduz os conceitos teóricos necessários para discussão e compreensão dos fenômenos observados no sistema estudado. 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. No capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais e a discussão geral dos resultados. O capítulo 5 apresenta as conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros. As referências citadas no trabalho estão listadas no final.

Capítulo 2

O processo Sol-Gel

O processo Sol-Gel é um processo alternativo para obtenção de materiais vítreos e vitro-cerâmicos sem a necessidade de promover a fusão dos precursores em altas temperaturas. Um sol é uma suspensão de partículas coloidais numa fase líquida. O colóide é uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena ($1 \sim 100$ 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 houver uma conectividade entre as partículas por alguma desestabilização da fase sol, a viscosidade pode aumentar abruptamente, tornando o material rígido, num processo denominado geleificação. Esse material rígido recebe o nome de gel.

Um conjunto de precursores para o processo Sol-Gel é constituído pelos alcóxidos metálicos. Os alcóxidos de silício são utilizados extensivamente no processo Sol-Gel para a obtenção de materiais a base de sílica. O tetraetilortosilicato (TEOS) foi utilizado como precursor do processo Sol-Gel para a obtenção dos materiais a base de sílica neste trabalho. O TEOS tem como metal a sílica e 4 grupos etilóxido (ou etóxido) como ligantes.

Para entender as reações envolvidas no processo Sol-Gel é preciso conhecer a composição de um alcoóxido. Para isso é importante recordar as características de algumas moléculas orgânicas. Um alcano é uma molécula contendo somente carbono e hidrogênio ligados apenas por 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 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Entretanto, 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 metalorgânicos, que possuem um ligante orgânico 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) $(\text{Si}(\text{OCH}_3)_4)$.

A reação de hidrólise entre o alcóxido de silício e água pode ser catalisada por ácido ou por base. Alcóxido e água são, geralmente, 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 [11]. Ultra-sonificação é um método alternativo para promover a hidrólise de alcóxidos sem a necessidade de utilizar solventes alcoólicos [12,13]. 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 abaixo, é apresentado um esquema de preparação de alguns produtos pelo processo Sol-Gel.

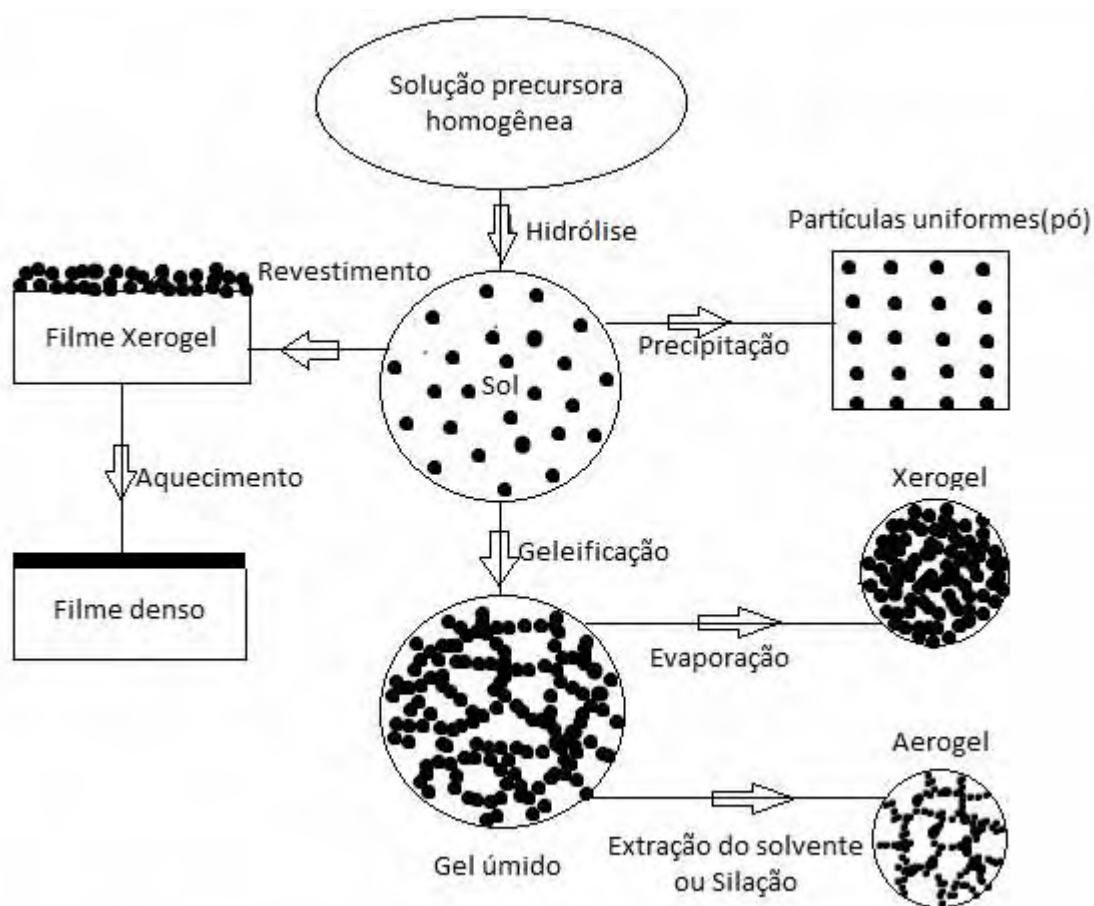


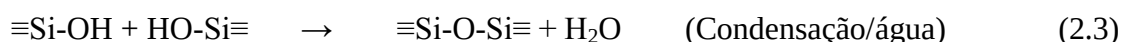
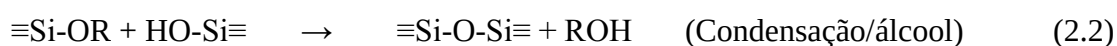
Figura 2.1: Esquema de preparação de alguns produtos pelo processo Sol-Gel.

2.1 O processo Sol-Gel dos alcóxidos de silício

2.1.1 Hidrólise e policondensação

Os géis de sílica são freqüentemente obtidos a partir da hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) ou do tetrametilortosilicato (TMOS), empregando um ácido ou uma base como catalisador da reação [1].

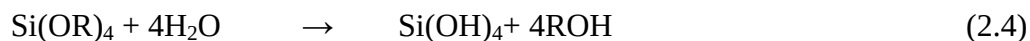
Três reações são, geralmente, usadas para descrever o processo Sol-Gel envolvendo os alcóxidos de silício [1]:



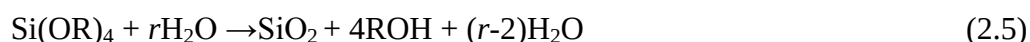
onde R é um grupo alquila. A reação de hidrólise (2.1) troca grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH). As reações de condensação, (2.2) e (2.3), envolvendo os grupos silanol (Si-OH) produzem ligações siloxano (Si-O-Si) mais os produtos álcool (ROH) (2.2) ou água (2.3). A liberação de água na reação de condensação (2.3) permite que o processo de hidrólise (2.1) continue, de modo que uma razão molar inicial $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}] = 2$ seria teoricamente suficiente para completar a reação global de hidrólise e poli-condensação, rendendo como produtos finais apenas sílica e álcool. Entretanto, mesmo com água em excesso ($r > 2$) as reações de hidrólise e poli-condensação podem não se completar integralmente. Isto se deve principalmente a efeitos estéricos e às reações reversas que estariam restabelecendo as ligações Si-OR dos alcóxidos, como as reações reversas de esterificação e alcoólise (reversas de (2.2) e (2.3)). Em geral, a reação de hidrólise (2.1) não está completamente resolvida das reações de poli-condensação (2.2) e (2.3). Por exemplo, em condições ácidas, a reação de hidrólise do TEOS só fica completamente resolvida das reações de condensação 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, antes das reações de poli-condensação. A reação de hidrólise se completa quando 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 [14,15], 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. No caso de as reações de hidrólise e de poli-condensação ocorrem completamente, isto é 100% (somente se $r > 2$), o produto final deve ser um gel composto de uma fase sólida, sílica SiO_2 , embebida numa fase líquida, uma mistura de álcool ROH e água H_2O em excesso, de acordo com a reação:



Devido ao fato do alcóxido de silício e água serem imiscíveis [16], as reações de hidrólise e condensação são conduzidas normalmente em presença de agentes homogeneizantes, como o álcool ou acetona [17,18]. No entanto, o álcool não atua somente como agente homogeneizante. Ele tem efeito na reação de hidrólise (2.1) e também na de condensação que rende álcool (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 proposto por Tarasevich [19, 20]. O método se baseia na aplicação de intensa radiação ultra-sônica que é gerada por um transdutor imerso à mistura heterogênea. Percebe-se nitidamente a transição do estado heterogêneo para o homogêneo a partir de um instante de intenso 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 [21] 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, tem sido estudadas as características estruturais [23, 24] e as propriedades óticas [25] de géis obtidos por hidrólise ácida de alcóxidos de silício sob estimulação ultra-sônica [22] ou agitação mecânica. As amostras são analisadas, em geral, pelas técnicas de: espectroscopia de absorção e emissão UV/VIS, de análises térmicas (DTA, TG, DL), de análise por absorção de nitrogênio, picnometria de He e densidade aparente, e espalhamento de raios-X a baixo ângulo(SAXS).

2.1.2 Geleificação e envelhecimento

Com a evolução das reações de hidrólise e condensação há o 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 [1].

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 inúmeráveis 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). O tempo de geleificação poderia ser definido como o tempo necessário para que um certo valor de viscosidade fosse alcançado. O problema é que a taxa de aumento da viscosidade varia com as condições de preparação. Assim, t decresce quando se aumenta a temperatura [35], a razão [água]/[alcóxido] [36] e a concentração do alcóxido [37]. Comumente, t pode ser reduzido por parâmetros que aumentam a taxa de condensação [1, 38]. Para géis de sílica, a geleificação é tipicamente mais 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) com a temperatura pode ser representada pela equação de Arrhenius:

$$\ln(t) = A + E/RT \quad (2.6)$$

onde A é uma constante, E a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

A energia de ativação E para a geleificação dos géis de sílica se situa entre os valores de ~40-98 kJ/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.

O tempo de geleificação tem dependência muito forte do pH. A velocidade global de condensação apresenta um valor mínimo em pH em torno de ~1,5 e um máximo no intervalo intermediário de pH entre 4 e 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 um aumento no pH para valores entre 4 a 5, para aumentar a velocidade de condensação e diminuir o tempo de geleificação.

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 de polimerização, aumentando a conectividade da rede e consolidando o gel.

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 sinérese [39].

2.1.3 Secagem

Dependendo da técnica utilizada para a obtenção do produto final seco, os géis resultantes são classificados de acordo com a nomenclatura: xerogel (secagem por evaporação do solvente), aerogel (extração supercrítica do solvente ou por troca de fase líquida com modificação de superfície do gel) e criogel (solvente removido por sublimação após congelamento).

2.1.3.1 Xerogéis

Os xerogéis são obtidos quando a fase líquida (solventes iniciais mais os produtos líquidos 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 o aparecimento de trincas no material, ocasionadas por tensões capilares causadas por diferentes taxas de evaporação em poros de diferentes tamanhos presentes na rede.

2.1.3.2 Aerogéis obtidos por processo supercrítico

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 (solventes iniciais mais os produtos líquidos 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 CO₂. Esta segunda troca deve ser realizada dentro da autoclave numa temperatura menor do que a temperatura do cilindro de CO₂ líquido acoplado à autoclave. Depois 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=31,5 °C, P=76 kgf/cm²) 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.

2.1.3.3 Aerogéis obtidos por processo de secagem a pressão ambiente

Um outro método de obtenção de aerogéis tem sido utilizado. Neste método o gel úmido passa por uma troca de fase líquida, através de um reagente como TMCS (trimetilclorosilano). O TMCS reage com os grupos hidroxila deixando a superfície do gel hidrofóbica e, em seguida, o gel úmido com superfície hidrofóbica passa por secagem a pressão ambiente se transformando num aerogel [26, 29, 34]. A hidro-fobicidade introduzida na superfície do gel permite que a fase líquida seja removida por evaporação sem contração da rede sólida. Isto ocorre porque as hidroxilas na superfície da sílica desempenham papel fundamental para os mecanismos de fluxo viscoso, proporcionado por forças capilares, que levam à contração do gel durante a secagem [1]. Os aerogéis estudados neste trabalho foram obtidos por secagem a pressão ambiente. Um maior detalhamento do método de secagem a pressão ambiente é apresentado no capítulo dos Métodos Experimentais.

2.1.3.4 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.

2.1.4 Vantagens e desvantagens do 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 alta pureza. A pureza depende 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) Permite obter materiais vítreos com novas composições, difíceis ou impossíveis de serem obtidos pelo método convencional;
- 6) Possibilidade de obtenção de filmes finos, partículas finas, compósitos e vidros monolíticos;

Apesar de possuir vantagens consideráveis, o método 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) Toxidade dos precursores;
- 6) Longo tempo necessário para preparo dos materiais;
- 7) Difícil produção em escala industrial.

2.2 Sistema micelar

2.2.1 Surfactante (Tensoativo)

O termo surfactante é baseado na contração da frase “Surface-active agents”. Estes compostos são adsorvidos nas interfaces: ar-água, óleo-água ou sólido-líquido, mudando suas propriedades [43]. O termo interface indica o limite entre duas fases imiscíveis e o termo superfície denota a interface onde uma das fases é um gás, usualmente o ar [44, 45].

Os surfactantes são substâncias anfifílicas (da palavra grega *amphi* que significa ambos) e são caracterizados por sua estrutura molecular que possui duas regiões distintas: uma hidrofílica (polar) e outra hidrofóbica (apolar). A parte hidrofílica é constituída por grupos funcionais de comprimento pequeno em relação ao grupo hidrofóbico, e possui um predominante caráter polar. O grupo hidrofóbico possui um predominante caráter apolar, sendo geralmente formado por cadeias parafínicas do tipo $(CH_2)_n$.

Os surfactantes são classificados conforme a natureza do grupo hidrofílico em:

a) Catiônicos: possuem a parte hidrofílica da molécula constituída por um átomo ou grupo carregado positivamente.

b) Aniônicos: apresentam na parte hidrofílica da molécula um átomo ou grupo carregado negativamente.

c) Zwitteriônicos: possuem grupamentos com características ácida ou básica e passam a ter o comportamento aniônico ou catiônico dependendo do pH do meio no qual se encontram.

d) Não-iônicos: apresentam na estrutura molecular uma estrutura polar que interage fortemente com a água, principalmente por pontes de hidrogênio.

Alguns exemplos de surfactantes apresentados quanto a sua classe podem ser vistos na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Exemplos de surfactantes e suas classificações.

Surfactantes	Fórmula	Classificação
Brometo de dodeciltri-Metilamônio(DoTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	Catiônico
Dodecilsulfato de sódio (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$	Aniônico
Propionato de N-alquil- N,N-dimetil- β -amônio	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	Zwitteriônico
N-alquilfenol-m-polioxietileno	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$	Não-iônicos

2.2.2 Concentração Micelar Crítica (CMC)

As principais características do uso de tensoativos estão relacionadas à formação de estruturas organizadas, também conhecidas como estruturas micelares [46].

As moléculas dos tensoativos têm a propriedade de serem adsorvidas nas superfícies e interfaces de um sistema bifásico, diminuindo a energia livre das mesmas como mostra a figura 2.2[32].

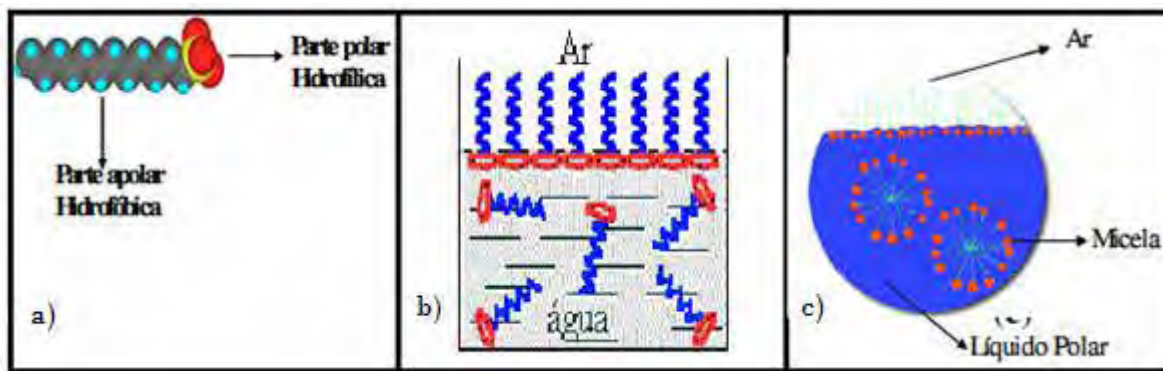


Figura 2.2: A figura (a) mostra uma ilustração da molécula de um tensoativo. (b) As moléculas numa solução de água com concentração abaixo da concentração micelar crítica. (c) Micelas formadas por tensoativo numa solução com concentração de tensoativo acima da concentração micelar crítica.

A figura 2.2(a) mostra uma ilustração de uma molécula de surfactante, indicando a parte hidrofílica e a hidrofóbica. A figura 2.2(b) representa o comportamento de moléculas de tensoativos em uma solução aquosa diluída. Quando um tensoativo é adicionado em um solvente, suas moléculas formam uma monocamada molecular contínua adsorvida na superfície do líquido, de forma a minimizar a tensão superficial. Acima de uma dada concentração ocorre a formação de agregados moleculares que são denominados micelas (figura 2.2(c)).

A concentração na qual ocorre à formação dessas micelas é chamada de Concentração Micelar Crítica (CMC). Cada tensoativo é caracterizado por uma CMC em condições experimentais definidas. A CMC pode ser definida como a menor concentração de surfactante na qual as micelas se formam.

Os valores da CMC dependem da hidrofobicidade da cadeia hidrocarbônica, da carga do surfactante, da natureza da parte polar e do contra-íon (Um contra-íon é o íon que acompanha uma espécie iônica de maneira a manter a neutralidade elétrica), do eletrólito adicionado, da temperatura, da pressão de vapor da água e da concentração de aditivos iônicos e orgânicos [50]. As micelas podem ser destruídas por diluição quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC [51].

Se o solvente em questão apresenta natureza polar, as micelas terão a parte polar do tensoativo voltadas para o solvente e a parte apolar direcionada para o centro da micela [47,48] (Figura 2.2c). Ao contrário, em um solvente apolar as micelas têm a cadeia parafínica (parte apolar) voltada para o solvente.

O entendimento das propriedades dos tensoativos é baseado na natureza das interações entre as moléculas. Estas interações podem ser do tipo van der Waals entre os hidrofílicos [49]. Quando a força de repulsão exercida pelo grupo hidrofílico é muito menor que a força de atração exercida pelo grupo lipofílico, as moléculas têm a tendência de se agregarem mesmo a concentrações muito baixas.

Cada surfactante é, portanto, caracterizado por uma CMC em condições experimentais definidas. A CMC é detectada experimentalmente através da descontinuidade no comportamento de algumas propriedades físico-químicas da solução, em função da concentração do tensoativo, como pode ser observado na figura 2.3 para o SDS.

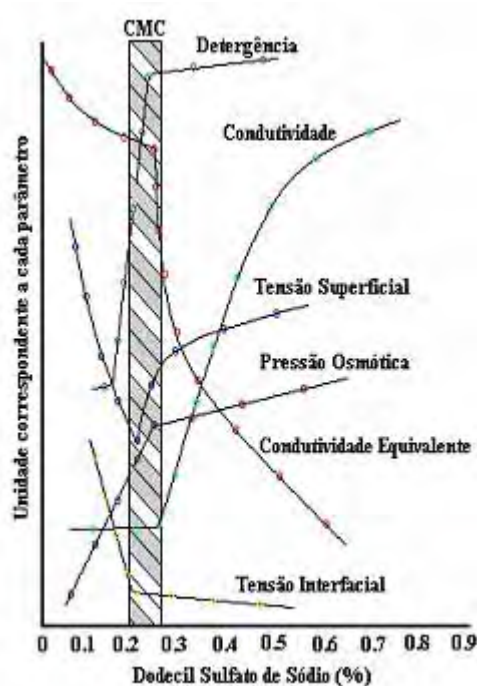


Figura 2.3: Determinação da CMC do dodecilsulfato de sódio(SDS) utilizando algumas propriedades físicas [45].

Neste trabalho o surfactante usado foi o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS). O valor de referência para a Concentração Micelar Crítica usado neste trabalho foi de aproximadamente 8.0 mmol/L [27]. A solução micelar foi feita numa concentração de SDS de cerca de 50 vezes a Concentração Micelar Crítica. Essa concentração da solução de SDS foi usada para permitir a formação de microemulsões com n-heptano numa faixa de concentrações [n-heptano]/[solução SDS], em volume por volume, de 0/18 a 10/18.

Para valores de concentração em volume por volume [n-heptano]/[solução SDS] acima de 10/18 a solução apresentou separação de fase oleosa.

2.3 Microemulsões

Microemulsões são, de forma geral, definidas como sistemas termodinamicamente estáveis, isotrópicos e transparentes, de dois líquidos imiscíveis (usualmente água e óleo) estabilizados por um filme de compostos tensoativos, localizados na interface óleo-água [52,53,54].

A formação de microemulsão geralmente envolve a combinação de três a cinco componentes, tais como: tensoativo, fase aquosa, fase oleosa e, quando necessário, um co-tensoativo como álcoois, por exemplo [52, 54, 55].

As microemulsões podem ser do tipo O/A (óleo/água) com excesso de fase oleosa ou A/O (água/óleo) com excesso de fase aquosa, sendo que a o tipo de sistema que irá ser formado depende das propriedades físico-químicas do tensoativo [28, 52, 53]. A figura abaixo mostra os tipos de microemulsão A/O e O/A.

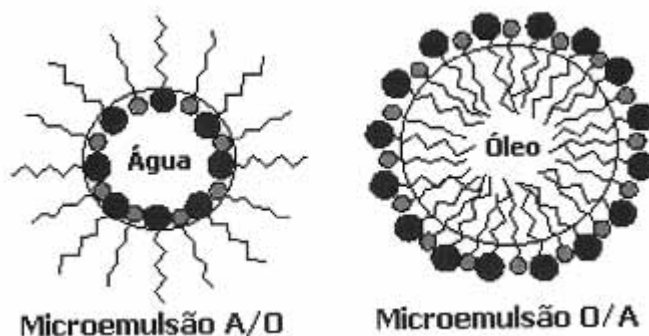


Figura 2.4: Ilustrações das estruturas das microemulsões água/óleo e óleo/água [28].

2.3.1 Classificação de Winsor

As microemulsões podem existir em equilíbrio com outras fases, aquosa ou oleosa, formando sistemas multifásicos [56]. A classificação de Winsor é baseada na natureza das fases envolvidas e estabelece quatro tipos de sistemas (Figura 2.5).

- a) **WI (Winsor I)** representa um equilíbrio bifásico, com a fase microemulsão (O/A) em equilíbrio com a fase oleosa em excesso.
- b) **WII (Winsor II)** representa um equilíbrio bifásico, com a fase microemulsão (A/O) em equilíbrio com a fase aquosa em excesso.
- c) **WIII (Winsor III)** representa um equilíbrio trifásico, com a fase microemulsão em equilíbrio com a fase aquosa e oleosa ao mesmo tempo.
- d) **WIV (Winsor IV)** representa um equilíbrio monofásico de microemulsão em escala macroscópica.

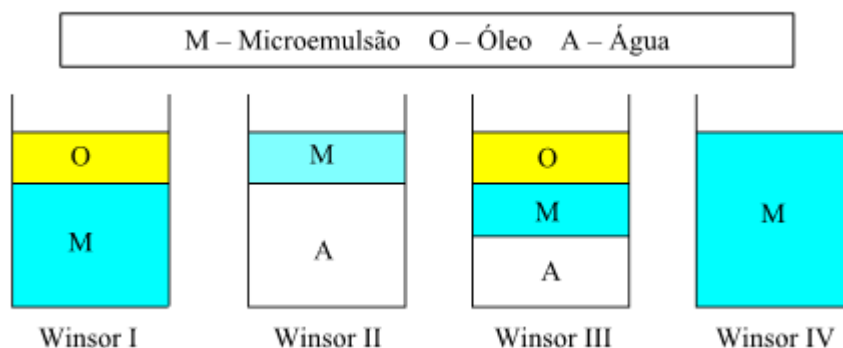


Figura 2.5: Tipos de sistema de microemulsão segundo a classificação de Winsor [33].

Neste trabalho obteve-se soluções com microemulsão do tipo WIV. A intenção foi obter sóis monofásicos e homogêneos.

Capítulo 3

Métodos Experimentais

3.1 Preparação de Amostras

Os géis de sílica foram preparados a partir da hidrólise conjunta do tetraetilortosilicato (TEOS), com misturas de água acidificada, etanol e solução de SDS em água. A fim de obter microemulsões com diferentes quantidades da fase oleosa adicionamos diferentes quantidades de n-heptano. Os materiais utilizados para preparação das amostras foram:

- H₂O (deionizada);
- Tetraetil ortosilicato (TEOS) (Aldrich,98%);
- Sodium dodecyl sulfato (SDS) (Tedia);
- n-heptano (Tedia 99%);
- Álcool etílico (etanol) (Merck 99%);
- HCl (0.1N);
- Álcool isopropílico (Merck 99,5%)

A tabela 3.1 mostra as quantidades iniciais das soluções e reagentes usados na preparação das amostras.

Tabela 3.1: Composição das misturas usadas na hidrólise do TEOS na preparação das amostras.

Amostra	SDS(g)	H ₂ O(ml)	Heptano(ml)	TEOS(ml)	Etanol(ml)	HCl(0.1N(ml))
0	6.45	18.0	0.0	20.0	40.0	5.0
2	6.45	18.0	2.0	20.0	40.0	5.0
4	6.45	18.0	4.0	20.0	40.0	5.0
6	6.45	18.0	6.0	20.0	40.0	5.0
8	6.45	18.0	8.0	20.0	40.0	5.0
10	6.45	18.0	10.0	20.0	40.0	5.0

A solução micelar de SDS foi obtida por dissolução de 6,45 g de SDS em 18 ml de água, seguido de agitação mecânica por 15 minutos. Para se obter diferentes soluções de microemulsões foram alternativamente adicionados 0, 2, 4, 6, 8 e 10 ml de n-heptano, seguido de agitação mecânica por mais 10 minutos.

A cada solução de microemulsão obtida, foram adicionados 20 ml de TEOS, 40 ml de Etanol e 5 ml de HCl (0,1N) para constituir a mistura de hidrólise. A hidrólise foi feita sob agitação mecânica por 1 hora em temperatura de 65 °C, num Erlenmeyer fechado, com um sistema de refluxo de vapores (Figura 3.1). Todas as soluções e reagentes foram mantidas em temperatura em torno de 65°C antes de serem misturadas.

Os sóis resultantes do processo de hidrólise foram colocados em recipientes de plástico para a geleificação e envelhecimento a temperatura de 40°C por aproximadamente 60 dias. A relação molar $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$ para a solução de hidrólise foi de aproximadamente 15.5. A Figura 3.2 mostra um diagrama do processo de obtenção dos géis de sílica.



Figura 3.1: Sistema de refluxo de vapores usado para síntese dos géis.

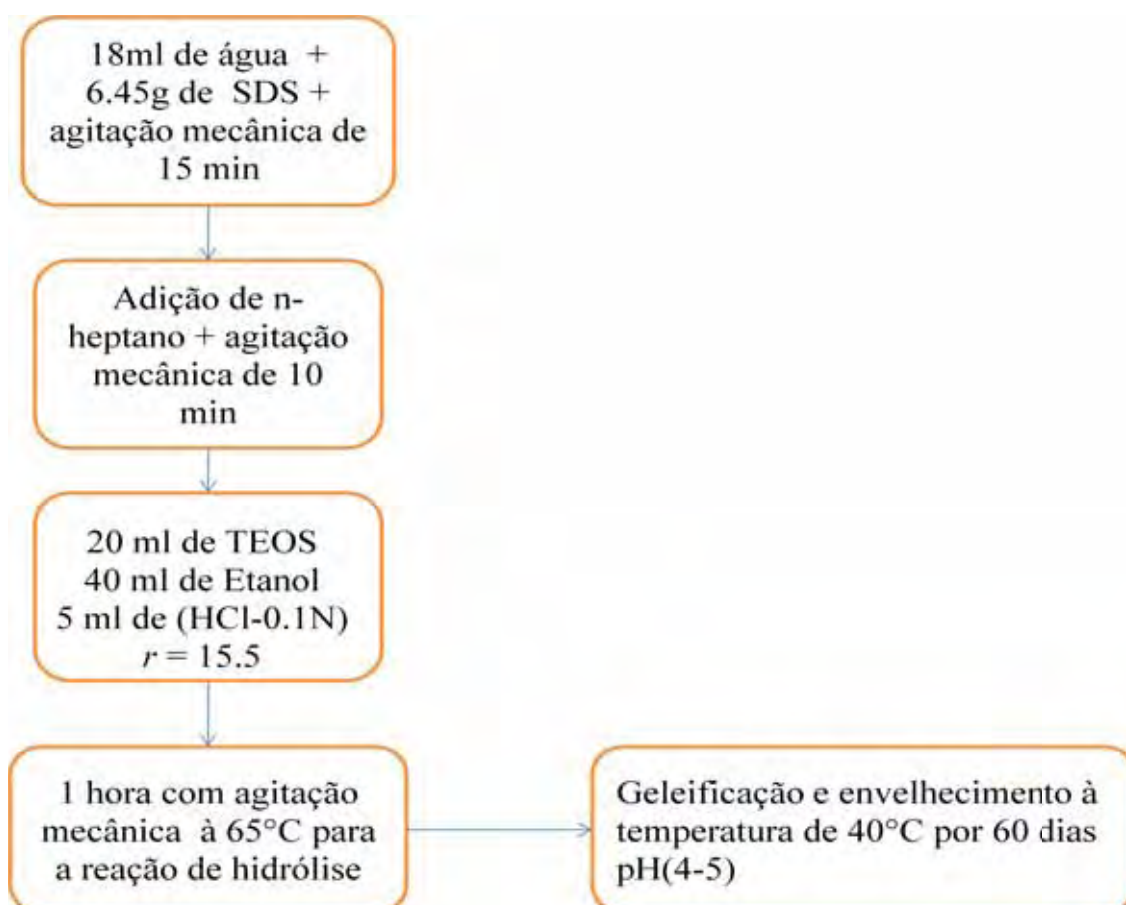


Figura 3.2: Ilustração do processo de obtenção de géis de sílica.

3.2. Troca de fase líquida e preparação das amostras úmidas

Após o período de envelhecimento, as amostras passaram por troca de fase líquida. Nesta etapa as amostras foram lavadas por imersão em recipientes com água deionizada, para a remoção do material micelar nos poros dos géis e dos produtos das reações de hidrólise e policondensação. O processo de lavagem foi repetido por aproximadamente seis vezes, até que a fase líquida não apresentasse espumamento aparente.

Um conjunto dessas amostras trocadas por água foi separado e nomeado amostras Ta. Num outro conjunto dessas amostras lavadas com água, as amostras sofreram mais uma troca de fase líquida. Desta vez, a água resultante da lavagem foi trocada por uma solução de 10% em massa de TMCS em álcool isopropílico. A troca foi ainda reforçada por mais 3 vezes com uma solução mais concentrada (30% em massa) de TMCS em álcool isopropílico, para a modificação (sililação) da superfície da sílica que compõe o gel. Finalmente, esse conjunto de amostras sofreu uma troca final de fase líquida por álcool isopropílico puro para remoção do TMCS, e foi nomeado amostras Tm. A figura 3.3 mostra um diagrama esquemático que descreve o processo de obtenção das amostras úmidas Ta e Tm.

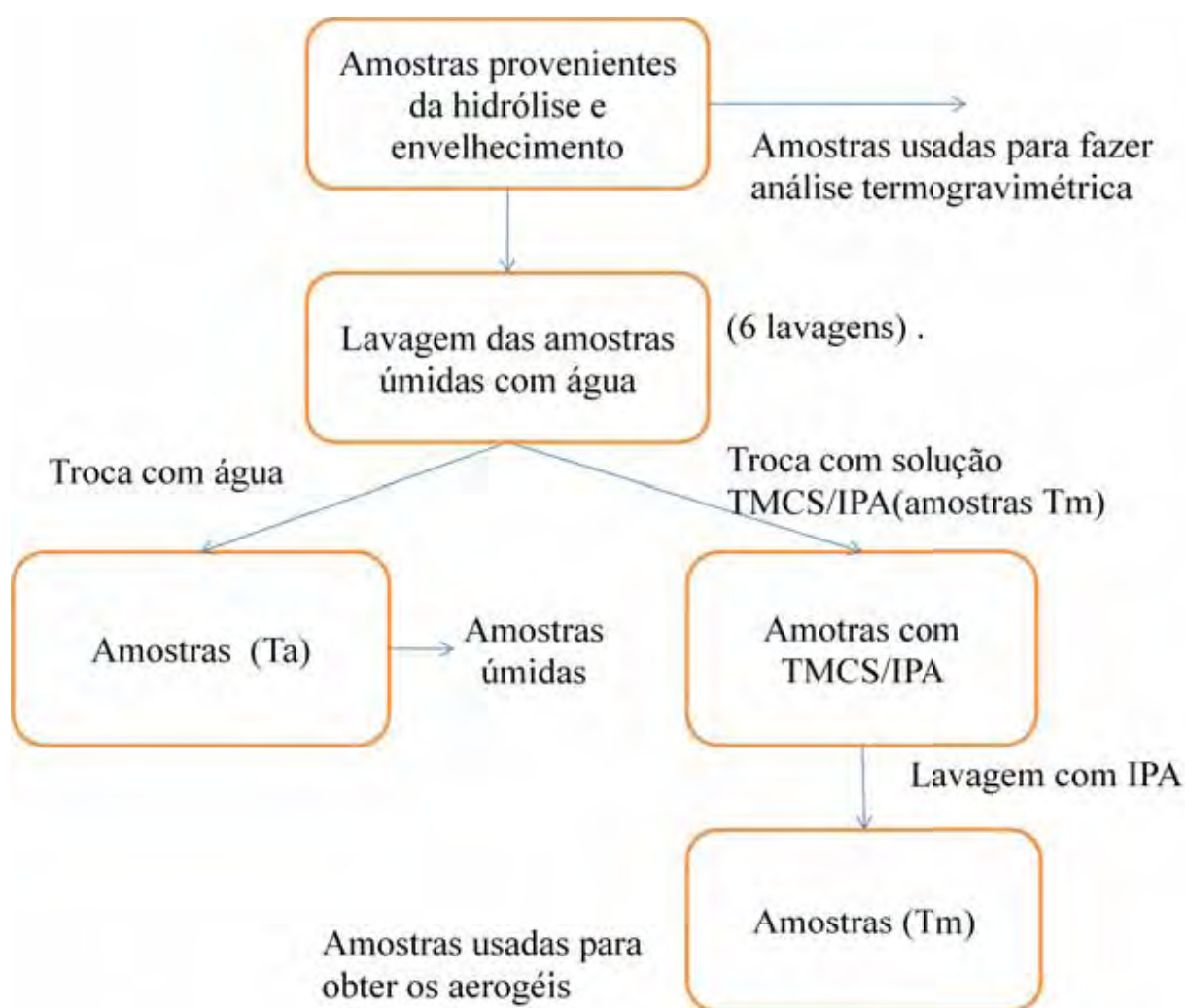
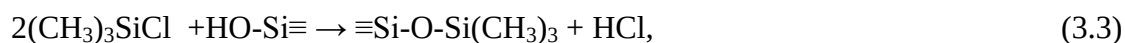
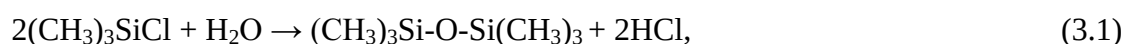


Figura 3.3: Diagrama esquemático do processo de obtenção das amostras úmidas com fase líquida de água e com troca de fase líquida com TMCS/IPA e com fase líquida final de álcool isopropílico.

3.2.1 Troca de fase líquida com modificação de superfície

Nesta seção discutimos as características do conjunto de amostras Tm. A troca de fase líquida por solução de TMCS vem sendo usada para obter aerogéis com superfícies hidrofóbicas [26, 30, 57-60]. Assim, podem ser obtidos aerogéis com secagem a pressão ambiente, sem passar por processo supercrítico. As reações que ocorrem na troca com modificação de superfície podem ser descritas da seguinte forma [60, 32].



Em (3.1) o TMCS reage com água gerando HMDSO (Hexametildisiloxano) e ácido clorídrico. Em (3.2) a reação contrária pode ocorrer gerando os reagentes novamente. Em (3.3) o TMCS pode reagir com as hidroxilas da superfície da estrutura formando superfícies hidrofóbicas devido ao grupo $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$.

As figuras 3.4 e 3.5, ilustram o processo de modificação das superfícies com a ação do TMCS.

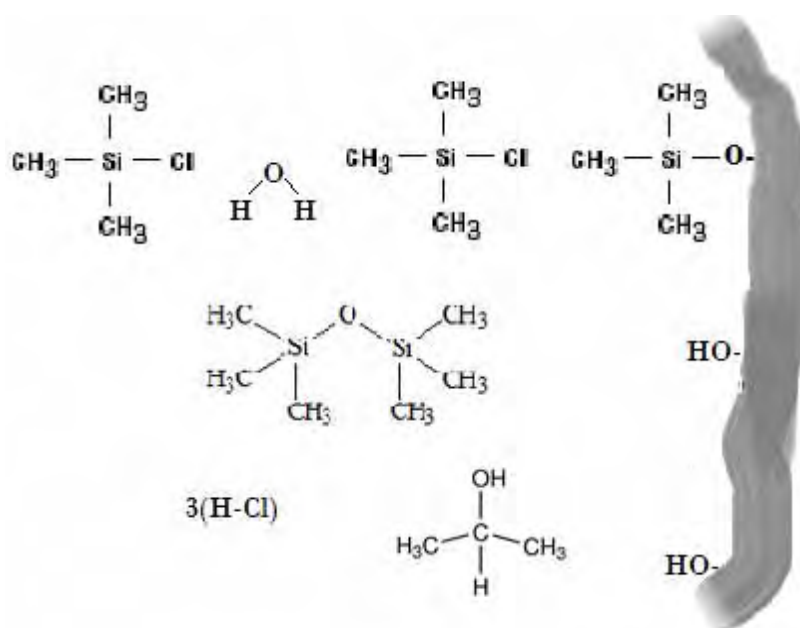


Figura 3.4: Ilustração dos componentes envolvidos na troca com modificação de superfície para a obtenção de aerogéis com superfícies hidrofóbicas.

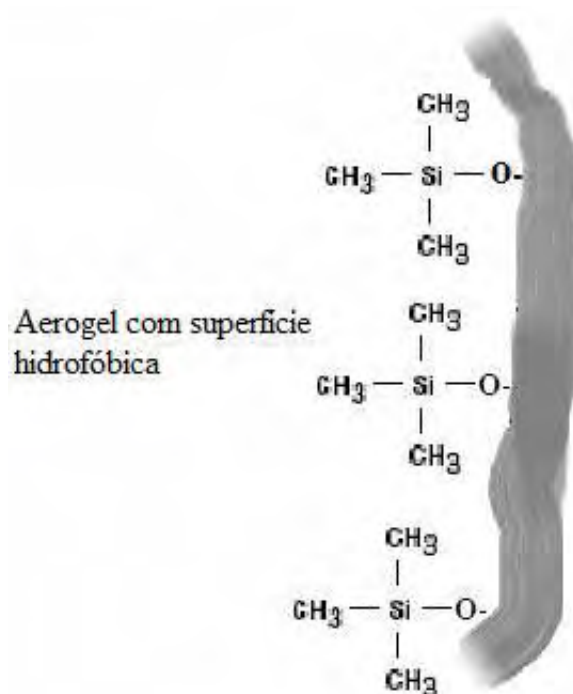


Figura 3.5: A figura ilustra a superfície hidrofóbica esperada após as reações e a secagem do aerogel.

3.2.2 Preparação dos Aerogéis

Os aerogéis foram obtidos por secagem a pressão ambiente a partir das amostras úmidas Tm, isto é, depois da modificação da superfície com TMCS e lavagem com álcool isopropílico. Para efeito de comparação, um conjunto de aerogéis foi obtido a partir das amostras úmidas Tm, exceto que o álcool isopropílico foi trocado uma vez mais por acetona. Os aerogéis obtidos por secagem a pressão ambiente por evaporação do álcool isopropílico foram denominados amostras ipa, e aqueles obtidos por secagem a pressão ambiente da acetona foram denominados amostras ace. A secagem a pressão ambiente foi feita em forno 40°C por 30 dias. A figura 3.6 mostra um diagrama esquemático de como foram obtidos os aerogéis secos a pressão ambiente.

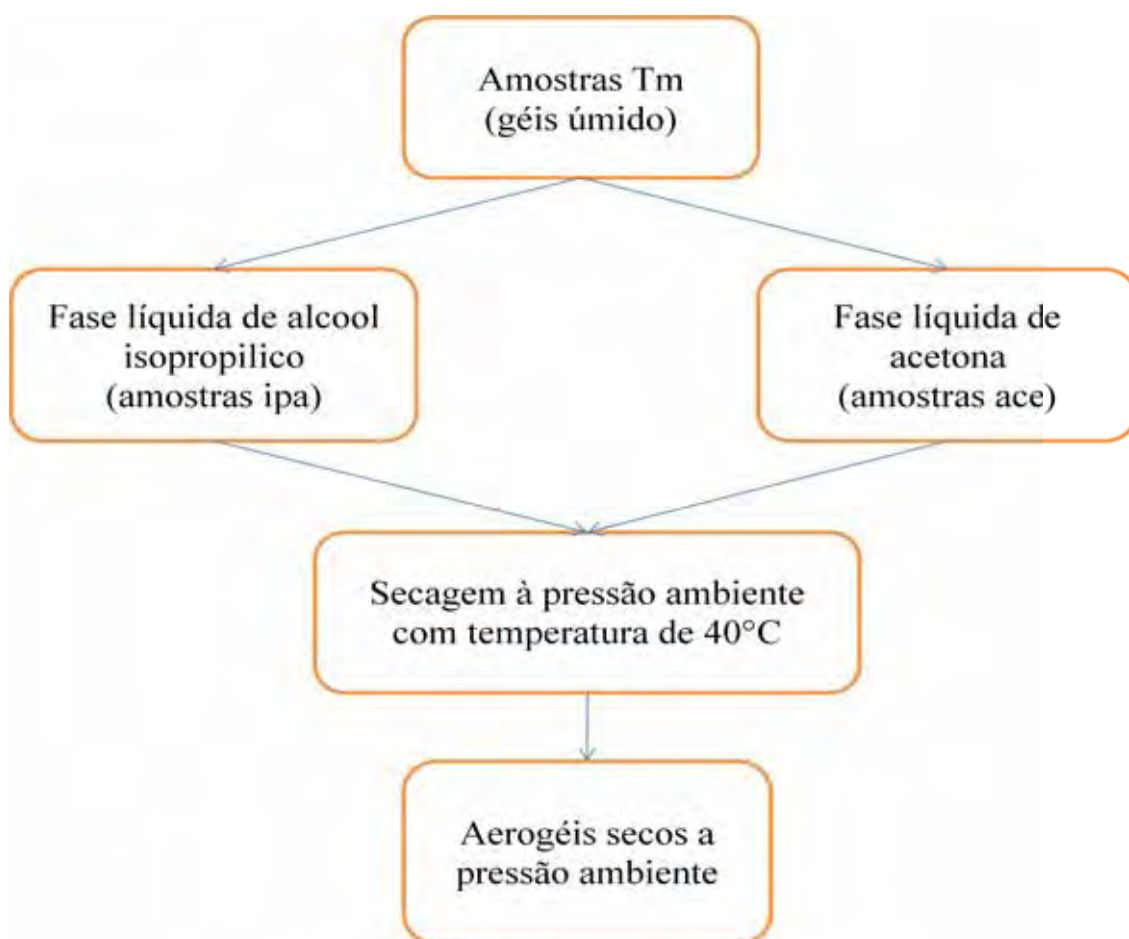


Figura 3.6: Diagrama esquemático dos aerogéis obtidos por modificação de superfície com TMCS e secos com álcool isopropílico (aerogéis ipa) e por acetona (aerogéis ace)

3.3 Caracterização das amostras

3.3.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise de termogravimetria determina ganhos ou perda de massa associada à absorção ou liberação de gás em função da temperatura. Nesta análise, uma massa conhecida de amostra é introduzida num recipiente acoplado numa balança analítica. Qualquer variação de massa é registrada em função da temperatura num aquecimento à taxa constante. 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 3.7 mostra em detalhe o aparelho utilizado para a análise termogravimétrica.



Figura 3.7: Foto do forno acoplado a balança, utilizado para análise termogravimétrica dos géis

3.3.2 Adsorção de nitrogênio

O processo de adsorção ocorre quando há transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente).

O processo de adsorção de nitrogênio é uma técnica utilizada na determinação da área superficial de sólidos porosos e na caracterização da sua estrutura de poros. Para esse fim é necessário obter a isoterma de adsorção na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

Uma isoterma de adsorção é a expressão do volume de nitrogênio adsorvido V_{ads} em função da pressão relativa p/p_0 , onde p_0 é a pressão de saturação do gás na temperatura do nitrogênio líquido, e tem a forma geral:

$$V_{ads} = f(p/p_0)_T \quad (3.4)$$

A forma da isoterma depende da estrutura de poros.

Os poros são classificados em classes dependendo do seu tamanho [67].

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

A isoterma de adsorção é obtida medindo-se a quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa p/p_0 , variando-a desde valores bem baixos até um valor próximo ao ponto de saturação ($p/p_0=1$). A partir daí, a pressão é diminuída da mesma forma para se obter a isoterma de desorção.

Na maioria das isotermas a adsorção e desorção não são coincidentes, resultando numa histerese. Isso é causada pela diferença entre os mecanismos de condensação e evaporação do gás devido à diferença de tamanho entre a boca do poro e o interior do poro.

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) existem quatro tipos de isotermas usualmente encontradas na caracterização de catalisadores [66,68], conforme a figura 3.8.

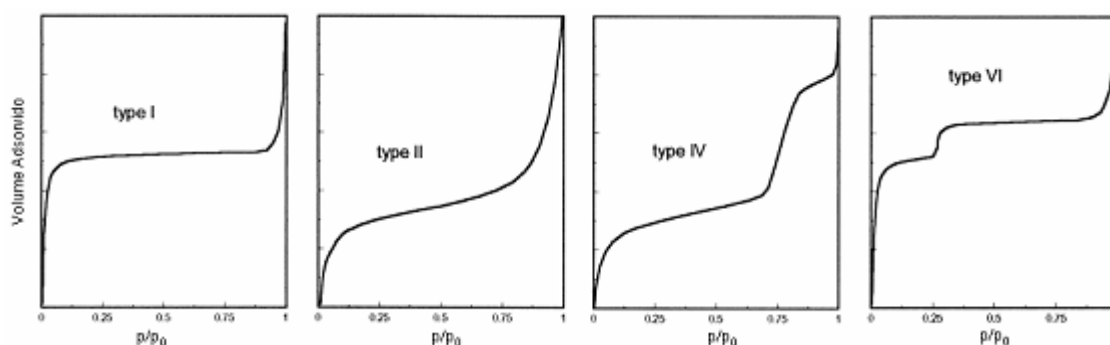


Figura 3.8: Os quatro tipos de isothermas de adsorção usualmente encontradas por adsorção de nitrogênio.[69].

As características de cada tipo de isoterma são descritas abaixo.

a) **Isoterma tipo I (Sólidos Microporosos):** Caracteriza sistemas que apresentam microporos. Nesse caso, a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. A adsorção se dá a baixas pressões relativas (< 0.3) devido à forte interação entre a superfície de poros e o adsorbato.

b) **Isoterma tipo II (Sólidos Macroporosos):** Em baixas pressões prevalece a formação de monocamadas de moléculas adsorvidas. Em altas pressões prevalece a adsorção de multicamadas, que aumentam a espessura da camada adsorvida até atingir a pressão de saturação [68].

c) **Isoterma tipo IV (Sólidos Mesoporosos):** Em baixas pressões relativas o processo é idêntico aos 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 [66].

d) **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 [68].

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 [66].

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

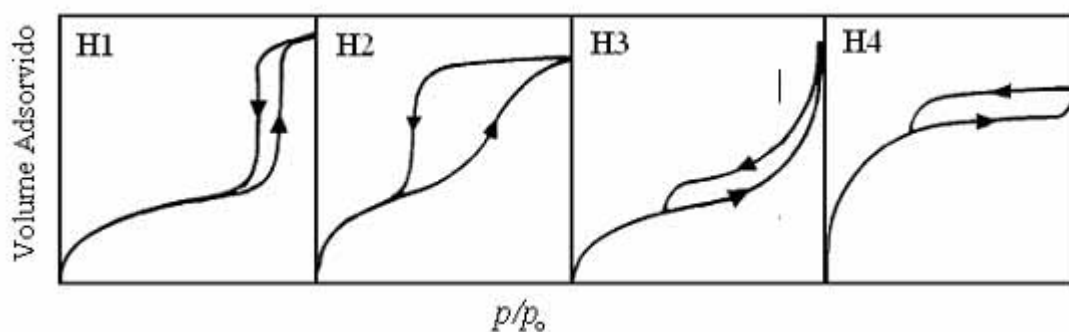


Figura 3.9: Histereses de adsorção de nitrogênio de acordo com a classificação IUPAC [69].

a) **Tipo H1:** poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas.

b) **Tipo H2:** poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo garrafa.

c) **Tipo H3:** poros em formato de cunha, cones e/ou placas paralelas.

d) **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 [68].

3.3.2.1 Área superficial BET

Há vários modelos que são empregados na técnica de adsorção para estimar as propriedades estruturais dos sólidos. O modelo BET (Brunauer, Emmet e Teller [61, 62]) é o mais empregado para a determinação da superfície específica da amostra.

O modelo desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller em 1940 [61,62] permite determinar o volume de monocamadas V_m do adsorbato e, daí, a área superficial (S_{BET}) do sólido pela equação [66,70]:

$$S_{BET} = (V_m/22414)N_a \sigma, \quad (3.5)$$

onde N_a é o número de Avogadro, σ a área coberta por uma molécula de nitrogênio. O valor de σ usado geralmente é 0.162nm^2 [63-66].

Vários modelos são propostos na literatura para descrever o fenômeno da adsorção gasosa em materiais porosos. O modelo de Brunauer, Emmet e Teller é o mais aceito para descrever a isoterma de adsorção, isto é, o volume adsorvido V_{ads} em função da pressão relativa (p/p_0), na região de baixas pressões ($p/p_0 < 0.25$).

As seguintes hipóteses são propostas na obtenção da equação BET [69]:

- 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.

Neste caso, o volume adsorvido (V_{ads}) em função da pressão relativa (p/p_0) depende somente de três parâmetros: V_m (o volume para formar uma mono-camada), c (um parâmetro relacionado com o calor de adsorção e condensação, de modo que valor alto de c significa forte interação adsorbato-adsorvente) e n (o número médio de camadas que podem se formar sobre o sólido). A equação BET de três parâmetros tem a seguinte forma:

$$V_{\text{ads}} = V_m \frac{cp/p_0}{1-p/p_0} \frac{1-(n+1)(p/p_0)^n + n(p/p_0)^{n+1}}{1+(c-1)(p/p_0) - c(p/p_0)^{n+1}} \quad (3.6)$$

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

$$V_{\text{ads}} = V_m \frac{cp/p_0}{(1-p/p_0)(1+(c-1)p/p_0)} \quad (3.7)$$

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 3.7 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 $(1/V_{\text{ads}})[(p/p_0)-1]$ versus p/p_0 , na região $p/p_0 < \sim 0,25$. (3.8)

As medidas de adsorção de nitrogênio a 77K foram feitas em um aparelho Micromeritics ASAP 2010 mostrado na figura 3.10.



Figura 3.10: Aparelho usado para fazer análises de adsorção de nitrogênio.

3.3.2.2 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:

$$l_P = 4V_P / S_{BET} \quad (3.9)$$

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:

$$1/\rho = 1/\rho_S + V_P \quad (3.10)$$

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

$$l_S = 4V_S / S_{BET} \quad (3.11)$$

onde $V_S = 1/\rho_S$ corresponde ao volume da fase sólida.

3.3.2.3 Distribuição de Tamanhos de Poros

Muitos métodos, baseados na Equação de Kelvin, têm sido desenvolvidos para descrever o processo de condensação capilar na adsorção. A cada aumento da pressão ocorre aumento da espessura da camada adsorvida nas paredes dos poros e, particularmente, a condensação capilar nos poros cujo raio do núcleo (o núcleo correspondente ao espaço vazio dentro dos poros) foi reduzido ao tamanho do raio de Kelvin r_k , definido por:

$$r_k = -2\gamma v_1 / (RT \ln(p/p_0)) \quad (3.12)$$

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

A hipótese de um modelo geométrico (usualmente cilíndrico) permite o cálculo da contribuição da espessura da camada adsorvida na adsorção total e, por conseqüência o volume vazio dos poros.

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

Obviamente, uma isoterma de referência adequada para todos os sólidos não existe. Muitas isotermas têm sido propostas como referência para diferentes classes de sólidos (óxidos, carvões ativos e assim por diante). A forma matemática mais amplamente utilizada como parte da isoterma de referência é a de Harkins & Jura para poros cilíndricos: $t = (13.99 / (0.034 - \log(p/p_0)))^{1/2}$ [69].

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

$$r_p = r_k + t \quad (3.13)$$

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

O método de Harkin & Jura tem sido aplicado 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.

A figura 3.11 mostra uma ilustração da adsorção de nitrogênio a pressões abaixo da pressão de saturação em poros cilíndricos. Quando é atingido o valor do raio de kelvin acontece condensação de nitrogênio naquela classe de poros e com o volume incremental de nitrogênio adsorvido é possível obter um gráfico de distribuição de poros.

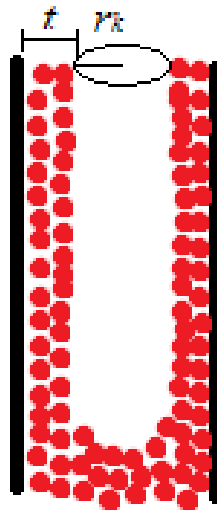


Figura 3.11: Condensação de nitrogênio à pressões abaixo da pressão de saturação do nitrogênio em poros cilíndricos.

3.3.3 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo – SAXS

3.3.3.1 Antecedentes Teóricos

Partículas (ou fase subdividida) de dimensões coloidais dispersas numa matriz de densidade eletrônica homogênea apresentam espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS) [39].

Num sistema isotrópico, a intensidade de SAXS, $I(q)$, função da forma e tamanho das partículas, é descrita em termos do módulo do vetor de espalhamento do espaço recíproco, q , definido por:

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) \quad (3.14)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ o ângulo de espalhamento. A Figura 3.12 mostra uma ilustração do processo de espalhamento de raios-X a baixo ângulo.

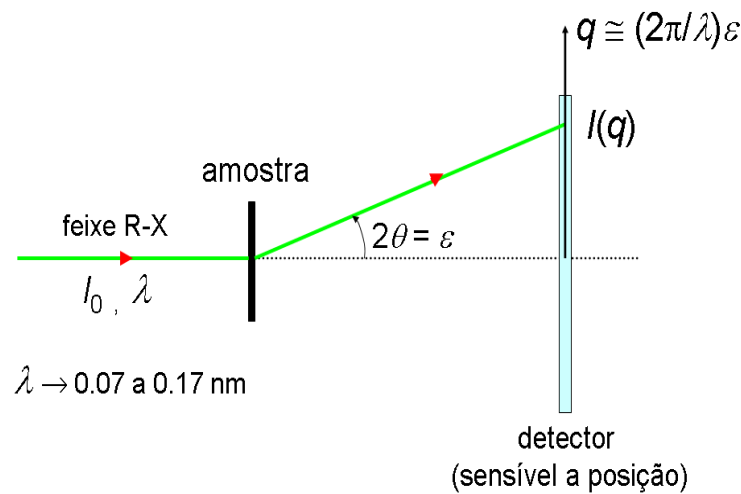


Figura 3.12: Ilustração do processo de espalhamento de raios-X a baixo ângulo. A intensidade de espalhamento é medida por um detector sensível a posição.

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:

$$L \sim 1/q \quad (3.15)$$

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 Figura 3.13 ilustra um gráfico de espalhamento de raios-X a baixo ângulo mostrando a relação de reciprocidade do vetor espalhamento q e do tamanho de partículas L .

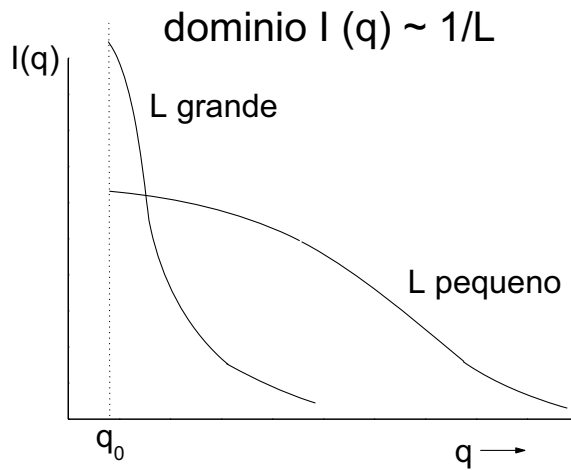


Figura 3.13: O gráfico ilustrativo mostra a relação de reciprocidade do tamanho da partícula L e o vetor espalhamento q .

A intensidade de espalhamento $I(q)$ por um sistema de N partículas idênticas espalhando independentemente pode ser aproximada pela lei de Guinier [39].

$$I(q) = N(\Delta\rho)^2 V^2 \exp(-R_G^2 q^2 / 3) \quad (3.16)$$

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 $qR_G < 1$.

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

$$R_G^2 = \iiint r^2 dv / \iiint dv \quad (3.17)$$

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

$$R_G^2 = (3/5)r^2 \quad (3.18)$$

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 [39]. Neste caso, apenas um valor médio de R_G , com peso muito grande das maiores partículas espalhando, pode ser obtido a partir da Equação (3.16), através de um gráfico $\log I(q)$ versus q^2 .

A intensidade de espalhamento $I(q)$ para valores maiores de q , tal que $qL \gg 1$, segue a lei de Porod [40].

$$I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S q^{-4} \quad (3.19)$$

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 $(1-\phi)$, desde que, $qL \gg 1$ para qualquer dimensão L das partículas (ou fases) e que a interface tenha um contorno nítido (não difuso) [41] e seja perfeitamente lisa (superfície não fractal). A Figura 3.14 ilustra os tipos de sistemas em que pode ser aplicada a lei de Porod.

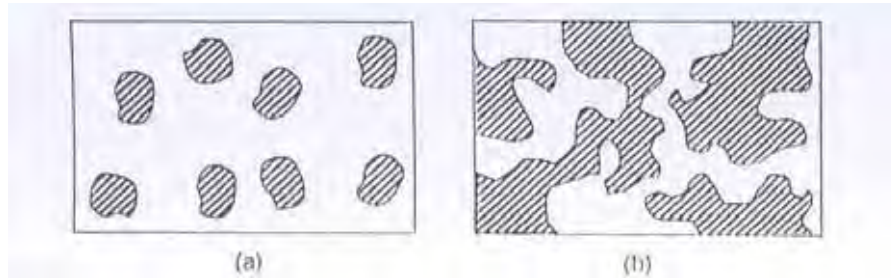


Figura 3.14: Sistema monodisperso(a) e polidisperso(b) aos quais são aplicáveis a lei de Porod.

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:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = K_p = 2\pi\Delta\rho^2 S \quad (3.20)$$

As Figuras 3.15 e 3.16, ilustram, respectivamente, a inclinação e a constante de Porod na região de Porod (altos q 's).

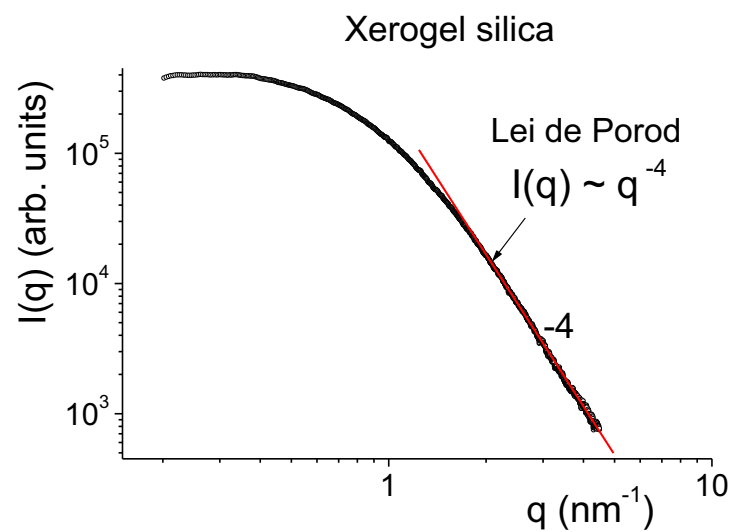


Figura 3.15: Gráfico de $\log I(q)$ versus $\log q$ de uma amostra de um xerogel de sílica, o coeficiente (-4) é mostrado na região de altos q 's.

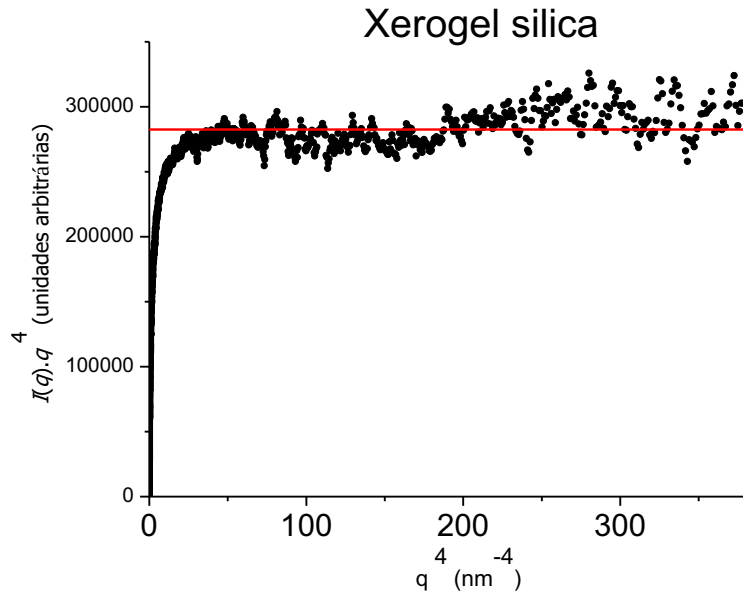


Figura 3.16: O Gráfico mostra a constante de Porod a altos q 's para uma amostra de xerogel de sílica.

A integral Q da intensidade de SAXS no espaço recíproco q correspondente a um sistema de duas densidades eletrônicas é dada por [40].

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \phi(1 - \phi)V \quad (3.21)$$

onde ϕ e $(1 - \phi)$ são as frações de volume das fases e V é o volume da amostra. A integração até o infinito, acima de um certo valor máximo q_m experimentalmente acessível, é feita por extrapolação usando K_P da lei de Porod (Eq. 3.20). Das Eqs. 3.20 e 3.21, vem [40]

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

significando 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.

A partir de S/V podemos obter a área de superfície específica (superfície por unidade de massa) dada por:

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

Em adição, no caso de partículas sólidas e poros compondo a estrutura com porosidade ϕ , o tamanho médio de poros l_{Porod} e o tamanho de partículas sólidas l_s pode ser obtido por:

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

e

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

Podemos utilizar o limite de Porod para corrigir o espalhamento difuso de fundo (“background”) que pode estar presente nos dados de SAXS, devido às flutuações de densidade eletrônicas eventualmente presentes nas fases individuais [41]. Neste caso, um gráfico de $I(q).q^4$ versus q^4 não será uma constante para $q \rightarrow \infty$, mas apresentará uma contribuição adicional em grandes valores de q 's, normalmente com dependência linear sobre q^4 , que poderá ser subtraída do espalhamento principal.

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]:

$$M \propto \xi^D \quad (3.26)$$

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 em lei de potência em q do tipo

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \quad (1 < \alpha < 3) \quad (3.27)$$

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]. A Figura 3.17 mostra uma ilustração de um fractal de massa nos intervalos de a_1 à ζ .

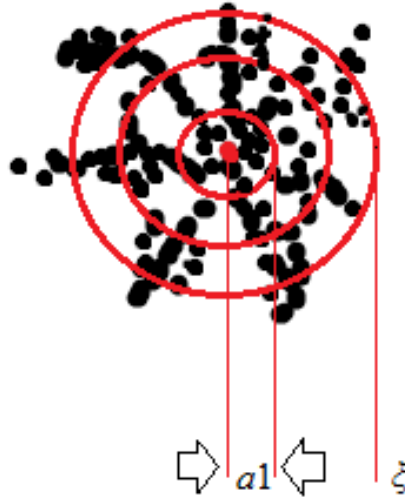


Figura 3.17: Ilustração dos limites $\zeta \gg q^{-1} \gg a_1$, intervalo de tamanhos onde a massa do cluster é fractal.

O parâmetro α pode ser obtido através da inclinação da reta resultante da curva bilogaritmica $I(q)$ versus 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 $q\zeta < \sim 1$ (região abaixo da validade da Eq. 3.27), a intensidade de SAXS segue a lei de Guinier (Eq. 3.16), no caso de clusters monodispersos espalhando independentemente.

Para valores grandes de q , correspondente à região acima da validade da (Eq. 3.27), particularmente em torno de $q \sim 1/a_1$, espera-se uma mudança visível (crossover) no expoente de espalhamento, passando de um comportamento fractal para um comportamento da lei de Porod $I(q) \sim q^{-4}$ (Eq. 3.19).

As muitas etapas de 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, a topologia da superfície 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 surge quando o valor da superfície S depende do comprimento característico r (escala de resolução com que S é observada) numa lei dada por [51]:

$$S \propto r^{D_S} \quad (3.28)$$

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. 3.27. 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]:

$$\alpha = 6 - D_S \quad (3 < \alpha < 4) \quad (3.29)$$

Uma superfície perfeitamente lisa apresenta $D_S = 2$ e $\alpha = 4$. Assim a intensidade de espalhamento da Eq. 3.27, torna-se a conhecida lei de Porod $I(q) \sim q^{-4}$ (Eq. 3.19).

3.3.3.2 SAXS Experimental

As medições de SAXS foram realizadas em amostras de géis úmidos e de aerogéis, montadas em porta amostras em forma de lâminas seladas lateralmente com filmes de kapton para a transmissão de raios-X. Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), usando radiação síncrotron com comprimento de onda $\lambda = 0,1608$ nm e feixe colimado através de um conjunto de fendas, definindo uma geometria pontual. Um detector bidimensional sensível à posição foi utilizado para coletar os dados de intensidade $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q no intervalo de $q_0 = 0,077$ nm⁻¹ a $q_{\max} = 2.34$ nm⁻¹ em intervalos de $\Delta q = 0,00490$ nm⁻¹. Os dados foram corrigidos pelo espalhamento parasita (o espalhamento sem a amostra nas mesmas condições experimentais) e pela atenuação da amostra, e foram normalizados pela intensidade do feixe incidente e espessura da amostra, que é proporcional ao logaritmo da atenuação. A equação empregada para corrigir a intensidade de SAXS nessas condições foi usada como:

$$I(q) = [(I_{ca}A/I_{0ca}) - I_{sa}/I_{0sa}]x(1/\ln(A)) \quad (3.30)$$

onde os parâmetros da equação são:

I_{ca} : espalhamento pela amostra

A : atenuação da amostra

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

I_{sa} : espalhamento sem a amostra

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

Capítulo 4

4. Resultados e Discussões

4.1 Análise termogravimétrica

A figura 4.1 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 10 °C/min. As análises de TG para os géis úmidos foram feitas, sem troca alguma de solventes, após 40 dias de envelhecimento a 40°C em recipientes selados.

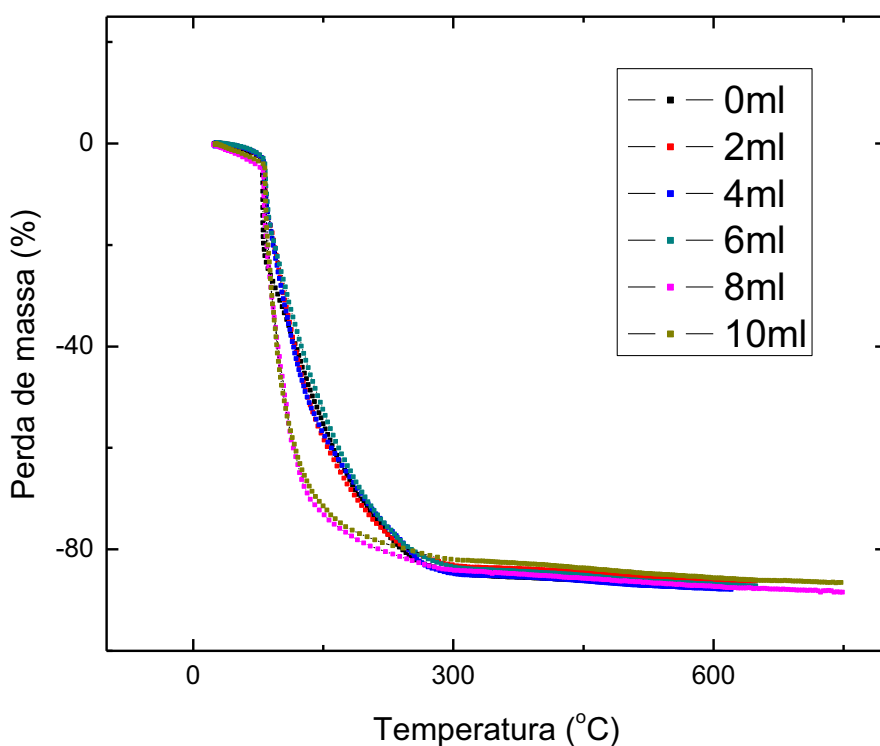


Figura 4.1: Perda de massa dos géis úmidos, sem troca prévia de solventes, preparados com diferentes quantidades de n-heptano, medida por termogravimetria (TG) com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As análises das curvas de termogravimetria para os géis úmidos com diferentes volumes de óleo n-heptano mostram que as curvas não podem ser emparelhadas, há um diferente comportamento quanto à perda de fase líquida. As amostras preparadas com maior quantidade de n-heptano, tiveram uma perda de massa mais rápida, isto sugere que o n-heptano confere à estrutura da sílica uma condição mais favorável para a perda da fase líquida à mais baixas temperaturas, que pode depender de alguns fatores. A quantidade maior de n-heptano pode ter ocasionado um aumento do tamanho das micelas formadas por n-heptano, SDS e água, e conseqüente aumentado do tamanho dos poros, facilitando a evaporação da fase líquida. A densidade dos géis úmidos ρ_{ap} foi determinada a partir da massa e de medidas das dimensões volumétricas das amostras, usando um paquímetro. Foi observado (Tabela 4.1) que ρ_{ap} diminui em geral com a quantidade de n-heptano, em concordância com o aumento correlacionado do tamanho dos poros.

Tabela 4.1: Propriedades estruturais medidas para os géis úmidos, sem trocas prévias de solventes.

Amostra	ρ_{ap}	$(\Delta m/m_0)_{TG}(\%)$ (até 600 °C)
0	0.95 ± 0.03	87.6 ± 0.5
2	0.95 ± 0.03	86.0 ± 0.5
4	0.94 ± 0.03	87.7 ± 0.5
6	0.91 ± 0.03	86.8 ± 0.5
8	0.93 ± 0.03	87.3 ± 0.5
10	0.92 ± 0.03	85.6 ± 0.5

4.2 Adsorção de nitrogênio

A figura 4.2 mostra as curvas das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis IPA, preparados a partir das amostras Tm (troca de fase líquida por solução TMCS/álcool isopropílico e depois álcool isopropílico), depois de degaseificação em vácuo a 120 °C por aproximadamente 24 horas, no equipamento de adsorção. A figura 4.3 mostra as curvas das isotermas de adsorção para os aerogéis ACE (preparados a partir das amostras Tm com troca final por acetona), depois de degaseificação em vácuo a 120 °C por aproximadamente 24 horas.

As isotermas são mais propriamente classificadas como do tipo IV, enquanto que as histereses são mais próximas das do tipo II, de acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [69], que caracteriza mesoporos cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo garrafa.

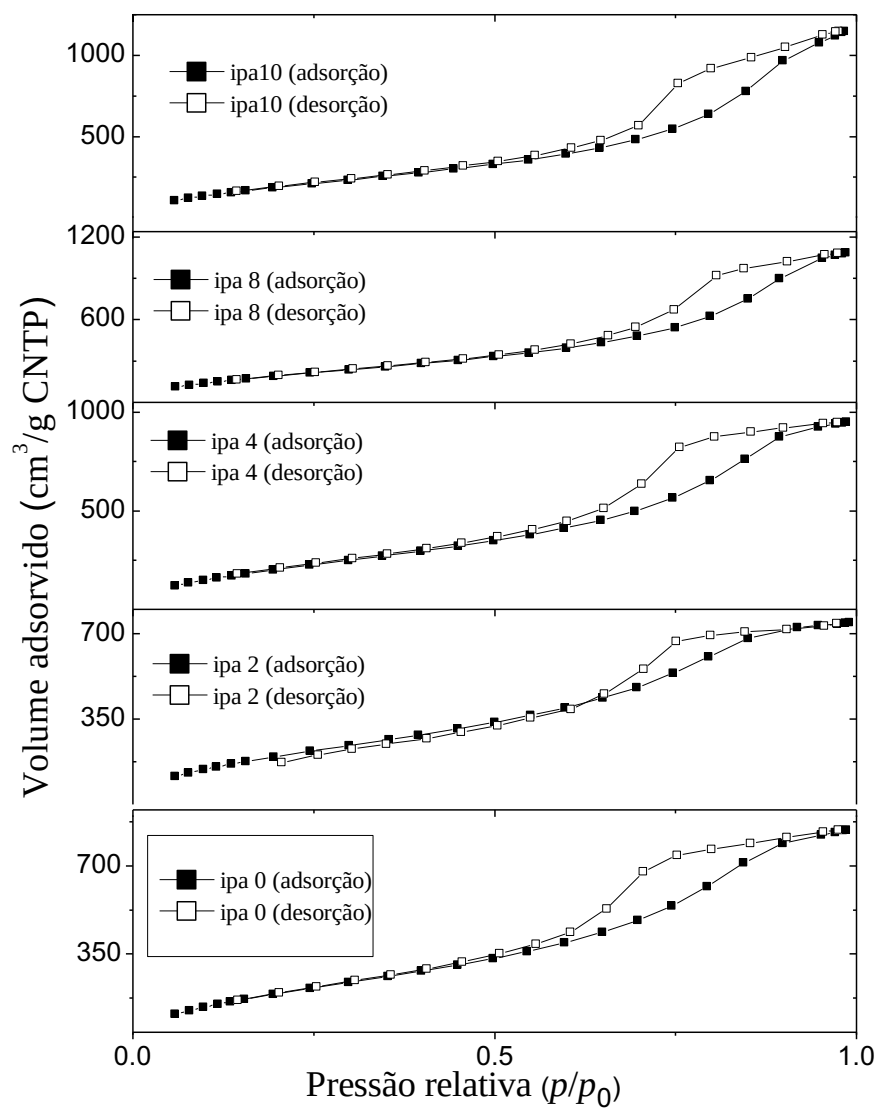


Figura 4.2: Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis IPA, secos com álcool isopropílico em função das diferentes adições de n-heptano. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de baixo e a de desorção (volta) a de cima.

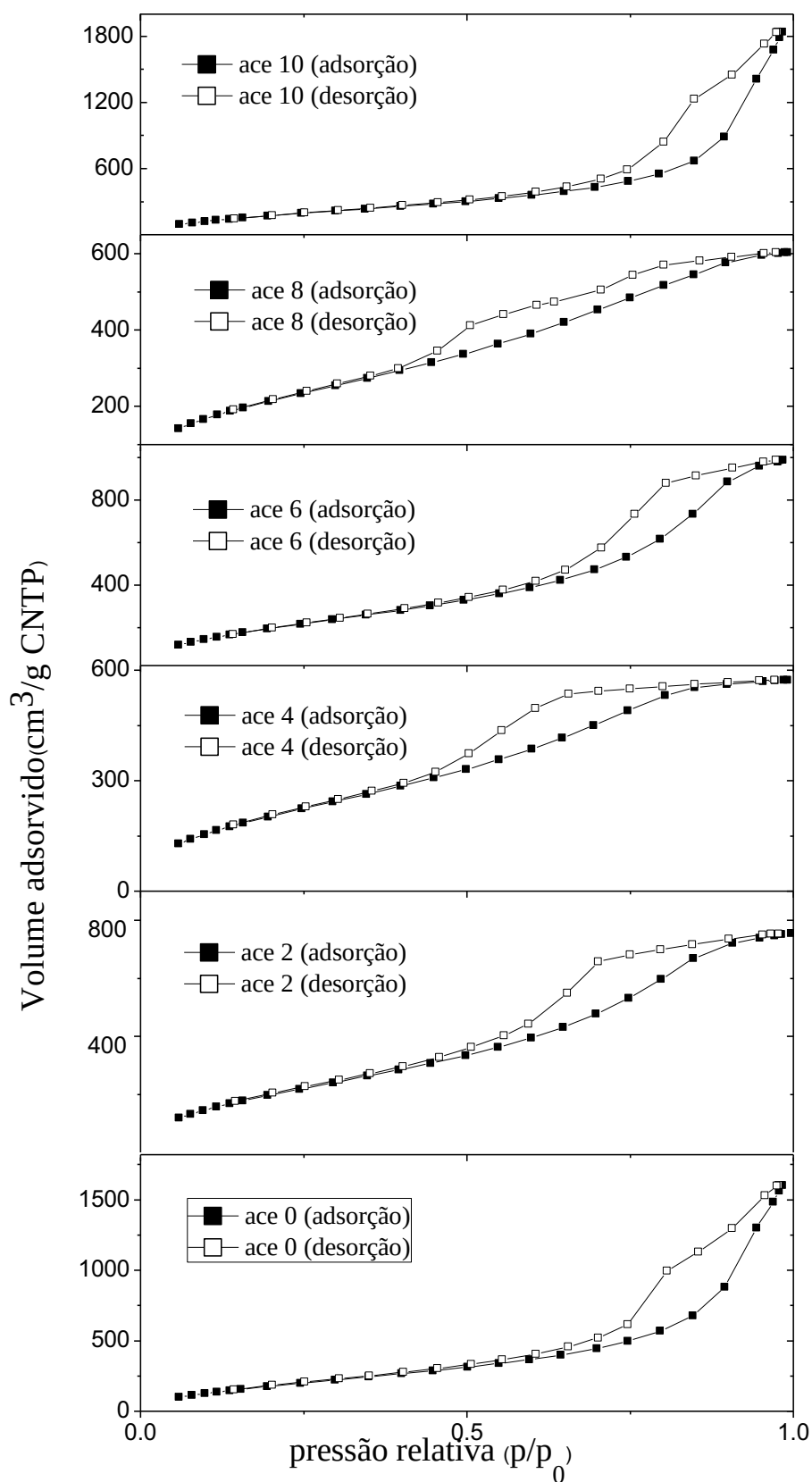


Figura 4.3: Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis ACE em função das diferentes adições de n-heptano. Em cada uma das isotermas, a curva de adsorção é a de baixo e a de desorção (volta) a de cima.

As tabelas 4.2 e 4.3 mostram os valores medidos a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio para a área de superfície específica BET (S_{BET}), para o volume total de poros por unidade de massa (V_p), para o tamanho médio de poros (l_{BET}) e para o tamanho médio de partícula $l_s = 4V_s/S_{\text{BET}}$ dos aerogéis preparados. A densidade ρ dos aerogéis foi estimada a partir de $(1/\rho) = (1/\rho_s) + V_p$ e a fração de volume de poros por $\phi = (\rho_s - \rho)/\rho$.

Tabela 4.2: Parâmetros estruturais para os aerogéis de sílica IPA determinados por adsorção de nitrogênio.

Amostra	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_p(\text{cm}^3/\text{g})$	$l_{\text{BET}}(\text{nm})$	$l_s(\text{nm})$	$\rho (\text{g}/\text{cm}^3)$	$\phi (\%)$
0	799.6 ± 11.4	1.30	6.51	2.30	0.57	74
2	811.6 ± 10.9	1.15	5.68	2.23	0.62	71
4	829.7 ± 12.2	1.47	7.06	2.21	0.52	76
8	799.4 ± 12.0	1.67	8.36	2.30	0.47	78
10	785.3 ± 13.2	1.77	9.02	2.34	0.45	79

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

Amostra	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_p(\text{cm}^3/\text{g})$	$l_{\text{BET}}(\text{nm})$	$l_s (\text{nm})$	$\rho (\text{g}/\text{cm}^3)$	$\phi (\%)$
0	760.8 ± 12.9	2.42	12.70	2.42	0.34	84
2	806.1 ± 9.6	1.16	5.77	2.28	0.62	72
4	805.2 ± 8.1	0.89	4.42	2.28	0.74	66
6	795.7 ± 10.7	1.53	7.70	2.31	0.50	77
8	830.1 ± 6.5	0.93	4.50	2.22	0.72	67
10	724.4 ± 12.1	2.66	14.69	2.54	0.32	85

Os valores medidos da superfície específica S_{BET} de todos os aerogéis estudados, tanto dos aerogéis IPA como dos aerogéis ACE, são muito parecidos, e muito próximos do valor típico de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ frequentemente encontrado para aerogéis de sílica preparados por processo supercrítico de secagem [77]. Como a superfície específica é uma medida da área de superfície da sílica, uma vez que os poros não têm massa, isto significa que as partículas de sílica que compõem os aerogéis são aproximadamente do mesmo tamanho para todos os aerogéis estudados, em concordância com os valores mais ou menos constantes de l_s mostrados nas Tabelas 4.2 e 4.3.

O volume de poros V_p dos aerogéis IPA cresce de forma mais ou menos regular com o aumento da quantidade de n-heptano. O aumento de V_p junto com a constância de S_{BET} significa aumento do tamanho médio de poros, em concordância com o aumento regular encontrado nos valores de l_{BET} na Tabela 4.2. Portanto, o aumento da quantidade de n-heptano aumenta o volume e o tamanho médio dos poros nos aerogéis IPA.

Já o volume de poros V_p dos aerogéis ACE apresenta um comportamento um tanto irregular com a quantidade de n-heptano. Chama a atenção os valores de V_p dos aerogéis ACE com 0 ml e 10 ml de n-heptano, que são $2.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $2.66 \text{ cm}^3/\text{g}$, significativamente maiores do que o valor de $1.79 \text{ cm}^3/\text{g}$, tipicamente encontrado em aerogéis obtidos por processo supercrítico de secagem de CO_2 [77]. Este resultado sugere que o volume e o tamanho de poros dos aerogéis preparados a partir das microemulsões e secagem a pressão ambiente podem ser bem maiores do que os respectivos valores associados aos aerogéis preparados por secagem supercrítica de CO_2 sem microemulsão. Entretanto, o controle do processo de secagem dos géis trocados com acetona é muito mais crítico para se conservar o volume de poros original do gel úmido. Esse deve ser o motivo pelo qual os valores encontrados de V_p dos aerogéis ACE da Tabela 4.3 preparados com 2 ml, 4 ml, 6 ml, e 8 ml de n-heptano são menores do que os valores encontrados para 0 ml e 10 ml, e não apresentam uma variação regular com a quantidade de n-heptano.

A figura 4.4 mostra um gráfico do comportamento dos parâmetros estruturais dos aerogéis secos com álcool isopropílico (IPA) e acetona (ACE).

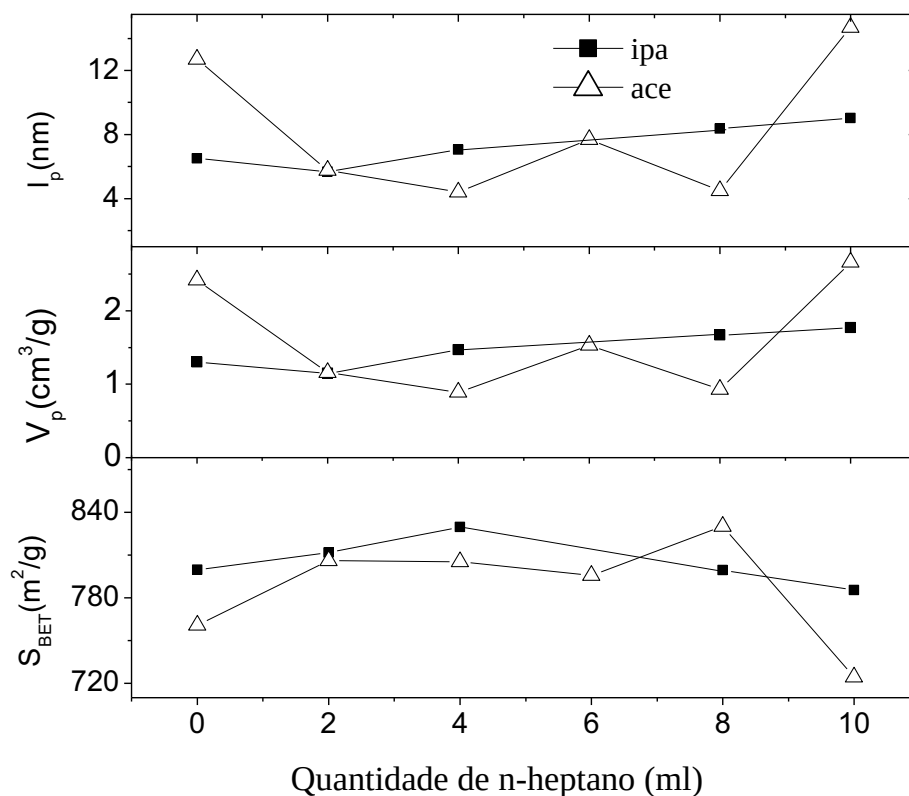


Figura 4.4: Evolução dos parâmetros estruturais obtidos por adsorção de Nitrogênio para os aerogéis em função do volume de n-heptano.

4.3 Distribuição de poros

As curvas de distribuição de poros PSD foram determinadas pela equação clássica de Kelvin usando a isoterma de Harkins e Jura para a espessura da camada adsorvida e um modelo de poros cilíndricos [31]. As figuras, 4.5 e 4.6 mostram a distribuição de poros para os aerogéis IPA e ACE, respectivamente. As PSD para os aerogéis IPA (secos com álcool isopropílico) apresentam um deslocamento para a região de macroporos com as adições de n-heptano. Este deslocamento está associado ao tamanho maior de poros deixado na estrutura dos aerogéis devido ao tamanho maior das micelas formadas pelo SDS com o aumento da quantidade de fase oleosa.

Para os aerogéis ACE (secos com acetona) o deslocamento para a região de macroporos foi bastante significativo para as amostras com 0 e 10ml de n-heptano. Conforme salientado, o volume de poros V_p encontrados nessas amostras é mesmo maior do que o

volume de poros encontrados em aerogéis preparados por secagem supercrítica de CO₂ sem microemulsão. Já para os aerogéis ACE preparados com quantidades intermediárias de n-heptano, não foi observado nas curvas de PSD um deslocamento regular para a região de macroporos, com as adições de n-heptano. Conforme discutido, a falta de regularidade no deslocamento das curvas de PSD com a adição de n-heptano nos aerogéis ACE se deve ao fato de que o processo de secagem parece de mais crítico controle no caso da acetona.

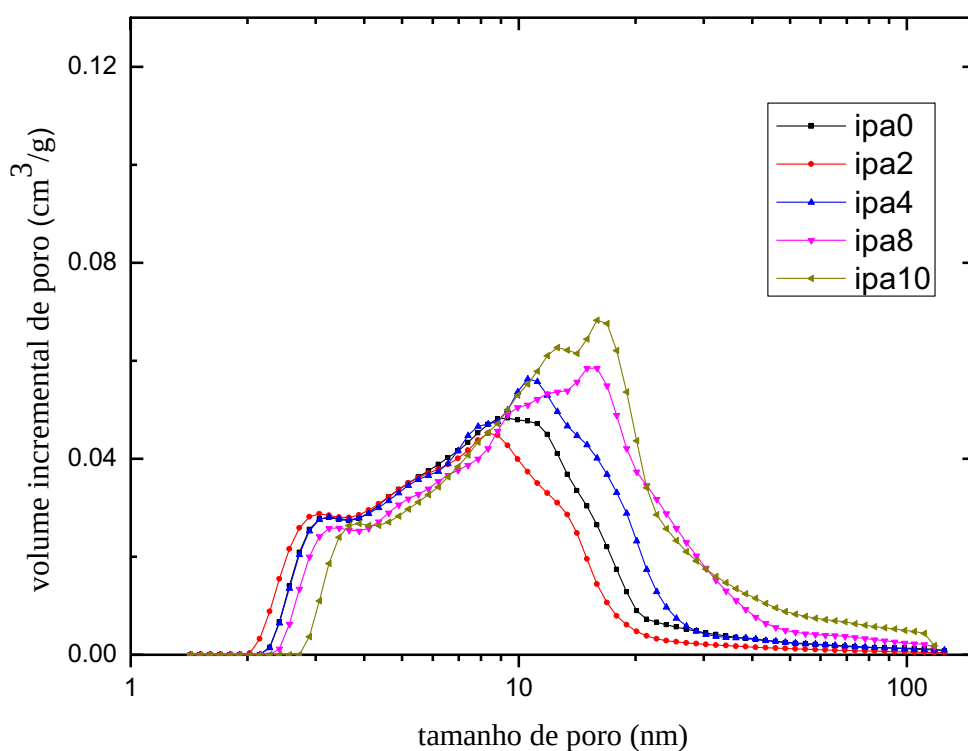


Figura 4.5: Distribuição de tamanho de poros (PSD) para os aerogéis IPA (secos com álcool isopropílico) a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio, usando a equação clássica de Kelvin e o modelo de Harkins & Jura para poros cilíndricos em função das adições de n-heptano.

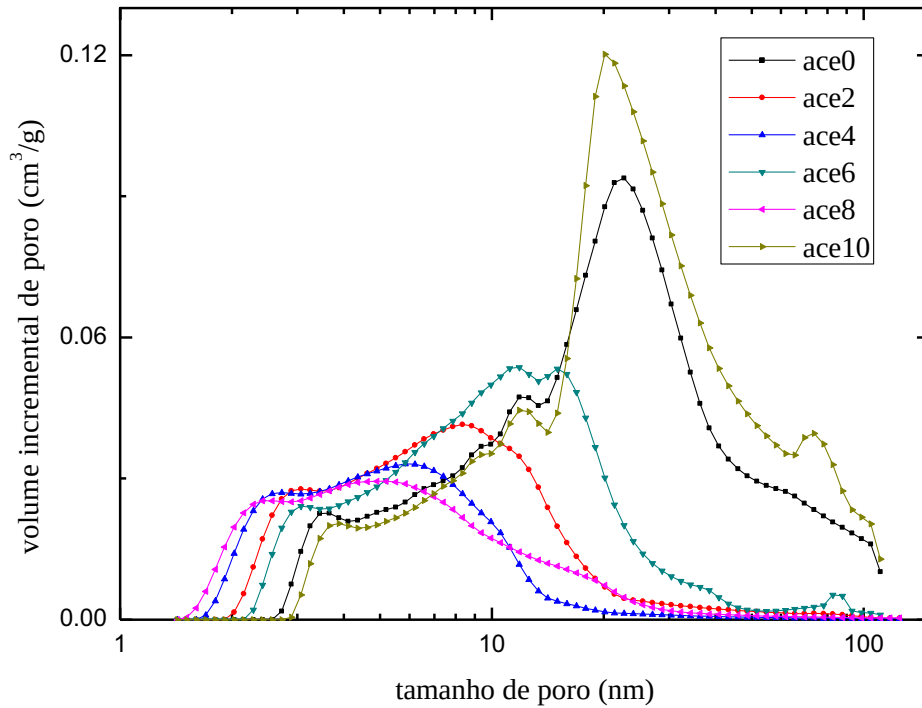


Figura 4.6: Distribuição de tamanho de poros (PSD) para os aerogéis ACE (secos com acetona) a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio, usando a equação clássica de Kelvin e o modelo de Harkins & Jura para poros cilíndricos em função das adições de n-heptano.

4.4 Resultados de SAXS

4.4.1 Géis úmidos.

As figuras 4.7 e 4.8, mostram a intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor espalhamento q para os géis úmidos, com troca de fase líquida por água (amostras Ta) e por modificação de superfície com TMCS (amostras Tm), respectivamente. As curvas mostram as características do espalhamento de um sistema fractal de massa. Uma estrutura fractal de massa com dimensão fractal 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 [51]:

$$I(q) \sim q^{-D} \quad (4.1)$$

num intervalo de q definido por $\xi \gg q^{-1} \gg a_1$, onde ξ é o comprimento característico da estrutura fractal e a_1 o comprimento característico das partículas primárias que compõem a estrutura. Um gráfico de $I(q)$ versus q em escala log-log é uma reta com inclinação $-D$, dentro do domínio de definição do fractal de massa.

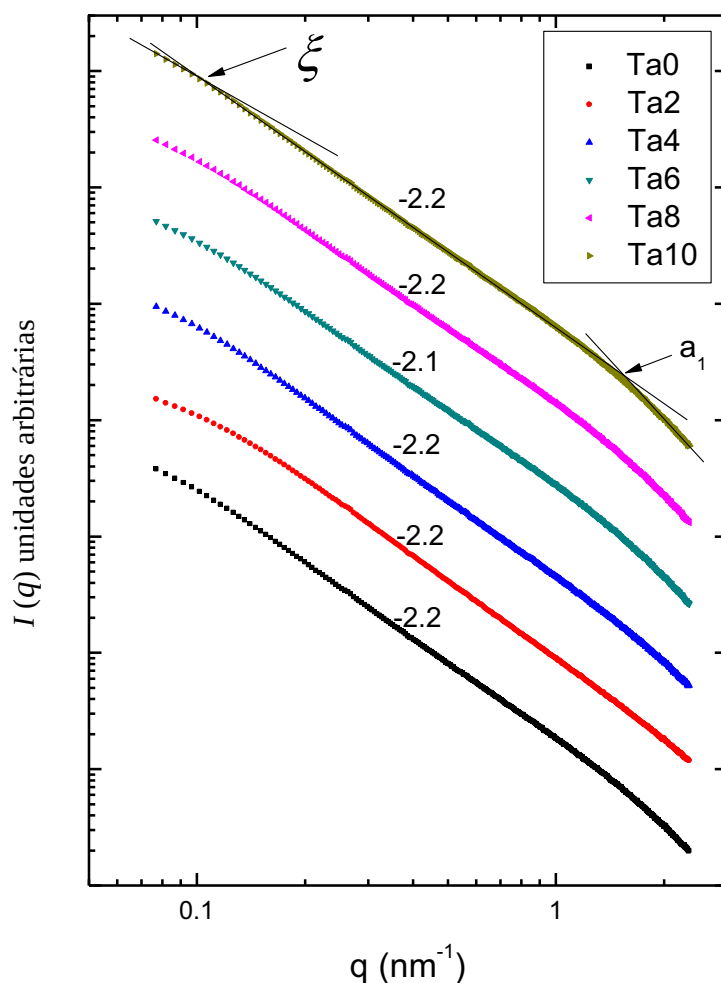


Figura 4.7: Intensidade de SAXS em função do módulo do vetor espalhamento q para os géis úmidos com troca de fase líquida por água (amotras Ta), para as diferentes adições de n-heptano (os números rotulados em Ta representam o volume em ml de n-heptano). As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.

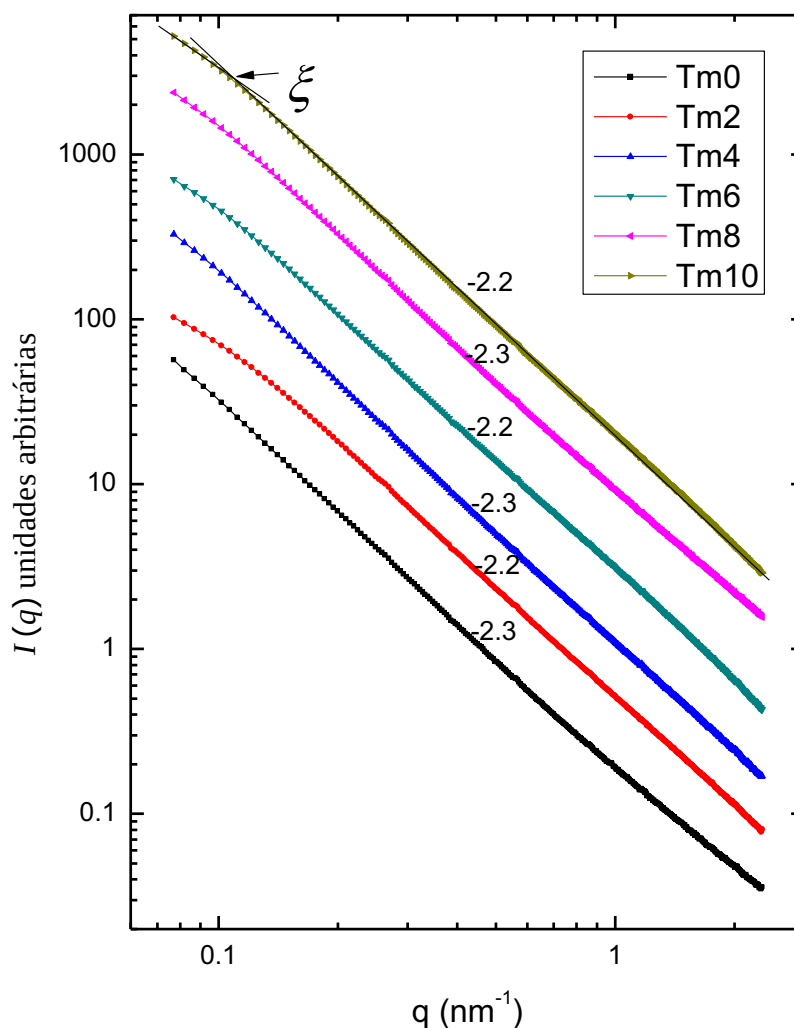


Figura 4.8: Intensidade de SAXS em função do módulo do vetor espalhamento q para os géis úmidos com troca de fase líquida por TMCS (amostras Tm), para as diferentes adições de n-heptano (os números rotulados em Tm representam o volume em ml de n-heptano). As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.

As curvas de SAXS das figuras para os géis úmidos (Ta e Tm) exibem uma mudança de comportamento (crossover) com relação à lei de potência $I(q) \sim q^{-D}$ na região de baixos q 's, numa posição definida aproximadamente por $q \sim \xi^{-1}$. Particularmente as amostras Ta exibiram também uma mudança de comportamento (crossover) com relação à lei de potência $I(q) \sim q^{-D}$ na região de altos q 's. Uma mudança de comportamento com relação à lei de potência a baixos q 's é indicativa de um comprimento finito para o tamanho característico ξ da

estrutura fractal de massa, e aquela a altos q 's de um comprimento finito para o tamanho característico a_1 da partícula primária.

Os efeitos dos tamanhos finitos ξ e a_1 sobre as curvas de espalhamento de uma estrutura fractal de massa, responsáveis pelas mudanças de comportamentos com relação à lei de potência a baixos e altos q 's, foram tratados por Freltoft *et al.* [71] e Teixeira [72]. Um modelo aproximado que descreve o espalhamento por uma estrutura fractal de massa, com crossover na região de baixos q 's, associado ao tamanho finito ξ da estrutura fractal de massa, aplicável no caso da estrutura fractal ser constituída por partículas primárias muito pequenas, de modo que nenhum crossover é esperado na lei de potência a altos q 's, foi proposto por Vacher *et al.* [73]. Esse modelo pode ser escrito como:

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

onde A é uma constante e $\Gamma(x)$ é a função gama de argumento x . A intensidade $I(q)$ da equação (4.2) se aproxima do espalhamento por uma lei de potência $I(q) \sim q^{-D}$ na região de médios e altos valores de q e apresenta um crossover a baixos q 's em torno de $q_\xi \sim \xi^{-1}$. O crossover a altos q 's é aparente quando o tamanho característico a_1 da partícula primária é tal que $a_1 > 1/q_{\max}$, onde $q_{\max}$ é o máximo valor experimentalmente acessível para o módulo do vetor de espalhamento q . Neste caso, um crossover em torno de $q_{a1} \sim 1/a_1$ na região de altos q 's é esperado na curva de espalhamento da estrutura fractal de massa.

As figuras 4.9 e 4.10 ilustram as mudanças de comportamento (crossover) com relação à lei de potência na região de baixos q 's [Fig(4.9)] e de altos q 's [Fig(4.10)]. Na região de baixos q 's é possível estimar o tamanho característico ξ da estrutura fractal através da relação $\xi = 1/q_\xi$, onde q_ξ é o valor de q no crossover a baixos q 's. Na região de altos q 's é possível estimar o tamanho característico a_1 da partícula primária através da relação $a_1 = 1/q_{a1}$, onde q_{a1} é o valor de q no crossover a altos q 's. As tabelas 4.4 e 4.5 mostram os valores de ξ , D e a_1 estimados para as amostras de géis úmidos Ta e Tm.

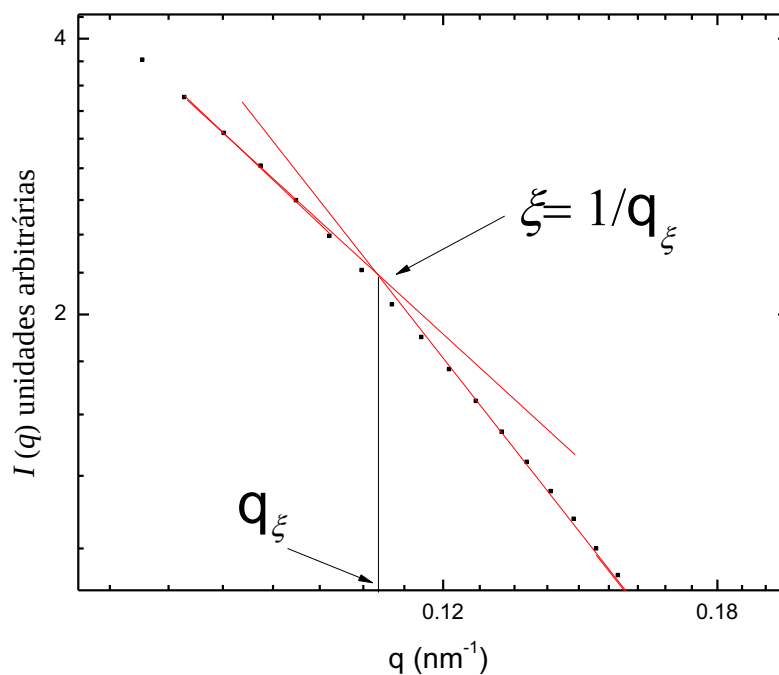


Figura 4.9: A figura mostra o intervalo de baixos e médios q 's onde foram obtidos os valores do tamanho característico da estrutura fractal ξ . Os valores de ξ foram estimados pelo inverso do valor de q onde ocorre o intercepto das inclinações nessa região.

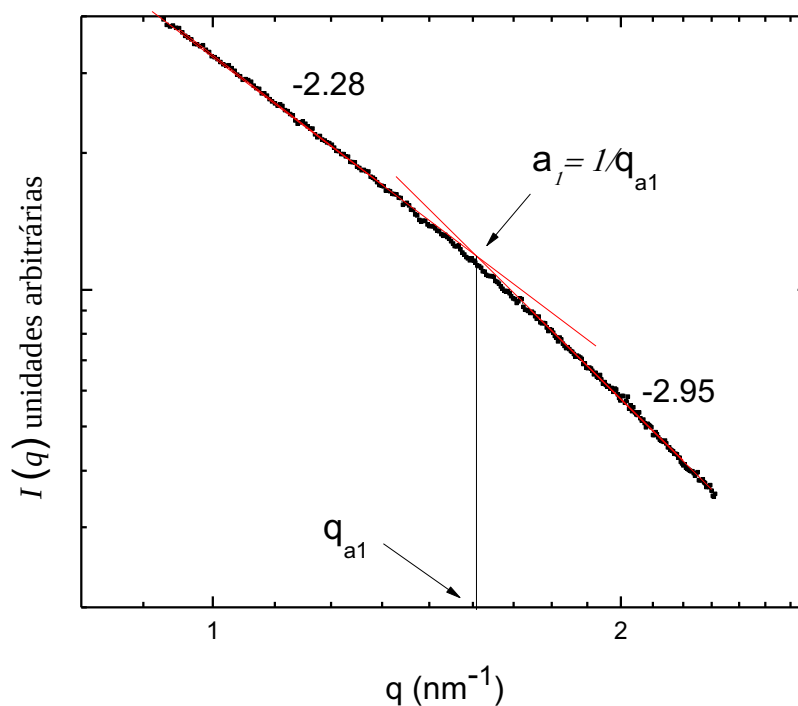


Figura 4.10: A figura mostra o intervalo de médios e altos q 's onde foram obtidos os valores do tamanho da partícula primária a_1 . Os valores de a_1 foram estimados pelo inverso do valor de q onde ocorre o intercepto das inclinações nessa região.

Tabela 4.4: Propriedades estruturais das amostras Ta obtidas por SAXS.

Amostra	ζ (nm)	D	a_1 (nm)
Ta0	9.1 ± 0.1	2.2 ± 0.1	0.6 ± 0.1
Ta2	7.8 ± 0.1	2.2 ± 0.1	0.6 ± 0.1
Ta4	8.3 ± 0.1	2.2 ± 0.1	0.7 ± 0.1
Ta6	8.3 ± 0.1	2.1 ± 0.1	0.7 ± 0.1
Ta8	9.1 ± 0.1	2.2 ± 0.1	0.7 ± 0.1
Ta10	8.3 ± 0.1	2.2 ± 0.1	0.7 ± 0.1

Tabela 4.5: Propriedades estruturais das amostras Tm obtidas por SAXS.

Amostra	ζ (nm)	D	a_1 (nm)
Tm0	10.0 ± 0.1	2.3 ± 0.1	< 0.4
Tm2	7.7 ± 0.1	2.2 ± 0.1	< 0.4
Tm4	10.0 ± 0.1	2.3 ± 0.1	< 0.4
Tm6	9.1 ± 0.1	2.2 ± 0.1	< 0.4
Tm8	9.1 ± 0.1	2.3 ± 0.1	< 0.4
Tm10	9.1 ± 0.1	2.2 ± 0.1	< 0.4

Em geral os valores de ζ são ligeiramente maiores para as amostras Tm (tratadas com TMCS e troca por álcool isopropílico) em relação aos valores de ζ para as amostras Ta (troca por água). O crossover a altos q 's é aparente nas amostras Ta e não aparente na amostras Tm. O tamanho característico a_1 das partículas primárias é bastante uniforme e de valor de aproximadamente 0,7 nm nas amostras Ta. A ausência de crossover a altos q 's para as amostras Tm não permite estimativas de a_1 para este conjunto de amostras, entretanto pode-se estimar um limite máximo para o tamanho das partículas primárias neste conjunto de amostras usando a relação $a_1 < 1/q_{\max}$ ($\sim 0,43$ nm), onde $q_{\max}$ é o valor máximo de q acessível nesta montagem experimental de SAXS. Assim, as partículas primárias de sílica nas amostras Tm devem ter tamanho característico menor do que 0,4 nm, que é um valor significativamente menor do que aquele $\sim 0,7$ nm das partículas de sílica das amostras Ta.

O ligeiro aumento do tamanho característico ζ da estrutura fractal e a diminuição do tamanho característico a_1 das partículas primárias de sílica nas amostras Tm, com relação aos valores das amostras Ta, devem estar associados com a modificação na superfície das partículas de sílica (sililação) introduzidas pelo tratamento com TMCS nas amostras Tm, quando comparada com a superfície não modificada nas amostras Ta. A hidrofobicidade conferida à superfície modificada pelo TMCS deve ter contribuído para evitar o crescimento das partículas durante o envelhecimento do gel úmido. Neste caso, a estrutura fractal de massa pode se estender até valores maiores na escala de tamanhos ζ , por causa da menor interação das partículas de superfície modificada também nos contornos externos da estrutura fractal de massa. O maior valor de ζ e o menor valor de a_1 contribuíram para estabelecimento de um domínio maior dentro do intervalo de comprimentos do regime fractal de massa nas amostras modificadas com TMCS.

Em geral não houve mudanças significativas nos valores de D , ζ e a_1 para ambos os conjuntos de amostras (Ta e Tm) com a adição de n-heptano. Isto sugere que as características estruturais associadas ao fractal de massa nos géis úmidos não sofrem influência das adições de n-heptano. Os resultados de ζ , D e a_1 são mostrados na figura 4.11 em função das adições de n-heptano.

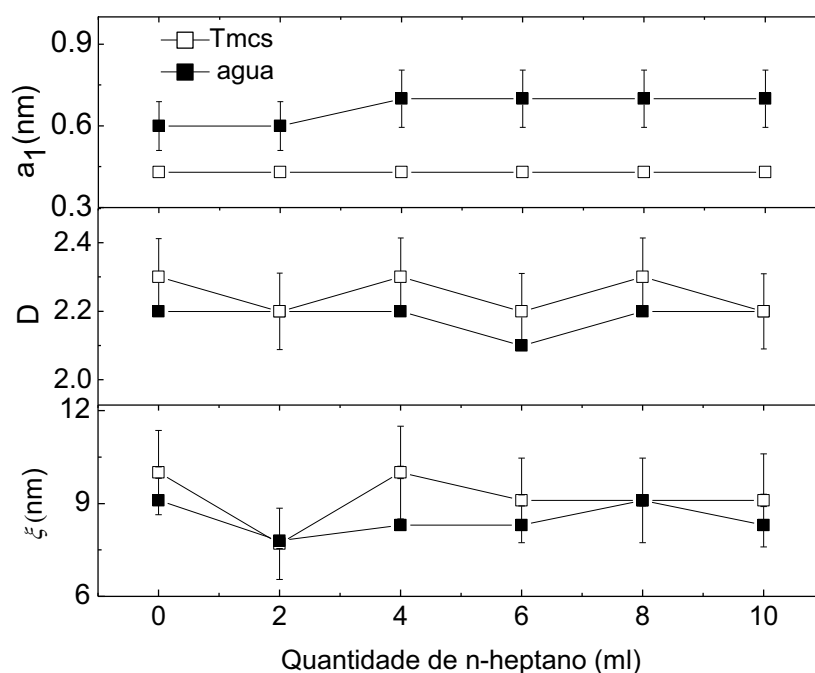


Figura 4.11: Evolução dos parâmetros estruturais para os géis úmidos (Tm e Ta) em função do volume de n-heptano.

4.4.2 Aerogéis.

As figuras 4.12 e 4.13, mostram a intensidade de SAXS $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para as amostras de aerogéis IPA (secas com álcool isopropílico) e ACE (secas com acetona). Em geral, com o processo de secagem, o domínio dentro do intervalo de comprimentos do regime fractal de massa fica estreitado nos aerogéis, com relação ao domínio do fractal de massa nas amostras úmidas. O estreitamento do domínio ocorre principalmente por causa da diminuição de ξ , entretanto, nos aerogéis IPA, o estreitamento ocorre também pelo aumento do tamanho a_1 das partículas de sílica. Os valores de ξ , D e a_1 para os aerogéis IPA (secos com álcool isopropílico) e ACE (secos com acetona) são mostrados nas tabelas 4.4 e 4.5. Devido ao estreitamento do domínio do regime fractal de massa dos aerogéis, na região intermediária de valores de q , a determinação da dimensão fractal de massa foi feita com erros significativamente maiores do que os erros associados aos géis úmidos. Mesmo assim, é possível verificar que os valores da dimensão fractal D não se modificaram substancialmente com os processos de secagem, nem mostraram qualquer relação com as adições de n-heptano. A figura 4.14 mostra o comportamento dos valores dos parâmetros estruturais obtidos pelas curvas de SAXS em função das adições de n-heptano.

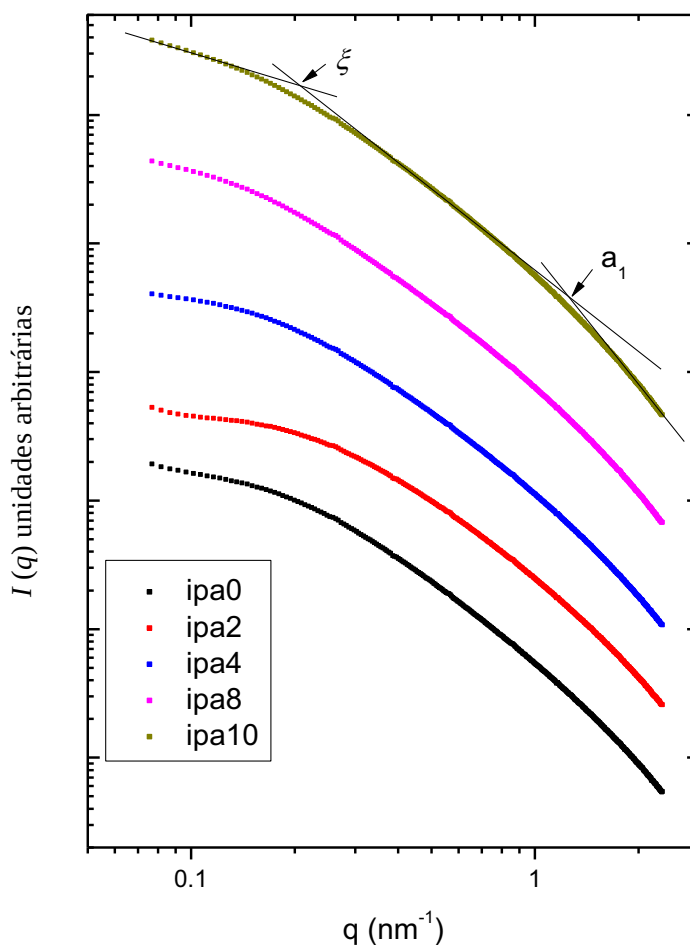


Figura 4.12: Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os aerogéis IPA (secos com álcool isopropílico). As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para clareza.

Tabela 4.6: Parâmetros estruturais dos aerogéis IPA (secos com álcool isopropílico) obtidos a partir das curvas de SAXS. Os números acrescentados aos rótulos das amostras representam o volume em ml de n-heptano.

Amostra	ξ (nm)	D	a_1 (nm)
ipa0	4.3 ± 0.3	2.1 ± 0.2	0.7 ± 0.1
ipa2	3.7 ± 0.4	2.0 ± 0.3	0.7 ± 0.1
ipa4	4.8 ± 0.7	2.1 ± 0.3	0.7 ± 0.1
ipa8	5.3 ± 1.0	2.1 ± 0.2	0.7 ± 0.1
ipa10	4.5 ± 1.0	2.2 ± 0.2	0.7 ± 0.1

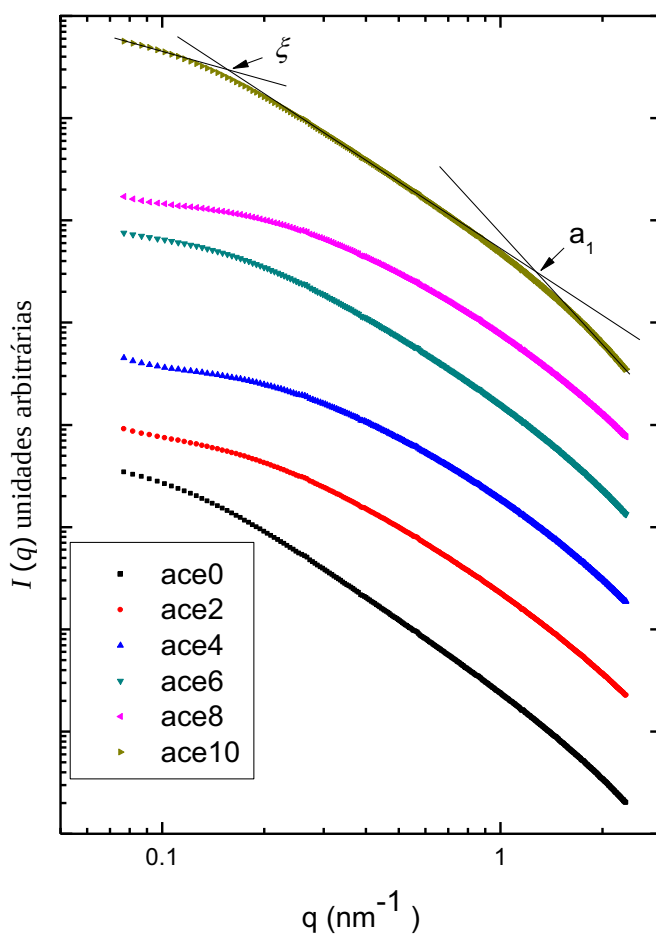


Figura 4.13: Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os aerogéis ACE (secos com acetona). As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para clareza.

Tabela 4.7: Propriedades estruturais dos aerogéis ACE (secos com acetona) obtidos a partir das curvas de SAXS. Os números acrescentados aos rótulos das amostras representam o volume em ml de n-heptano.

Amostra	ξ (nm)	D	a_1 (nm)
ace0	6.5 ± 0.6	2.3 ± 0.1	0.7 ± 0.1
ace2	4.0 ± 0.7	2.1 ± 0.3	0.7 ± 0.1
ace4	3.6 ± 0.5	2.2 ± 0.3	0.7 ± 0.1
ace6	4.8 ± 0.8	2.2 ± 0.3	0.7 ± 0.1
ace8	3.7 ± 0.7	2.0 ± 0.3	0.7 ± 0.1
ace10	7.7 ± 1.2	2.2 ± 0.1	0.7 ± 0.1

O tamanho característico ζ do fractal de massa nos aerogéis, embora menor do que os valores típicos correspondentes aos géis úmidos, não apresentou uma variação regular com a adição de n-heptano, nem nos aerogéis IPA nem nos aerogéis ACE. Os valores de ζ encontrados nos aerogéis ACE nos extremos de composições de n-heptano (ace0 e ace10) são relativamente maiores do que os valores encontrados nos aerogéis das outras composições. Este aumento relativo é concordante com a quantidade maior de mesoporos encontrada nessas amostras segundo as análises a partir dos dados de adsorção de nitrogênio. O aumento significativo de a_1 e diminuição acentuada de ζ na secagem dos aerogéis IPA, quando esses parâmetros são comparados com os respectivos valores dos géis úmidos (Tm), sugere que coalescência entre as partículas de sílica é mais acentuada no processo de secagem a partir do álcool isopropílico (aerogéis IPA) do que no processo de secagem a partir da acetona (aerogéis ACE). Desse conjunto de resultados experimentais associados aos aerogéis se deduz que secagem é o processo mais crítico e de difícil controle para a definição da estrutura final do gel seco.

A estrutura dos aerogéis na região de mesoporos ou a médios q 's pode ser associada à estrutura fractal de massa original do gel úmido, exceto pelo domínio menor do regime fractal de massa encontrado nos aerogéis. Uma comparação direta deste resultado é mostrada na figura 4.15.

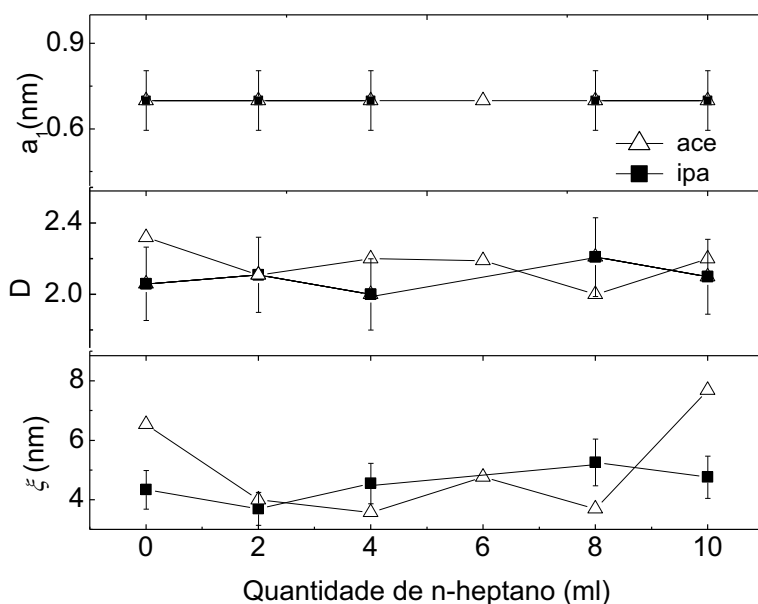


Figura 4.14: Gráfico dos valores dos parâmetros estruturais de ζ , D e a_1 para os aerogéis ACE e IPA em função do volume de n-heptano.

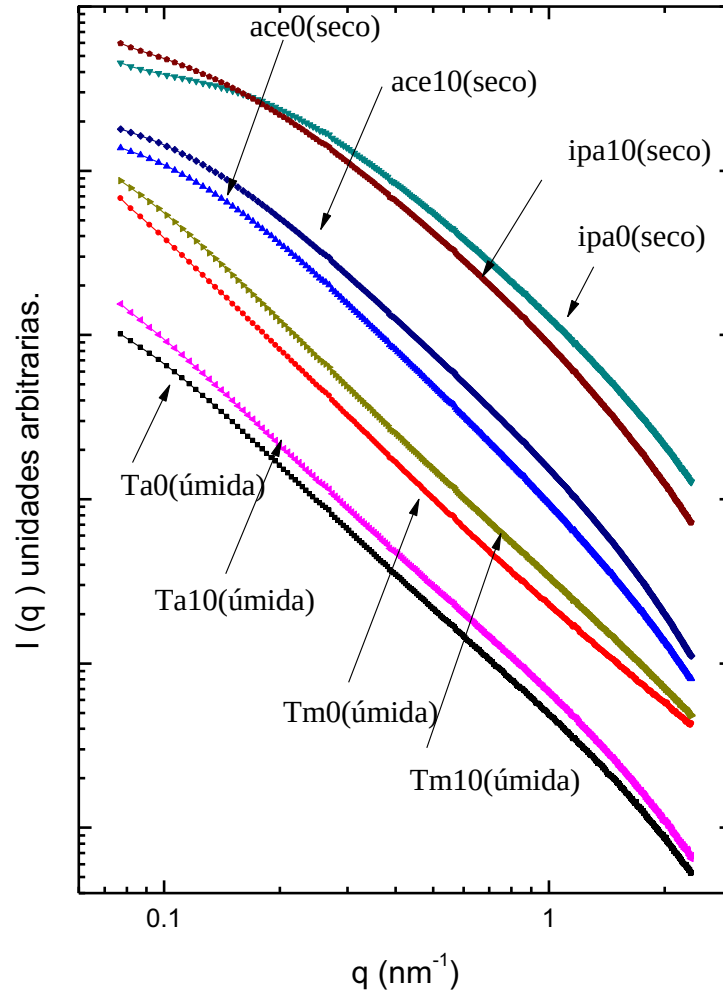


Figura 4.15: Curvas de SAXS das amostras 0 e 10ml de n-heptano dos géis úmidos Ta (troca por água) e Tm (tratado com TMCS e troca por IPA), e dos aerogéis ACE (secos a partir de acetona) e IPA (secos a partir de álcool isopropílico).

Analisemos a mudança de regime (crossover) do espalhamento em forma de lei de potência $I(q) \sim q^{-D}$ para outro regime, que ocorre nos aerogéis na região de altos q 's, num ponto em torno de $q_{a1} \sim 1/a_1$. Acima de q_{a1} , as curvas de espalhamento dos aerogéis aparentemente passam a exibir uma lei de potência mais forte em q , $I(q) \sim q^{-\alpha}$, que mais se aproxima da lei de Porod ($\alpha = 4$) do que do espalhamento por uma estrutura fractal de massa ($1 < \alpha < 3$). De fato, os valores da inclinação α encontrados na região de altos q 's, acima de q_{a1} , pertencem ao intervalo $3 < \alpha < 4$. Valores de α dentro do intervalo $3 < \alpha < 4$ podem estar

associados com o espalhamento de uma estrutura fractal de superfície [74-76] com dimensão fractal D_S dada pela equação 3.28, que pode ser escrita como:

$$D_S = 6 - \alpha \quad (3 < \alpha < 4) \quad (4.3)$$

A Figura 4.16 mostra o ajuste da lei de potência $I(q) \sim q^{-\alpha}$ na região $q > q_{a1}$ para o aerogel ACE10, de onde foram extraídos os valores da inclinação α e da dimensão fractal de superfície D_S . Os valores de α e D_S obtidos para todas as amostras de aerogéis são mostrados na tabela 4.8.

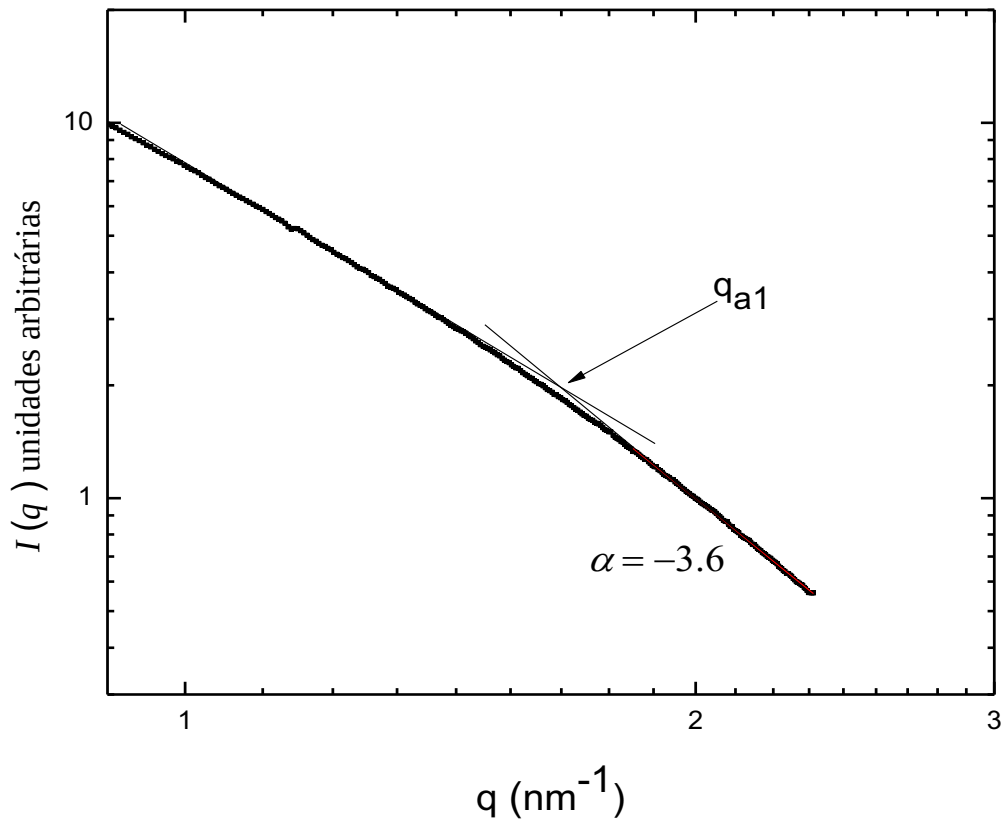


Figura 4.16: Ajuste linear da lei de potência $I(q) \sim q^{-\alpha}$ na região de Porod, acima de q_{a1} , para a amostra de aerogel ACE10 (10ml de n-heptano seca com acetona). A figura mostra a transição (crossover) entre o espalhamento da estrutura fractal de massa para o de superfície fractal em $\sim q_{a1}$.

Tabela 4.8: Valores da inclinação α na região de Porod (altos q 's) e valor da dimensão fractal de superfície dos aerogéis IPA (secos a partir de álcool isopropílico) e ACE (secos a partir da acetona).

amostra	α	D_S	amostra	α	D_S
ipa0	3.2 ± 0.1	2.8 ± 0.1	ace0	3.3 ± 0.1	2.7 ± 0.1
ipa2	3.1 ± 0.1	2.9 ± 0.1	ace2	3.1 ± 0.1	2.9 ± 0.1
ipa4	3.2 ± 0.1	2.8 ± 0.1	ace4	3.2 ± 0.1	2.8 ± 0.1
ipa6	-	-	ace6	3.4 ± 0.1	2.6 ± 0.1
ipa8	3.4 ± 0.1	2.6 ± 0.1	ace8	3.2 ± 0.1	2.8 ± 0.1
ipa10	3.5 ± 0.5	2.5 ± 0.1	ace10	3.6 ± 0.1	2.4 ± 0.1

Analisando os valores do expoente α verifica-se claramente que há um desvio da lei de Porod ($\alpha = 4$) nas amostras de aerogéis. Os valores da dimensão fractal de superfície D_S são, com frequência, não muito menores do que 3. Um valor de dimensão fractal de superfície igual a 3 significa uma superfície extremamente rugosa que preenche todo o volume no qual ela se enrugua. De modo geral, o espalhamento pelos aerogéis analisados por SAXS em alto nível de resolução (altos q 's, acima de q_{a1}) é compatível com a presença de uma superfície fractal com certa rugosidade. O carácter fractal da superfície também pode decorrer também do fato do sistema apresentar uma distribuição de tamanhos de poros $P(r)$ em forma de lei de potência, $P(r) \sim r^{-\beta}$, com o tamanho r do poro, na região correspondente à lei de Porod [76]. Neste caso, o expoente α da lei de potência da curva de espalhamento relaciona-se com o expoente β da distribuição de poros pela relação $\alpha + \beta = 7$, para poros tridimensionais [76].

Apesar do carácter fractal da superfície encontrado nos aerogéis, nós gostaríamos de saber se o valor da superfície específica dos aerogéis poderia ser determinado, em algum nível de resolução, a partir dos dados de SAXS usando a lei de Porod. A Fig. 4.17 mostra a curva $I(q) \times q^4$ vs q^4 para a amostra ipa0 (seca com álcool isopropílico). Claramente há um afastamento positivo da lei de Porod na região de altos q 's. Nós tratamos o afastamento positivo da lei de Porod como um efeito aditivo ao espalhamento por uma superfície perfeitamente lisa não fractal, embora esse tratamento seja apenas rigorosamente correto quando a contribuição aditiva (I_b) é causada por flutuações de densidade eletrônica na matriz solida. Neste caso, a subtração da contribuição I_b do espalhamento na região de Porod permite

a determinação da constante da lei de Porod K_p , e então da superfície de interface por unidade de volume (S/V). O procedimento gráfico do método está indicado na Fig. 4.17 para a amostra ipa0. Do ajuste linear de $I(q) = K_p/q^4 + I_b$, pelo método dos mínimos quadrados, na região de Porod obtém-se a constante da lei de Porod K_p , através do intercepto com o eixo Y, e o termo da flutuação I_b , através da inclinação da reta ajustada. Os valores de K_p e de I_b foram semelhantemente determinados para todas as amostras de aerogéis.

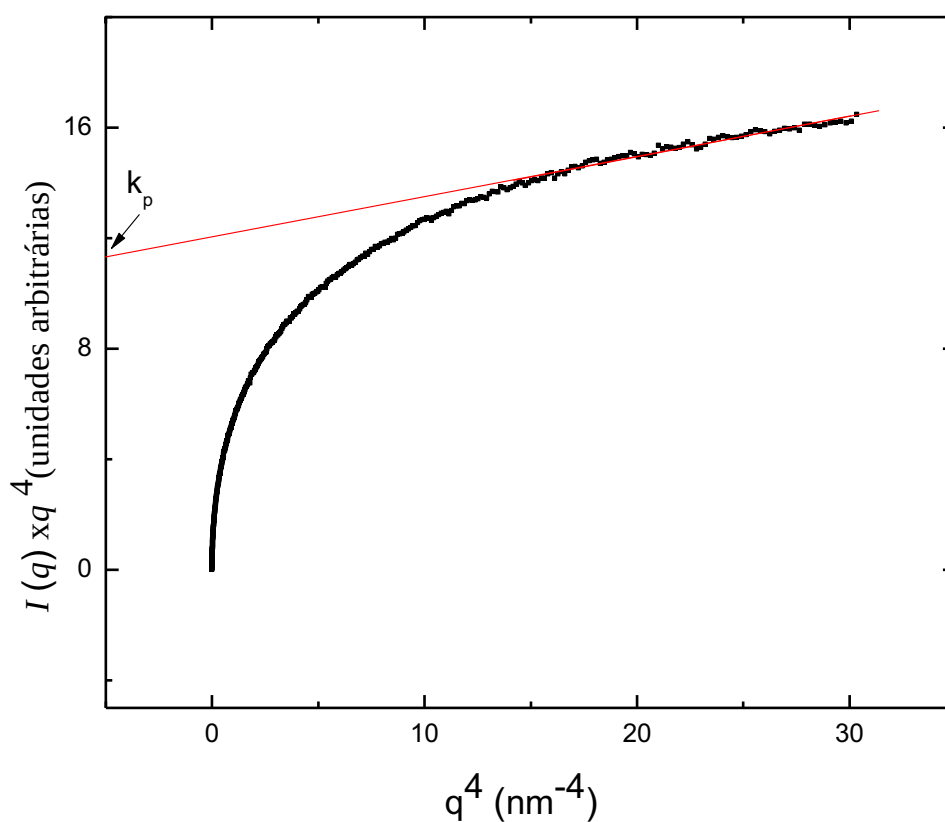


Figura 4.17: Gráfico de $I(q) \times q^4$ versus q^4 ilustrando o método para a determinação da constante da lei de Porod K_p para a amostra de aerogel ACE0.

Para a obtenção da superfície por unidade de volume da amostra (S/V) são necessários K_p e o invariante Q . Em virtude do intervalo finito de q no qual os dados experimentais da intensidade de SAXS são medidos (entre q_0 e q_{max}), a integral Q foi desmembrada nas seguintes partes:

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

A segunda integral foi feita numericamente entre o intervalo experimental q_0 e q_m a partir do gráfico de $I(q) \times q^2$ vs q (Fig. 4.18), descontado o valor I_b da intensidade medida $I(q)$. Entre $q = 0$ e $q = q_0$, o valor da primeira integral Q_0 foi aproximado pela área do triângulo que liga a origem à coordenada de q_0 , resultando:

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

A terceira integral Q_p é obtida analiticamente resolvendo a integral com os limites de integração no intervalo entre q_m e ∞ , resultando

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

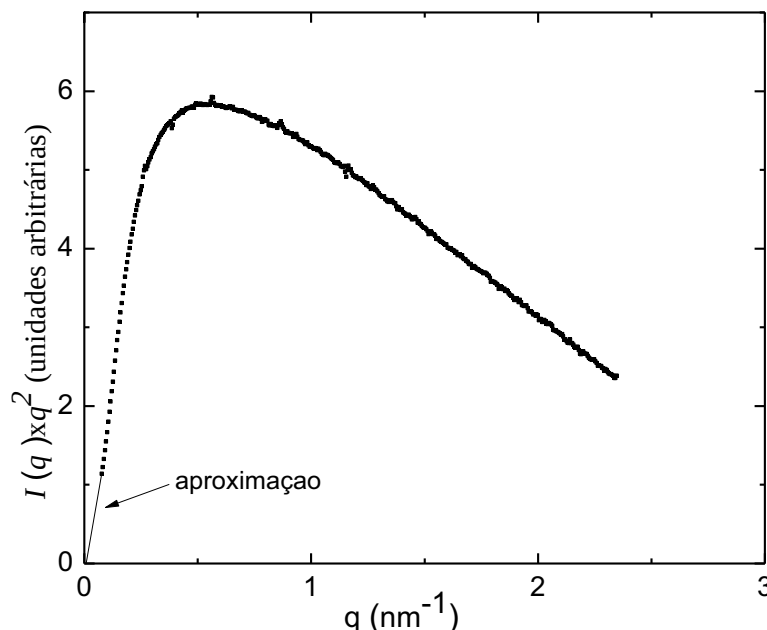


Figura 4.18: Gráfico $I(q) \times q^2$ versus q para a obtenção do invariante Q . O gráfico mostra a extrapolação linear do ponto $(q_0, I(q_0) \times q_0^2)$ até a origem adotada para obtenção de Q_0 .

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

As tabelas 4.9 e 4.10 mostram os valores da superfície específica S/m obtidos por SAXS para os aerogéis, comparados com os valores obtidos pelo método BET. Os valores obtidos por SAXS são cerca de 9% maiores dos que os valores obtidos pelo método BET nos aerogéis IPA e são mais concordantes nos aerogéis ACE, exceto para as amostras ace0 ace10 (extremos de composição de n-heptano) onde os valores por SAXS são cerca de 10% e 17% maiores do que os valores por BET.

Conforme mencionado, o método utilizado para a determinação de K_p através da lei de Porod é aplicável quando a superfície de interface é lisa e o afastamento positivo da lei de Porod (I_b) tem um efeito aditivo dado por $I(q) = K_p/q^4 + I_b$, causado por flutuações de densidade eletrônica na matriz. Assim o gráfico $I(q) \times q^4$ versus q^4 deve ser uma reta na região de Porod a altos q 's. Na figura 4.10, pode-se verificar que o gráfico de $I(q) \times q^4$ versus q^4 tem uma pequena curvatura na região de Porod. Isto sugere que o afastamento da lei de Porod observado nos aerogéis deve ser atribuído à presença de uma superfície fractal, com dimensão

fractal D_s , ou à presença de uma distribuição de tamanhos de poros em lei de potência $P(r) \sim r^{-\beta}$ na região de Porod. O valor em geral um pouco maior de S/m obtido pelo método de Porod com relação ao método BET sugere que a superfície é fractal de modo que uma pequena fração da área superficial não estaria sendo contabilizada pelo método BET. A altos q 's o método de Porod pode estar contabilizando poros numa resolução que não é alcançada pelo método de adsorção de nitrogênio, provavelmente porque o tamanho finito das moléculas de nitrogênio não permite a contabilização completa da área de superfícies altamente rugosas.

Tabela 4.9: Superfície específica dos aerogéis IPA (secos de álcool isopropílico) obtida pelo método de Porod, comparada com os valores do método BET.

Amostra	S/m BET(m ² /g)	S/m SAXS(m ² /g)	$\Delta(S/m)$ (%)	S/V (nm ⁻¹)
ipa0	799 ± 11	877 ± 5	9	0.47
ipa2	811 ± 10	884 ± 5	9	0.50
ipa4	829 ± 12	909 ± 5	9	0.43
ipa8	799 ± 11	893 ± 5	10	0.40
ipa10	785 ± 13	876 ± 5	10	0.37

Tabela 4.10: Superfície específica dos aerogéis ACE (secos a partir de acetona) obtida pelo método de Porod, comparada com os valores do método BET.

Amostra	S/m BET(m ² /g)	S/m SAXS (m ² /g)	$\Delta S/m$ (%)	S/V (nm ⁻¹)
ace0	760 ± 12	852 ± 5	10	0.27
ace2	806 ± 9	810 ± 5	0.5	0.48
ace4	805 ± 8	810 ± 5	0.5	0.53
ace6	795 ± 10	827 ± 5	4	0.41
ace8	830 ± 6	833 ± 5	0.3	0.56
ace10	724 ± 12	875 ± 5	17	0.27

As tabelas 4.11 e 4.12, mostram os valores do tamanho médio de poros e das partículas de sílica obtidos pelo método de SAXS para as amostras de aerogéis IPA (secas com álcool isopropílico) e ACE (secas com acetona), comparados com os valores correspondentes obtidos pelo método BET. Os valores do tamanho médio de poros e das partículas de sílica determinados por ambos os métodos estão em geral em boa concordância.

Tabela 4.11: Tamanho médio de poros e das partículas de sílica dos aerogéis IPA (secos a partir de troca por álcool isopropílico) obtidos pelo método de Porod, comparados com aqueles obtidos pelo método BET.

Amostra	l_{Porod} (nm)	$l_{\text{S(SAXS)}}$ (nm)	l_{BET} (nm)	l_{S} (nm)
ipa0	6.3 ± 0.1	2.2 ± 0.1	6.5 ± 0.1	2.3 ± 0.1
ipa2	5.7 ± 0.1	2.5 ± 0.1	5.7 ± 0.1	2.2 ± 0.1
ipa4	7.1 ± 0.1	2.2 ± 0.1	7.1 ± 0.1	2.2 ± 0.1
ipa8	7.8 ± 0.1	2.2 ± 0.1	8.4 ± 0.1	2.3 ± 0.1
ipa10	8.5 ± 0.1	2.3 ± 0.1	9.0 ± 0.1	2.3 ± 0.1

Tabela 4.12: Tamanho médio de poros e das partículas de sílica dos aerogéis ACE (secos a partir de troca por acetona) obtidos pelo método de Porod, comparados com aqueles obtidos pelo método BET.

Amostra	l_{Porod}	$l_{\text{S(SAXS)}}$	l_{BET}	l_{S}
ace0	12.4 ± 0.1	2.4 ± 0.1	12.7 ± 0.1	2.4 ± 0.1
ace2	6.0 ± 0.1	2.3 ± 0.1	5.8 ± 0.1	2.3 ± 0.1
ace4	5.0 ± 0.1	2.6 ± 0.1	4.4 ± 0.1	2.3 ± 0.1
ace6	7.5 ± 0.1	2.2 ± 0.1	7.7 ± 0.1	2.3 ± 0.1
ace8	4.8 ± 0.1	2.4 ± 0.1	4.5 ± 0.1	2.2 ± 0.1
ace10	12.6 ± 0.1	2.2 ± 0.1	14.7 ± 0.1	2.5 ± 0.1

Capítulo 5

Conclusões

Para uma razão molar de água/SDS de aproximadamente 60, ocorre separação de fase para uma razão molar de água/n-heptano acima de 20.

A estrutura dos géis úmidos pode ser descrita por uma estrutura fractal de massa. A modificação da superfície por tratamento com TMCS dificulta o crescimento das partículas durante o envelhecimento (géis úmidos).

O processo de secagem estreita o intervalo de comprimentos característicos (diminui ξ e aumenta a_1) da estrutura fractal de massa original dos géis úmidos, sem, entretanto, modificar substancialmente a dimensão fractal de massa D . A estrutura fractal de massa original dos géis úmidos parece evoluir nos aerogéis para uma estrutura fractal de massa/superfície, quando observada num nível de alta resolução. A superfície fractal dos aerogéis pode vir da sua rugosidade, que lhe confere auto-similaridade na escala de resolução, ou de uma distribuição de tamanho de poros em forma de lei de potência espalhando na região de Porod.

A área específica encontrada para os aerogéis secos a pressão ambiente valor típico de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ é comparável com o valor freqüentemente encontrado em aerogéis preparados por processo supercrítico de secagem por CO_2 . O volume total de poros encontrado para os aerogéis Ipa é comparável à aqueles encontrados normalmente por aerogéis secos por processo supercrítico de secagem por CO_2 .

Para os aerogéis IPA a distribuição de poros sofreu um deslocamento para a região de mesoporos com a adição de n-heptano. O volume de poros para alguns casos de aerogéis secos com acetona foi significativamente maior do que o volume de poros tipicamente encontrado nos aerogéis preparados por processo supercrítico de secagem por CO_2 .

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Fazer a hidrólise com estimulação ultra-sônica para estudos em sistemas TEOS/SDS.
- Fazer um estudo variando a quantidade de SDS na solução precursora sem a presença de fase oleosa.
- Fazer a troca de modificação de superfície, utilizando soluções de TMCS/n-heptano/álcool isopropílico com variações nas quantidades de TMCS.
- Fazer a hidrólise em meio básico para estudar a formação de partículas de Sílica.

Referências Bibliográficas

1. C.J. Brinker. ; G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1990.
2. K. Raman, M. T. Anderson, C.J. Brinker, Chem. Mater., 8, 1682-1701, 1996.
3. K. Mortensen, J. S. Pedersen, Macromolecules, 26, 805-812, 1993.
4. G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, Macromolecules 27, 4145-4159, 1994.
5. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc., 120, 6024-6036, 1998.
6. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Science, 279, 548-552, 1998.
7. M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, Chem. Mater., 12, 1961-1968, 2000.
8. M. S. Cho, H. J. Choi, K. Y. Kim, W. S. Ahn, Macromol. Rapid Commun., 23, 713-716, 2002.
9. Q. Huo, D.I. Margolese, U. Cielata, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Jirouzi, B.F. Chmelka, F. Schuth, G.D. Stucky, Chem. Mater. 6, 1176-1191, 1994.
10. Y.G. Lee, C. Oh, S.K. Yoo, S.M. Koo, S.G. Oh, Mesoporous and Microporous Materials 86, 134-144, 2005.
11. B. Yang, K. Edler, C. Guo, H. Liu, Mesoporous and Microporous Materials 131, 21-27, 2010.
12. J. Patarin, B. Lebeau, R. Zana, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 7, 107-115, 2002.
13. K. Aikawa, K. Kaneko, T. Tamura, M. Fujitsu, K. Ohbu, Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engineer. Aspects, 150, 95-104, 1999.
14. C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, C. S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids, 48, 47-64, 1982.
15. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, J. Colloids and Interface Sci., 26, 62-69, 1968.
16. K. Kamya, T. Yoko, J. Mater Sci., 21, 842, 1986.
17. S.Y. Chang, T.A. Ring, J. Non-Cryst. Solids, 56, 147-148, 1992.
18. W. G. Klemperer, S. D. Ramamurthi, J. Non-Cryst. Solids, 16, 121, 1990.
19. M. Tarasevich, 86 Annual Meeting of the Amer. Cer. Soc. Pittsburgh (Pa), May 2, 1984.
20. M. Tarasevich, Am. Ceram. Bull. 63, 500, 1984.

21. 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.
22. D.A. Donatti, D.R. Vollet, J. Sol-Gel Sci. Tech., 4, 99, 1995.
23. D. A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, D. R. Vollet, Materials Research, 2, 43-47, 1999.
24. D. R. Vollet, D. A. Donatti, A. I. Ruiz, J. Non-Cryst. Solids, 306, 11-16, 2002.
25. V. Pilla, A. A. Andrade, S. M. Lima, T. Catunda, D. A. Donatti, D. R. Vollet, A. I. Ruiz, Opt. Mat., 24, 483-489, 2003.
26. F. Shi, L. Wang, J. Liu, Materials Letter, 60, 3718-3722, 2006.
27. S. L. Moraes, M.O. O. Rezende, Quím. Nova, vol 27, no5, São Paulo Sept./Oct. 2004
28. A. G. Oliveira, M. V. Scarpa, M. A. Correa, L. F. R. Cera; T. P. Formariz, Quím. Nova, vol 27, no.1, São Paulo Jan./Feb. 2004
29. A. Soleimani Dorcheh, M.H. Abbasi, J Materials Processing Technology, 199, 10, 2008.
30. F. Schwertfeger, D. Frank, M. Schimidt, J. Non-Cryst. Solids, 225, 24-29, 1998.
31. S. J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, New York, 1967.
32. F. G. Freitas, Crescimento de fibras de zircônia preparados pela rota sol-gel a partir de moldes de cristal liquido, 2009. 87fls. Dissertação de mestrado. Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
33. M. R. Fernandes, Desenvolvimento de um novo combustível microemulsionado base Diesel, 2005. 70fls. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.
34. U. K.H. Bangi, A. V. Rao, A. P. Rao, Sci Technol. Adv. Mater., 9, 2008.
35. M.W. Colby, A. Osaka, J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst Solids, 99, 129, 1988.
36. V. Gottardi, M. Guglielmi, A. Bertoluzza, C. Fagnano, M.A. Morelli, J. Non-Cryst. Solids, 63, 71, 1984.
37. J.C. Debsikdar, Adv. Ceram. Mater., 1, 93, 1986.
38. R.K. Iler, 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, D. Klvana, J. Non-Cryst. Solids, 121, 66 ,1990.

43. N. Maniasso, Quím. Nova, 24, 88, 2001.
44. DELNUNZLO, M. J. Tensoativos e suas aplicações básicas. Aerossol & Cosméticos, 14-22, 1990.
45. M.J. Rosen, Surfactants and interfacial phenomena. John Wiley e Sons Inc., USA, 1978.
46. C.C. Weest, J.H. Harwell, Surfactans and subsurface remediation. Environmental Science and Technology, 26, 2324-2330, 1992.
47. A. Wold, K. Dwight, Solid State Chemistry, New York: Chapman & Hall, 1993.
48. E. L. Barros, Extraction liquide-liquide a deux phases aqueuses: systemes phenol/tensio-actifs polyéthoxylés. 1999. These (Doctor-Ingénieur), Institut National Polytechnique de Toulouse. França
49. D. J. Shaw, Introdução à química dos colóides e de superfícies. São Paulo: Edgard Blücher, Cap. 4, 1975.
50. M.R. Porter, Handbook of Surfactants. 2nd ed. London: Blackie Academic & Professional, 1994. cap. 4.
51. E. Pelizetti, E. Pramauro, Anal .Chim. Acta, 1, 169, 1985.
52. A.G. Oliveira, M.V. Scarpa, H. Chaimovich, J. Pharm. Sci., 86, 616 1997.
53. P.P Constantinides, J. P. Scarlat, C. Lancaster, J. Marcello, G. Marks, H. Ellens, P.L. Smith, Pharm. Res., 11, 1385, 1994.
54. M.J. Lawrence, Eur. J. Drug Metab. Pharmacokinet., 3, 257, 1994.
55. M. E. Dalmora, A. G. Oliveira, Int. J. Pharm., 184, 157, 1999.
56. P.A. Winsor, Hidrotopy, solubilization and related emulsification processes I to VIII. Transactions Faraday Society, 44, 376, 1948.
57. M.L. Liu, D.A. Yang, Y.F. Qu, J. Non-Cryst. Solids, 354, 4927, 2008.
58. C.J. Lee, G.S. Kim, S.H. Hyun, J. Materials Science, 37, 2237, 2002.
59. F. Shei, L. Wang, J. Liu, Materials Letter, 60, 3718, 2006.
60. F. Schwewertfeger, D. Frank, M. Schimidt. J. Non-Cryst. Solids, 225, 24, 1998.
61. S. Brunnauer, P. H. Emmet, J. Am Chem. Soc., 60, 309, 1938.
62. S. Brunnauer, The adsorption of gases and vapors, University press, Oxford, 1945.
63. W.D. Harkins, G. Jura, J. Am. Chem. Soc. 66, 1362, 1944.
64. R.T. Davis, T. W. Dewitt, J Phys. Chem., 51, 1232, 1947.
65. S. Partyka, F. Roquerol, J. Roquerol, J. Colloid Interface Sci., 68, 21, 1979.
66. S. J. E. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2ª Edition, Academic Press, London, 1982.

67. D. J. Shaw, Introduction to Colloid & Surface Chemistry, 4^a Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.
68. Kenneth Sing, Colloids and Surfaces A, 9, 187-188 (2001).
69. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Catalysis Today, 41, 207-21, 1998.
70. J.E. Martin, J. Appl. Cryst., 19, 25, 1986.
71. T. Freltoft, J. K. Kjems, S. K. Sinha, Phys. Rev. B, 33, 269, 1986.
72. J. Teixeira, J. Appl. Crystallogr., 21, 781, 1988.
73. R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous, E. Courtens, Phys. Rev. B, 37, 6500, 1988.
74. K.D. Keefer, D.W. Schaefer, Phys. Rev. Letters, 56, 2376, 1986.
75. D.W. Schaefer, K.D. Keefer, Phys. Rev. Letters, 56, 2199, 1986.
76. P.W. Schmidt, J. Appl. Cryst, 15, 567, 1982.
77. D.R. Vollet, D.A Donatti, A. Ibañez Ruiz, Phys. Rev. B, 69, Art. 064202, 2004