

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**TRANSFORMAÇÕES ESTRUTURAIS EM XEROGÉIS  
DE SÍLICA TRATADOS TERMICAMENTE**

**Wadley Calegario de Castro**

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

2005

621 Castro, Wadley Calegato de  
C355t Transformações estruturais em xergéis de sílica tratados  
termicamente / Wadley Calegato de Castro. – Rio Claro :  
[s.n.], 2005  
47 f. : il., tabs., gráfs., fots. + cd-rom, disquete

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

1. Física aplicada. 2. Processo sol-gel. 3.  
Nanoporosidade. 4. Adsorção de nitrogênio. 5. SAXS. 6.  
Análise dilatométrica. I. Título.

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

## Comissão Examinadora

Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

Prof. Dr. Dario Antônio Donatti

Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani

Wadley Calegari de Castro

Rio Claro, 08 de Março de 2005.

Resultado: ***Aprovado***

*Aos meus pais, Antônio Carlos de Castro e Rosângela Aparecida Calegari de Castro e a meu avô Antônio Calegari.*

## Agradecimentos

Aos meus pais Antonio Carlos e Rosângela, meu irmão William, avô Antônio Calegari e ao tio Robson pelo apoio em todos os momentos, pela compreensão, incentivo, confiança e carinho.

Ao prof. Dr. Dimas Roberto Vollet, pela orientação deste trabalho, pelos incontáveis ensinamentos, confiança, pelas palavras de ânimo e principalmente pela grande amizade nestes 6 anos da minha vida acadêmica. Aos professores Dr. Dario Antonio Donatti e Dr. Alberto Ibáñez Ruiz, pela disposição e interesse em colaborar com este trabalho, e principalmente pela atenção, incentivo e amizade.

A todos meus professores de graduação, por serem exemplos de sabedoria e obrigado por todas as conversas informais e esclarecedoras sobre temas diversos que me ajudaram ou ajudarão muito.

Aos grandes amigos-irmãos da turma de Física/99: Igor, Beiguinho, William, Luciana, Kung, Humberto, Gui, Ramirez, Zé Sérgio, Marcelo Otto e Madu (em memória), 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 grandes companheiros e amigos de república: Diogo, Sakai, Gallão, Beto, Basilhão e Beronha. Aos momentos de grande alegria proporcionados e pela compreensão nos momentos de ausência. Pelas longas conversas na madrugada (todas muito proveitosas) e obrigado por me “agüentarem” nos momentos difíceis e me ajudarem a superá-los. Obrigado por serem amigos de verdade e também pelos “churras” tão agitados.

Aos meus amigos de graduação: J6, Heitor, Amanda, Bong6, Bruno, Matheus, Tuta, Chic6o, Z6 Dirceu, Bellesa, Layla, Fer, Brinco, Tubar6o, Chewbacca, Jerry e Marcelo. Pelas boas trocas de id6ias e pelos bons momentos juntos.

Aos meus colegas de mestrado, obrigado pelos grupos de estudos, pelo companheirismo, amizade e por estarem sempre t6o presentes no decorrer deste trabalho. Obrigado tamb6m a todos os colegas do LabMat (Laborat6rio de Materiais), pelo companheirismo e companhia no decorrer de minha inicia6o e mestrado.

As minhas queridas duas fam6lias, que me acolheram com tanto carinho aqui em Rio Claro e que sem estas pessoas certamente teria sido tudo bem mais complicado. Muito obrigado Maria Luiza, Irineu, F6bio, Beatriz e Andr6 – Rosa Maria, Luiz Cavalari, Ana Luisa e Mari. Obrigado por fazerem parte da minha vida.

A Mariana, por ter compreendido as aus6ncias, pela confian6a e lealdade, pelas palavras confortantes e pelo carinho. Obrigado por voc6 permanecer do meu lado nos momentos mais importantes da minha vida, este trabalho tamb6m 6 seu.

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

# ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| <b>Capítulo I – Introdução</b>                                     | 01 |
| <b>Capítulo II – O processo sol-gel</b>                            | 03 |
| 2.1 O processo sol-gel dos alcóxidos de silício                    | 05 |
| 2.1.1 Hidrólise e Policondensação                                  | 05 |
| 2.1.2 Geleificação e Envelhecimento                                | 07 |
| 2.1.3 Secagem  | 09 |
| 2.1.3.1 Xerogéis   | 09 |
| 2.1.3.2 Aerogéis   | 11 |
| 2.1.3.3 Criogéis   | 11 |
| <b>Capítulo III – Métodos Experimentais</b>                        | 12 |
| 3.1 Preparação de Amostras   | 12 |
| 3.2 Tratamento Térmico   | 13 |
| 3.3 Caracterização de Amostras                                     | 14 |
| 3.3.1 Adsorção de Nitrogênio                                       | 14 |
| 3.3.1.1 Área Superficial BET                                       | 17 |
| 3.3.1.2 Distribuição do Tamanho de Poros e o Método <i>t</i> -Plot | 19 |
| 3.3.2 Espalhamento de raios-X à baixo ângulo – SAXS                | 21 |
| 3.3.2.1 Antecedentes Teóricos                                      | 21 |
| 3.3.2.2 SAXS – experimental  | 24 |
| 3.3.3 Análise Térmica Dilatométrica                                | 24 |



|   |    |
|---|----|
| <b>Capítulo IV – Resultados e Discussão</b>       | 26 |
| 4.1 Adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K             | 26 |
| 4.2 Espalhamento de raios-X à baixo ângulo – SAXS | 31 |
| 4.3 Análise Dilatométrica (DL)                    | 35 |
| <b>Conclusões</b>                                 | 43 |
| <b>Sugestões para trabalhos futuros</b>           | 44 |
| <b>Referências Bibliográficas</b>                 | 45 |

## Resumo

Xerogéis monolíticos de sílica foram preparados pelo processo sol-gel a partir da hidrólise ácida do TEOS sob estimulação ultrasônica. A evolução da estrutura de poros de xerogéis foi estudada isotermicamente pelas técnicas de adsorção de nitrogênio e espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS). Os xerogéis apresentam em temperaturas intermediárias uma estrutura de poros, que ocupa cerca de 29% do volume, com os poros distribuídos na faixa de tamanhos abaixo de cerca de 5 nm e o volume de poros crescendo exponencialmente na região de microporos. A superfície específica da estrutura é de cerca de 390 m<sup>2</sup>/g e o diâmetro médio de poro de cerca de 1,9 nm.

A eliminação da nanoporosidade nos xerogéis é prontamente acelerada em temperaturas acima de cerca de 1173 K pela ação de um mecanismo de sinterização por fluxo viscoso. O processo de eliminação dos nanoporos se dá de tal modo que o volume de poros e a superfície específica diminuem enquanto que o tamanho médio dos poros permanece constante. A distribuição relativa dos poros também se mantém constante durante o processo de eliminação, uma vez que as curvas de distribuição de tamanho de poros normalizadas pelo volume total de poros podem ser todas sobrepostas, independente do tratamento térmico. Os valores do tamanho médio de poros e da superfície específica obtidos por adsorção de nitrogênio são concordantes com os valores obtidos por SAXS.

Um estudo cinético não isotérmico da eliminação de poros foi conduzido medindo-se a contração linear em ensaios dilatométricos, realizados com diferentes taxas de aquecimento, em amostras cilíndricas monolíticas de xerogéis previamente tratados a 1023 K por 10 horas. O estudo cinético não isotérmico por contração linear pôde ser aplicado a uma faixa de até cerca de 60% da fração de volume de poros eliminada ( $\alpha$ ). A energia de ativação aumenta de 3,2.10<sup>2</sup> kJ/mol para  $\alpha \sim 6\%$  até 4,4.10<sup>2</sup> kJ/mol para  $\alpha \sim 44\%$  da fração de volume de poros eliminada. Estes resultados são compatíveis com um processo de eliminação de poros por sinterização por fluxo viscoso, com o a concentração de hidroxilas diminuindo como a fração de poros eliminada. Todas as curvas das frações de volume eliminadas  $\alpha$  versus  $T$  podem ser colocadas em uma mesma curva através de re-escalamento apropriado do eixo  $T$ , independente da taxa de aquecimento. Esta propriedade de escala sugere que o caminho para o processo de sinterização é sempre o mesmo, independente da taxa de aquecimento; a diferença é que a sinterização ocorre com velocidade maior em temperaturas mais altas.

## Abstract

Monolithic silica xerogels were prepared by sol-gel process from acid hydrolysis of TEOS stimulated by ultrasound. The pore structure evolution was studied isothermally by means of nitrogen adsorption and small-angle x-ray scattering (SAXS). The xerogels exhibit at intermediary temperatures a pore structure, which occupy about 29% of the sample volume, formed by pores with size below about 5nm with the pore volume increasing exponentially in the micropore region. The specific surface of the structure is about 390 m<sup>2</sup>/g and the pore mean diameter is about 1.9 nm.

The elimination of the nanoporosity is readily accelerated at temperatures above about 1173 K by the action of a viscous flux sintering mechanism. The nanopore elimination process takes place in such a way that the pore volume and the specific surface area are reduced while the mean pore size remains constant. The relative pore size distribution also remains constant during the elimination process, since the curves of the pore size distribution when normalized by the total pore volume can be matched on a unique curve, independent of the thermal treatment. The values of the pore mean size and the specific surface obtained from nitrogen adsorption are in agreement with those obtained from SAXS.

A nonisothermal study of the kinetic of the pore elimination was carried out measuring the linear shrinkage using dilatometric tests, performed with different heating rates, in cylindrical monolithic xerogel samples previously treated at 1023 K for 10 hours. The study could be applied up to almost 60% of the volume fraction  $\alpha$  of eliminated pores. The activation energy was found increasing from about  $3.2 \times 10^2$  kJ/mol for  $\alpha \sim 6\%$  up to about  $4.4 \times 10^2$  kJ/mol for  $\alpha \sim 44\%$  of the volume fraction of eliminated pores. The sintering process accompanying the nanopore elimination in this set of xerogels is in agreement with a viscous flux sintering process with the hydroxyls content diminishing with the volume fraction of eliminated pores. All the volume fraction of eliminated pores  $\alpha$  versus temperature ( $T$ ) curves can be matched onto a unique curve with an appropriate rescaling of the  $T$  axis, independent on the heating rate. This scaling property suggests that the path of sintering seems the same, regardless of the heating rate; the differences are that the rate is faster at higher temperature.

# Capítulo I

## Introdução

Os primeiros aerogéis de sílica foram preparados em 1931 por Steven S. Kistler da faculdade do pacífico de Stockton, Califórnia [1]. Seu objetivo foi provar que um gel continha uma rede sólida contínua do mesmo tamanho e forma de um gel úmido. A maneira de provar esta hipótese foi remover o líquido do gel úmido sem danificar as características do sólido através de um processo de secagem denominado supercrítico. A secagem convencional do gel produz, alternativamente, materiais com menor porosidade e menor tamanho de poros, denominados xerogéis. Depois de uma série de dificuldades e inovações, a produção de aerogéis e xerogéis através do processo sol-gel tornou-se uma ferramenta útil na preparação de uma variedade de materiais vítreos e vitro-cerâmicos, principalmente a partir da hidrólise de alcóxidos de silício.

O processo sol-gel permite a obtenção de uma rede sólida contínua, a partir de reativos em estado líquido que constituem o sol inicial. Esta rede, obtida por geleificação à temperatura ambiente ou com um pequeno estímulo de temperatura, se caracteriza por possuir altos valores de porosidade e superfície específica [1].

Utilizando o método sol-gel, é possível obter partículas de sílica de diferentes tamanhos pela mudança dos parâmetros da reação, tais como pH, temperatura, concentração dos reagentes, catalisador, etc. É também possível modificar a natureza química da superfície da partícula. A química do processo sol-gel dos alcóxidos de silício evita a formação de sais indesejáveis e permite um grau maior de controle de pureza dos produtos finais.

A caracterização e o controle da porosidade associada aos géis de sílica produzidos pela técnica sol-gel são importantes em muitas aplicações do material como suporte de catalisadores, alojamento de resíduos ou microorganismos. Os géis de sílica também constituem um meio apropriado para dopagem com diversos materiais com interessantes propriedades ópticas e/ou eletrônicas.

A estrutura e propriedades dos xerogéis têm atraído a atenção de vários pesquisadores para um grande número de aplicações. Por exemplo, os xerogéis de sílica têm sido considerados como matrizes apropriadas para a encapsulação de vários compostos orgânicos [2, 3, 4] e inorgânicos [5, 6]. A estrutura de mesoporos dos xerogéis, com características de interconectividade entre os poros, tem também sido considerada como um importante meio de transporte para uma variedade de aplicações, tais como materiais implantáveis para transporte e liberação controlada de fármacos de pequeno peso molecular em sistemas biológicos [7, 8] e materiais substitutos em processos de membrana em células de combustível [9].

Neste trabalho, estudam-se as transformações estruturais em sonogéis de sílica obtidos pela sonohidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) em função de tratamentos térmicos em temperaturas de até cerca de 1273 K. As amostras em estudo foram caracterizadas pelas técnicas de espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS), análise de tamanho de poro e área de superfície por adsorção de nitrogênio e estudo cinético não isotérmico por análise térmica dilatométrica.

No capítulo 1 foi apresentada uma introdução deste trabalho e no capítulo 2 apresentam-se as principais características do processo sol-gel dos alcóxidos de silício. No capítulo 3 estão descritos os métodos experimentais utilizados para a caracterização de amostras juntamente com os fundamentos teóricos necessários para interpretação dos resultados. No capítulo 4 apresentam-se os resultados obtidos e as discussões decorrentes. Por fim, apresentam-se as principais conclusões desse estudo e sugestões para trabalhos futuros seguidas pelas referências bibliográficas.

## Capítulo II

### O processo Sol-Gel

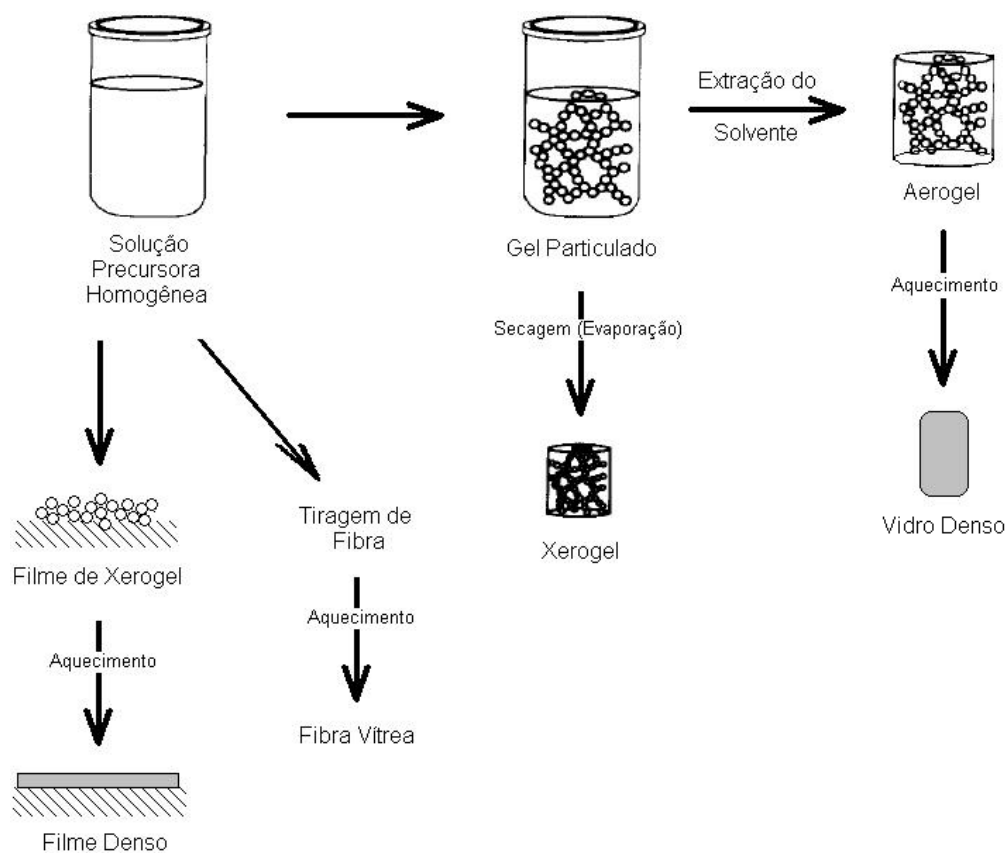
O processo sol-gel é um processo alternativo para preparar materiais vítreos e vitro-cerâmicos sem a necessidade de promover a fusão dos precursores em altas temperaturas. Um *sol* é uma suspensão de partículas coloidais numa fase líquida. Um *gel* consiste de um sólido contínuo no qual se dispersa uma fase líquida de dimensões coloidais. Além de compostos inorgânicos, compostos orgânicos como alcóxidos de silício, titânio, zircônio e outros são usados como precursores para a preparação de diversos tipos de materiais pelo processo sol-gel.

Um *alcano* é uma molécula contendo somente carbono e hidrogênio ligados exclusivamente por ligação simples, como o metano ( $\text{CH}_4$ ) e etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), cuja fórmula geral se representa por  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Um *alquil* é um ligante formado pela remoção de um hidrogênio (próton) da molécula de *alcano*, produzindo, por exemplo, *metil* ( $-\text{CH}_3$ ) ou *etil* ( $-\text{C}_2\text{H}_5$ ). Um *álcool* é uma molécula formada pela adição de um grupo *hidroxila* (OH) a uma molécula de um *alquil*, como o *metanol* ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ou *etanol* ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Um *alcóxido* é um ligante formado pela remoção de um próton de uma *hidroxila* ou de um *álcool* [1].

Na obtenção de vidros por processo sol-gel, vários tipos de aplicações em inúmeras áreas são possíveis obtendo-se materiais geralmente com excelentes propriedades de acordo com os propósitos. Como por exemplo, na preparação de revestimento (coating) com o propósito de modificar propriedades óticas, elétricas, mecânicas e térmicas da superfície, ou na preparação de materiais porosos (materiais sem a densificação final) que podem ser utilizados como ultrafiltros, separadores de gases, substratos, entre outros [10, 11].

Nos estágios primários da reação sol-gel, ocorrem algumas oscilações instáveis não-lineares no tamanho da partícula do sol. Estas oscilações são devidas a instabilidades no processo químico produzido pela natureza auto-catalítica da reação: água é um reagente e um produto [12].

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) [13, 14], geleificação, envelhecimento e secagem dos géis [15, 16]. 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 [16]. 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.

Os materiais precursores mais extensivamente utilizados no processo sol-gel para a obtenção de materiais vítreos à base de sílica são os alcóxidos de silício, tetraetilortosilicato (TEOS) e tetrametilortosilicato (TMOS). A reação de hidrólise entre o alcóxido de silício e água pode ser catalisada por ácido ou por base. Alcóxido e água são em geral imiscíveis, de modo que um co-solvente comum, tal como álcool, é normalmente utilizado como meio homogeneizante para promoção da hidrólise no processo convencional [17]. Ultra-som é um método alternativo para promover a hidrólise de alcóxidos sem a necessidade de utilizar solventes alcoólicos [18, 19]. 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.

## 2.1 O processo sol-gel dos alcóxidos de silício

### 2.1.1 Hidrólise e Policondensação

Géis de sílica são mais frequentemente sintetizados a partir da hidrólise do Tetraetilortosilicato (TEOS) ou do Tetrametilortosilicato (TMOS), empregando um ácido (por exemplo o HCl) ou uma base (por exemplo, NH<sub>4</sub>OH) como catalisador da reação [1].

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





onde R é um grupo alquila. A reação de hidrólise (Eq. 1) troca grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH). Em seguida, as reações de condensação envolvendo os grupos silanol (Si-OH) produzem ligações siloxano (Si-O-Si) mais os produtos álcool (ROH) (Eq. 2) ou água (Eq. 3). Devido à água ser um sub-produto da própria reação de condensação, a razão molar  $[H_2O]/[Si]$  ( $r$ ) com valor igual a 2 seria teoricamente suficiente para completar a reação de hidrólise, entretanto, mesmo com água em excesso ( $r > 2$ ) a hidrólise pode não se completar. Isto se deve principalmente a reações reversas que estariam restabelecendo as ligações Si-OR dos alcóxidos, como as reações reversas de esterificação e alcoólise (reversas das Eqs. 2 e 3). Por exemplo, em condições ácidas, a reação de hidrólise do TEOS só fica completamente resolvida das reações de condensação quando  $r$  é maior que 4 [1].

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



A relação molar  $[H_2O]/[Si]$  ( $r$ ), na reação de hidrólise pode variar de 1 a 50 ou mais e a concentração de ácido ou base pode variar de 0.01 a 7 M [20, 21], dependendo do produto final desejado. Inúmeras investigações têm mostrado que variações nas condições de preparação (por exemplo, o valor de  $r$ , o tipo e concentração do catalisador utilizado, o solvente, temperatura e pressão) causam modificações na estrutura e propriedades destes produtos.

Um método alternativo para promover a hidrólise em misturas heterogêneas Alcóxido-Água, sem a necessidade de utilizar solventes alcoólicos para homogeneizar a mistura, foi reportado por Tarasevich [22, 23]. O método se baseia na aplicação de intensa radiação ultra-sônica à mistura heterogênea em presença do catalisador. Imediatamente após o início da hidrólise, há o aparecimento de álcool (que ajuda a dissolução mútua do alcóxido e água) aumentando a taxa de reação juntamente com a ação do ultra-som. Os géis resultantes da hidrólise sob estimulação ultra-sônica são chamados de sonogéis. Zarzycki [24] realizou um estudo sobre os mecanismos envolvidos na sono-catálise, comparando as propriedades

estruturais dos sonogéis com os preparados pelo processo convencional (estes géis recebem o nome de alcoogéis). Este estudo proporcionou observações importantes:

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

No Laboratório de Materiais do Departamento de Física da UNESP, Campus de Rio Claro, a hidrólise ácida de alcóxidos de silício sob estimulação ultra-sônica [19, 25], as características estruturais dos sonogéis resultantes [26, 27] e suas propriedades óticas [28] têm sido estudadas.

### **2.1.2 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 [1].

No momento que o gel se forma, ainda estão presentes muitos clusters na fase sol, aprisionados de alguma maneira nos espaços internos, mas não estão ainda ligados no cluster gigante. Com o envelhecimento, eles se conectam progressivamente à rede e a dureza do gel aumenta. De acordo com esta visão, o gel é consolidado quando a última ligação é formada entre dois grandes clusters para criar o cluster gigante, chamado de *ponto de gel*. Esta ligação não se difere das inúmeráveis outras que se formam antes e depois do ponto de gel, a não ser que, a partir desta, há a criação de uma rede sólida contínua e o sistema apresenta certa resistência elástica.

Uma medida geral da velocidade do processo de geleificação é o tempo de geleificação ( $t_{gel}$ ). O tempo de geleificação poderia ser definido como o tempo necessário para que um certo valor de viscosidade do gel fosse alcançado. O problema é que a taxa de aumento da viscosidade varia com as condições de preparação. Desse modo, um valor particular para a viscosidade pode ser observado segundos antes do tempo de geleificação para um sistema e horas antes para outro. Por isso, é normalmente aceito [29] que  $t_{gel}$  seja determinado pelo instante no qual a viscosidade da solução aumenta abruptamente.

Comumente,  $t_{gel}$  pode ser reduzido por parâmetros que aumentam a taxa de condensação [1, 30]. Para géis de sílica, a geleificação é tipicamente rápida em presença de uma base ou HF do que quando em presença de outros ácidos. A Tabela 2.I compara valores do tempo de geleificação para géis de sílica obtidos por catálise ácida de TEOS:

Tabela 2.I Valores do tempo de geleificação para géis de sílica obtidos por catálise ácida de TEOS [29].

| <b>Ácido</b>     | Ácido/TEOS = 0.1 | <b>pH</b> | <b><math>t_{gel}</math> (min)</b> |
|------------------|------------------|-----------|-----------------------------------|
| HNO <sub>3</sub> |                  | 0,5       | 2880 ± 60                         |
| HCl              |                  | 0,8       | 660 ± 10                          |
| HF               |                  | 1,5       | 9,0 ± 0,1                         |

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

$$\ln(t_{gel}) = A + \frac{E}{RT} \quad (5)$$

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

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

Estudos anteriores mostram que há uma dependência de  $t_{gel}$  com o pH. A velocidade global de condensação apresenta um valor mínimo com pH em cerca de ~1,5 e um máximo no intervalo intermediário por volta de 4 a 5 [13]. Este é o motivo de, em muitos casos, se adotar o procedimento do processo sol-gel em dois estágios: hidrólise em condições ácidas (pH ~ 2), onde ocorre pouca condensação, seguido de uma correção no pH para valores entre 4 a 5, para aumentar a velocidade de condensação e diminuir o tempo de geleificação. Neste trabalho é utilizado este procedimento.

Mesmo após a geleificação, durante o envelhecimento em condições saturadas, as reações de condensação (Eqs. 2 e 3) continuam a ocorrer num processo de polimerização (aumento da conectividade da rede produzida por reações de condensação). Estas mudanças continuam por meses em temperatura ambiente, a taxa de reação depende da temperatura e concentração do pH da solução. Neste processo, a rede se contrai, expulsando parte do líquido dos poros, em um fenômeno denominado sinérise [31].

### **2.1.3 Secagem**

Dependendo da técnica utilizada para a obtenção do produto final, os géis resultantes são classificados de acordo com a nomenclatura: xerogel (secagem por evaporação do solvente), aerogel (extração supercrítica do solvente) e criogel (solvente é removido por sublimação).

#### **2.1.3.1 Xerogéis**

Os xerogéis são obtidos quando a fase líquida (remanescente das reações de hidrólise e policondensação) é retirada por processo convencional (evaporação) em estufas com temperaturas inferiores a 573 K. Uma vez que secagem é o processo mais crítico quando se pretende obter peças monolíticas, o procedimento deve ser muito lento para evitar as trincas, já que tensões capilares podem alcançar valores bastante elevados devido à dissimilaridade de tamanhos de poros presentes na rede. Este processo de secagem pode ser dividido em 4 fases principais:

1. *Período de Taxa Constante (CRP)* – nesta fase, há uma diminuição no volume do gel igual ao volume do líquido perdido por evaporação [13]. Nesta fase ocorrem as maiores

modificações no volume, peso e estrutura do gel. O menisco líquido/vapor é mantido fora do gel na superfície de secagem externa do gel, sendo incapaz de penetrar os poros que se contraem por força da tensão superficial. Neste processo, a rede se contrai enquanto o gel permanece no estado saturado. Recebe este nome porque a taxa de evaporação por unidade de área da superfície de secagem é independente do tempo.

2. *Ponto Crítico* – o fim do primeiro estágio, quando o encolhimento crítico da fase anterior pára e podem ocorrer trincas na amostra. Além do ponto crítico, o gel se expande ligeiramente com a evolução da secagem, devido a forças compressivas na rede resultantes da evaporação do líquido.
3. *Primeiro Período de Queda de Taxa (FRP1)* – Neste período, a taxa de evaporação diminui, a rede já está forte para resistir a maiores contrações. O raio do menisco vapor/líquido torna-se suficientemente pequeno para o menisco entrar no poro, que então começa a se esvaziar. Pequenas variações no peso e volume são observadas, porém, devido a tensões internas pelo esvaziamento dissimilar dos poros frequentemente desenvolvem-se trincas na amostra.
4. *Segundo Período de Queda de Taxa (FRP2)* – Neste último estágio de secagem o fluxo de líquido para a superfície da amostra cessa e o líquido é removido por evaporação e difusão através dos poros. A evaporação ocorre dentro da amostra, a temperatura da superfície se aproxima da ambiente e a taxa de evaporação fica mais suscetível às condições externas (temperatura, umidade, etc) [1, 15].



**Figura 2.2** – Amostra de gel (xerogel) pronta para tratamento térmico (LabMat – Unesp – Rio Claro)

### **2.1.3.2 Aerogéis**

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

Numa primeira etapa, troca-se a fase líquida (remanescente das reações de hidrólise e policondensação) por um único solvente, por exemplo: etanol, metanol, acetona, CO<sub>2</sub> líquido ou mesmo a água. Em seguida, numa autoclave, o solvente é removido por extração supercrítica, isto é, em condições de temperatura e pressão acima das do ponto crítico do solvente em questão [32, 33]. Os aerogéis assim obtidos possuem características muito próximas das do gel úmido e podem apresentar até cerca de 98% de espaço livre (altíssima porosidade).

### **2.1.3.3 Criogéis**

São obtidos quando a fase líquida da amostra é congelada e removida por sublimação sob vácuo [34]. Desta maneira também se evitam as forças capilares (não há menisco líquido/vapor). Os géis obtidos possuem propriedades estruturais bem parecidas com as dos aerogéis citados anteriormente, porém exigem um tempo mais longo de preparação. É o menos usual dos processos de secagem na preparação de géis secos.

## Capítulo III

### Métodos Experimentais

#### 3.1 Preparação de Amostras

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

- 25 mL TEOS (Aldrich, 98 %)
- 8 mL H<sub>2</sub>O (destilada e deionizada)
- 5 mL HCl (Ácido Clorídrico) - 0,1 N

Esta mistura foi estimulada por ultrassom (Thornton/Unique – 20kHz) durante um período de 10 minutos. Nestas condições, a taxa de hidrólise atinge seu máximo valor em cerca de 4 minutos depois do início da ultrasonificação. Este ponto pode ser facilmente observado pelas modificações nas propriedades da mistura a qual passa de uma aparência heterogênea e pouco transparente, que responde ruidosamente à ação do ultrassom, para uma forma homogênea translúcida e silenciosa à ação do ultrassom. A aplicação do ultrassom segue por mais 6 minutos sem nenhuma modificação aparente. Ao final deste processo o pH da solução é cerca de 2. A seguir acrescentam-se:

- 14,3 mL de H<sub>2</sub>O (diluir o sol e obter peças monolíticas)
- 2 minutos de ultrassom (completar homogeneização)

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

- 3,3 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  - 0,1 N (para correção do pH, acelerando a geleificação)

O pH da solução final é cerca de 5.

Um conjunto de amostras foi preparado em recipientes plásticos cilíndricos selados (~7 mL, ~2 cm de diâmetro) para estudos isotérmicos por SAXS e adsorção de nitrogênio. Um outro conjunto foi preparado em tubos de ensaio (diâmetro ~1,0 cm) selados com filme parafinado para estudos de contração linear não isotérmica. As amostras nos recipientes selados permaneceram a 313 K em condições saturadas para geleificação e envelhecendo por cerca de 10 dias.

Para a obtenção dos xerogéis, os frascos selados dos géis envelhecidos foram levemente abertos e a temperatura foi elevada a 333 K com o objetivo de iniciar um processo lento de secagem (evaporação do solvente). Estas amostras permaneceram em secagem nestas condições por cerca de 45 dias, antes dos tratamentos térmicos específicos.

### **3.2 Tratamento Térmico**

Os xerogéis resultantes foram tratados termicamente em mufla (temperatura máxima de 1473 K) acoplada a uma CPU, controladora de rampas e patamares de temperatura.. Com o propósito de se evitarem trincas e quebras das amostras, foram utilizadas taxas de aquecimento muito lentas, que chegavam a ser de até cerca de 3 K/h em temperaturas abaixo de 283 K. Terminado o tratamento, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente, com a taxa de esfriamento do próprio forno (~1.5 K/min).

As amostras foram tratadas isotermicamente por 10 horas em temperaturas de até cerca de 1273 K para serem caracterizadas por adsorção de nitrogênio e SAXS. Para o estudo não isotérmico de contração linear por análise dilatométrica as amostras foram previamente tratadas por 10 horas na temperatura de 1023 K.



### 3.3 Caracterização de Amostras

#### 3.3.1 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 catalisadores sendo critérios cruciais para catalisadores sólidos determinando a acessibilidade de sítios ativos e, desta maneira, a atividade catalítica [35]. A arquitetura de poros de um catalisador heterogêneo 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 [36]:

|              |                |
|--------------|----------------|
| Microporos   | < 2 nm         |
| Mesoporos    | 2 nm até 50 nm |
| Macroporosos | > 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 [36].

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

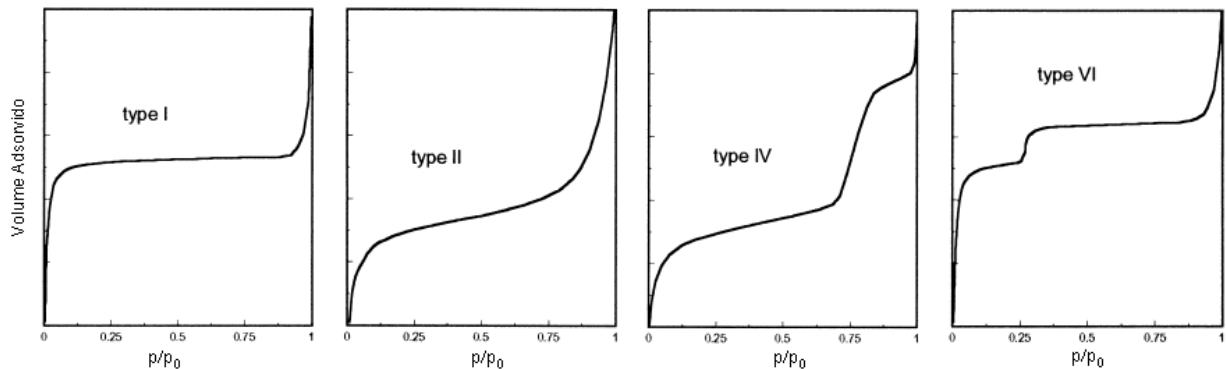
No caso de um sólido de composição e textura definidas, o volume ( $V_m$ ) adsorvido a uma temperatura ( $T$ ) depende somente da pressão de equilíbrio ( $p$ ), de tal forma que:

$$V_m = f(p/p_0)_T \quad (6)$$

sendo  $p_0$  a pressão de saturação do gás.

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

A forma da isoterma depende da textura do sólido poroso. Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) seis tipos podem ser classificados, porém quatro tipos são mais usualmente encontrados na caracterização de catalisadores [35, 37], conforme esquematizados na Fig. 3.1.



**Figura 3.1** – Os quatro tipos de isotermas de adsorção usualmente encontrados por adsorção de nitrogênio [38].

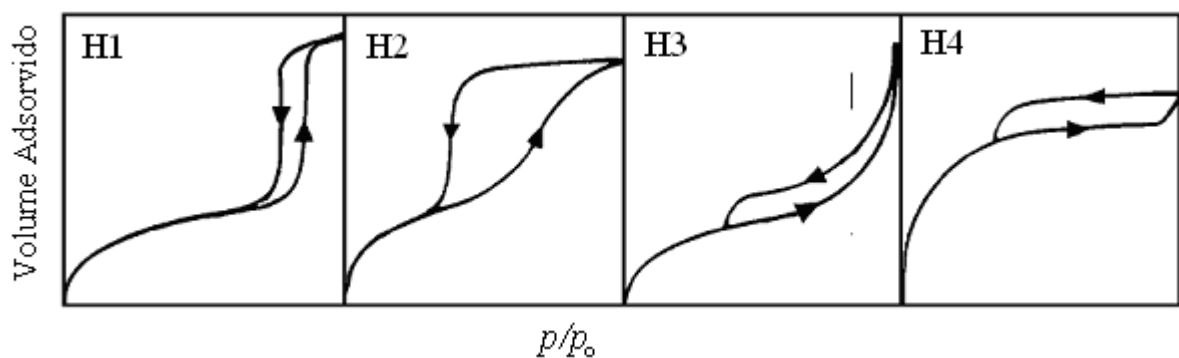
- *Isoterma Tipo I (Sólidos Microporosos)*: ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Caracteriza sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro da molécula do gás. A adsorção se dá a pressões relativas muito baixas devido à forte interação entre a parede de poros e o adsorbato [35].
- *Isoterma Tipo II (Sólidos Macroporosos)*: em baixa pressão relativa, a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas é o processo prevalecente, enquanto que em alta pressão relativa, a adsorção multicamada acontece de modo que a espessura do adsorbato aumenta progressivamente até a pressão de condensação ser alcançada [37].
- *Isoterma Tipo IV (Sólidos Mesoporosos)*: Em baixas pressões relativas o processo não difere do que acontece nos sólidos macroporosos. Em altas pressões relativas, a adsorção em mesoporos se dá com a formação de multicamada até ocorrer condensação naquela

classe de poros correspondente à pressão em questão. O volume adsorvido cresce à medida que o volume da classe de mesoporos cresce [35].

- *Isoterma Tipo VI (Sólidos Ultramicroporosos)*: A pressão na qual se dá a adsorção depende da interação superfície-adsorbato, então, se o sólido é energeticamente uniforme, todo o processo ocorre a pressões bem definidas e uma isoterma graduada pode ser esperada, cada degrau é correspondente à adsorção sobre um grupo de lugares [37].

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 [35].

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



**Figura 3.2** – Tipos mais frequentes de histereses em isotermas de adsorção [38].

- *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 [37].

### 3.3.1.1 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 [36].

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

$$S = \frac{V_m \sigma N_a}{M} \quad (7)$$

onde  $N$  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 [38]:

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

- c) As moléculas adsorvidas podem agir como uma nova superfície de adsorção, e o processo pode repetir ele mesmo;
- d) O calor de adsorção de todas as monocamadas, 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

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_0}{1-p/p_0} \frac{1-(n+1)(p/p_0)^n + n(p/p_0)^{n+1}}{1+(c-1)(p/p_0) - c(p/p_0)^{n+1}} \quad (8)$$

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

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_0}{(1-p/p_0)(1+(c-1)p/p_0)} \quad (9)$$

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 9 válida somente para pressões relativas ( $p/p_0$ ) compreendidas entre 0,05 e 0,35. Neste domínio de pressão, a quantidade  $p/V_{ads}(p - p_0)$  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:

$$V_m = \frac{1}{a + b} \quad (10)$$

Desta forma, a área de superfície específica  $S_{\text{BET}}$  do sólido corresponde à área de superfície num 1 g de sólido recoberta pelo número de moléculas de gás contidas no volume de monocamada  $V_m$  (Equação 7).

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

### 3.3.1.2 Distribuição de Tamanhos de Poros e o Método $t$ -Plot

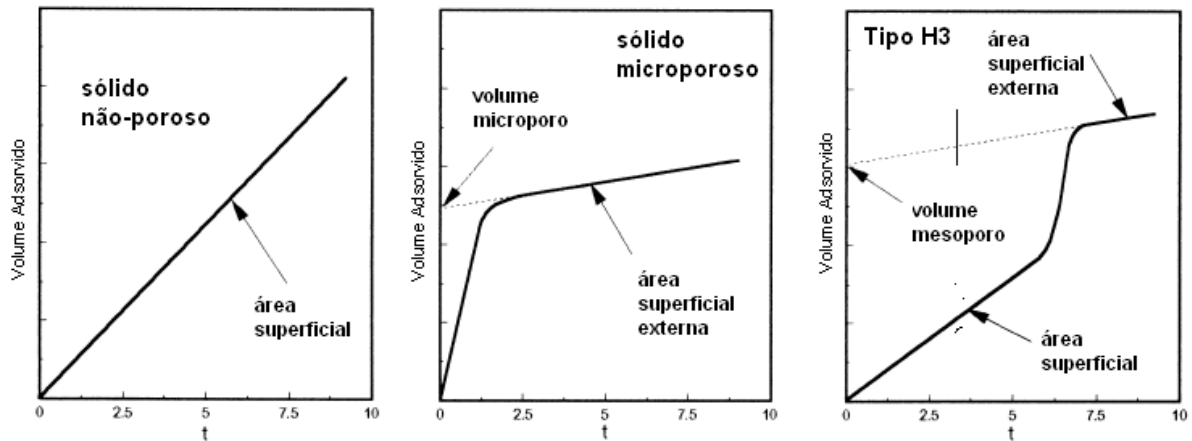
Muitos métodos, baseados na Equação de Kelvin, têm sido desenvolvidos para descrever o processo de condensação capilar na adsorção. A cada aumento da pressão ocorre aumento da espessura da camada adsorvida nas paredes dos poros e, particularmente, a condensação capilar nos poros cujo raio do núcleo (i.e.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

$$r_k = \frac{-2\gamma v_1}{RT \ln(p/p_0)} \quad (11)$$

onde  $v_1$  é o volume molar e  $\gamma$  a tensão superficial do líquido condensado.

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

Para o cálculo de volume de microporos, o método  $t$ -plot é o mais usado. O método  $t$ -plot baseia-se na observação de que, o volume adsorvido por unidade de superfície (espessura estatística  $t$  da camada adsorvida) versus pressão segue uma curva única independente do sólido. Então, traçando a curva  $V_{\text{ads}}$  versus  $t$  (o então chamado  $t$ -plot) uma linha reta passando pela origem do eixo é obtida (Fig. 3.3). A inclinação  $m$  é diretamente proporcional à área superficial  $S$  do sólido [38].



**Figura 3.3** – As formas de  $t$ -plot usualmente encontradas em adsorção de nitrogênio [38].

Se os microporos estão presentes, conforme eles são progressivamente preenchidos, a superfície de adsorção diminui decrescendo a inclinação da curva  $t$  (antes do preenchimento completo dos microporos) até que uma linha reta com inclinação correspondente à área superficial externa dos microporos seja observada (normalmente). Se extrapolado para  $t = 0$ , esta linha dá um intercepto positivo correspondente ao volume adsorvido necessário para preencher os microporos.

O sucesso do método para obtenção da distribuição de poros depende da escolha da isoterma de referência (isoterma utilizada para determinar a dependência de  $t$  vs.  $p/p_0$ ). No limite de formação da primeira camada da isoterma ela depende da interação superfície-adsorbato que está representada pelo parâmetro ( $c$ ) na equação do BET. Obviamente uma isoterma de referência adequada para todos os sólidos não existe. Muitas isotermas têm sido propostas como referência para diferentes classes de sólidos (óxidos, carvões ativos e assim por diante). A forma matemática mais amplamente utilizada como parte da isoterma de referência é a de Harkins & Jura para poros cilíndricos:  $t = (13.99/(0.034 - \log p/p_0))^{1/2}$  [38].

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

$$r_p = r_K + t \quad (12)$$

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

O método de Harkin & Jura tem sido aplicado para obtenção da distribuição em volume de poros em função do tamanho de poros. A escolha de um modelo geométrico de poros permite o cálculo da área superficial em função do tamanho de poros.

### 3.3.2 Small Angle X-ray Scattering - SAXS

#### 3.3.2.1 Antecedentes Teóricos.

Partículas (ou fase subdividida) de dimensões coloidais dispersas numa matriz de densidade eletrônica homogênea apresentam espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) [39]. Num sistema isotrópico, a intensidade de SAXS,  $I(q)$ , função da forma e tamanho das partículas, é descrita em termos do módulo do vetor de espalhamento do espaço recíproco,  $q$ , definido por

$$q = (4\pi/\lambda) \text{sen}(\theta/2) \quad (13)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $\theta$  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

$$L \sim 1/q \quad (14)$$

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 [39]

$$I(q) = N(\Delta\rho)^2 v^2 \exp(-R_G^2 q^2/3) \quad (15)$$



onde  $R_G$  é o raio de giração das partículas de volume  $v$  e  $\Delta\rho$  a diferença entre as densidades eletrônicas das partículas e da matriz na qual elas estão dispersas. A lei de Guinier deve ser observada para pequenos valores de  $q$  tal que  $qR_G < 1$ .

O raio de giração é análogo ao raio de inércia da mecânica clássica. Ele define a distância média quadrática de todos os elétrons do centro de gravidade da partícula.  $R_G$  é uma medida intuitiva do tamanho espacial do objeto espalhador e é definido pela integral ao longo do volume da partícula:

$$R_G^2 = \frac{\iiint r^2 dv}{\iiint dv} \quad (16)$$

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

$$R_G^2 = \frac{3}{5}r^2 \quad (17)$$

Se o sistema é polidisperso, isto é, há uma distribuição de tamanho de partículas, então o valor de  $R_G$  observado através da lei de Guinier tem peso muito grande das maiores partículas [39]. Neste caso, apenas um valor médio de  $R_G$  com peso muito grande das maiores partículas espalhando pode ser obtido a partir da Equação 15 através de um gráfico  $\log I(q)$  versus  $q^2$ .

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

$$I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S q^{-4} \quad (18)$$

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  $\varphi$  e  $(1-\varphi)$ ), desde que  $qL \gg 1$  para qualquer dimensão  $L$  das partículas (ou fases) e que a interface tenha um

contorno nítido (não difuso) [41] e seja perfeitamente lisa (superfície não fractal). Um gráfico de  $\log I(q)$  versus  $\log q$  para um tal sistema resulta numa reta com inclinação  $-4$  na região de Porod, de modo que a quantidade  $I(q)q^4$  permanece constante, uma quantidade denominada constante da lei de Porod freqüentemente indicada por  $K_P$ . Ou seja:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = K_P = 2\pi(\Delta\rho)^2 S \quad (19)$$

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

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \varphi(1-\varphi)V \quad (20)$$

onde  $\varphi$  e  $(1-\varphi)$  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. 19). A integral  $Q$  permanece invariante durante transformações que mantêm constante as frações de volume das fases e a diferença de densidade eletrônica ( $\Delta\rho$ ). Isto acontece, por exemplo, num sistema de partículas crescendo por "coarsening" ou num processo de agregação.

Das Eqs. 19 e 20, vêm [40]

$$\frac{S}{V} = \pi\varphi(1-\varphi) \frac{K_P}{Q} \quad (21)$$

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

Em adição, no caso de partículas sólidas e poros compondo a estrutura com porosidade  $\varphi$ , o tamanho de poros médio  $l_{\text{Porod}}$  e o tamanho de partículas sólidas  $l_S$  pode ser obtido por:

$$l_{\text{Porod}} = 4\varphi/(S/V) \quad ; \quad l_S = 4(1-\varphi)/(S/V) \quad (22)$$

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

### 3.3.2.2 SAXS - experimental

As medições de SAXS foram realizadas em amostras em pó, usando radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com comprimento de onda de  $\lambda = 0,1608$  nm e feixe colimado através de um conjunto de fendas, definindo uma geometria pontual. Um detector unidimensional sensível à posição foi utilizado para coletar os dados de intensidade  $I(q)$  em função do vetor de espalhamento  $q$  no intervalo de  $q_0 = 0,095$  nm<sup>-1</sup> a  $q_m = 3,1$  nm<sup>-1</sup> com resolução  $\Delta q = 4,98 \times 10^{-3}$  nm<sup>-1</sup>. Os dados foram corrigidos pelo espalhamento parasita e pela atenuação da amostra.

### 3.3.3 Análise Térmica Dilatométrica

As técnicas de análises térmicas nos permitem acompanhar eventos térmicos tais como transições de fases como as de primeira ordem por Análise Térmica Diferencial (DTA), variações de massa como algumas reações de decomposição por Análise Termogravimétrica (TG) e variações da dimensão linear por Análise Dilatométrica (DL). Em geral, a variável em questão é monitorada em função da temperatura num processo de aquecimento a uma taxa constante [42].

A dilatometria monitora a dimensão linear de uma amostra em função da temperatura, num processo de aquecimento a uma taxa constante. Através desta técnica analisamos diretamente a variação da dimensão (expansão/contração) do material em função da temperatura e do tempo.

Os métodos cinéticos não-isotérmicos são baseados na hipótese de que uma reação não-isotérmica (ou um processo de eliminação de poros) ocorre isotermicamente em um tempo infinitesimal  $dt$ , no qual a taxa de reação  $d\alpha/dt$  é dada por [43, 44]

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (23)$$

onde  $\alpha$  é a fração de poros eliminada no tempo  $t$ ,  $E$  a energia de ativação,  $R$  a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura absoluta e  $Af(\alpha)$  um fator cinético, onde  $A$  é um fator de frequência e  $f(\alpha)$  uma função da fração da porosidade eliminada.

Se a taxa de aquecimento da amostra é  $\beta = dT/dt$  então a Equação 23 pode ser escrita na forma

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (24)$$

A energia de ativação  $E$  pode ser obtida diretamente da Equação 24 traçando-se a curva  $\log[\beta(d\alpha/dT)]$  versus inverso da temperatura ( $1/T$ ) para um dado valor constante de  $\alpha$  obtido com diferentes taxas constantes de aquecimento  $\beta$ . A inclinação desta reta será igual a  $-E/R\ln 10$  e o intercepto igual a  $\log[Af(\alpha)]$ .

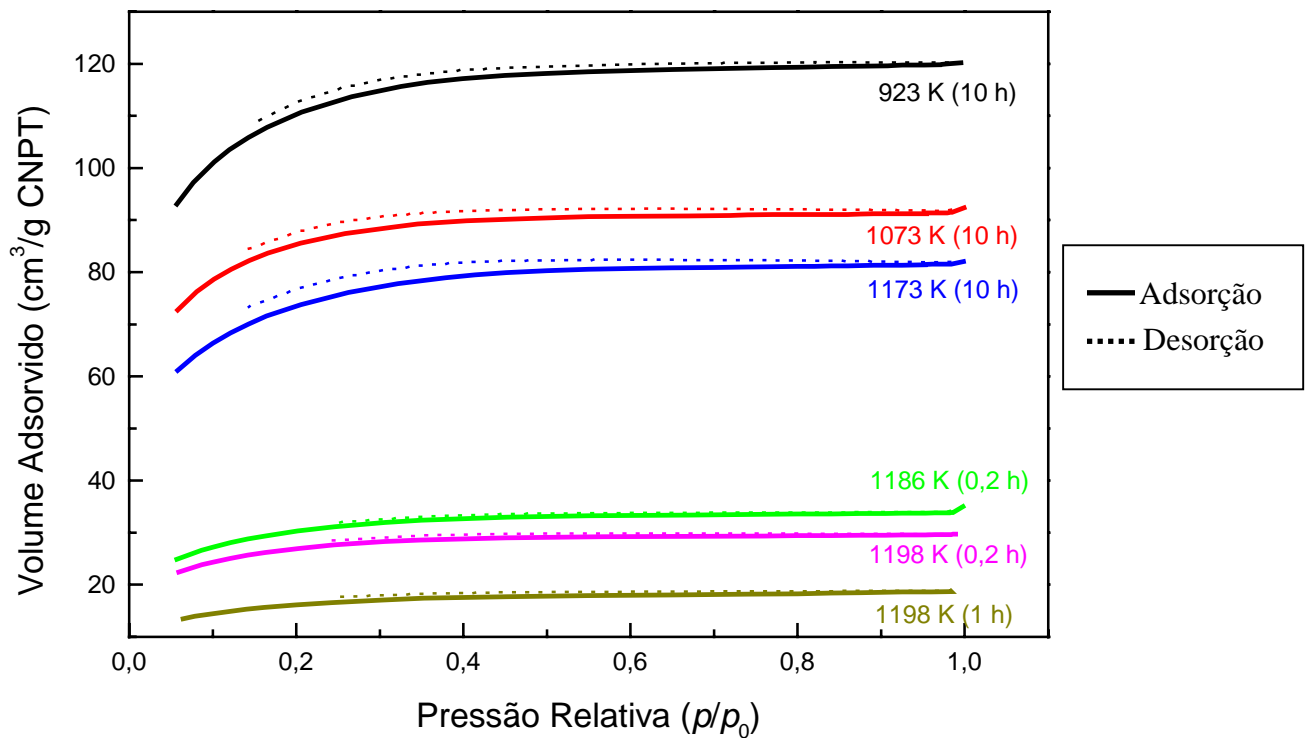
O aparelho utilizado para a análise dilatométrica foi o Sistema de Análises Térmicas BP3000 – BP Engenharia, (Analisador Térmico Diferencial, Termogravímetro e Termodilatômetro) capaz de operar em temperaturas de até 1473 K, acoplado a uma CPU e um sistema para controle da taxa de aquecimento. Os ensaios dilatométricos foram realizados em amostras idênticas com taxas diferentes de aquecimento com valores iguais a 2, 5, 10, 12,5 e 15 K/min. Os dados obtidos diretamente do aparelho de análises térmicas são: a variação relativa de comprimento da amostra  $\Delta L/L_0$ , a temperatura instantânea  $T$  e a primeira derivada da curva  $\Delta L/L_0$  versus  $T$ ,  $d(\Delta L/L_0)/dT$ .

## Capítulo IV

### Resultados e Discussão

#### 4.1 Adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K

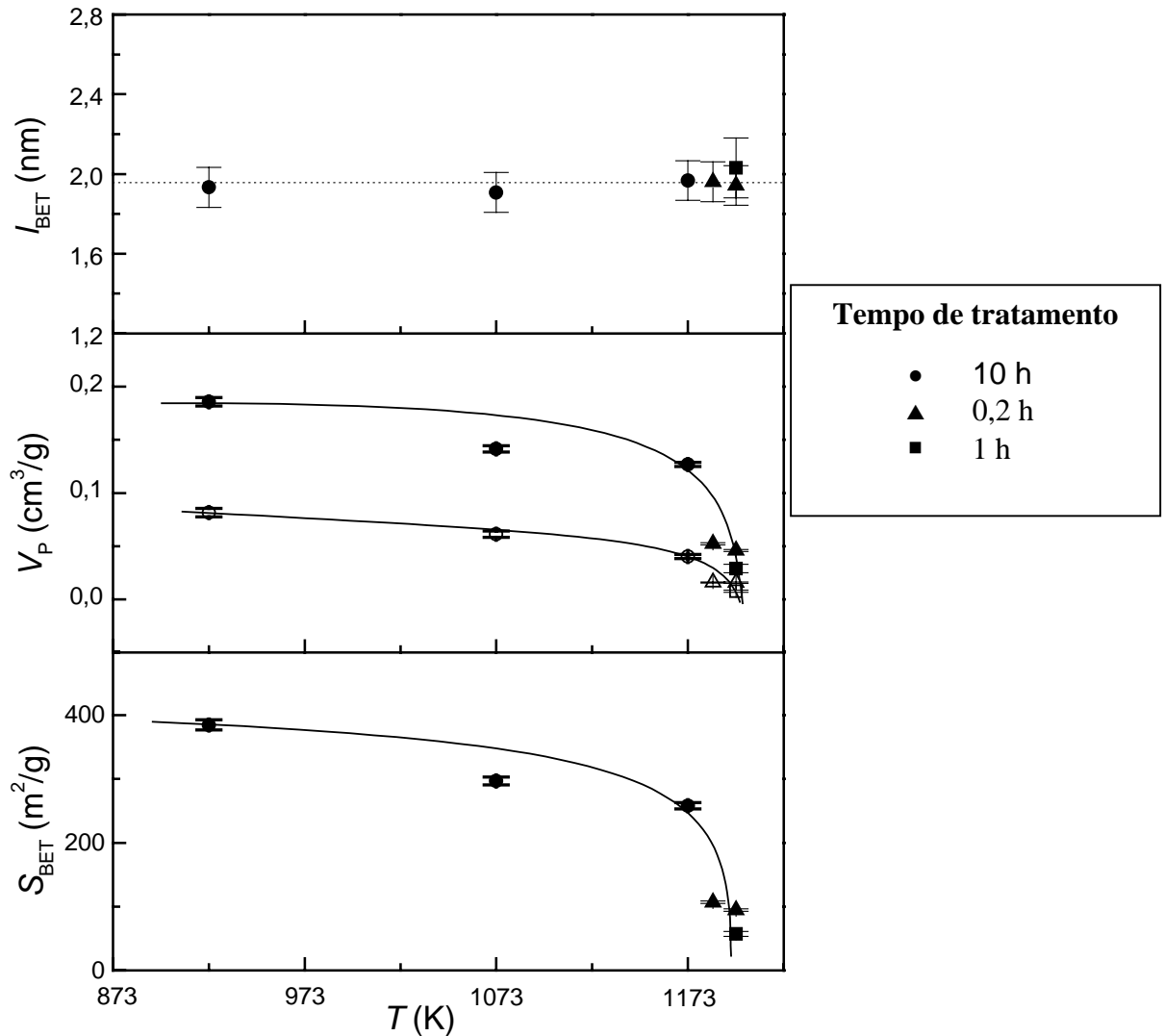
A Figura 4.1 mostra as isotermas de adsorção a 77 K dos xerogéis tratados termicamente em diferentes temperaturas e tempos. De acordo com a IUPAC (*International Union Pure and Applied Chemistry*) [38], estes xerogéis exibem isotermas de adsorção que são mais propriamente classificadas como sendo do Tipo I. O aumento de volume de nitrogênio adsorvido observado na região de pequenas pressões relativas indica que os xerogéis têm porosidade composta essencialmente de microporos (diâmetro < 20 Å).



**Figura 4.1** - Isothermas de adsorção de nitrogênio a 77 K para uma série de xerogéis tratados termicamente em diferentes temperaturas e tempos.

A Figura 4.1 mostra que há um claro decréscimo do volume total de gás adsorvido com o aumento da temperatura de tratamento indicando que certa quantidade de microporos é eliminada com a temperatura.

A evolução dos parâmetros estruturais obtidos através das isothermas de adsorção para os xerogéis tratados em diferentes temperaturas e tempos é mostrada na Figura 4.2. A Tabela 4.I mostra em função do tratamento térmico os valores da superfície específica BET ( $S_{\text{BET}}$ ), do volume total de poros por unidade de massa  $V_{\text{p}}$ , do volume de microporos  $V_{\text{micro}}$  pelo método  $t$ -plot e do tamanho médio de poros ( $l_{\text{BET}} = 4V_{\text{p}}/S_{\text{BET}}$ ), junto com os valores avaliados da densidade aparente da amostra  $\rho$ , calculada através da expressão  $(1/\rho) = (1/\rho_s) + V_{\text{p}}$  usando  $2,2 \text{ g/cm}^3$  para a densidade da sílica  $\rho_s$ , e da porosidade  $\varphi$  calculada por  $\varphi = (\rho_s - \rho)/\rho_s$ .



**Figura 4.2** - Parâmetros estruturais obtidos por adsorção de  $N_2$ :  $S_{BET}$  – superfície específica (método BET);  $V_p$  – volume de poros;  $l_{BET}$  – tamanho médio de poro.

**Tabela 4.I** Parâmetros estruturais dos xerogéis tratados termicamente obtidos por adsorção de nitrogênio.

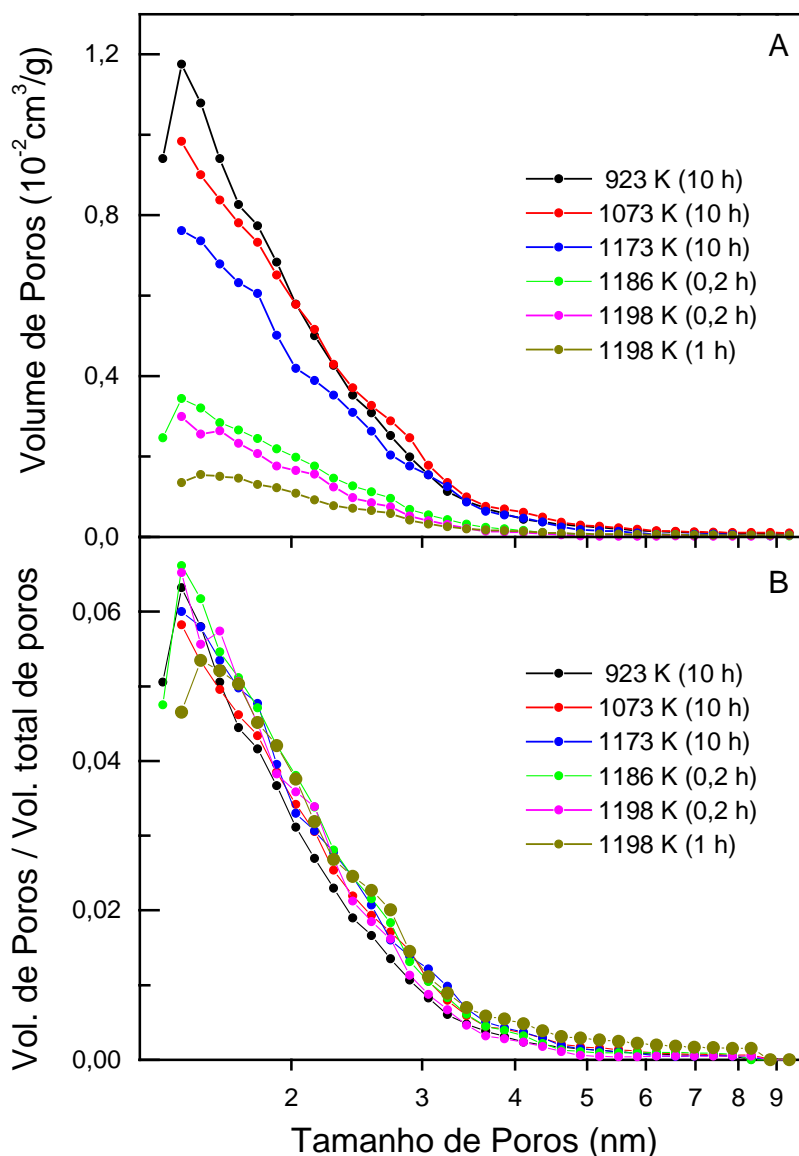
| $T/t$   | 923K/10h  | 1123K/10h | 1173K/10h | 1186K/0.2h | 1198K/0.2h | 1198K/1h  |
|---|-----------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|
| $V_p (10^{-2} \text{cm}^3/\text{g})$              | 18.6±0.2  | 16.9±0.2  | 12.7±0.1  | 5.2±0.1    | 4.6±0.1    | 2.9±0.1   |
| $S_{BET} (\text{m}^2/\text{g})$                   | 385±5     | 346±4     | 258±3     | 107±5      | 94±1       | 57±1      |
| $l_p=4V_p/S_{BET} (\text{nm})$                    | 1.93±0.02 | 1.96±0.02 | 1.97±0.03 | 1.96±0.03  | 1.94±0.03  | 2.03±0.05 |
| $V_{\text{micro}} (10^{-2} \text{cm}^3/\text{g})$ | 8.1±0.2   | 6.0±0.2   | 4.0±0.1   | 1.6±0.1    | 1.6±0.1    | 0.8±0.1   |
| $\rho (\text{g}/\text{cm}^3)$                     | 1.56±0.03 | 1.60±0.03 | 1.72±0.04 | 1.97±0.04  | 2.00±0.05  | 2.14±0.05 |
| $\varphi (\%)$                                    | 29±1      | 27±1      | 22±1      | 10±1       | 9.2±0.8    | 2.9±0.3   |

De acordo com a Figura 4.2, podemos constatar um abrupto decréscimo no volume de poros  $V_p$  e na superfície específica  $S_{BET}$  em temperaturas acima de cerca de 1173 K, porém o tamanho médio de poro  $l_{BET}$  se mantém praticamente constante num valor em torno de 1,9 nm. Estes resultados são compatíveis com um mecanismo de eliminação de poros no qual o número de poros no volume da amostra diminui (diminuindo  $V_p$  e  $S_{BET}$ ) sem alterar o tamanho médio ( $l_{BET}$  constante). Como um exemplo, um avanço de uma frente de eliminação varrendo igualmente poros pequenos e grandes poderia explicar o desaparecimento do número de poros no volume da amostra deixando a amostra com mesma distribuição de poros e, portanto, com o mesmo tamanho médio dos poros.

Como veremos, a eliminação desta nanoporosidade, prontamente acelerada em temperaturas acima de cerca de 1173 K, provavelmente ocorre pela ação de um mecanismo de sinterização por fluxo viscoso.

A Figura 4.3 A mostra as curvas de distribuição de tamanho de poros (PSD) obtidas através da equação do raio de Kelvin e do modelo de Harkins & Jura para poros cilíndricos para os xerogéis tratados termicamente. A Figura 4.3 B mostra as mesmas curvas de distribuição normalizadas pelo volume total de poros  $V_p$ .





**Figura 4.3** - (A) Distribuição de tamanho de poros de xerogéis determinados a partir das isotermas da figura 4.1 usando a equação clássica de Kelvin e o modelo de Harkins & Jura para poros cilíndricos. (B). Distribuição de tamanho de poros normalizada pelo volume total de poros.

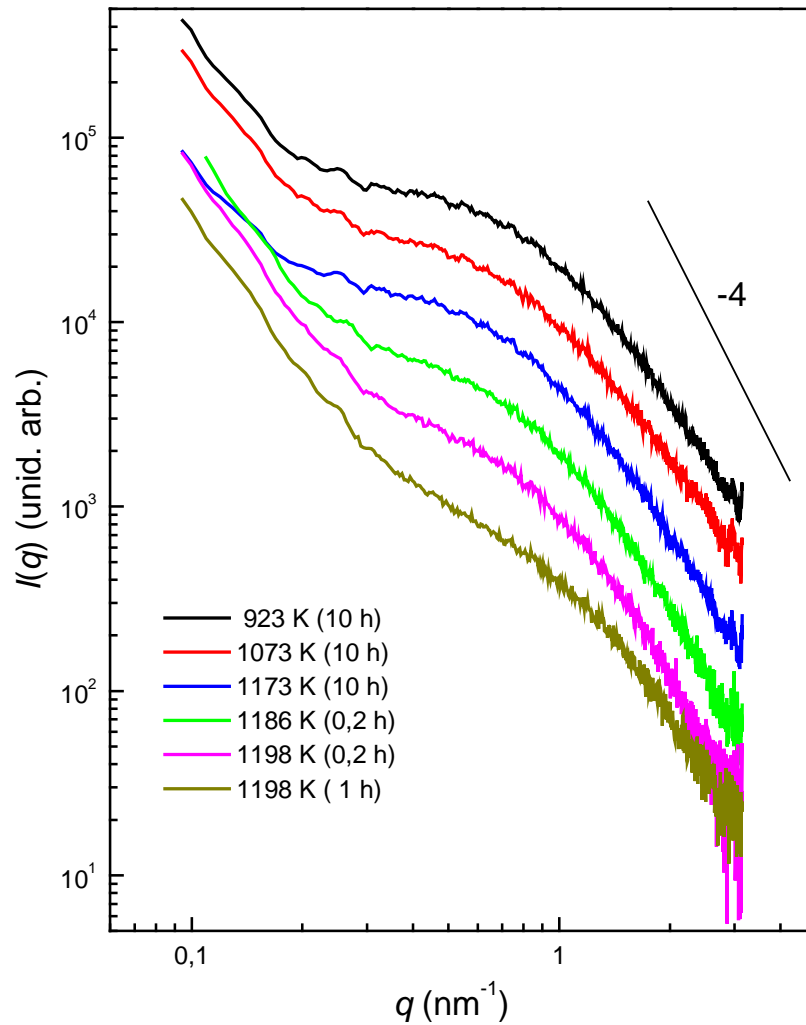
Em todos os xerogéis estudados, a curva de distribuição de tamanho de poros se concentra na faixa de poros com tamanhos menores do que ~5 nm, com o volume de poros crescendo exponencialmente na região de microporos. A quantidade total de poros diminui claramente com a temperatura, principalmente em temperaturas acima de cerca de 1173 K.

As curvas de distribuição de tamanho de poros normalizadas pelo volume total de poros  $V_p$  (Fig. 4.3 B) sobrepõem-se uma às outras de modo a formar uma única curva, independente da temperatura e do tempo de tratamento térmico. Estes resultados reforçam a sugestão da ação de um mecanismo de eliminação de poros no qual certas frações de volume

são deixadas livres de poros e outras frações intocadas, conforme mencionado anteriormente. O desaparecimento dos poros pequenos e contração dos poros maiores também poderia explicar a constância do tamanho médio de poro, mas não explicaria as idênticas curvas PSD normalizadas da Fig. 4.3 B. Quase não há poros acima de 5 nm nas curvas PSD para substituir aqueles de 5 nm em contração de modo a manter a mesma proporção relativa das curvas PSD normalizadas.

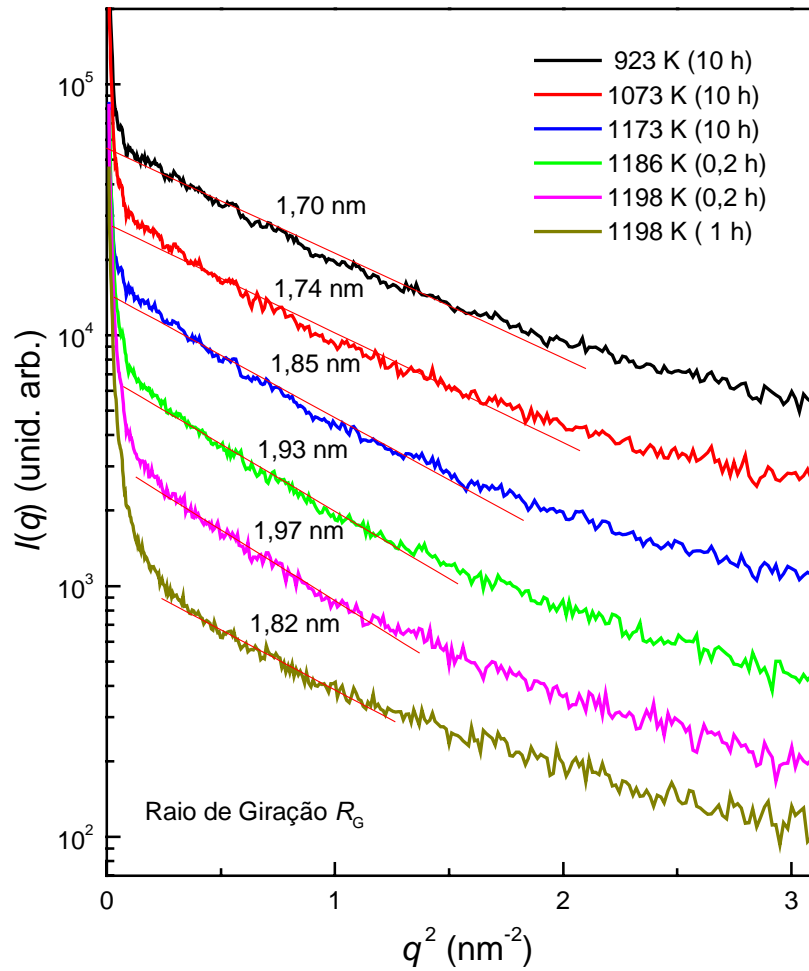
## 4.2 Espalhamento de raio-X á baixo ângulo (SAXS)

A Figura 4.4 mostra as curvas de intensidade de SAXS dos xerogéis tratados termicamente. As curvas foram deslocadas verticalmente por fatores diferentes para melhor visualização das características das curvas de SAXS. O “ombro” central é característico do espalhamento dos nanoporos que ocupam os cerca 29% do volume da amostra a 923 K conforme mostrado na Tabela 4.I. Na região de Porod ( $q \rightarrow \infty$ ), o espalhamento se afasta da lei de Porod [ $I(q) \sim q^{-4}$ ] mostrando que o sistema apresenta flutuações de densidade eletrônica dentro da matriz sólida, ou a presença de ultra-microporos, que trazem uma contribuição adicional ao SAXS em altos ângulos. Esta contribuição adicional à lei de Porod foi posteriormente subtraída do espalhamento para a obtenção da superfície específica por SAXS. O aumento da intensidade de SAXS na região de baixos ângulos é provavelmente devido ao espalhamento por irregularidades da superfície dos macrogrãos das amostras pulverizadas dos xerogéis.



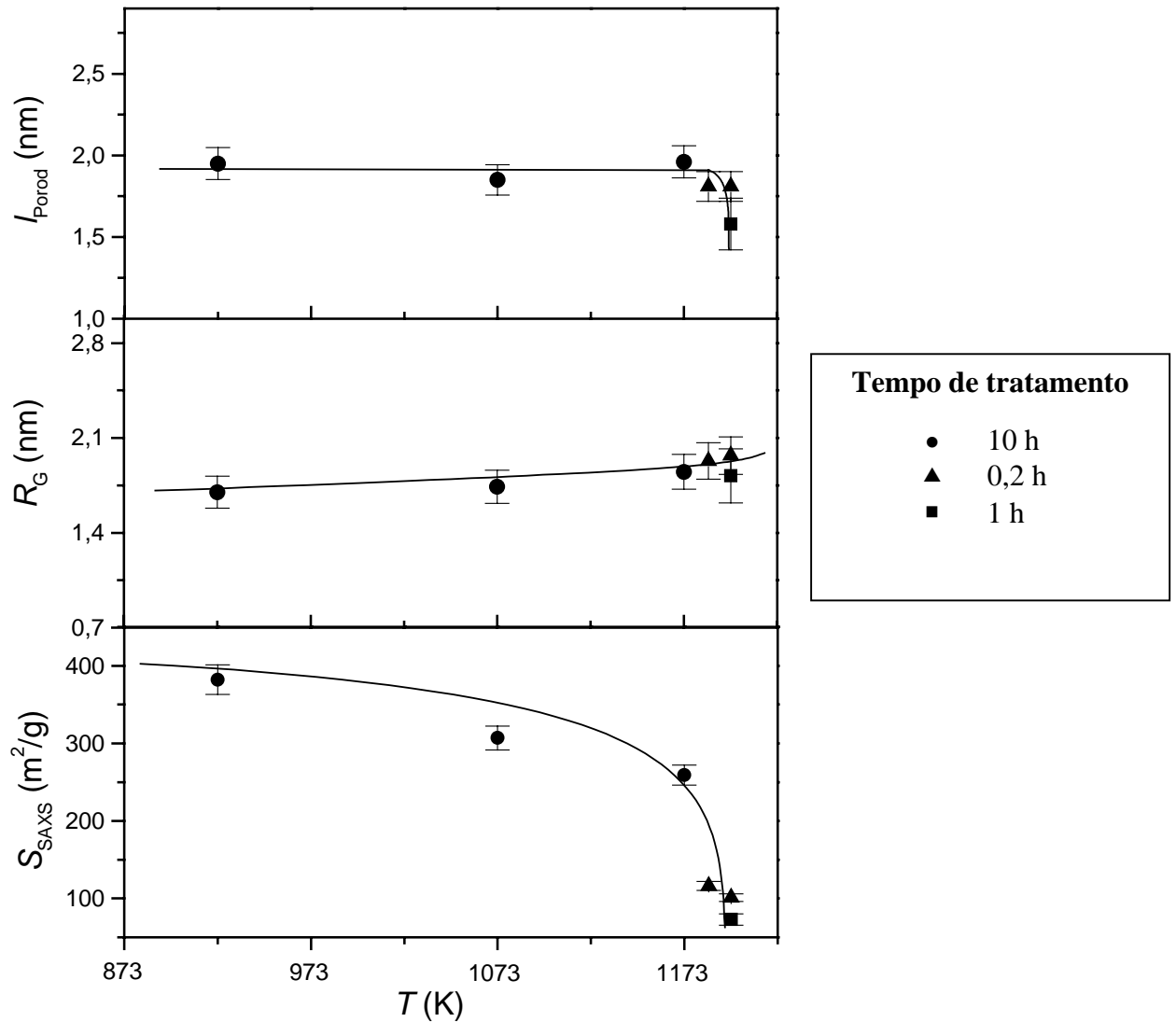
**Figura 4.4** - Curvas de intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento  $q$  para xerogéis tratados termicamente em diferentes temperaturas e tempos. As curvas estão deslocadas verticalmente por diferentes fatores para melhor clareza.

A Figura 4.5 mostra os gráficos da lei de Guinier e o valor dos raios de giracão determinados para os xerogéis tratados termicamente. A lei de Guinier é razoavelmente observada na região em torno de  $0,2 \text{ nm}^{-1} < q < 1 \text{ nm}^{-1}$  (correspondente ao “ombro” central mostrado na Fig. 4.4) para os xerogéis tratados em baixa temperatura. Com o aumento da temperatura e a diminuição do volume de poros, a região de Guinier fica muito estreitada e o raio de giracão aumenta um pouco, mostrando que a fração de poros remanescentes tende a ficar enriquecida de poros ligeiramente maiores. Isto significa que, de fato, há uma tendência de eliminação dos poros menores primeiro no processo de eliminação dos nanoporos.



**Figura 4.5** - Gráficos de Guinier para obtenção do raio de giração ( $R_G$ ) para xerogéis tratados termicamente.

A Figura 4.6 mostra os parâmetros estruturais obtidos por SAXS, a saber, a superfície específica pela lei de Porod ( $S_{SAXS}$ ), o raio de giração obtido na região de Guinier ( $R_G$ ) e o diâmetro médio de poro ( $l_{Porod}$ ) obtido pela equação  $l_{Porod} = 4\phi/(S/V)$  [Eq. 22].



**Figura 4.6** - Evolução dos parâmetros estruturais dos xerogéis obtidos por SAXS:  $S_{SAXS}$  – superfície específica pela lei de Porod;  $R_G$  – raio de giração pela lei de Guinier;  $l_{Porod}$  – diâmetro médio de poro (Porod).

Nota-se que o diâmetro de poro de Porod ( $l_{Porod}$ ) mantém-se praticamente constante com a diminuição da superfície específica ( $S_{SAXS}$ ) que ocorre abruptamente com a eliminação do volume de poros em temperaturas acima de cerca de 1173 K, conforme mostrado pelo estudo por adsorção de nitrogênio. O raio de giração ( $R_G$ ) aumenta levemente com a eliminação do volume de poros mostrando que ocorre eliminação dos poros menores preferencialmente, porque o raio de Guinier tem peso maior dos poros maiores enquanto que a lei de Porod é praticamente insensível à presença de poros grandes por causa de sua pequena superfície específica. A Tabela 4.II mostra que os dados por SAXS são concordantes com os dados apresentados para a adsorção de nitrogênio a 77 K.

Tabela 4.II Superfície específica e tamanho médio de poros determinados por SAXS e por adsorção de nitrogênio para os xerogéis de sílica.

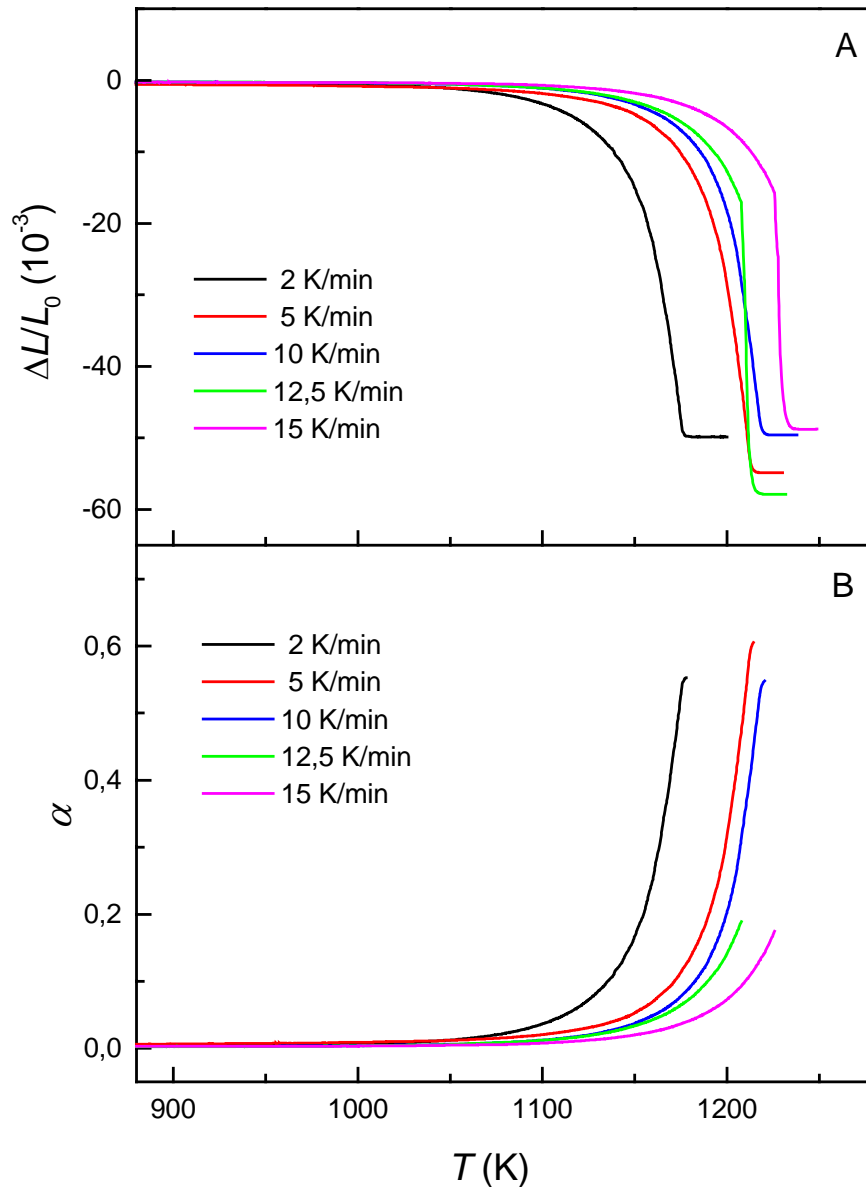
| $T/t$  | 923K/10h        | 1073K/10h       | 1123K/10h       | 1173K/10h       | 1186K/0.2h      | 1198K/0.2h      | 1198K/1h        |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\varphi(\%)$  | $29 \pm 1$      | $24 \pm 1$      | $27 \pm 1$      | $22 \pm 1$      | $10 \pm 1$      | $9,2 \pm 0,8$   | $2,9 \pm 0,3$   |
| $S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$                  | $385 \pm 5$     | $297 \pm 4$     | $346 \pm 4$     | $258 \pm 3$     | $107 \pm 5$     | $94 \pm 1$      | $57 \pm 1$      |
| $S_{\text{SAXS}}(\text{m}^2/\text{g})$                 | $382 \pm 33$    | $307 \pm 31$    | *               | $259 \pm 26$    | $116 \pm 12$    | $101 \pm 10$    | $73 \pm 8$      |
| $l_{\text{p}}=4V_{\text{p}}/S_{\text{BET}}(\text{nm})$ | $1,93 \pm 0,02$ | $1,91 \pm 0,02$ | $1,96 \pm 0,02$ | $1,97 \pm 0,03$ | $1,96 \pm 0,03$ | $1,94 \pm 0,03$ | $2,03 \pm 0,05$ |
| $l_{\text{Porod}}=4\varphi/(S/V)(\text{nm})$           | $1,95 \pm 0,20$ | $1,85 \pm 0,19$ | *               | $1,96 \pm 0,20$ | $1,81 \pm 0,18$ | $1,81 \pm 0,18$ | $1,58 \pm 0,16$ |

\* Medida não efetuada.

Os resultados provenientes do estudo por adsorção de nitrogênio e SAXS originaram uma publicação em 2005 na revista *Physica Status Solidi* (referência [45]).

### 4.3 Análise Dilatométrica (DL)

A Figura 4.7 A mostra as curvas de contração linear ( $\Delta L/L_0$ ) em função da temperatura absoluta  $T$  para xerogéis monolíticos previamente tratados a 1023 K por 10 horas. Os testes dilatométricos foram realizados com amostras idênticas com taxas de aquecimento  $\beta = dT/dt$  de 2, 5, 10, 12.5 e 15 K/min. Atribuímos a contração linear abrupta entre 1000 e 1300 K, dependendo da taxa de aquecimento, a uma medida da eliminação da nanoporosidade observada por SAXS e adsorção de nitrogênio.



**Figura 4.7** - (A) Curvas da contração linear ( $\Delta L/L_0$ ) em função da temperatura  $T$  obtidas com diferentes taxas de aquecimento para xerogéis monolíticos previamente tratados a 1023 K por 10 horas. (B) Fração  $\alpha$  do volume de poros eliminada.

A fração da porosidade eliminada  $\alpha$  no tempo  $t$  (ou na temperatura  $T$  uma vez que  $\beta =$  constante) é definida como  $\alpha = (\Delta V/V_P)$ , onde  $\Delta V$  é a contração do volume da amostra no tempo  $t$  e  $V_P$  o volume total de poros da amostra. De acordo com os dados das medidas de adsorção de nitrogênio, os xerogéis tratados termicamente a 1023 K por 10 horas apresentam volume total de poros  $V_P$  de cerca de  $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$ , que resulta numa fração de poros  $\varphi = 0,27$ , assumindo o valor da densidade do sólido de  $2,2 \text{ g/cm}^3$ , freqüentemente cotado para a sílica

fundida. A figura 4.7 B mostra os valores da fração  $\alpha$  da porosidade eliminada em função da temperatura absoluta  $T$  para as diferentes taxas de aquecimento  $\beta$ .

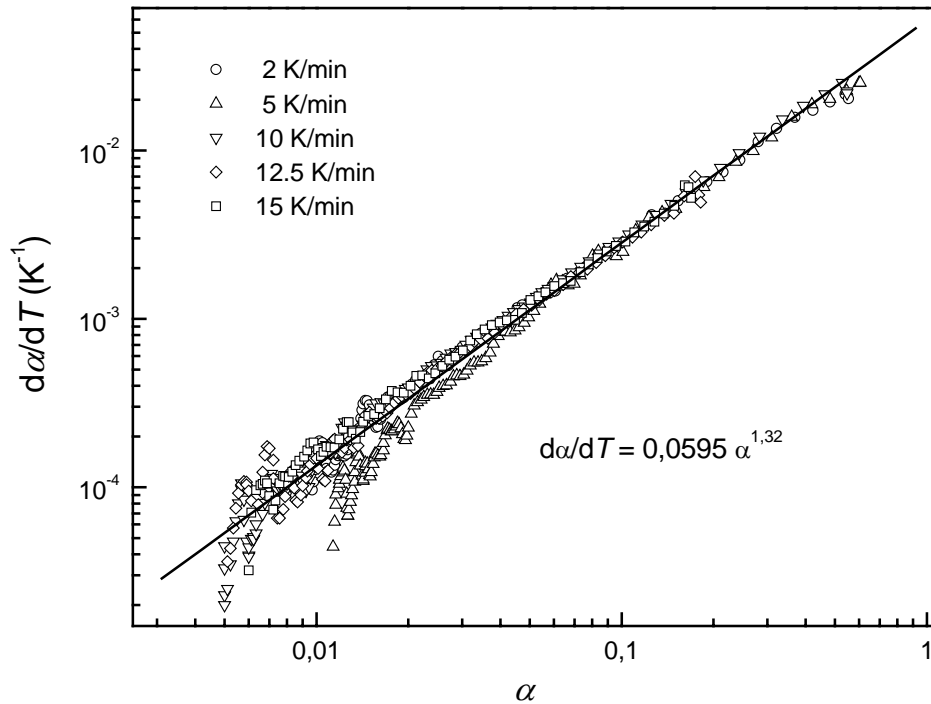
Assumindo que a contração de volume na eliminação dos nanoporos é isotrópica, a fração  $\alpha$  da porosidade eliminada no tempo  $t$  pode ser determinada em termos da contração linear ( $\Delta L/L_0$ ) através da relação:

$$\alpha = \frac{\Delta V}{V_p} = \frac{1}{\varphi} \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3}{\varphi} \frac{\Delta L}{L_0} \quad (25)$$

A capacidade do dilatômetro utilizado para medir contração linear está limitada a cerca de 6% de contração linear, o que equivale a cerca de 60% do volume total de poros no processo de eliminação, ou  $\alpha \sim 0,6$ . Podemos perceber (Figura 4.7 A) que no caso das amostras com taxas de aquecimento de 12.5 e 15 K/min, há uma descontinuidade na derivada primeira das curvas de contração linear em mais ou menos 2% de contração linear, o que dá a impressão de uma abrupta contração linear. Isto pode ser devido ao aparecimento prematuro de trincas nestas amostras antes do limite experimental de 6% de contração linear ser atingido. Sendo assim, estamos falando de cerca de 60% da eliminação de poros para as amostras submetidas a taxas de 2, 5 e 10 K/min e de cerca de 20% para as amostras submetidas a taxas de 12.5 e 15 K/min (Figura 4.7 B)

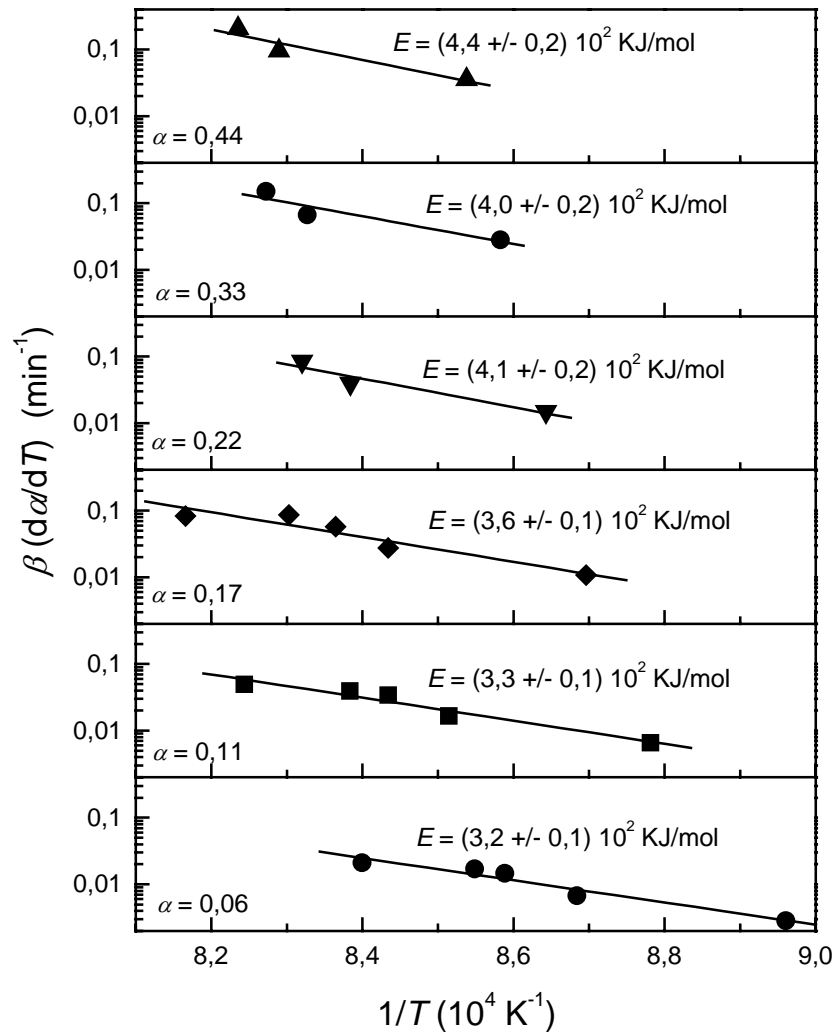
A Figura 4.8 mostra as inclinações  $d\alpha/dT$  em função de  $\alpha$  obtidas para os xerogéis a partir das curvas 4.7 B. As curvas  $d\alpha/dT$  versus  $\alpha$  obtidas para diferentes taxas de aquecimento caem todas numa única curva que depende exclusivamente da fração  $\alpha$  de poros eliminados, pelo menos até cerca de  $\alpha \sim 0,6$ . Através de ajuste linear por mínimos quadrados observamos que a função  $d\alpha/dT = 0,060\alpha^{1,32}$  descreve bem os dados experimentais da Figura 4.8, independente da taxa de aquecimento, sugerindo uma propriedade de escala do sistema. Então, o caminho do processo de sinterização parece o mesmo, independente da taxa de aquecimento; as diferenças são que a velocidade é maior em temperaturas maiores.





**Figura 4.8** - Inclinação  $d\alpha/dT$ , dependendo exclusivamente da fração de volume de poros eliminada  $\alpha$ .

A Figura 4.9 mostra as curvas de  $\log[\beta(d\alpha/dT)]$  versus  $1/T$  para as frações da porosidade eliminada  $\alpha = 0,06, 0,11, 0,17, 0,22, 0,33$  e  $0,44$ . A inclinação da reta ajustada pelo método dos mínimos quadrados em cada caso é igual a  $E/R\ln 10$  e o intercepto igual a  $\log[Af(\alpha)]$ . Os valores correspondentes da energia de ativação  $E$  e do fator cinético  $Af(\alpha)$  são mostrados na Tabela 4.III. A energia de ativação  $E$  aumenta de  $3,2 \times 10^2$  kJ/mol para  $\alpha = 0,06$  até  $4,4 \times 10^2$  kJ/mol para  $\alpha = 0,44$ . A função  $E(\alpha) = (3,0 + 3,1\alpha) \cdot 10^2$  kJ/mol descreve bem os dados experimentais para a energia de ativação neste intervalo de  $\alpha$ .



**Figura 4.9** - Taxa de eliminação de poros ajustada pela equação de Arrhenius para valores constantes de fração de volume de poros eliminada  $\alpha$ . A energia de ativação aparente  $E$  foi encontrada variando com  $\alpha$ , como indicado em cada caso.

Tabela 4.III Energia de Ativação  $E$  e o fator cinético  $Af(\alpha)$  em função da fração  $\alpha$  de poros eliminados para os xerogéis de sílica.

| $\alpha$ | $E$ ( $10^2$ kJ/mol) | $Af(\alpha)$ ( $min^{-1}$ ) |
|----------|----------------------|-----------------------------|
| 0,06     | $3,2 \pm 0,1$        | $\sim 2,5 \cdot 10^{12}$    |
| 0,11     | $3,3 \pm 0,1$        | $\sim 1,3 \cdot 10^{13}$    |
| 0,17     | $3,6 \pm 0,1$        | $\sim 1,6 \cdot 10^{14}$    |
| 0,22     | $4,1 \pm 0,2$        | $\sim 4 \cdot 10^{16}$      |
| 0,33     | $4,0 \pm 0,2$        | $\sim 2 \cdot 10^{16}$      |
| 0,44     | $4,4 \pm 0,2$        | $\sim 1 \cdot 10^{18}$      |

O valor da energia de ativação para processos de sinterização por fluxo viscoso em materiais baseados em sílica é frequentemente cotado em  $4,8 \times 10^2$  kJ/mol [1], e este valor diminui acentuadamente com a concentração de grupos hidroxila na amostra [46]. Desta maneira, o processo de sinterização acompanhando a eliminação da nanoporosidade nestes xerogéis de sílica deve estar associado a um processo de sinterização por fluxo viscoso, com conteúdo de grupos hidroxila diminuindo com a fração da porosidade  $\alpha$  eliminada.

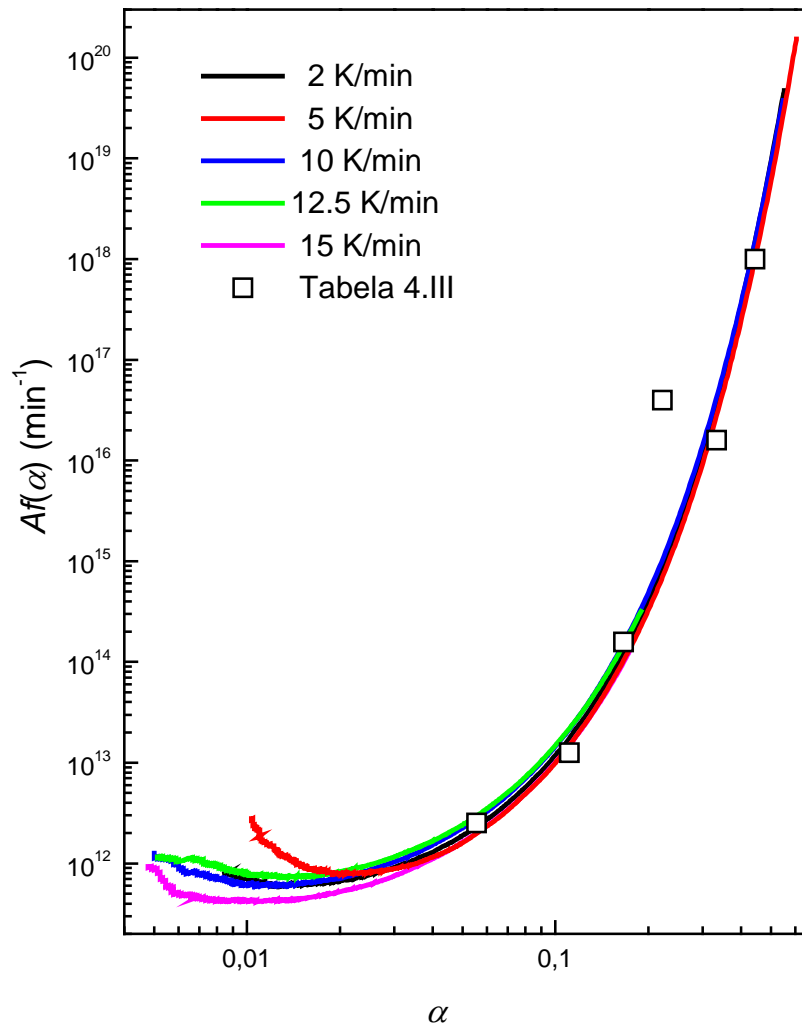
A concentração de hidroxila, que afeta a viscosidade dos géis, tem uma dependência complexa sobre a taxa de aquecimento. Quanto mais rapidamente a amostra for aquecida maior o número de hidroxilas retidas e isto diminui a viscosidade aumentando a taxa de eliminação de poros. Por outro lado, taxas de aquecimento muito rápidas causam aprisionamento de gases liberados que podem quebrar e/ou proporcionar espumamento da amostra.

O fator cinético  $Af(\alpha)$  cresce de  $10^{12} \text{ min}^{-1}$  para  $\alpha = 0,06$  até  $10^{18} \text{ min}^{-1}$  para  $\alpha = 0,44$  (Tabela 4.III). Numa reação de  $n$ -ordem (reação não-catalítica), espera-se que  $f(\alpha)$  diminua com  $\alpha$  por conta da diminuição da taxa de reação  $d\alpha/dt$  à medida que a reação avança. Ainda que  $f(\alpha)$  estivesse aumentando com  $\alpha$  (como numa reação auto-catalítica) nos xerogéis, por causa de variações na distribuição de poros ou devido a trincas na amostra, nós não esperaríamos uma variação em  $f(\alpha)$  de tal ordem de magnitude. Isto sugere que o fator de frequência  $A$  pode estar aumentando com  $\alpha$ , acompanhando o mesmo comportamento da energia de ativação.

A Figura 4.10 mostra as curvas de  $Af(\alpha)$ , o fator cinético, em função da porosidade eliminada  $\alpha$  para diferentes taxas de aquecimento  $\beta$ , calculada a partir de

$$Af(\alpha) = \beta \frac{d\alpha}{dT} \exp\left(\frac{E(\alpha)}{RT}\right) \quad (26)$$

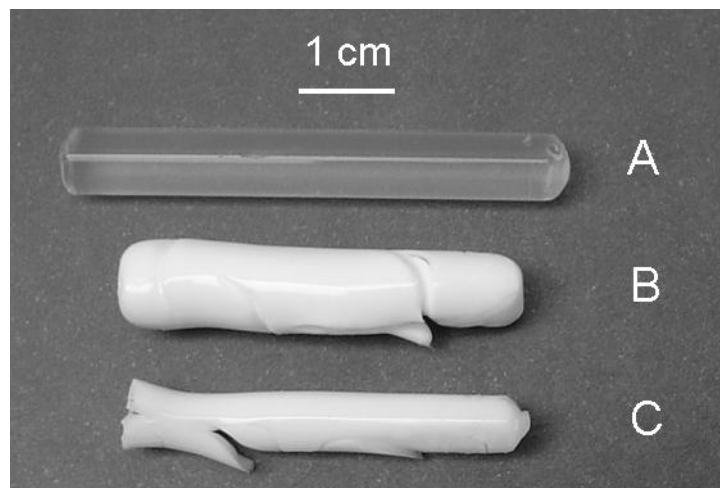
usando a função  $E(\alpha) = (3,0 + 3,1\alpha) \cdot 10^2$  kJ/mol no lugar da energia de ativação  $E$  na Equação 24. A propriedade de escala  $d\alpha/dT = 0,060\alpha^{1,32}$  (já mostrada na Fig. 4.8) também foi usada na Equação 26 para o cálculo de  $Af(\alpha)$ .



**Figura 4.10** - Fator cinético  $Af(\alpha)$  em função da fração da porosidade eliminada  $\alpha$  para diferentes taxas de aquecimento  $\beta$ . Os pontos ( $\square$ ) representam  $Af(\alpha)$  obtidos dos coeficientes lineares das retas traçadas na Figura 4.9.

Todas as curvas  $Af(\alpha)$  versus  $\alpha$  para diferentes taxas de aquecimento  $\beta$  caem todas em uma mesma curva, incluindo também os valores da Tabela 4.III. Então, temos independentemente outra propriedade de escala do sistema: as curvas do fator cinético  $Af(\alpha)$  versus  $\alpha$  sobrepõe-se umas às outras numa única curva independente da taxa de aquecimento com o re-escalamento apropriado do eixo  $T$ , uma vez que  $\alpha$  e  $T$  escalonam de acordo com  $d\alpha/dT = 0,060\alpha^{1,32}$ . Este resultado reforça que o caminho da sinterização parece o mesmo, indiferentemente da taxa de aquecimento; a diferença é que o processo de sinterização ocorre mais rapidamente nas altas temperaturas. Os resultados do estudo da contração linear por dilatometria originaram uma publicação em 2005 na revista Journal of Physical Chemistry B (referência [47]).

Todas as amostras foram encontradas espumadas e inchadas no final dos testes dilatométricos conforme mostra a Figura 4.11. O fenômeno de espumamento foi observado ocorrer próximo à fração  $\alpha$  final de eliminação de poros, bem distante do valor máximo  $\alpha \sim 0,6$  ao qual se referem as curvas da Figura 4.7 B. Também tem sido observado que o espumamento de xerogéis parece ser favorecido por tratamentos isotérmicos. De fato, a amostra aquecida a 5 K/min (Figura 4.11 B) foi encontrada mais inchada do que aquela aquecida a 10 K/min (Figura 4.11 C) no final do processo.



**Figura 4.11** - Amostras de xerogéis monolíticos após tratamento térmico até 1023 K durante 10 horas (A) e após os testes dilatométricos realizados com taxas de aquecimento de 5 K/min (B) e 10 K/min (C).

## Conclusões

A evolução da estrutura de poros de xerogéis de sílica preparados a partir da sonohidrólise do TEOS foi estudada isotermicamente pelas técnicas de adsorção de nitrogênio e espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS). Um estudo cinético não isotérmico da eliminação de poros nestes xerogéis foi realizado medindo-se a contração linear em ensaios de análise térmica dilatométrica.

Os xerogéis estudados apresentam em temperaturas intermediárias uma estrutura com cerca de 29% em volume de poros distribuídos na faixa de tamanhos abaixo de cerca de 5 nm, com o volume de poros crescendo exponencialmente na região de microporos. A superfície específica dessa estrutura é de cerca de 390 m<sup>2</sup>/g e o diâmetro médio de poro de cerca de 1,9 nm.

A eliminação da nanoporosidade nos xerogéis é prontamente acelerada em temperaturas acima de cerca de 900 °C pela ação de um mecanismo de sinterização por fluxo viscoso. O processo de eliminação dos nanoporos se dá de tal modo que o volume de poros e a superfície específica diminuem enquanto que o tamanho médio dos poros permanece constante. Os valores do tamanho médio de poros e da superfície específica obtidos por adsorção de nitrogênio são concordantes com os valores obtidos por SAXS.

O estudo cinético não isotérmico por contração linear pôde ser aplicado à uma faixa de até cerca de 60% da fração de volume de poros eliminada ( $\alpha$ ). A energia de ativação aumenta de 3,2.10<sup>2</sup> kJ/mol para  $\alpha$  ~6% até 4,4.10<sup>2</sup> kJ/mol para  $\alpha$  ~44% da fração de volume de poros eliminada. Estes resultados são compatíveis com um processo de eliminação de poros por

sinterização por fluxo viscoso, com a concentração de hidroxilas diminuindo como a fração de poros eliminada.

Todas as curvas das frações de volume eliminadas  $\alpha$  versus  $T$  podem ser colocadas em uma mesma curva através de re-escalonamento apropriado do eixo  $T$ , independente da taxa de aquecimento. Esta propriedade de escala sugere que o caminho para o processo de sinterização é sempre o mesmo, independente da taxa de aquecimento; a diferença é que a sinterização ocorre com velocidade maior em temperaturas mais altas.

## **Sugestões para trabalhos futuros**

- Estudar o fenômeno de espumamento dos xerogéis.
- Estudar a estabilidade da nanoporosidade em filmes finos derivados de sonogéis.

## Referências Bibliográficas

1. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
2. Litrán, R.; Ramírez-del-Solar, M.; Blanco, E. *J. Non-Cryst. Solids*, 318, 49-55 (2003).
3. Litrán, R.; Blanco, E.; Ramírez-del-Solar, M. *J. Non-Cryst. Solids*, 333, 327-332 (2004).
4. Parvathy Rao, A.; Venkateswara Rao, A. *Sci. Technol. Adv. Materials*, 4, 121 (2003).
5. Chen, W.; Zhang, J.; Cai, W. *Scripta Materialia*, 48, 1061 (2003).
6. Feng, Y.; Yao, R.; Zhang, L. *Physica B*, 348, 350 (2004).
7. Ahola, M.; Korteso, P.; Kangasnieme, I.; Kiesvaara, J.; Yli-Urpo, A. *Intern. J. Pharmaceutics*, 195, 219 (2000).
8. Radin, S.; El-Bassyouni, G.; Vresilovic, E. J.; Schepers, E.; Ducheyne, P. *Biomaterials*, 26, 1043 (2005).
9. Colomer, M. T.; Anderson, M. A. *J. Non-Cryst. Solids*, 290, 93 (2001).
10. Ana Maria M. Santos, Wander L. Vasconcelos, *J. Non-Cryst. Solids*, 273, 145 (2000).
11. Ana Maria M. Santos, Wander L. Vasconcelos, *Materials Research*, 2, 201 (1999).



12. R. Rodriguez, G. Rojas, M. Estevez and S. Vargas, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 23, 100 (2002).
13. C.J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 31 (1988).
14. R.A. Assink and B.D. Kay, *J. Non-Cryst. Solids*, 99, 359 (1988).
15. L.L. Hench and M.J.R. Wilson, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 234 (1990).
16. G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 77 (1988).
17. M. Atik, PhD Thesis, Montpellier University (1990).
18. M. Ramirez-Del-Solar, N. De La Rosa-Fox, L. Esquivias, J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 40 (1990).
19. D. A. Donatti, D. R. Vollet, A. Ibáñez Ruiz, *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, 133-138 (2002).
20. C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer and C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 48, 47-64 (1982).
21. W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloids and Interface Sci.*, 26, 62-69 (1968).
22. Tarasevich, M., 86 Annual Meeting of the Amer. Cer. Soc. Pittsburgh (Pa), May 2, (1984).
23. Tarasevich, M., *Am. Ceram. Bull.*, 63, 500 (1984).
24. J. Zarzycki, Sol-Gel Science and Technology, Proceeding of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels, p. 257, World Scientific, São Carlos (SP), Brasil (1989).
25. D.A. Donatti and D.R. Vollet, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 4, 99 (1995).
26. D. A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, D. R. Vollet, *Materials Research*, 2, 43-47 (1999).
27. D. R. Vollet, D. A. Donatti and A. Ibañez Ruiz, *J. Non-Cryst. Solids*, 306, 11-16 (2002).
28. V. Pilla, A. A. Andrade, S. M. Lima, T. Catunda, D. A. Donatti, D. R. Vollet and A. I. Ruiz, *Opt. Mat.*, 24, 483-489 (2003).
29. Rúbia F. Silva, Wander L. Vasconcelos, *Materials Research*, 2, 197-200 (1999).
30. Iler, R. K., *The Chemistry of Silica*, New York (1988).
31. G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 87, 199 (1986).

32. J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids*, 95, 1135 (1987).
33. L. L. Hench, *Sol-gel Silica*, Noyes, New Jersey (1998).
34. G. M. Pajonk, M. Repellin-Lacroix, S. Abouarnadasse, J. Chaouki, and D. Klvana, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 66 (1990).
35. Gregg, S. J. E Sing, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2<sup>a</sup> Edition, Academic Press, London, 1982.
36. Duncan J. Shaw, *Introduction to Colloid & Surface Chemistry*, 4<sup>a</sup> Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.
37. Kenneth Sing, *Colloids and Surfaces A*, 9, 187-188 (2001).
38. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today*, 41, 207-21 (1998).
39. A. Guinier, *X-Ray Diffraction by Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Freeman, San Francisco, 1963.
40. G. Porod, *General Theory In: Small Angle X-Ray Scattering*, Eds. O. Glatter and O. Kratky, Academic Press, London, 1982.
41. W. Rulland, *J. Appl. Cryst.*, 4, 70 (1971).
42. M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis - Techniques and Applications*, Chapman and Hall, 1988.
43. Satava, V. *Thermochim. Acta.* 2, 423 (1971).
44. Sestak, J.; Berggren, G. *Thermochim. Acta.* 3, 1 (1971).
45. Vollet, D. R.; de Castro, W. C.; Donatti, D. A.; Ibañez Ruiz, A. *Phys. Stat. Sol.* 3, 411-418 (2005).
46. Brinker, C.J.; Scherer, G.W.; Roth, R.P. *J. Non-Cryst. Solids* 72, 345 (1985).
47. Vollet, D. R.; de Castro, W. C.; Donatti, D. A.; Ibañez Ruiz, A. *J. Phys. Chem. B* 109, 3893-3897 (2005).