

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICAS
MESOPOROSAS**

Carlos Miranda Awano

Orientador: Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

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

Rio Claro- SP

2012

621
A964p

Awano, Carlos Miranda
Preparação e caracterização de sílicas mesoporosas /
Carlos Miranda Awano. - Rio Claro : [s.n.], 2012
94 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. Processo Sol-Gel. 3. SAXS. 4.
Adsorção de nitrogênio. 5. Géis de sílica. I. Título.

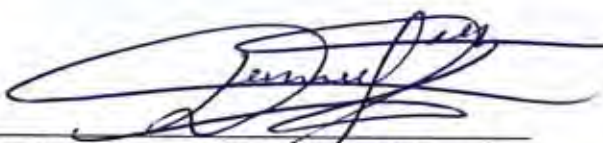
Comissão Examinadora


Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

Instituição: IGCE/UNESP/Rio Claro-SP


Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Instituição: IGCE/UNESP/Rio Claro-SP


Prof. Dr. Dermeval José Mazzini Sartori

Instituição: Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Carlos M. Awano
Carlos Miranda Awano
-aluno-

Rio Claro 16 de Fevereiro de 2012

Resultado: *Aprovado*

*Aos meus pais, Sueli Garcia de Miranda
Awano e Tsugumiti Awano pelo apoio
incondicional por toda a vida esse
trabalho também é de vocês.*

Agradecimentos

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

Aos meus queridos pais Tsugumiti Awano e Sueli Garcia de Miranda Awano as minhas irmãs Sherly e Sheila e aos familiares pelo apoio em todos os momentos, pela confiança, carinho e incentivo, sem vocês este trabalho não seria possível.

Ao Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet, meu orientador, um homem nobre e capaz, que auxiliou enormemente no desenvolvimento desse trabalho e me ajudou a entender os conceitos e processos fundamentais dessa área de pesquisa e acima de tudo, por ser este grande amigo (mesmo quando chegava na hora do senhor ir embora!). Obrigado por estar sempre presente com palavras de ânimo, quando muitas vezes as dificuldades enfrentadas eram grandes. Este trabalho também é do senhor.

Ao prof. Dr. Dario Antonio Donatti ajuda oferecida desde o primeiro dia de laboratório, pelas conversas, incentivo, interesse em colaborar com este trabalho e pela amizade e ao prof. Dr. Fabio Simões de Vicente que apesar de recém-chegado contribuiu para esse trabalho e ao Dr. Alberto Ibáñez Ruiz, pelo incentivo e amizade.

Aos professores do Departamento de Física/IGCE – Unesp Rio Claro, por me ajudarem a desenvolver as ferramentas essenciais para uma melhor compreensão dessa ciência básica, a Física. Aos funcionários, técnicos, faxineiras, secretárias (Maristela e Rosana), que tem realizado seu trabalho de forma digna e prestimosa, permitindo que o ambiente seja agradável e produtivo.

Aos grandes amigos-irmãos que conheci no curso de Física: Igor, Thiago, Luís Felipe, Renato, Adriano, Caio, Bruno, Marissol, Priscila e Taína 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 esquecê-los.

A todos os amigos do Laboratório de Novos Materiais em especial para o Thiago, Evandro e Sherek pelas conversas, discussões sobre as pesquisas, pelos momentos de alegria e pelo apoio que não me faltou em nenhum momento e agradeço principalmente ao Márcio, e Willian que me ajudaram em momentos em que eu muito precisei. Um agradecimento para Amanda que sempre me dedicou atenção e incentivo tanto na vida profissional como pessoal. Aos amigos Maria Luisa e Carlota que sempre me apoiaram e me apoiam mesmo distantes.

Carlos Miranda Awano

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

Sumário

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iv
RESUMO	1
ABSTRACT	3
MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS.	5
1. INTRODUÇÃO.	7
2. FUNDAMENTOS DO PROCESSO SOL-GEL.	10
2.1 – O PROCESSO SOL – GEL	10
2.2 – O PROCESSO SOL – GEL DOS ALCÓXIDOS DE SILÍCIO	14
2.2.1 – Hidrólise e Policondensação.....	14
2.2.2 – Secagem.....	17
2.2.2.1 – Xerogéis.....	18
2.2.2.2 – Aerogéis por Secagem Supercrítica (SCD).	18
2.2.2.3 – Aerogéis por secagem a pressão ambiente (APD).....	19
2.2.2.4 – Criogéis.....	19
2.3 – SÍLICA MESOPOROSA SBA – 15.	19
2.4 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DO PROCESSO SOL-GEL.	21
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	22
3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.	22
3.1.1 – Preparação das Sílicas Mesoporosas SBA -15 Funcionalizadas.	22
3.1.2 – Preparação dos Géis de Sílica.....	24
3.1.2.1 – Obtenção de Aerogéis Através da Extração Supercrítica de CO ₂	24
3.1.2.2 – Aerogéis Obtidos com Secagem a Pressão Ambiente (APD).	25
3.1.2.3 – Xerogéis Obtidos com Envelhecimento em Solução de NH ₄ OH.....	26
3.1.2.4 – Esquema Geral da Preparação dos Géis de Sílica.	27
3.2 – TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.	28
3.2.1 – Adsorção de Nitrogênio.....	28
3.2.1.1 – Área Superficial de BET.....	30
3.2.1.2 – Volume de Poros e Tamanho Médio de Poros.	33
3.2.1.3 – Distribuição de Tamanho de Poros.....	33
3.2.2 – Espalhamento de Raios – X a Baixo Ângulo	35
3.2.2.1 – Antecedentes Teóricos.....	35

3.2.2.2 – SAXS – Experimental	42
3.2.2.3 – Difração de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS).....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.	44
4.1 – SÍLICAS MESOPOROSAS SBA - 15	44
4.1.1 – Isotermas de Adsorção de N ₂	44
4.1.2 – Distribuição do Tamanho de Poros.	46
4.1.3 – Resultados de SAXS – Difração em Baixos Ângulos.	47
4.1.4 – Características Estruturais das Sílicas Mesoporosas Híbridas Ordenadas.	50
4.2 – GÉIS DE SÍLICA PREPARADOS COM ADIÇÕES DE P123.	51
4.2.1 – Géis Úmidos.	51
4.2.1.1 – Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo.	51
4.2.2 – Aerogéis Obtidos por Extração Supercrítica da Fase Líquida (SCD).	54
4.2.2.1 – Adsorção de Nitrogênio.....	54
4.2.2.2 – Distribuição de Tamanho de Poros.....	56
4.2.2.3 – Resultados de SAXS.....	57
4.2.3 – Aerogéis Hidrofóbicos Obtidos por Secagem a Pressão Ambiente (APD).....	59
4.2.3.1 – Adsorção de Nitrogênio.....	59
4.2.3.2 – Distribuição de Tamanho de Poros.....	62
4.2.3.3 – Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS).	63
4.2.4 – Xerogéis – Envelhecidos em Solução de NH ₄ OH.....	65
4.2.4.1 – Isotermas de Adsorção de Nitrogênio.	65
4.2.4.2 – Distribuição de Tamanho de Poros.....	67
4.2.4.3 – Resultados de SAXS.....	68
5. CONCLUSÕES.....	72
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	75

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Representação estrutural da molécula de TEOS (Tetraetilortosilicato).....	11
Figura 2.2 - Representação estrutural da molécula de um trialcóxido de silício.....	11
Figura 2.3 - Grupos poliméricos dos trialcóxidos utilizados nesse trabalho.....	12
Figura 2.4 - Esquema de preparação de alguns produtos pelo processo Sol-Gel.....	13
Figura 3.1 - Organograma mostrando a preparação das sílicas mesoporosas funcionalizadas.....	23
Figura 3.2 - Esquematização da autoclave utilizada para obtenção de aerogéis.....	25
Figura 3.3 - Sililação da superfície do gel úmido com TMCS.....	26
Figura 3.4 - Sililação da superfície do gel úmido com HMDS.....	26
Figura 3.5 - Organograma para obtenção das amostras a partir dos géis úmidos.....	27
Figura 3.6 - Os quatro tipos de isotermas de adsorção usualmente encontradas por adsorção de nitrogênio.....	29
Figura 3.7 - Histereses de adsorção de nitrogênio de acordo com a classificação IUPAC.....	30
Figura 3.8 - Monocamada descrita pelo modelo de BET.....	32
Figura 3.9 - Equipamento utilizado para fazer análises de adsorção de nitrogênio a 77K.	32
Figura 3.10 - Condensação de nitrogênio a pressões abaixo da pressão de saturação do nitrogênio em poros cilíndricos.....	34
Figura 3.11 - Ilustração do procedimento experimental para espalhamento de raios- X a baixo ângulo. A intensidade de espalhamento é medida por um detector sensível a posição.....	35
Figura 3.12 - O gráfico ilustrativo mostra a relação de reciprocidade do tamanho da partícula L e o vetor espalhamento q	36
Figura 3.13 - Sistema de partículas (a) e de duas fases (b) aos quais se aplica a lei de Porod.....	38
Figura 3.14 - Gráfico de $\log I(q)$ versus $\log q$ de uma amostra de um xerogel de sílica. O expoente - 4 da lei de Porod é mostrado na região de altos q 's.....	38
Figura 3.15 - O Gráfico mostra a constante de Porod a altos q 's para uma amostra de xerogel de sílica.....	39

Figura 3.16 - Ilustração dos limites $\zeta > r > r_0$, intervalo de tamanhos onde a massa do cluster é fractal.....	40
Figura 3.17 - Foto do equipamento de espalhamento de raios-X a baixo ângulo do laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS).....	43
Figura 4.1 - Isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio para as sílicas mesoporosas preparadas neste trabalho. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de baixo (•) e a de desorção a de cima (○).....	44
Figura 4.2 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros para as sílicas mesoporosas.....	46
Figura 4.3 - Intensidade de SAXS para amostras de sílicas mesoporosas funcionalizadas.....	47
Figura 4.4 - Gráfico de $1/d^2$ por h^2+hk+k^2	49
Figura 4.5 - Características estruturais das sílicas mesoporosas híbridas.....	50
Figura 4.6 - Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os géis úmidos com troca de fase líquida por etanol, para diferentes concentrações de P123. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza. Os dados experimentais das amostras U0, U1 e U2 foram ajustados pela equação 3.28 e das amostras U3 e U4 foram ajustadas pela equação 4.5.....	51
Figura 4.7 - Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis SCD e diferentes concentrações de P123. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de baixo (•) e a de desorção a de cima (○).....	54
Figura 4.8 - Distribuição de tamanho de poros (PSD) para os aerogéis obtidos por secagem supercrítica em função das adições de P123.....	56
Figura 4.9 - Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os aerogéis obtidos por extração supercrítica da fase líquida com diferentes concentrações de P123. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.....	57

Figura 4.10 - 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 P123. Na figura da esquerda estão representadas as isotermas dos aerogéis sililados com TMCS/IPA e as da direita os aerogéis sililados com HMDS. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de baixo (•) e a de desorção a de cima (○).....	59
Figura 4.11 - Curvas de distribuição do tamanho médio de poros para as aerogéis secos a pressão ambiente depois do tratamento superficial com os agentes sililantes TMCS e HMDS.....	62
Figura 4.12 - Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q dos aerogéis derivados dos géis úmidos da Fig.4.6 depois da sililação com TMCS (T0, T1, T2, T3, T4) e HMDS (X0, X1, X2, X3 e X4), lavagem com IPA e posterior secagem a pressão ambiente (APD). As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.....	63
Figura 4.13 - Isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os xerogéis envelhecidos em 0,1 M de NH_4OH e diferentes concentrações de P123. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de baixo (•) e a de desorção a de cima (○).....	65
Figura 4.14 - Curvas da distribuição do tamanho de poros dos xerogéis envelhecidos em NH_4OH (0,1 M).....	67
Figura 4.15 - Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q dos xerogéis derivados dos géis úmidos da Fig.4.6 depois de envelhecimento em 0,1 M de NH_4OH . As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.....	68
Figura 4.16 - Gráfico de Porod para xerogel S1 envelhecido em 0,1 M de NH_4OH	69
Figura 4.17 - Gráfico para a obtenção do invariante Q para a amostra S1 envelhecida em 0,1 M de NH_4OH	70

Lista de Tabelas

Tabela 1- Descrição das sílicas híbridas caracterizadas neste trabalho.....	6
Tabela 2 - Descrição dos géis de sílica preparados com diferentes concentrações de P123 caracterizadas neste trabalho.....	6
Tabela 4.1 - Parâmetros estruturais das sílicas obtidas a partir dos dados de adsorção de N ₂	45
Tabela 4.2 - Parâmetros obtidos a partir dos dados de SAXS.....	48
Tabela 4.3 - Valores dos parâmetros de rede obtidos a partir da difração de raios – X a baixo ângulo.....	49
Tabela 4.4 - Parâmetros estruturais obtidos a partir das técnicas utilizadas.....	50
Tabela 4.5 - Parâmetros estruturais dos géis úmidos com a fase líquida trocada por etanol.....	53
Tabela 4.6 - Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica obtidos a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio.....	55
Tabela 4.7 - Parâmetros estruturais dos aerogéis obtidos pelo modelo de Texeira..	58
Tabela 4.8 - Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os aerogéis de sílica obtidos após o tratamento superficial com TMCS e posterior secagem a pressão ambiente (APD).....	60
Tabela 4.9 - Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os aerogéis obtidos após tratamento superficial com HMDS e posterior secagem a pressão ambiente (APD).....	60
Tabela 4.10 - Parâmetros estruturais obtidos por SAXS para os aerogéis sililados com TMCS e secos por APD.....	64
Tabela 4.11 - Parâmetros estruturais obtidos por SAXS para os aerogéis sililados com HMDS e secos por APD.....	64
Tabela 4.12 - Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os géis obtidos após envelhecimento com NH ₄ OH (0,1 M).....	66
Tabela 4.13 - Parâmetros estruturais obtidos a partir dos dados de SAXS para os xerogéis de sílica envelhecidos em 0,1 M de NH ₄ OH.....	71
Tabela 4.14 - Parâmetros estruturais obtidos a partir dos dados de SAXS para os xerogéis de sílica envelhecidos em 0,1 M de NH ₄ OH.....	71

RESUMO

O presente trabalho tem como um dos objetivos estudar as características estruturais de sílicas mesoporosas ordenadas, funcionalizadas com vários grupos orgânicos (-amino, -epoxi, -fenil, -vinil, -nitrila, -amina) incorporados diretamente no processo de preparação. As sílicas funcionalizadas foram preparadas por precipitação a partir da hidrólise de misturas de tetraetilortosilicato (TEOS) e trialcóxidos de silício, com os específicos grupos funcionais, utilizando o surfactante tri-block poly(etileno óxido)-poly(propileno óxido)-poly(etileno óxido) (Pluronic P123) como direcionador de estrutura. Outro objetivo do trabalho foi preparar géis de sílica a partir da hidrólise ácida do tetraetilortosilicato (TEOS) com adições de diferentes quantidades de P123 e estudamos suas características estruturais em estágios que vão desde o saturado (gel úmido) até os estados secos do gel (aerogel e xerogel). Os aerogéis foram obtidos por secagem à pressão ambiente (APD) (depois de sililação em fase úmida) e por secagem supercrítica (SCD). Os xerogéis foram obtidos por evaporação depois de envelhecimento em solução de NH_4OH 0,1 M. As amostras foram caracterizadas principalmente por adsorção de nitrogênio e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).

As sílicas mesoporosas funcionalizadas apresentam estrutura ordenada hexagonal de poros cilíndricos, com diâmetro de poro de cerca de 8 nm e parâmetro de rede da base hexagonal da estrutura de cerca de 11 nm, valores aproximadamente independentes do grupo de funcionalização. A superfície específica (S_{BET}), o volume (V_p) e o tamanho médio (l_p) de poros aumentam, enquanto o tamanho médio das partículas (l_s) de sílica diminui com as adições dos trialcóxidos, com relação aos valores da sílica ordenada derivada do TEOS puro. Isto significa que além da estrutura ordenada hexagonal de poros surgem também poros microscópicos (aumento de S_{BET} e diminuição de l_s) e poros maiores dos que aqueles ordenados (aumento de V_p e l_p) nas sílicas funcionalizadas.

Géis de sílica foram obtidos numa faixa de concentrações de P123 muito menores do que o valor típico usado na precipitação das sílicas ordenadas. Os géis úmidos exibiram uma estrutura fractal de massa com dimensão fractal D em torno de 2 e tamanho característico (ξ) de domínio fractal variando de 3,4 nm, na amostra sem adição de P123, até valores maiores do que 14,2 nm (limitado pelo range q de medida), para amostra de gel úmido com maior concentração de P123.

Aerogéis obtidos por secagem supercrítica (SCD) apresentaram superfície específica com valor típico de $800 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor é também típico de aerogéis preparados sem adição

do polímero. O volume (V_p) e o tamanho médio (l_p) de poros dos aerogéis aumentaram de forma regular com o aumento da quantidade de P123. As curvas de distribuição de tamanho de poros (PSD) exibiram um deslocamento para a região de macroporos à medida que a concentração de P123 aumenta. Como esperado o processo de secagem supercrítico reduz o tamanho (ζ) do domínio do fractal de massa e aumenta a dimensão fractal (D) com relação aos valores dos géis úmidos originais.

O processo de sililação foi feito nos géis úmidos utilizando dois agentes sililantes diferentes, TMCS e HMDS, de modo que amostras de aerogéis dos dois conjuntos foram obtidas depois de secagem a pressão ambiente (APD). Os aerogéis APD apresentaram superfície específica menor do que os aerogéis SCD. Em contrapartida, os valores de V_p e l_p nos aerogéis APD são consideravelmente maiores do que aqueles nos aerogéis SCD, demonstrando a eficiência da sililação na preservação da estrutura de poros. Concordantemente, as curvas de PSD se deslocam mais acentuadamente para a região de macroporos, possivelmente por coalescência de poros formados originalmente das micelas de P123. O processo de secagem APD também diminui o tamanho ζ do domínio e aumenta a dimensão D do fractal de massa, com relação aos valores dos géis úmidos originais. O processo de secagem APD depois da sililação com HMDS foi mais eficiente em preservar a estrutura original dos géis úmidos quando comparado com o TMCS.

Xerogéis obtidos por secagem a pressão ambiente depois de envelhecimento em solução de NH_4OH 0,1 M exibem uma estrutura de poros com superfície perfeitamente lisa e contorno de interface bem definido, com valor típico de $280 \text{ m}^2/\text{g}$, independente da concentração original de P123. A porosidade desses xerogéis é tipicamente igual 66%, surpreendentemente maior do que a porosidade de xerogéis preparados sem envelhecimento em hidróxido de amônia. As curvas de PSD dos xerogéis apresentaram um pico relativamente estreito, com máximo em torno de 16 nm, independente da quantidade original de P123, sugerindo que essa característica depende somente das condições de envelhecimento na solução de hidróxido de amônia.

Palavras-chave: Processo Sol-Gel, Sílicas Híbridas, P123, Adsorção de N_2 , SAXS.

ABSTRACT

One of the aims of this work was to study the structural characteristics of ordered mesoporous silicas, functionalized with various organic groups (-amino, -epoxy, -phenyl, -vinyl, -nitrile- and -amine) incorporated directly in the preparation process. The functionalized silicas were prepared by precipitation from the hydrolysis of mixtures of tetraethoxysilane (TEOS) and trialkoxysilanes, with specific functional groups, using the surfactant tri-block poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) (P123 PLURONIC) as a structure-directing agent. Another objective was to prepare silica gels from acid hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) with additions of different amounts of P123 and study their structural characteristics in stages ranging from the saturated (wet gel) to the dry stages of the gels (aerogels and xerogels). Aerogels were obtained by ambient pressure drying (APD) (after silylation process) and supercritical drying (SCD). Xerogels were obtained by evaporation after aging in a solution of 0.1 M NH_4OH . The samples were characterized by nitrogen adsorption and small angle X-ray scattering (SAXS).

The functionalized mesoporous silicas have ordered hexagonal structure with cylindrical pores, with pore diameter of about 8 nm and lattice parameter of the hexagonal structure with about 11 nm; these values being approximately independent of the functionalization group. The specific surface area (S_{BET}), the volume (V_p) and the size (l_p) of pores increase, while the silica particle size (l_s) decreases with additions of trialkoxysilanes, when compared to values of ordered silica derived from pure TEOS. This means that in addition to that hexagonal pore structure it also arises in the functionalized silicas microscopic pores (by the increase of S_{BET} and decrease of l_s) and larger pores than those ordered (by the increase of V_p and l_p).

Silica gels were obtained in a range of concentrations of P123 much smaller than the typical value used in the precipitation of ordered silica. The wet gels exhibited a mass fractal structure with a fractal dimension D about 2 and a characteristic size (ξ) ranging from 3.4 nm, in the sample without addition of P123, up to values larger than 14 nm (limited by q range of measurement) for the wet gel sample with the highest concentration of P123.

Aerogels obtained by supercritical drying (SCD) exhibited specific surface with typical value about 800 m^2/g . This value is also typical of aerogels prepared without addition of polymer. The volume (V_p) and the size (l_p) of pores from aerogels increased regularly with increasing of amount P123. The curves of pore size distribution (PSD) showed a shift to the

region of macropores as increase the P123 concentration. The supercritical drying reduces the characteristic size (ξ) of the mass fractal and increases the fractal dimension (D) with respect to the original values of the wet gels.

The silylation process was promoted in the wet gels using two different silylating agents, TMCS and HMDZ, so that two sets of aerogels samples were obtained after ambient pressure drying (APD). APD aerogels had a lower specific surface than the SCD aerogels. In contrast, the values of V_p and l_p in the APD aerogels are considerably larger than those in the SCD aerogels, showing the efficiency of silylation in the preservation of pore structure. Accordingly, the PSD curves move strongly to the macropores regions, possibly by the pores coalescence formed from the P123 micelles. The APD drying process also decreases the characteristic size ξ of the domain and increases the dimension D of the mass fractal, with respect to the values of the wet gels. The APD drying process after silylation with HMDZ was more effective in preserving the original structure of wet gels when compared with the TMCS.

Xerogels obtained by ambient pressure drying after aging in 0.1 M NH_4OH solution exhibit a pore structure with a perfectly smooth surface and a well-defined interface boundary, with a typical value about $280 \text{ m}^2/\text{g}$, regardless of the P123 concentration. The porosity of xerogels is typically equal 66%, surprisingly much higher than the porosity of xerogels prepared without aging in ammonium hydroxide. PSD curves of the xerogels showed a relatively narrow peak with maximum around 16 nm, independent of the P123 concentration, suggesting that characteristic depends only on the aging conditions in the ammonium hydroxide solution.

Keywords: Sol-Gel Process, Hybrid Silica, P123, N_2 Adsorption, SAXS.

MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS.

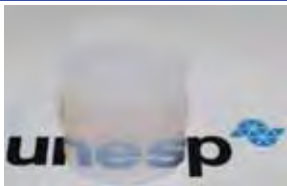
Uma das motivações deste trabalho foi estudar as características estruturais das sílicas híbridas mesoporosas SBA-15 funcionalizadas com diferentes grupos orgânicos como (-amino, -epoxi, -fenil, -vinil, -nitrila, -amina) de grande importância nas áreas de catálise e imobilização biológica. A investigação dos efeitos de cada grupo orgânico nos parâmetros estruturais como: superfície específica, tamanho médio de poros e parâmetro de rede das sílicas funcionalizadas foram caracterizadas pelas técnicas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e adsorção de nitrogênio. As amostras estudadas no presente trabalho estão representadas na tabela 1.

Uma segunda motivação deste trabalho foi estudar os efeitos da adição do copolímero tri-bloco Pluronic P123 nas características estruturais dos géis úmidos e aerogéis de sílica, obtidos pelo processo de secagem supercrítico e por secagem a pressão ambiente (APD). Foram utilizados dois agentes sililantes com modificador de estrutura o Trimetilclorosilano (TMCS) e o Hexametildisilozano (HMDS) com o objetivo de caracterizar os efeitos de cada agente sililante na obtenção de aerogéis de sílica. Um objetivo adicional foi o estudo de xerogéis de sílica obtidos por evaporação da fase líquida, depois de envelhecidos em soluções de 0,1 M de amônia (NH_4OH). Os géis úmidos estudados neste trabalho estão representados na tabela 2.

Tabela 1 - Descrição das sílicas híbridas caracterizadas neste trabalho

Sílicas Híbridas Mesoporosas SBA – 15.				
Precursor	Nomenclatura	Tipo	Caracterização	Foto
TEOS – Puro	TEOS	Pós de sílica híbrida com estrutura de poros hexagonais obtidos por precipitação utilizando P123 como direcionador de estrutura.	Adsorção de Nitrogênio. e Espalhamento de raios – X a baixo ângulo.	
95% TEOS + 5% APTS	T-5APTS			
95% TEOS + 5% GPTS	T-5GPTS			
95% TEOS + 5% HMDSO	T-5HMDSO			
95% TEOS + 5% HMDS	T-5HMDS			
95% TEOS + 5% PTMS	T-5PTMS			
95% TEOS + 5% TSBN	T-5TSBN			
95% TEOS + 5% VTES	T-5VTES			

Tabela 2 - Descrição dos géis úmidos, aerogéis e xerogéis de sílica preparados com diferentes concentrações de P123 caracterizadas neste trabalho.

Géis Úmidos				
Precursor	Nomenclatura	Tipo	Caracterização	Foto
TEOS Puro	U0	Géis Úmidos de Sílica	Espalhamento de raios – X a baixo ângulo.	
TEOS + 10 ml P123	U1			
TEOS + 20 ml P123	U2			
TEOS + 30 ml P123	U3			
TEOS + 40 ml P123	U4			
Aerogéis de Sílica – Secagem Supercrítica de CO ₂ (SCD)				
Precursor	Nomenclatura	Tipo	Caracterização	Foto
TEOS Puro	A0	Aerogéis de Sílica obtidos pela extração supercrítica da fase líquida.	Adsorção de Nitrogênio e Espalhamento de raios – X a baixo ângulo.	
TEOS + 10 ml P123	A1			
TEOS + 20 ml P123	A2			
TEOS + 30 ml P123	A3			
TEOS + 40 ml P123	A4			
Aerogéis de Sílica – Secagem a Pressão Ambiente (APD) – Utilizando TMCS como agente sililante				
Precursor	Nomenclatura	Tipo	Caracterização	Foto
TEOS Puro	T0	Aerogéis de Sílica sililados com TMCS e secos a pressão ambiente	Adsorção de Nitrogênio e Espalhamento de raios – X a baixo ângulo.	
TEOS + 10 ml P123	T1			
TEOS + 20 ml P123	T2			
TEOS + 30 ml P123	T3			
TEOS + 40 ml P123	T4			
Aerogéis de Sílica – Secagem a Pressão Ambiente (APD) – Utilizando HMDS como agente sililante				
Precursor	Nomenclatura	Tipo	Caracterização	Foto
TEOS Puro	X0	Aerogéis de Sílica sililados com HMDS e secos a pressão ambiente	Adsorção de Nitrogênio e Espalhamento de raios – X a baixo ângulo.	
TEOS + 10 ml P123	X1			
TEOS + 20 ml P123	X2			
TEOS + 30 ml P123	X3			
TEOS + 40 ml P123	X4			
Xerogéis de Sílica envelhecidos em solução de 0,1 M de NH ₄ OH				
Precursor	Nomenclatura	Tipo	Caracterização	Foto
TEOS Puro	S0	Xerogéis de Sílica envelhecidos em 0,1 M de NH ₄ OH e secos a pressão ambiente.	Adsorção de Nitrogênio e Espalhamento de raios – X a baixo ângulo.	
TEOS + 10 ml P123	S1			
TEOS + 20 ml P123	S2			
TEOS + 30 ml P123	S3			
TEOS + 40 ml P123	S4			

1. INTRODUÇÃO.

Há mais de 4000 anos os materiais vítreos e vitro-cerâmicos são preparados através do processo de fusão de matérias primas naturais e tem sido usado pela humanidade. O objetivo desse processo é fundir de corpos sólidos sem que haja degradação de seus componentes. Isso é obtido por se evitar o contato direto do corpo com o ar atmosférico durante o aquecimento.

De início, esses materiais praticamente não possuíam nenhum beneficiamento. No decorrer dos anos essa técnica foi sendo aprimorada, levando a produção de materiais sintéticos de alta pureza. A técnica de fusão e calcinação é utilizada até hoje na produção de vários materiais como vidros de janelas, louças, vidros ópticos, materiais supercondutores entre outras aplicações [1,2,3].

Historicamente, o processo sol-gel, hoje muito utilizado na preparação de materiais vitro-cerâmicos, teve início em 1846, quando Ebelman [2,3] observou que em exposição na atmosfera, um composto denominado Tetraetilortosilicato (TEOS) representado quimicamente por $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ preparado a partir do SiCl_4 e álcool, lentamente se convertia em um gel vítreo embebido em fase líquida independente. Verificou também que a conversão se dava devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera.

Em 1864, Graham [4] mostrou que a água presente nos géis de sílica poderia ser trocada por solventes orgânicos, argumentando a favor da teoria de que o gel era constituído de uma rede sólida com poros comunicantes.

Em 1938, Hurd [5] mostrou que os géis de sílica consistiam de um esqueleto polimérico embebido por uma fase líquida independente.

O processo de secagem supercrítica para a preparação de aerogéis já havia sido descoberto em 1932 por Kistler [6] e foi de grande importância para demonstrar que o gel era formado por um esqueleto sólido.

Em 1939, Greffcken [7] usou o alcóxido para a preparação de filmes finos. Este processo foi desenvolvido pela companhia alemã Scott Glass e foi muito bem compreendido e explicado por Schroeder [8].

Ao longo do tempo, inovações e misturas apropriadas permitiram a produção de pós com distribuição homogênea de grãos [9,10]. Um sofisticado trabalho, tanto científico como tecnológico, foi realizado pela indústria de combustível nuclear. Seu objetivo foi preparar pequenas esferas de óxido radiativo, com algumas dezenas de microns de diâmetro, para serem utilizadas nas células de combustível dos reatores nucleares [11,12].

Apesar de a nova técnica ter sido descoberta em 1846, somente após 100 anos é que começou a ser utilizada para a preparação de vidros e cerâmicas. Hoje a técnica permite a preparação de materiais com diversos componentes e em alguns casos, de materiais impossíveis de serem preparados por processo convencional [13], sem a necessidade do processo de fusão [14]. Essa nova técnica recebeu o nome de “Processo Sol-Gel”.

O aumento no interesse na investigação do processo Sol-Gel surgiu a partir da década de 70, quando a maioria dos metais da tabela periódica foi sintetizada em alcóxidos. A grande variedade de alcóxidos ampliou as vantagens do processamento.

O processo Sol-Gel também permite a obtenção de 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 evita a formação de sais indesejáveis e permite um grau maior no controle da pureza dos produtos finais.

O controle da porosidade associada aos géis de sílica produzidos pela técnica Sol-Gel é de grande importância em muitas áreas de aplicações de materiais, como catálise, adsorção, separação, sensores, transporte e liberação de drogas, óptica, eletrônica, e imobilização de microrganismos. Os géis de sílica também constituem um meio apropriado para dopagem a nível molecular com diversos materiais que apresentam interessantes propriedades ópticas e/ou eletrônicas.

Recentemente o sistema sílica/surfactante tem atraído a atenção de pesquisadores, pois permite obter 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 [15].

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 [16, 17], muitos avanços científicos e tecnológicos foram alcançadas com a utilização deste, e de outros surfactantes similares, na preparação de sílicas mesoporosas, resultando muitas vezes em interessantes estruturas ordenadas de poros [18, 19]. Sílicas mesoporosas apresentam características estruturais com altos valores de área de superfície específica e estrutura de poros muitas vezes ordenada, 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 [20,21].

Os estudos do presente autor nos temas relacionados com este trabalho iniciaram-se em meados de 2007 com as atividades de iniciação científica (PIBIC/CNPq), cujos resultados possibilitaram a publicação da referência [22]. Paralelamente às atividades desenvolvidas no programa de mestrado (FAPESP), o autor ainda participou ativamente das atividades de pesquisas desenvolvidas pelo grupo de Novos Materiais do Departamento de Física nos temas relacionados com o presente trabalho, cujos resultados foram publicados em relevantes periódicos da área, conforme as referências [23,24,25,26,27].

2. FUNDAMENTOS DO PROCESSO SOL-GEL.

2.1 – O Processo Sol – Gel

O processo Sol-Gel tem sido extensivamente estudado objetivando a obtenção de materiais vítreos e vitro-cerâmicos sem a necessidade de promover a fusão dos precursores em altas temperaturas [3]. O termo sol “solids on liquids” é definido como uma suspensão de partículas coloidais numa fase líquida. O colóide é uma suspensão na qual a fase dispersa são partículas entre 1 e 100 nm, podendo conter de 10^6 a 10^9 átomos. Geralmente produzidas a partir de precursores constituídos de um metal ou metalóide ligado a outros grupos (ligantes) que não contém outro metal ou metalóide. Nos colóides 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 ocasionadas principalmente com mudanças de *pH* e/ou temperatura, a viscosidade pode aumentar abruptamente, tornando o material rígido, num processo denominado gelificação. Esse material rígido recebe o nome de gel.

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

Os alcóxidos também são utilizados extensivamente no processo Sol-Gel para a obtenção de materiais. Neste trabalho 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 o silício e 4 grupos etilóxido (ou etóxido) como mostra figura 2.1.

O tetraetilortosilicato (TEOS) é o tetralcóxido mais utilizado no processo sol-gel, pois tem grande facilidade em formar ligações do tipo Si-O-Si a baixas temperaturas, que acontecem durante as reações de hidrólise e policondensação. As reações de policondensação de um alcóxido podem resultar em partículas de sílica monodispersas ou numa rede polimérica dependendo apenas das condições nas quais as sínteses são realizadas.

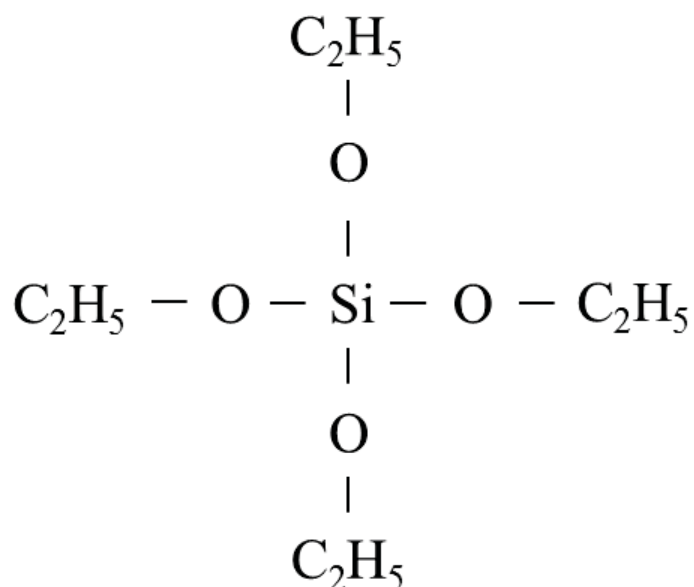


Figura 2.1 - Representação estrutural da molécula de TEOS (Tetraetilortosilicato).

Os trialcóxidos de silício combinados com os tetralcóxidos de silício dão origem a uma classe de materiais híbridos conhecidos como (ORMOSIL). Esses materiais combinam as propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos em uma única matriz conferindo interessantes propriedades ópticas e mecânicas ao produto final. Os trialcóxidos de silício apresentam apenas 3 grupos alcóxidos e 1 grupo orgânico ligado ao silício, como mostra a figura 2.2.

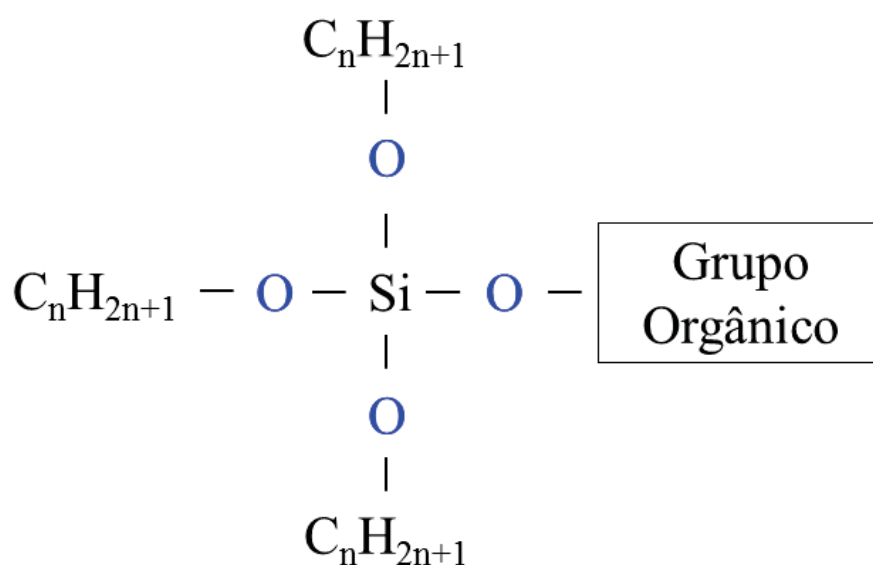


Figura 2.2 - Representação estrutural da molécula de um trialcóxido de silício.

Neste trabalho foram combinados 7 tipos de trialcóxidos para a obtenção de sílicas mesoporosas híbridas:

- 3 - Aminopropiltriethoxissilano (**APTS**)
- Glicidoxipropiltrimetoxissilano (**GPTS**)
- Hexametildisiloxano (**HMDSO**)
- Hexametildisilozano (**HMDS**)
- Feniltrimetoxissilano (**PTMS**)
- Butironitrilatrietoxissilano (**TSBN**)
- Viniltriethoxissilano (**VTES**)

Neste trabalho as estruturas poliméricas dos grupos orgânicos ligados aos trialcóxidos de silício estão representadas na figura 2.3.

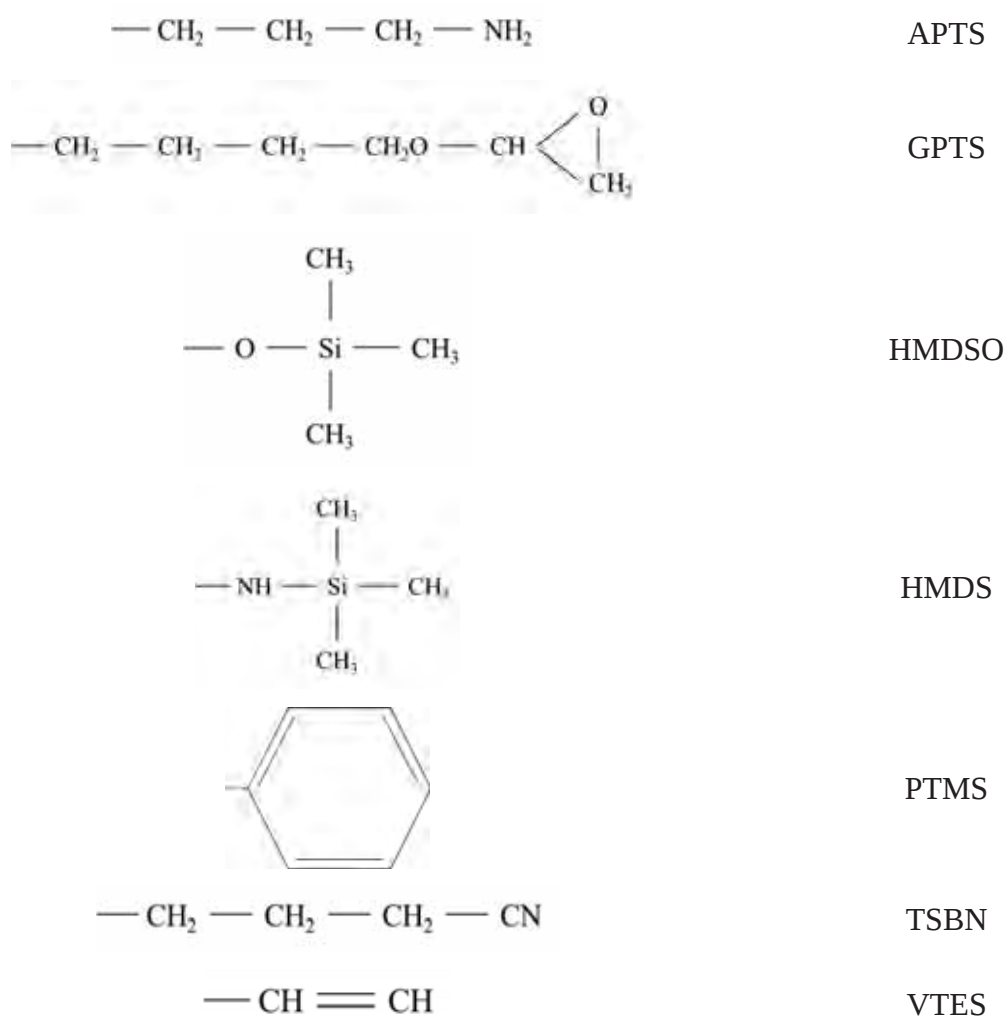


Figura 2.3 - Grupos poliméricos dos trialcóxidos utilizados nesse trabalho.

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 [28]. Ultra-sonificação é um método alternativo para promover a hidrólise de alcóxidos sem a necessidade de utilizar solventes alcoólicos [29,30]. 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, descrito com maiores detalhes no próximo capítulo.

Na figura abaixo, é apresentado um esquema de preparação de alguns produtos pelo processo Sol-Gel.

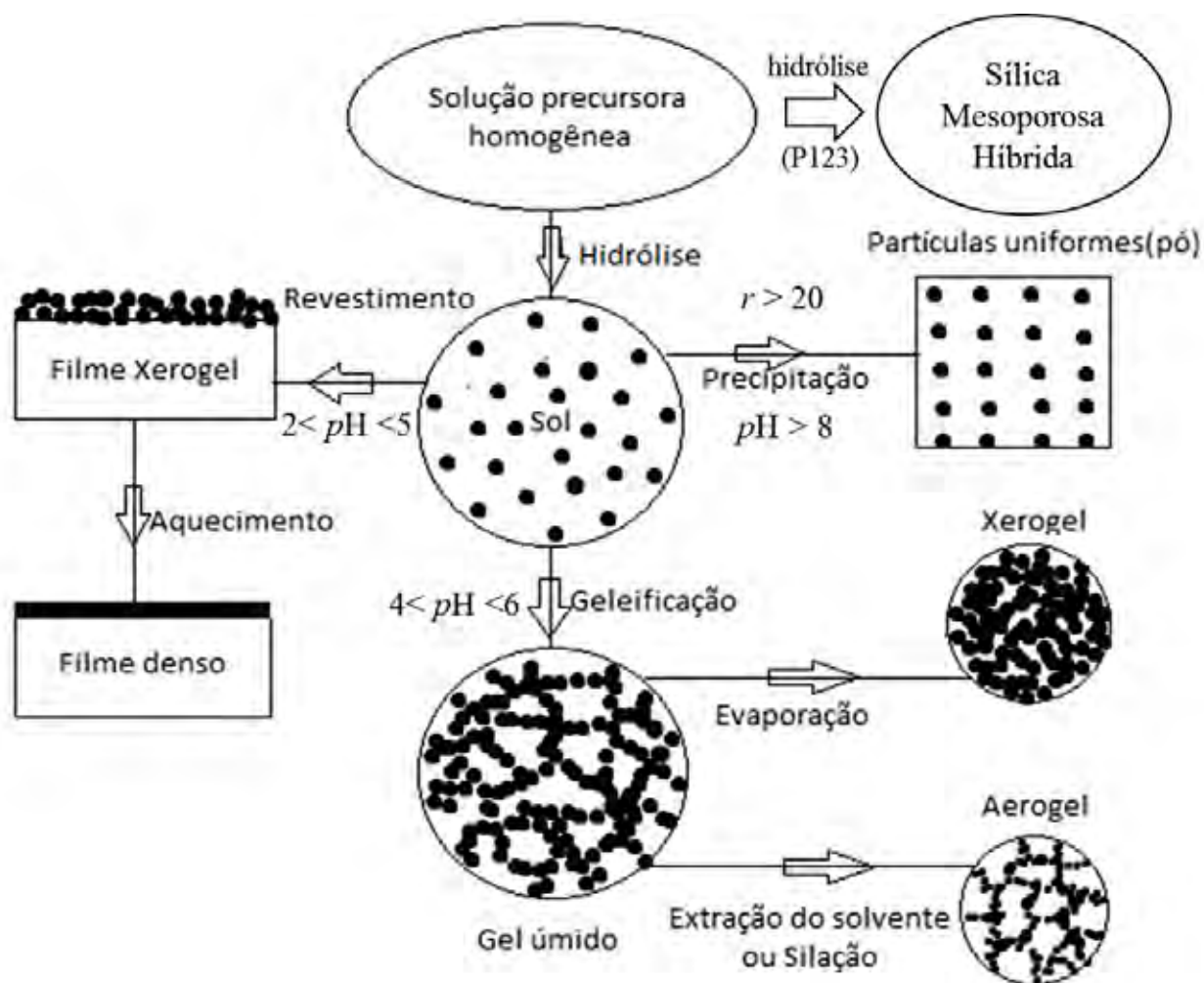


Figura 2.4 - Esquema de preparação de alguns produtos pelo processo Sol-Gel.

2.2 – O Processo Sol – Gel dos Alcóxidos de Silício

2.2.1 – Hidrólise e Policondensação

Os géis de sílica são frequentemente obtidos a partir da hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) ou do tetrametilortosilicato (TMOS), empregando um ácido ou uma base como catalisador da reação [3].

Três reações são, geralmente, usadas para descrever o processo Sol-Gel envolvendo os alcóxidos de silício [3]:

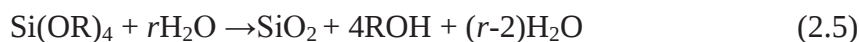


onde R é um grupo alquil. A reação de hidrólise (2.1) troca grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH). As reações de condensação, (2.2) e (2.3), envolvendo os grupos silanol (Si-OH) produzem ligações siloxano (Si-O-Si) mais os produtos álcool (ROH) (2.2) ou água (2.3). A liberação de água na reação 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 [3].

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 policondensação. 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 [31,32], 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 gel final deve ser 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 [33], as reações de hidrólise e condensação são conduzidas normalmente em presença de agentes homogeneizantes, como o álcool ou acetona [34,35]. 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 [36,37]. O método se baseia na aplicação de radiação ultra-sônica na mistura heterogênea. A transição do estado heterogêneo para o homogêneo é perceptível pelo intenso borbulhar da mistura, com a aceleração da hidrólise, seguido por uma mudança sonora e translucidez da solução. Os géis resultantes da hidrólise sob estimulação ultra-sônica são chamados de sonogéis. Em geral, sonogéis são mais densos do que géis convencionais e o tempo de gelificação tem relação direta com a dose de ultra-som aplicada [38].

2.2.2 – Gelificação

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 gelificação 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 [3].

Uma mudança súbita nas propriedades reológicas do sistema é geralmente utilizada para identificar o ponto de gel [39]. O tempo decorrido entre a preparação do sol até o ponto de gel é denominado tempo de gelificação, geralmente representado por (t_{gel}). Esta última ligação entre os dois clusters grandes não se difere das inúmeras outras que se formam antes e depois do ponto de gel, a não ser que, a partir desta, há a criação de uma rede sólida contínua e o sistema apresenta certa resistência elástica quando submetido a tensões. A velocidade geral do processo sol-gel pode ser estimada pelo valor de $1/t_{gel}$.

O tempo de gelificação poderia ser definido como o tempo necessário para que um determinado valor de viscosidade fosse alcançado. O problema é que a taxa de aumento da viscosidade varia com as condições de preparação. Assim, t_{gel} decresce quando se aumenta a temperatura [40], a razão [água]/[alcóxido] [41] e a concentração do alcóxido [42]. Comumente, t_{gel} pode ser reduzido por parâmetros que aumentam a taxa de condensação [3,43]. Para géis de sílica, a gelificação 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 gelificação [3]. A dependência do tempo de gelificação (t_{gel}) com a temperatura pode ser bem descrita pela equação de Arrhenius:

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

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

A energia de ativação E para a gelificação dos géis de sílica se situa entre os valores na faixa de 40,0 a 98,0 kJ/mol, dependendo do grupo alcóxido e do catalisador utilizados [3],

porém essa energia de ativação não pode ser generalizada para qualquer reação em particular, pois o tempo de gelificação depende de fatores complicados como taxas de hidrólise, condensação e difusão de clusters.

O tempo de gelificação apresenta também uma 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 [19]. Este é o motivo de, em muitos casos, se fazer o procedimento do processo Sol-Gel em dois estágios: hidrólise em condições ácidas ($pH \sim 2$), 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 gelificação.

Durante o envelhecimento em condições saturadas, mesmo após a gelificação, as reações de condensação (equações 2.2 e 2.3) continuam ocorrendo num processo de polimerização, aumentando a conectividade da rede e consolidando o gel. Neste processo, a rede se contrai, expulsando parte do líquido dos poros, em um fenômeno denominado sinérese [44].

2.2.2 – Secagem

Sonogéis e alcoolgéis úmidos exibem frequentemente estruturas que consistem de uma contínua rede 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 [45].

Dependendo da técnica utilizada para a obtenção do produto final seco, os géis resultantes são classificados de acordo com a nomenclatura: xerogel (do grego *xero* = seco) que consiste na secagem por evaporação da fase líquida; aerogel (do grego *aero* = ar) que consiste na extração supercrítica da fase líquida ou secagem convencional depois de tratamento por agente modificador de superfície do gel; e criogel (do grego *crio* = frio) que consiste na extração da fase líquida por congelamento e sublimação.

2.2.2.1 – Xerogéis.

Os xerogéis são obtidos quando a fase líquida é retirada por processo convencional de evaporação em estufas com temperaturas inferiores a 300° C.

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 ocorrem as maiores modificações no volume, peso e estrutura do gel [45]. 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. Neste estágio, as tensões internas provocadas pelo esvaziamento dos poros frequentemente geram trincas nos géis. Assim, somente com taxas de aquecimento muito pequenas e que se pode manter a monoliticidade dos géis. O terceiro estágio se inicia quando a trajetória do líquido 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 [46].

2.2.2.2 – Aerogéis por Secagem Supercrítica (SCD).

Os aerogéis são obtidos por extração supercrítica da fase líquida do gel. Na maioria das vezes o gel seco apresenta estruturas de baixa densidade e porosidades extremamente altas [47,48]. O processo de extração supercrítica tem como finalidade evitar as forças capilares no interior da estrutura, pois acima da temperatura e pressão do ponto crítico não há formação de menisco entre a fase líquida e gasosa, nem tensões superficiais de interface.

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 ou acetona. 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 [48,49]. No caso de 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. A extração supercrítica é feita em temperatura e pressão acima dos valores do ponto crítico do CO₂ ($T = 31,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 74\text{ kgf/cm}^2$)

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 [49].

2.2.2.3 – Aerogéis por secagem a pressão ambiente (APD).

Secagem a pressão ambiente é um método alternativo para obtenção de aerogéis de sílica [50,51,52]. Neste método, a superfície da sílica é previamente tratada em fase líquida com agentes sililantes como TMCS (Trimetilclorosilano), HMDS (Hexametildisilozano) e HMDSO (Hexametildisiloxano). Os agentes sililantes reagem com grupos hidroxila presentes na superfície da sílica deixando-a hidrofóbica. A hidrofobicidade introduzida na superfície da sílica permite que a fase líquida do gel seja removida por evaporação a pressão ambiente (APD) sem contração da rede sólida [50,51,53]. Isto ocorre porque as hidroxilas na superfície da sílica desempenham papel fundamental para os mecanismos de fluxo viscoso, proporcionado por forças capilares, que levam à contração do gel durante a secagem [3].

2.2.2.4 – Criogéis.

Criogéis são obtidos quando a fase líquida do gel é congelada e extraída por sublimação a vácuo [54]. Deste modo também se evitam as forças capilares associadas à tensão superficial do líquido, pois não há o aparecimento do menisco líquido/vapor. Entretanto, o congelamento do líquido no interior do gel também pode quebrar a estrutura da sílica. É o menos usual dos processos de secagem na preparação de géis secos.

2.3 – Sílica Mesoporosa SBA – 15.

De acordo com a definição da IUPAC, sólidos inorgânicos com diâmetro de poro entre 2-50 nm são classificados como materiais mesoporosos. Pesquisadores da Mobil reportaram em 1992 a síntese de uma família de silicatos mesoporosos, designados como M41S com distribuição uniforme do tamanho de poros [55].

Dependendo do arranjo dos poros, os materiais são classificados por MCM (mobile composition matter)-41 (hexagonal), MCM-48 (cúbica) e MCM-50 (lamelar). A inovação da descoberta foi utilizar micelas de moléculas surfactantes, com cabeça hidrofílica e longa e cauda hidrofóbica de comprimento variável, como moldes para a estrutura, ou seja, como agentes direcionadores de estruturas. Em soluções aquosas, essas moléculas surfactantes formam micelas que dependendo das condições de síntese podem ser cilíndricas e se organizarem em fases altamente ordenadas.

Com a adição de precursor de silicato, o silicato condensa e se polimeriza preenchendo o espaço entre as micelas do surfactante. Finalmente com a remoção do surfactante, obtém-se uma estrutura oca ordenada com grande superfície e volume de poros.

SBA (Santa Barbara Amorfos)-15 é um material mesoporoso à base de sílica, recentemente descoberto por um grupo de pesquisa da Universidade da Califórnia, diferente das sílicas descobertas pela Mobil. O copolímero poli (alcalino óxido), que é composto por três partes de polímero com segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos, é utilizado como direcionador de estrutura em meio ácido elevado. [56]

Materiais mesoporosos possuem grande área superficial e tamanho de poro que pode ser ajustado entre 2-10 nm, variando-se apenas as condições de preparação do material. Desse modo, espera-se um grande número de aplicações para esses materiais nas áreas de catálise, separação, adsorção e materiais avançados. [57-58]

Os primeiros relatos da aplicação de matrizes poliméricas apontam que o poli (alcalino) assim como o Poli (etileno óxido)-Poli (propileno óxido)-Poli (etileno óxido) ($\text{EO}_m\text{PO}_n\text{EO}_m$) são matrizes adequadas para a síntese em meio neutro de sílicas com estruturas mesoporosas desordenadas [59,60]. Já o uso dessas matrizes em meio ácido proporciona a obtenção de sílicas mesoporosas com estrutura de poros ordenada, o que representa grande avanço na aplicação desses polímeros como matrizes na síntese de óxidos porosos [18,61,62,63,64,65]. $\text{EO}_m\text{PO}_n\text{EO}_m$ e alguns outros tipos de copolímeros são utilizados como matrizes que, combinadas com uma fonte de sílica em meio ácido, produzem sílicas mesoporosas com estrutura de poros ordenada, inclusive estruturas hexagonais (SBA-15) [59,60,61].

2.4 - 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.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

3.1 - Preparação das Amostras.

3.1.1 – Preparação das Sílicas Mesoporosas SBA -15 Funcionalizadas.

Reagentes utilizados na preparação:

- Tetraetilortosilicato (**TEOS**) (Aldrich, 98%)
- 3 – Aminopropiltrietoxissilano (**APTS**) (Aldrich, 99%)
- Glicidoxipropiltrietoxissilano (**GPTS**) (Aldrich, 98%)
- Hexametildisiloxano (**HMDSO**) (Aldrich, 99,5%)
- Hexametildisilozano (**HMDS**)
- Feniltrietoxissilano (**PTMS**) (Aldrich, 97%)
- Butironitrilatrietoxissilano (**TSBN**) (Aldrich, 98%)
- Viniltrietoxissilano (**VTES**) (Aldrich, 97%)
- H₂O (destilada e deionizada)
- Etanol (Synth, 99.5%)
- Pluronic P123 (Aldrich)
- HCl (2 M)

Para a preparação da sílica mesoporosa pura (sem grupos orgânicos funcionalizados) foram dissolvidos 4,0 gramas do copolímero Pluronic P123 em uma solução com 30 ml de H₂O e 120 ml de HCl 2M. Essa solução foi então agitada mecanicamente durante 20 horas em temperatura de 35°C até que todo o material polimérico fosse dissolvido, resultando numa solução homogênea.

A essa solução homogênea do copolímero foi então adicionado 9,1 ml (0,04 mol) de TEOS como fonte sílica e a mistura resultante foi submetida a uma agitação mecânica por um período de 24 horas em temperatura de 35°C para completa hidrólise.

Para a preparação das sílicas mesoporosas funcionalizadas organicamente, os processos de dissolução do copolímero e adição da fonte de sílica foram modificados. Inicialmente 4,0 gramas do copolímero Pluronic P123 foram dissolvidos em uma solução com 15,0 ml de H₂O e 60,0 ml de HCl 2M. Essa solução foi então agitada mecanicamente durante aproximadamente 20 horas em temperatura de 35°C até que todo o material polimérico fosse dissolvido, resultando numa solução homogênea. A essa solução homogênea foi então

adicionada uma mistura pré-hidrolisada de um trialcóxido e TEOS, preparada na razão molar de 0,05 trialcóxido:1TEOS. A pré-hidrólise da mistura dos alcóxidos (aproximadamente 8,1 ml TEOS e cerca de 1 ml de trialcóxido) foi feita em solução preparada com 15 ml de H₂O e 60 ml de HCl (2M) sob agitação mecânica por 30 minutos a temperatura ambiente. No presente trabalho foram utilizados os seguintes trialcóxidos de silício (APTS, GPTS, HMDSO, HMDS, PTMS, TSNB e VTES). Essa solução foi então agitada mecanicamente durante 20 horas em temperatura de 35°C até que todo o material polimérico fosse dissolvido, resultando numa solução homogênea.

Após a hidrólise, o béquer com a solução foi mantido em uma mufla por um período de aproximadamente de 16 horas em temperatura de 80°C para envelhecimento até completa precipitação da sílica e separação de fases.

A fase líquida é então removida com uma pipeta até que se tenha apenas a fase sólida precipitada durante o processo de envelhecimento. O material sólido recuperado é então lavado em etanol para que haja a remoção do polímero. O processo de lavagem foi repetido por três vezes a cada 24 horas para garantir melhor remoção do material polimérico. O béquer é então deixado em temperatura ambiente para a secagem final da sílica mesoporosa livre do polímero.

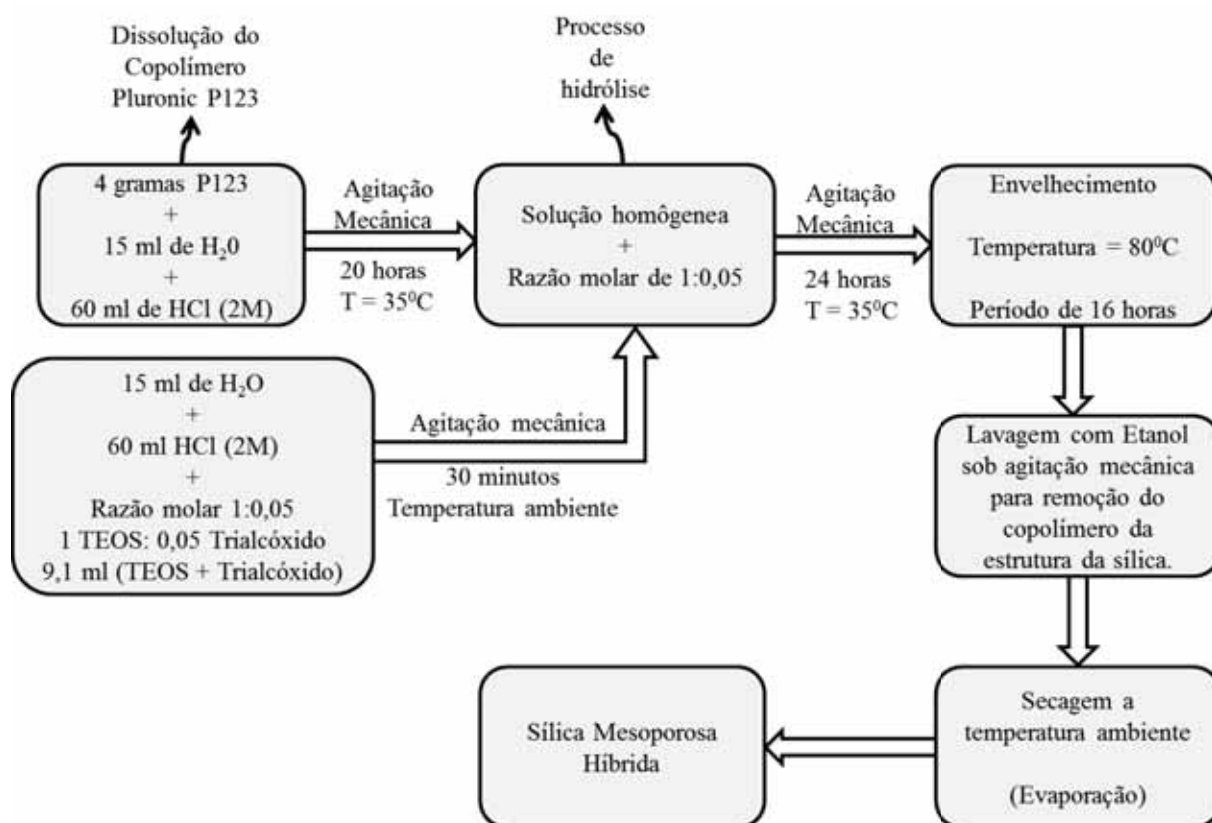


Figura 3.1 - Organograma mostrando a preparação das sílicas mesoporosas funcionalizadas.

3.1.2 – Preparação dos Géis de Sílica.

O copolímero Pluronic P123 (4,0 gramas) foram dissolvidos em 30 ml de H₂O deionizada e 120 ml de HCl (2M). A solução foi agitada até se obter uma completa homogeneização. Diferentes quantidades dessa solução homogênea (10 ml, 20 ml, 30 ml, e 40 ml) foram adicionadas a soluções de 25 ml de TEOS e 8 ml de H₂O, e as misturas resultantes foram submetidas à agitação mecânica durante 30 minutos a 35°C para a hidrólise do TEOS. O sol resultante foi acondicionado em recipientes hermeticamente fechados e levados a uma estufa a 40°C para gelificação, e permaneceram nesta temperatura por 20 dias para envelhecimento. Os géis foram então lavados com etanol para retirada do copolímero presente na estrutura da sílica do gel, dando origem às amostras de géis úmidos U0, U1, U2, U3, e U4, respectivamente derivados dos volumes 0, 10 ml, 20 ml, 30 ml, e 40 ml da solução de P123 adicionados na hidrólise. A amostra U0 sem P123 foi preparada utilizando-se 25 ml de TEOS, 8 ml de H₂O e 5 ml de HCl 1,0 M.

3.1.2.1 – Obtenção de Aerogéis Através da Extração Supercrítica de CO₂.

Os alcogéis já lavados com etanol para remoção do copolímero Pluronic P123 da estrutura da sílica e posterior substituição da fase líquida por etanol, foram então transferidos para a autoclave (Fig. 3.2) e imersos completamente em etanol. Com a autoclave fechada, a temperatura foi diminuída para 4°C e iniciou-se a transferência de CO₂ líquido até a autoclave registrar uma pressão em torno de 60 kgf/cm² (a pressão do cilindro de CO₂). Nessas condições, a troca do etanol por CO₂ líquido foi realizada gradativamente através de uma válvula de saída na autoclave. A lavagem foi repetida por várias vezes até que a concentração nominal etanol/CO₂ dentro do volume da autoclave fosse menor do que 0,1%.

Com a válvula de entrada do CO₂ líquido fechada, a temperatura da autoclave foi então aumentada gradativamente até 31,5 °C (temperatura crítica do CO₂), mantendo a pressão acima da do ponto crítico do CO₂ (~74 kgf/cm²), num valor de segurança para a operação da autoclave (86 kgf/cm²). A pressão é então aliviada até a pressão atmosférica e o sistema resfriado até a temperatura ambiente. Em média o tempo gasto para a preparação de aerogéis via extração supercrítica da fase líquida é de aproximadamente 48 horas. Esse processo resultou nas amostras de aerogéis intituladas como (A0, A1, A2, A3, A4).

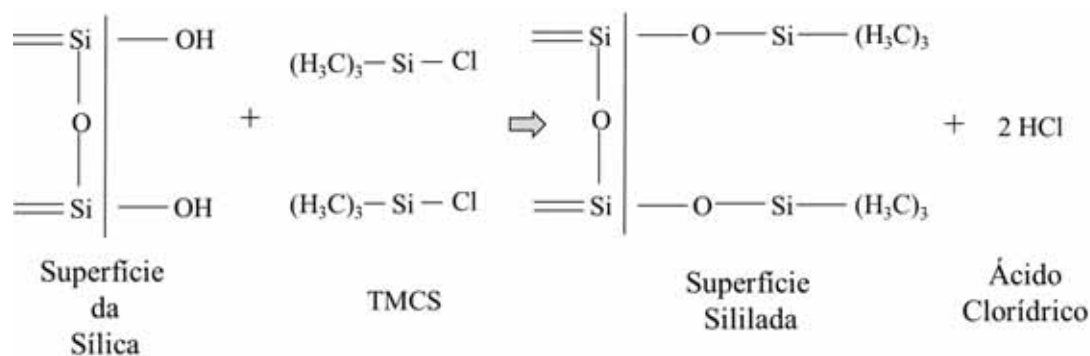


Figura 3.3 - Sililação da superfície do gel úmido com TMCS.

O segundo conjunto de aerogéis APD foi obtido com a modificação da superfície da sílica pelo agente sililante HMDS (Hexametildisilozano). A modificação da superfície dos géis úmidos com HMDS (Fig. 3.4) foi feita tratando os géis por 10 dias a temperatura e pressão ambiente em uma solução de HMDS, sendo que a solução de HMDS foi substituída a cada 24 horas.

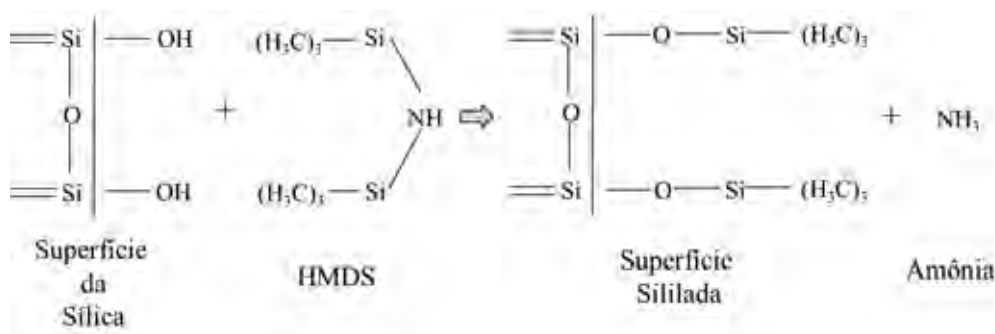


Figura 3.4 - Sililação da superfície do gel úmido com HMDS.

Ambos os conjuntos foram lavados com IPA por um período de 7 dias para remoção dos agentes sililantes remanescentes na fase líquida e secas por 15 dias a temperatura de 40°C e pressão ambiente, para obtenção dos aerogéis APD. Os aerogéis APD sililados com TMCS foram denominados T0, T1, T2, T3 e T4 e os aerogéis APD sililados com HMDS foram denominados X0, X1, X2, X3, e X4.

3.1.2.3 – Xerogéis Obtidos com Envelhecimento em Solução de NH₄OH.

Xerogéis de sílica provenientes dos géis úmidos U0, U1, U2, U3 e U4 foram preparados depois de envelhecidos em solução de NH₄OH 0,1 M por secagem a pressão ambiente. A solução de NH₄OH 0,1 M foi renovada a cada 24 horas por 10 dias durante o envelhecimento. A secagem foi feita em recipientes semi-abertos na temperatura e pressão ambientes. Os xerogéis obtidos neste processo foram denominados S0, S1, S2, S3, e S4.

3.1.2.4 – Esquema Geral da Preparação dos Géis de Sílica.

A figura 3.5 mostra um esquema do processo geral para a obtenção de todas as amostras de géis preparados com P123 e as caracterizações que foram realizadas.

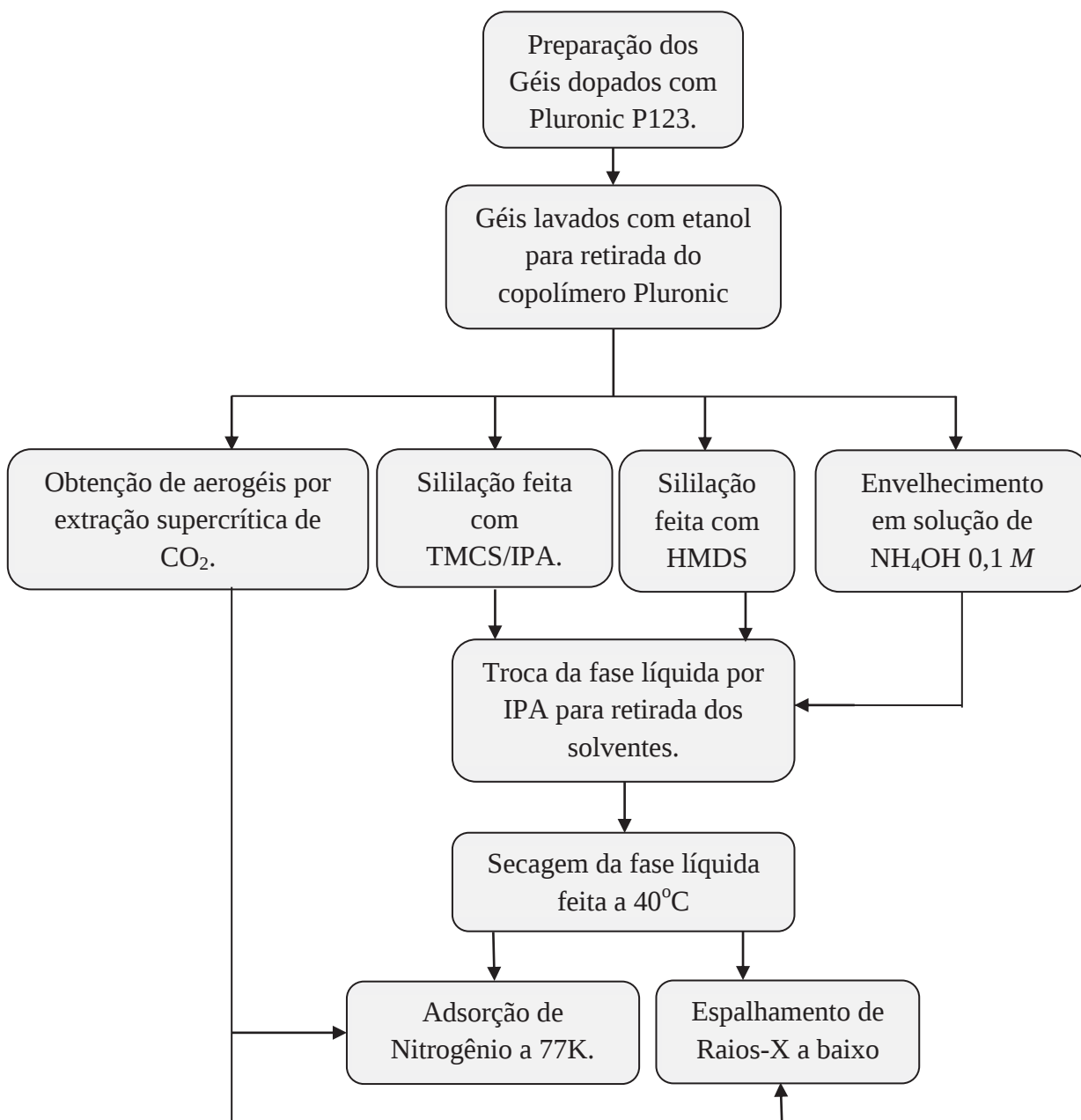


Figura 3.5 - Organograma para obtenção das amostras a partir dos géis úmidos.

3.2 – Técnicas para Caracterização das Amostras.

3.2.1 – 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 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:

$$V_{ads} = f(p/p_0)_T \quad (3.1)$$

A forma da isoterma depende da estrutura de poros.

Os poros são classificados em classes dependendo do seu tamanho [66].

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.

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) existem quatro tipos de isotermas usualmente encontradas na caracterização de catalisadores [67,68], conforme a figura 3.6.

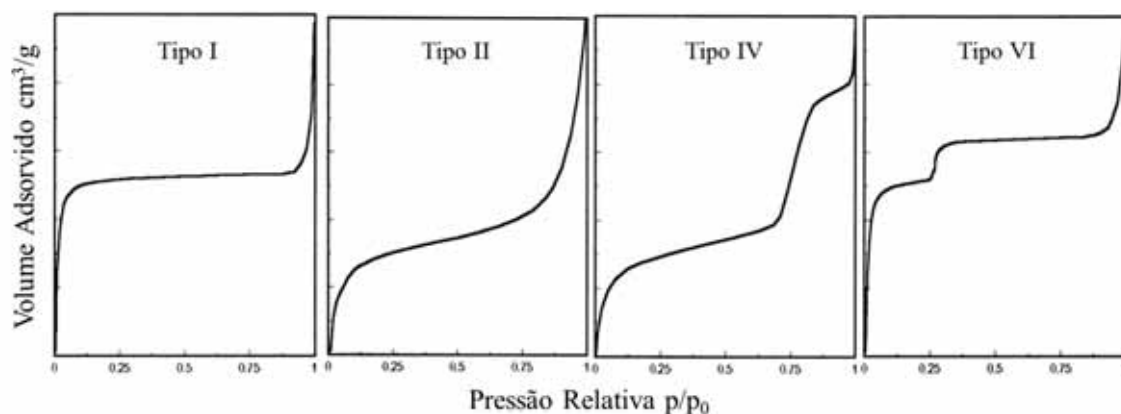


Figura 3.6 - Os quatro tipos de isotermas de adsorção usualmente encontradas por adsorção de nitrogênio[68].

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, o 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 [67].
- 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 [67].

De acordo com a classificação da IUPAC, quatro tipos de histerese são reconhecidas, conforme mostra a Fig. 3.7:

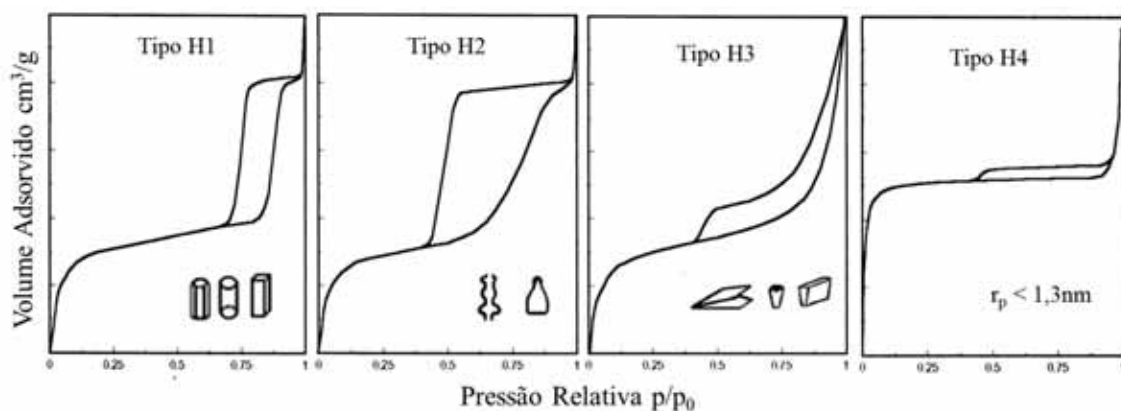


Figura 3.7 - Histereses de adsorção de nitrogênio de acordo com a classificação IUPAC [63].

- 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].

3.2.1.1 – Área Superficial de BET.

O modelo BET desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller em 1940 [69,70] [69,70] é o mais utilizado para a determinação da superfície específica de materiais porosos, e expressa o volume adsorvido V_{ads} em função da pressão relativa (p/p_0), na região de baixas pressões ($p/p_0 < 0.25$). Ele permite determinar o volume de monocamadas V_m do adsorbato e, daí, a área superficial (S_{BET}) do sólido pela equação [66,70]:

$$S_{BET} = (V_m/22414)N_a\sigma \quad (3.2)$$

onde N_a é o número de Avogadro, σ a área coberta por uma molécula de nitrogênio. O valor de σ geralmente utilizado é de 0.162nm^2 [71,72,73,67].

As seguintes hipóteses são propostas na obtenção da equação BET [74]:

- a) O calor de adsorção da primeira monocamada é constante (a superfície é uniforme no que diz respeito à adsorção);
- b) A interação lateral entre as moléculas adsorvidas é desprezível;
- c) As moléculas adsorvidas podem agir como uma nova superfície de adsorção e o processo podem repetir-se.
- d) O calor de adsorção de todas as monocamadas, exceto a primeira, é igual ao calor de condensação.

De acordo com o modelo de BET 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 monocamada), c (um parâmetro relacionado com o calor de adsorção e condensação, de modo que valor alto de c significa forte interação adsorbato-adsorvente) e n (o número médio de camadas que podem se formar sobre o sólido). A equação BET de três parâmetros tem a seguinte forma:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_0}{1-p/p_0} \frac{1-(n+1)(p/p_0)^n + n(p/p_0)^{n+1}}{1+(c-1)(p/p_0) - c(p/p_0)^{n+1}} \quad (3.3)$$

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

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_0}{(1-p/p_0)(1+(c-1)p/p_0)} \quad (3.4)$$

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 3.4 válida somente para pressões relativas (p/p_0) compreendidas entre 0,05 e 0,35. O volume da monocamada V_m previsto pelo modelo de BET figura 3.8 pode ser obtido a partir da isoterma de adsorção, através do ajuste linear do gráfico $(1/V_{ads})[(p/p_0)-1]$ versus p/p_0 , na região onde $p/p_0 < \sim 0,25$.

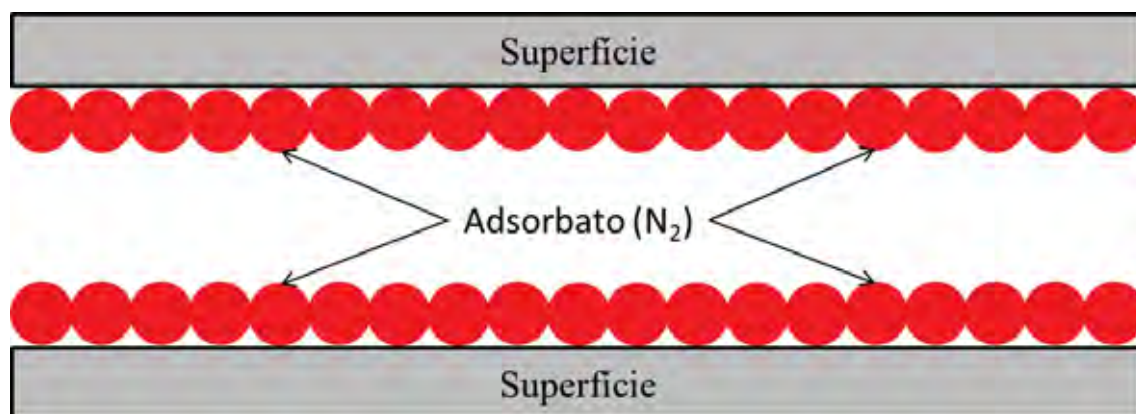


Figura 3.8 - Monocamada descrita pelo modelo de BET.

As medidas de adsorção de nitrogênio a 77K foram feitas utilizando um aparelho da Micromeritics modelo ASAP 2010 mostrado na figura 3.9.



Figura 3.9 – Foto do equipamento utilizado para fazer análises de adsorção de N_2 a 77K.

3.2.1.2 – 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:

$$l_P = 4V_P/S_{BET} \quad (3.5)$$

A densidade da amostra ρ determinada segundo a condensação total de nitrogênio dentro dos poros pode ser estimada a partir do volume de poros V_P pela equação:

$$1/\rho = 1/\rho_S + V_P \quad (3.6)$$

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

$$l_S = 4V_S/S_{BET} \quad (3.7)$$

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

3.2.1.3 – Distribuição de Tamanho 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:

$$r_k = \frac{2\gamma v_1}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (3.8)$$

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 e, junto com o raio de Kelvin, determinar o diâmetro do poro no qual a condensação ocorre.

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 em função de 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 da isoterma de referência para a espessura t da camada adsorvida é a de Harkins & Jura: $t = (13,99/(0,034 - \log(p/p_0)))^{1/2}$ [74].

A condição para que ocorra a condensação num poro de raio r_p é tal que.

$$r_p = r_k + t \quad (3.9)$$

A figura 3.10 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 a gráfico de distribuição de poros.

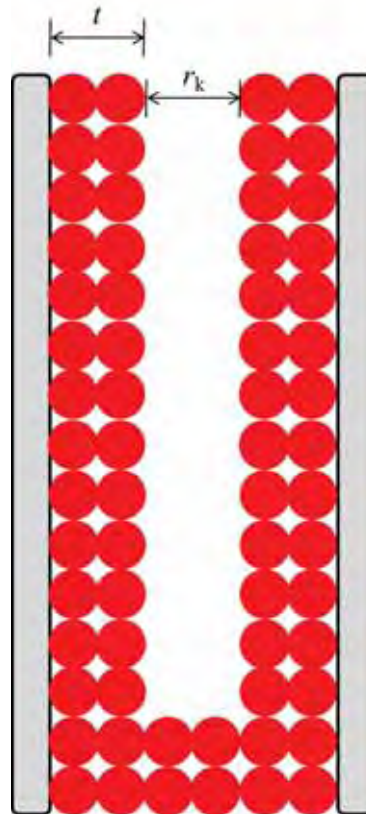


Figura 3.10 - Condensação de nitrogênio a pressões abaixo da pressão de saturação do nitrogênio em poros cilíndricos.

3.2.2 – Espalhamento de Raios – X a Baixo Ângulo

3.2.2.1 – Antecedentes Teóricos

Partículas (ou fases subdivididas) de dimensões coloidais dispersas numa matriz de densidade eletrônica homogênea apresentam espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) [75].

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:

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\varepsilon/2), \quad (3.10)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e ε o ângulo de espalhamento. A figura 3.11 mostra uma ilustração do procedimento experimental para espalhamento de raios- X a baixo ângulo.

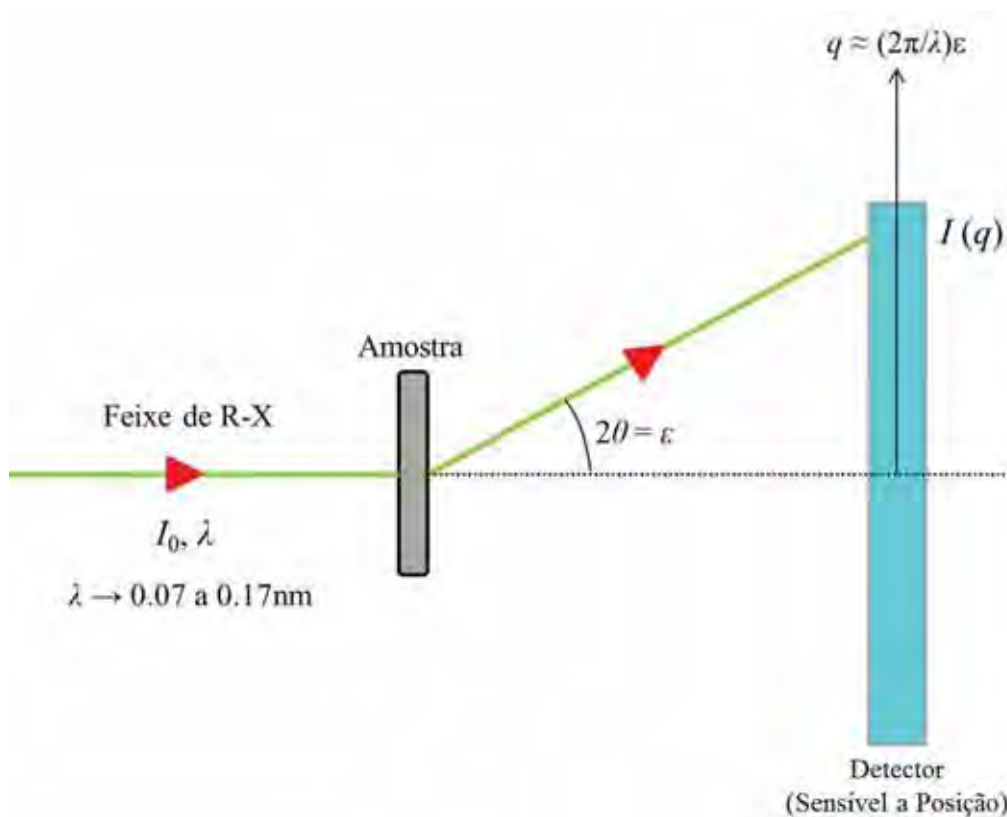


Figura 3.11 - Ilustração do procedimento experimental para espalhamento de raios- X a baixo ângulo. A intensidade de espalhamento é medida por um detector sensível a posição.

Para o espalhamento de raios – X a baixo ângulo existe 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:

$$L \sim 1/q \quad (3.11)$$

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, conforme ilustrado na figura 3.12.

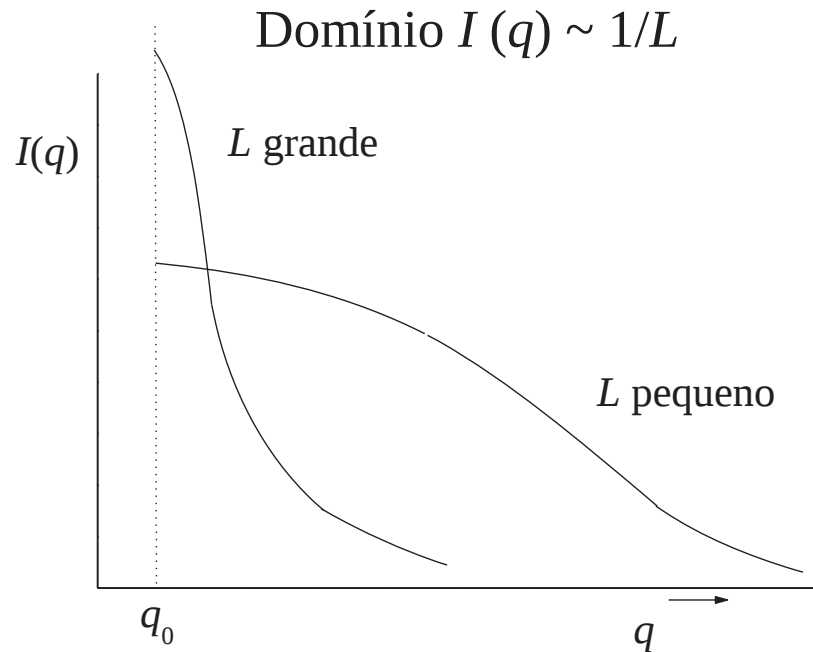


Figura 3.12 - O gráfico ilustrativo mostra a relação de reciprocidade do tamanho da partícula L e o vetor espalhamento q .

A intensidade de espalhamento $I(q)$ por um sistema de N partículas idênticas espalhando independentemente pode ser aproximada pela lei de Guinier [75].

$$I(q) = N(\Delta\rho)^2 V^2 \exp(R_g^2 q^2/3) \quad (3.12)$$

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 $qR_g \sim 1$.

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

$$R_g^2 = \iiint r^2 dv / \iiint dv \quad (3.14)$$

O gráfico de $\log I(q)$ versus q^2 na região onde $q \rightarrow 0$ (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:

$$R_g^2 = (3/5) r^2 \quad (3.15)$$

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 [76]. Neste caso, apenas um valor médio de R_g , com peso muito grande das maiores partículas espalhando, pode ser obtido a partir da equação 3.12, através de um gráfico $\log I(q)$ versus q^2 .

A sobreposição de níveis de estruturas internas de um sistema de partículas espalhando independentemente pode ser descrito pelo modelo de Beaucage [77]

$$I(q) = G \exp(-q^2 R_g^2/3) + B \{1/q [\text{erf}(q R_g/\sqrt{6})]^3\}^P, \quad (3.13)$$

onde G é o pre-fator da lei de Guinier e B e P são parâmetros associados à estrutura interna. Para uma estrutura fractal de massa no interior da partícula, o parâmetro P está no intervalo entre $1 < P < 3$, e para uma partícula homogênea com superfície lisa, $P = 4$ tal que o espalhamento tende para a lei de Porod.

A intensidade de espalhamento $I(q)$ para grandes valores de q , correspondente à parte assintótica de curva $I(q)$ em função de q , segue a lei de Porod [78]

$$I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S q^{-4} \quad (3.16)$$

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 $(1-\phi)$ do volume de amostra, desde que $qL \gg 1$ para qualquer dimensão L das partículas (ou fases) e

que a interface tenha um contorno nítido (não difuso) [79] e seja perfeitamente lisa (superfície não fractal). A figura 3.13 ilustra os tipos de sistemas em que pode ser aplicada a lei de Porod.

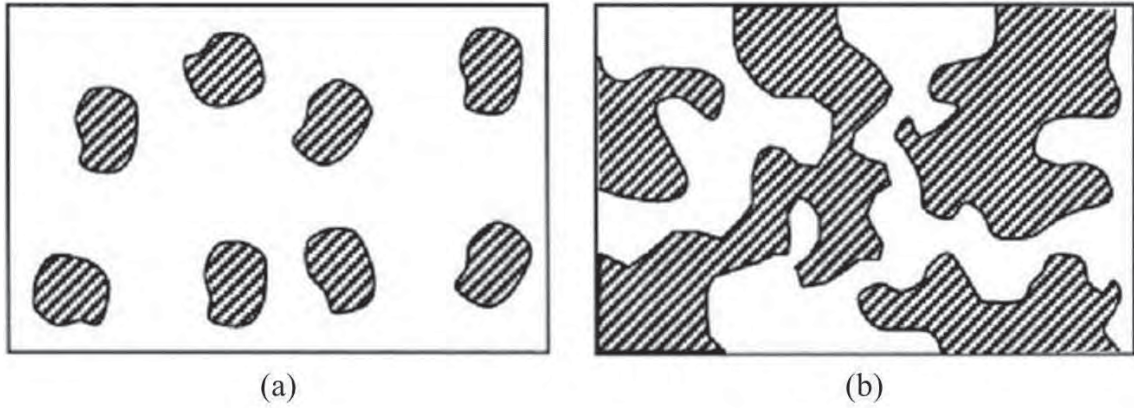


Figura 3.13 - Sistema de partículas (a) e de duas fases (b) aos quais se aplica a lei de Porod.

Um gráfico de $\log I(q)$ versus $\log q$ para um sistema obedecendo a lei de Porod resulta numa reta com inclinação -4 na região de Porod, de modo que a quantidade $I(q)q^4$ permanece constante, na região de altos q 's, conhecida como constante da lei de Porod e frequentemente indicada por K_p . Ou seja:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = K_p = 2\pi\Delta\rho^2S \quad (3.17)$$

As figuras 3.14 e 3.15 ilustram, respectivamente, a inclinação -4 e a constante de Porod na região de altos q 's.

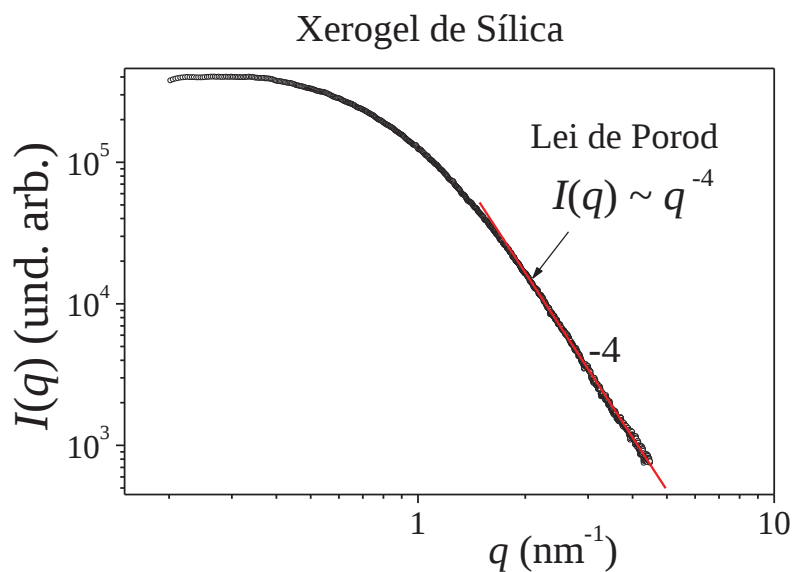


Figura 3.14 - Gráfico de $\log I(q)$ versus $\log q$ de uma amostra de um xerogel de sílica. O expoente -4 da lei de Porod é mostrado na região de altos q 's.

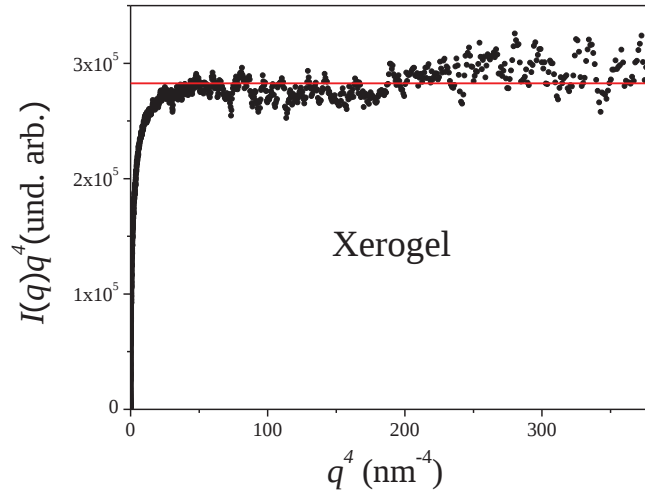


Figura 3.15 - O Gráfico mostra a constante de Porod a altos q 's para uma amostra de xerogel de sílica.

A integral Q da intensidade de SAXS no espaço recíproco q , conhecida como invariante, é dada por [78].

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \phi(1 - \phi)V \quad (3.18)$$

, 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. 3.17). Das eqs. 3.17 e 3.18, vem [78]

$$S/V = \pi\phi(1 - \phi) K_p/Q \quad (3.19)$$

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:

$$S/m = 1/\rho (S/V) \quad (3.20)$$

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:

$$l_{\text{Porod}} = 4\phi/(S/V) \quad (3.21) \quad \text{e} \quad l_s = 4(1 - \phi)/(S/V) \quad (3.22)$$

Géis úmidos e aerogéis de sílica geralmente apresentam estruturas agregadas (clusters) que exibem estruturas que se comportam como uma estrutura fractal de massa. A massa de um objeto homogêneo englobada por uma esfera de raio r centrada no centro de massa do objeto cresce a 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 [80]:

$$m(r) \propto r^D \quad (3.23)$$

onde D é a dimensão fractal de massa do cluster. A intensidade de SAXS $I(q)$ por uma estrutura fractal de massa de dimensionalidade D é também uma lei de potência em q do tipo

$$I(q) \propto q^{-D} \quad (1 < D < 3) \quad (3.24)$$

Um fractal de massa real é limitado fisicamente a um intervalo de tamanhos dado por $r_0 \ll r \ll \xi$ dentro do qual a equação 3.23 é observada, onde r_0 é o tamanho característico da partícula primária que compõe a estrutura fractal e ξ o tamanho característico do objeto fractal [81]. Esta limitação física implica que a validade da eq. 3.24 é também restrita, por reciprocidade, ao intervalo $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$. A figura 3.16 ilustra um fractal de massa nos intervalos de r_0 à ξ .

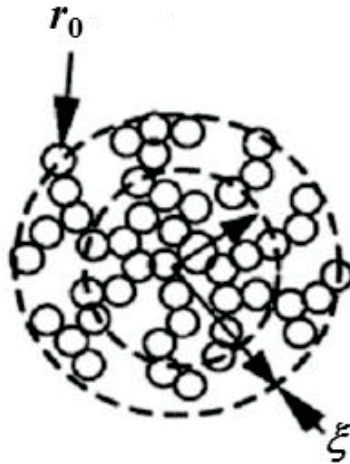


Figura 3.16 - Ilustração dos limites $\xi > r > r_0$, intervalo de tamanhos onde a massa do cluster é fractal [82].

De acordo com a eq. (3.24), o parâmetro D pode ser obtido através da inclinação da reta resultante da curva bilogaritmica $I(q)$ versus q traçada no intervalo mencionado. O parâmetro D , quando no intervalo $1 < D < 3$, é uma medida da dimensão do fractal de massa do cluster [81,83].

A intensidade de SAXS se afasta do regime de lei de potência da eq. 3.24 na região de pequenos q 's, por causa do tamanho finito ξ característico da estrutura fractal de massa, e a grandes q 's, devido ao tamanho finito r_0 característico da partícula primária. Os efeitos dos cortes ξ na região de pequenos q 's e r_0 na de altos q 's sobre as curvas de intensidade de SAXS foram tratados por Freltoft et al. [84] e Teixeira [85]. Neste modelo, a intensidade de espalhamento por uma estrutura fractal de massa dentro de um domínio limitado fisicamente por $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$, é decomposta nos seguintes fatores:

$$I(q) = AP(q)S(q), \quad (3.25)$$

onde A é uma constante, $P(q)$ é o fator de forma uma partícula espalhando independentemente, e $S(q)$ é o fator de estrutura efetivo. $P(q)$ é frequentemente aproximado pelo fator de Debye-Bueche [86]

$$P(q) = 1 / (1 + r_0^2 q^2)^2, \quad (3.26)$$

e $S(q)$ pode ser escrito como [85]

$$S(q) = 1 + (1/qr_0)^D \Gamma(D+1) \sin[(D-1)\arctan(q\xi)] / (1+q^2\xi^2)^{(D-1)/2} (D-1)q\xi \quad (3.27)$$

Para valores pequenos de q tal que $\xi^{-1} \approx q \ll r_0^{-1}$, o segundo termo do fator de estrutura $S(q)$ é muito maior do que o termo unitário, enquanto $P(q)$ é praticamente constante. Isto define uma mudança (crossover) no comportamento da curva $\log I(q)$ versus $\log q$ na região de pequenos q 's determinada principalmente pelo parâmetro ξ . Para valores intermediários de q tal que $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$, o segundo termo do fator de estrutura $S(q)$ se aproxima de uma lei de potência $\propto q^{-D}$, de magnitude ainda muito maior do que o termo unitário, enquanto $P(q)$ é aproximadamente constante. Desse modo, a intensidade $I(q)$ da eq. 3.25 escala na forma $I(q) \propto q^{-D}$ no intervalo $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$, de acordo com a eq. 3.23. Para valores muito grandes de q , o termo unitário em $S(q)$ domina, e, quando multiplicado por $P(q)$, dá o espalhamento da partícula primária, e eventualmente conduz à lei de Porod $I(q) \propto q^{-4}$ da eq. (3.15), valor para a

qual tende o fator de forma $P(q)$ da partícula primária quando $q \rightarrow \infty$. A mudança (crossover) no comportamento da curva $\log I(q)$ versus $\log q$ na região de grandes q 's em direção à lei de Porod é determinada principalmente pelo parâmetro r_0 .

Em alguns casos a curva de espalhamento não apresenta mudança (crossover) na região de altos q 's de modo que o segundo termo do fator de estrutura $S(q)$ é muito maior do que o termo unitário, enquanto $P(q)$ é praticamente constante. Nessas condições, a equação (3.25) pode ser aproximada por:

$$I(q) = A \xi^D \Gamma(D+1) \sin[(D-1)\arctan(q\xi)] / (1+q^2\xi^2)^{(D-1)/2} (D-1)q\xi \quad (3.28)$$

3.2.2.2 – SAXS – Experimental

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. Uma parte do experimento foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) Fig. 3.17, 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 $q_{\max.} = 1,68$ 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:

$$I(q) = [(I_{ca}/I_{0ca}) - I_{sa} / I_{0sa}] \times (1/\ln(A)) \quad (3.31)$$

, 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.



Figura 3.17 – Foto do equipamento de espalhamento de raios-X a baixo ângulo do laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS).

Um conjunto de amostras das sílicas mesoporosas ordenadas foram medidas por SAXS usando um feixe linha num equipamento convencional no laboratório de cristalografia do Instituto de Física de São Carlos (IFSC).

3.2.2.3 – Difração de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS).

Estruturas ordenadas de poros, como se espera estarem presentes nas sílicas mesoporosas (SBA - 15) funcionalizadas produzidas por processo de precipitação, podem ser investigadas por difração de raios-X na região de baixos ângulos. Neste caso, a intensidade e sequência das linhas de difração na região de baixos ângulos fornecem informações sobre a rede (hexagonal, cúbica) de ordenamento dos poros. Por exemplo, a sequência da posição q_n dos picos a baixos ângulos numa estrutura hexagonal de poros está proporção [87].

$$q_n/q_1 = 1; \sqrt{3}; 2; \sqrt{7}; \dots \quad (3.31)$$

onde q_1 é a posição da reflexão (100).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1 – Sílicas Mesoporosas SBA - 15

4.1.1 – Isotermas de Adsorção de N₂.

A figura 4.1 mostra as curvas das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para as sílicas mesoporosas, depois das amostras serem degaseificadas em vácuo a 120 °C por um período de aproximadamente 24 horas, usando o equipamento da Micromeritics ASAP 2010.

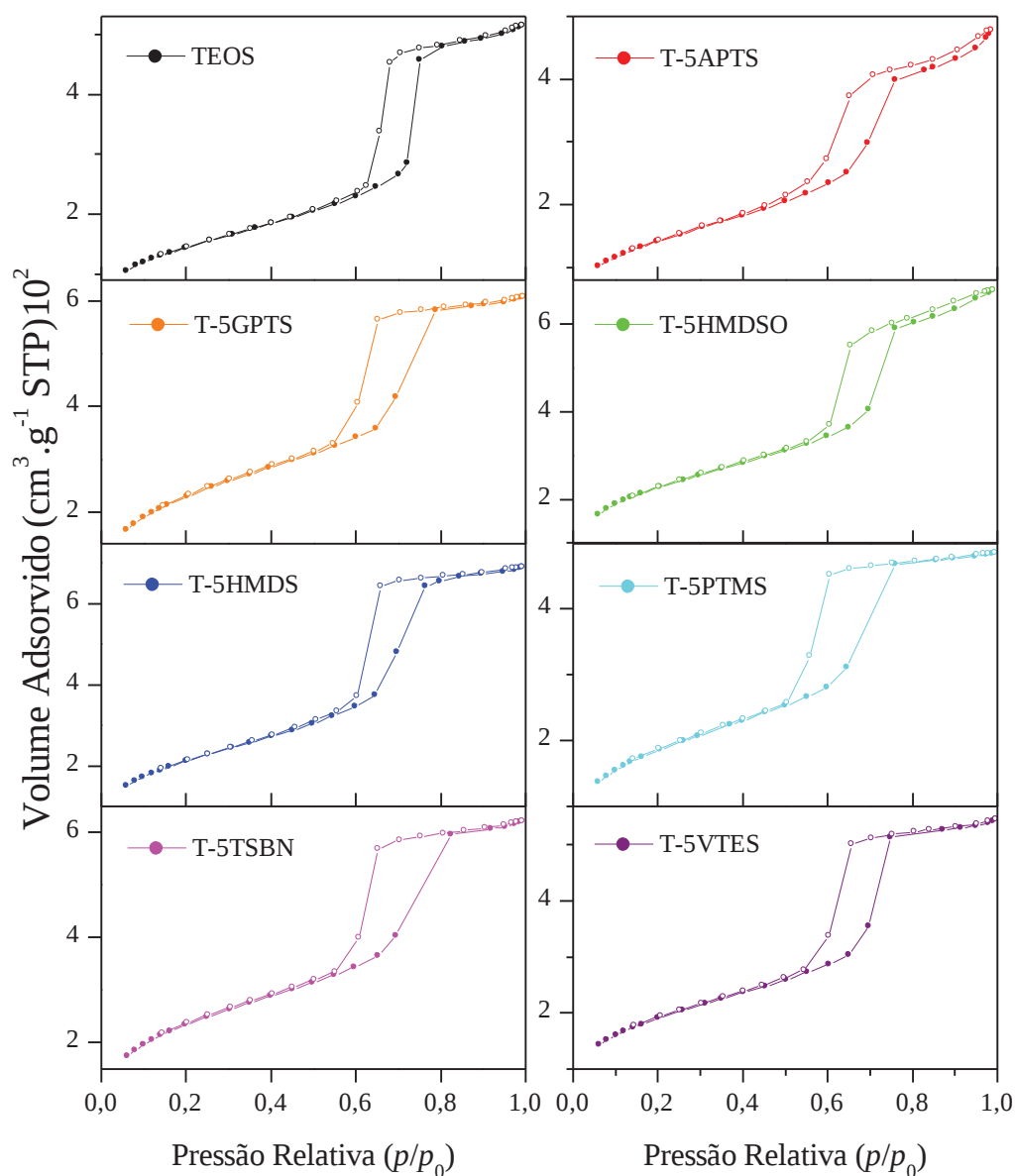


Figura 4.1 - Isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio para as amostras de sílicas mesoporosas preparadas neste trabalho. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de baixo (•) e a de desorção a de cima (○).

As isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para as amostras se assemelham com aquelas do tipo IV, de acordo com a classificação geral da IUPAC [74]. Neste tipo de isoterma, para 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). Nas isotermas apresentadas na Fig. 4.1, observa-se um aumento abrupto no volume adsorvido em torno de uma pressão relativa de 0,60, o que evidencia a presença de uma mesoporosidade com distribuição de tamanho de poro bastante estreita.

Na tabela 4.1 estão representados os parâmetros estruturais das sílicas mesoporosas obtidos a partir dos dados da adsorção de nitrogênio. A superfície específica (S_{BET}) foi determinada usando o método BET. 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 ($p/p_0 \approx 1$). Na tabela também estão representados o tamanho médio de poros (l_p) e o tamanho médio de partículas (l_s). A densidade ρ das sílicas também foi estimada e, a partir desses valores, a fração de volume de poros $\phi = (\rho_s - \rho)/\rho_s$, onde ρ_s é a densidade da sílica ($\rho_s \approx 2,2 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$).

Tabela 4.1 - Parâmetros estruturais das sílicas obtidas a partir dos dados de adsorção de N_2

Amostra	S_{BET} $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	V_p $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	l_p nm	l_s nm	ρ_{N_2} $\text{g}.\text{cm}^3$	ϕ %
TEOS	536	0,79	3,39	5,92	0,80	64
T-5APTS	530	0,73	5,51	3,43	0,84	62
T-5GPTS	849	0,94	4,43	2,14	0,72	67
T-5HMDSO	841	1,05	4,99	2,16	0,67	70
T-5HMDS	787	1,06	5,39	2,31	0,66	70
T-5PTMS	681	0,75	4,41	2,67	0,83	62
T-5TSBN	865	0,96	4,44	2,10	0,71	68
T-5VTES	703	0,84	4,78	2,59	0,77	65

4.1.2 – Distribuição do Tamanho de Poros.

A figura 4.2 representa as curvas de distribuição do diâmetro de poros obtidas para as amostras de sílica mesoporosa desse trabalho. As curvas de distribuição do diâmetro de poros foram obtidas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio da fig. 4.1 usando a equação de Kelvin e a isoterma de Harkins & Jura para a espessura da camada adsorvida, através de uma rotina numérica da Micromeritics (DFT Plus Micromeritics) com modelo de poros cilíndricos.

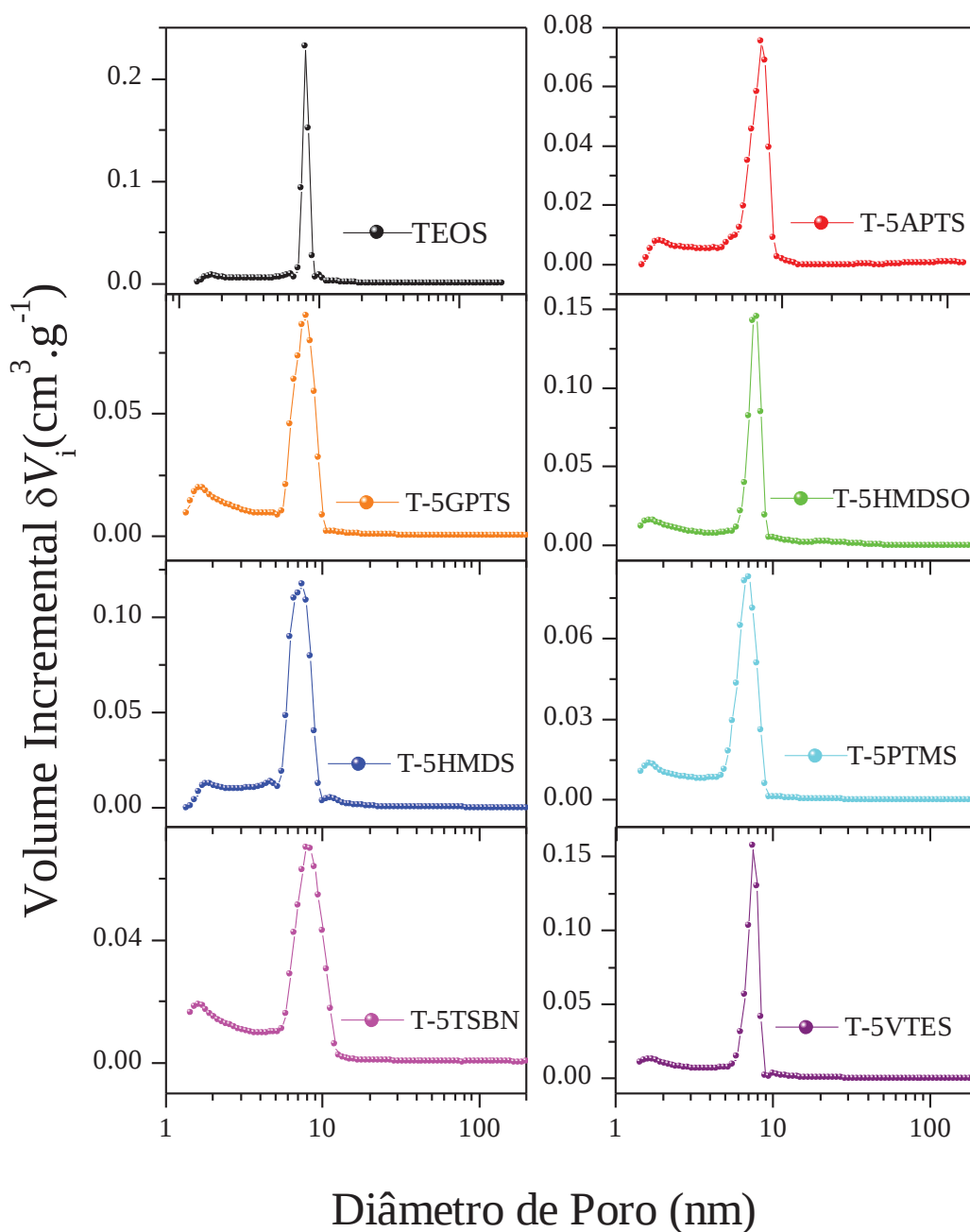


Figura 4.2 - Curvas de distribuição do diâmetro de poros para as sílicas mesoporosas.

As curvas de distribuição do diâmetro de poro da figura 4.2 para as sílicas mesoporosas funcionalizadas apresentam um pico bastante estreito na região entre 7,3 e 8,4 nm, o que comprova a existência de basicamente uma classe de poros preferencial, praticamente independente do grupo orgânico utilizado na funcionalização.

Nota-se também na figura. 4.2 a existência de uma pequena quantidade de microporos, que provavelmente devem estar dentro da matriz de sílica, ou nas paredes dos mesoporos, uma vez que esta estrutura é característica das sílicas produzidas a partir da hidrólise de álcooxidos de silício como o TEOS [88].

4.1.3 – Resultados de SAXS – Difração em Baixos Ângulos.

A figura 4.3 mostra as curvas de SAXS obtidas para as amostras de sílicas mesoporosas. A figura apresenta os picos de difração bem definidos que estão indexados de acordo com os índices de Miller ($hk0$) para uma estrutura de poros ordenada hexagonal.

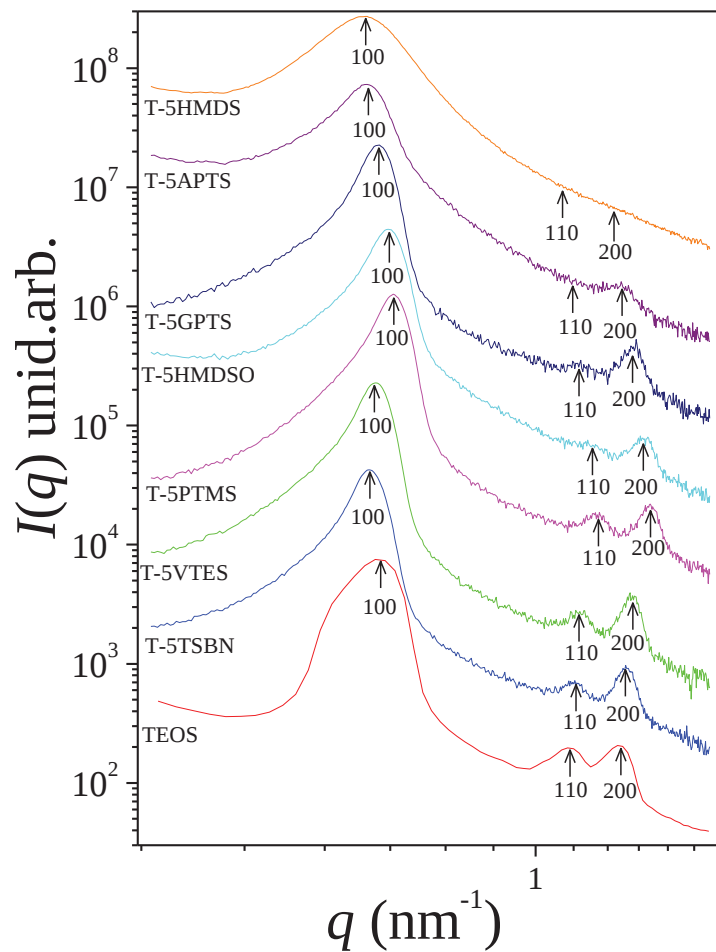


Figura 4.3 - Intensidade de SAXS para amostras de sílicas mesoporosas funcionalizadas.

A partir dos dados de difração de raios-X baixo ângulo foi possível determinar os parâmetros de rede (a) da estrutura hexagonal de poros para todas as sílicas mesoporosas funcionalizadas, usando a seguinte procedimento:

Para uma estrutura hexagonal, a distância interplanar d associada à reflexão (hkl) é dada por [89]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

Como as reflexões da fig. 4.3 têm todos os índices de Miller com $l=0$, a equação (4.1) fica:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) \quad (4.2)$$

Agora, pela Lei de Bragg,

$$d = 2\pi/q \quad (4.3)$$

Pela equação (4.3) obtemos o valor de d para os diferentes valores de q associados às reflexões (hkl) da fig. 3. A tabela 4.2 mostra os valores obtidos para d e q associados às reflexões de Bragg calculados para a sílica pura junto com a quantidade $h^2 + hk + k^2$ dos índices de Miller.

Tabela 4.2 - Parâmetros obtidos a partir dos dados de SAXS.

hkl	$q \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$d \text{ (nm)}$	$1/d^2 \text{ (nm}^{-2}\text{)}$	$h^2 + hk + k^2$
100	0,6395	9,8252	0,01036	1
110	1,0932	5,7475	0,03027	3
200	1,2565	5,0005	0,03999	4

O parâmetro de rede a pode ser obtido a partir da inclinação da reta definida pelos pontos experimentais num gráfico de $1/d^2$ versus $h^2 + hk + k^2$, conforme mostra a figura 4.4.

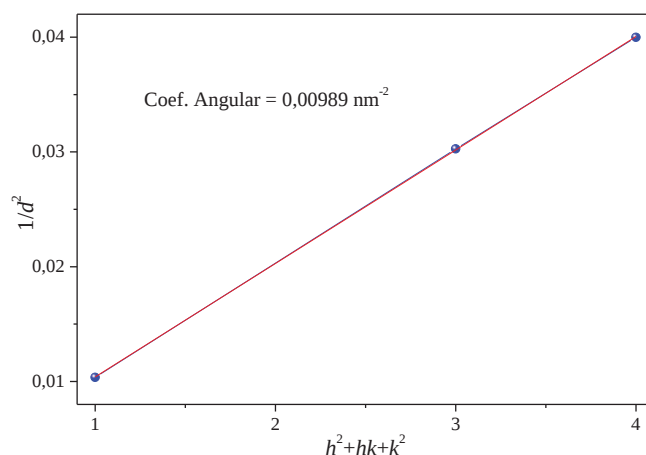


Figura 4.4 - Gráfico de $1/d^2$ por $h^2 + hk + k^2$

Da equação (4.2), a inclinação (α) da reta deve ser igual a

$$\alpha = \frac{4}{3} \frac{1}{a^2} \quad (4.4)$$

A partir da inclinação (α) determinada na fig. 4.3 pelo método dos mínimos quadrados obtém-se o valor $a = 11,6$ nm para o parâmetro de rede da estrutura hexagonal dos mesoporos da sílica pura não funcionalizada (Tabela 4.3). A Tabela 4.3 mostra também o parâmetro de rede obtido pelo mesmo procedimento para as outras sílicas mesoporosas funcionalizadas.

Tabela 4.3 - Valores dos Parâmetros de rede obtidos a partir da difração de raios – X a baixo ângulo.

Amostra	Parâmetro de Rede (nm)
TEOS	11,6
T-5APTS	11,2
T-5GPTS	10,9
T-5HMDSO	10,7
T-5HMDS	11,7
T-5PTMS	10,5
T-5TSBN	11,1
T-5VTES	10,9

4.1.4 – Características Estruturais das Sílicas Mesoporosas Híbridas Ordenadas.

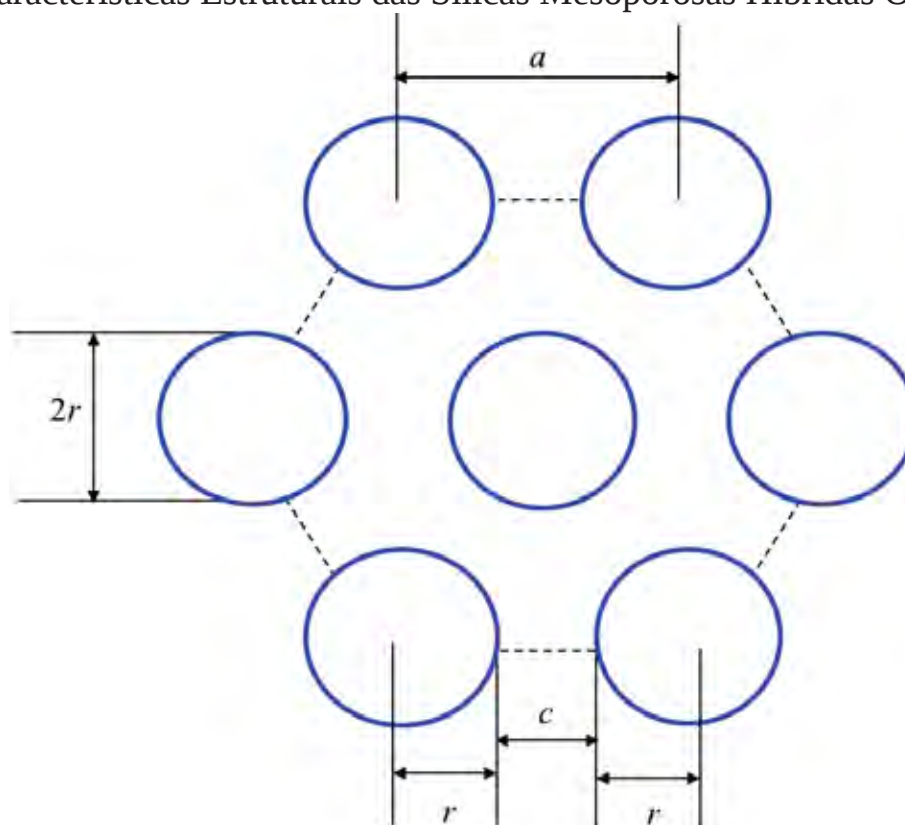


Figura 4.5 - Definição dos parâmetros estruturais da estrutura hexagonal de poros das sílicas funcionalizadas.

A tabela 4.4 mostra os valores dos parâmetros estruturais das sílicas mesoporosas funcionalizadas com diferentes grupos orgânicos. Os parâmetros representados na tabela foram obtidos a partir do diâmetro de poro medido por adsorção de nitrogênio e do parâmetro de rede medido por espalhamento de raios-X a baixo ângulo.

Tabela 4.4 - Parâmetros estruturais obtidos a partir das técnicas utilizadas.

Amostra	a (nm)	$2r$ (nm)	r (nm)	c (nm)
TEOS	11,6	8,0	4,0	3,6
T-5APTS	11,2	7,4	3,7	3,8
T-5GPTS	10,9	7,9	3,9	3,0
T-5HMDSO	10,7	7,8	3,9	2,9
T-5HMDS	11,7	7,4	3,7	4,3
T-5PTMS	10,5	7,0	3,5	3,5
T-5TSBN	11,1	8,3	4,1	2,8
T-5VTES	10,9	7,4	3,7	3,5

4.2 – Géis de Sílica Preparados com Adições de P123.

4.2.1 – Géis Úmidos.

4.2.1.1 – Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo.

A figura 4.6 mostra a intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor espalhamento q para amostras dos géis úmidos U0, U1, U2, U3 e U4, com a fase líquida trocada por etanol.

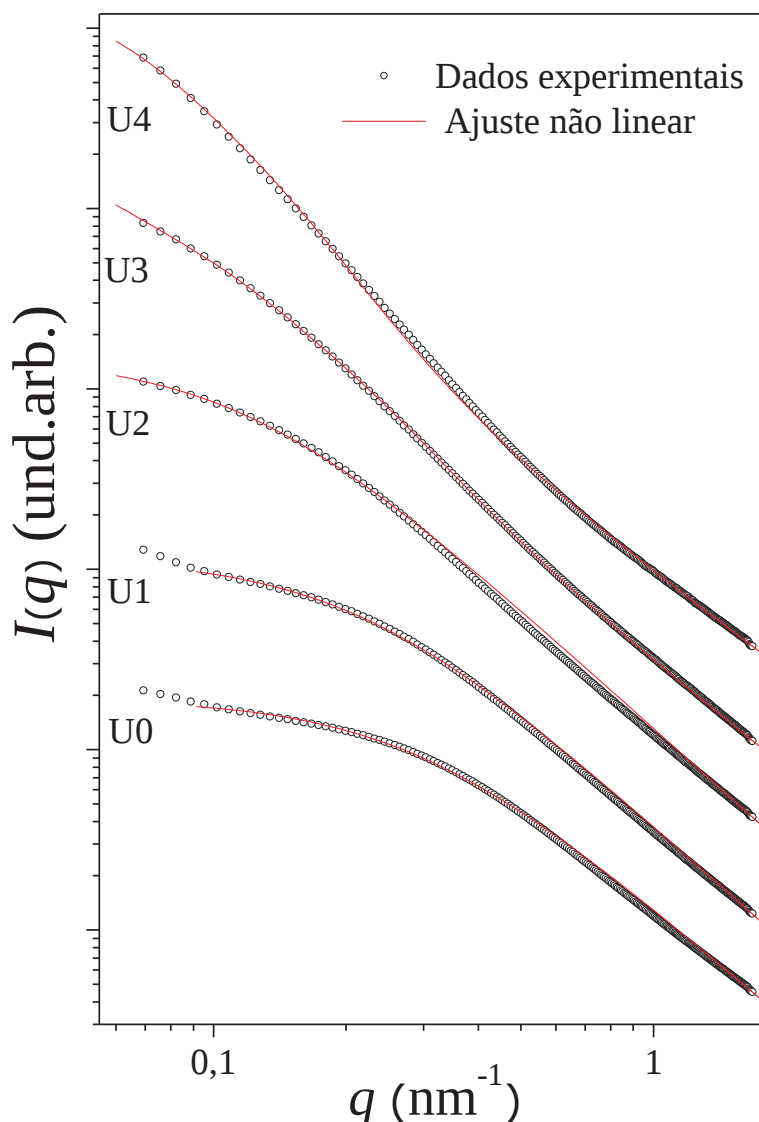


Figura 4.6 - Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os géis úmidos com troca de fase líquida por etanol, para diferentes concentrações de P123. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza. Os dados experimentais das amostras U0, U1 e U2 foram ajustados pela equação 3.28 e das amostras U3 e U4 foram ajustadas pela equação 4.5.

As curvas de SAXS (Fig. 4.6) dos géis úmidos U0, U1 e U2 exibem características de estruturas de fractal de massa, pois $I(q)$ é aproximadamente uma lei de potência em q na região intermediária e de altos q 's. As curvas exibem uma mudança no comportamento da lei de potência (crossover) na região de baixos- q , relacionada com o tamanho característico (ξ) finito do domínio fractal de massa. Por outro lado, as curvas $I(q)$ não apresentam uma mudança de comportamento da lei de potência na região de altos- q , indicando que o tamanho da partícula primária (r_0) que constitui o fractal de massa é menor que $1/q_m \approx 0,6$ nm. Nessas condições, o espalhamento pelas partículas primárias pode ser considerado constante, de forma que os parâmetros estruturais [a dimensão fractal D e o tamanho característico ξ] das amostras U0, U1 e U2 foram obtidos através do ajuste do modelo aproximado de Teixeira dado pela equação 3.28, e são mostrados na tabela 4.5.

O tamanho característico ξ do domínio fractal aumenta com as adições de P123 nas amostras U0, U1, e U2 (tabela 4.5). O tamanho ξ do domínio fractal de massa continua crescendo com a quantidade de P123 nas amostras U3 e U4, exceto que o valor de ξ aparentemente extrapola o limite máximo mensurável determinado pelo mínimo valor de q ($q_0=0.077$ nm⁻¹) experimentalmente explorado por SAXS (figura 4.6). Em adição, parece haver também nas amostras U3 e U4 uma contribuição adicional ao espalhamento principal da estrutura fractal de massa na região de baixos q 's. Essa contribuição foi atribuída ao espalhamento de “poros” (partículas homogêneas) formados com o aumento da quantidade de P123, que não pertencem aos “poros” que permeiam a estrutura fractal de massa principal. As curvas de $I(q)$ das amostras U3 e U4 foram então interpretadas como a soma do espalhamento de uma estrutura fractal de massa que extrapola os limites experimentais de medida $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$, que é dada simplesmente por $I(q)=Aq^{-D}$, onde A é uma constante, mais o espalhamento por uma “partícula” homogênea com raio de giração R_g , que pode ser descrito pela equação de Beaucage [eq. 3.13] com $P=4$. As curvas $I(q)$ das amostras U3 e U4 foram então ajustadas para a obtenção dos parâmetros D e R_g (Tabela 4.5) com a seguinte equação.

$$I(q) = Aq^{-D} + G \exp(-q^2 R_g^2/3) + B \{1/q [\text{erf}(qR_g/\sqrt{6})]^3\}^4 \quad (4.5)$$

Tabela 4.5 - Parâmetros estruturais dos géis úmidos com a fase líquida trocada por etanol.

Amostras	ξ (nm)	D	R_g (nm)
U0	3,35	2,10	--
U1	4,47	2,17	--
U2	8,12	2,18	--
U3	--	1,93	14,2
U4	--	1,82	24,5

O aumento do tamanho ξ do domínio fractal de massa, sem apreciável mudança da dimensão fractal de massa D , nas amostras de géis úmidos (Tabela 4.5) significa que a concentração local das micelas de P123 nos domínios fractais aumenta apropriadamente com r (sendo r a distância relativa ao centro de massa do domínio fractal) de acordo com a relação $m(r) \propto r^D$ para estender o fractal de massa até valores maiores de ξ , quando os “poros” são formados na remoção do polímero. Nas amostras U3 e U4, a distribuição das micelas de P123 nos domínios fractais é tal que a relação $m(r) \propto r^D$ é mantida para valores de r maiores do que aquele experimentalmente explorado por SAXS ($\sim 1/q_0 = 14,4$ nm). O tamanho (R_g) dos “poros” que não pertencem àqueles que permeiam a estrutura fractal de massa principal dos géis úmidos aumenta também com a concentração de P123, provavelmente por causa de coalescência de micelas de P123, criando regiões inacessíveis para a condensação da sílica durante o processo de formação da rede.

4.2.2 – Aerogéis Obtidos por Extração Supercrítica da Fase Líquida (SCD).

4.2.2.1 – Adsorção de Nitrogênio.

A figura 4.7 mostra as curvas das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para os aerogéis (A0, A1, A2, A3, A4) obtidos pelo processo de extração supercrítica de CO₂. As amostras foram degaseificadas em vácuo a 120 °C por um período de aproximadamente 24 horas, usando o equipamento da Micromeritics ASAP 2010.

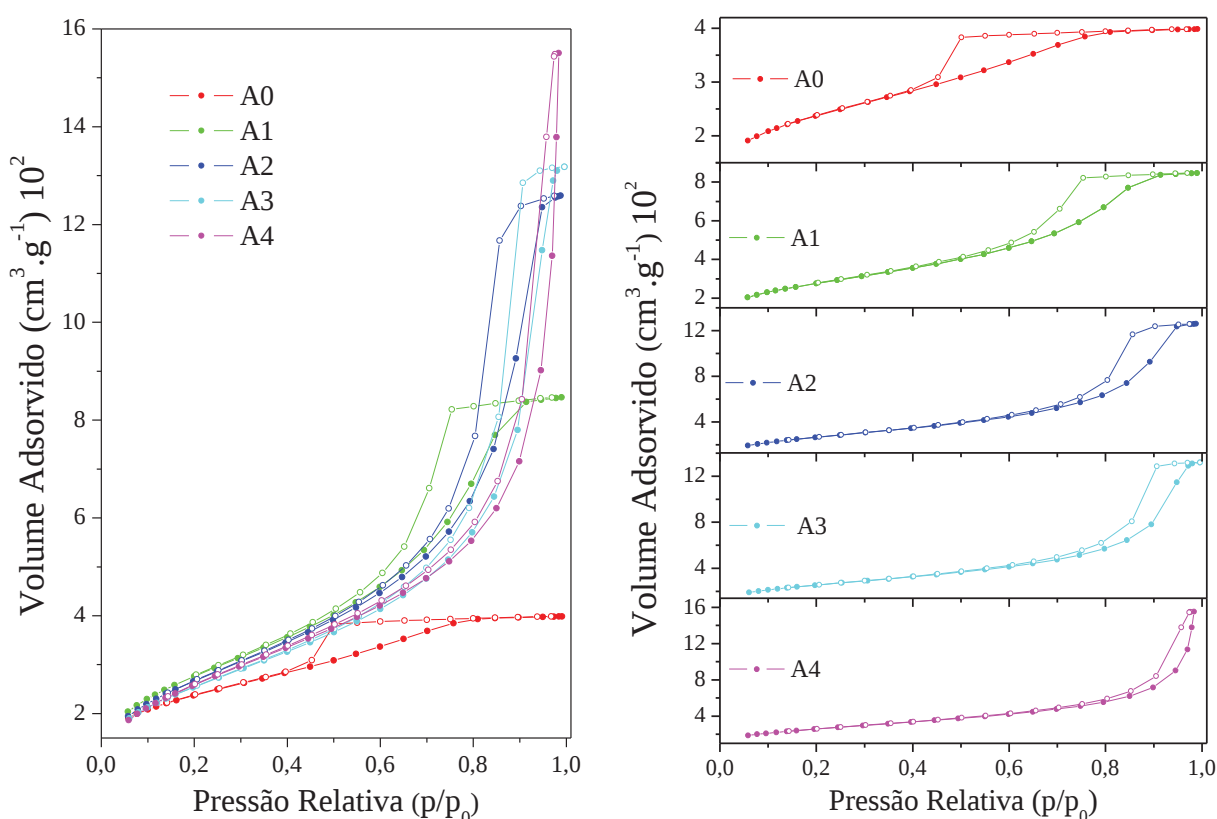


Figura 4.7 - Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis SCD preparados com diferentes concentrações de P123. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de baixo (•) e a de desorção a de cima (○)

As isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para as amostras se assemelham com aquelas do tipo IV, enquanto que as histereses se aproximam das do tipo II de acordo com a classificação geral da IUPAC [74], o que caracteriza mesoporos cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo garrafa.

Na tabela 4.6 mostra os parâmetros estruturais dos aerogéis obtidos a partir dos dados da adsorção de nitrogênio. Os valores da superfície específica (S_{BET}), do volume total de poros por unidade de massa da amostra (V_p), do tamanho médio de poros (l_p) e do tamanho médio de partículas (l_s) foram determinados usando o mesmo procedimento descrito anteriormente para as sílicas mesoporosas. A densidade ρ_{N_2} das sílicas também foi estimada e, a partir desses valores, a fração de volume de poros $\phi = (\rho_s - \rho_{\text{N}_2})/\rho_s$, onde ρ_s é a densidade da sílica ($\rho_s \approx 2,2 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$).

Tabela 4.6 - Parâmetros estruturais dos aerogéis SCD obtidos a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio

Amostras	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	l_p (nm)	l_s (nm)	ρ_{N_2} ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	ϕ (%)
A0	845 ± 5	$0,62 \pm 0,03$	$3,0 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,1$	$0,93 \pm 0,02$	58 ± 1
A1	1013 ± 9	$1,31 \pm 0,02$	$5,2 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,1$	$0,57 \pm 0,02$	74 ± 1
A2	983 ± 5	$1,95 \pm 0,03$	$7,9 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$	$0,42 \pm 0,02$	81 ± 1
A3	933 ± 5	$2,02 \pm 0,01$	$8,7 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$0,40 \pm 0,02$	82 ± 1
A4	957 ± 5	$2,13 \pm 0,02$	$8,9 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,1$	$0,39 \pm 0,02$	82 ± 1

Os valores medidos da superfície específica S_{BET} dos aerogéis obtidos por SCD são superiores ao valor típico de $800 \text{ m}^2/\text{g}$, frequentemente encontrado para aerogéis de sílica preparados por processo supercrítico. 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, em concordância com os valores mais ou menos constantes de l_s mostrados na tabela 4.6.

O volume de poros V_p dos aerogéis obtidos por SCD cresce de forma mais ou menos regular com o aumento da quantidade de P123. O aumento de V_p junto com a constância de S_{BET} implica no aumento do tamanho médio de poros, em concordância com o aumento regular encontrado nos valores de l_p na Tabela 4.6. O aumento do volume de poros V_p e do tamanho médio de poros l_p , acarreta na diminuição da densidade aparente (ρ_{N_2}) e um aumento considerável na fração volumétrica (ϕ) como mostra a tabela 4.6. O decréscimo discordante no volume de poros (V_p) encontrado para a amostra com maior concentração de P123 (A4) se deve provavelmente ao aparecimento de alguma macroporosidade que não pôde ser detectada por adsorção de nitrogênio. Este resultado para a amostra A4 pode ser melhor compreendido a partir da curva da distribuição de tamanho de poros apresentada na seção seguinte.

4.2.2.2 – Distribuição de Tamanho de Poros

As curvas de distribuição de poros (PSD) foram determinadas pela equação clássica de Kelvin usando a isoterma de Harkins & Jura para a espessura da camada adsorvida e um modelo de poros cilíndricos [67]. A figura 4.8 mostra a distribuição de poros para os aerogéis obtidos pelo método convencional de secagem (troca por CO₂ e extração supercrítica de CO₂).

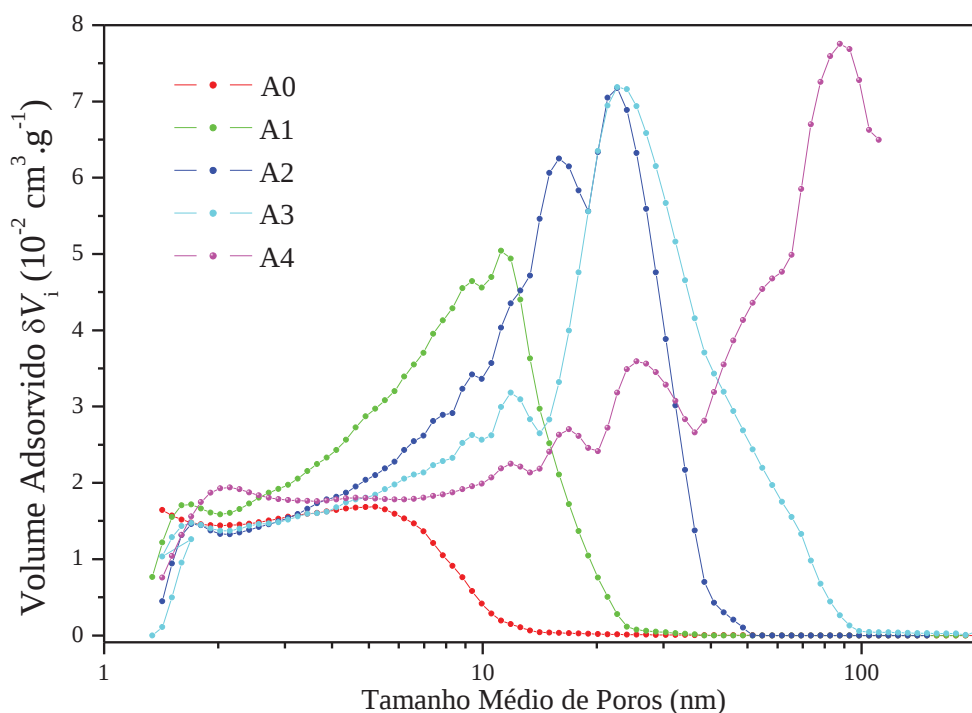


Figura 4.8 - Distribuição de tamanho de poros (PSD) para os aerogéis obtidos por secagem supercrítica em função das adições de P123.

As curvas de distribuição do tamanho de poros (PSD) dos aerogéis se alargam e se deslocam para a região de macroporos com o aumento da concentração de P123. As curvas de PSD apresentam um máximo, que está em torno de 5 nm na amostra pura (A0), e que se desloca gradativamente com a concentração de P123, até atingir um valor próximo de 100 nm na amostra com maior concentração de P123 (A4). O aumento do tamanho de poros em função da concentração de P123 está provavelmente correlacionado com a coalescência das micelas durante as etapas de síntese das amostras (hidrólise e policondensação), conforme salientado no estudo dos géis úmidos. Como destacado anteriormente, a porosidade da amostra A4 pode ser maior do que aquela mostrada na Tabela 4.6 porque o máximo da curva de PSD desta amostra (Fig. 4.8) pode estar acima do valor 100 nm, que está próximo do limite máximo confiável na medida por adsorção de nitrogênio.

4.2.2.3 – Resultados de SAXS

A figura 4.9 mostra a intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor espalhamento q para os aerogéis A0, A1, A2, A3 e A4 obtidos por secagem supercrítica.

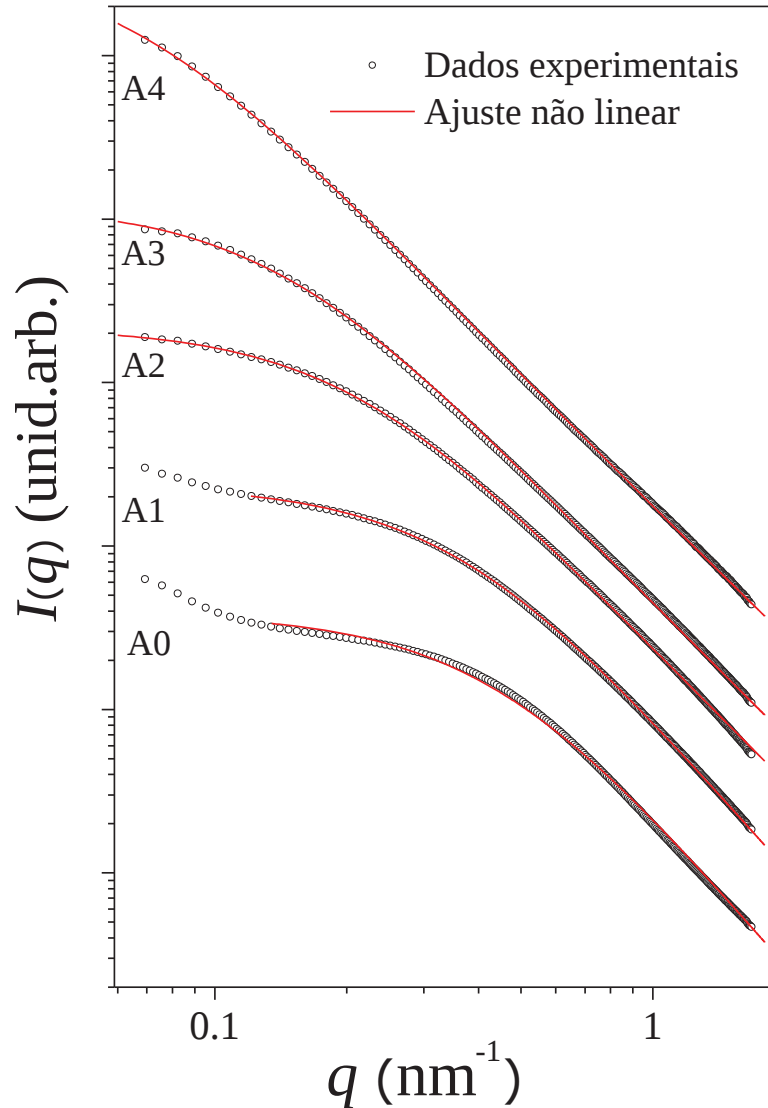


Figura 4.9 - Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para os aerogéis obtidos por extração supercrítica da fase líquida, preparados com diferentes concentrações de P123. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.

As curvas de SAXS da Figura 4.9 para os aerogéis SCD, à semelhança dos géis úmidos, exibem características de uma estrutura fractal de massa, pois $I(q)$ é aproximadamente uma lei de potência em q [$I(q) \sim q^{-D}$] na região intermediária e de altos q 's. As curvas $I(q)$ dos aerogéis SCD também exibem uma mudança de comportamento (crossover) com relação à lei de potência $I(q) \sim q^{-D}$ na região de baixos q 's, devido ao valor

finito do tamanho característico ζ da estrutura fractal de massa. Semelhantemente aos géis úmidos, as curvas $I(q)$ dos aerogéis SCD não exibiram uma mudança de comportamento (crossover) na região de altos- q , indicando que o tamanho característico (r_0) da partícula primária nos aerogéis é ainda menor do que $1/q_m \sim 0,6$ nm. Concordantemente, os resultados foram analisados pelo modelo aproximado de Teixeira [eq. 3.28] para a obtenção dos parâmetros estruturais D e ζ da estrutura fractal de massa. A tabela 4.7 mostra os valores de D e ζ determinados por ajuste não linear da eq. 3.28 aos dados experimentais de $I(q)$.

Tabela 4.7 - Parâmetros estruturais dos aerogéis obtidos pelo modelo de Texeira.

Amostras	ζ (nm)	D
A0	2,12	2,76
A1	2,57	2,72
A2	4,55	2,58
A3	6,79	2,55
A4	14,2	2,56

Os efeitos da secagem SCD na estrutura dos aerogéis (tabela 4.7) com relação à estrutura dos géis úmidos (tabela 4.5) podem ser resumidos no seguinte: i) aumento da dimensão fractal de massa D de cerca de 2 para cerca de 2,6, sugerindo compactação da estrutura com a secagem; ii) diminuição em geral do tamanho característico ζ do domínio fractal, que corrobora a ideia de compactação da estrutura com a secagem; e iii) eliminação da “porosidade” fora dos domínios do fractal de massa principal presente nos géis úmidos, responsável pelo espalhamento adicional de Beucage na região baixos q ’s.

Os efeitos do aumento da concentração de P123 sobre a estrutura dos aerogéis são: (i) discreta diminuição da dimensão D do fractal de massa; (ii) aumento do tamanho ζ do domínio do fractal de massa. A discreta diminuição em D e o aumento de ζ com a concentração de P123 se devem provavelmente à dificuldade maior de eliminação dos poros dentro dos domínios do fractal de massa com a secagem.

4.2.3 – Aerogéis Hidrofóbicos Obtidos por Secagem a Pressão Ambiente (APD).

4.2.3.1 – Adsorção de Nitrogênio.

A figura 4.10 mostra as curvas das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para aerogéis APD, depois das amostras serem degaseificadas em vácuo a 120 °C por um período de aproximadamente 24 horas, usando o equipamento da Micromeritics ASAP 2010.

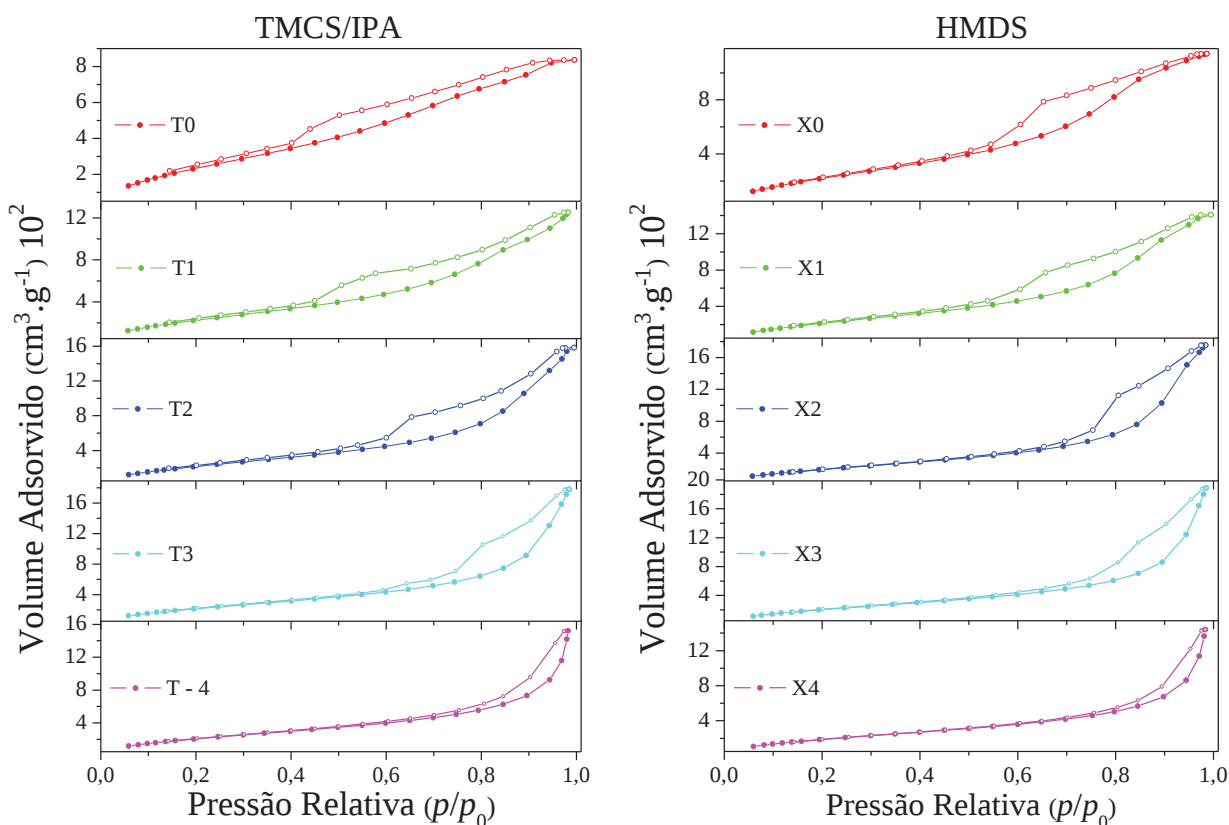


Figura 4.10 - Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis obtidos por secagem a pressão ambiente (APD), para diferentes concentrações de P123. Na figura da esquerda estão representadas as isotermas dos aerogéis sililados em solução de TMCS/IPA e as da direita os aerogéis sililados com HMDS. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de baixo ($\bullet$) e a de desorção a de cima ($\circ$).

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos aerogéis obtidos por secagem a pressão ambiente (APD) são muito parecidas com aquelas dos aerogéis obtidos por secagem supercrítica (SCD), que caracterizam mesoporos cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo garrafa.

As tabelas 4.8 e 4.9 mostram os parâmetros estruturais dos aerogéis secos a pressão ambiente depois da sililação com TMCS (T0, T1, T2, T3 e T4) e HMDS (X0, X1, X2, X3 e X4), respectivamente. Os parâmetros como superfície específica (S_{BET}), volume total de poros por unidade de massa da amostra (V_p), tamanho médio de poros (l_p), tamanho médio de partículas (l_s), densidade aparente (ρ_{N_2}) e fração de volume de poros (ϕ), foram obtidos como nos aerogéis secos em condições supercrítica.

Tabela 4.8 - Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os aerogéis de sílica obtidos após o tratamento superficial com TMCS e posterior secagem a pressão ambiente (APD).

Amostras	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	l_p (nm)	l_s (nm)	ρ_{N_2} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	ϕ
T0	958 ± 4	1,30 ± 0,02	5,4 ± 0,1	2,0 ± 0,2	0,57 ± 0,01	74 ± 1
T1	940 ± 5	1,90 ± 0,02	8,1 ± 0,1	1,9 ± 0,2	0,42 ± 0,01	81 ± 1
T2	912 ± 8	2,38 ± 0,02	10,5 ± 0,1	2,0 ± 0,2	0,35 ± 0,01	84 ± 1
T3	896 ± 5	2,65 ± 0,02	11,8 ± 0,1	2,0 ± 0,2	0,32 ± 0,01	85 ± 1
T4	859 ± 7	2,19 ± 0,02	10,2 ± 0,1	2,1 ± 0,2	0,38 ± 0,01	83 ± 1

Tabela 4.9 - Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os aerogéis obtidos após tratamento superficial com HMDS e posterior secagem a pressão ambiente (APD).

Amostras	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	l_p (nm)	l_s (nm)	ρ_{N_2} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	ϕ
X0	925 ± 5	1,76 ± 0,02	7,6 ± 0,1	2,0 ± 0,2	0,45 ± 0,01	80 ± 1
X1	916 ± 5	2,18 ± 0,02	9,5 ± 0,1	2,0 ± 0,2	0,38 ± 0,01	83 ± 1
X2	810 ± 7	2,66 ± 0,02	13,1 ± 0,1	2,2 ± 0,2	0,32 ± 0,01	85 ± 1
X3	859 ± 5	2,79 ± 0,02	13,0 ± 0,1	2,1 ± 0,2	0,31 ± 0,01	86 ± 1
X4	775 ± 8	2,11 ± 0,02	10,9 ± 0,1	2,3 ± 0,2	0,39 ± 0,01	82 ± 1

Os valores encontrados para a superfície específica S_{BET} estão em torno de um valor típico de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ para ambos os conjuntos de aerogéis APD. Este valor típico é também frequentemente encontrado para aerogéis preparados por processo supercrítico. Como a superfície específica é uma medida da área de superfície da sílica (poros não têm massa), isto significa que as partículas de sílica que compõem os aerogéis são aproximadamente do mesmo tamanho, em concordância com os valores mais ou menos constantes de l_s mostrados nas tabelas 4.8 e 4.9.

Os volumes de poros V_p dos aerogéis APD crescem de forma mais ou menos regular com o aumento da quantidade de P123. O aumento de V_p junto com a pouca variação de S_{BET} implica no aumento do tamanho médio de poros, em concordância com os valores de l_p nas tabelas 4.8 e 4.9. O volume de poros V_p e, conseqüentemente, a porosidade ϕ dos aerogéis APD são em geral maiores do que os respectivos valores associados aos aerogéis SCD (Tabela 4.6). Isto significa que a sililação pode ser mais eficiente para evitar o colapso da estrutura de poros durante a secagem em comparação com o processo supercrítico empregado neste trabalho. O decréscimo irregular de V_p e de l_p nas amostras T4 e X4, com relação ao comportamento geral de aumento desses valores nas outras amostras com menor concentração de P123, foi atribuído, como no caso dos aerogéis SCD, ao limite máximo mensurável para o tamanho de poro associado ao método de adsorção de nitrogênio.

4.2.3.2 – Distribuição de Tamanho de Poros

As curvas de distribuição do tamanho de poros (PSD) dos aerogéis APD 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]. A figura 4.11 mostra a distribuição de poros para os aerogéis sililados com TMCS e HMDS.

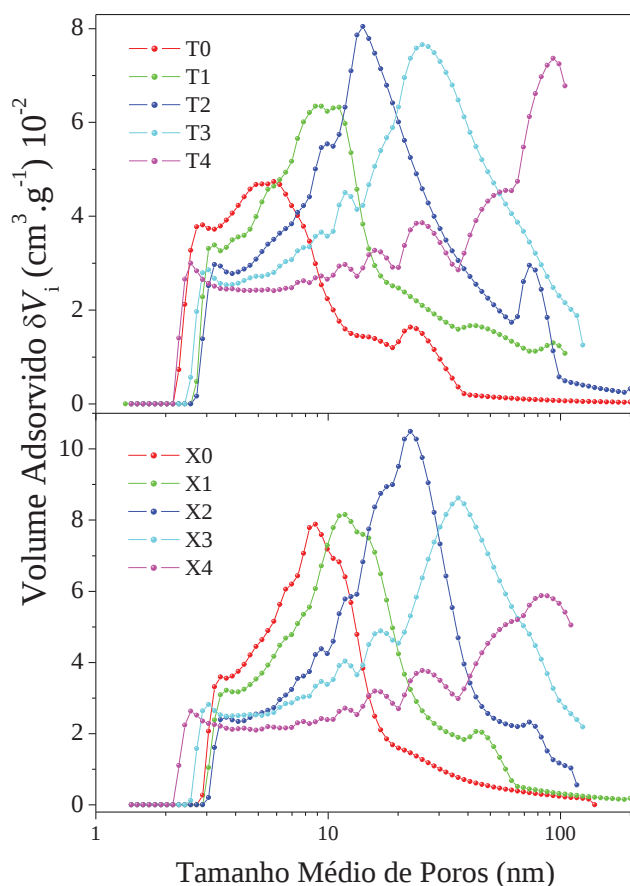


Figura 4.11 - Curvas de distribuição do tamanho médio de poros para as aerogéis secos a pressão ambiente depois do tratamento superficial com os agentes sililantes TMCS e HMDS.

As curvas de PSD para ambos os conjuntos de aerogéis APD são muito semelhantes aos dos aerogéis SCD, apresentando igualmente um deslocamento para a região de macroporos com as adições de P123. Este deslocamento está associado ao tamanho maior de poros deixado na estrutura dos aerogéis devido à coalescência das micelas formadas pelo P123 e a eficiência do processo de sililação em preservar a estrutura de poros. Os aerogéis sililados com HMDS apresentam um deslocamento um pouco mais acentuado para a região de macroporos e uma porosidade um pouco maior quando comparados com os aerogéis sililados com TMCS.

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

A figura 4.12 mostra a intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor espalhamento q para aerogéis APD sililados com TMCS e HMDS.

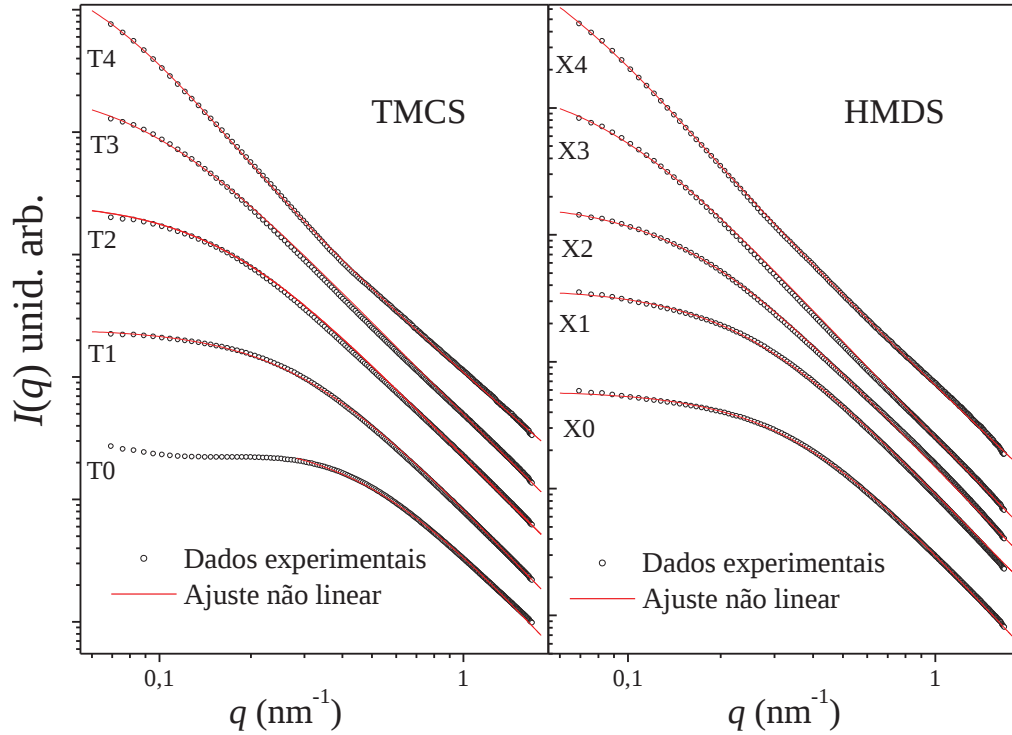


Figura 4.12 - Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q dos aerogéis derivados dos géis úmidos da Fig.4.6 depois da sililação com TMCS (T0, T1, T2, T3, T4) e HMDS (X0, X1, X2, X3 e X4), lavagem com IPA e posterior secagem a pressão ambiente (APD). As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.

As curvas de SAXS dos aerogéis sililados com TMCS e HMDS, como no caso dos géis úmidos, apresentaram características de espalhamento de um fractal de massa [$I(q) \sim q^{-D}$] com afastamento da lei de potência (crossover) na região de pequenos q 's. Concomitantemente, os dados foram tratados ajustando-se o modelo aproximado de Teixeira [eq. 3.28] para a obtenção dos parâmetros D e ξ da estrutura fractal de massa (Tabelas 4.10 e 4.11), como no caso dos géis úmidos U0, U1, U2 e dos aerogéis SCD. As curvas $I(q)$ dos aerogéis APD com maior concentração de P123 (T4 e X4) apresentaram uma contribuição adicional ao espalhamento do fractal de massa na região de pequenos q 's, devido a poros remanescentes fora da estrutura fractal de massa que foram descritos pela equação de Beaucage (eq. 4.5) no caso dos géis úmidos U3 e U4 (seção 4.2.1.1). Então os dados de $I(q)$ dos aerogéis T4 e X4 foram tratados ajustando-se o modelo da equação 4.5 para a obtenção dos parâmetros D e R_g (tabelas 4.10 e 4.11), conforme descrito na seção 4.2.1.1 para os géis úmidos.

Tabela 4.10 - Parâmetros estruturais obtidos por SAXS para os aerogéis sililados com TMCS e secos por APD.

Amostras	ξ (nm)	D	R_g (nm)
T0	1,99	2,50	--
T1	3,25	2,47	--
T2	5,93	2,41	--
T3	10,35	2,43	--
T4	--	2,15	22,9

Tabela 4.11 - Parâmetros estruturais obtidos por SAXS para os aerogéis sililados com HMDS e secos por APD.

Amostra	ξ (nm)	D	R_g (nm)
X0	2,67	2,50	--
X1	3,93	2,41	--
X2	6,10	2,41	--
X3	11,54	2,44	--
X4	--	2,30	22,1

Os valores da dimensão fractal D dos aerogéis APD são em geral maiores do que aqueles dos géis úmidos, enquanto que os valores do tamanho do domínio fractal ξ são em geral menores dos que aqueles associados aos géis úmidos (Tabelas 4.5, 4.10 e 4.11). Entretanto, os valores de D dos aerogéis APD são em geral menores do que aqueles dos aerogéis SCD enquanto que os valores de ξ são em geral maiores do que aqueles dos aerogéis SCD. Este fato reforça a eficiência da sililação para evitar o colapso da rede de sílica durante a secagem.

Os efeitos do aumento da concentração de P123 sobre a estrutura dos aerogéis APD são: (i) diminuição da dimensão D do fractal de massa; (ii) aumento do tamanho ξ do domínio do fractal de massa. A diminuição de D e o aumento de ξ se devem à tendência da do material de preservar mais a estrutura de poros, e da lei fractal $m(r) \propto r^D$, com o aumento da concentração de P123.

A partir dos parâmetros estruturais nota-se que a utilização do agente sililante HMDS para a obtenção de aerogéis é mais eficiente, pois o tamanho dos domínios fractais dos aerogéis sililados com HMDS são maiores do que nos aerogéis sililados com TMCS e nos aerogéis secos pelo processo supercrítico, de modo que a morfologia estrutural dos géis úmidos é mais preservada quando utilizado o HMDS como agente sililante na produção de aerogéis.

4.2.4 – Xerogéis – Envelhecidos em Solução de NH_4OH .

4.2.4.1 – Isotermas de Adsorção de Nitrogênio.

A figura 4.13 mostra as curvas das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para os xerogéis de sílica envelhecidos em solução 0,1 M de NH_4OH . As amostras foram degaseificadas em vácuo a 120 °C por um período de aproximadamente 24 horas antes das medidas por adsorção.

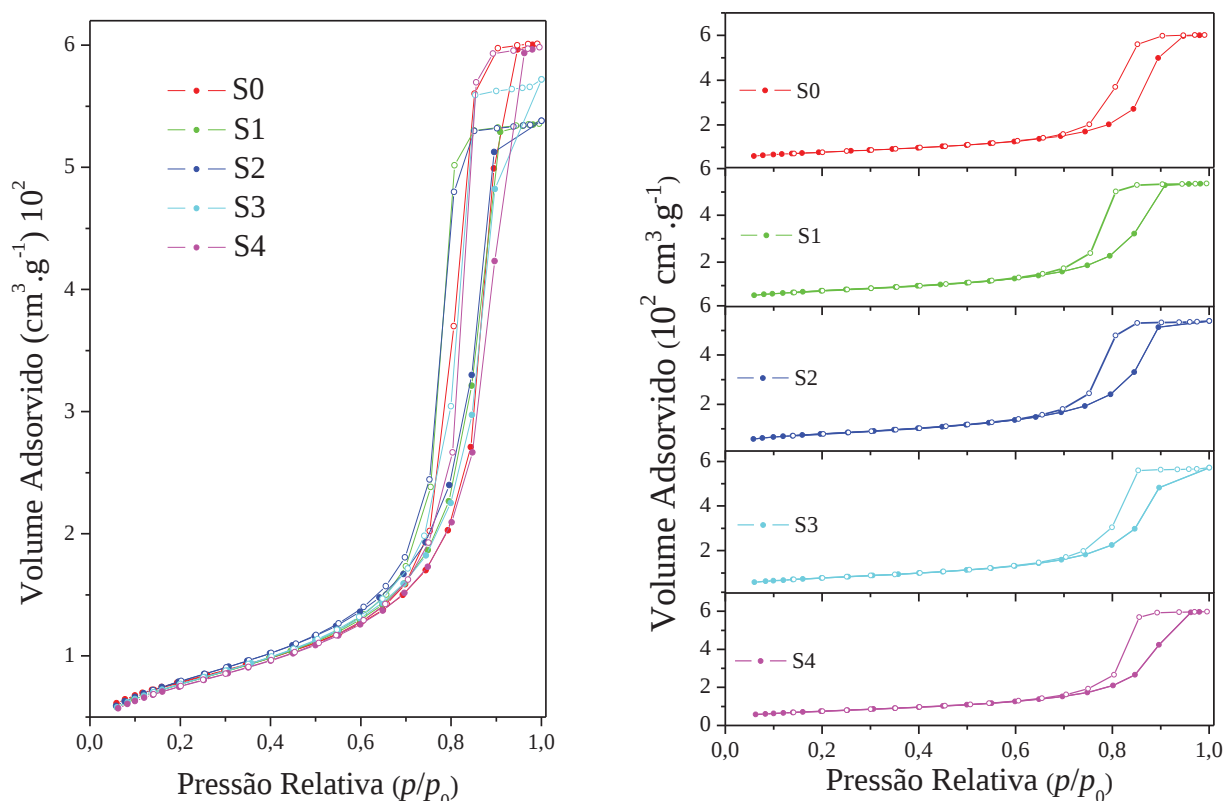


Figura 4.13 - Isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os xerogéis envelhecidos em solução 0,1 M de NH_4OH para diferentes concentrações de P123. Em cada uma das isotermas a curva de adsorção é a de baixo (•) e a de desorção a de cima (○).

As isotermas de adsorção da Fig. 4.13 se assemelham com aquela do tipo IV, de acordo com a IUPAC [74]. 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 conforme o mecanismo descrito anteriormente. As isotermas da Fig. 4.13 são muito semelhantes entre si sugerindo que as amostras apresentam características estruturais muito parecidas. A superfície específica, tamanho médio de poros, densidade aparente, tamanho de partícula e fração volumétrica foram determinadas como nos casos descritos anteriormente, e os resultados são mostrados na tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Parâmetros estruturais obtidos a partir das isotermas de adsorção para os géis obtidos após envelhecimento com NH_4OH (0,1 M).

Amostras	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	l_p (nm)	l_s (nm)	ρ_{N_2} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	ϕ %
S0	284 ± 1	$0,93 \pm 0,02$	$13,1 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,2$	$0,72 \pm 0,01$	67 ± 1
S1	281 ± 3	$0,83 \pm 0,02$	$11,8 \pm 0,1$	$6,5 \pm 0,2$	$0,78 \pm 0,01$	65 ± 1
S2	290 ± 1	$0,83 \pm 0,03$	$11,5 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,2$	$0,78 \pm 0,01$	65 ± 1
S3	281 ± 2	$0,89 \pm 0,02$	$12,6 \pm 0,1$	$6,5 \pm 0,2$	$0,75 \pm 0,01$	66 ± 1
S4	274 ± 1	$0,93 \pm 0,04$	$13,5 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,2$	$0,72 \pm 0,01$	67 ± 1

Os parâmetros estruturais da Tabela 4.12 são correspondentemente muito parecidos entre as várias amostras de xerogel, independente da concentração de P123. Isto sugere que a estrutura de poros depende quase que exclusivamente do tratamento de envelhecimento dos géis na solução de NH_4OH .

Os valores obtidos da superfície específica S_{BET} dos xerogéis envelhecidos em solução de NH_4OH são da ordem de $280 \text{ m}^2/\text{g}$, independente da concentração de P123. O valor típico da porosidade encontrada nos xerogéis é de cerca de $\phi \sim 66\%$, independente da concentração de P123. Este valor típico encontrado nos xerogéis do presente trabalho é significativamente maior do que aquele tipicamente encontrado em xerogéis convencionais ($\phi \sim 28\%$) não envelhecidos em solução de NH_4OH .

4.2.4.2 – Distribuição de Tamanho de Poros.

A Figura 4.14 mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros obtidas para os xerogéis preparados com diferentes concentrações de polímero (S0, S1, S2, S3, S4), calculadas da mesma forma como descrito anteriormente a partir das isotermas de adsorção da Fig. 4.13.

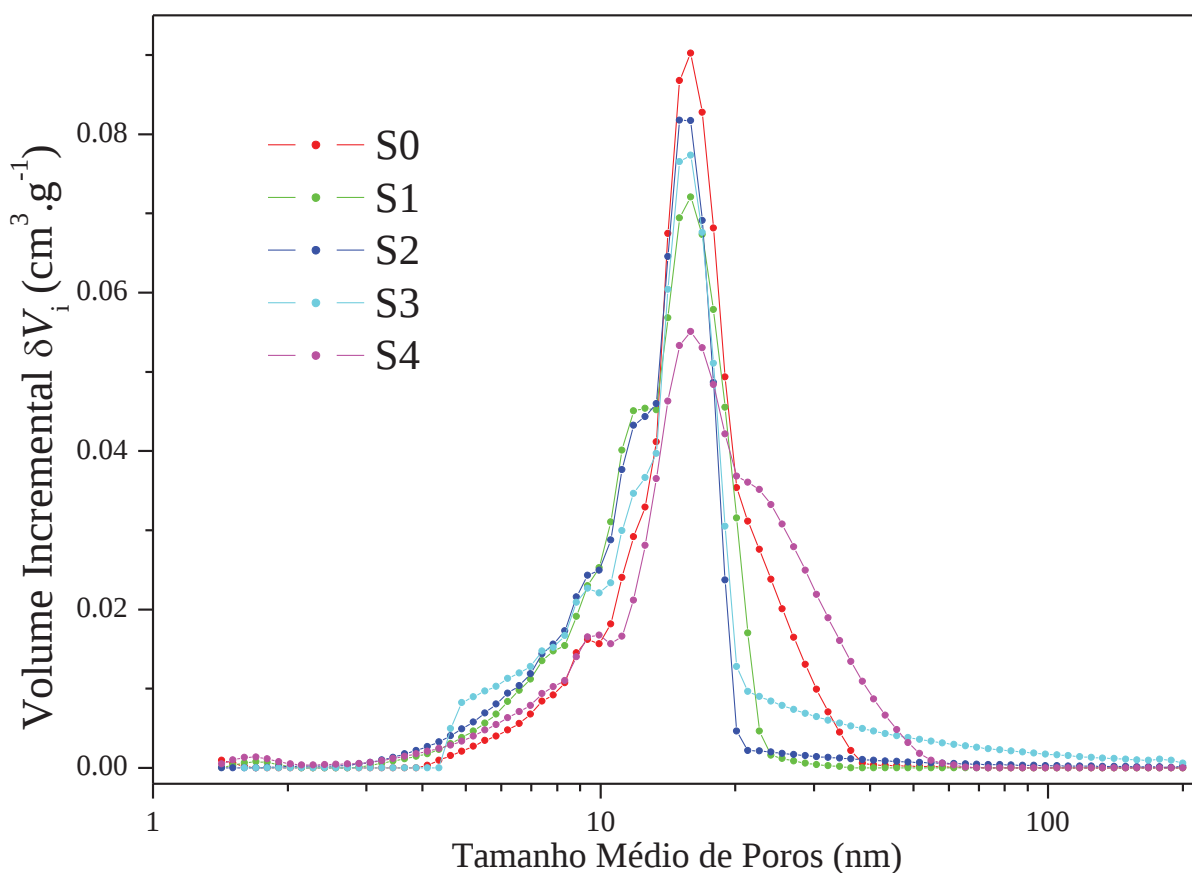


Figura 4.14 - Curvas da distribuição do tamanho de poros dos xerogéis preparados por envelhecimento em NH_4OH (0.1M).

As curvas de PSD dos xerogéis preparados por envelhecimento em solução de NH_4OH se deslocam mais acentuadamente para a região de poros maiores, com relação às curvas de PSD dos outros aerogéis dos conjuntos SCD e SPD. Interessantemente, o envelhecimento na solução de NH_4OH define um pico relativamente estreito com máximo em torno de 16 nm nas curvas de PSD dos xerogéis resultantes, que é independente da concentração de P123 usada na etapa de hidrólise. A posição deste parece depender apenas das condições do envelhecimento na solução de NH_4OH .

4.2.4.3 – Resultados de SAXS.

A figura 4.15 mostra a intensidade de espalhamento de raios-X a baixo ângulo $I(q)$ em função do vetor espalhamento q para amostras de xerogéis (S0, S1, S2, S3, e S4) preparados por envelhecimento em solução de NH_4OH 0,1 M e secagem a pressão ambiente.

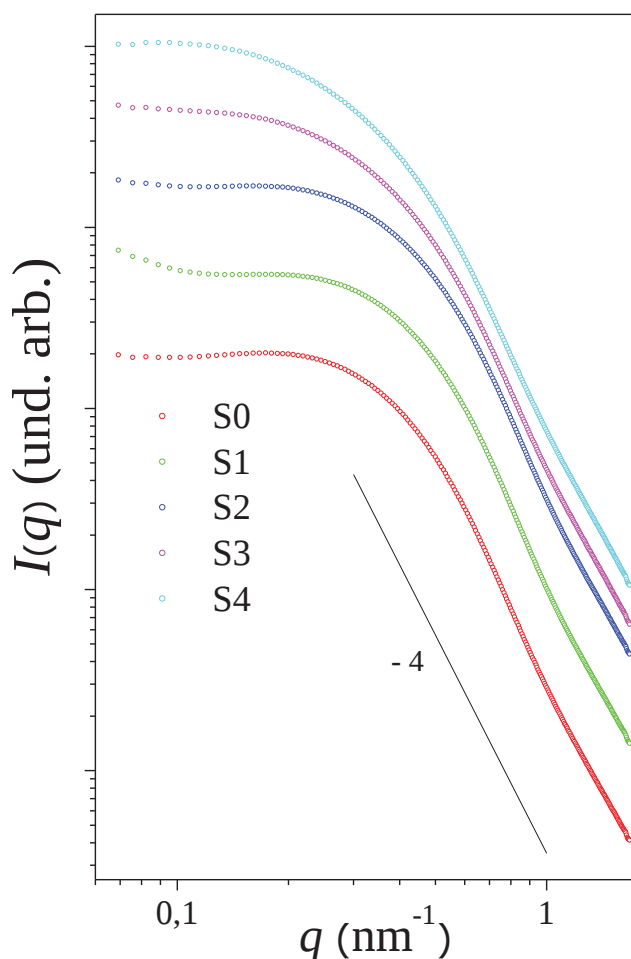


Figura 4.15 - Intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor espalhamento q dos xerogéis derivados dos géis úmidos da (Fig.4.6) depois de envelhecimento em 0,1 M de NH_4OH . As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.

As curvas de $I(q)$ dos xerogéis preparados por envelhecimento em solução de NH_4OH mostradas na Fig. 4.15 podem ser descritas como o espalhamento de uma estrutura formada de poros com superfície lisa (não fractal) e contorno de interface bem definido (não difuso), porque a lei de Porod $I(q) \propto q^{-4}$ é observada com boa aproximação na região de altos q 's para todas as amostras. A lei de Porod pode ser vista porque as curvas de $\log I(q)$ em função do

$\log q$ da Fig. 4.15 são, com boa aproximação, retas com inclinação -4 na região assintótica de altos q 's.

Nestas condições, a superfície específica dos xerogéis pode ser determinada por SAXS usando a constante K_p da lei de Porod (eq. 3.17) junto com o invariante Q (eq. 3.18), através da eq.3.19.

A Fig. 4.16 mostra o gráfico de $I(q) \times q^4$ em função de q^4 para a amostra de xerogel S1, traçado para a obtenção da constante de Porod K_p . A constante de Porod foi determinada como a média dos valores experimentais $I(q)q^4 = K_p$ calculada na região de altos q 's conforme mostrado na Fig. 4.16.

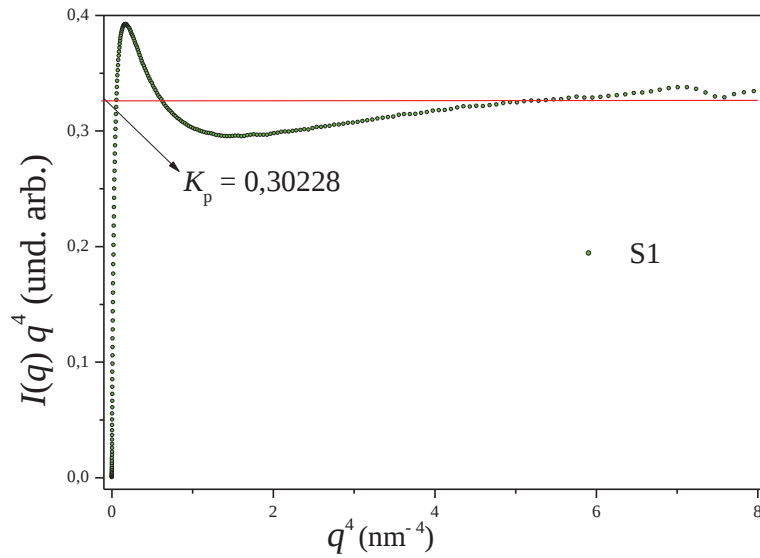


Figura 4.16 - Gráfico típico para obtenção da constante de Porod (xerogel S1).

A determinação do invariante Q (eq. 3.18) envolve a extrapolação da integral dada por

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq \quad (4.6)$$

Fora dos limites experimentais entre q_0 e q_m estudados por SAXS. A integral (4.6) foi então dividida em três partes:

$$Q = Q_0 + Q_{\text{num}} + Q_p, \quad (4.7)$$

onde

$$Q_0 = \int_0^{q_0} q^2 I(q) dq, \quad (4.8)$$

$$Q_{\text{num}} = \int_{q_0}^{q_m} q^2 I(q) dq , \quad (4.9)$$

e,

$$Q_p = \int_{q_m}^{\infty} q^2 I(q) dq . \quad (4.10)$$

A integral Q_{num} (eq 4.9) dentro do range experimental (entre q_0 e q_m) é feita numericamente através do gráfico $q^2 I(q)$ versus q como mostra a figura 4.17, determinando-se a área sob a curva.

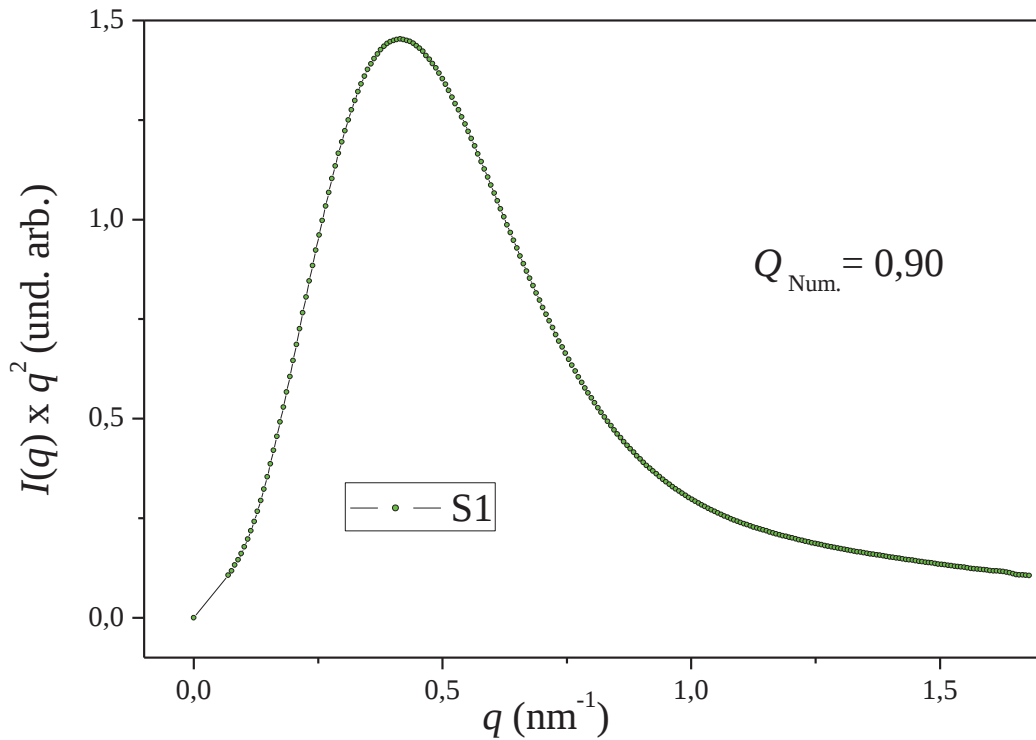


Figura 4.17 - Gráfico para a obtenção do invariante Q para a amostra S1 envelhecida em 0,1 M de NH_4OH

A integral Q_0 (eq 4.9) no intervalo entre 0 até q_0 pode ser extrapolada através da lei de Guinier, ou num caso mais simples, usando uma aproximação por extrapolação linear da curva $q^2 I(q)$ versus q entre os pontos (0, 0) até (q_0 , $q_0^2 I(q_0)$), resultando:

$$Q_0 = \int_0^{q_0} q^2 I(q) dq \cong (1/2) q_0^3 I(q_0) . \quad (4.11)$$

A integral Q_p (eq 4.10) no intervalo entre q_m até infinito é extrapolada através da lei de Porod, usando a constante K_p da lei de Porod (Fig. 4.7), resultando:

$$Q_p = \int_{q_m}^{\infty} q^2 I(q) dq = \int_{q_m}^{\infty} q^2 (K_p / q^4) dq = K_p / q_m . \quad (4.12)$$

A Tabela 4.13 mostra os valores de K_p e Q obtidos para os xerogéis envelhecidos em 0,1 M de NH_4OH e secos a pressão ambiente.

Tabela 4.13 - Parâmetros estruturais dos xerogéis determinados pela lei de Porod.

Amostra	K_p (u.a x nm ⁻⁴)	Q (u.a x nm ⁻³)
S0	0,59	2,19
S1	0,30	1,08
S2	0,40	1,38
S3	0,39	1,43
S4	0,45	1,69

As superfícies por unidade de volume das amostras (S/V) foram calculadas a partir dos valores experimentais de K_p e de Q usando a equação 3.20 junto com a fração de volume de poros ϕ dada na Tabela 4.12. Os valores da superfície específica S_m (m²/g) das amostras foram determinadas a partir de (S/V), usando a equação 3.23 e as densidades ρ_{N_2} das amostras dadas na Tabela 4.12. O tamanho médio de poros l_p e o tamanho médio da fase sólida (sílica) l_s que compõem os xerogéis foram calculados a partir de (S/V) e de ϕ usando as equações 3.22. Todos esses parâmetros estruturais são mostrados na Tabela 4.14.

Tabela 4. 14 - Parâmetros estruturais obtidos a partir dos dados de SAXS para os xerogéis de sílica envelhecidos em 0,1 M de NH_4OH .

Amostras	S/V (nm ⁻¹)	S/m cm ³ .g ⁻¹	l_p nm	l_s nm
S0	0,185	260	14,5	7,1
S1	0,200	260	12,9	6,9
S2	0,208	266	12,5	6,7
S3	0,198	264	13,2	7,1
S4	0,189	263	13,7	7,4

Em geral, os valores dos parâmetros estruturais determinados por SAXS (Tabela 4.14) são bastante concordantes com os correspondentes valores dos parâmetros estruturais determinados por adsorção de nitrogênio (Tabela 4.12) para os xerogéis envelhecidos em solução de NH_4OH .

5. CONCLUSÕES.

Sílicas mesoporosas funcionalizadas com diferentes grupos orgânicos, com estrutura ordenada de poros do tipo hexagonal, foram sintetizadas diretamente por processo de hidrólise ácida e precipitação, usando o copolímero Pluronic P123 como direcionador de estrutura.

O parâmetro de rede e o diâmetro do poro cilíndrico da estrutura hexagonal de poros encontrados na sílica mesoporosa preparada com TEOS puro (sílica não funcionalizada) foram de 11,6 nm e 8,0 nm, respectivamente, o que resulta em uma espessura mínima da casca de sílica entre os poros de 3,6 nm. Esses valores modificam muito pouco nas sílicas mesoporosas funcionalizadas preparadas pela adição de trialcóxidos de silício com TEOS na razão molar $[\text{trialcóxido}]/[\text{TEOS}] = 0.05$ durante o processo de precipitação da sílica na presença do P123.

Em geral, o processo de funcionalização com os tri-alcóxidos aumenta a superfície específica e o volume de poros das sílicas mesoporosas ordenadas. Isto significa diminuição do tamanho médio das partículas de sílica e aumento do tamanho médio de poros. A diminuição do tamanho médio das partículas ocorre por causa do aparecimento de maior quantidade de microporos na matriz de sílica interconectando os mesoporos. O aumento da porosidade e do tamanho médio de poros ocorre por causa da formação de uma fração menor da fase ordenada de poros.

Géis úmidos estáveis de sílica foram obtidos para concentrações de P123 menores do que 1 g de P123 para misturas de 23,3 g de TEOS com 48 g de água. Para concentrações de P123 maiores que esse valor houve precipitação de sílica.

A estrutura dos géis úmidos preparados com adições de P123 pode ser descrita como uma estrutura fractal de massa, com dimensão fractal (D) em torno de 2, independente da concentração de P123, e tamanho característico (ξ) do domínio fractal que aumenta de 3,35 nm para o gel úmido preparado sem adição de P123 até valores que extrapolam o limite máximo experimental de 14,2 nm (definido pelo range angular experimental de SAXS) com o aumento da concentração de P123 na preparação dos géis. Os géis úmidos preparados com as maiores concentração de P123 usadas neste trabalho exibem também uma fração de “poros” fora dos domínios da estrutura fractal de massa principal dos géis úmidos.

As modificações estruturais dos aerogéis obtidos por secagem supercrítica (SCD) dos géis preparados com P123, com relação à estrutura dos géis úmidos, podem ser resumidos no seguinte: i) aumento da dimensão fractal de massa D de cerca de 2 para cerca de 2,6,

sugerindo compactação da estrutura com a secagem; ii) diminuição em geral do tamanho característico ξ do domínio fractal, sugerindo eliminação da parte da porosidade da estrutura com a secagem; e iii) eliminação da “porosidade” fora dos domínios do fractal de massa principal presente nos géis úmidos. A superfície específica dos aerogéis SCD é de cerca de $950 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, mais ou menos independente da concentração de P123, um valor mesmo superior ao valor típico de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ frequentemente encontrado em aerogéis SCD preparados sem P123. As curvas de distribuição de tamanho de poros (PSD) se deslocaram para a região de macroporos com o aumento da concentração de P123.

Aerogéis preparados por sililação com TMCS e secagem a pressão ambiente [aerogel APD (TMCS)] apresentaram valores de superfície específica comparáveis com os aerogéis obtidos por secagem supercrítica. O volume (V_p) e o tamanho médio (l_p) de poros são significativamente maiores do que aqueles obtidos para aerogéis SCD. Os valores do tamanho ξ do domínio do fractal de massa dos aerogéis APD (TMCS) são em geral maiores do que aqueles nos aerogéis SCD, enquanto que a dimensão fractal D nos aerogéis APD (TMCS) é em geral menor do que aquela nos aerogéis SCD. Esses resultados mostram que o agente sililante pode ser mesmo mais eficiente para evitar eliminação de poros no processo de secagem do que pode fazer o processo supercrítico com troca por CO_2 .

Aerogéis APD preparados por sililação com HMDS [aerogéis APD (HMDS)] apresentaram valores de superfície específica comparáveis com aqueles dos aerogéis APD (TMCS) e dos aerogéis SCD. Isto significa que o tamanho médio das partículas de sílica é aproximadamente o mesmo para todos os aerogéis estudados neste trabalho, independente do método de secagem e da concentração de P123. Entretanto, o volume (V_p) e o tamanho médio (l_p) de poros dos aerogéis APD (HMDS) são maiores do que aqueles correspondentes nos aerogéis SCD e mesmo maiores do que aqueles nos aerogéis APD (TMCS). Os valores do tamanho ξ do domínio do fractal de massa dos aerogéis APD (HMDS) são mesmo maiores do que aqueles observados nos aerogéis APD (TMCS) e nos aerogéis SCD, enquanto que os valores da dimensão fractal D , embora sejam maiores do que aqueles dos géis úmidos, são efetivamente menores do que aqueles encontrados nos aerogéis APD (TMCS) e nos aerogéis SCD. Esse conjunto de resultados mostra que o agente sililante HMDS é mais eficiente que o TMCS quando o objetivo é preservar durante a secagem a morfologia estrutural originalmente presente no gel úmido.

Xerogéis preparados por envelhecimento em solução de NH_4OH e secagem a pressão ambiente exibiram uma estrutura com poros de superfície lisa (não fractal) e contorno de

interface bem definido (não difuso). O valor da superfície específica e da porosidade dessa estrutura são de cerca de 280 m²/g e 66%, respectivamente, independente da concentração de P123 usado na etapa de hidrólise. 66% de porosidade é um valor significativamente maior do que o valor típico de 28% frequentemente encontrado em xerogéis preparados sem envelhecimento em solução de NH₄OH. As curvas de distribuição de tamanho de poros exibem todas um pico relativamente estreito com máximo em torno de 16 nm, independente da concentração de P123 usada na etapa de preparação. A posição deste pico parece depender exclusivamente das condições do envelhecimento na solução de NH₄OH.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Preparação de sílicas mesoporosas com outros tipos de ordenamento (cúbica lamelar), estruturas de poros (macroporosas e hierárquicas) utilizando outros tipos de surfactantes como direcionadores de estrutura.
- Estudo da estabilidade térmica das sílicas mesoporosas com ordenamento hexagonal.
- Explorar o limite de formação do estado de precipitado para o estado de gel.
- Investigar o efeito de outros tipos de surfactantes direcionadores de estrutura na estrutura de géis de sílica.
- Estudar o efeito da variação da concentração da amônia na estrutura de xerogéis de sílica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] SCHOLZE, H., Nature and structure of glass, In: SCHOLZE, H., Glass – nature, structure, and properties, 3rd ed., New York: Springer – Verlag, p. 81-87, 1991.
- [2] SCHERER, G. W., In: **Proceedings of the Winter School of Glasses and ceramics from Gels, Sol-Gel Science and Technology**, São Paulo, Brazil, p. 81-87., 1989.
- [3] BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W., **Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, San Diego : Academic Press, 1990.
- [4] GRAHAM, T., **Journal of the Chemical Society**, v. 17, p. 38-327, 1864.
- [5] HURD, C.B., **Chemical Review**, v. 22(3), p. 403- 422, 1938.
- [6] KISTLER, S.S., **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 34, p.52 – 64, 1932.
- [7] GREFFCKEN, W. and BERGER, E., German Patent nº 73411, Maio 1939.
- [8] SCHROEDER, H. G.; HASS, THUN, R. E., in: **Physics of thin films**, v. 5, p.87 – 141, 1968.
- [9] ROY, R., **Journal of the American Ceramic Society.**, v. 39, nº4, p. 145-146, 1956.
- [10] ROY, R., **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, nº 6, p. 344, 1964.
- [11] DELL, R. M, 7th **International Symposium on the Reactivity of Solids**, editors. ANDERSON, J.D.; ROBERTS M.W.; STONE, F. S., New York: Chapman and Hall, p. 553–556, 1972.
- [12] WOODHEAD, J.L., **Silicates Industriels**, v. 37, p. 191 -194, 1972.

-
- [13] PILLA, V.; ANADRADE, A. A.; LIMA, S. M.; CATUNDA, T.; DONATTI, D.A.; VOLLET, D. R.; RUIZ, A .I., **Optical Materials**, v. 24(3), p. 483 – 489, 2003.
- [14] SECRIST, D.R.; MACKENZIE, J.D., **Modern aspects of the vitreous state**, editor: Mackenzie, J. D.; London: Butterworths, v.3, p. 149, 1964.
- [15] RAMAM, K.; ANDERSON, M. T.; BRINKER, C.J., **Chemistry of Materials.**, v.8, p.1682-1701, 1996.
- [16] MORTENSEN, K.; PEDERSEN, J. S., **Macromolecules**, v.26, p.805-812, 1993.
- [17] WANKA, G.; HOFFMANN, H.; ULBRICHT, W., **Macromolecules**, v.27, p.4145-4159, 1994.
- [18] ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., **Journal of the American Chemical Society**, v.120, p.6024-6036, 1998.
- [19] ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., **Science**, v.279, p.548-552, 1998.
- [20] KRUK, M.; JARONIEC, M.; KO, C. H.; RYOO, R., **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 1961-1968, 2000.
- [21] CHO, M.S.; CHOI, H.J.; KIM, K.Y.; AHN, W.S.; **Macromolecular Rapid Communications**, v. 23, p. 713-716, 2002.
- [22] AWANO, C. M., DONATTI, D. A., IBAÑEZ, A. R., VOLLET, D. R.; **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.355, p.1561 - 1565, 2009.
- [23] VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; AWANO, C. M.; CHIAPPIM Jr., W.; VICELLI, M. R.; IBAÑEZ, A. R.; **Journal of Applied Crystallography**, v. 43(5), p. 1005-1011, 2010.

-
- [24] DONATTI, D. A.; AWANO, C. M.; de VICENTE, F. S.; IBAÑEZ, A. R.; VOLLET, D. R.; **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115(3), p. 667-671, 2010.
- [25] VOLLET, D. R.; AWANO, C. M.; de VICENTE, F. S.; IBAÑEZ, A. R.; DONATTI, D. A.; **Langmuir**, v. 27, p. 10986-10992 (2011).
- [26] VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; AWANO, C. M.; CHIAPPIM Jr.; W.; de VICENTE, F. S.; **Macromolecules**, v. 44, p. 6849-6855 (2011).
- [27] Vicelli, M. R., Awano, Carlos M., Donatti, D. A., Ibañez, A. R., de Vicente, F. S., Perissinotto, A. P., Vollet, D. R., **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 153, p. 204-209, 2012.
- [28] YANG, B.; EDLER, K.; GUO, C.; LIU, H.; **Mesoporous and Microporous Materials**, v. 131, p. 21-27, 2010.
- [29] PATARIN, J.; LEBEAU, B.; ZANA, R., **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 7, p. 107-115, 2002.
- [30] AIKAWA, K.; KANEKO, K.; TAMURA, T.; FUJITSU, M.; OHBU, K., **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineer Aspects**, v. 150, p. 95-104, 1999.
- [31] BRINKER, C. J.; KEEFER, K. D.; SCHAEFER, D. W.; ASHLEY, C. S., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 48, p. 47-64, 1982.
- [32] STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E., **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, p. 62-69, 1968.
- [33] KAMYA, K.; YOKO, T., **Journal of Materials Science**, v. 21, p.842-848, 1986.
- [34] CHANG, S.Y.; RING, T.A., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 56, p. 147-148, 1992.

-
- [35] KLEMPERER, W.G.; RAMAMURTHI, S.D., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, p. 16-20, 1990.
- [36] TARASEVICH, M., **86 Annual Meeting of the American Ceramic Society**, Pittsburgh, May 2, 1984.
- [37] TARASEVICH, M., **American Ceramic Society Bulletin**, v. 63, p. 500, 1984.
- [38] ZARZYCKI, J., **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.
- [39] SACK, M. D.; SHEU, R. S., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 92, n. 2-3, p.383-396, 1987.
- [40] COLBY, M. W.; OSAKA, A.; MACKENZIE, J. D., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 99(1), p. 129-139, 1988.
- [41] GOTTARDI, V.; GUGLIELMI, M.; BERTOLUZZA, A.; FAGNANO, C.; MORELLI, M.A., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 63(1), p. 71-80, 1984.
- [42] DEBSIKDAR, J. C., **Advanced Ceramic Material**, v.1, p. 93, 1986.
- [43] ILER, R.K., **The Chemistry of Silica**, New York, 1988.
- [44] SCHERER, G.W., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.87, p.199-225, 1986.
- [45] SCHERER, G.W.,**Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1-3, p.77-92, 1988.

-
- [46] HENCH, L.L.; WILSON, M.J.R., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n.1-3,p.234-243, 1990.
- [47] KISTLER, S. S., **Nature**, v. 127, p. 741, 1931.
- [48] FRICKE, J.; REICHENAUER, G., **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.95-96, parte 2, p.1135-1141, 1987.
- [49] HENCH, L.L, Sol-Gel Silica, Noyes, New Jersey, 1998.
- [50] BANGI, U.K.H.; RAO, A.V.; RAO, A.P., **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, p.1-10, 2008.
- [51] ARAVIND, P.R.; SHAJESH, P., SORARU, G.D.; WARRIER, K.G.K., **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.54, p. 105-117, 2010.
- [52] SARAWADE, P.B.; KIM, J.K.; KIM, H.K.; KIM, H.T., **Applied Surface Science**, v.254, p.574-579, 2007.
- [53] RAO, A.P.; RAO, A.V, **Journal of Materials Science**, v.45, p.51-63, 2010.
- [54] PAJONK, G.M.; LACROIX, M. R.; ABOUARNADASSE, S.; CHAOUKI, J.; KLVANA, D.; **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.121, p.66-67 ,1990.
- [55] BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICS, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C.T.W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E.W.; MCCULLEN, S.B.; HIGGIS, J.B.; SCHLEN-KER, J.L., **Journal of the American Chemical Society**, v.114, p. 10834-10843, 1992.

-
- [56] HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; FENG, P.; GIER, T. E.; SIEGER, P.; LEON, R.; PETROFF, P. M.; SCHÜTH, F.; STUCKY, G. D.; **Nature**, v.368, p.317-321, 1994.
- [57] ELDER, K. J.; REYNOLDS, P. A.; BRANTON, P. J.; TROUW, F. R.; WHITE, J. W.; **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions**, v.93, p.1667-1674, 1997.
- [58] LEWLLYN, P. L.; SCHÜLTH, F.; GRILLET, Y.; ROUQUEROL, F.; UNGER, K. K., **Langmuir**, v. 11, p. 574-577, 1995.
- [59] ZHANG, W.; FRÖBA, M.; WANG, J.; TANEV, P.T.; WONG, J.; PINNAVAIA, T. J.; **Journal of the American Chemical Society**, v.118, p.9164-9171, 1996.
- [60] BAGSHAW, S. A.; PINNAVAIA, T. J., **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 35, p. 1102-1105, 1996.
- [61] ZHANG, W.; PINNAVAIA, T.; **Chemical Communications**., p.1185-1186, 1998.
- [62] ZHAO, D.; YANG, P.; MELOSH, N.; FENG, J.; STUCKY, G. D.; **Advanced Materials**, v. 10, p. 1380-1385, 1998.
- [63] YANG, P.; ZHAO, D.; MARGOLESE, D. I.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., **Nature**, v. 396, p. 152-155, 1998.
- [64] YANG, P.; WIRNSBERGER, G.; HUANG, H.C.; CORDERO, S.R.; MCGEHEE, M.D.; SCOTT, B.; DENG, T.; WHITESIDES, G.M.; CHMELKA, B. F.; BURATTO, S.K. ; STUCKY, G. D., **Science**, v. 287, p. 465-467, 2000.
- [65] LU, Y.; FAN, H.; STUMP, A.; WARD, T. L.; RIEKER, T.; BRINKER, C. J., **Nature**, v. 398, p. 223-226, 1999.

-
- [66] SHAW, D. J., **Introduction to Colloid & Surface Chemistry**, 4^a Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.
- [67] GREGG, S. J. E., SING, K. S. W., **Surface Area and Porosity**, 2^a Edition, Academic Press, London, 1982.
- [68] SING, K., **Colloids and Surfaces A**, v. 9, p. 187-188 (2001).
- [69] BRUNNAUER, S., EMMET, P. H., **Journal American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- [70] BRUNNAUER, S., **The adsorption of gases and vapors**, University press, Oxford, 1945.
- [71] HARKINS, W.D., JURA, G., **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, p. 1362 - 1366, 1944.
- [72] DAVIS, R. T., DEWITT, T. W., EMMETT, P. H., **The Journal of Physical Chemistry**, v. 51(6), 1232-1248, 1947.
- [73] PARTYKA, S., ROQUEROL, F., ROQUEROL, J., **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 68(1), p. 21-31, 1979.
- [74] LEOFANTI, G., PANDOVAN, M., TOZZOLA, G., VENTURELLI, B., **Catalysis Today**, v. 41, p. 207-217, 1998.
- [75] GUINIER, A., FOURNET, G., **Small Angle Scattering of X-Rays**, John Wiley, New York, 1955.
- [76] GUINIER, A., **X-Ray Diffraction by Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies**, Freeman, San Francisco, 1963.

-
- [77] BECAUGE, G., ULIBARRI, T.A., BLACK, E.P., SCHAEFER, D.W.; **American chemical Society Symposium**, v. 585, p. 97-111, 1995.
- [78] POROD, G., **General Theory In: Small Angle X-Ray Scattering**, Eds. GLATTER, O., KRATKY, O., Academic Press, London, 1982.
- [79] RULAND, W., **Journal of Applied Crystallography**, v. 4, p. 70-73, 1971.
- [80] MARTIN, J. E., ACKERSON, B. J., **Physical Review A**, v. 31(2), p. 1180-1182 , 1985.
- [81] SCHAEFER, D. W., KEEFER, K. D., **Physical Review Letters**, v. 53(14), p. 1383-1386, 1984.
- [82] CRAIEVICH, A., In: **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**, Ed. SAKKA, S., v. 2, capítulo 8, p. 178, Kluwer: Dordrech, 2005.
- [83] MARTIN, J. E., **Journal of Applied Crystallography**, v. 19, p. 25-27, 1986.
- [84] FRELTOFT. T., KJEMS, J.K., SINHA, S.K.; **Physical Review B**, v.33, p. 269 -275, 1986.
- [85] TEIXEIRA, J. ; **Journal of Applied Crystallography**; v.21, p.781 - 785, 1988.
- [86] DEBYE, P., BUECHE, A.M.; **Journal of Applied Physics**; v.20, p.518 - 525, 1949.
- [87] RAMOS, L., FABRE, P., **Langmuir** v. 13, p. 682-686, 1997.
- [88] LUAN, Z., HARTMANN, M., ZHAO, D., ZHOU, W., KEVAN, L., **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 1621-1627, 1999.
- [89] CULLITY, B. D., In: **Elements of X-Ray Diffraction**, Eds. MORRIS COHEN, 2 ed., Califórnia: Addison-Wesley Publishing Company Inc., cap. 10, p. 335- 336, 1978.