

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Propriedades Estruturais de Géis de Sílica Preparados com Adições de Dodecil Sulfato de Sódio

Amanda Pasquoto Perissinotto

Prof. Adj. Dimas Roberto Vollet

Rio Claro (SP)

2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Amanda Pasquoto Perissinotto

Propriedades Estruturais de Géis de Sílica Preparados com
Adições de Dodecil Sulfato de Sódio

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Bacharel em Física.

Rio Claro - SP

2012

621
P446p

Perissinotto, Amanda Pasquoto

Propriedades estruturais de géis de sílica preparados com
adições de dodecil sulfato de sódio / Amanda Pasquoto
Perissinotto. - Rio Claro : [s.n.], 2012

39 f. : il., figs., gráfs., tabs., quadros, fots.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas

Orientador: Dimas Roberto Vollet

1. Física aplicada. 2. Processo sol-gel. 3. SDS. 4. Adsorção
de nitrogênio. 5. SAXS. 6. Novos materiais. I. Título.

Amanda Pasquoto Perissinotto

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE GÉIS DE SÍLICA
PREPARADOS COM ADÇÕES DE DODECIL SULFATO DE
SÓDIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Adj. Dimas Roberto Vollet

Prof. Adj. Dario Antonio Donatti

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro, 13 de novembro de 2012.

Assinatura da Aluna

Assinatura do Orientador

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela saúde e oportunidade da realização desse trabalho.

Um agradecimento especial para minha mãe Sandra Regina Pasquoto, obrigada mãe por sempre me apoiar nas minhas escolhas e pelo imenso sacrifício que a Senhora fez para que eu estudasse. Um agradecimento para meu pai Oilson Perissinotto pelo apoio e pelos sábios conselhos. Aos meus avós Nair Gatti Pasquoto e Geraldo Pasquoto pelo carinho, amor e apoio incondicional em todos os momentos da minha vida. Obrigada minha querida irmã Aline Pasquoto Perissinotto pelo companheirismo, carinho, amizade, paciência e imenso apoio.

Ao meu querido orientador Professor Dr. Dimas Roberto Vollet, pelos ensinamentos compartilhados, pela oportunidade da realização desse trabalho, pela imensa dedicação e paciência durante esses anos, muitíssimo obrigada Dimas.

Ao Professor Dr. Dario Antonio Donatti pelos sábios conselhos, pelos ensinamentos passados e por sempre me ajudar. Ao Professor Dr. Fábio Simões de Vicente pela ajuda e pelo apoio.

Um agradecimento ao Marcio que me ajudou na realização desse trabalho. Ao meu querido amigo Willian por sempre me ouvir e me ajudar. Ao Carlos Awano pelos ensinamentos passados no laboratório.

Ao meu amigo Evandro Martin pelas grandes conversas, risadas e pelos anos que trabalhamos juntos. Ao Thiago Braga de Mello que sempre esteve ao meu lado disposto a me ouvir e me animar nos momentos difíceis. Aos meus amigos Taína e Rui pelo companheirismo, amizade e pelos momentos de alegria que sempre me proporcionaram.

A minha amiga Marta que sempre esteve ao meu lado disposta a me ouvir com muita paciência, obrigada Martinha!. A minha amiga Barbara por sempre compartilhar comigo as madrugadas milagrosas de estudo, pelo grande companheirismo e amizade, e obrigada ao Francisco pela amizade e ajuda.

Aos meus amigos Carlos Paccola, Matheus e Murilo por sempre me apoiarem e mesmo que nossa amizade seja recente, vocês são grandes companheiros, muito obrigada.

A todos os professores e funcionários do departamento da Física pela dedicação e apoio.

Muito obrigada a todos aqueles que sempre me apoiaram e acreditaram na realização desse trabalho.

Ao apoio financeiro, CNPq, Capes e FAPESP.

RESUMO

O presente trabalho objetiva estudar as características estruturais de géis de sílica obtidos a partir da hidrólise ácida do tetraetilortosilicato (TEOS) em solução aquosa preparada com diferentes concentrações do surfactante aniônico Dodecil Sulfato de Sódio (SDS). As características estruturais são estudadas em estágios que vão desde o gel úmido até os estados secos do gel (aerogel e xerogel). Aerogéis foram preparados por secagem a pressão ambiente (APD) depois de sililação em fase úmida, usando trimetilclorosilano (TMCS) como agente sililante. Xerogéis foram obtidos por evaporação convencional da fase líquida nos géis não sililados. As amostras foram caracterizadas por adsorção de nitrogênio e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). A estrutura dos géis úmidos e dos aerogéis preparados com o surfactante apresentaram características de estruturas fractais de massa com dimensão fractal D no intervalo 2,1-2,2 para os géis úmidos e 2,3-2,4 para os aerogéis. O tamanho característico ξ do domínio fractal se reduz enquanto o tamanho a_0 da partícula primária de sílica que compõe a estrutura fractal aumenta com a secagem dos géis, num processo onde parte da porosidade é eliminada. Os aerogéis apresentaram valores típicos de 900 m²/g para superfície específica e 3,5 cm³/g para o volume total de poros. Esses valores são correspondentemente comparáveis com aqueles de aerogéis preparados por processo supercrítico, uma vez que o processo de sililação substitui os grupos hidrofílicos –OH por grupos hidrofóbicos –Si-R₃, inibindo a eliminação da porosidade na secagem. O tamanho das partículas de sílica também aumentam ligeiramente com a sililação por causa da fixação dos grupos –Si-R₃ na superfície da sílica. As curvas de distribuição de tamanho de poros dos aerogéis são bastante parecidas e apresentam um máximo em torno de 40 nm independente da concentração do surfactante. Isto sugere que o tamanho característico de 40 nm é decorrente da associação de micelas do surfactante. Entretanto, o volume total de poros não apresenta variação regular com a concentração de SDS, sugerindo que pode haver imperfeições na remoção do surfactante afetando a uniformidade da sililação. Xerogéis apresentam estrutura típica de microporos. A superfície específica obtida para os xerogéis preparados com SDS é de cerca de 850 m²g⁻¹, um valor significativamente maior do que aquele obtido normalmente para xerogéis convencionais. A porosidade dos xerogéis preparados com SDS é maior do aquela do xerogel preparado sem adição de SDS, e aumenta com a concentração de SDS usada na preparação. Entretanto, altas concentrações de SDS usadas na preparação dos xerogéis podem acarretar numa dificuldade maior de remoção do SDS durante a lavagem e entupimento de parte dos microporos na estrutura final dos xerogéis.

Palavras-chave: Processo Sol-Gel, SDS, Adsorção de Nitrogênio, SAXS.

ABSTRACT

This work aims to study the structural characteristics of silica gels obtained from the acid hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) in water solutions with different concentrations of sodium dodecyl sulfate (SDS). The structural characteristics were studied in stages ranging from the wet gel to the dry stages of the gels (aerogels and xerogels). Aerogels were obtained by ambient pressure drying (APD) after silylation process using trimethylchlorosilane (TMCS) as silylating agent. Xerogels were obtained by conventional evaporating the liquid phase from non silylated gels. The samples were characterized by nitrogen adsorption and small angle X-ray scattering (SAXS). The structure of the wet gels and of the aerogels prepared with the surfactant exhibited characteristics of mass-fractal structures with fractal dimension D in the range 2.1-2.2 for the wet gels and 2.3-2.4 for the aerogels. The characteristic size ξ of the fractal domain reduces while the size a_0 of the primary silica particle composing the fractal structure increases with the drying of the gels, in a process in which share of the porosity is eliminated. Aerogels exhibited typical values for the specific surface of $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and of $3.5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ for the total pore volume. These values are correspondingly comparable to those of the aerogels prepared by supercritical drying, since the silylation process replaces hydrophilic $-\text{OH}$ groups by hydrophobic $-\text{Si-R}_3$ ones, inhibiting the porosity elimination on drying. The silica particle size also increases lightly with the silylation because the attachment of the $-\text{Si-R}_3$ groups on the silica surface. The pore size distribution curves of the aerogels are similar for all samples exhibiting a maximum in around 40 nm, independent the concentration of surfactant. This suggests that the characteristic size of 40 nm is due to the association of surfactant micelles. However, the total pore volume presents a non-regular variation with the concentration of SDS, suggesting that could be imperfections in the removal of the surfactant affecting the uniformity of silylation. Xerogels exhibited typical structure of micropores. The specific surface obtained for the xerogels prepared with SDS was about $850 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; a value significantly higher than that obtained for conventional xerogels. The porosity of the xerogels prepared with SDS is larger than that of the xerogel prepared without SDS addition, and increases with the SDS concentration used in the preparation. However, high SDS concentrations used in the xerogels preparation can cause higher difficulties to remove SDS on washing and filling up share of the micropores in the final structure of the xerogels.

Keywords: Sol-Gel Process, SDS, Nitrogen Adsorption, SAXS.

SUMÁRIO

Motivações e Objetivos	9
1 – INTRODUÇÃO.....	10
1.1 – Processo Sol-Gel.....	10
2 – SISTEMA MICELAR	13
2.1– Surfactantes (Tensoativos).....	13
2.2 – Concentração Micelar Crítica (CMC).....	14
2.3 – Estrutura Micelar	15
3 – METODOLOGIA.....	16
3.1 - Preparação de Amostras.	16
3.1.1 – Preparação dos Géis Úmidos.....	17
3.1.2 – Aerogéis Obtidos por Secagem a Pressão Ambiente (APD).....	18
3.1.3 – Obtenção dos Xerogéis.....	18
3.2 - Métodos Experimentais	19
3.2.1 - Análise por Adsorção de Nitrogênio.....	19
3.2.2 - Determinação da Densidade Aparente.....	19
3.2.3-Área Superficial (método BET)	19
3.2.4 – Distribuição de Poros.	20
3.2.5 - Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS).....	21
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
4.1 – Géis Úmidos de Sílica Preparados com Adição de SDS.	25
4.1.1. - Espalhamento de Raios-X à Baixo (SAXS).....	25
4.2 – Aerogéis de Sílica Preparados com Diferentes Concentrações de SDS e Secagem a Pressão Ambiente (APD).....	27
4.2.1 – Adsorção de nitrogênio.	27
4.2.2 – Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS).....	30
4.3 – Xerogéis de Sílica Preparados com Adição de SDS.....	32
4.3.1 - Adsorção de Nitrogênio.	32
4.3.2. - Espalhamento de Raios-X à Baixo (SAXS).....	35
5 – CONCLUSÕES	36
Referências Bibliográficas.....	37

Motivações e Objetivos

A motivação deste trabalho foi estudar os efeitos da adição do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) nas características estruturais de géis úmidos, aerogéis e xerogéis de sílica que são de grande importância para áreas de catálise, imobilização biológica, isolamentos térmicos e acústicos. Neste trabalho, as propriedades estruturais de géis de sílica preparados a partir da hidrólise ácida do tetraetilortosilicado (TEOS) foram estudadas em função da concentração do surfactante SDS, usado como modificador de estrutura na etapa de preparação. As características estruturais foram analisadas no estado úmido das amostras e depois dos processos de secagem. Dois métodos diferentes de secagem foram utilizados neste trabalho: i) secagem a temperatura ambiente para obtenção de xerogéis e ii) secagem à pressão ambiente (APD) para obtenção de aerogéis. Para o processo APD a superfície da sílica nos géis úmidos foi tratada com um agente silante, neste caso, o trimetilclorosilano (TMCS). As amostras foram estudadas pelas técnicas de adsorção de nitrogênio e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). Os géis caracterizados nesse trabalho estão representados na tabela 1.

Tabela 1 – Descrição dos géis úmidos, aerogéis e xerogéis de sílica preparados com concentrações acima da Concentração Micelar Crítica (CMC) de SDS caracterizados neste trabalho.

Géis Úmidos				
Precursor + Surfactante	Nomenclatura	Tipo	Caracterização	Foto
TEOS + 25 vezes CMC	U25	Géis Úmidos de Sílica	Espalhamento de raios – X a baixo ângulo.	
TEOS + 50 vezes CMC	U50			
TEOS + 75 vezes CMC	U75			
TEOS + 100 vezes CMC	U100			
Aerogéis de Sílica – Secagem a Pressão Ambiente – Utilizando TMCS como agente silante				
Precursor + Surfactante	Nomenclatura	Tipo	Caracterização	Foto
TEOS + 25 vezes CMC	T25	Aerogéis de Sílica sililados com TMCS	Adsorção de Nitrogênio e Espalhamento de raios – X a baixo ângulo.	
TEOS + 50 vezes CMC	T50			
TEOS + 75 vezes CMC	T75			
TEOS + 100 vezes CMC	T100			
Xerogéis de Sílica				
Precursor + Surfactante	Nomenclatura	Tipo	Caracterização	Foto
TEOS + 25 vezes CMC	X25	Xerogéis de Sílica secos a pressão ambiente.	Adsorção de Nitrogênio e Espalhamento de raios – X a baixo ângulo.	
TEOS + 50 vezes CMC	X50			
TEOS + 75 vezes CMC	X75			
TEOS + 100 vezes CMC	X100			

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Processo Sol-Gel

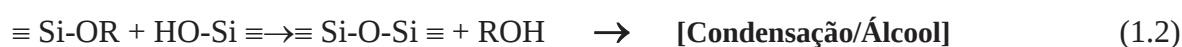
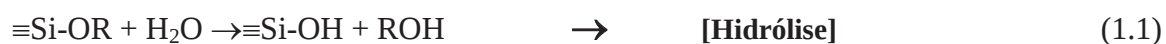
O processo sol-gel tem sido extensivamente estudado, objetivando a obtenção de materiais vítreos e vitro-cerâmicos, através de uma rotina que passa pelas etapas de reações preliminares de hidrólise e policondensação, gelificação de um sol e remoção de solvente [1]. Os alcóxidos de silício são precursores orgânicos extremamente importantes para o processo sol-gel na obtenção de materiais à base de sílica. Os mais utilizados neste processo são o tetraetilortosilicato (TEOS) e o tetrametilortosilicato (TMOS). As principais vantagens na utilização de alcóxidos na rotina sol-gel estão na possibilidade de obtenção de material final de alta pureza e na diversidade de dopagem com praticamente qualquer material, em virtude das temperaturas relativamente baixas envolvidas no processo.

Géis de sílica têm sido utilizados como matrizes para dopagem com inúmeros íons metálicos [2,3] e para o encapsulamento de uma variedade de compostos orgânicos [4] e inorgânicos [5,6], com interessantes propriedades ópticas, mecânicas e/ou eletrônicas.

O processo sol-gel global da sílica envolve as reações de hidrólise de um alcóxido de silício (com produção de silanol e álcool) e de condensação (com produção de ligações Si-O-Si e liberação de água ou álcool), seguido de gelificação, envelhecimento e secagem dos géis [7,8]. A seguir descreveremos um pouco mais sobre cada uma das etapas que fazem parte do processo sol-gel.

• *Hidrólise e Policondensação*

Três reações são geralmente usadas para descrever o processo sol-gel envolvendo os alcóxidos de silício [1,7].

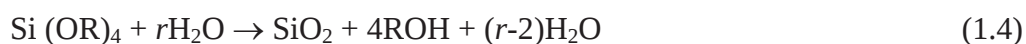


No caso do TEOS, R é representa o grupo alquil. A reação de hidrólise (Eq. 1.1) troca grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH). Em seguida, as reações de condensação (Eqs. 1.2 e 1.3), que envolvem os grupos silanol (Si-OH), produzem ligações siloxano (Si-O-Si) mais os produtos álcool (Eq. 1.2) ou água (Eq. 1.3).

Devido à imiscibilidade do sistema alcóxido-água [9], um solvente mútuo, como por exemplo, o álcool, é utilizado como agente homogeneizante com a finalidade de promover a hidrólise no método convencional de preparação. Contudo, o álcool é componente tanto da reação de hidrólise (Eq. 1.1) como também da reação de condensação que produz álcool (Eq. 1.2). Em virtude de que nos dois casos o álcool é sub-produto da reação, essa componente pode influenciar no processo e nas propriedades finais do gel.

O ultra-som é um método alternativo para se dar início à reação de hidrólise do alcóxido sem a necessidade de se utilizar solventes alcoólicos [10, 11, 12]. 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 [13].

A estrutura e as propriedades do produto final dependem fortemente das condições iniciais de preparação. Dependendo da quantidade de água e do catalisador (HCl, por exemplo), a hidrólise do alcóxido pode ocorrer até se completar integralmente, isto é, até que todos os grupos OR tenham sido substituídos por OH, de forma que:



Sob várias condições experimentais, a condensação se inicia antes mesmo que a hidrólise se complete integralmente. Por exemplo, em condições ácidas, a reação de hidrólise do TEOS só fica completamente resolvida das reações de condensação quando a razão molar $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$ é maior do que 4 [14].

• *Gelificação e Envelhecimento*

A evolução das reações de hidrólise e condensação conduz ao crescimento de clusters que eventualmente colidem uns com os outros e se ligam até formar um gel. A visão mais simples da gelificação é que clusters crescem por condensação de cadeias poliméricas ou por agregação de partículas e aglomeram-se formando ligações entre eles para produzir um cluster gigante que é chamado de gel.

No momento em que o gel se forma muitos outros clusters estão presentes na fase sol, aprisionados nos espaços internos, mas não ligados ao cluster gigante. Com o envelhecimento, eles progressivamente ligam-se à rede e o gel torna-se mais consolidado.

- *Secagem*

Géis úmidos exibem frequentemente estruturas que consistem de uma rede contínua sólida imersa em uma fase líquida, que pode abranger até cerca de 98% da fração volumétrica do gel. A secagem é o estágio mais crítico do processo quando se pretende obter peças monolíticas ou quando as propriedades estruturais do gel úmido devem ser preservadas [15].

Os métodos mais usuais para a produção de géis secos é a secagem por evaporação do solvente, obtendo-se assim xerogéis, a secagem supercrítica, para a obtenção de aerogéis, e a secagem por sublimação, para obtenção de criogéis.

Na obtenção de xerogéis, três estágios são identificados com relação à taxa de evaporação da fase líquida. O primeiro estágio está relacionado com a evaporação na superfície externa do corpo, e é quando começam a ocorrer modificações no volume e peso da estrutura do gel [15]. O segundo estágio é controlado pelo fluxo de líquido através de pequenos poros e de camadas de líquido sobre a superfície de poros, o que resulta em variações pequenas no peso e no volume do gel. O terceiro estágio se inicia quando a trajetória até a superfície externa torna-se descontínua, sendo o processo controlado por evaporação dentro dos poros e difusão do vapor até a superfície, proporcionando apenas uma perda de peso muito pequena até o equilíbrio final [16].

Aerogéis são obtidos por extração supercrítica da fase líquida do gel e apresentam estruturas de alta porosidade e baixa densidade [17]. Numa primeira etapa, a fase líquida do gel (mistura de água e álcool) é trocada por um único solvente, geralmente álcool, água ou acetona. Em seguida, numa autoclave, o solvente é removido em condições de temperatura e pressão acima do seu ponto crítico. Para o álcool, água ou acetona, os pontos críticos correspondentes estão relacionados a altos valores de temperatura e pressão, requerendo o uso de autoclaves especiais. Um procedimento comum é promover uma segunda troca do líquido, que fora trocado na primeira etapa, por CO₂ líquido, seguido de extração supercrítica do CO₂. Com a extração supercrítica não há o aparecimento da interface entre as fases líquido/vapor e, portanto, não ocorrem forças capilares que são responsáveis pelas tensões internas, evitando

quebras e outras variações estruturais. Com isso, a estrutura do gel úmido é praticamente mantida [18].

Outro método de obtenção de aerogéis tem sido utilizado. Neste método o gel úmido passa por uma troca de fase líquida, com um agente sililante 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 [19, 20, 21]. A hidrofobicidade introduzida na superfície do gel permite que a fase líquida seja removida por evaporação sem contração da rede sólida. Isto ocorre porque os grupos hidroxila 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 pela técnica de secagem a pressão ambiente (APD).

Criogéis são obtidos quando a fase líquida da amostra é congelada e removida por sublimação a vácuo [10]. Desta maneira também se evitam as forças capilares nas paredes do gel, evitando o aparecimento do menisco líquido/vapor. Os géis obtidos possuem propriedades estruturais bem parecidas com as dos aerogéis, mas em contrapartida exigem um tempo maior de preparação. É considerado o processo menos viável para a produção de géis secos.

2 – SISTEMA MICELAR

2.1– Surfactantes (Tensoativos)

Tensoativos são substâncias anfifílicas que tem como característica sua estrutura molecular formada por duas regiões distintas, uma região apolar (hidrofóbica), geralmente uma cadeia de hidrocarbonetos, e uma região polar (hidrofílica), que pode ser iônica ou não iônica.



Figura 2.1- Representação de uma molécula de surfactante.

Os surfactantes são classificados de acordo com a natureza do grupo hidrofílico em [22]:

- a) Aniônicos: apresentam na região hidrofílica um átomo ou um grupo carregado negativamente, assim como carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos.
- b) Catiônicos: apresentam na região hidrofílica um átomo ou um grupo carregado positivamente, assim como amônio e derivados.
- c) Não iônicos : não apresentam carga iônica, assim como derivados de óxido de etileno, aminas e copolímeros em bloco.
- d) Zwitteriônicos: possuem grupamentos com características ácida ou básica que passam a ter o comportamento aniônico ou catiônico dependendo do pH do meio no qual se encontram.

2.2 – Concentração Micelar Crítica (CMC)

Micelas são agregados moleculares formados através da interação entre o solvente e o tensoativo [23].

A concentração em que o fenômeno de agregação ocorre é chamada de Concentração Micelar Crítica (CMC). Cada tensoativo é caracterizado por uma CMC em condições experimentais definidas [22].

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 [24]. As micelas podem ser destruídas por diluição quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC [25].

Neste trabalho o surfactante usado foi o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS). O valor de referência para a Concentração Micelar Crítica (CMC) usado foi de aproximadamente 8.0 mmol/L [26]. As soluções foram feitas nas concentrações de SDS em 100, 75, 50 e 25 vezes a Concentração Micelar Crítica (CMC) respectivamente.

2.3 – Estrutura Micelar

Os agregados micelares podem apresentar diversas formas e tamanhos dependendo do solvente utilizado, da natureza e concentração do surfactante e de outros parâmetros termodinâmicos [27]. Os agregados podem ser esféricos, cilindros alongados, lamelas ou vesículas. Algumas estruturas são representadas na figura 2.2.

Nas estruturas micelares, em meio aquoso, a região hidrofóbica do tensoativo fica direcionada para o interior do agregado e a parte polar é direcionada para a solvente. O interior das micelas tem a propriedade de um líquido de hidrocarboneto. Devido a essa propriedade as micelas têm a capacidade de solubilizar compostos orgânicos insolúveis em água [22].

Mudanças na temperatura, concentração, aditivos e os grupos estruturais do tensoativo podem causar mudança no tamanho, formato e numero de agregação de moléculas de surfactante na micela [28]. O número de agregação micelar (N) em solução aquosa aumenta com o aumento do comprimento do grupo hidrofóbico e com a presença de contra-íons e diminui com o aumento no grupo hidrofílico.

O formato das micelas pode ser calculado a partir de fatores geométricos e da área ocupada pelos grupos hidrofóbicos e hidrofílicos empregando o parâmetro de empacotamento crítico (CPP).

$$CPP = V/l_c \alpha_0, \quad (2.1)$$

onde V é o volume do grupo hidrofóbico, l_c é o comprimento máximo da cadeia hidrofóbica e α_0 é a área do grupo hidrofílico. O valor da CPP indica o formato da micela: (1) $CPP < 1/3$ micela esférica; (2) $1/3 < CPP < 1/2$ micela cilíndrica; (3) $1/2 < CPP < 1$ micela lamelar; (4) $CPP > 1$ micela invertida, isto é, a região hidrofóbica do tensoativo fica direcionada para o solvente e a parte polar fica direcionada para o interior do agregado [22, 29].

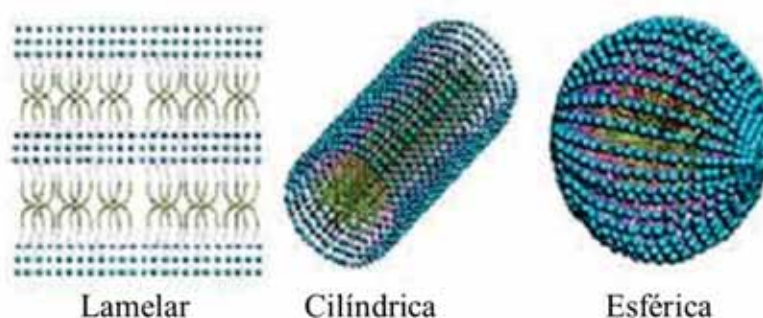


Figura 2.2 – Representação de algumas estruturas micelares.

As micelas crescem com o aumento do tamanho da cadeia alquil e com o aumento na concentração do surfactante. Substâncias apolares como alcanos inibem o crescimento micelar, enquanto que os álcoois e compostos aromáticos induzem o crescimento micelar [22]. A adição de um álcool pode diminuir a CMC, o álcool é menos polar que a água e fica distribuído entre a solução e as micelas. As micelas do surfactante se estabilizam de acordo com a atração das moléculas de álcool. Uma cadeia alquil maior implica em uma menor interação do tensoativo com as moléculas de água, favorecendo a localização dessas cadeias na parte hidrofóbica das micelas [22].

3 – METODOLOGIA

3.1 - Preparação de Amostras

A Figura 3.1 apresenta o esquema do processo geral para obtenção de géis preparados com diferentes concentrações de SDS.

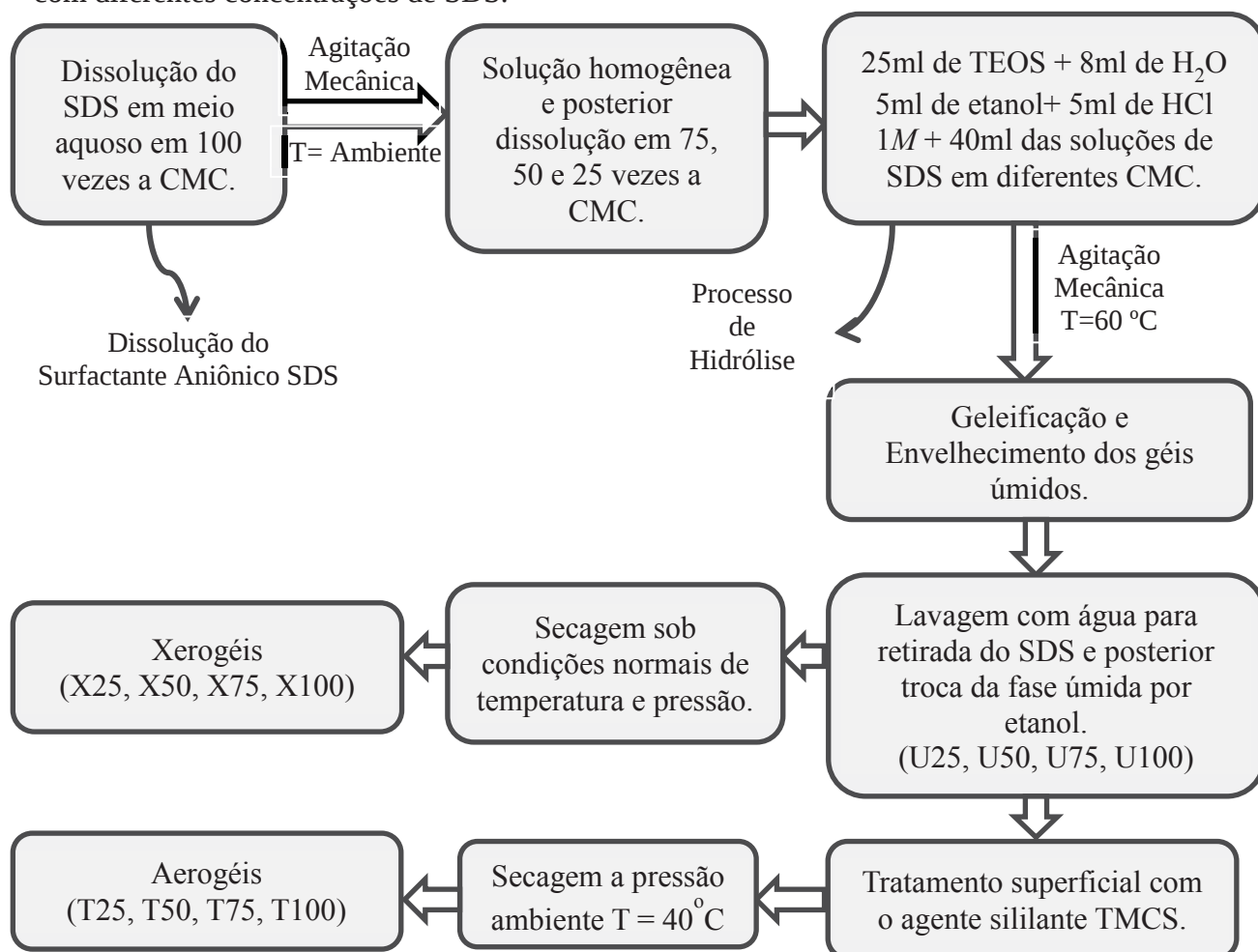


Figura 3.1 - Organograma da preparação das amostras.

Reagentes utilizados na preparação:

- H₂O (destilada e deionizada)
- Tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich,98%)
- Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) (Tedia)
- Álcool etílico(etanol) (Tedia 99%)
- HCl (1.0 M)
- Trimetilclorosilano (TMCS) (Aldrich 99%)
- Álcool isopropílico (Tedia 99%)

3.1.1 – Preparação dos Géis Úmidos

Inicialmente 9,23 gramas do surfactante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) foram dissolvidos em 40,0 ml de água sob agitação mecânica a temperatura ambiente, com o objetivo de obter uma solução com concentração de surfactante igual a 100 vezes a Concentração Micelar Crítica (CMC). Outras soluções com concentrações do surfactante iguais a 75, 50 e 25 vezes a CMC foram obtidas a partir diluição da solução original com 100 vezes a CMC.

Em 40,0 ml dessas soluções com diferentes concentrações do surfactante, foram adicionados 25,0 ml de tetraetilortosilicato (TEOS), 8,0 ml de H₂O deionizada, 5,0 ml de HCl (1 M) e 5,0 ml de etanol. Essas soluções foram agitadas por 1 hora na temperatura de 60°C para promover a hidrólise do TEOS. Os sóis resultantes foram acondicionados em recipientes plásticos hermeticamente fechados por cinco dias para gelificação e envelhecimento. A Tabela 3.1 mostra a composição usada na preparação dos géis.

Tabela 3.1 - Proporção dos reagentes utilizados para preparação das amostras.

Amostra	TEOS (ml)	H ₂ O (ml)	HCl (1M) (ml)	Etanol (ml)	Solução de SDS (ml)	C/CMC
U25	25,0	8,0	5,0	5,0	40,0	25
U50	25,0	8,0	5,0	5,0	40,0	50
U75	25,0	8,0	5,0	5,0	40,0	75
U100	25,0	8,0	5,0	5,0	40,0	100

Os géis úmidos envelhecidos foram lavados com água destilada para remoção do surfactante SDS da estrutura dos géis e posterior troca da fase líquida por etanol dando origem aos géis úmidos U25, U50, U75 e U100, os números representando a concentração relativa C/CMC da solução de SDS usada na preparação dos géis, de acordo com a Tabela 3.1.

3.1.2 – Aerogéis Obtidos por Secagem a Pressão Ambiente (APD)

Os aerogéis APD foram obtidos a partir dos géis úmidos U25, U50, U75 e U100. Os géis úmidos foram submetidos ao processo de sililação com o objetivo de obter aerogéis secos a pressão ambiente (APD). O processo requer o tratamento de sililação para que os grupos hidroxila (-OH) presentes na superfície da sílica sejam trocados por grupos hidrofóbicos (-O-SiR₃), deixando a superfície da sílica hidrofóbica. A hidrofobicidade da superfície permite que a fase líquida possa ser extraída por evaporação à pressão ambiente sem desencadear os mecanismos de contração da rede de sílica, causada principalmente pelos grupos hidroxilas. O tratamento de sililação foi feito por imersão dos géis úmidos em solução de 10% em volume do agente sililante trimetilclorosilano (TMCS) em álcool isopropílico (IPA), sendo a solução de TMCS/IPA renovada a cada 24 horas durante 7 dias. As amostras foram lavadas com IPA para a remoção dos agentes sililantes remanescentes na fase líquida e secas a temperatura de 40°C e pressão ambiente, para obtenção dos aerogéis APD. Esse processo originou as amostras de aerogéis denominadas T25, T50, T75 e T100.

3.1.3 – Obtenção dos Xerogéis

Xerogéis de sílica provenientes dos géis úmidos U25, U50, U75 e U100 foram obtidos pela secagem sob condições normais de temperatura e pressão em recipientes semiabertos dando origem às amostras X25, X50, X75 e X100, correspondentemente.

3.2 - Métodos Experimentais

3.2.1 - Análise por Adsorção de Nitrogênio

A adsorção de nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido (77K) é uma técnica amplamente utilizada na determinação da área superficial de sólidos porosos e na caracterização da estrutura de poros. O ponto de partida é a determinação da isoterma de adsorção. Numa isoterma de adsorção se mede o volume de nitrogênio adsorvido em função da pressão relativa do nitrogênio em equilíbrio com o sólido na temperatura do nitrogênio líquido. A forma da isoterma depende da estrutura de poros [30,31].

O aparelho utilizado para a análise foi o equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2010.

3.2.2 - Determinação da Densidade Aparente

A densidade aparente dos xerogéis (ρ_{N_2}) foi estimada a partir do volume de poros por unidade de massa da amostra (V_p), fornecido pela análise de adsorção de nitrogênio, usando-se a equação:

$$\frac{1}{\rho_{N_2}} = \frac{1}{\rho_s} + V_p, \quad (3.1)$$

onde ρ_s é a densidade da fase sólida dos xerogéis, assumida aqui com sendo a densidade da sílica, frequentemente adotada como $\sim 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$.

3.2.3 - Área Superficial (método BET)

O método BET determina o volume da monocamada (V_m) de nitrogênio adsorvido na superfície do sólido. A partir daí, a área da superfície do sólido (A_s) é determinada pela equação:

$$A_s = \left(\frac{V_m}{22414} \right) N_a \sigma, \quad (3.2)$$

onde N_a é o número de Avogadro e σ a área coberta por uma molécula de nitrogênio.

Segundo o modelo BET, o volume adsorvido V_{ads} é uma função da pressão relativa p/p_0 , e depende do volume da monocamada V_m , de um parâmetro c , relacionado com a energia de adsorção e liquefação e um parâmetro n , relacionado com o número de multicamadas que podem recobrir o sólido [32-33]. A equação BET é válida para $n \rightarrow \infty$ e valores de p/p_0 menores do que 0,25 e pode ser representada por:

$$V_{\text{ads}} = V_m \frac{c(p/p_0)}{[1 - (p/p_0)][1 + (c-1)(p/p_0)]} \quad (3.3)$$

3.2.4 – Distribuição de Poros

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

$$r_k = \frac{-2\gamma_1}{RT \ln(p/p_0)} \quad (3.4)$$

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 t da camada adsorvida na adsorção total e, por conseguinte 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). Uma forma matemática de isoterma para a

espessura da camada adsorvida, amplamente utilizada e que parece se aplicar razoavelmente bem às várias classes de sólidos, é a de Harkins & Jura:

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log(p / p_0)} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

A condição de condensação num poro de raio r_p é dado pelo raio de Kelvin r_k e pela espessura do filme da camada adsorvida t , tal que

$$r_p = r_k + t \quad (3.6)$$

O método de Harkin & Jura tem sido aplicado para obtenção da distribuição de tamanhos de poros a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio. A condensação de nitrogênio ocorre no poro cujo raio é dado pela Eq. (3.6) de forma que o volume incremental de nitrogênio adsorvido em função do raio do poro é obtido experimentalmente a partir da isoterma de adsorção e, então, a distribuição de tamanhos de poros (PSD).

3.2.5 - Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

O espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) é uma técnica utilizada para estudar partículas (ou fases subdivididas) de dimensões coloidais dispersas numa matriz de densidade eletrônica homogênea [34]. Nesta técnica, um feixe de raios-X de baixa divergência incide sobre a amostra e um padrão de intensidade, resultante do espalhamento coerente que surge da não homogeneidade da densidade de elétrons dentro da amostra, é medido em função do ângulo de espalhamento. Num sistema isotrópico, a intensidade de SAXS, $I(q)$, função da forma e tamanho das partículas, é descrita em termos do módulo do vetor de espalhamento q , definido por:

$$q = (4\pi / \lambda) \sin(\theta / 2), \quad (3.7)$$

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

$$L \sim 1/q \quad (3.8)$$

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 espalhamento $I(q)$ enquanto que partículas de grandes dimensões produzem estreitos domínios.

A intensidade de espalhamento $I(q)$ para grandes valores de q , correspondente a parte assintótica da curva ($qL \ll 1$), segue a lei de Porod [35].

$$I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S q^{-4}, \quad (3.9)$$

onde S é a superfície de interface entre as partículas e a matriz. A lei de Porod é válida para as 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 $qL \ll 1$ para qualquer dimensão L das partículas (ou fases) e que a interface tenha um contorno nítido (não difuso) [19] e seja perfeitamente lisa (superfície não fractal). Um gráfico de $\log I(q)$ versus $\log q$ para tal sistema resulta numa reta de inclinação -4 na região de Porod, de modo que a quantidade $I(q)q^4$ é uma constante, quantidade denominada constante da lei de Porod, frequentemente indicada por K_p . Ou seja:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = K_p = 2\pi(\Delta\rho)^2 S \quad (3.10)$$

A integral, Q , da intensidade de SAXS no espaço recíproco q correspondente a um sistema de duas densidades eletrônicas é dada por [35]:

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \phi(1-\phi) V, \quad (3.11)$$

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 certo valor máximo q_m experimentalmente acessível, é feita por extrapolação usando K_p da lei de Porod (Eq. 3.10). A integral Q permanece invariante durante transformações que mantêm constante as frações de volume das fases e a diferença de densidade eletrônica ($\Delta\rho$). Isto acontece, por exemplo, num sistema de partículas crescendo por “coarsening” ou no processo de agregação.

A partir das duas equações anteriores se deduz que [35]

$$\frac{S}{V} = \pi\phi(1-\phi) \frac{K_p}{Q} \quad (3.12)$$

de forma 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 superfície específica da amostra obtida por SAXS (S/m) foi estimada a partir de S/V usando o valor de ρ_{N_2} dos dados de adsorção através da relação:

$$\frac{S}{m} = \left(\frac{1}{\rho_{N_2}} \right) \frac{S}{V} \quad (3.13)$$

Flutuações de densidade eletrônica no interior das partículas de sílica como microporos extremamente pequenos trazem uma contribuição constante e adicional para a intensidade de SAXS na região de Porod [36]. E neste caso a lei de Porod fica:

$$I(q) = \frac{K_p}{q^4} + b, \quad (3.14)$$

onde b é a magnitude das flutuações de densidade eletrônica.

Para esses casos, quando traçada a curva de $I(q)q^4$ versus q^4 obtêm-se uma reta e os valores de K_p e b são determinados a partir do valor do intercepto (K_p) e o coeficiente angular (b) da reta ajustada à curva.

A intensidade pode então ser corrigida pelo valor das flutuações de densidade eletrônica (b) tal que

$$I'(q) = I(q) - b \quad (3.15)$$

A integral Q da intensidade de SAXS no espaço recíproco q fica então [36]:

$$Q = \int_0^{q_m} q^2 I'(q) dq + \frac{K_p}{q_m} \quad (3.16)$$

Aerogéis e géis úmidos de sílica frequentemente exibem estruturas que se comportam como uma estrutura fractal de massa. A massa de um objeto homogêneo englobada por uma esfera de raio r a partir do centro de massa do objeto cresce com r^3 . Se a massa $m(r)$ de um objeto não preenche todo o volume como o faz um objeto homogêneo, de modo que $m(r)$ cresce com o raio r da esfera de medida elevada a uma potência D menor que 3, então o objeto é dito ser um fractal de massa com dimensão fractal de massa D , desde que $1 < D < 3$. Então a massa $m(r)$ de um objeto fractal de massa escala com r de acordo com a lei de potência.

$$m(r) \propto r^D \quad (3.17)$$

A intensidade de espalhamento por uma estrutura fractal de massa é também uma lei de potência em q dada por:

$$I(q) \propto q^{-D} \quad (3.18)$$

Um sistema real fractal de massa é limitado fisicamente a um intervalo de tamanhos entre $a_0 \ll r \ll \xi$ dentro do qual a equação 3.17 é observada, onde a_0 é o tamanho característico da partícula primária que compõe a estrutura fractal e ξ o tamanho característico do domínio fractal. Esta limitação física implica que a validade da eq. 3.18 é também restrita, por reciprocidade, ao intervalo $\xi^{-1} \ll q \ll a_0^{-1}$.

As medições de SAXS foram realizadas em porta amostras em forma de lâminas seladas lateralmente com filmes de kapton para a transmissão de raios-X. O experimento foi realizado 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 $q_0 = 0,076$ nm⁻¹ a $q_{\text{max.}} = 2,81$ nm⁻¹ em intervalos de $\Delta q = 4,6 \times 10^{-3}$ 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.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Géis Úmidos de Sílica Preparados com Adição de SDS

4.1.1. - Espalhamento de Raios-X à Baixo (SAXS)

A Figura 4.1 mostra os resultados das curvas de SAXS para os géis úmidos preparados com adições de SDS.

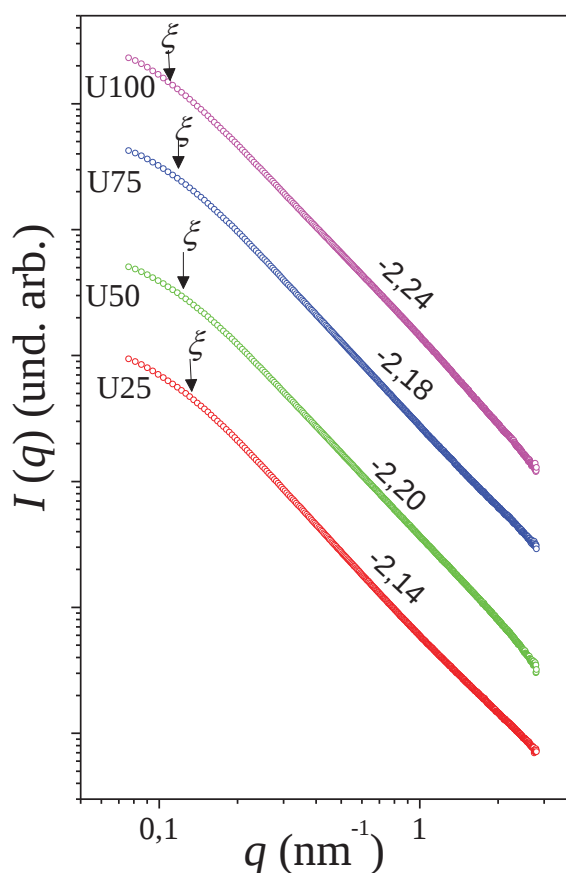


Figura 4.1. Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os géis úmidos preparados com diferentes concentrações de SDS. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.

As curvas de intensidade para os géis úmidos preparados com diferentes concentrações do surfactante SDS apresentaram características de fractais de massa. Conforme já abordado numa seção precedente (3.2.5), uma estrutura fractal de massa pode ser reconhecida pelo decaimento em lei de potência entre $I(q)$ e q , do tipo $I(q) \propto q^{-D}$, onde D é a dimensão fractal. Os valores para as dimensões fractais D foram obtidos a partir do ajuste linear da lei de potência na região intermediária e de altos q 's para todas as amostras. Os valores de ξ foram estimados a partir do “crossover” na região de baixos q 's do afastamento da lei de potência $I(q) \propto q^{-D}$ das regiões intermediária e de altos q 's. Os resultados são mostrados na Tabela 4.1.

Em geral, a dimensão D do fractal de massa aumenta levemente com a concentração do surfactante. O tamanho característico ξ do domínio fractal de massa, conforme definido na seção 3.2.5, também aumenta levemente com a quantidade de SDS, uma vez que nas curvas de SAXS da Fig. 4.1 há um “crossover” na região de pequenos q 's que se desloca gradativamente para menores valores de q , caracterizando o aumento do domínio fractal.

Tabela 4.1. Características estruturais do fractal de massa dos géis úmidos.

Amostras	D	ξ (nm)
U25	2,14	7,9
U50	2,20	8,4
U75	2,18	9,6
U100	2,24	10,4

4.2 – Aerogéis de Sílica Preparados com Diferentes Concentrações de SDS e Secagem a Pressão Ambiente (APD)

4.2.1 – Adsorção de nitrogênio

A Figura 4.2 mostra as isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para os aerogéis preparados com diferentes concentrações de SDS.

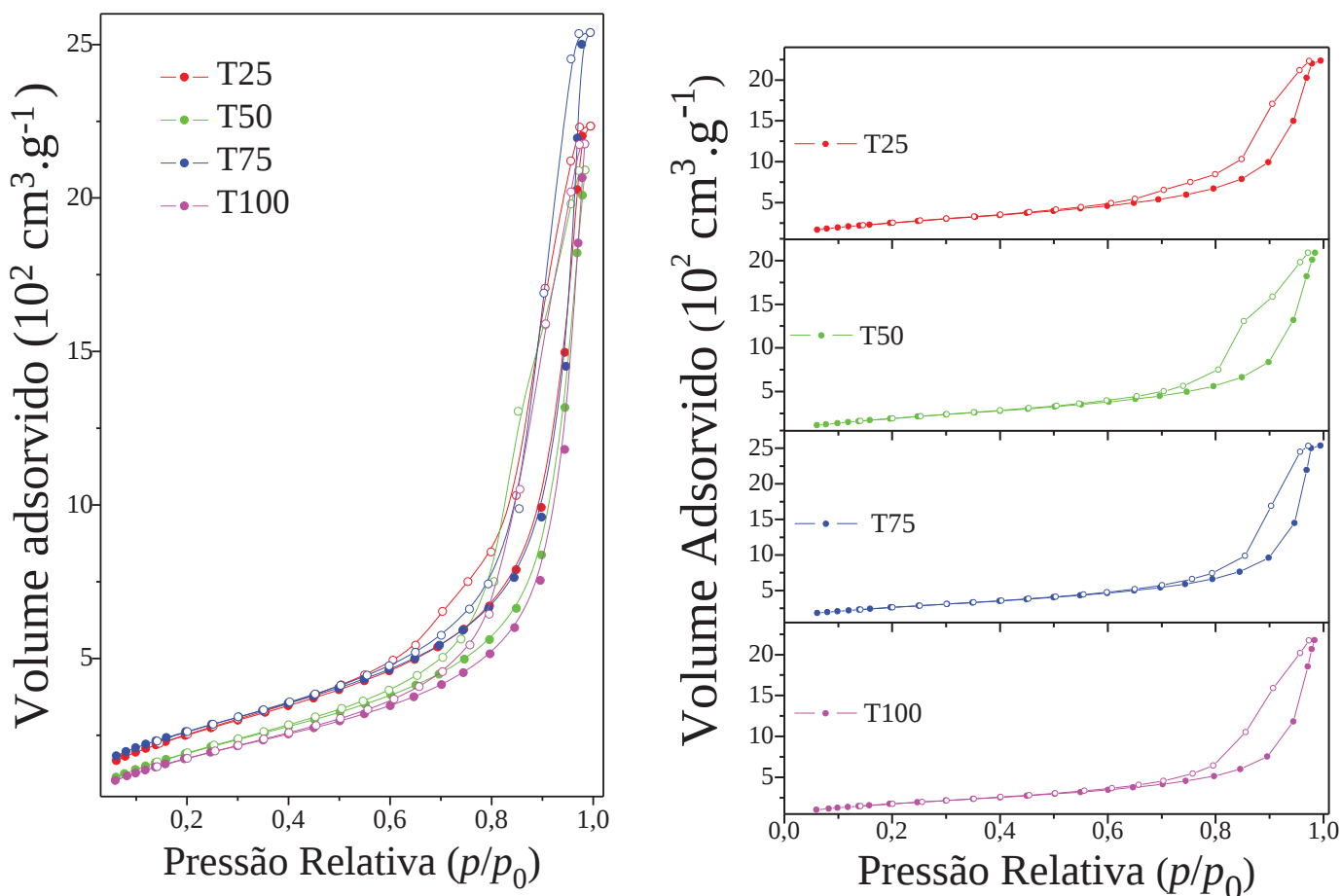


Figura 4.2 – Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis obtidos por secagem a pressão ambiente (APD), para diferentes concentrações de SDS. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção está representada por (●) e a de desorção por (○).

As isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para os aerogéis se assemelham com aquelas do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC [32]. Neste tipo de isoterma, em pressões relativas baixas, prevalece a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. Em pressões relativas maiores, a espessura da camada adsorvida aumenta com a pressão até ocorrer condensação do nitrogênio na classe de mesoporos cujo raio coincide com

raio de Kelvin na equação que relaciona o tamanho de poro com a pressão de condensação (maiores mesoporos → condensação em pressões maiores).

Na Tabela 4.2 estão representados os parâmetros estruturais dos aerogéis obtidos a partir dos dados da adsorção de N₂. A superfície específica S_{BET} foi determinada usando o método BET através das equações (3.2) e (3.3), com $S_{\text{BET}} = A_s$ sendo V_m o volume de monocamada por unidade de massa do material. O volume total de poros por unidade de massa da amostra (V_p) foi obtido através do volume total de nitrogênio adsorvido num ponto próximo da pressão de saturação do nitrogênio. O tamanho médio de poros (l_p) foi obtido através da relação:

$$l_p = \frac{4V_p}{S_{\text{BET}}} \quad (4.1)$$

Tabela 4.2 - Parâmetros estruturais dos aerogéis determinados a partir da adsorção de N₂.

Amostras	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_p (cm ³ .g ⁻¹)	l_p (nm)	l_s (nm)	ρ (g.cm ⁻³)	ϕ (%)
T25	967 ± 9	3,41 ± 0,05	14,1 ± 0,2	1,88 ± 0,02	0,26 ± 0,04	88 ± 2
T50	785 ± 11	3,11 ± 0,05	15,8 ± 0,3	2,32 ± 0,02	0,28 ± 0,05	87 ± 2
T75	992 ± 6	3,87 ± 0,05	15,6 ± 0,2	1,83 ± 0,01	0,23 ± 0,01	89 ± 1
T100	717 ± 12	3,20 ± 0,05	17,8 ± 0,3	2,54 ± 0,04	0,27 ± 0,01	87 ± 1

A Tabela 4.2 também apresenta o tamanho médio da partícula (l_s) estimado a partir da relação:

$$l_s = \frac{4V_s}{S_{\text{BET}}}, \quad (4.2)$$

onde V_s é o volume específico do sólido dado pela relação $V_s = 1/\rho_s$, onde ρ_s é a densidade da sílica. O valor de ϕ que representa a fração de volume de poros da amostra é estimado a partir das densidades da sílica ρ_s e a densidade aparente ρ_{N_2} através da relação:

$$\phi = \frac{\rho_s - \rho_{\text{N}_2}}{\rho_s} \quad (4.3)$$

Os valores medidos da superfície específica S_{BET} de todos os aerogéis estudados são muito parecidos, aproximadamente independente da concentração do surfactante e muito próximos do valor típico de $900 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, frequentemente encontrado para aerogéis de sílica preparados pelo processo supercrítico de secagem. Já os valores de tamanho de poros (l_p) e a fração volumétrica (ϕ) aumentam consideravelmente com a adição do surfactante, indicando que a adição do surfactante cria regiões mesoporosas depois da remoção do surfactante. Entretanto os valores de V_p aparentemente não crescem numa regularidade com a concentração do SDS, sugerindo que a remoção do surfactante e a subsequente lavagem com etanol podem afetar a uniformidade do tratamento de sililação posterior, comprometendo o processo de secagem.

A Figura 4.3 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros (PSD) obtidas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio dos aerogéis. As curvas de PSD mostram um pico em torno de 40 nm, aproximadamente independente da quantidade de SDS usado na preparação dos aerogéis APD. O valor de 40 nm é relativamente alto quando comparado com o tamanho das micelas ($\sim 4 \text{ nm}$) do surfactante. Isto sugere que as micelas de SDS tendem a se agrupar formando domínios ricos em micelas permeando a estrutura da sílica. Esses domínios podem gerar poros muito maiores durante os processos de lavagem, sililação e secagem dos géis do que seria esperado pela remoção de uma micela isolada de SDS ($\sim 4 \text{ nm}$). O volume incremental de poros aparentemente não cresce regularmente com a concentração do SDS, reforçando que a tese de que a remoção do surfactante e subsequente lavagem com etanol podem afetar a uniformidade do tratamento de sililação e a estrutura final dos aerogéis APD.

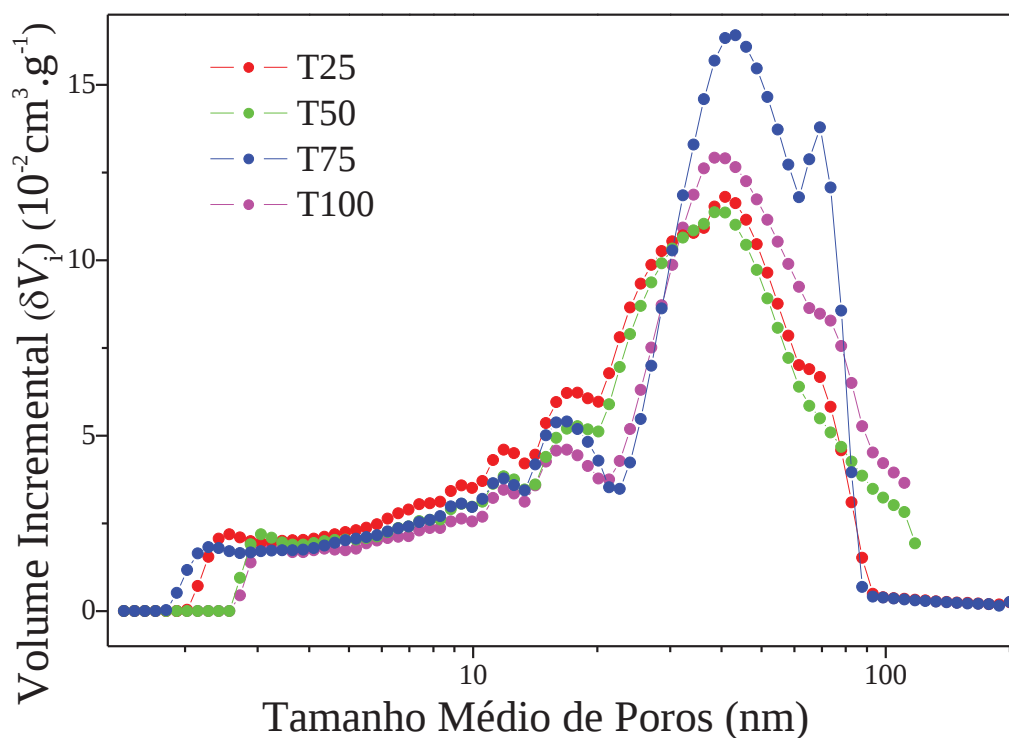


Figura 4.3 – Curvas de distribuição do tamanho de poros (PSD) para os aerogéis secos a pressão ambiente depois do tratamento superficial com o agente sililante TMCS.

4.2.2 – Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

A Figura 4.4 mostra a intensidade de SAXS $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para as amostras de aerogéis.

Os valores para as dimensões fractais D foram obtidos a partir do ajuste linear da lei de potência $I(q) \propto q^{-D}$ na região intermediária de q . Os valores de ζ foram determinados a partir do crossover entre a região de intermediários- q e a região de baixos- q , e os valores de a_0 das partículas de sílica foram determinados pelo crossover entre a região de intermediários- q e a de altos- q . A Tabela 4.3 mostra os valores de ζ , D e a_0 determinados para os aerogéis de sílica preparados com diferentes concentrações de SDS.

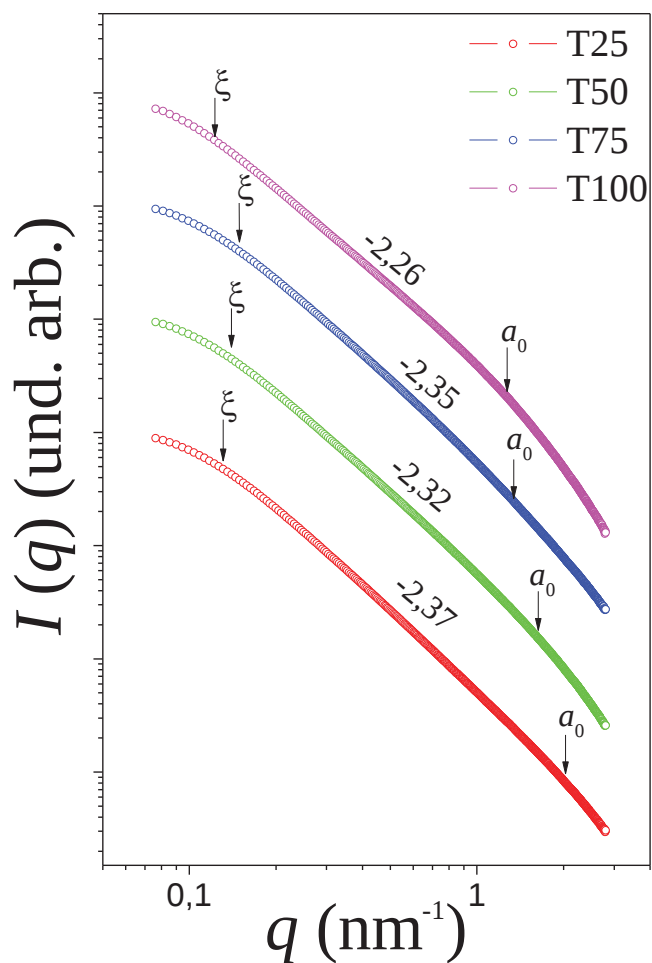


Figura 4.4. Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q dos aerogéis derivados dos géis úmidos depois da sililação com TMCS, lavagem com IPA e posterior secagem a pressão ambiente (APD). As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor clareza.

Tabela 4.3. Parâmetros estruturais obtidos por SAXS para os aerogéis sililados com TMCS e secos por APD.

Amostras	ξ (nm)	D	a_0 (nm)
T25	7,6	2,37	0,49
T50	6,9	2,32	0,63
T75	6,7	2,35	0,74
T100	8,2	2,26	0,82

Os valores da dimensão fractal D dos aerogéis APD são, em geral, maiores dos que os valores correspondentes encontrados para os géis úmidos (Tabela 4.1). Os valores do tamanho característico ζ dos aerogéis APD são também, em geral, menores do que os valores correspondentes obtidos para os géis úmidos (Tabela 4.1). Estes resultados são compatíveis com a eliminação de certa quantidade de poros da estrutura fractal durante o processo global de lavagem, sililação e secagem a pressão ambiente dos aerogéis, e estão em concordância com os resultados obtidos por adsorção de nitrogênio. Não se observa nos aerogéis uma variação regular nem na dimensão fractal D nem no tamanho ζ dos domínios fractais com a quantidade de SDS usada na preparação dos géis. Este resultado também está em concordância com os resultados por adsorção de nitrogênio, e sugere, como mencionado, que a remoção do surfactante e subsequente lavagem com etanol podem afetar a uniformidade do tratamento de sililação e a porosidade final dos aerogéis APD. O tamanho médio das partículas de sílica (a_0 , Tabela 4.3) aumenta com a quantidade de SDS provavelmente porque há certa coalescência entre as partículas correlacionada com o aumento do volume de poros.

4.3 – Xerogéis de Sílica Preparados com Adição de SDS

4.3.1 - Adsorção de Nitrogênio

A Figura 4.5 mostra as isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para xerogéis de sílica em função da concentração de SDS. As isotermas são semelhantes as do tipo I, de acordo com a classificação geral da IUPAC [32]. Esse tipo de isoterma é obtido quando a adsorção ocorre em pressões relativas muito baixas, isso porque há uma forte interação entre as paredes dos poros e o adsorbato, tipicamente característico da presença de microporos na sílica. O preenchimento dos microporos exige frequentemente uma pressão maior favorável para a interação entre as moléculas adsorvidas. O preenchimento dos microporos continua na região de baixa pressão relativa (<0.3). Uma vez que os microporos estão preenchidos a adsorção continua na área externa.

Nas isotermas da Figura 4.5 observa-se que o volume de N_2 adsorvido aumenta com a quantidade de SDS usada na preparação dos xerogéis até a amostra X50 e, a partir daí, diminui com o SDS para as amostras X75 e X100.

A Figura 4.6 mostra as curvas de distribuição de poros dos xerogéis em função da quantidade de SDS usada na preparação dos mesmos. Nestas curvas pode-se observar a diminuição da quantidade de poros nas amostras X75 e X100 depois do aumento regular do

volume de poros com a concentração de SDS observado até a amostra X50, em concordância com o comportamento das isotermas da Fig. 4.5.

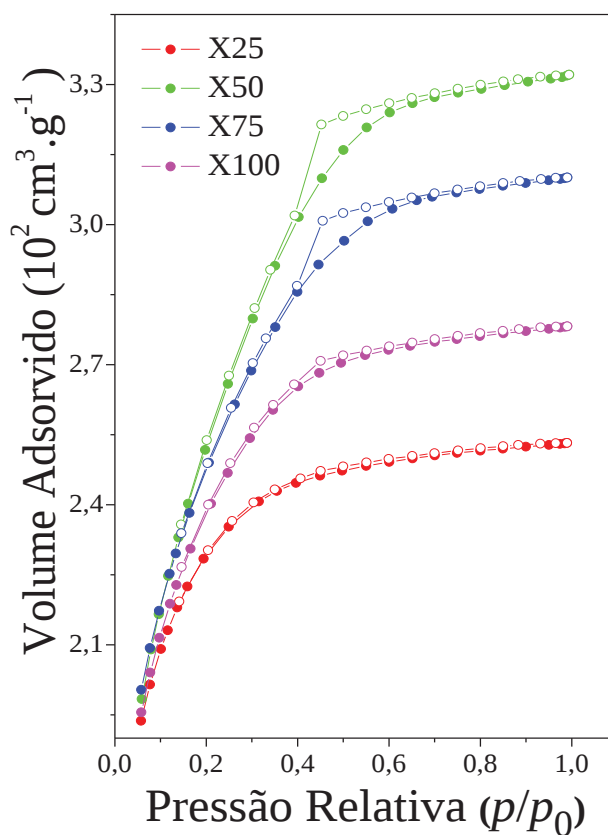


Figura 4.5. Isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os xerogéis preparados com diferentes concentrações de SDS. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção esta representada por (●) e a de desorção por (○).

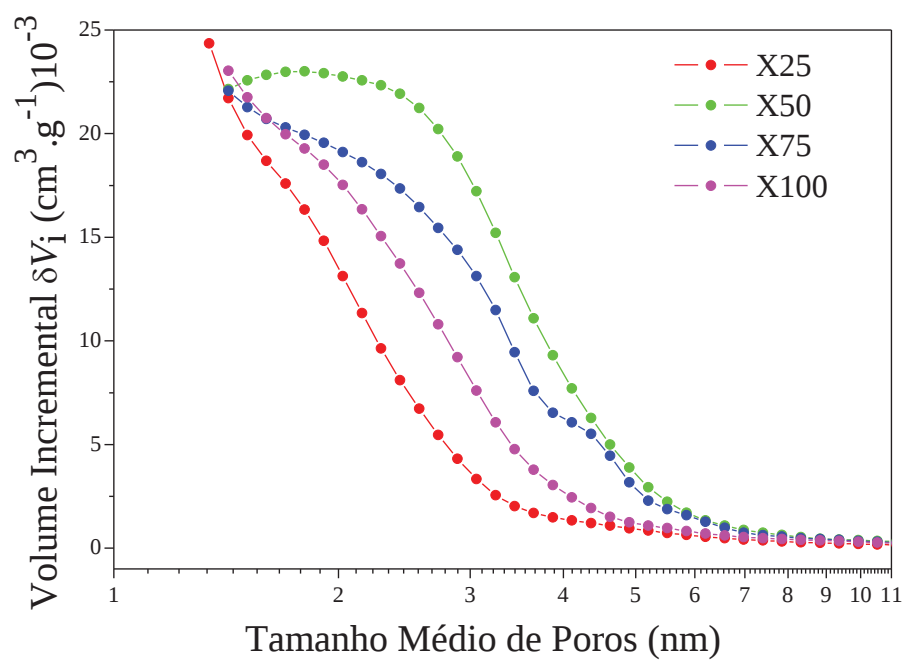


Figura 4.6 – Curvas de distribuição do tamanho de poros (PSD) para os xerogéis de sílica.

A Tabela 4.4 mostra os parâmetros estruturais dos xerogéis obtidos a partir dos dados da adsorção de N_2 . A superfície específica S_{BET} foi determinada usando o método BET através das equações (3.3) e (3.2), com $S_{BET} = A_s$. O volume total de poros por unidade de massa da amostra (V_p) foi obtido através do volume total de nitrogênio adsorvido num ponto próximo da pressão de saturação do nitrogênio. O tamanho médio de poros (l_p), o tamanho médio da partícula (l_s) e a fração de volume (ϕ) através das equações 4.1, 4.2 e 4.3.

Tabela 4.4 - Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção de N_2 para os xerogéis de sílica.

Amostras	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	l_p (nm)	l_s (nm)	ρ_{N_2} ($g \cdot cm^{-3}$)	ϕ %
X25	808 ± 11	$0,39 \pm 0,05$	$1,9 \pm 0,3$	$2,25 \pm 0,03$	$1,2 \pm 0,3$	46 ± 7
X50	908 ± 4	$0,51 \pm 0,05$	$2,3 \pm 0,2$	$2,00 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,5$	55 ± 9
X75	877 ± 8	$0,48 \pm 0,05$	$2,2 \pm 0,2$	$2,07 \pm 0,02$	$1,1 \pm 0,2$	51 ± 9
X100	837 ± 10	$0,43 \pm 0,05$	$2,1 \pm 0,3$	$2,17 \pm 0,03$	$1,1 \pm 0,3$	49 ± 7

O volume de poros V_p aumenta com a concentração de SDS até a amostra X50 e a partir daí, diminui com o SDS nas amostras X75 e X100. A superfície específica S_{BET} segue um comportamento análogo ao de V_p com a quantidade de SDS. O valor típico de S_{BET} nos xerogéis preparados com SDS está em torno $850 m^2 \cdot g^{-1}$. Estes resultados sugerem que o efeito principal do SDS na estrutura final do xerogel é aumentar a porosidade, mas parece haver um limite de concentração de SDS acima do qual o tensoativo tem efeito contrário e começa a diminuir a porosidade com relação às amostras de menor concentração. Este último fato pode estar associado com a dificuldade maior de remoção do SDS durante a lavagem do gel úmido quando a concentração de SDS é muito grande, por causa da estrutura típica de microporos dos xerogéis que dificulta a remoção do SDS, o que pode levar a um produto final com muitos microporos entupidos, diminuindo o volume total de poros V_p e aumentando o valor médio do tamanho da partícula sólida l_s (Tabela 4.4) nas amostras com grande quantidade de SDS.

4.3.2. - Espalhamento de Raios-X à Baixo (SAXS)

Na figura 4.7 estão representadas as curvas de intensidade de SAXS em função do vetor espalhamento para os xerogéis de sílica.

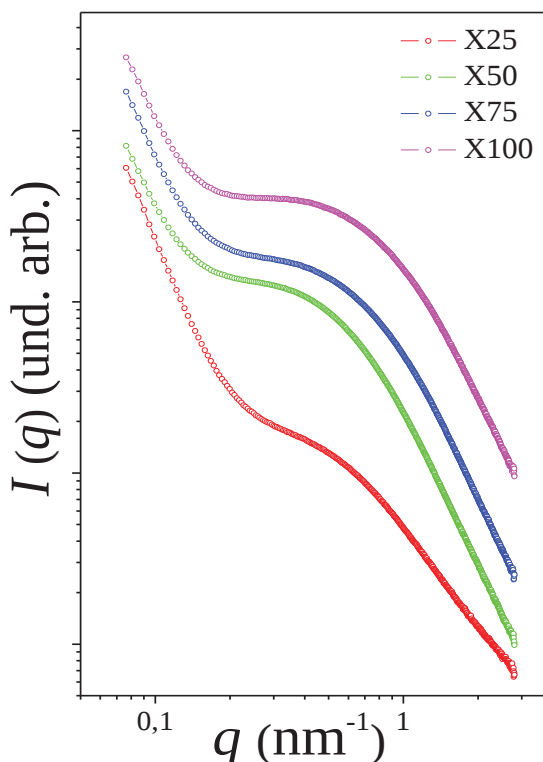


Figura 4.7 – Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os xerogéis preparados com diferentes concentrações de SDS. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor clareza.

Os dados de SAXS foram interpretados de acordo com lei de Porod com flutuações de densidade eletrônica na matriz. Essa aproximação possibilita a obtenção dos valores da superfície específica (S_{SAXS}) a partir da Eq. (3.13), depois da determinação da superfície por unidade de volume (S/V) através da Eq. (3.12), usando a fração de volume ϕ estimada por adsorção de nitrogênio e os valores experimentais da constante de Porod K_p e do invariante Q determinados por SAXS, segundo o procedimento descrito na seção 3.2.5. O tamanho médio de poros (l_{porod}) e o tamanho médio de partícula ($l_{\text{sílica}}$) foram estimados usando as seguintes equações:

$$l_{\text{porod}} = 4\phi/(S/V) \quad \text{e} \quad l_{\text{sílica}} = 4(1-\phi)/(S/V)$$

Os parâmetros estruturais determinados por SAXS são apresentados na Tabela 4.5.

Em geral, os valores dos parâmetros estruturais determinados por SAXS concordam razoavelmente bem com os valores determinados por adsorção de nitrogênio.

Tabela 4.5. Parâmetros estruturais dos xerogéis de sílica obtidos por SAXS.

Amostras	S_{SAXS} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	l_{porod} (nm)	$l_{\text{Sílica}}$ (nm)
X25	1007	1,6	1,8
X50	759	2,1	3,0
X75	788	2,4	2,3
X100	827	2,1	2,2

5 – CONCLUSÕES

Géis úmidos, aerogéis e xerogéis de sílica foram preparados a partir da hidrólise ácida do TEOS em solução aquosa de diferentes concentrações de Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), usado como modificador de estrutura. Aerogéis foram preparados usando trimetilclorosilano (TMCS) como agente sililante e secagem a pressão ambiente (APD). Xerogéis foram preparados por secagem convencional sem qualquer agente sililante.

A estrutura dos géis úmidos e dos aerogéis preparados com o surfactante apresentaram características de estruturas fractais de massa com dimensão fractal D no intervalo 2,1-2,2 para os géis úmidos e 2,3-2,4 para os aerogéis. O tamanho característico ξ do domínio fractal se reduz enquanto o tamanho a_0 da partícula primária de sílica que compõe a estrutura fractal aumenta com a secagem dos géis, num processo onde parte da porosidade é eliminada.

Os aerogéis apresentaram valores típicos de $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para superfície específica e $3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para o volume total de poros, sem uma clara correlação com a concentração do surfactante. Esses valores são correspondentemente comparáveis com aqueles de aerogéis obtidos pelo processo supercrítico, uma vez que o processo de sililação substitui os grupos hidrofílicos $-\text{OH}$ por grupos hidrofóbicos $-\text{Si-R}_3$, inibindo a eliminação da porosidade com a secagem. O tamanho das partículas de sílica também aumentam ligeiramente com a sililação por causa da fixação dos grupos $-\text{Si-R}_3$ na superfície da sílica.

As curvas de distribuição de tamanho dos poros (PSD) dos aerogéis são bastante parecidas, independente da concentração do surfactante, e apresentam um máximo em torno de 40 nm. Por causa de que o diâmetro de uma micela isolada de SDS é de cerca de 4 nm, isto sugere que o máximo observado em torno de 40 nm nas curvas de PSD é decorrente da coalescência de micelas dentro de um domínio rico em surfactante na estrutura original do gel úmido.

O volume incremental de poros aparentemente não cresce regularmente com a concentração do SDS, sugerindo que a remoção do surfactante e a lavagem subsequente com etanol podem afetar a uniformidade do tratamento da superfície na sililação.

Xerogéis apresentam estrutura típica de microporos. A superfície específica obtida para os xerogéis preparados com SDS é de cerca de $850 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, um valor significativamente maior do que aquele obtido normalmente para xerogéis convencionais. A porosidade dos xerogéis preparados com SDS é maior do que aquela do xerogel preparado sem adição de SDS, e aumenta com a concentração de SDS usada na preparação. Entretanto, altas concentrações de SDS usadas na preparação dos xerogéis podem acarretar numa dificuldade maior de remoção do SDS durante a lavagem e entupimento de parte dos microporos na estrutura final dos xerogéis.

Referências Bibliográficas

- [1] Brinker, C. J., Scherer, G. W., Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1990.
- [2] Morita, M., Kajiyama, S., Rau, D., Sakurai T., Iwamura, M., J. of lumin., 102(3), 608-613, 2003.
- [3] Sujatha, P., Ganguli, D., J. Non-Cryst.Solids, 336, 128-134, 2004.
- [4] Parvathy, R., Venkateswara, R., Sci. Technol. Adv. Mater., 4, 121-129, 2003.
- [5] Chen, W., Zhang, J., Scr. Mater., 48, 1061- 1066, 2003.
- [6] Feng, Y., Yao, R., Zhang, L., Physics B, 350, 348-352, 2004.
- [7] Brinker, C. J., J. Non-Cryst.Solids, 100, 31- 50, 1988.
- [8] Assink, R. A., Kay, B. D., J. Non-Cryst.Solids, 99, 359-370, 1988.

- [9] Kama, K., Yoko, T., J. Mater.Sci., 21, 842- 848, 1986.
- [10] Donatti, D. A., Vollet, D. R., Ibañez, A. R., Ultrasonics Sonochemistry, 9, 133-138, 2002.
- [11] Donatti, D. A., Vollet, D. R., J.Non-Cryst. Solids, 208, 99-104, 1996.
- [12] Vollet, D. R., Donatti, D. A., Campanha, J. R., J. Sol-Gel Sci.Tech., 6, 57-63, 1996.
- [13] Ramirez-Del-Solar, M., De La Rosa-Fox, N., Esquivias, L., Zarzycki, J., J. Non-Cryst. Solids, 121, 40-44, 1990.
- [14] Pouxviel, J. C., Boilet, J. P., Beloeil, J. C., Lallemand, J. Y., J. Non-Cryst.Solids, 89, 345-360, 1987.
- [15] Scherer, G. W., J. Non-Cryst.Solids, 100, 77-92, 1988.
- [16] Hench, L. L., Wilson, M. J. R., J. Non-Cryst. Solids, 121, 234-243, 1990.
- [17] Fricke, J., J. Non-Cryst.Solids, 95, 1135-1141, 1987.
- [18] Kistler, S. S., Nature, 127, 741, 1931.
- [19] Shi, F., Wang, L., Liu, J., Materials Letter, 60, 3718-3722, 2006.
- [20] Soleimani Dorcheh, A., Abbasi, M. H., J. Materials Processing Technology, 199, 10-26, 2008.
- [21] Bangi, U. K. H., Rao, A. V., Rao, A. P., Sci Technol. Adv. Mater., 9, 1-10, 2008.
- [22] Tadros, T. F., Applied surfactants: principles and applications. Weinheim: Wiley-VHC, 634, 2005.
- [23] Myers, D., Surfactant science and technology. 3rd ed. New Jersey: Wiley, 380, 2006.
- [24] Porter, M. R., Handbook of Surfactants. 2nd ed. London: Blackie Academic & Professional, 1994. cap. 4, 7.
- [25] Pelizzetti, E., Pramauro, E., Anal .Chim. Acta,169, 1-29, 1985.

- [26] Moraes, S. L., Rezende, M. O. O., Quím. Nova, vol 27, nº5, São Paulo Sept./Oct. 2004.
- [27] Gelbart, W. M, Ben-Shaul, A., Roux, D., Micelles, membranes microemulsions, and monolayers. New York: Springer, 608, 1994.
- [28] Rosen, M. J., Surfactants and interfacial phenomena. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 431, 1989.
- [29] Porter, M. R., Handbook of surfactants. 2nd ed. London: Academic & Professional, 324, 1994.
- [30] Duncan, J. S., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 4^a ed., Oxford: Butterworth Heinemann, 1996.
- [31] Morrison, S. R., The Chemical Physics of Surfaces, 2nd ed., Ed. Plenum, 1990.
- [32] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., Catalysis Today, 41, 207-219, 1998.
- [33] Sing, K. S. W., Advances in Colloid and Interface Science, 76-78, 1998.
- [34] Guinier, A., Fournet, G., Small Angle Scattering of X-Rays, Jonh Wiley, New York, 1955.
- [35] Porod, G., General Theory In: Small Angle X-Ray Scattering, Eds. O. Glatter and O. Kratky, Academic Press, London, 1982.
- [36] Vollet, D. R., Macedo, J. C. D., Mascarenhas, Y. P., Applied Clay Science, 8, 397-404, 1994.