

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

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE GÉIS DE SÍLICA DE
DIFERENTES POROSIDADES PREPARADOS A PARTIR DA SONO-
HIDRÓLISE DO TETRAETILORTOSILICATO

Juliana Possebon Scalari

Orientador: Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

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

Rio Claro (SP)

2008

621 Sculari, Juliana Possebon
S281c Caracterização estrutural de géis de sílica de diferentes
 porosidades preparados a partir da sono-hidrólise do
 tetraetilortosilicato / Juliana Possebon Sculari. - Rio Claro :
 [s.n.], 2008
 --- f. : il., figs., gráfs. tabs.

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

 1. Física aplicada. 2. Teos. 3. Saxes. 4. Adsorção de
 nitrogênio. I. Título.

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

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet (orientador)

Instituição: IGCE/ UNESP/ Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Dario Antônio Donatti

Instituição: IGCE/ UNESP/ Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Luiz Antonio Barreiro

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

Juliana Possebon Scalari

-aluno-

Rio Claro, 30 de julho de 2008.

Resultado: APROVADO

Agradecimentos

Aos meus pais Hermes e Nilza, pelo amor e carinho que me dedicaram nestes anos de estudos e por terem me apoiado e incentivado a progredir, mesmo diante de muitas dificuldades e obstáculos que apareceram pelo caminho; sem os quais eu não teria chegado até aqui. Ao meu irmão Hermes Eduardo pelo apoio em todos os momentos, pela compreensão, incentivo, confiança e carinho. A minha sobrinha, Giovana por tornar a vida mais alegre e bonita. A minha irmã (em memória), um exemplo de competência, humildade e, acima de tudo, sabedoria.

Aos meus amigos de Amparo que me trouxeram alegrias em momentos agradáveis. Aos colegas de Rio Claro pelo convívio e troca de experiências, as quais me fizeram crescer emocional e intelectualmente. Aos meus amigos de república Jean, Heitor, Sucrilhos, Jorbison, Erus 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, aos momentos de grande alegria proporcionados e pela compreensão nos momentos de ausência. Pelas longas conversas na madrugada (todas muito proveitosas) e obrigada por me “agüentarem” nos momentos difíceis e me ajudarem a superá-los. Obrigada por serem amigos de verdade e também pelos “churras” tão agitados.

Aos meus amigos de graduação: Amanda, Zé Dirceu, João Sergio, Cupido, Andresa, Willian, Bié, Carrara, Samura, Felix, Aline, Aninha, PC, Ellenzinha, pelas boas trocas de idéias e pelos bons momentos juntos.

Aos meus colegas de mestrado, obrigado pelos grupos de estudos, pelo companheirismo, amizade e por estarem sempre tão presentes no decorrer deste trabalho, e em especial ao Jorbison que colaborou de forma significativa neste trabalho.

Ao meu orientador prof. Dr. Dimas Roberto Vollet, por ter sido um grande orientador, em toda a extensão e mérito da palavra. Obrigada pelos incontáveis ensinamentos, na graduação, no mestrado e acima de tudo, por ser este grande amigo. Obrigada por estar sempre presente com palavras de ânimo, quando muitas vezes as dificuldades enfrentadas eram grandes. Este trabalho também é dedicado a você.

Aos professores Dr. Dario Antonio Donatti e Dr. Alberto Ibañez Ruiz, pela disposição e interesse em colaborar com este trabalho, e principalmente pela atenção, incentivo e amizade.

A todos os professores do meu curso de graduação, que foram vitais para minha formação acadêmica e por serem exemplos de sabedoria.

Aos funcionários, técnicos e faxineiras, secretárias, que tem realizado seu trabalho de forma digna e prestimosa, permitindo que o ambiente seja agradável e produtivo.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, Campinas, SP pelas facilidades de SAXS colocadas em disponibilidade para a elaboração de projetos que proporcionaram escrever este trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro, a FAPESP pelos aparelhos fornecidos, sem o qual esse trabalho não teria sido realizado.

Ao Erus por ter compreendido as ausências, pela confiança e lealdade, pelas palavras confortantes, pelo carinho, pelo amor e companheirismo durante todo o trajeto, obrigada por ter se tornado meu porto seguro.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização este trabalho.

Juliana Possebon Scalari

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

RESULTADOS DESTE TRABALHO

Artigos Publicados:

VOLLET, D. R., SCALARI, J. P., DONATTI, D. A., IBAÑEZ RUIZ, A., **A thermoporometry and small-angle x-ray scattering study of wet silica sonogels as the pore volume fraction is varied**, J. Phys.: Condens. Matter, 20, 7 p, 2008.

Doi: 10.1088/0953-8984/20/02/025225

Trabalhos em congressos:

Juliana P. Scalari, “**Thermoporometry by differential scanning calorimetric in silica sonogels**”, Workshop & School on materials science, Uiversitè Claude Bernard (Lyon 1) e Universidade Estadual Paulista- UNESP, Bauru – SP, 19 a 28 de novembro de 2007.

Resumos Publicados:

Juliana P. Scalari, Jorbison A. Portella, Dimas R. Vollet, Dario A. Donatti, Alberto Ibañez Ruiz, **Pore size distribution silica snogels as determined by differential scanning calorimetry**, Resumos XXX ENFMC, São Lourenço – MG, 07 a 11 de maio de 2007.

Juliana P. Scalari, Jorbison A. Portella, Dimas R. Vollet, Dario A. Donatti, Alberto Ibañez Ruiz, **A comparative study of the structural characteristics of silica wet gels as deduced from SAXS and DSC**, Resumos XXX ENFMC, São Lourenço – MG, 07 a 11 de maio de 2007.

Apresentação:

Juliana P. Scalari, Jorbison A. Portella, Dimas R. Vollet, Dario A. Donatti, Alberto Ibañez Ruiz, **Pore size distribution silica snogels as determined by differential scanning calorimetry**, Resumos XXX ENFMC, São Lourenço – MG, Painéis – 10/05/2007 – 16h00 às 17h30min, Seção: Propriedades estruturais e dinâmicas de materiais (Vidros, Amorfos e Materiais Desordenados).

ÍNDICE

1- Introdução e Objetivos.....	1
1.1 Processos Sol-Gel no contexto histórico.....	1
1.2 Objetivos.....	3
2- Fundamentos do Processo Sol-Gel.....	5
2.1 O Processo Sol-Gel.....	5
2.2 O Sol.....	5
2.3 O Gel.....	6
2.4 O Processo Sol-Gel dos alcoóxidos de silício.....	6
2.4.1 Hidrolise e Policondensação.....	8
2.4.2 Hidrolise por ultrasom.....	10
2.4.3 Geleificação e Envelhecimento.....	11
2.4.4 Secagem.....	13
2.4.5 Aplicações mais comuns.....	15
3- Materiais e métodos experimentais.....	16
3.1 Preparação de amostras.....	16
3.1.1 Sonohidrolise.....	16
3.1.2 Troca da fase líquida por água pura.....	17
3.1.3 Troca da fase líquida por álcool.....	17
3.1.4 Aerogéis.....	18
3.2 Métodos Experimentais.....	19
3.2.1 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).....	19
3.2.1.1 Antecedentes teóricos.....	19
3.2.1.2 SAXS experimental.....	25
3.2.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	25
3.2.2.1 Princípios Básicos.....	26
3.2.2.2 Instrumentação utilizada.....	27
3.2.3 Adsorção de Nitrogênio.....	27
3.2.3.1 Área superficial BET.....	31
3.2.4 Análises Térmicas.....	33
3.2.4.1 Termogravimetria (TG).....	34
3.2.5 Medidas de densidade.....	34

4- Resultados e Discussão.....	35
4.1 Géis Úmidos.....	35
4.1.1 Densidade e Termogravimetria.....	35
4.1.2 SAXS pelos géis úmidos.....	38
4.1.3 DSC dos géis com fase líquida trocada por água.....	44
4.2 Aerogéis.....	50
4.2.1 Adsorção de Nitrogênio.....	50
4.2.2 SAXS pelos Aerogéis.....	55
4.3 Discussão.....	57
5- Conclusões.....	67
6- Referências.....	69

Resumo

As propriedades estruturais de sonogéis de sílica preparados a partir da sonohidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) foram estudadas em função da porosidade. Sonogéis com diferentes porosidades foram preparados usando diferentes razões molares água/TEOS (R) na etapa de hidrólise do processo. Os valores de R utilizados foram $R = 4, 6, 8, 12, \text{ e } 16$. Um dos objetivos foi obter géis com diferentes “porosidades” no estado úmido e estudar o efeito da porosidade nas propriedades estruturais dos sonogéis. Também foi objetivo estudar e comparar técnicas alternativas, como DSC e SAXS, aplicáveis na caracterização estrutural de géis ainda no estado úmido de preparação.

Os géis foram estudados em estágios que vão desde o estado saturado (gel úmido) até o estado seco do gel, resultante do processo de secagem supercrítica (aerogel). Os géis úmidos foram estudados por termogravimetria (TG), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). Os aerogéis foram estudados por adsorção de nitrogênio e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).

Géis úmidos exibem uma estrutura fractal de massa, num certo domínio do intervalo de distâncias, explorado por valores grandes do módulo q do vetor de espalhamento de raios-X a baixo ângulo. A dimensão fractal de massa D nos géis úmidos é essencialmente igual a 2, aproximadamente independente de R . O tamanho da estrutura fractal de massa dos géis úmidos é limitada a um comprimento característico ξ , que aumenta de cerca de 3,3 nm para 7,2 nm com o aumento de R de 4 para 16. A “porosidade” dos géis úmidos varia entre cerca de 87% a 91% do volume da amostra, com o aumento de R de 4 para 16.

A troca da fase líquida dos géis úmidos por água pura, para os ensaios de DSC, aumenta a dimensão fractal D e diminui o tamanho característico ξ . O valor de D nos géis trocados varia entre 2,6 a 2,3, e o do tamanho característico ξ entre 1,8 nm a 5,4 nm, com o aumento de R de 4 para 16. A “porosidade” dos géis úmidos também diminui com a troca da fase líquida.

A “porosidade” dos géis úmidos é composta essencialmente de nanoporos. A distribuição de tamanhos de poros foi determinada a partir de medidas por DSC da

fusão de nanocristais de gelo confinados nos géis. A distribuição de tamanho de poros desloca-se para a região de poros maiores com o aumento de R . Aparentemente, os géis exibem uma fração menor de macroporos, detectada por DSC. Entretanto, a fração de macroporos pode estar superestimada pelo DSC. Uma interessante correlação entre as características da estrutura fractal de massa determinadas por SAXS e DSC é apresentada.

A porosidade dos aerogéis, depois da extração supercrítica de CO_2 , diminui para valores entre cerca de 61% a 73% do volume da amostra, para R variando de 4 a 16. Estes valores são cerca de 30% a 20% menores dos que os correspondentes aos géis úmidos. Parte do volume de poros pode não estar sendo detectada pela adsorção de nitrogênio, uma vez que aerogéis freqüentemente apresentam superfície com curvatura positiva, o que não favorece a condensação do nitrogênio. A estrutura dos aerogéis não é muito diferente daquela dos géis úmidos quando examinada em baixo e intermediário nível de resolução, ou na região de mesoporos. Entretanto, num nível de resolução mais elevado, associado à região de microporos, a estrutura fractal de massa do gel úmido se transforma para uma estrutura fractal de massa e superfície.

Abstract

The structural property of silica sonogels prepared from the sonohydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS), were studied in function of the porosity. Sonogels with porosities were prepared using different molar ratio water/TEOS (R) in the stage of hydrolysis of process. The values of used R were 4,6,8,12,16. One of the objectives was to obtain gels with different "porosities" in the wet state and to study the effect of the porosity in the structural properties of the sonogels. It was also objective to study and to compare alternative techniques, like DSC and SAXS, applicable in the structural characterization of gels still in the wet state of preparation.

The gels were studied in stages that are going from the saturated state (wet gel) until the dry state of the gel, resulting from the process of drying supercritical (aerogel). The wet gels were studied by termogravimetria (TG), exploratory differential calorimetry (DSC) and small angle X-Ray scattering (SAXS). The aerogels were studied by adsorption of nitrogen and small angle X-Ray scattering (SAXS).

Wet gels exhibit a mass fractal structure, in a certain domain of the interval of distances, explored by big values of the module q of the scattering vector from ray-X to low angle. The dimension mass fractal D in the wet gels is essentially equal to 2, approximately independent of R . The size of the fractal mass structure of the wet gels is limited to a characteristic length, that it increases about 3,3 nm for 7,2 nm with the increase of R of 4 for 16. The "porosity" of the wet gels range about 87% to 91% of the volume of the sample, with the increase of R of 4 for 16.

The change of the liquid phase of the wet gels for pure water, for the rehearsals of DSC, increases the dimension fractal D and it reduces the characteristic size ξ . The value of D in the changed gels range 2,6 to 2,3, and the characteristic size ξ range 1,8 nm to 5,4 nm, with the increase of R of 4 for 16. The "porosity" of the wet gels also decreases with the change of the liquid phase.

The "porosity" of the wet gels is composed essentially of nanoporos. The pore size distribution was determined from having measured for DSC of the melting of nanocrystals of ice confined in the gels. The pore size distribution moves for the region of larger pores with the increase of R . Seemingly the gels exhibit a smaller fraction of macroporos, detected by DSC. However, the macroporos fraction can be

overestimated by DSC. An interesting correlation among the characteristics of the mass fractal structure for SAXS and DSC is presented.

The porosity of the aerogels, after the extraction supercritical of CO₂, decreases to values to enter about 61% to 73% of the volume of the sample, for R varying from 4 to 16. These values are about 30% to 20% smaller of the than the correspondents to the wet gels. Parts of the volume of pores cannot be being detected by the adsorption of nitrogen, once aerogels frequently present surface with positive curvature, what doesn't favor the condensation of the nitrogen. The structure of the aerogels is not very different from that of the wet gels when examined in low and intermediate resolution level, or in the mesoporos region. However, in a higher resolution level, associate to the microporos region, the fractal mass structure of the wet gel changes for a mass fractal structure and surface.

CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivos

1.1 Processo Sol-Gel no contexto histórico

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 sociedade humana desde o quarto milênio antes da era cristã. O objetivo desse processo é provocar a decomposição de corpos sólidos sem que haja oxidação de seus componentes. Isso é obtido por se evitar o contato direto do corpo com o ar atmosférico durante o aquecimento.

De início, esses materiais praticamente não possuíam nenhum beneficiamento. 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 [1,3].

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 Tetraetilortossilicato (TEOS) representado quimicamente por $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ e 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 tinha 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. Esse 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, que começou a ser utilizada para a preparação de vidros e cerâmicas. Isto ocorre devido à possibilidade de preparação de materiais com diversos componentes e em alguns casos, de materiais impossíveis de serem preparados por processo convencional [14], sem a necessidade do processo de fusão [13]. 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 alcóxido. A grande variedade de alcóxidos ampliou as vantagens do processamento de materiais com novas composições, como, por exemplo, materiais com multicomponentes.

Devido a sua versatilidade e não convencionalidade de suas propriedades, o processo Sol-Gel atraiu rapidamente a atenção da comunidade científica e tecnológica, visto que a partir desta década um grande número de trabalhos foi publicado.

A aplicação deste processo já ocupa importante papel na indústria de produtos tecnológicos como membranas para ultrafiltração, filmes finos anticorrosivos, filmes com propriedades ópticas e eletrônicas, vidros de flúor, lasers entre outros [14,15].

Pesquisadores de todo o mundo tem sido motivados a compreender melhor todas as etapas envolvidas no processo Sol-Gel, devido não somente ao fato de a preparação de géis vítreos com multicomponentes a temperatura ambiente, mas também a toda sua aplicabilidade e vantagens do processo.

No Brasil, o estudo do processo Sol-Gel foi iniciado em meados de 1980, um dos pioneiros deste estudo foi o Prof. Dr. Michael André Aegerter com a colaboração do

Prof. Zarzycki da Academia de Montpellier (Universite dês Sciencises et Techniques du Languedoc, France), na Universidade de São Paulo – USP São Carlos [16].

Em 1992, teve início o Grupo de Novos Materiais do Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro – UNESP, quando recebeu o primeiro auxílio à pesquisa para a implantação do Laboratório de Materiais, atraindo a atenção e a curiosidade de novos pesquisadores do Departamento. O grupo iniciou, então, seus trabalhos na área de Sol-Gel estudando os processos de hidrólise e policondensação do TEOS e TMOS, seguidos de envelhecimento e secagem.

1.2 Objetivos

Géis de Sílica têm sido considerados como materiais para suporte de catalisadores e para a preparação de materiais dopados com íons metálicos [17, 18] e para encapsulação de uma variedade de compostos orgânicos [19, 20, 21] e inorgânicos [22,23], com interessantes propriedades óticas e/ou eletrônicas. Géis de sílica também têm sido considerados como materiais para transporte e liberação controlada de fármacos de baixo peso molecular [24,25], e para o alojamento de resíduos de efluentes e imobilização de microorganismos, e também, como material substituto em processos de membrana em células de combustível [25].

Diferentes estruturas dos géis têm sido reportadas dependendo do princípio dos materiais, das condições iniciais de preparação como pH, razão molar TEOS/água, tipo de catalisador, temperatura e método empregado na hidrólise (convencional ou ultrassom) e também as condições de geleificação, envelhecimento e secagem dos géis. Muitas das propriedades estruturais dos géis são definidas no início de geleificação e envelhecimento, período no qual os géis ainda estão em condições úmidas. Os parâmetros estruturais dos géis úmidos são importantes para controlar o objetivo do produto final. Espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS) tem sido empregado com sucesso no estudo da estrutura dos géis úmidos (e também dos aerogéis) pelo caráter não destrutivo desta técnica. Ressonância magnética nuclear (NMR) [27,28], espalhamento de nêutron a baixo ângulo (SANS) [29], calorimetria diferencial exploratória (DSC) [30], também são técnicas apropriadas para estudar a

estrutura dos géis úmidos. Particularmente, DSC é uma técnica capaz de determinar a distribuição em tamanhos de nanoporos nos géis úmidos e evidenciar o aparecimento de certa macroporosidade, aparentemente escondida sob as observações de outras técnicas, como SAXS e Adsorção de Nitrogênio [21]. Entretanto, a existência de um limite mínimo no volume de poros para o aparecimento da macroporosidade e os efeitos desta sobre a estrutura dos sonogéis não estão estabelecidos completamente.

Neste trabalho, estudam-se as propriedades estruturais de sonogéis de sílica preparados com diferentes quantidades de água a partir da hidrólise ácida do tetraetilortosilicato (TEOS). A fase líquida dos géis (uma mistura de água e etanol) é trocada por água pura, para os estudos de géis úmidos por DSC, ou álcool, para preparação de aerogéis. O objetivo é verificar as modificações estruturais resultantes das diferentes porosidades criadas pela diferentes quantidades de água usadas na etapa de hidrólise do processo. Os géis úmidos são caracterizados por medidas de termogravimetria (TG), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), e os aerogéis são caracterizados por adsorção de nitrogênio e por espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).

No capítulo 2 apresentam-se as características do processo sol-gel dos alcóxidos de silício. No capítulo 3, estão descritos os métodos experimentais de preparação e caracterização de amostras bem como alguns antecedentes teóricos necessários para interpretação dos resultados. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e as discussões relacionadas. E na seqüência apresentam-se as principais conclusões e as referências bibliográficas.

CAPÍTULO 2

Fundamentos do Processo Sol-Gel

2.1 O Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é um processo alternativo para preparar materiais vítreos e vitro-cerâmicos por meio da preparação de um sol e sua geleificação, seguido da remoção de sua fase líquida [3,31], sem a necessidade de promover a fusão dos precursores em altas temperaturas, como ocorre no processo convencional.

2.2 O Sol

O termo sol é usado para definir qualquer dispersão de partículas de dimensões coloidais em um líquido. As dimensões de uma partícula coloidal variam de 1 nm a 1000 nm, e cada uma contém, em média, 10^3 e 10^9 átomos [32,33]. O tipo de interação predominante entre essas partículas está relacionado às forças de curto alcance, como a força de Van der Waals e as forças elétricas devido às cargas elétricas presentes na superfície das partículas.

Se o sol sofrer uma desestabilização por algum motivo, a conectividade das partículas pode aumentar. Com isso a viscosidade do sol também aumenta devido ao aumento no número de ligações entre as partículas, tornando o sol rígido. Neste caso, dizemos que o sol, geleificou e por isso recebe o nome de gel. A velocidade de transformação do sol em gel é influenciada por diversos fatores como o pH do sol, a temperatura, entre outros [3, 34, 35].

Não se pode definir com precisão o ponto em que o sol passa de um fluido viscoso para um gel, pois a transformação é gradual. Em geral, o ponto de geleificação é definido no instante em que o sol não pode ser vertido para outro

frasco. O tempo de geleificação é definido pelo tempo decorrido entre a preparação do sol com o adição de NH_4OH até sua transformação em um gel, t_{gel} [36].

2.3 O Gel

O termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado por uma rede rígida porosa de partículas coloidais (Gel Particulado) ou, cadeias poliméricas (Gel Polimérico), que se encontra imerso em um líquido independente. As dimensões dos seus poros são submicrométricas ($< 10^{-6}$ m) [31].

2.4 Processo sol-gel dos alcóxidos de silício

Existem diversos processos para obtenção de sols [34,37]. No processo sol-gel é necessário um precursor para a preparação do sol. Em geral, o precursor consiste de um elemento metálico tendo vários elementos ligantes, podendo ser orgânico ou inorgânico. O uso de precursores como alcóxidos metálicos é muito comum no processo sol-gel. Neste trabalho utilizamos como precursor o tetraetilortosilicato (TEOS) que tem como elemento “metálico” a sílica e como ligante um radical orgânico, o radical etil.

O processo sol-gel global da sílica envolve as reações de hidrólise do alcóxido de silício e de condensação (com a produção de ligações Si-O-Si e liberação de água ou álcool) [38,39], geleificação, envelhecimento e secagem dos géis [40,41]. A secagem é o estágio mais crítico do processo quando se pretende obter peças monolíticas ou quando se quer preservar as propriedades estruturais do gel úmido [41]. A secagem por evaporação de solvente líquido (xerogel), secagem supercrítica (aerogel) e secagem por sublimação do solvente (criogel) são métodos usuais para a produção de géis. A forma do produto final depende de fatores que influenciaram a evolução das reações de hidrólise e condensação, portanto há uma grande dependência das condições iniciais. Na Figura 2.1, é mostrado um esquema de preparação de alguns produtos pelo processo sol-gel.

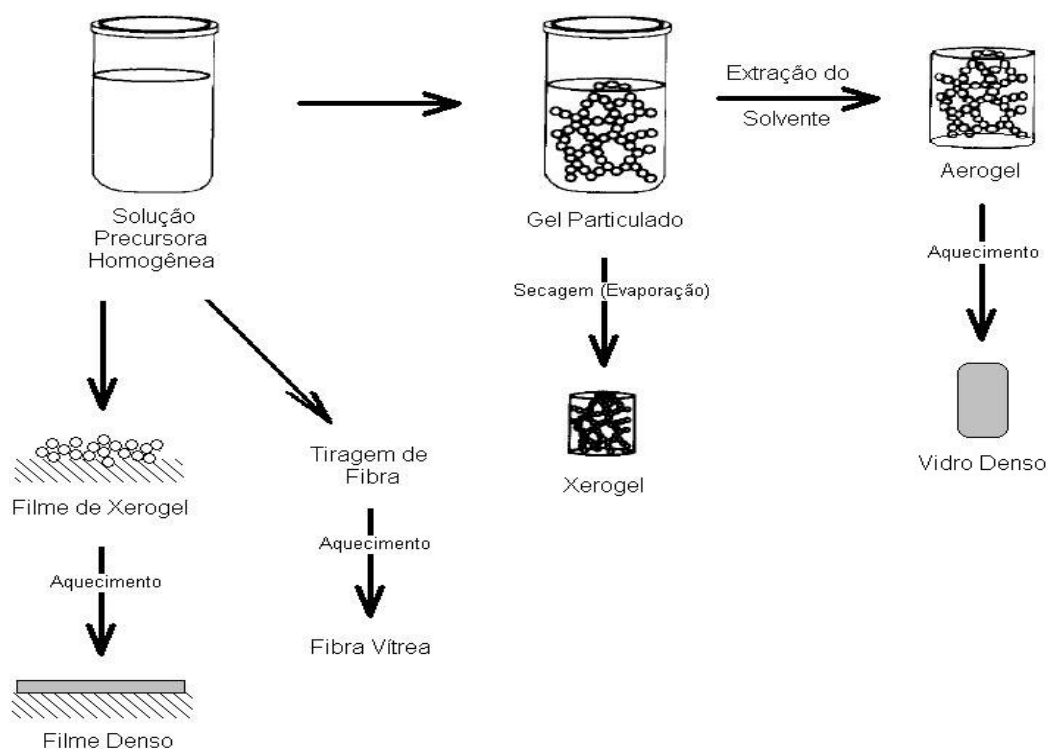


Figura 2.1 – Esquema de preparação de alguns produtos produzidos pelo processo sol-gel.

A reação de hidrólise entre o alcóxido de silício e água pode ser catalisada por ácido ou por base. Em geral, alcóxido e água são imiscíveis, de tal forma que eles necessitam de um solvente comum, como por exemplo, o álcool, que é normalmente utilizado como meio homogeneizante para a promoção da hidrólise no processo convencional [42]. Ultrassom é um método alternativo para promover a hidrólise de alcóxidos sem a necessidade de utilizar solventes alcoólicos [43, 44]. 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.

Para a compreensão das reações envolvidas no processo é preciso entender a composição de um alcóxido, e para isso, é importante relembrar das características de algumas moléculas orgânicas.

Um *alcano* é uma molécula contendo somente carbono e hidrogênio, ligados exclusivamente por ligação covalente simples. Como exemplo tem-se o metano (CH_4) e o etano (C_2H_6), e em geral as moléculas representadas pela fórmula ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$). Um *alquil* é um ligante formado por uma molécula de alcano que teve um

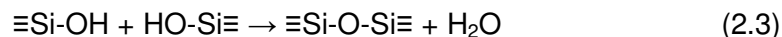
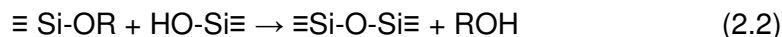
hidrogênio removido. Como exemplo, tem-se o *metil* (-CH₃) ou *etil* (-C₂H₅), onde – representa um elétron disponível para formar qualquer ligação. Um *álcool* é uma molécula formada pela ligação de um grupo *hidroxila* (OH) a um radical *alquil*, como o *metanol* (CH₃OH) ou *etanol* (C₂H₅OH). Por fim um *alcóxido* é um ligante formado pela remoção de um próton (hidrogênio) que compõe o grupo *hidroxila* da molécula. Como por exemplo, o metóxido (-OCH₃) e o etóxido (-OC₂H₅). Já um alcóxido metálico é uma molécula formada pela ligação do ligante alcóxido a um metal (M). Por exemplo, M(OC₂H₅)_n, onde n é a valência do metal. Os metais alcóxidos são da família dos compostos metalorgânicos, isto é, possuem um ligante orgânico preso a um metal. Os mais estudados até então são: o Tetraetóxido de Silício, ou Tetraethoxysilane, ou Tetraetilortosilicato (TEOS), cuja fórmula química é expressa por Si(OC₂H₅)₄ e o Tetrametóxido de Silício, ou Tetramethoxylane, ou Tetrametilortosilicato (TMOS), Si(OCH₃)₄.

Os compostos organometálicos são definidos como tendo um metal ligado diretamente ao carbono e não metal-oxigenio-carbono, como nos alcóxidos metálicos. Portanto os metais alcóxido não são organometálicos, mas esse termo errôneo é usado freqüentemente na leitura.

Os alcóxidos metálicos são precursores populares do Processo Sol-Gel, pois reagem “facilmente” com água. A cinética das reações do processo Sol-Gel pode ser descrita sobre vários níveis de sofisticação. No nível mais rudimentar, utilizamos somente a concentração dos grupos funcionais, sem nos preocuparmos como esses grupos estão ligados aos átomos de Silício. Dessa forma, precisamos somente de três reações para descrever o processo: Reações de hidrólise, condensação com produção de álcool e condensação com produção de água.

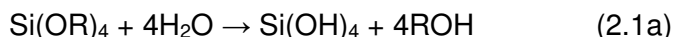
2.4.1 Hidrólise e Policondensação

Géis de sílica são freqüentemente preparados a partir da hidrólise de formas monoméricas de TEOS ou TMOS empregando um ácido mineral (HCl, por exemplo) ou uma base (NH₃, por exemplo) como catalisador. Três reações são geralmente usadas para descrever o processo sol-gel [3].

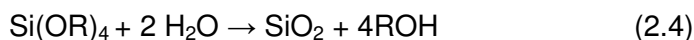


onde R é um grupo etila, no caso do TEOS ou metila no caso do TMOS. A reação de hidrólise (Eq. 2.1) troca grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH). Em seguida as reações de condensação (Eqs. 2.2 e 2.3) que envolvem grupos silanol (Si-OH), produzem ligações siloxano (Si-O-Si) mais os produtos álcool (ROH) (Eq. 2.2) ou água (Eq. 2.3).

Dependendo da quantidade de água e do catalisador, a hidrólise do tetralcóxido (TEOS ou TMOS) pode ocorrer até se completar integralmente, isto é, até que todos os grupos OR tenham sido substituídos por OH de forma que:



ou pode se dar parcialmente gerando espécies parcialmente hidrolisadas do tipo $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$. Como a água é um produto da reação de condensação subsequente (Eq. 2.3) então uma quantidade de água presente tal que a razão molar $r = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Si}]$ seja igual a 2 é teoricamente suficiente para completar a hidrólise e produzir uma sílica anidra, de acordo com a seguinte reação líquida:



Entretanto, mesmo em condições de excesso de água ($r > 4$), a hidrólise não se dá integralmente. Isto se deve principalmente aos efeitos de impedimentos por fatores estéricos [2,21] e também por causa da ação das reações reversas das Eqs. 2.1 (esterificação) e 2.2 (alcoólise) [3] que estariam restabelecendo novamente as ligações Si-OR dos alcóxidos.

Sob várias condições experimentais, a condensação se inicia antes mesmo que a hidrólise se complete integralmente. Por exemplo, em condições ácidas, a reação de hidrólise do TEOS só fica completamente resolvida das reações de condensação

quando $r > 4$ [45]. Dessa forma, um espectro de espécies intermediárias do tipo $[\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OH})_z]_n$, com $2x+y+z=4$, são geradas no processo global de hidrólise e policondensação, o que, de certa forma, influi na estrutura e propriedades do produto final. Já para o TMOS em meio ácido, a reação de hidrólise é muito mais rápida do que qualquer uma das reações de condensação, sendo, entretanto, muito rápida para ser estudada separadamente num experimento típico de NMR [39,41], por exemplo.

As condições experimentais da hidrólise e policondensação, tais como pH [46], proporção $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$ [45] e o tipo de catalisador [47], determinam as características finais dos géis. Grosso modo, hidrólise catalisada por ácido com pequena proporção $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$ produz sóis poliméricos fracamente ramificados, enquanto hidrólise catalisada por base, com grande proporção $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$, produz sóis de particulados altamente condensados [48]. Condições intermediárias produzem estruturas intermediárias a esses extremos [48].

2.4.2 Hidrólise por Ultrassom

Conforme mencionado, em virtude da imiscibilidade do sistema alcóxido-água [49], um solvente mútuo, geralmente álcool, é usado como agente homogeneizante no processo convencional. Entretanto, o álcool tem efeito na reação de hidrólise (Eq. 2.1) e também na de condensação que produz álcool (Eq. 2.2), porque álcool é produto da reação nos dois casos. Ultrassom tem sido aplicado para dar início a reação de hidrólise de alcóxidos sem a necessidade de se utilizar solventes alcoólicos [42, 43, 50]. O próprio álcool produzido imediatamente após o início da hidrólise ajuda a dissolução mútua do alcóxido (TEOS, por exemplo) e água, aumentando a taxa de reação durante a ação externa do ultrassom [43]. A hidrólise do TEOS parece mesmo ser catalisada pelo ultrassom, haja vista a maior reatividade da sono-solução quando comparada com a reatividade de uma solução resultante de uma hidrólise estimulada por uma agitação mecânica, na qual um grau maior de policondensação tem sido encontrado [43]. Assim, a ação do ultrassom aplicado a

misturas acidificadas de TEOS-água sem solventes alcoólicos parece estimular principalmente a formação de grupos silanol no estágio de irradiação [43].

Uma técnica calorimétrica tem sido empregada em nosso Laboratório para estudar a velocidade da hidrólise ácida de alcóxidos de silício sob estimulação ultrasônica. O método está baseado na detecção do pico térmico provocado pela liberação do calor de reação de hidrólise sob estimulação ultrasônica. A técnica tem sido aplicada ao estudo da sonohidrólise ácida do TEOS em função da temperatura [51], da concentração do catalisador [52], da quantidade inicial de álcool adicionada à mistura [53] e da quantidade de água [13], e também para de misturas de TEOS e TMOS [11]. Também tem sido aplicada ao estudo da sonohidrólise ácida do TMOS em função da concentração do catalisador [12, 14], da temperatura e da quantidade inicial de água [29].

2.4.3 Geleificação e Envelhecimento

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

No momento em que o gel se forma, muitos outros clusters estão presentes na estrutura, aprisionados nos espaços internos, mas não ligados ao cluster gigante; com o tempo (envelhecimento), eles progressivamente ligam-se à rede e o gel torna-se mais consolidado. O ponto de gel é aquele no qual a última ligação entre dois grandes clusters ocorre para formar o cluster gigante. Não há, portanto, nenhum calor latente no ponto de gel, mas a viscosidade aumenta abruptamente e o sistema passa a apresentar certa resistência elástica quando submetido a tensões. A súbita mudança nas propriedades reológicas do sol é geralmente usada para identificar o

ponto de gel [30]. O tempo decorrido desde a preparação do sol até o ponto de gel é denominado tempo de geleificação, geralmente indicado por t_{gel} .

O tempo de geleificação, na realidade $1/t_{\text{gel}}$, tem sido usado como uma medida da velocidade geral do processo sol-gel [3, 31], a qual depende de um modo complicado das velocidades de hidrólise, condensação e difusão de clusters. Geralmente t_{gel} decresce por fatores que aumentam a velocidade de condensação. Assim, t_{gel} decresce quando se aumenta a temperatura [32], a razão [água] / [alcóxido] [33] e a concentração do alcóxido [34] e quando se diminui o tamanho do radical do grupo alcóxido [35].

A dependência de t_{gel} com a temperatura é geralmente bem descrita pela equação de Arrhenius:

$$\ln(t_{\text{gel}}) = A + \Delta E/RT \quad (2.5)$$

onde A é uma constante, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e ΔE a energia de ativação do processo global, um valor entre $\sim 10^{-20}$ kcal/mol [32], dependendo do catalisador e do grupo alcóxido.

A dependência de t_{gel} (ou da velocidade geral de condensação) com o pH é particularmente interessante no intervalo ácido de valores. A velocidade global de condensação apresenta um valor mínimo em pH por volta de $\sim 1,5$ e um máximo no intervalo intermediário de valores de pH , por volta de $pH \sim 4$ a 5 [2, 36]. Este é o motivo de, em muitos casos, de se adotar o procedimento do processo sol-gel em dois estágios [37]: hidrólise em condições ácidas ($pH \sim 2$), onde ocorre pouca condensação, seguido de uma correção no pH para valores entre 4 a 5, para aumentar a velocidade de condensação e diminuir o tempo de geleificação.

Depois da geleificação, durante o envelhecimento dos géis em condições saturadas, as reações de condensação (Eq. 2.3) continuam a ocorrer num processo de polimerização, aumentando a conectividade da rede e consolidando a elasticidade do gel. Neste processo, a rede sólida do gel se contrai expulsando parte do líquido dos poros, um fenômeno denominado sinérise [38].

2.4.4 Secagem

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

Xerogéis.

Três estágios distintos normalmente podem ser identificados, com relação à taxa de evaporação da fase líquida, num processo usual de secagem para obtenção de xerogéis: o período de taxa constante (CRP), o primeiro período de queda de taxa e o segundo período de queda de taxa [6]. O período de taxa constante, durante o qual ocorrem as maiores modificações no volume, peso e estrutura do gel, é controlado por evaporação na superfície externa do corpo. O menisco líquido/vapor é mantido na superfície externa do corpo enquanto a rede sólida do gel colapsa dentro do líquido, como resultado de forças compressivas impostas pela tensão superficial do líquido [6]. O primeiro período de queda de taxa se inicia quando a rede sólida do gel torna-se suficientemente forte para resistir a maiores contrações. O raio do menisco líquido/vapor torna-se suficientemente pequeno para que ele entre no poro, que começa a se esvaziar. Este estágio é controlado por fluxo do 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 [5]. Neste estágio, as tensões internas provocadas pelo esvaziamento dissimilar dos poros freqüentemente causam o desenvolvimento de trincas nos géis. Assim, somente taxas de aquecimento muito pequenas permitem manter a monoliticidade dos géis durante tratamento térmico. O segundo período de queda de taxa 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 [5].

Aerogéis.

Aerogéis são obtidos por extração supercrítica da fase líquida do gel e apresentam estruturas de baixa densidade e porosidade extremamente alta [39,40]. No processo geral, numa primeira etapa, a fase líquida (uma mistura de água e álcool) é trocada por um único solvente, geralmente acetona, álcool ou a própria água. Em seguida, numa autoclave, o solvente é removido por extração supercrítica, isto é, em condições de temperatura e pressão acima das do ponto crítico do solvente em questão. No caso da água, álcool ou acetona, os pontos críticos correspondentes estão associados a altos valores de pressão e temperatura, o que requer a utilização de autoclaves especiais. Um processo mais comumente usado é promover uma segunda troca do líquido trocado na primeira etapa por CO₂ líquido, seguido de extração supercrítica do CO₂. Esta segunda troca deve ser realizada dentro da autoclave numa temperatura menor do que a temperatura do cilindro de CO₂ líquido acoplado à autoclave. Depois de todo o solvente ter sido trocado por CO₂ líquido, a temperatura e pressão da autoclave são levadas acima dos valores do ponto crítico do CO₂ $T_c=31\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_c=74\text{ kgf/cm}^2$ para a extração supercrítica do CO₂. Na extração supercrítica não ocorre o aparecimento da interface líquido/vapor entre as fases e, portanto, das forças capilares que provocam as tensões internas, evitando assim quebras e outras variações estruturais causadas pelas forças capilares. A estrutura do gel úmido é praticamente mantida com a secagem supercrítica [39].

Criogéis.

Criogéis são obtidos por um processo de congelamento do solvente da fase líquida do gel seguido por extração do solvente por sublimação sob vácuo [41], evitando igualmente o aparecimento do menisco líquido/vapor e, com isso, das forças capilares associadas à tensão superficial do líquido. É o menos usual dos processos de secagem dos géis de sílica.

2.4.5 Aplicações mais comuns

Variações nas condições de síntese do processo sol-gel, tais como o valor de $r = [\text{água}]/[\text{alcóxido}]$, o tipo e concentração do catalisador, o solvente, a temperatura e pressão, combinadas com variações nas condições de remoção do solvente, possibilitam uma variedade de estruturas e propriedades nos produtos polisilicatos resultantes [25, 42-44]. Por exemplo, a hidrólise do TEOS usando r entre 1 e 2 e HCl 0,01 M como catalisador produz um sol viscoso do qual se podem puxar fibras depois de envelhecimento do mesmo em recipiente aberto exposto à atmosfera [44]. As principais aplicações do processo são as obtenções de géis volumétricos [25], fibras [44], filmes finos [44] e pós finamente divididos [43].

Géis volumétricos apresentam facilidade para serem dopados com sais diversos, como cromo e ferro, por exemplo, conferindo ao sistema propriedades ópticas particulares [45]. Em virtude das temperaturas relativamente baixas envolvidas no processo, o sistema permite também obter matrizes vítreas dopadas com substâncias orgânicas, como rodamina e PPV [46], com propriedades ópticas muito interessantes [46], as quais não poderiam ser obtidas a partir do processo convencional de fusão. Além disso, a alta superfície específica e a grande porosidade associada próprias da estrutura dos géis fazem do sistema um potencial candidato para aplicações como suporte de catalisadores (processos químicos) ou para imobilização de microorganismos (processos biológicos).

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos Experimentais

3.1 Preparação de amostras

3.1.1 Sono-hidrólise

A preparação dos sonogéis foi realizada em um processo de dois estágios: sonohidrólise ácida em pH~2 seguida de correção de pH para cerca de 5 para geleificação e envelhecimento. Os materiais usados na preparação dos géis foram:

- Tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich 98%)
- Água (destilada e deionizada)
- HCl (0,1N)
- NH₄OH (0,1N)
- Agitador mecânico
- Ultrassom – Sonics & Materiais VC600-20KHz – Transdutor de Φ 13mm

No procedimento, a relação molar de hidrólise água/TEOS foi variada de acordo com os valores $R = 4, 6, 8, 12, 16$. A hidrólise foi promovida durante 10 minutos a uma potência constante ($\sim 0,7 \text{ W/cm}^3$) de radiação ultrasônica. Em seguida, adicionam-se água nas devidas proporções, com o propósito de diluir o sol e facilitar a obtenção de peças monolíticas [54], e a ultrasonificação continua por mais dois minutos para completa homogeneização. (A água foi acrescentada junto com o ácido para a hidrólise). A mistura é mantida sob agitação mecânica até que ela se resfrie por volta de 37 °C. Ainda sob agitação mecânica, 3,5 ml de NH₄OH (0,1N) são adicionados à mistura para elevar o pH até por volta de 5, com o objetivo de acelerar a geleificação. Depois de cerca de 1,5 min, a mistura é transferida para

recipientes de plásticos cilíndricos perfeitamente selados. As amostras permaneceram no ambiente saturado dos frascos selados (proporcionados pela mistura água-álcool da fase líquida dos géis) dentro de uma estufa a 40 °C por cerca de 30 dias para geleificação e envelhecimento.

<i>R</i>	TEOS	V _{total} H ₂ O	HCl (0,1N)	V H ₂ O (diluição do sol)	NH ₄ OH(0,1N)
4	28,7	9,3	5,3	4	3,5
6	25,6	12,4	5,3	7,1	3,5
8	23,1	14,9	5,3	9,6	3,5
12	19,3	18,7	5,3	13,4	3,5
16	16,6	21,4	5,3	16,1	3,5

Valores utilizados na preparação dos sonogéis

3.1.2 Troca da fase líquida por água pura

Amostras monolíticas dos géis envelhecidos, em estado saturado, foram resfriadas a temperatura ambiente e entornadas em bequeres previamente preenchidos com água pura com o objetivo de se promover a troca da fase líquida original do gel por água pura. O volume de água pura envolvendo os géis, cerca de 10 vezes o volume aparente dos géis, foi trocado a cada 48 horas, durante 10 dias. Amostras monolíticas de géis úmidos foram obtidas para análise de SAXS, DSC e TG.

3.1.3 Troca da fase líquida por álcool

Amostras monolíticas dos géis envelhecidos, em estado saturado, foram resfriadas a temperatura ambiente e entornadas em bequeres previamente preenchidos com álcool com o objetivo de se promover a troca da fase líquida original do gel por álcool. O volume de álcool envolvendo os géis, cerca de 10 vezes

o volume aparente dos géis, foi trocado a cada 48 horas, durante 10 dias. Amostras monolíticas de alcoogéis foram obtidas para subsequente troca por CO₂ líquido em autoclave para obtenção de aerogéis.

3.1.4 Aerogéis

Amostras monolíticas de aerogéis foram obtidos a partir de géis envelhecidos por 30 dias a 40 °C em condições saturadas. A troca do etanol por CO₂ líquido e extração supercrítica do CO₂ foi feita numa autoclave da maneira descrita como segue [55].

Os alcoogéis são transferidos para a autoclave e imersos completamente em etanol. Com a autoclave fechada diminui-se a temperatura para 15 °C. Atingida essa temperatura, transfere-se CO₂ líquido até a pressão atingir cerca de 60 kgf/cm². Como a temperatura no interior da autoclave é menor do que a temperatura externa do cilindro de CO₂, liquefeito sob pressão, é seguro que o CO₂ na autoclave é líquido quando as pressões no cilindro e na autoclave forem iguais, podendo-se então iniciar o processo de troca do etanol por CO₂ líquido. A retirada gradativa do etanol junto com CO₂ é feita através de uma válvula de saída na autoclave. A quantidade de CO₂ líquida trocada é controlada pela diferença de peso do cilindro. Dessa forma pode-se estimar a quantidade de etanol remanescente na autoclave em função da quantidade de CO₂ transferido. Quando a fração em massa etanol/CO₂ na autoclave for menor do que um certo valor desejado, 0,1% no nosso caso, encerra-se o processo de troca (fechando-se a válvula de entrada do CO₂ líquido) e inicia-se o procedimento para se atingir as condições supercríticas.

A temperatura da autoclave é então aumentada até a pressão interna da autoclave atingir eventualmente o valor de 86 kgf/cm², um valor maior do que o da pressão crítica do CO₂ (~74 kgf/cm²). Com auxílio da válvula de escape, a pressão de 86 kgf/cm² é mantida enquanto a temperatura é aumentada até um valor acima

da do ponto crítico do CO_2 ($\sim 31^\circ \text{C}$). No nosso caso, o aquecimento foi levado até 45°C . A pressão é então aliviada até a pressão atmosférica. Em seguida, o sistema é resfriado à temperatura ambiente. O tempo total gasto no procedimento é de aproximadamente 48 horas.

3.2 Métodos Experimentais

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

3.2.1.1 Antecedentes teóricos

Partículas (ou uma fase subdividida) com tamanhos da ordem de dimensões coloidais numa matriz de densidade eletrônica homogênea apresentam espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS) [57]. 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

$$q = (4\pi/\lambda) \text{sen}(\theta/2) , \quad (3.1)$$

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

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

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

A intensidade de espalhamento $I(q)$ por um sistema de N partículas idênticas espalhando independentemente pode ser aproximada pela lei de Guinier [57]

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

onde R_G é o raio de giração das partículas de volume v e $\Delta\rho$ a diferença entre as densidades eletrônicas das partículas e da matriz na qual elas estão dispersas. A lei de Guinier deve ser observada para pequenos valores de q tal que $qR_G < 1$. Se o sistema é polidisperso, isto é, há uma distribuição de tamanho de partículas, então o valor de R_G observado através da lei de Guinier tem peso muito grande das maiores partículas [58]. Neste caso, apenas um valor médio de R_G com peso muito grande das maiores partículas espalhando pode ser obtido a partir da Eq. 3.3 através, por exemplo, de um gráfico $\log I(q)$ versus q^2 .

A intensidade de espalhamento $I(q)$ para valores grandes de q , tal que $qL \gg 1$, segue a lei de Porod [56]

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

onde S é a superfície de interface entre as partículas e a matriz. A lei de Porod é válida para partículas de tamanhos dissimilares, independente do estado de compactação (vale também para um sistema de duas fases homogêneas ocupando as frações de volume ϕ e $(1-\phi)$), desde que $qL \gg 1$ para qualquer dimensão L das partículas (ou fases) e que a interface tenha um contorno nítido (não difuso) [59] e seja perfeitamente lisa (superfície não fractal). Um gráfico de $\log I(q)$ versus $\log q$ para um tal sistema resulta numa reta com inclinação -4 na região de Porod, de modo que a quantidade $I(q)q^4$ permanece constante, uma quantidade denominada constante da lei de Porod freqüentemente indicada por K_p , dada por

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

A integral, Q , da intensidade de SAXS no espaço recíproco q correspondente a um sistema de duas densidades eletrônicas é dada por [56]

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

onde Φ e $(1-\Phi)$ são as frações de volume das fases e V é o volume da amostra. A integração até o infinito, acima de um certo valor máximo q_m experimentalmente acessível, é feita por extrapolação usando K_p da lei de Porod (Eq. 3.5). A integral Q permanece invariante durante transformações que mantém constante as frações de volume das fases e a diferença de densidade eletrônica $\Delta\rho$. Isto acontece, por exemplo, num sistema de partículas crescendo por "coarsening" ou num processo de agregação.

Das Eqs. 3.5 e 3.6, vem [56]

$$S/V = \pi\Phi(1-\Phi)K_p/Q, \quad (3.7)$$

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

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

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

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

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

num intervalo de q definido por $\xi \ll q^{-1} \ll a_1$, onde ξ é o tamanho característico do cluster, escala acima da qual o objeto pode ser considerado homogêneo (não fractal) e a_1 o tamanho da partícula primária [62]. O parâmetro α pode facilmente ser

obtido a partir da inclinação da reta resultante da curva $\log I(q)$ versus $\log q$ traçada no intervalo mencionado.

O parâmetro α , quando no intervalo $1 < \alpha < 3$, é uma medida da aparente dimensão do fractal de massa do cluster [62, 61]. Para um sistema monodisperso, α é uma medida direta da real dimensão fractal de massa D do cluster. Para sistemas polidispersos (possivelmente como no sistema em estudo), o expoente α representa apenas uma medida da dimensão fractal de massa aparente dos clusters, mascarada pela polidispersividade [64].

Freqüentemente, a polidispersividade relacionando o número de clusters $N(M)$ de uma dada massa M é descrita em termos de uma relação potencial [63]

$$N(M) \propto M^{-\tau}, \quad (3.10)$$

onde τ é o expoente de polidispersividade. No caso de $\tau > 2$, um valor comumente esperado, o expoente de espalhamento α da Eq. 3.9 tem o seguinte significado:

$$\alpha = D(3-\tau) \quad (\tau > 2). \quad (3.11)$$

No caso de $\tau < 2$, um valor fisicamente possível, a polidispersividade é irrelevante, de modo que o expoente de espalhamento α é uma medida direta da real dimensão do fractal de massa D [63]. Assim

$$\alpha = D \quad (\tau < 2). \quad (3.12)$$

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

$$I(q) \sim q^{-4} \quad (\text{Eq. 3.4}).$$

A evolução estrutural e os tratamentos que sofrem os géis de sílica podem dar origem ao aparecimento de estruturas fractais de superfície [62,64]. A natureza do fractal de superfície pode decorrer da rugosidade da superfície quando ela apresenta auto-similaridade, isto é, independente da escala de resolução num certo intervalo de comprimentos, ou então, decorrente de uma distribuição de tamanho de poros numa lei de potência que igualmente satisfaça a condição de auto-similaridade [64]. A estrutura fractal de superfície fica definida quando o valor da superfície S depende do comprimento característico L (da escala de resolução com que ela é observada) numa lei dada por [65]

$$S \propto L^{D_s}, \quad (3.13)$$

onde D_s é a dimensão fractal de superfície. A intensidade de SAXS $I(q)$ por um gel que apresenta estrutura fractal de superfície tem uma dependência numa lei de potência sobre q idêntica à Eq. 3.9, exceto no significado e no intervalo de valores possíveis do expoente α . Para um fractal de superfície, α pode assumir valores no intervalo $3 < \alpha < 4$ e relaciona-se com a dimensionalidade D_s do fractal de superfície por [65]

$$\alpha = 6 - D_s \quad (3 < \alpha < 4). \quad (3.14)$$

Uma superfície perfeitamente lisa apresenta $D_s = 2$ e $\alpha = 4$. Assim a intensidade de espalhamento da Eq. 4.9 torna-se a conhecida lei de Porod

$$I(q) \sim q^{-4} \quad (\text{Eq. 3.4}).$$

Um modo alternativo sugerido por Freltoft et al. [21] para descrever a intensidade de SAXS por uma estrutura fractal de massa composta de agregados (clusters) de partículas primárias homogêneas [65] é dado por

$$I(q) = A P(q) S(q), \quad (3.15)$$

onde A é um parâmetro descrevendo o espalhamento independente de todas as partículas primárias, $P(q)$ o fator de forma de uma simples partícula e $S(q)$ o fator de estrutura dos clusters.

O parâmetro A é proporcional ao número de partículas primárias no volume irradiado, $P(q)$ é freqüentemente bem aproximado pela forma de Debye-Bueche

$$P(q) = 1 / (1 + a_1^2 q^2) \quad (3.16)$$

e $S(q)$ é dado por

$$S(q) = 1 + B \frac{\text{sen}[(D-1) \arctan(q\xi)]}{(1 + q^2 \xi^2)^{(D-1)/2}} (D-1)q\xi, \quad (3.17)$$

onde B é uma constante, tal que $1+B = N_{\text{médio}}$ representa um número médio de partículas primárias por agregado ou cluster.

Um modelo mais simplificado do que aquele dado pela Eq. 3.15 também tem sido aplicado por Vacher *et. al.* [60] para descrever estruturas fractais de massa em géis de sílica. Neste modelo,

$$I(q) = A \frac{\text{sen}[(D-1) \arctan(q\xi)]}{(1 + q^2 \xi^2)^{(D-1)/2}} (D-1)q\xi, \quad (3.18)$$

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

3.2.1.2 SAXS – experimental

Algumas amostras de géis úmidos e aerogéis foram estudadas pelo espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).

As medições de SAXS foram realizadas usando radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, SP, Brasil) com comprimento de onda $\lambda=0,1608\text{nm}$. O feixe é monocromatizado por um monocromatizador de silício e colimado através de um conjunto de fendas que define uma geometria de feixe pontual. Um detector unidimensional sensível à posição foi utilizado para coletar dados da intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, onde θ o ângulo de espalhamento, no intervalo entre $q_o = 0,069 \text{ nm}^{-1}$ a $q_m = 3,27 \text{ nm}^{-1}$ com resolução de $\Delta q = 2,56 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$.

Os dados da intensidade de SAXS foram corrigidos pelo espalhamento parasita (espalhamento sem a amostra) e pela atenuação da amostra, e normalizados pela intensidade do feixe incidente e pelo logaritmo da atenuação, que é proporcional à espessura da amostra.

A atenuação da amostra, A , definida como a razão da intensidade do feixe incidente pela intensidade do feixe transmitido, foi medida continuamente ao longo do tempo de secagem. Para a medida da atenuação, dois detectores cintiladores calibrados foram convenientemente posicionados antes e depois da amostra. A intensidade do feixe incidente foi obtida a partir da medição da intensidade espalhada por uma lamina de mylar inclinada de 45° , interceptando o feixe incidente antes da amostra. A intensidade do feixe transmitido foi obtida a partir da medição da intensidade espalhada produzida pela incidência do feixe transmitido no beam stop do detector de SAXS.

3.2.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) é a técnica que mede a diferença de energia fornecida a substância e a um material de referência, enquanto ambos são

submetidos a uma variação controlada de temperatura, com a qual se pode acompanhar e medir a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento.

O termo DSC foi utilizado primeiramente em 1963, para definir um sistema desenvolvido pela empresa norte-americana Perkin-Elmer, mas existem hoje diferentes arranjos construtivos de equipamentos de DSC disponíveis. Entre eles pode-se definir [67, 68]:

DSC com compensação de potência, um arranjo no qual a referência e a amostra são mantidas a mesma temperatura, usando sistemas individuais de aquecimento elétrico. A potência dissipada pelos aquecedores é compensada com a energia envolvida no processo térmico (endo ou exotérmico).

DSC com fluxo de calor: um arranjo mais simples no qual a amostra e a referência, contidas nos respectivos suportes, são colocadas sobre um disco de metal. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco. Para uma condição e fluxo de calor de estado estacionário, o sinal medido ΔT (diferença de temperatura entre a amostra e a referência), é proporcional à diferença nos fluxos de calor $\Delta\Phi$, entre a amostra, Φ_A , e referência Φ_R , e é representada pela equação 3.19.

$$\Delta\Phi = \Phi_A - \Phi_R = -k \Delta T \quad (3.19)$$

Um processo endotérmico na amostra original $\Delta T < 0$ e $\Delta\Phi > 0$, ou seja, flui calor do disco para amostra. O recíproco ocorre para um processo exotérmico. A constante k deve ser determinada por calibração, usando padrões de constantes físicas conhecidas, por exemplo, a entalpia de fusão.

3.2.2.1 Princípios básicos

Calorimetria diferencial exploratória é uma técnica usada no estudo de transições térmicas de materiais. O material é colocado em um forno junto com uma amostra de referência. Durante o experimento a temperatura do material em estudo e da amostra de referência é aumentada de maneira controlada pelo programador do

forno. A taxa de aumento da temperatura pode ser a mesma para as duas amostras ou não. O fluxo de calor necessário para aquecer a amostra e a referência a cada temperatura é registrado e apresentado graficamente. Os gráficos fornecem informações de ponto de fusão, de cristalização e de outras transformações. A amostra de referência deve ser termicamente inerte na faixa de temperatura estudada.

As amostras são colocadas em cadinhos fechados de alumínio sobre um disco que permite transferência de calor entre elas de maneira que haja equilíbrio térmico independente da programação do aumento de temperatura.

A transferência de calor ocorre através do disco e a diferença de temperatura entre as amostras é medida através de termopares. Os termopares conectados em série medem o fluxo de calor.

3.2.2.2 Instrumentação utilizada

O equipamento consiste de um forno, um detector diferencial de temperatura, um controlador e um sistema para manter a atmosfera desejada. A amostra e a referência (cadinho vazio) foram aquecidas por uma única fonte de calor.

Para as análises utilizou-se um equipamento da DSC 200 Phox Netzsch, com sistema de refrigeração por fluxo de nitrogênio líquido acoplado, disponível no Laboratório de Novos Materiais da Universidade Estadual Paulista, Campus de Rio Claro. As amostras analisadas foram pesadas e encapsuladas em painéis de alumínio herméticas. As amostras dos géis úmidos foram submetidas então a resfriamento rápido a -120°C seguido de aquecimento até 30°C numa taxa de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de nitrogênio seco.

3.2.3 Adsorção de Nitrogênio

O conhecimento de parâmetros estruturais permite uma melhor compreensão de materiais suporte para catalisadores e também de outros materiais porosos e dá uma base útil para modificar o método para obter os resultados desejados.

Área superficial e porosidade são propriedades importantes para a preparação de uma série de materiais [70]. A arquitetura de poros de um catalisador heterogêneo, por exemplo, controla o fenômeno de transporte e governa a seletividade em reações catalisadas.

Muitos catalisadores heterogêneos e outros materiais de interesse são sólidos porosos.

A textura de poros provém do método de preparação destes sólidos. Nestes materiais, é comum encontrarmos um ou mais tipos de grupos de poros, onde tamanho e volume dependem também do método de preparação.

Os poros são classificados em classes dependendo do seu tamanho [71]:

Microporos < 2 nm

Mesoporos 2 nm até 50 nm

Macroporos > 50 nm

Quando um gás ou vapor é posto em contato com uma superfície sólida limpa, esta sofrerá uma interação, as partículas do gás penetram na superfície do sólido formando uma camada adsorvida [71].

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

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

$$V_{ads} = f(p/p_0)_T \quad (3.20)$$

sendo p_0 a pressão de saturação do gás.

A equação acima representa a isoterma de adsorção que pode ser obtida experimentalmente, medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a pressão de saturação ($p/p_0 \approx 1$). Fazendo o caminho inverso, a partir de p_0 , obtém-se a curva de desorção. Na maioria dos casos as curvas não são coincidentes, resultando numa *histerese*.

A forma da isoterma depende da textura do sólido poroso. Segundo a IUPAC

(*International Union of Pure and Applied Chemistry*) seis tipos de isotermas podem ser classificados, porém quatro tipos são mais usualmente encontrados na caracterização de catalisadores [70, 72], conforme esquematizados na Fig. 3.1.

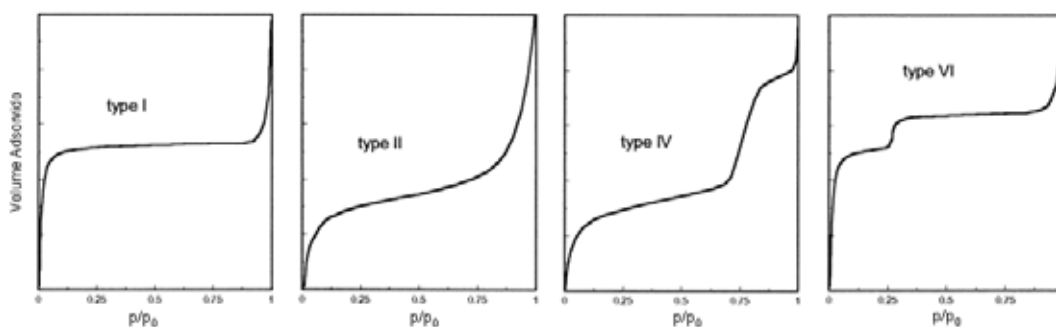


Figura 3.1 – Os quatro tipos de isotermas de adsorção usualmente encontrados por adsorção de nitrogênio [68].

- *Isotherma Tipo I (Sólidos Microporosos)*: ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Caracteriza sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro da molécula do gás. A adsorção se dá a pressões relativas muito baixas devido à forte interação entre a parede de poros e o adsorbato [70].
- *Isotherma Tipo II (Sólidos Macroporosos)*: em baixa pressão relativa, a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas é o processo prevaletente, enquanto que em alta pressão relativa, a adsorção multicamada acontece de modo que a espessura do adsorbato aumenta progressivamente até a pressão de condensação ser alcançada [72].
- *Isotherma Tipo IV (Sólidos Mesoporosos)*: Em baixas pressões relativas o processo não difere do que acontece nos sólidos macroporosos. Em altas pressões relativas, a adsorção em mesoporos se dá com a formação de multicamada até ocorrer condensação naquela classe de poros correspondente à pressão em questão. O volume adsorvido cresce à medida que o volume da classe de mesoporos cresce [70].
- *Isotherma 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 [72].

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 [70].

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

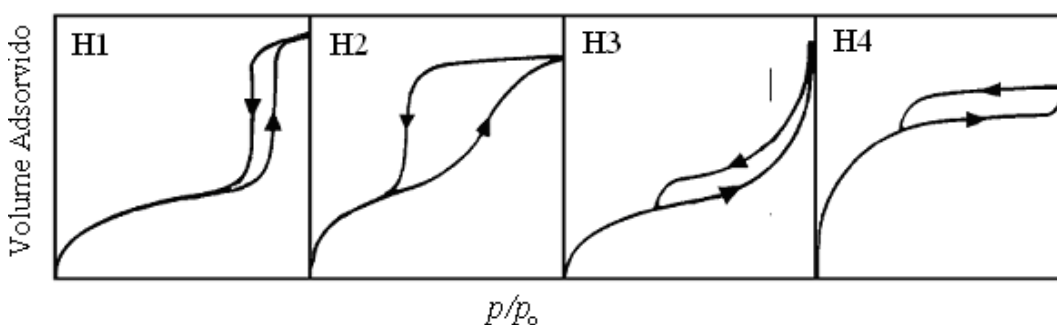


Figura 3.2 – Tipos mais frequentes de histereses em isotermas de adsorção [70].

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

Em baixa pressão, o encerramento da curva de histerese se dá na pressão relativa de cerca de 0,42 de nitrogênio, independentemente do adsorvente e da

distribuição do tamanho de poros e está relacionado com as propriedades líquidas do adsorbato [72].

Algumas amostras de aerogéis foram estudadas por adsorção de nitrogênio. As isotermas de adsorção foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido usando o equipamento ASAP 2010 da Micromeritics para análise de poros e superfície. As amostras foram caracterizadas quanto à superfície específica S_{BET} pelo método BET [70], ao volume total de poros V_p determinado pelo volume de nitrogênio adsorvido num ponto próximo à pressão de saturação do nitrogênio, ao tamanho médio de poros definido por

$$l_{\text{BET}} = 4V_p / S_{\text{BET}}, \quad (3.21)$$

e à distribuição de tamanhos de poros (PSD) determinada a partir das isotermas de adsorção, usando a equação clássica de Kelvin e o método clássico de Harkins & Jura para modelo de poros cilíndricos [70]. A densidade da amostra ρ , por exemplo, pode ser estimada a partir de V_p através da equação:

$$(1/\rho) = (1/\rho_s) + V_p, \quad (3.22)$$

onde ρ_s densidade da fase sólida do gel, em geral assumida como um valor próximo ao da densidade da sílica fundida $\sim 2.2 \text{ g/cm}^3$.

3.2.3.1 Área Superficial BET

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

Basicamente, as técnicas de adsorção envolvem a determinação da quantidade de gás que seria necessária para preencher uma camada monomolecular (monocamada) na superfície analisada. O volume V_m de moléculas necessárias para recobrir uma única camada pode ser calculado, em geral na região de baixas pressões de adsorção, através de modelos teóricos como, por exemplo, o BET [71].

Conhecendo-se a área (σ) ocupada por cada molécula do gás adsorvente, a área superficial (S) do material estudado pode ser determinada por:

$$S = \frac{V_m \sigma N_a}{M} \quad (3.23)$$

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

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

BET, assumindo que [56]:

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

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

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_0}{1-p/p_0} \frac{1-(n+1)(p/p_0)^m + n(p/p_0)^{n+1}}{1+(c-1)(p/p_0) - c(p/p_0)^{n+1}} \quad (3.24)$$

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

$$V_{\text{ads}} = V_m \frac{cp/p_0}{(1-p/p_0)(1+(c-1)p/p_0)} \quad (3.25)$$

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 3.25 válida somente para pressões relativas (p/p_0) compreendidas entre 0,05 e 0,35. Neste domínio de pressão, um gráfico da quantidade $p/V_{\text{ads}}(p - p_0)$ em função de (p/p_0) é linear e permite determinar o valor de V_m a partir dos coeficientes angular (a) e linear (b), resultando:

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (3.26)$$

Desta forma, a área de superfície específica S_{BET} do sólido corresponde à área de superfície em l g de sólido recoberto pelo número de moléculas de gás contidas no volume de monocamada V_m (Equação 3.23).

As medidas das isotermas de adsorção de nitrogênio foram feitas a 77K Micromeritics ASAP 2010.

3.2.4 Análises térmicas

Uma boa maneira de se obter informações relativas a evolução estrutural das amostras é através de análises térmicas. Estas análises nos permitem acompanhar transição de fase de primeira ordem (Análise Térmica Diferencial - DTA), variações de massa (Análise Termogravimétrica - TG) e variações de dimensão linear (Dilatometria - DL) de amostras, em função da temperatura num processo de aquecimento a uma taxa constante.

O aparelho utilizado para análises térmicas foi o Sistema de Análises Térmicas BP3000 – BP Engenharia, (Analisador Térmico Diferencial, Termogravímetro, e Termodilatômetro) capaz de operar em temperaturas de até 1200 °C, operando acoplado a uma CPU e um sistema para controle da taxa de aquecimento.

Neste estudo foi utilizado apenas o Termogravímetro em amostras de géis úmidos e aerogéis.

3.2.4.1 Termogravimetria

A análise de termogravimetria (TG) determina o ganho ou perda de massa de uma fase condensada devido a liberação ou absorção de gás, em função da temperatura num aquecimento a uma taxa constante. Não apenas cinéticas de hidratação podem ser quantificadas, mas também podem ser averiguadas cinéticas de desidratação.

Nesta análise, uma pequena massa de amostra, mas exatamente conhecida, é aquecida, a uma taxa constante, em um recipiente acoplado a uma balança analítica. Qualquer diferença de peso da amostra (perda ou ganho) é registrada em função da temperatura, durante o aquecimento controlado. Isto pode ser relacionado a reações que estejam acontecendo em uma amostra, como oxidação, redução, hidratação ou desidratação e a processos físicos como evaporação. Este método é útil para determinar a pureza e a água na amostra, os conteúdos de carboneto e orgânicos e para o estudo das reações de decomposição.

3.2.5 Medida da Densidade

A densidade dos géis úmidos e dos aerogéis de diferentes relações molares (água / (TEOS)) foi medida através de determinações de dimensões lineares, usando um paquímetro.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4.1. Géis Úmidos

4.1.1. Densidade e Termogravimetria.

A tabela I mostra os valores das densidades dos géis úmidos, ρ_{wg} , para as composições correspondentes à razão molar $R = \text{água/TEOS}$ iguais a 4, 6, 8, 12, 16. A Fig 4.1 (parte inferior) mostra a perda de massa ($\Delta m/m_0$), relativa a massa inicial m_0 dos géis úmidos, determinada por termogravimetria (TG) feita com taxa de aquecimento de 5°C/min. A fig. 4.1 (parte superior) mostra a derivada da curva de TG (DTG). A tabela I mostra os valores experimentais da perda de massa $(\Delta m/m_0)_{exp}$ até cerca de 300 °C, medidos a partir dos dados de TG.

A maior parte da fase líquida dos géis úmidos é perdida por evaporação acima dos 150 °C, conforme esperado. A evaporação da fase líquida em temperaturas acima das temperaturas de ebulição dos componentes individuais da fase líquida do gel (uma mistura de água e álcool) é devida a presença de microporos nos géis.

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

$$\rho_L = [4M_{\text{EtOH}} + (R - 2)M_{\text{agua}}] / [4V_{\text{EtOH}} + (R - 2)V_{\text{agua}}], \quad (4.1)$$

onde V_{agua} e M_{agua} são volume molar e massa molar da água, e V_{EtOH} e M_{EtOH} são volume molar e massa molar do etanol, respectivamente.

A partir de ρ_L pode-se estimar a fração de volume da fase líquida Φ_L através da equação:

$$\phi_L = (\rho_s - \rho_{wg}) / (\rho_s - \rho_L), \quad (4.2)$$

onde ρ_s é a densidade das partículas sólidas (sílica) do gel, assumida como sendo 2.2 g/cm^3 , como é freqüentemente aceito para a sílica fundida. Além disso, pode-se estimar a fração de perda de massa $(\Delta m/m_0)_L$ associada a evaporação da fase líquida do gel através da equação $(\Delta m/m_0)_L = (\rho_L/\rho_{wg})\Phi_L$. A tabela I mostra os valores estimados $(\Delta m/m_0)_L$ comparados com os valores experimentais $(\Delta m/m_0)_{\text{exp}}$ medidos a partir dos dados de TG.

A Fig 4.2 (parte inferior) mostra a perda de massa $(\Delta m/m_0)$ dos géis úmidos depois da troca da fase líquida por água pura. A fig. 4.2 (parte superior) mostra a derivada da curva de TG (DTG). A tabela I também mostra os valores experimentais da perda de massa $(\Delta m/m_0)_{\text{agua}}$ dos géis trocados por água até a temperatura de cerca de $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

R	$\rho_{wg} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_L \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Φ_L	$(\Delta m/m_0)_L$	$(\Delta m/m_0)_{\text{exp}}$	$(\Delta m/m_0)_{\text{agua}}$
4	$1,00 \pm 0,02$	0.818	0.87	0.71	0.703	0.630
6	$1,00 \pm 0,02$	0.840	0.88	0.74	0.727	0.659
8	$1,01 \pm 0,02$	0.857	0.89	0.75	0.744	0.691
12	$1,01 \pm 0,02$	0.882	0.90	0.79	0.792	0.736
16	$1,02 \pm 0,02$	0.899	0.91	0.80	0.828	0.766

Tabela I: Propriedades medidas e estimadas dos géis úmidos

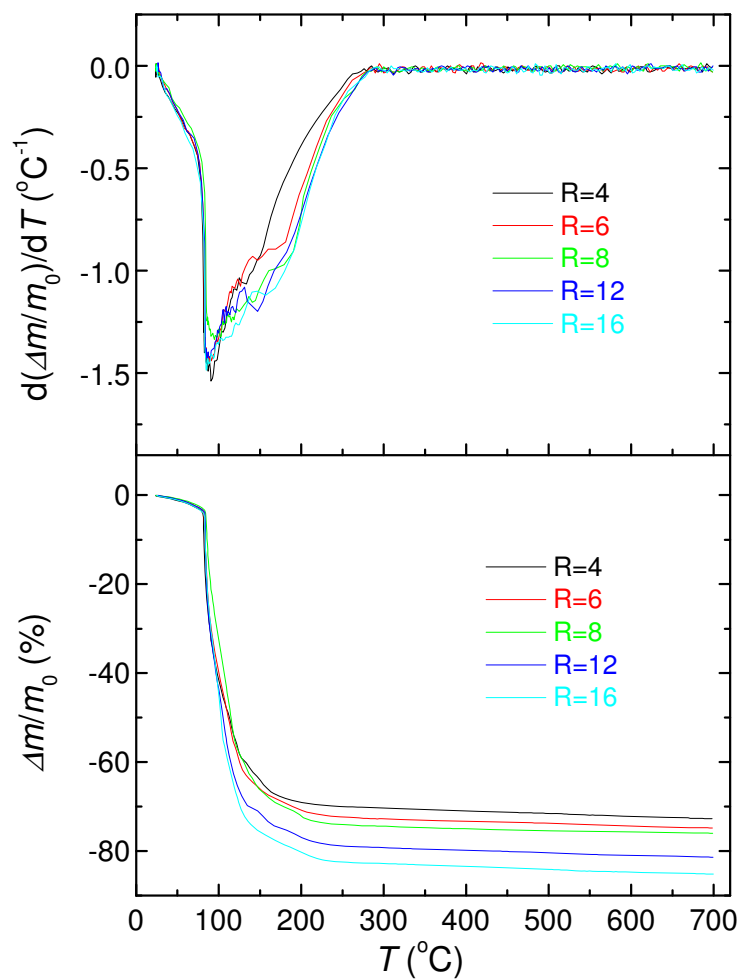


Figura 4.1: (parte inferior) Perda de massa dos géis úmidos preparados de acordo com a razão molar Água/TEOS, $R = 4, 6, 8, 12, 16$ medida por Termogravimetria (TG) conduzida a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (parte superior) Derivada da TG.

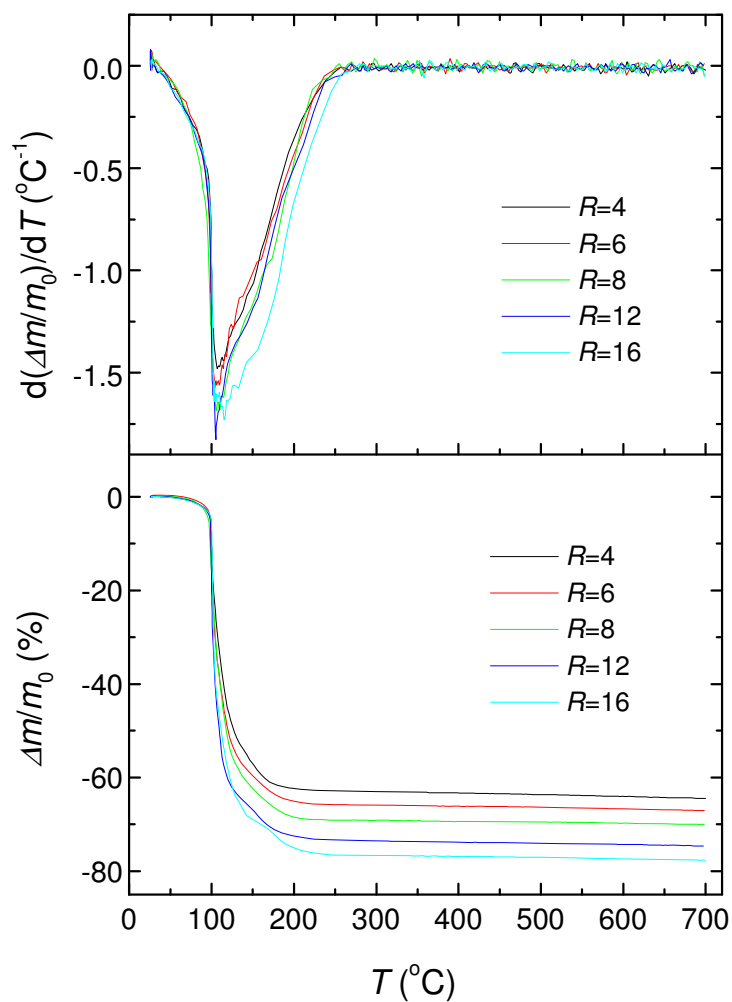


Figura 4.2: (parte inferior) Perda de massa dos géis úmidos, com fase líquida trocada por água pura, medida por Termogravimetria realizada com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. R é a razão molar Água/TEOS dos géis originais ($R = 4, 6, 8, 12, 16$). (parte superior) Derivada da TG.

4.1.2. SAXS pelos géis úmidos

A figura 4.3 mostra intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor espalhamento q dos géis úmidos preparados com $R = 4, 6, 8, 12, 16$. As curvas de

intensidade de SAXS na figura 4.3 mostram características do espalhamento por um sistema fractal de massa.

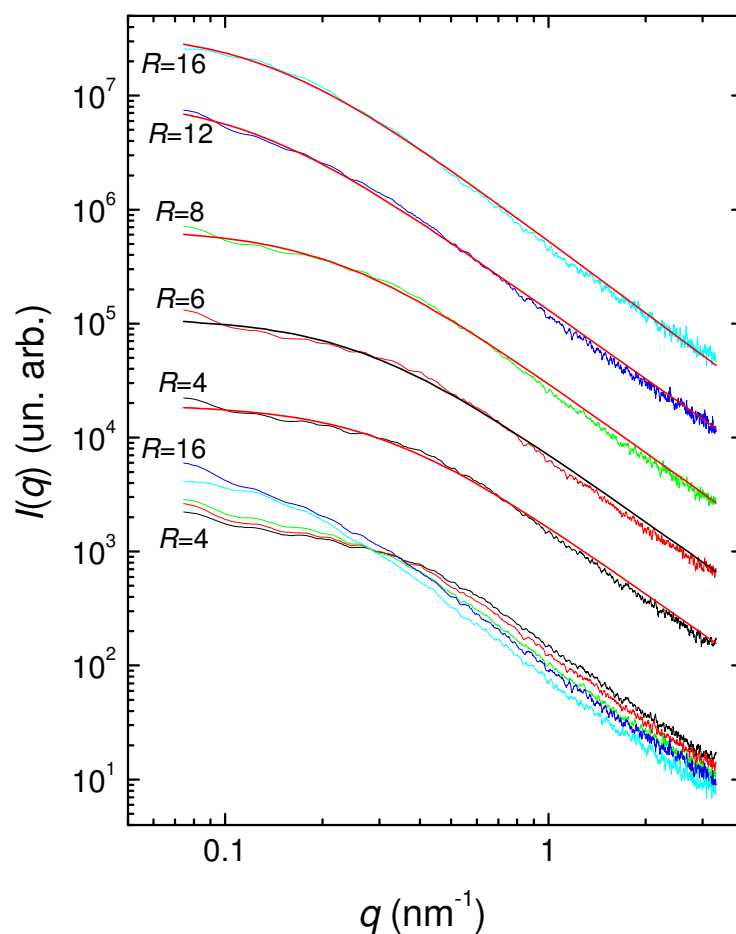


Figura 4.3 Intensidade de SAXS em função do módulo q do vetor de espalhamento para os géis úmidos preparados com $R= 4, 6, 8, 12, 16$. As curvas são ajustes do modelo fractal de massa (Eq. 4.3) aos dados experimentais. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para clareza.

A estrutura fractal de massa pode ser reconhecida por um decaimento em forma de lei de potência do tipo $I(q) \sim q^{-D}$, entre a intensidade de SAXS e o módulo q , num intervalo de q dado por $\xi \gg q^{-1} \gg a$, sendo D a dimensão fractal de massa (um

valor fisicamente aceitável entre $1 < D < 3$), ξ é o tamanho característico da estrutura fractal de massa, a é o tamanho característico da partícula de sílica primária que compõe a estrutura fractal de massa.

A intensidade de SAXS se afasta do regime de lei de potência para baixos valores de q , devido ao tamanho finito da distância de correlação ξ da estrutura fractal de massa, e para altos q , devido ao tamanho finito do comprimento característico a da partícula de sílica primária que compõe a estrutura. O efeito dos limites superior (ξ) e inferior (a) sobre a curva de espalhamento de uma estrutura fractal de massa tem sido tratado por Sinhá [73] e Teixeira [74]. Uma aproximação simplificada dando conta do limite finito superior ξ da estrutura fractal, que é válido para baixos e intermediários valores de q , em sistemas formados por partículas muito pequenas de tamanho a , tem sido empregado por Vacher et. al [77]. Este modelo pode ser expresso por

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

onde $\Gamma(x)$ é a função gama e A um parâmetro dado por [77]

$$A \sim \rho_\xi^2 \xi^3, \quad (4.4)$$

para o caso de um fractal de massa onde a densidade da estrutura, ρ_ξ , comporta-se em função de ξ de acordo com a equação [78, 79]

$$\rho_\xi \sim \rho_s (\xi/a)^{D-3}, \quad (4.5)$$

onde ρ_s é a densidade da partícula de sílica primária. A partir das equações (4.4) e (4.5), podemos concluir que:

$$A \sim \xi^{2D-3}. \quad (4.6)$$

A figura 4.3 mostra que as curvas da intensidade de SAXS dos géis úmidos são bem ajustadas pela Eq. (4.3). A tabela II mostra os parâmetros A , D , ξ obtidos a partir de uma rotina de ajustes não linear por método de mínimos quadrados, utilizando o aplicativo Origin. Os valores crescentes de ξ junto com o conjunto de

valores similares encontrado para o parâmetro D sugerem que todas as amostras são aproximadamente auto-similares.

R	A (unid. arb.)	D	ξ (nm)
4	95.2	$2,02 \pm 0,03$	$3,26 \pm 0,05$
6	110	$2,02 \pm 0,03$	$3,79 \pm 0,05$
8	130	$2,04 \pm 0,03$	$4,47 \pm 0,05$
12	380	$2,01 \pm 0,03$	$8,37 \pm 0,05$
16	270	$2,10 \pm 0,03$	$7,21 \pm 0,05$

Tabela II: Parâmetros estruturais dos géis úmidos medidos por SAXS

A figura 4.4 mostra a intensidade de SAXS $I(q)$ dos géis úmidos trocados por água pura, em função de R . Os dados foram interpretados em termos do modelo aproximado para fractal de massa de acordo com a Eq. (4.3).

A figura 4.4 mostra os ajustes da equação (4.3) aos dados experimentais de SAXS, usando a mesma rotina de ajuste não linear por mínimos quadrados usada na Fig. 4.3 para os géis úmidos. A tabela III mostra os parâmetros estruturais A , D e ξ para o processo de ajuste. O comprimento característico ξ da estrutura fractal aumenta de cerca de 1,8 nm para cerca de 5,4 nm, enquanto que a dimensão de massa de fractal D diminui discretamente de $\sim 2,6$ para $\sim 2,3$ com o aumento de R na região estudada. O aspecto qualitativo das curvas de SAXS na Fig. 4.4 e o conjunto de valores similares encontrados para D sugerem que todas as amostras são aproximadamente auto-similares.

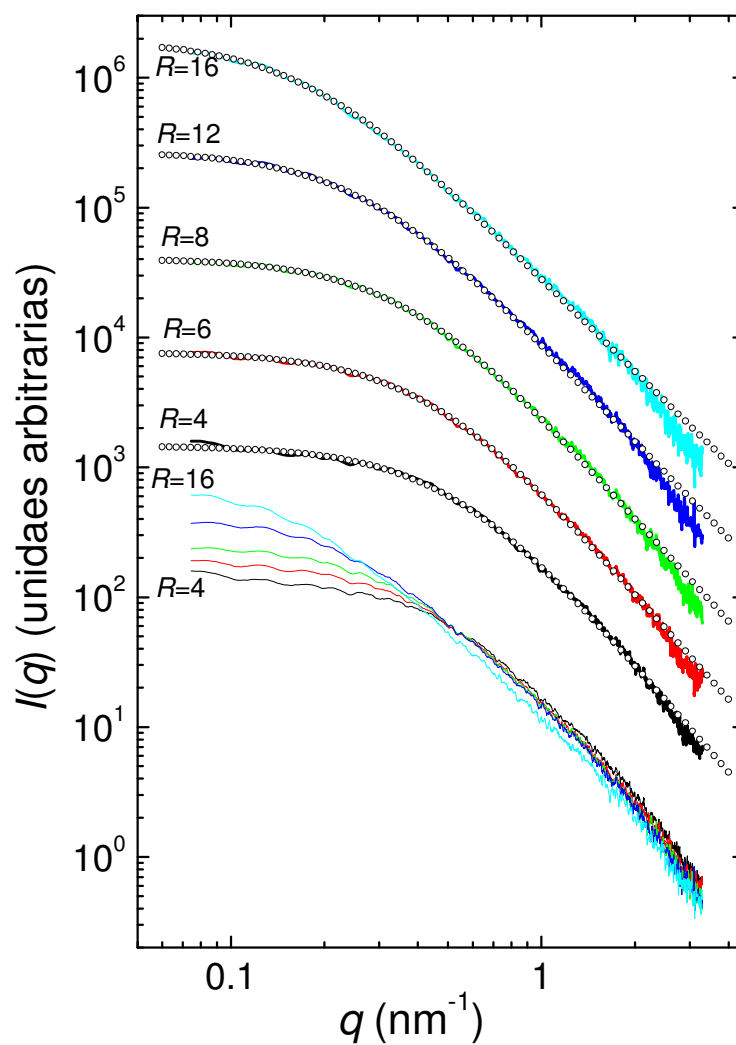


Figura 4.4 Intensidade de SAXS para géis úmidos trocados por água em função da razão molar Água/TEOS, $R=4, 6, 8, 12, 16$. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza. As linhas formadas por pequenos círculos são ajustes da equação (4.3) aos dados experimentais.

R	A (unid. arb.)	D	ξ (nm)
4	$40,3 \pm 0,7$	$2,58 \pm 0,03$	$1,8 \pm 0,1$
6	$54,4 \pm 0,6$	$2,55 \pm 0,03$	$2,1 \pm 0,1$
8	$75,0 \pm 0,8$	$2,51 \pm 0,03$	$2,5 \pm 0,1$
12	141 ± 1	$2,41 \pm 0,03$	$3,5 \pm 0,1$
16	278 ± 3	$2,32 \pm 0,03$	$5,4 \pm 0,1$

Tabela III: Parâmetros estruturais medidos por SAXS dos géis úmidos com fase líquida trocada por água pura.

Não há uma clara mudança de regime nas curvas de SAXS da Fig. 4.4. na região de altos q que dê conta do comprimento finito a das partículas primárias de sílica que compõem a estrutura do gel úmido. Deve ser enfatizado que o parâmetro a não pode ser obtido pela equação (4.4) uma vez que este parâmetro não aparece explicitamente na Eq. (4.4). A aproximação de Vacher et. al. [77] é válida somente para valores pequenos e intermediários de q em sistemas fractais com partículas primárias muito pequenas, de modo que o tamanho a é muito menor do que o limite experimental $1/q_{\max}$.

Num trabalho prévio [80], a lei de potência $I(q) \sim q^{-D}$ foi observada em sonogéis úmidos até o máximo valor experimental $q_{\max} = 4,5 \text{ nm}^{-1}$ alcançado naquela ocasião. Isto implica num comprimento característico a menor que $\sim 1/q_{\max} \sim 0,2 \text{ nm}$. Medidas de SAXS durante a formação dos géis de sílica derivados do TEOS com aditivos [81] também sugerem a formação de estruturas fractais a partir da agregação de unidades primárias de tamanho característico aparentemente tão pequeno quanto $0,1 \text{ nm}$.

Embora a lei de potência não possa ser claramente inferida num intervalo muito grande (várias décadas) na escala de comprimentos nas curvas da Fig. 4.4, a aplicação da aproximação (4.3) é ainda justificada com base nas idéias do trabalho de Avnir et. al [62]. Neste trabalho, é analisado o estreito intervalo na escala de comprimentos, apenas 0,5 a 2,0 décadas (fator de 10), que sistemas apresentando estruturas em lei de potência são nomeados simplesmente fractais. Foi concluído que os benefícios em descrever objetos em leis de potência como fractais, ainda que

num intervalo curto de comprimentos, supera a questão de denominação, talvez errônea, de fractal. A principal utilidade está associada com o fato que a lei de potência condensa a descrição de uma geometria complexa e proporciona um jeito simples de correlacionar as propriedades do sistema com sua estrutura e dinâmica de formação. A geometria fractal fornece uma linguagem apropriada e um simbolismo adequado para geometrias mal definidas [82]. A habilidade de ajustar leis de potência numa região curta de escalas de comprimentos não implica fractalidade, mas o nome fractal não é realmente necessário [82]. O ponto principal aqui é que a estrutura desses sistemas tem uma descrição simples em termos de uma função de correlação de dois parâmetros dada por:

$$\gamma(r) \sim r^{D-3} \exp(-r/\xi) \quad , \quad [56]$$

que é a lei de potência limitada na região de grandes r pela distância característica finita ξ do fractal, apesar da falta de mais informações sobre, na região de pequenos r onde a lei potência é limitada pelo tamanho característico a da partícula primária.

4.1.3. DSC dos géis com fase líquida trocada por água.

A tabela IV mostra o volume total de “poro” V_p , por unidade de massa de sílica nos géis úmidos trocados por água, estimado a partir dos dados de Termogravimetria (TG) (Fig. 4.2). Conforme esperado, a “porosidade” dos géis úmidos aumenta com a razão molar R de hidrólise. A densidade ρ da tabela IV corresponde à densidade dos aerogéis hipotéticos que seriam obtidos depois da completa extração da fase líquida dos géis úmidos sem nenhum colapso da fase sólida. Estes valores foram estimados a partir da perda total de massa dos testes de TG, usando o valor $\rho_S = 2,2 \text{ g/cm}^3$ para a densidade da sílica que compõe a estrutura do gel. A fração em volume da fase líquida $\Phi_{\text{água}}$ dos géis trocados por água foi estimada por $\Phi_{\text{água}} = V_p / (V_p + 1/\rho_S)$.

R	V_p ($\text{cm}^3/\text{g-SiO}_2$)	ρ ($\text{g-SiO}_2/\text{cm}^3$)	V_{macro} ($\text{cm}^3/\text{g-SiO}_2$)	Φ_{agua}
4	$1,70 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,01$	0	$0.79 \pm 0,02$
6	$1,93 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,02$	$0.81 \pm 0,02$
8	$2,24 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,02$	$0.83 \pm 0,02$
12	$2,78 \pm 0,03$	$0,309 \pm 0,009$	$0,43 \pm 0,03$	$0.86 \pm 0,02$
16	$3,28 \pm 0,03$	$0,268 \pm 0,008$	$0,85 \pm 0,04$	$0.88 \pm 0,02$

Tabela IV. Propriedades estruturais dos géis úmidos trocados por água.

A figura 4.5 mostra o termograma DSC obtido a uma taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ para os géis úmidos trocados por água, previamente resfriados à -120°C . O termograma DSC mostra um largo pico endotérmico abaixo do ponto normal de fusão da água, que é associado à fusão de nanocristais de gelo. Um segundo pico endotérmico bastante estreito, com temperatura de início próxima de 0°C , começa a surgir com o aumento da porosidade. O segundo pico foi associado à fusão de macrocristais de gelo.

Neffati e Rault [29] têm mostrado que para uma taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, ou mais lenta, o termograma DSC se aproxima das condições de equilíbrio da fusão dos nanocristais de gelo confinados nos géis, fornecendo informações verdadeiras da estrutura de poros. Sob condições próximas ao equilíbrio, o fluxo de energia instantânea do DSC é proporcional ao incremento de volume de poro dV dos cristais (ou poros) fundidos na temperatura T_m . A figura 4.6 mostra o volume incremental de poro dV em função da temperatura de fusão. A curva foi obtida em unidades de $\text{cm}^3/\text{g-SiO}_2$ tomando-se o sinal do DSC e normalizando a curva pelo volume total de poro V_p obtido pelo TG (tabela IV). O volume de macroporo V_{macro} na tabela IV foi obtido pela integração das curvas da figura 4.5 no intervalo $T_m \geq 273 \text{ K}$.

De acordo com a equação de Gibbs-Thomson, o abaixamento de temperatura de fusão $\Delta T_m = T_m - T_m^0$ de um nanocristal de gelo com raio r pode ser obtido da equação [30,54]:

$$T_m = T_m^0 (1 - 2\gamma V_s / \Delta H r) \quad (4.7)$$

onde T_m^0 é a temperatura de fusão do cristal de gelo de tamanho infinito, γ é a tensão interfacial do cristal, ΔH é o calor específico de fusão, e V_s é o volume específico do sólido.

A equação de Gibbs-Thomson se aplica para poros cilíndricos no caso de líquido confinado em sólidos porosos [52], por analogia com a equação de Kelvin para gases condensados em poros capilares. A interação do cristal-substrato e líquido-substrato pode ser representada por um termo adicional $\cos\Phi$ na equação Gibbs-Thomson, onde Φ é o ângulo de contato, comumente assumindo ser -180° na equação de Gibbs-Thomson e 0° na equação de Kelvin [52]. Então, o termo $\cos\Phi$ também tem uma direta interpretação geométrica já que um menisco esférico de raio R_0 , num capilar cilíndrico de raio r , com um ângulo de contato Φ , tem $r = R_0 \cos\phi$ [52]. Em geral, a influência da geometria do poro pode ser levada em conta pela troca do valor da constante numérica “2” na equação (4.7) [52].

Assumindo para a água [30] $T_m^0 = 273\text{K}$, $\gamma = 40 \times 10^{-3} \text{N/m}$, $\Delta H = 334 \text{J/g}$ e $V_s = 1,02 \text{ cm}^3/\text{g}$, a introdução destes valores na equação (4.7) resulta $T_m = T_m^0 (1 - 0,25/r)$, onde r é dado em nanômetros. Esta relação numérica parece ser aplicável no caso de sonogéis com alta porosidade, conforme observado num estudo prévio [53]. Naquele estudo, o tamanho de poro (20 nm) para o qual ocorre o máximo do pico de fusão dos nanocristais no DSC ($-6,8^\circ \text{C}$) está de acordo com o tamanho de poro (20nm) no qual ocorre o máximo da curva de distribuição de tamanho de poro determinada por adsorção de nitrogênio.

O volume incremental de poro com raio entre r e $r + dr$ é $dV = P(r) dr$, onde

$$P(r) = \frac{dV}{dr} = \frac{dV}{dT_m} \frac{dT_m}{dr} = \frac{dV}{dT_m} \frac{0,25T_m^0}{r^2} \quad (4.8)$$

A figura 4.7 mostra a distribuição de tamanho de poro $P(r)$ e o volume incremental de poro $dV = P(r) dr$ em função do diâmetro de poro $2r$ dos géis úmidos.

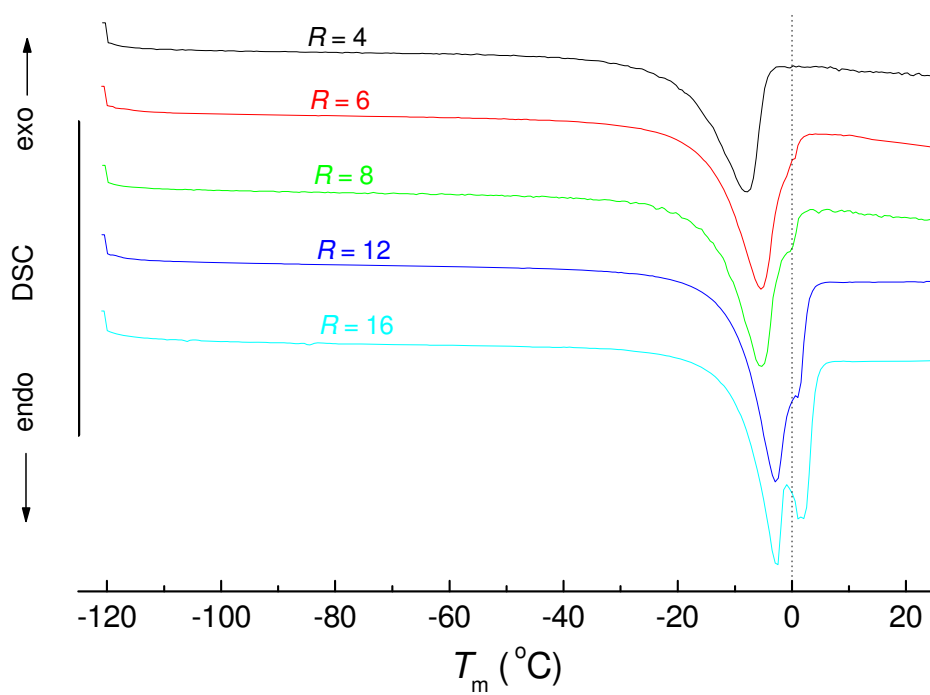


Figura 4.5: Termograma DSC dos géis úmidos trocados por água pura realizado com taxa de aquecimento de 2°C/min.

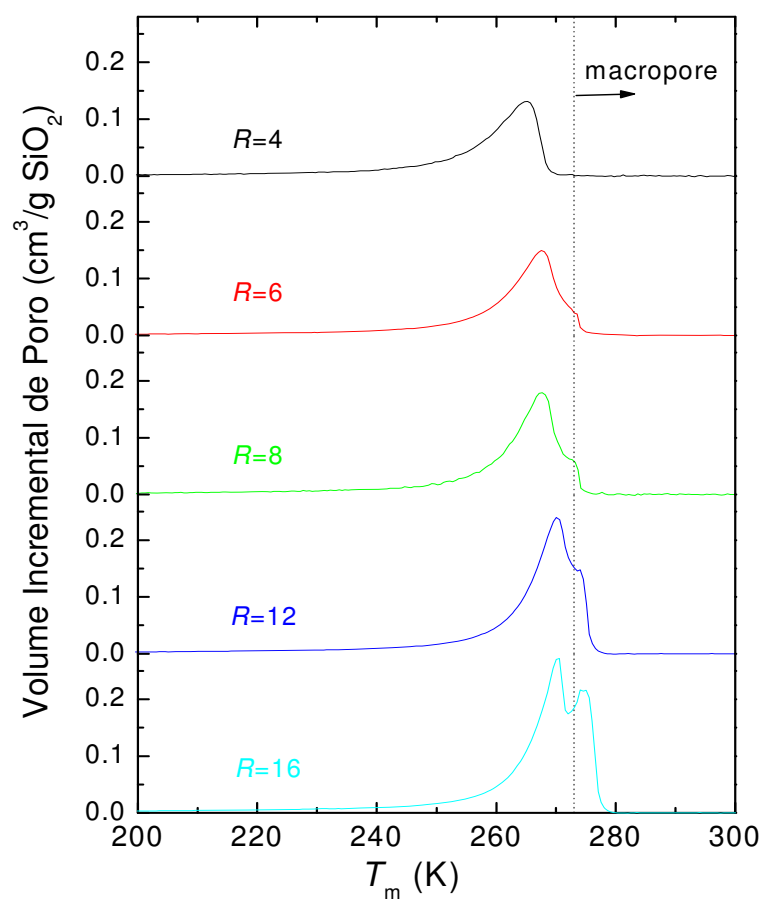


Figura 4.6: Volume incremental de poro por unidade de massa de sílica em função da temperatura de fusão dos nanocristais de gelo.

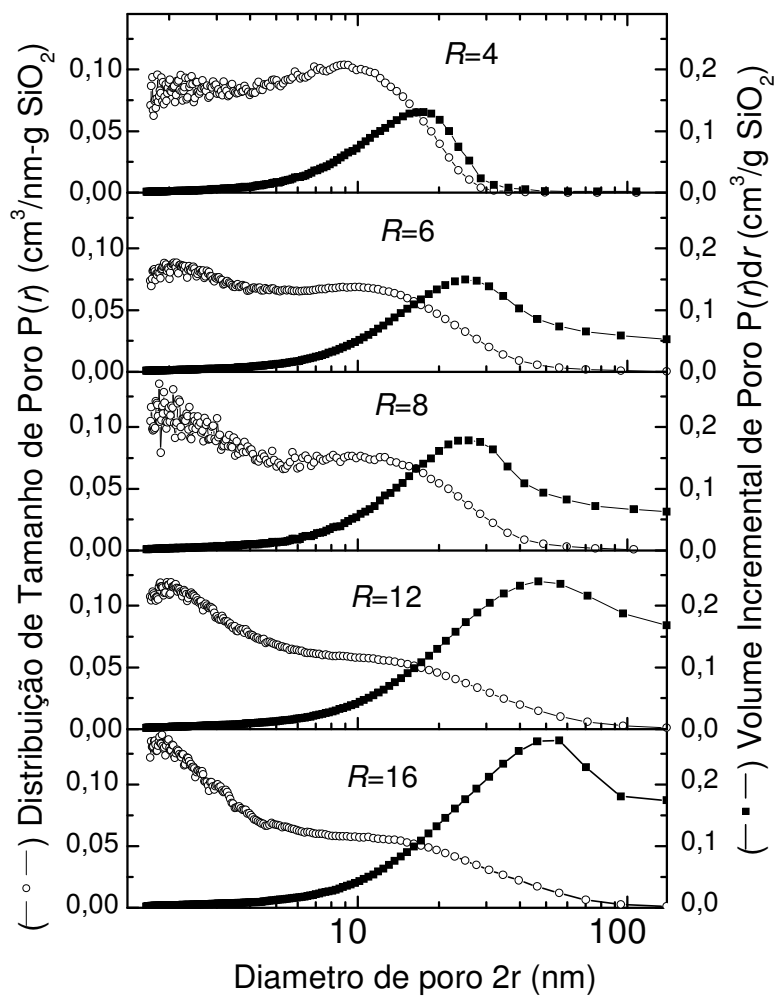


Figura 4.7: Distribuição de tamanho de mesoporos e volume incremental de mesoporos por unidade de massa de sílica em função do diâmetro de poro $2r$.

4.2. Aerogéis

4.2.1 Adsorção de Nitrogênio

A figura 4.8 mostra as isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis depois da extração supercrítica por CO₂. As isotermas são mais propriamente classificadas como do tipo IV, de acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [77].

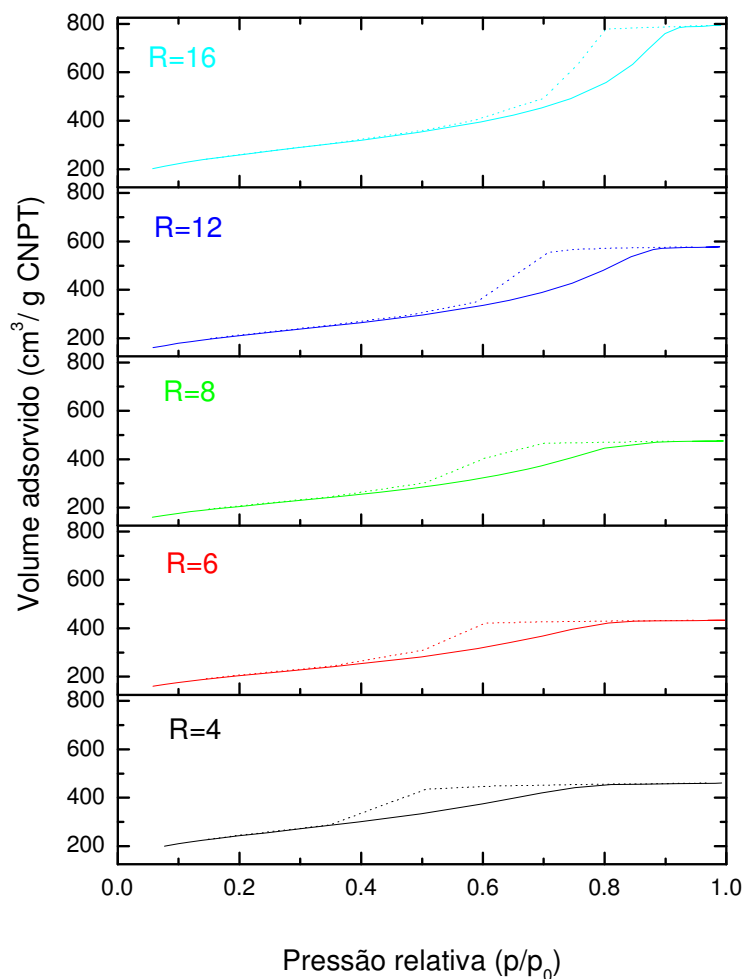


Figura 4.8: Isotermas de Adsorção de Nitrogênio obtidas na temperatura do nitrogênio líquido para os aerogéis depois da extração supercrítica de CO₂. A linha tracejada corresponde ao ramo de desorção.

As figuras 4.9 e 4.9b mostram as curvas da distribuição de tamanho de poros (PSD) em função do diâmetro de poro ($2r$) para os aerogéis, determinados a partir das isotermas da fig. 4.8, usando a equação de Kelvin e o modelo de Harkins e Jura para poros cilíndricos [69]. O volume incremental de poros das curvas de PSD cresce na região de poros maiores, até atingir um valor máximo, digamos em $2r_{max}$, e

decrece um tanto abruptamente para zero depois disso. A posição $2r_{max}$ desloca-se para cima na região de mesoporos à medida que a razão molar água/TEOS aumenta.

A tabela V mostra os valores determinados, a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio, da área de superfície específica pelo método BET S_{BET} , do volume total de poros por unidade de massa V_p , definido como volume de nitrogênio adsorvido num ponto próximo à pressão de saturação, e o tamanho médio de poro l_{BET} . A tabela também mostra os valores estimados para o tamanho médio das partículas $l_s=4V_s/S_{BET}$ (definido em analogia com o tamanho médio de poro l_{BET} de modo que o volume específico do sólido V_s é igual a $1/\rho_s$), para a densidade aparente do aerogel ρ_{aero} , calculada pela relação $(1/\rho_{aero})=(1/\rho_s)+V_p$, e para a fração de volume de poros Φ_{aero} , usando a equação $\Phi_{aero}=(\rho_s - \rho_{aero})/\rho_s$, assumindo em todos os casos o valor de $2,2 \text{ g/cm}^3$ para a densidade da sílica ρ_s .

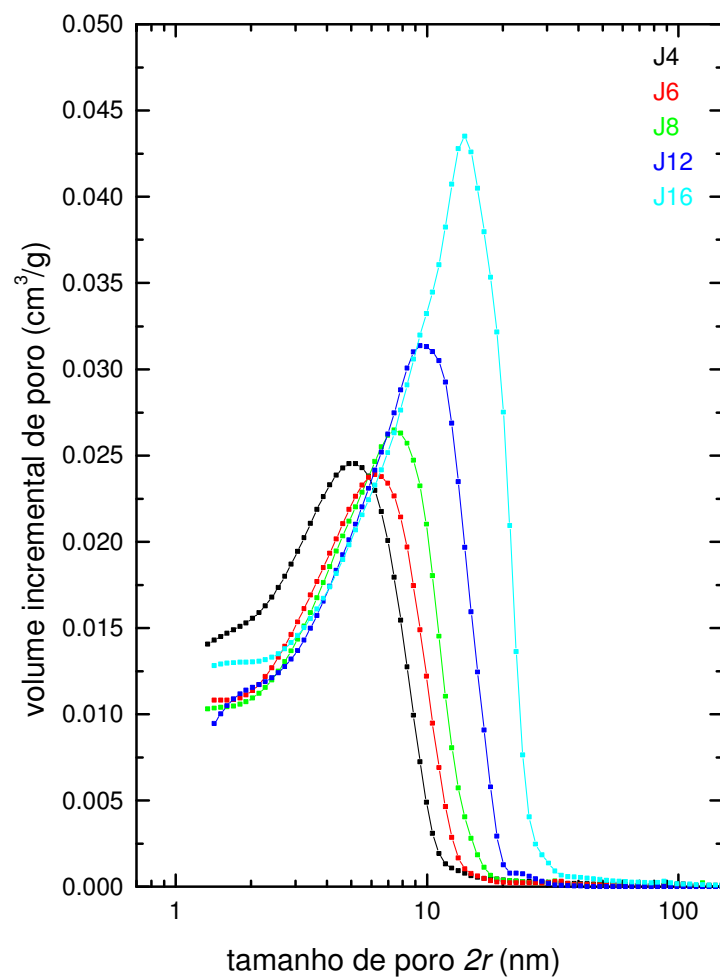


Figura 4.9: Distribuição de tamanho de poro (PSD) para os aerogéis medidos a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio, usando a equação de Kelvin e o modelo clássico de Harkins & Jura para poros cilíndricos, com tamanho de poros $2r$ em escala logarítmica.

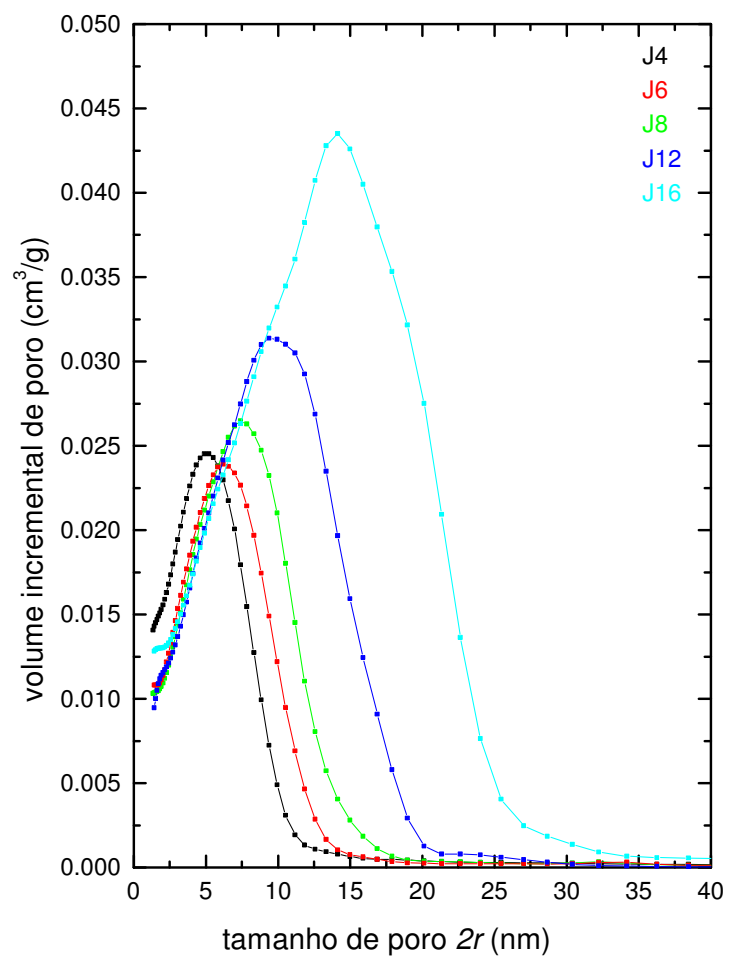


Figura 4.9b: Distribuição de tamanho de poro (PSD) para os aerogéis medidos a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio, usando a equação de Kelvin e o modelo clássico de Harkins & Jura para poros cilíndricos, com o tamanho de poro em escala linear.

R	S_{BET} ($10^2\text{m}^2/\text{g}$)	V_p (cm^3/g)	l_{BET} (nm)	l_s (nm)	ρ_{aero} (g/cm^3)	Φ_{aero}
4	8,73±0,03	0,713±0,008	3,27±0,04	2,1±0,1	0,86±0,02	0,61
6	7,29±0,02	0,671±0,007	3,67±0,05	2,5±0,1	0,89±0,02	0,60
8	7,34±0,02	0,734±0,008	4,00±0,05	2,5±0,1	0,84±0,02	0,62
12	7,59±0,02	0,893±0,009	4,71±0,05	2,4±0,1	0,74±0,02	0,66
16	9,29±0,03	1,23 ± 0,01	5,30±0,06	2,0±0,1	0,59±0,02	0,73

Tabela V: Parâmetros estruturais dos aerogéis de sílica medidos por adsorção de nitrogênio

Os valores encontrados para a fração de volume de poros Φ_{aero} nos aerogéis, depois da degasificação a 200 °C, estão entre cerca de 30% a 20% menores do que aqueles valores correspondentes observados nos géis úmidos (Tabela I), a diferença diminuindo com o aumento de R . O tamanho médio de poros l_{BET} e a porosidade Φ_{aero} aumentam com o aumento da razão molar água/TEOS, enquanto que a superfície específica de BET (S_{BET}) e l_s são praticamente constantes, variando quase que aleatoriamente em torno dos valores médios 805 m^2/g e 2,3 nm, respectivamente.

4.2.2 SAXS pelos aerogéis

A figura 4.10 mostra as curvas de intensidade de SAXS para os aerogéis depois da extração supercrítica por CO_2 . As curvas são correspondentemente similares aquelas para os géis úmidos (figura 4.4) para baixos e intermediários valores de q , de modo que a estrutura do aerogel pode ser associada a uma estrutura de fractal de massa, exceto pelo fato de que a fractalidade está restrita a uma região mais estreita do domínio de q . Para altos valores de q , as curvas de SAXS dos aerogéis mudam para uma outra lei de potência $I(q) \sim q^{-\alpha}$, em que o expoente α encontrado é bastante próximo de 3 (Tabela VI). O valor do expoente α é suficientemente grande para ser associado a uma estrutura de fractal de massa e muito pequeno para ser associado com a lei de decaimento do tipo lei de Porod

$I(q) \sim q^{-4}$ esperado para o espalhamento por uma superfície perfeitamente lisa (não fractal) [56]. Na próxima seção nos discutimos a causa desse comportamento em altos valores de q das curvas de SAXS dos aerogéis.

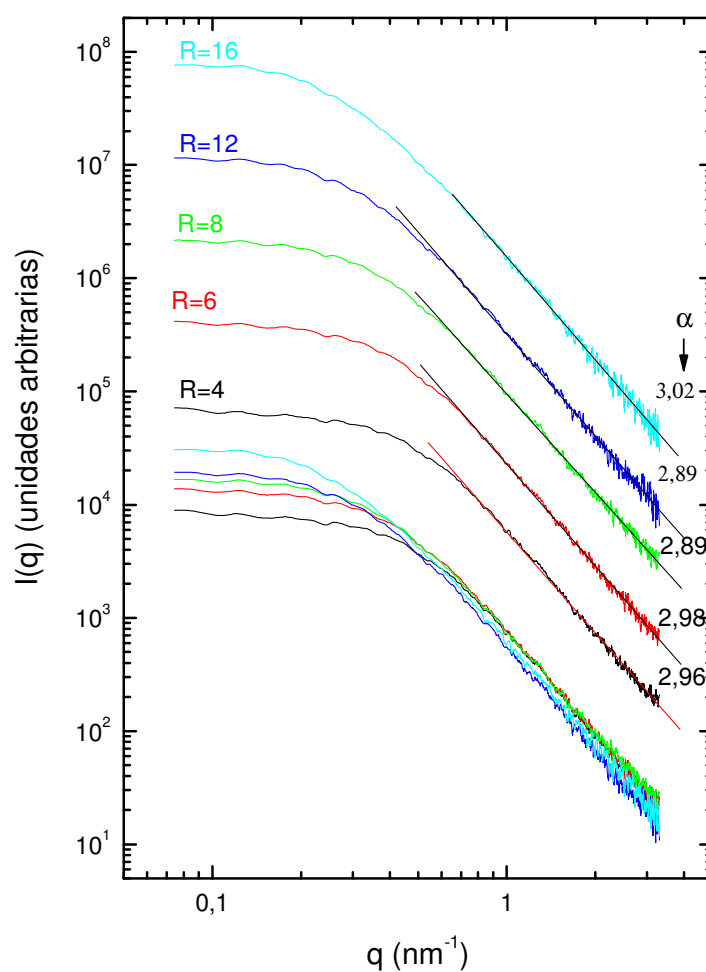


Figura 4.10: Intensidade de SAXS em função do módulo do vetor espalhamento q para aerogéis depois da extração supercrítica de CO_2 . Os valores da inclinação α da reta associada com a lei de potência $I(q) \sim q^{-\alpha}$ para grandes q 's estão indicados na figura. As curvas foram deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.

O ajuste da equação 4.3 aos dados experimentais de SAXS dos aerogéis levaria valores para D que representaria certo valor médio entre ambos os comportamentos de decaimento por lei de potência: o da estrutura de fractal de massa para baixos e intermediários valores de q e aquele para o qual $\alpha \sim 3$, observado em altos valores de q . Além disso, a equação 4.3 se aplica a uma estrutura fractal de massa com apenas um conjunto de parâmetros D e ξ .

R	α
4	$2,96 \pm 0,02$
6	$2,98 \pm 0,02$
8	$2,89 \pm 0,02$
12	$2,89 \pm 0,02$
16	$3,02 \pm 0,02$

Tabela VI: Valores do expoente α associados à lei de potência encontrada para altos valores de q nos aerogéis

4.3 Discussão

A troca da fase líquida dos géis úmidos originais por água pura, promovida para possibilitar os ensaios de DSC, provocou alguma modificação estrutural com relação aos géis úmidos originais não trocados. Isto fica bem evidenciado pelos resultados da análise de TG (figuras 4.1 e 4.2 e tabela I), de onde se deduz que a perda total de massa nos géis não trocados é maior do que a correspondente nos géis trocados por água pura. Como a densidade da água pura é maior do que a densidade da fase líquida original (uma mistura de água e álcool), então se deduz que parte da “porosidade” é eliminada com a troca de solventes. Isto pode ter ocorrido em virtude de um processo mais efetivo de sinérises em presença de água

pura. A quantidade de porosidade eliminada pode ser obtida pela comparação entre os valores estimados da fração de volume da fase líquida Φ_L (tabela I) dos géis úmidos e $\Phi_{\text{água}}$ (tabela IV) depois da troca por água. A diferença está entre 3% e 9%, sendo o maior valor associado aos géis de baixa porosidade (ou menor R).

Esta modificação estrutural associada à troca de solventes também é evidenciada pelos resultados de SAXS dos géis úmidos (figuras 4.3 e 4.4). Em geral, o tamanho característico ξ diminui com a troca do solvente enquanto a dimensão fractal D aumenta com a troca (Tabelas II e III). Este resultado é compatível com certa compactação da estrutura com a troca do solvente.

A estrutura de “poros” dos géis úmidos trocados por água pura é uma função da quantidade total de água na amostra. Esta quantidade fica determinada pela razão molar água/TEOS R usada na preparação do gel.

Os resultados de DSC mostram que a distribuição de poros muda com a porosidade total, ou com R . O aumento da porosidade desloca a curva de distribuição de mesoporos para o lado de poros grandes e conduz à formação de uma aparente macroporosidade; o volume de macroporos aumentando com R (figura 4.6).

Uma microporosidade aparece também nos géis úmidos (figura 4.7). Os erros associados com a determinação quantitativa de microporos são críticos devido a dificuldade para a exata subtração da linha de base no termograma DSC na região de microporos (figura III). Uma dificuldade adicional na caracterização de microporos usando DSC está associada com o fato de que a água confinada em poros muito pequenos não cristaliza completamente, já que uma camada de interface com espessura da ordem de 0,5 nm permanece líquida [76]. Então a água não pode ser cristalizada quando a dimensão do confinamento é menor que um comprimento crítico igual à aproximadamente 1nm.

A estrutura de mesoporo no DSC pode ser associada com a estrutura fractal de massa determinada por SAXS nos géis trocados por água (figura 4.4). Com o aumento da porosidade, o deslocamento da curva de distribuição de poros dos mesoporos, para a região de poros maiores, está relacionado com o aumento do comprimento característico ξ e diminuição da dimensão de fractal D (tabela III).

A estrutura de mesoporos no DSC e as características de fractal de massa determinadas por SAXS foram comparadas usando um método proposto num

trabalho prévio [75], empregado originalmente para comparar SAXS e dados de adsorção de nitrogênio na caracterização de aerogéis de sílica. O modelo parte de um sólido homogêneo com densidade da sílica ρ_s (adotada como sendo igual a 2,2 g/cm³) e segue incorporando à estrutura o volume incremental de poro por unidade de massa de sílica $dV = P(r)dr$ para investigar a densidade resultante $\rho(r)$. O processo pode ser descrito como

$$\frac{1}{\rho(r)} = \frac{1}{\rho_s} + \int_0^r P(r)dr. \quad (4.9)$$

A densidade resultante $\rho(r)$ foi considerada como a densidade local (usando a largura de poro $2r$ como escala de investigação). Nestas condições, a dependência de $\rho(r)$ com r para uma estrutura fractal de massa dentro do intervalo $a \leq r \leq \xi$ deve ser [4]

$$\rho(r) = \rho_s (r/a)^{D-3}. \quad (4.10)$$

O gráfico em escala log-log de $\rho(r)$ em função de r deve ser uma reta com inclinação $D-3$.

A figura 4.11 mostra o gráfico de $\rho(r)$ em escala log-log em função da largura de poro $2r$ calculada pela equação (4.9) a partir da curva de distribuição de tamanho de poro $P(r)$ na figura 4.9. Um ajuste razoável na equação 4.9 para $\rho(r)$ experimental é observado na região de mesoporos, abaixo do tamanho máximo de mesoporos, digamos $2r_\xi$. Na região de microporos há um afastamento do comportamento linear, principalmente para os géis com baixa porosidade. A tabela VII mostra a dimensão do fractal de massa D obtido por ajuste linear da Eq. (4.10) aos dados experimentais e do valor máximo $2r_\xi$ estimado em função da porosidade (ou de R). As densidades ρ_{meso} da tabela VII correspondem aos valores constantes para os quais as curvas da figura 4.11 tendem na região $2r > 2r_\xi$. Estes valores correspondem aos valores da densidade das amostras, excluída a contribuição da porosidade macroscópica.

Os valores encontrados para D na tabela VII estão em razoável concordância com os valores determinados por SAXS na tabela III, embora eles, os valores de D da tabela VII diminuam discretamente com o volume de poros (ou com R) em vez aumentarem como na tabela III. A razão para isso será discutida adiante.

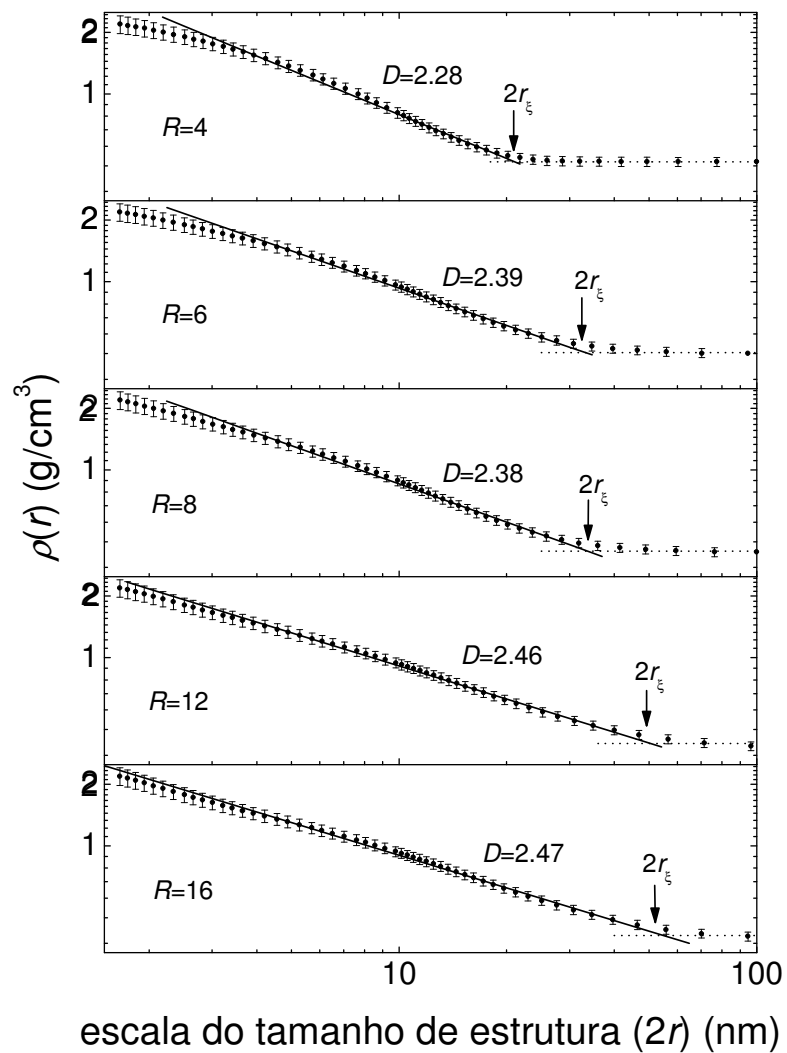


Figura 4.11: Características do fractal de massa dos géis úmidos deduzidos a partir da distribuição de tamanho de poros do DSC.

R	D	$2r_\xi$ (nm)	ρ_{meso} (g-SiO ₂ /cm ³)
4	2,28±0,07	21±2	0,46±0,01
6	2,39±0,05	32±2	0,44±0,01
8	2,38±0,05	34±3	0,40±0,01
12	2,46±0,04	49±4	0,37±0,01
16	2,47±0,04	52±4	0,36±0,01

Tabela VII Parâmetros estruturais do fractal de massa dos géis úmidos trocados por água deduzidos pela distribuição de tamanho de poros do DSC.

O significado do comprimento característico ξ na equação 4.3 é somente qualitativo e precisa ser definido com mais precisão numa situação particular [76]. Na prática, ele pode representar o tamanho de um agregado ou o comprimento de correlação num material desordenado. Por exemplo, para um agregado fractal de massa com raio de giração R_G espalhando independentemente, $\xi = [2/D(D+1)]^{1/2} R_G$ [76]. Usando o valor típico $D=2,4$ do presente trabalho, o diâmetro $D_0 = (20/3)^{1/2} R_G$ de um agregado esférico equivalente seria $D_0 \sim 5,2 \xi$. Para uma estrutura de fractal conforme o modelo adotado neste trabalho, o significado de ξ é menos intuitivo com respeito ao tamanho da estrutura de fractal, mas ξ deve ser mais propriamente associado com a distância de Bragg $2\pi\xi$, conforme a resolução freqüentemente adotada na literatura de SAXS [78]. Deve ser notado que $D_0 \sim 5,2\xi$ do hipotético agregado esférico é da mesma ordem de grandeza da distância de Bragg $2\pi\xi$. Então a escala em tamanhos explorada usando a largura de poro $2r$ na construção da função local $\rho(r)$ pode ser propriamente associada com a distância de Bragg $2\pi/q$ na investigação da estrutura usando SAXS.

A figura 4.12 mostra os dados de SAXS e DSC em função da escala de tamanho de estrutura explorada com a largura de poro $2r$, no caso do DSC, e com a distância de Bragg $2\pi/q$, no caso de SAXS. Há uma notável correlação entre os intervalos de fractalidade e a dimensão fractal investigadas por ambas as técnicas, inclusive com relação ao afastamento das características fractais de massa na região de microporos, ou em altos q .

Um método independente para investigar a auto-similaridade das amostras é analisar o comportamento da intensidade de SAXS em $q=0$, o qual pode ser feito pelo parâmetro A da equação 4.3. A equação (4.6) estabelece que $A \sim \xi^{2D-3}$. Então um gráfico de A versus ξ em escala log-log deve ser linear com inclinação $2D-3$. Figura 4.13 (superior) mostra um gráfico deste tipo e a partir da inclinação $2D-3$ obtivemos por ajuste linear o valor $D=2,4$, que está em razoável concordância com o intervalo típico de valores para D na tabela III.

Em adição, equação (4.5) estabelece que a densidade da estrutura fractal ρ_ξ é uma lei de potência em ξ da forma $\rho_\xi \sim \xi^{D-3}$. A figura 4.13 (inferior) mostra o gráfico da densidade dos “aerogéis” hipotéticos ρ estimada a partir dos dados de TG (tabela IV) versus ξ em escala log-log. A partir da inclinação $D-3$ do ajuste linear, obtivemos o valor de $D=2,5$ que está também em razoável concordância com os valores típicos de D nas tabelas III e VII.

Entretanto, os resultados são um pouco diferentes se nós consideramos a densidade da estrutura fractal ρ_ξ como sendo a densidade da estrutura de mesoporos ρ_{meso} do DSC (tabela IV), que engloba exclusivamente o volume total de mesoporos do DSC. Figura 4.13 (inferior) mostra o gráfico de ρ_{meso} versus ξ . Claramente o gráfico se afasta da linearidade para as amostras com alta porosidade. Isto sugere que o DSC poderia mal-interpretar parte do sinal referente à fusão da água dos mesoporos em amostras com alta porosidade, interpretando-o como se fosse fusão da água em macroporos. Isto seria devido ao fato que a água nas regiões de grandes mesoporos, em que a rede de sílica é muito fraca, pode não estar realmente confinada. Então a cristalização da água nessas regiões se daria como num único cristal macroscópico. Isto poderia também ser visualizado como um mecanismo de rejeição da sílica (soluto) no congelamento da água nas regiões onde a rede de sílica é fraca. Aparentemente, grande parte da macroporosidade é mal-interpretada pelo DSC em amostras com alta porosidade. Isto pode ser o porquê de termos encontrado valores para D aumentando com a porosidade de acordo com a distribuição de poros fornecida pelo DSC (tabela VI) em vez de diminuindo de acordo com os dados de SAXS (tabela III).

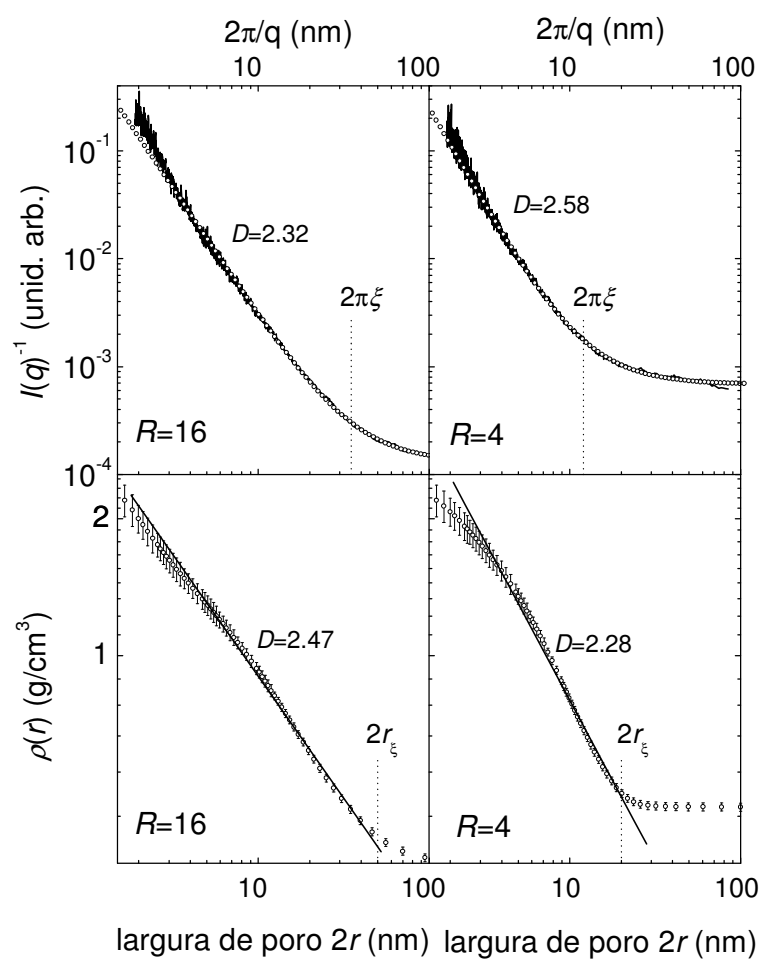


Figura 4.12: Correlação entre as características de fractal de massa dos géis úmidos usando SAXS e deduzidos pelo DSC. A escala de tamanho de estrutura também foi explorada usando a largura de poro $2r$ no caso do DSC e a distância de Bragg $2\pi/q$ no caso de SAXS. Os dados de SAXS foram traçados como $I(q)^{-1}$ versus $2\pi/q$ para fornecer uma direta idéia do espaço real para comparar com a escala do tamanho de estrutura $2r$. Os círculos pequenos nas curvas de SAXS são ajustes da equação 4.3.

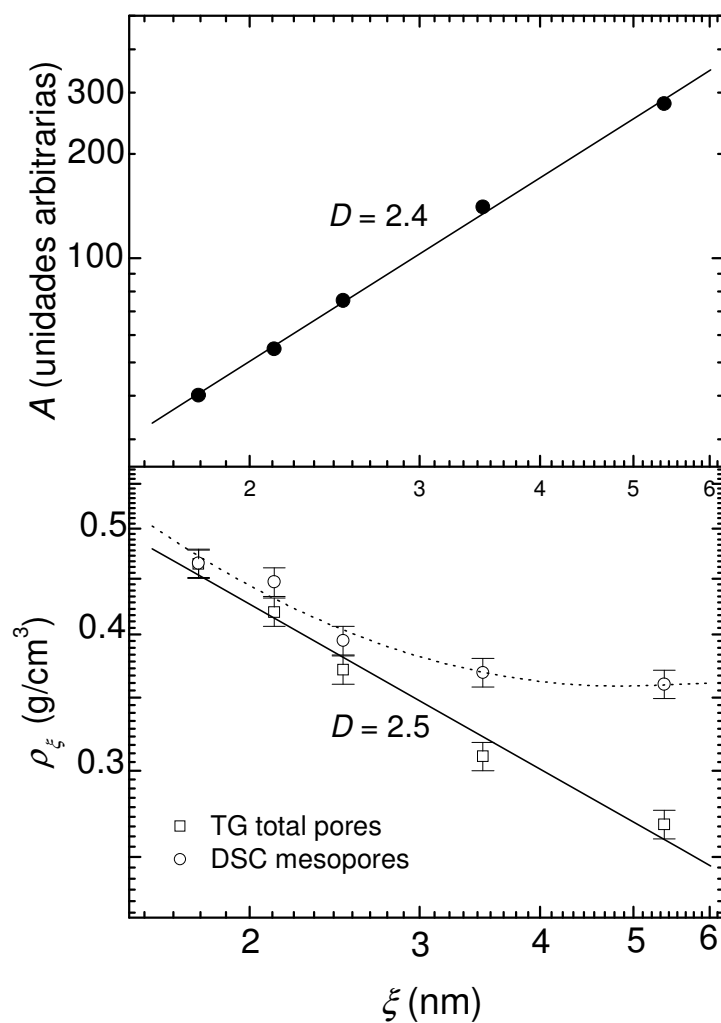


Figura 4.13: Propriedades de escala dos géis úmidos investigados a partir da intensidade de SAXS extrapolada a $q=0$ através de $A \sim \xi^{2D-3}$ e a partir da densidade da estrutura através de $\rho_\xi \sim \xi^{D-3}$.

Em um trabalho prévio [79], usando DSC, SAXS e adsorção de nitrogênio na caracterização de sonogéis úmidos de alta porosidade e seus aerogéis correspondentes, discutiu-se, com base nos resultados de Scherer [80, 81], que a

adsorção de nitrogênio subestima significativamente a porosidade em aerogéis com alta porosidade. Isto ocorre porque aerogéis freqüentemente apresentam superfície com curvatura positiva, o que não favorece a condensação do nitrogênio, subestimando a porosidade. Entretanto, a distribuição de tamanho de poros dos aerogéis determinados por adsorção de nitrogênio estava qualitativamente em acordo com a distribuição de poros obtida pelo DSC para géis úmidos originais [79].

Então há certa correspondência entre a porosidade subestimada no método de adsorção de nitrogênio em aerogéis de alta porosidade e a porosidade subestimada pelo DSC em géis úmidos, embora as causas para isto sejam de natureza física completamente diferente.

Os valores encontrados para a fração de volume de poros Φ_{aero} nos aerogéis, depois da degasificação a 200 °C, estão entre cerca de 30% a 20% menores do que aqueles valores correspondentes observados nos géis úmidos (Tabela I), a diferença diminuindo com o aumento de R . A diminuição da porosidade pode estar associada com imperfeições no processo de troca e extração supercrítica do CO₂ no processo de autoclave para obtenção dos aerogéis. A diminuição de Φ_{aero} nos aerogéis também pode estar associada com o fato de que a adsorção de nitrogênio subestima significativamente a porosidade em aerogéis com alta porosidade, segundo os resultados de Scherer [80, 81], conforme mencionado anteriormente. Isto ocorre porque aerogéis freqüentemente apresentam superfície de interface com curvatura positiva, o que não favorece a condensação do nitrogênio, subestimando a porosidade nos experimentos de adsorção.

As curvas de SAXS dos aerogéis (figura 4.5) são correspondentemente similares aquelas para os géis úmidos (figura 4.4) para baixos e intermediários valores de q , de modo que a estrutura do aerogel pode ser associada a uma estrutura fractal de massa, exceto pelo fato de que a fractalidade está restrita a uma região mais estreita do domínio de q . Para altos valores de q , as curvas de SAXS dos aerogéis mudam para uma outra lei de potência $I(q) \sim q^{-\alpha}$, em que o expoente α é bastante próximo de 3 (Tabela VI). O valor do expoente α é suficientemente grande para ser associado a uma estrutura fractal de massa e muito pequeno para ser associado com a lei de Porod $I(q) \sim q^{-4}$, esperado para o espalhamento por uma superfície perfeitamente lisa (não fractal) [56]. O valor de α próximo de 3 encontrado

pode significar uma passagem de estrutura fractal de massa para uma estrutura fractal de superfície numa escala de alta resolução, ou a grandes q 's. Um valor de α igual a 3 significa uma superfície fractal extremamente rugosa, capaz de preencher o próprio volume na sua auto-similaridade. Um modelo mais elaborado para explicar a mudança estrutural de alta resolução nos aerogéis seria admitir que a estrutura passou de um fractal de massa para um fractal de massa e superfície [82], com as dimensões fractais de massa D_m e superfície D_s correlacionadas de tal modo que o expoente de espalhamento α para altos q 's é dado por

$$\alpha = 2D_m - D_s . \quad (4.11)$$

A determinação de D_m (ou de D_s) deve ser feita por método independente para que a separação de ambas as componentes da estrutura de massa e superfície fractal possa ser feita a partir das medições de α .

CAPÍTULO 5

Conclusões

Géis úmidos produzidos a partir da sono-hidrólise do TEOS com diferentes razões molares (R) de água/TEOS, variando de 4 a 16, exibem estrutura fractal de massa, num certo domínio do intervalo de distâncias, explorado por valores grandes do módulo q do vetor de espalhamento de raios-X a baixo ângulo. A dimensão fractal de massa D nos géis úmidos é essencialmente igual a 2, aproximadamente independente de R . O tamanho da estrutura fractal de massa dos géis úmidos é limitada a um comprimento característico ξ , que aumenta de cerca de 3,3 nm para 7,2 nm com o aumento de R de 4 para 16. A “porosidade” dos géis úmidos foi estimada variando entre cerca de 87% a 91% do volume da amostra com o aumento de R de 4 para 16.

A troca da fase líquida dos géis úmidos por água pura, para os ensaios de DSC, diminui a dimensão fractal D e aumenta o tamanho característico ξ . O valor de D nos géis trocados varia entre 2,6 a 2,3, e os do tamanho característico ξ entre 1,8 nm a 5,4 nm, com o aumento de R de 4 para 16. A “porosidade” dos géis úmidos também diminui com a troca da fase líquida, indo para valores entre cerca de 79% a 88% do volume da amostra, com o aumento de R de 4 para 16. O volume total de “poros” dos géis trocados varia de cerca de 1,70 cm³/g-SiO₂ para $R=4$ até 3,28 cm³/g-SiO₂ para $R=16$.

A “porosidade” dos géis úmidos é composta essencialmente de nanoporos. A distribuição de tamanhos de poros foi determinada a partir de medidas por DSC da fusão de nanocristais de gelo confinados nos géis. A distribuição de tamanho de poros desloca-se para a região de poros maiores com o aumento de R . Aparentemente, os géis exibem uma fração menor de macroporos, detectada por DSC por um pico de fusão na temperatura de fusão da água. Entretanto, a fração de macroporos pode estar superestimada pelo DSC, uma vez que a água na fase líquida dos géis pode não estar exatamente confinada em regiões de grandes poros,

onde a rede de sílica é relativamente fraca, principalmente em aerogéis com grandes porosidades.

A porosidade dos aerogéis, depois da extração supercrítica de CO_2 e da degasificação a $200\text{ }^\circ\text{C}$, diminui para valores entre cerca de 61% a 73% do volume da amostra, para R variando de 4 a 16, segundo os dados de adsorção de nitrogênio. Estes valores são cerca de 30% a 20% menores dos que os correspondentes aos géis úmidos. Parte do volume de poros pode não estar sendo detectada pela adsorção de nitrogênio, uma vez que aerogéis freqüentemente apresentam superfície com curvatura positiva, o que não favorece a condensação do nitrogênio.

A estrutura dos aerogéis não é muito diferente daquela dos géis úmidos quando examinada nível de resolução baixo e intermediário, ou na região de mesoporos. Entretanto, num nível de resolução mais elevado, associado à região de microporos, a estrutura fractal de massa do gel úmido se transforma para uma estrutura fractal de massa e superfície.

CAPÍTULO 6

Referências

- [1] SCHOLZE, H., *Nature and structure of glass*, In: SCHOLZE, H., *Glass – nature, structure, and properties*, 3rd ed., New York: Springer – Verlag, 1991, p. 81-87.
- [2] SCHERER, G. W., In: *Proceedings of the Winter School of Glasses and ceramics from Gels*, Sol-Gel Science and Technology, São Paulo, Brazil, 1989, p. 81-87.
- [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., *J. Chem. Soc.*, v. 17, p. 38-327, 1864.
- [5] HURD, C.B., *Chem. Rev.*, v.22, n° 3, p. 403- 422, 1938.
- [6] KISTLER, S.S., *J. Phys. Chem.*, v.36, n°1, p.52 – 64, 1932.
- [7] GREFFCKEN, W. and BERGER, E., *German Patent 73411* (May 1939).
- [8] SCHROEDER, H. G. and HASS, R. E., *Thin. Physics of thin films*, v.5, p.87 – 141, 1968.
- [9] ROY, R., *J. Am. Ceramics Soc.*, v. 39, n° 4, p. 145, 1956.
- [10] ROY, R., *J. Am. Ceramics Soc.*, v. 52, n° 6, p. 344, 1964.
- [11] DELL, R. M., In: *Proc. Seventh Int. Symp. Reactivity os Solids*, eds. J.D. ANDERSON, M. W. ROBERTS and F. S. STONE, New York: Chapman and Hall, pp. 553–556, 1972.

- [12] WOODHEAD, J.L., *Silicates Ind.*, v. 37, p. 191 -194, 1972.
- [13] SECRIST, D.R. and MACKENZIE, J.D., In: *Modern aspects of the vitreous state*, ed. Mackenzie, J. D., London: Butterworths, v.3, p. 149, 1964.
- [14] PILLA, V.; ANADRADE, A. A.; LIMA, S. M.; CATUNDA, T.; DONATTI, D.A.; VOLLET, D. R. and RUIZ, A .I., *Optical Materials*, v. 24, nº 3, p. 483 – 489, 2003.
- [15] MORITA M, KAJIYAMA, S, RAU, D, SAKURAI, T. and IWAMURA, M., *J. Luminescence*, 608, p.102-103, 2003.
- [16] MORAES F. G., *Dissertação de mestrado em Física*, p.1-4, 2004.
- [17] UJATHA DEVI P. and GANGULI D., *J. Non-Cryst. Solids*, 128, p.336, 2004.
- [18] LITRÁN, R., RAMÍREZ-DEL-SOLAR, M., and BLANCO, E., *J. Non-Cryst. Solids*, 49, p.318, 2003.
- [19] LITRÁN, R., BLANCO, E., and RAMÍREZ-DEL-SOLAR, M., *J. Non-Cryst. Solids*, 327, p.333, 2004.
- [20] PARVATHY RAO, A., and VENKATESWARA RAO A., *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 121, p.4, 2003.
- [21] CHEN, W., ZHANG, J., and CAI, W. *Scripta Mater.* 1061, p. 48, 2003.
- [22] FENG, Y., YAO, R. and ZHANG, L., *Physica B* 348, p.350 348,2004.
- [23] AHOLA, M., KORTESUO, P., KANGASNIEME, I.; KIESVAARA, J.; YLIURPO, A., *Inter. J. Pharmaceutics*, 219, p. 195, 2000.
- [24] RADIN, S.; EL-BASSYOUNI, G.; VRESIVOLIC, E. J.; SCHEPERS, E.; DUCHEYENE, P., *Biomaterials*, 1043, p. 26, 2005.

- [25] COLOMER, M. T., ANDERSON, M. A., *J. Non-Cryst. Solids*, 93, p. 290, 2001.
- [26] DEVREUX, F., BOILOT, J. P., CHAPUT, F., and SAPOVAL, B., *Phys. Rev. Letters* 614, p.65, 1990.
- [27] STRANGE, J. H., RAHMAN, M., and SMITH, E. G., *Phys. Rev. Letters* 3589, p.71, 1993.
- [28] SALVADO, I. M. M., MARGACA, F. M. A., and TEIXEIRA, J., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 289, p.2, 1994.
- [29] NEFFATI, R., and RAULT, J., *Eur. Phys. J. B* 21, p.205, 2001.
- [30] HENCH, L. L., WEST, J. K., *Chem. Rev.*, 90, p. 33-72, 1990.
- [31] BUCKEY, A. M; GREENBLATT, M. J., *J. Chem. Educ.*, 71, n° 7, p. 599- 602, 1994.
- [32] JIRGENSONS, B., and STRAUMANIS, M. E., *Colloids Chemistry*, McMillan Co., New York, 1962.
- [33] ILER, R. K., "The Colloid Chemistry of Silica and Silicates." In: ILER, R. K., *The Chemistry of Silica*, New York: Ithaca, 1935.
- [34] ILER, R. K., "Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties". In: ILER, R. K., *The Chemistry of Silica*, New York: Wiley, 1979.
- [35] BRINKER, C. J., and SCHERER, G. W., *J. Non-Cryst. Solids*, v. 70, n° 3, p. 301-322, 1985.
- [36] WEISER, H. B., and MILIGAN, W. O., In: "Advances in Colloids Science", KRAEMER, E., New York: Interscience, v. 1, p. 227-246, 1942.

- [37] BRINKER, C. J., *J. Non-Cryst. Solids*, 100, p.31, 1988.
- [38] ASSINK, R. A., and KAY, B. D., *J. Non-Cryst. Solids*, 99, p.359, 1988.
- [39]. HENCH, L. L., and WILSON, M. J .R., *J. Non-Cryst. Solids*, 121, p.234, 1990.
- [40]. SCHERER, G. W., *J. Non-Cryst. Solids*, 100, p.77, 1988.
- [41] ATIK, M., PhD Thesis, Montpellier University, 1990.
- [42]. RAMÍREZ-DEL-SOLAR, M., DE LA ROSA-FOX, N., ESQUIVIAS, L., ZARZYCHKI, J., *J. Non-Cryst. Solids*, 121, p.40, 1990.
- [43] DONATTI, D. A., VOLLET, D. R. V., IBÁÑEZ RUIZ, A., *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, p.133-138, 2002.
- [44] POUXVIEL, J.C., BOILET, J. P., LALLEMAND, J. Y., *J. Non-Cryst. Solids*, 89, p.345, 1987.
- [45] POHL, E. R., OSTERHOLTZ, E. D., In: *Molecular Characterization of Composites Interfaces*, eds. ISHIDA, H., and KUMAR, G., PLENUM, New York, p.157, 1985.
- [46] AELION, R., LOBEL, A. and EIRICH, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, p.12, 1950, 5705.
- [47] BRINKER, C. J., KEEFER, K. D., SCHAEFER, D. W., ASHLEY, C.S., *J. Non-Cryst. Solids*, 48, p.47, 1982.
- [48] TARASEVICH, M., *Am. Cer. Bull.*, 63, p.500, 1984.
- [49] DONATTI, D. A., and VOLLET, D. R., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 4, p.99, 1995.

- [50] DONATTI, D. A., and VOLLET, D. R., *J Non-Cryst. Solids*, 208, p.99, 1996.
- [51] VOLLET, D. R., DONATTI, D. A., and CAMPANHA, J. R., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 6, p.57, 1996.
- [52] Webber B and Dore J 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** S5449
- [53] VOLLET, D. R., DONATTI, D. A., IBÁÑEZ RUIZ, A. and GATTO, F. R., 2006, *Phys. Rev. B* **74** 024208
- [54] DAHMOUCHE, K., PhD. Thesis, Lyon University, 1993.
- [55] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1967.
- [56] POROD, G., *General theory*, in: O. Glatter, O. Kratky (Eds.), *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London, 1982.
- [57] GUINIER, A., and FOURNET, G., *Small Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley, New York, 1955.
- [58] GUINIER, A., *X-Ray Diffraction by Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Freeman, San Francisco, 1963.
- [59] RULLAND, W. J., *Appl. Cryst.*, 4, p.70, 1971.
- [60] KROKOVSKY, I., URAKAWA, H., KAJIWARA, K., KOHJIYA, S., *J. Non-Cryst. Solids*, 231, 31, 1998.
- [61] MARTIN, J. E., *J. Appl. Cryst.*, 19, 25, 1986.
- [62] SCHAEFER, D. W., KEEFER, K. D., *Phys. Rev. Letters*, 53, 1383, 1984.

- [63] MARTIN, J. E., and ACKERSON, B. J., *Phys. Rev. A*, 31 [2], 1180, 1985.
- [64] SCHIMIDT, P. W., *J. Appl. Cryst.*, 15, 567, 1982.
- [65] DONATTI, D. A., IBAÑEZ RUIZ, A., and VOLLET, D. R., *J. Non-Cryst. Solids*, 292, 44, 2001.
- [66] SIGEL JR., G. H., In: *Treatise on Materials Science and Technology – Glass I: Interaction with Electromagnetic Radiation*. Vol 12, Eds. Minory Tomozawa and Robert H. Doremus, Academic Press, N. York, 1977.
- [67] WENDLANT, W., *Thermal analysis*, 3rd. ed., Wiley: Nova lorque, p. 213-460, 1985.
- [68] HEMMINGER, W., *Calorimetry and Thermal analysis of Polymers*; ed. Mathot, M. B. F., Hanser: Munique, p. 18-45, 1994.
- [69] LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOL, G., and VENTURELLI, B., *Catalisys. Today*, 41, p. 207- 221, 1998.
- [70] GREGG, S. J. E., SING, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2^a Edition, Academic Press, London, 1982.
- [71] DUNCAN, J., SHAW, *Introduction to Colloid & Surface Chemistry*, 4^a Edition, Butterworth- Heinemann, Oxford, 1996.
- [72] KENNETH SING, *Colloids and Surfaces A*, 9, 187-188, 2001.
- [73] FRELTOFT, T., KJEMS, J. K., and SINHA, S. K., *Phys. Rev. B* **33** 269, 1986.
- [74] TEIXEIRA, J., *J. Appl. Crystallogr.* **21** 781, 1978.

- [75] LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOL, G., VENTURELLI, B., *Catal. Today*, 41, p. 207, 1990
- [76] RAULT, J., NEFFATI, R., and JUDEINSTEIN, P., *Eur. Phys. J. B* **36** 627, 2003.
- [77] VOLLET, D. R., DONATTI, D. A., and IBAÑEZ RUIZ, A., *Phys. Rev. B* **69** 064202, 2004.
- [78] GLATTER, O., and KRATKY, O., *Small Angle X-ray Scattering* (London: Academic) p.136, 1982.
- [79] VOLLET, D. R., DONATTI, D. A., IBAÑEZ RUIZ, A., and GATTO, F. R., *Phys. Rev. B* **74** 024208, 2006.
- [80] SCHERER, G. W., *J. Colloid Interface Sci.*, **202** 399, 1998.
- [81] REICHENAUER, G., and SCHERER, G. W., *J. Colloid Interface Sci.*, **236** 385, 2001.
- [82] PFEIFER, P., EHRBURGER-DOLLE, F., RIEKER, T. P., GONZALEZ, M. T., HOFFMAN, W. P., MOLINA-SABIO, M., RODRÍGUES-REINOSO, F., SCHIMIDT, P. W., VOSS, D. J., *Phys. Rev. Letters*, 88, Art. n. 115502, 2002.