

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Aplicações Clássicas da Técnica de Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo em Materiais Nanoestruturados.

Taína Zampieri Fermino

Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

Rio Claro (SP)

2011

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

TAÍNA ZAMPIERI FERMINO

APLICAÇÕES CLÁSSICAS DA TÉCNICA DE ESPALHAMENTO DE
RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO EM MATERIAIS NANOESTRUTURADOS.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel e Licenciado em Física. Aplicações Clássicas da Técnica de Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo em Materiais Nanoestruturados.

Rio Claro - SP

2011

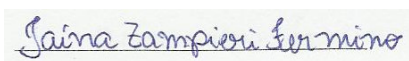
TAÍNA ZAMPIERI FERMINO

APLICAÇÕES CLÁSSICAS DA TÉCNICA DE ESPALHAMENTO DE
RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO EM MATERIAIS NANOESTRUTURADOS.

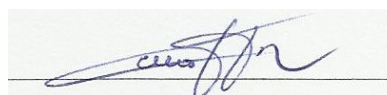
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Bacharel ou Licenciado
em Física. Aplicações Clássicas da Técnica de
Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo em
Materiais Nanoestruturados

Comissão Examinadora
Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet
Prof. Dr. Dario Antonio Donatti
Prof. Dr. Alberto Ibañez Ruiz

Rio Claro, 04 de Novembro de 2011.



Aluna: Taína Zampieri Fermino



Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Denise que com seu jeitinho meigo me apoiou em todas as decisões, sempre com sábias palavras que me fizeram seguir meu caminho em frente. Ao meu pai Genésio que muito me ensinou sobre a vida e sem esses ensinamentos talvez eu não tivesse tanta força pra me manter aqui. Aos meus avós Antônio e Carcília que plantaram na gente a sementinha de uma vida digna e que agora nos veem colher os frutos dessa vida com muito orgulho e as minhas irmãs que cuidaram de mim com todo zelo durante grande parte de minha vida.

Ao Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet, que me orientou com toda a paciência e dedicação, dividindo comigo sua sabedoria me ajudando a entender e compreender todos os conceitos necessários para a realização deste trabalho e me incentivando sempre que percebia algum desânimo.

Ao meu amigo Awano que com muita paciência dividiu comigo seus conhecimentos sobre o assunto e junto com a Amanda se mostrou um grande amigo nos momentos de maior necessidade.

Aos meus amigos A.S. que além de compartilharem comigo a casa e as dívidas, compartilharam também suas vidas, experiências e tudo de melhor que construí em mim nesses anos de faculdade.

A Paula e Bruno amigos queridos pela ajuda no trabalho, por todas as palavras de carinho, amizade e a paciência que tiveram comigo nesses momentos finais e de grande estresse da graduação.

As minhas grandes amigas Nathália e Priscilla pelas intermináveis horas de conversas, risadas e cumplicidade e que mesmo distantes durante esse ano foram parte essencial da minha jornada.

As amigas Carol e Larissa por todos os momentos de longas conversas e “lazer” intensos.

E por fim a todos aqueles(as) amigos(as), colegas e familiares que me apoiaram nos momentos em que eu precisei.

O meu grande obrigada!

RESUMO

A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) tem sido utilizada com bastante versatilidade e sucesso na caracterização estrutural de materiais nanoestruturados. O presente trabalho trata de um estudo dos princípios da técnica de SAXS e de alguns modelos clássicos utilizados na caracterização estrutural de materiais nanoestruturados. Particularmente, o estudo dos modelos e das metodologias associadas é aplicado a um conjunto de amostras de géis de sílica, de estruturas típicas variadas, preparadas no Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física do IGCE.

O trabalho aborda num capítulo introdutório os princípios da técnica de SAXS e a fundamentação de modelos clássicos frequentemente utilizados na caracterização estrutural de materiais. Os modelos clássicos e as metodologias associadas foram aplicados a uma variedade de estruturas de géis de sílica. Os estudos incluem: i) espalhamento por um sistema de partículas - Lei de Guinier; ii) espalhamento assintótico do sistema de duas fases - Lei de Porod; iii) desvios sistemáticos da lei de Porod - Superfície Fractal; iv) heterogeneidades em sólidos com distribuição de tamanhos ao acaso - Modelo DAB; e v) espalhamento por estruturas fractais de massa. As análises foram feitas usando dados experimentais de SAXS coletados em diversas ocasiões no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

PALAVRAS CHAVE: SAXS. Caracterização Estrutural de Materiais. Heterogeneidade Estrutural.

ABSTRACT

The small angle X-ray scattering (SAXS) technique has been used with very much versatility and success in the structural characterization of nanostructured materials. The present work deals with a study of the principles of the SAXS technique and of some classical models employed in the structural characterization of nanostructured materials. Particularly, the study of the models and of the associated methodologies is applied to a set of samples of silica gels, of varied typical structures, prepared in the Laboratório de Novos Materiais of the Departamento de Física of the IGCE.

The work discusses in an introductory chapter the principles of the SAXS technique and the foundation of classical models often used in the structural characterization of materials. The classical models and the associated methodologies were applied to a variety of silica gel structures. The studies include: i) the scattering from a system of particles - Guinier's law; ii) the asymptotic scattering from a two-phase system - Porod's law; iii) systematic deviation from Porod's law - Surface Fractal; iv) heterogeneities in solids with random size distribution - DAB Model; and v) the scattering from mass fractal structures. The analyses were carried out from experimental SAXS data obtained in several opportunities at the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

KEYWORDS: SAXS. Structural Characterization of Materials. Structural heterogeneity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 4.1 - Montagem experimental freqüentemente utilizada para medidas de SAXS	13
Figura 5.1 - Intensidade de SAXS para amostra de xerogel de sílica tratado termicamente a 300°C.....	16
Figura 5.2 - Gráfico de Porod para xerogel tratado a 300°C.....	17
Figura 5.3 - Gráfico para a obtenção do invariante Q para xerogel de sílica tratado a 300°C.....	18
Figura 5.4 - Gráfico de Guinier para xerogel de sílica tratado a 300°C.....	20
Figura 5.5 - Intensidade de SAXS para aerogel de sílica tratado termicamente a 120°C.....	22
Figura 5.6 - Gráfico $I(q)^{-1/2}$ versus q^2 para amostra de sonogel tratada termicamente a 900°C por 10 horas.....	24
Figura 5.7 - Estudo da estrutura fractal de massa de um gel de sílica preparado com surfactante dodecil sulfato de sódio.....	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 Densidade aparente e porosidade do xerogel tratado a 300 °C.....	6
Tabela 5.2 Parâmetros estruturais do xerogel determinados pela lei de Porod.....	10
Tabela 5.3 – Parâmetros estruturais de xerogel obtidos pela lei de Guinier e de parâmetros integrais.....	21
Tabela 5.4 – Propriedades da superfície fractal do aerogel de sílica tratado a 120 °C.....	14
Tabela 5.5 – Parâmetros estruturais de sonogel de sílica tratado a 900 °C.....	15

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVO	11
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	11
3.1. Espalhamento por um sistema de partículas - Lei de Guinier.....	14
3.2. Espalhamento assintótico do sistema de duas fases - Lei de Porod.....	16
3.3. Desvios sistemáticos da lei de Porod - Superfície Fractal.....	17
3.4. Heterogeneidades em sólidos com distribuição de tamanhos ao acaso	
Modelo DAB.....	18
3.5. Espalhamento por estruturas fractais de massa.....	19
4. MÉTODO EXPERIMENTAL – SAXS.....	21
5. RESULTADOS - APLICAÇÕES DE MODELOS CLÁSSICOS A SÓLIDOS	
NANOESTRUTURADOS.....	23
5.1. Leis de Porod e de Guinier – Xerogel de Sílica Tratado Termicamente.....	24
5.1.1. Lei de Porod.....	25
5.1.2. Lei de Guinier.....	28
5.2. Aerogel de Sílica Tratado Termicamente – Superfície Fractal.....	30
5.3. Modelo DAB – Heterogeneidades com Distribuição de Tamanhos ao Acaso.....	32
5.4. Massa Fractal – Gel úmido preparado com surfactante.....	33
6. CONCLUSÃO.....	35
REFERÊNCIAS	36

1. INTRODUÇÃO

Os raios-X são emissões eletromagnéticas de natureza semelhante à luz visível e seu comprimento de onda varia de 0,05 a 1 nanômetro. A geração desta energia eletromagnética se deve à transição de elétrons nos átomos, ou da desaceleração de partículas carregadas. Como toda energia eletromagnética de natureza ondulatória, os raios-X sofrem interferência, espalhamento, polarização, refração, difração, reflexão, entre outros efeitos.

Raios-X são utilizados em vários processos experimentais e para distintos fins dentro da física. Quando os raios-X atingem a matéria, os fótons têm quatro possíveis destinos. Os fótons podem ser: completamente espalhados sem perda de energia, absorvidos com perda total de energia, espalhados com alguma absorção e com perda de energia, transpostos sem qualquer alteração.

Neste trabalho, focamos o uso de raios-X para a caracterização de alguns materiais com heterogeneidades estruturais de tamanhos coloidais na faixa de 1 a 100 nm através de uma técnica denominada espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) [1,2]. Esta técnica tem sido largamente aplicada com sucesso na caracterização de uma variedade de materiais com heterogeneidades estruturais dentro desta faixa de tamanhos.

Em virtude do caráter não destrutivo da técnica, ela tem sido empregada com sucesso em estudos cinéticos e outras transformações "in situ", e na caracterização de domínios dos materiais nanoestruturados. Parâmetros estruturais freqüentemente estudados por SAXS são tamanho e forma de domínios nanoestruturados, superfície específica de estruturas, estruturas fractais de massa e de superfície, etc [2]. No Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física do IGCE, vários tipos de materiais nanoestruturados a base de sílica têm sido preparados com sucesso, e algumas caracterizações por SAXS têm sido feitas junto ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas-SP), com interessantes resultados.

2. OBJETIVO

Neste trabalho, estudam-se os princípios da técnica de SAXS e algumas de suas aplicações clássicas na caracterização dessas sílicas preparadas no Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física do IGCE. Os objetivos podem então ser divididos em duas etapas:

- i) estudar os princípios da técnica de SAXS e de alguns modelos clássicos comumente usados na caracterização de materiais nanoestruturados;
- ii) estudar a aplicação e metodologias associadas a esses modelos usando dados experimentais obtidos no LNLS de vários tipos de sílicas preparadas no nosso Laboratório.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A intensidade do espalhamento de raios-X produzido por qualquer material é uma função do ângulo de espalhamento. A dependência angular da intensidade depende das flutuações na densidade eletrônica do material $\rho_e(\mathbf{r})$ através de uma transformada de Fourier. A densidade eletrônica $\rho_e(\mathbf{r})$ descreve a estrutura do material de modo que o objetivo mais auspicioso dos especialistas é determinar $\rho_e(\mathbf{r})$ a partir da intensidade de espalhamento experimentalmente medida.

A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) é utilizada para estudar características estruturais de tamanho coloidal. Esta é assim chamada porque a medida se limita ao intervalo angular de pequenos ângulos freqüentemente entre 0.1° a 10° . O SAXS fornece importantes informações sobre heterogeneidade na densidade eletrônica de materiais quando o tamanho desses domínios está limitado a um intervalo entre 0,5 a 50 nanômetros.

A amplitude da onda espalhada elasticamente por cada elétron tem uma relação de fase com a amplitude da onda incidente, de modo que há interferência entre as ondas espalhadas por diferentes elétrons na estrutura.

Além do espalhamento elástico de raios-X, os elétrons também produzem espalhamento Compton inelástico. No espalhamento Compton não existe relação de fase entre as ondas incidentes e as ondas espalhadas de modo que a intensidade espalhada não é modulada por efeitos estruturais. A intensidade do espalhamento de Compton na faixa de baixos ângulos é muito baixa e pode ser desprezada.

A amplitude de espalhamento resultante da interação elástica entre um feixe de raios-X monocromático de comprimento de onda λ e um material de densidade eletrônica $\rho_e(\vec{r})$ é uma função do vetor espalhamento $\vec{q}$, que é definido como a diferença entre os vetores de onda $\vec{Q}$ e $\vec{Q}_0$ ambos com módulo igual a $2\pi/\lambda$ tendo as orientações do feixe espalhado e do feixe incidente, respectivamente.

Mais especificamente, a amplitude espalhada $A(\mathbf{q})$ por um material que apresenta flutuações de densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r}) = \rho_e(\mathbf{r}) - \langle \rho_e \rangle$, com relação à densidade eletrônica média $\langle \rho_e \rangle$ do material, é uma função do vetor de espalhamento $\mathbf{q}$ (proporcional à transferência de momento do fóton espalhado), cujo módulo é dado por $q = (4\pi/\lambda)\sin(\epsilon/2)$, sendo ϵ o ângulo de espalhamento. $A(\mathbf{q})$ é dada pela integral (no volume V da amostra) de $\rho(\mathbf{r})$ multiplicado por um fator de fase $\exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$, que dá conta da interferência entre o espalhamento proveniente de duas posições distintas na amostra separadas pelo vetor $\mathbf{r}$. Assim

$$A(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.1)$$

A intensidade de espalhamento $I(\mathbf{q})$ é o produto $A(\mathbf{q})A^*(\mathbf{q})$ dentro do range acessível de $\mathbf{q}$. Portanto

$$I(\mathbf{q}) = \iint_V \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'+\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (3.2)$$

que pode ser escrita na forma

$$I(\mathbf{q}) = V \int_V \gamma(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (3.3)$$

onde

$$\gamma(\mathbf{r}) = (1/V) \int_V \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'+\mathbf{r}) d\mathbf{r}' = \langle \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'+\mathbf{r}) \rangle \quad (3.4)$$

A função $\gamma(\mathbf{r})$ é a função de correlação e representa a média da auto-convolução da flutuação de densidade eletrônica calculada no volume da amostra. A função $\gamma(\mathbf{r})$ pode ser obtida diretamente a partir da transformada de Fourier da intensidade experimental $I(\mathbf{q})$, ou seja

$$\gamma(\mathbf{r}) = [1/(2\pi)^3 V] \int_V I(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{q} . \quad (3.5)$$

No caso de um sistema isotrópico, a função de correlação $\gamma(\mathbf{r})$ só depende do módulo de $\mathbf{r}$ e pode ser indicada por $\gamma(r)$. Neste caso, a intensidade de espalhamento $I(q)$ da eq. (3.3) é função somente do módulo q do vetor de espalhamento e será dada por

$$I(q) = V \int_0^\infty \gamma(r) [\text{sen}(qr) / qr] 4\pi r^2 dr \quad (3.6)$$

onde o fator $\exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ foi substituído pelo valor médio $\langle \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \rangle = \text{sen}(qr)/qr$ e $d\mathbf{v} = 4\pi r^2 dr$. A transformada de Fourier da eq. (3.6) resulta

$$\gamma(r) = [1/(2\pi)^3 V] \int_0^\infty I(q) [\text{sen}(qr) / qr] 4\pi q^2 dq \quad (3.7)$$

Para um sistema de duas fases com 2 densidades eletrônicas ρ_0 e ρ , ocupando as frações de volume ϕ e $(1-\phi)$ da amostra, a função de correlação $\gamma(r)$ tem a seguinte forma

$$\gamma(r) = \phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2 \gamma_0(r) , \quad (3.8)$$

onde $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ e $\gamma_0(r)$ é função somente do tamanho e forma das heterogeneidades eletrônicas. Nestas condições, a partir da eq. (3.7) podemos escrever

$$\gamma_0(r) = [1/2\pi^2 \phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2 V] \int_0^\infty q^2 I(q) [\text{sen}(qr) / qr] dq \quad (3.9)$$

Como $\gamma_0(0) = 1$, porque a auto-convolução da flutuação de densidade eletrônica para $r=0$ deve ser igual ao quadrado do valor da flutuação $\phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2$, então segue que

$$\gamma_0(0) = [1/2\pi^2 \phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2 V] \int_0^\infty q^2 I(q) dq = 1 , \quad (3.10)$$

de forma que

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

A integral Q , conhecida como invariante, depende apenas do contraste eletrônico e das frações em volume das fases, mas não do estado de subdivisão das fases, ou da superfície de interface entre as fases.

Freqüentemente para materiais nanoestruturados consistindo de nanopartículas isoladas (em geral não idênticas) e sistemas nanoestruturados de duas fases contínuas, a intensidade de espalhamento $I(q)$, ou mesmo $\gamma_0(r)$, é analisada com base em modelos clássicos que levam em consideração formas simples, levando também em conta os efeitos de correlação espacial para se fazer asserções sobre as estruturas em estudo. Os modelos são então ajustados às curvas experimentais de intensidade e os parâmetros estruturais determinados. Neste trabalho, nós estudamos alguns modelos clássicos freqüentemente usados para caracterização estrutural de materiais nanoestruturados.

3.1 - Espalhamento por um sistema de partículas - Lei de Guinier

A intensidade de espalhamento $I(q)$ por um sistema diluído ($\phi \rightarrow 0$) de N partículas idênticas, com orientação ao acaso, será N vezes a média da intensidade $I_1(q)$ de uma única partícula espalhando independentemente, calculada para todas as orientações possíveis, satisfazendo as condições de um sistema isotrópico. Guinier (1955) demonstrou que a função $I(q)$, na região de pequenos valores de q , conhecida como lei de Guinier, pode ser aproximada por

$$I(q \rightarrow 0) = N(\Delta\rho)^2 V_1^2 \exp(-R_g^2 q^2 / 3) , \quad (3.12)$$

onde V_1 é o volume da partícula e R_g o seu raio de giração definido por

$$R_g = \left(\int_{V_1} r^2 dv / \int_{V_1} dv \right)^{1/2}. \quad (3.13)$$

Para obter o raio de giração da partícula, é comum traçar um gráfico de $\ln I(q)$ versus q^2 (gráfico de Guinier). Neste gráfico, uma reta é esperada num intervalo relativamente amplo na região de pequenos valores de q . Sua inclinação α fornece o raio de giração por $R_g = (3\alpha)^{1/2}$. Partículas esféricas de raio R têm raio de giração $R_g = (3/5)^{1/2}R$ e partículas cilíndricas de raio R e altura H têm $R_g = [(R^2/2) + (H^2/12)]^{1/2}$.

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

A intensidade extrapolada $I(0)$ para $q = 0$ de um sistema que obedece a lei de Guinier (eq. 12) será dada por

$$I(0) = N(\Delta\rho)^2 V_1^2. \quad (3.14)$$

Por outro lado, num sistema diluído de N partículas ($\phi \rightarrow 0$), o invariante Q definido pela eq. (3.11) pode ser escrito da seguinte forma

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 N V_1, \quad (3.15)$$

uma vez que $\phi(\phi-1)V \approx \phi V \approx N V_1$ para um sistema diluído. Desse modo, o volume V_1 da partícula pode ser obtido a partir da razão $I(0)/Q$ (eqs. 3.14 e 3.15), independente da forma da partícula, resultando

$$V_1 = 2\pi^2 I(0) / Q. \quad (3.16)$$

3.2 - Espalhamento assintótico do sistema de duas fases - Lei de Porod

A função de correlação $\gamma_0(r)$ pode ser expressa em termos da expansão em série em potências em r . Para pequenos valores de r ($r \rightarrow 0$), somente os termos até a primeira potência de r são importantes. Porod demonstrou que, nestas condições, a função de correlação $\gamma_0(r)$ é dada por

$$\gamma_0(r) = 1 - (S / 4\phi(1 - \phi)V)r , \quad (3.17)$$

onde S é a superfície de interface entre as fases do sistema, com um contorno bem definido de separação entre as fases. A substituição dessa função na equação (3.6) (tendo em mente a equação 3.8) e resolvendo a integração com a condição de que $q \rightarrow \infty$, isto é, para altos valores de q , obtemos o comportamento assintótico para a intensidade espalhada para altos valores de q , conhecida com a lei de Porod, dada por

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S q^{-4} . \quad (3.18)$$

A lei de Porod é válida para sistemas particulados ou de fases contínuas desde que o contorno da superfície de interface seja bem definido (superfície lisa) e que $qL \gg 1$ para qualquer dimensão L associada às fases ou partículas (a lei de Porod não vale para placas e agulhas).

Para analisar a lei de Porod, um gráfico de $I(q)q^4$ versus q^4 é freqüentemente traçado de forma que na região de Porod (altos valores de q) a função $I(q)q^4$ é uma constante, K_p , conhecida como a constante da lei de Porod, dada por

$$K_p = \lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = 2\pi(\Delta\rho)^2 S . \quad (3.19)$$

Dividindo a eq (3.19) pelo invariante Q (eq. 3.11) obtemos a superfície de interface S por unidade de volume V da amostra, (S/V) , dada por

$$(S / V) = \pi\phi(1 - \phi)K_p / Q . \quad (3.20)$$

Paralelamente, uma análise mais detalhada na eq. 3.17, que representa os dois primeiros termos da expansão de $\gamma_0(r)$ em série de potências em r , tal que $\gamma_0(r) = \gamma_0(0) + \gamma_0'(0)r$ para $r \rightarrow 0$, mostra que coerentemente $\gamma_0(0) = 1$ e que

$$\gamma_0'(0) = -(S/V) / 4\phi(1-\phi) . \quad (3.21)$$

Então, o conhecimento da função de correlação no limite $r \rightarrow 0$ leva também, por derivação de $\gamma_0(r)$ em $r=0$, $\gamma_0'(0)$, à determinação de (S/V) .

Em adição, o tamanho médio da fase ϕ , l_ϕ e o tamanho médio da fase $(1-\phi)$, $l_{1-\phi}$ podem ser obtidos a partir de (S/V) usando as equações

$$l_\phi = 4\phi/(S/V) \quad ; \quad l_{1-\phi} = 4(1-\phi)/(S/V) , \quad (3.22)$$

e a superfície específica S_m , por unidade de massa da amostra, é determinada por

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

onde ρ é a densidade da amostra.

3.3 - Desvios sistemáticos da lei de Porod - Superfície Fractal

Desvios sistemáticos da lei de Porod devem ocorrer quando a interface é rugosa ou existem flutuações de densidade eletrônica dentro das fases, de tamanhos muito menores do que o tamanho característico das fases. Neste caso, em geral, o expoente de q na eq. (3.18) desvia para valores menores do que 4, e nem sempre o expoente é um valor constante dentro da região de Porod.

Desvios sistemáticos devido às flutuações de densidade eletrônicas dentro das fases trazem uma contribuição adicional ao espalhamento do sistema de duas fases. Flutuações de densidade eletrônica tridimensionais originam uma contribuição constante, b_T , na intensidade na região de Porod; flutuações bidimensionais originam uma contribuição proporcional a q^{-1} , $b_U q^{-1}$ na região de Porod; e flutuações unidimensionais dão uma contribuição proporcional a q^{-2} , $b_U q^{-2}$, à intensidade na região de Porod.

Estas contribuições devem então ser subtraídas adequadamente do espalhamento experimental para a determinação das características estruturais do sistema de 2 fases através da lei de Porod. Isto normalmente é feito usando gráficos de $I(q)q^4$ versus q^4 , q^3 , ou q^2 para flutuações tridimensionais, bidimensionais e unidimensionais, respectivamente, e os parâmetros b_T , b_D , ou b_U associados às magnitudes das flutuações são determinados a partir da inclinação das retas esperadas em cada caso na região de Porod.

No caso do expoente de q na eq. (3.18) na região de Porod resultar num valor constante α dentro do intervalo $3 < \alpha < 4$, isto pode significar o espalhamento por uma superfície rugosa, com características de uma estrutura de superfície fractal com dimensionalidade fractal D_s . A intensidade de espalhamento por uma superfície fractal na região de Porod ($q \rightarrow \infty$) é dada por

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) \propto q^{-\alpha} \quad (3.24)$$

com

$$\alpha = 6 - D_s \quad (3 < \alpha < 4) \quad (3.25)$$

Uma superfície perfeitamente lisa apresenta $D_s = 2$ e o sistema segue a lei clássica de Porod onde $\alpha = 4$.

A existência e caracterização de uma estrutura fractal de superfície é freqüentemente estudada através de um gráfico de $\log I(q)$ versus $\log q$ de modo que, de acordo com a eq. (3.24), tal gráfico deve resultar numa linha reta na região de Porod com inclinação $-\alpha$, com $3 < \alpha < 4$. A dimensão D_s do fractal de superfície é então determinada através da eq. (3.25).

3.4 - Heterogeneidades em sólidos com distribuição de tamanhos ao acaso - Modelo DAB.

De acordo com Debye, Anderson e Brumberger (DAB), a função de correlação $\gamma_0(r)$ de um sólido heterogêneo poroso (sistema de 2 fases), com distribuição de tamanho e forma de poros completamente ao acaso, é uma exponencial dada por

$$\gamma_0(r) = \exp(-r/a) \quad (3.26)$$

onde a é a distância de correlação da estrutura. Esta função de correlação aplicada na eq. (3.6) dá a intensidade de espalhamento do modelo de Debye, Anderson e Brumberger (DAB), que pode ser escrita como

$$I(q) = I(0)/(1 + a^2 q^2)^2 \quad (3.27)$$

A eq (3.27) pode ser linearizada usando as variáveis $I(q)^{-1/2}$ e q^2 resultando

$$I(q)^{-1/2} = I(0)^{-1/2} + I(0)^{-1/2} a^2 q^2 . \quad (3.28)$$

Desse modo, um gráfico de $I(q)^{-1/2}$ versus q^2 é uma reta com inclinação $I(0)^{-1/2} a^2$ e intercepto $I(0)^{-1/2}$. A distância de correlação a será dada pela raiz quadrada da razão entre a inclinação e o intercepto dessa reta. Ou

$$a = (\text{inclinação/intercepto})^{1/2} . \quad (3.29)$$

Em adição, pela equação (3.26), temos

$$\gamma_0'(0) = -1/a , \quad (3.30)$$

de modo que a superfície por unidade de volume (S/V) da amostra pode ser obtida através da equação (3.21), o que resulta

$$(S/V) = -4\phi(1-\phi)\gamma_0'(0) = 4\phi(1-\phi)/a . \quad (3.31)$$

3.5 - Espalhamento por estruturas fractais de massa.

Aerogéis e géis úmidos de sílica freqüentemente exibem estruturas que se comportam como uma estrutura fractal de massa. A massa de um objeto homogêneo englobada por uma esfera de raio r , centrada no centro de massa do objeto, cresce a com r^3 . Se a massa $m(r)$ de um objeto não preenche todo o volume, como o faz um objeto homogêneo, de modo que $m(r)$ cresce com o raio r da esfera de medida elevada a uma potência D menor que 3 ($1 < D < 3$),

então o objeto é dito ser um fractal de massa com dimensão fractal de massa D . Então a massa $m(r)$ de um objeto fractal de massa escala com r de acordo com a lei de potência

$$m(r) \propto r^D . \quad (3.32)$$

A função de correlação de uma estrutura fractal de massa é dada por $\gamma_0(r) \propto r^{D-3}$, de modo que a intensidade de espalhamento pela estrutura fractal de massa, obtida pela integração da eq (3.6) usando $\gamma_0(r) \propto r^{D-3}$, é também uma lei de potência em q dada por

$$I(q) \propto q^{-D} . \quad (3.33)$$

Um fractal de massa real é limitado fisicamente a um intervalo de tamanhos dado por $r_0 \ll r \ll \xi$ dentro do qual a equação (3.32) é observada, sendo r_0 o tamanho característico da partícula primária que compõe a estrutura fractal e ξ o tamanho característico do objeto fractal. Esta limitação física implica que a validade da eq. (3.33) é também restrita, por reciprocidade, ao intervalo $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$.

A intensidade de SAXS se afasta do regime de lei de potência da eq. (3.33) na região de pequenos q 's por causa do tamanho finito ξ característico da estrutura fractal de massa, e a grandes q 's devido ao tamanho finito r_0 característico da partícula primária. Esses afastamentos têm sido tratados por Sinha [6] e Teixeira [5] através de cortes (cut-off) na função de correlação $\gamma(r)$ que descrevem a limitação física da estrutura fractal de massa restrita ao intervalo de distâncias entre ξ e r_0 .

Neste modelo, a intensidade de espalhamento é decomposta nos seguintes fatores

$$I(q) = AP(q)S(q) , \quad (3.34)$$

onde A é uma constante, $P(q)$ é o fator de forma de uma partícula espalhando independentemente, e $S(q)$ é o fator de estrutura efetivo. $P(q)$ é freqüentemente aproximado pelo fator de Debye-Bueche [7]

$$P(q) = 1/(1 + r_0^2 q^2)^2 , \quad (3.35)$$

que é a mesma forma funcional da eq (3.27). Uma forma analítica para o fator de estrutura $S(q)$ foi deduzida por Teixeira usando um corte na função de correlação do tipo $\gamma_0(r) \propto r^{D-3} \exp(-r/\xi)$ que, quando substituída na eq. (3.6), resulta

$$S(q) = 1 + (1/qr_0)^D \Gamma(D+1) \sin[(D-1)\arctan(q\xi)] / (1 + q^2 \xi^2)^{(D-1)/2} (D-1)q\xi . \quad (3.36)$$

Para valores pequenos de q tal que $\xi^{-1} \approx q \ll r_0^{-1}$, o segundo termo do fator de estrutura $S(q)$ é muito maior do que o termo unitário, enquanto $P(q)$ é praticamente constante. Isto define uma mudança (crossover) no comportamento da curva $\log I(q)$ versus $\log q$ na região de pequenos q 's determinada principalmente pelo parâmetro ξ . Para valores intermediários de q tal que $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$, o segundo termo do fator de estrutura $S(q)$ se aproxima de uma lei de potência $\propto q^{-D}$, de magnitude ainda muito maior do que o termo unitário em $S(q)$, enquanto $P(r)$ é ainda aproximadamente constante. Desse modo, a intensidade $I(q)$ da eq. (3.34) escala com q na forma $I(q) \propto q^{-D}$ no intervalo $\xi^{-1} \ll q \ll r_0^{-1}$, de acordo com a eq. (3.33). Para valores muito grandes de q , o termo unitário em $S(q)$ domina, e, quando multiplicado por $P(q)$, conduz à lei de Porod $I(q) \propto q^{-4}$, valor para a qual tende o fator de forma $P(q)$ da partícula primária quando $q \rightarrow \infty$. A mudança (crossover) no comportamento da curva $\log I(q)$ versus $\log q$ na região de grandes q 's em direção à lei de Porod é determinada principalmente pelo parâmetro r_0 .

Experimentalmente, a eq (3.34), através das eqs (3.35) e (3.36), pode ser ajustada aos dados experimentais de $I(q)$ usando métodos numéricos não lineares para a obtenção dos parâmetros estruturais D , ξ , e r_0 .

4. MÉTODO EXPERIMENTAL – SAXS.

As curvas de intensidade de espalhamento $I(q)$ são obtidas por transmissão. Um feixe de raios-X monocromático de comprimento de onda λ (normalmente $\lambda = 0.160$ nm) incide sobre a amostra e a intensidade espalhada é medida em função do ângulo de espalhamento ϵ , ou de $q = (4\pi/\lambda)\sin(\epsilon/2) \approx (2\pi/\lambda)\epsilon$ (baixo ângulo).

A Fig. 4.1 mostra um esquema da montagem experimental freqüentemente utilizada.

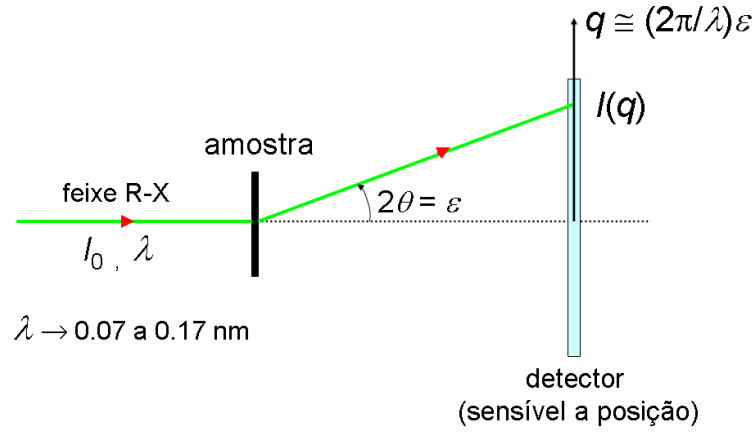


Fig. 4.1 - Montagem experimental freqüentemente utilizada para medidas de SAXS.

Um detector sensível à posição (canais ou pixels) é normalmente usado para coletar os dados de $I(q)$ em função de q . Se a distância entre a amostra ao detector é d , em mm, e o detector tem k mm por canal (ou pixel), então a intensidade medida no canal (ou pixel) N , medido com relação ao canal (ou pixel) onde incide o feixe direto, corresponde à intensidade $I(q)$ associada ao valor de q dado aproximadamente por

$$q = (2\pi / \lambda)(k / d)N \quad (4.1)$$

A região acessível experimentalmente para q está dentro de um intervalo definido por um valor mínimo q_0 e um valor máximo q_m , que dependem da geometria e colimação do sistema e da região útil do detector.

Dois detectores cintiladores monitoram a intensidade do feixe incidente (I_0) e a do feixe transmitido (I_T) através da amostra. A atenuação A pela amostra é então definida pela relação

$$A = I_0 / I_T \quad (4.2)$$

A atenuação da amostra é usada para corrigir os dados experimentais I_{CA} , proveniente do espalhamento pela amostra, com relação ao espalhamento parasita I_{SA} , proveniente do

espalhamento sem a amostra. A intensidade $I(q)$ exclusivamente pela amostra é finalmente obtida pela seguinte correção

$$I(q) = I_{CA} \times A - I_{SA} \quad (4.3)$$

5. RESULTADOS – APLICAÇÕES DE MODELOS CLÁSSICOS A SÓLIDOS NANOESTRUTURADOS.

Os resultados do estudo de aplicações de modelos clássicos de SAXS na caracterização estrutural de materiais nanoestruturados foram obtidos a partir de amostras de géis de sílica. Géis de sílica são compostos por uma fase sólida (sílica) e uma fase líquida (gel úmido) ou uma fase gasosa (aerogel ou xerogel). Nos géis úmidos a fase sólida ocupa cerca de 10% do volume da amostra enquanto a fase líquida ocupa a porção remanescente de cerca de 90% do volume da amostra. Os métodos mais usuais para a secagem de géis úmidos são por evaporação do solvente (xerogel) e a secagem supercrítica (aerogel).

A secagem por evaporação para a obtenção de xerogéis tem quer lenta para se obter peças monolíticas. Durante a secagem lenta grande parte da porosidade é eliminada por ação de forças capilares originadas pela tensão superficial do solvente, que agem no sentido de colapsar a rede de sílica e eliminar a porosidade. A porosidade dos xerogéis de sílica produzidos no nosso Laboratório é tipicamente cerca de 30% do volume da amostra.

Já na secagem supercrítica para a obtenção de aerogéis, a extração da fase líquida é feita acima do ponto crítico do solvente. Num processo típico, a fase líquida original do gel úmido é trocada por CO₂ líquido dentro de uma autoclave e a extração supercrítica é realizada acima do ponto crítico do CO₂ (31°C e 86 kgf/cm²). Acima do ponto crítico, não há interface líquido/vapor de modo que não há forças capilares originadas pela tensão superficial diminuindo a força motriz para a contração da rede de sílica. Isto permite que praticamente toda a porosidade original do gel úmido seja mantida durante a secagem supercrítica. Isto significa que valores típicos para a porosidade dos aerogéis estudados aqui estão na faixa em torno de 90% do volume da amostra.

5.1. Leis de Porod e de Guinier – Xerogel de Sílica Tratado Termicamente

A amostra sólida utilizada nesta seção para a análise das leis de Guinier e Porod é um xerogel de sílica preparado no Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física do IGCE – UNESP, Campus de Rio Claro. A amostra foi tratada a 300°C e apresentou uma densidade aparente $\rho = 1,50 \text{ g/cm}^3$ medida através de determinações direta de massa e volume. A porosidade ϕ da amostra foi estimada a partir da equação

$$\phi = (\rho_s - \rho) / \rho_s \quad (5.1)$$

onde ρ_s é a densidade da fase sólida do gel, adotada como sendo a densidade da sílica fundida $\rho_s = 2,2 \text{ g/cm}^3$. A Tabela 5.1 mostra a densidade e a porosidade calculadas para esse xerogel em questão.

Tabela 5.1 Densidade aparente e porosidade do xerogel tratado a 300 °C.

$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	ϕ
1,50	0,32

A Figura 5.1 mostra o gráfico da intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do módulo q do vetor espalhamento, em escala log-log, de dados de SAXS para esta amostra de xerogel medidos no Laboratório Nacional de Luz Sinchrotron (LNLS).

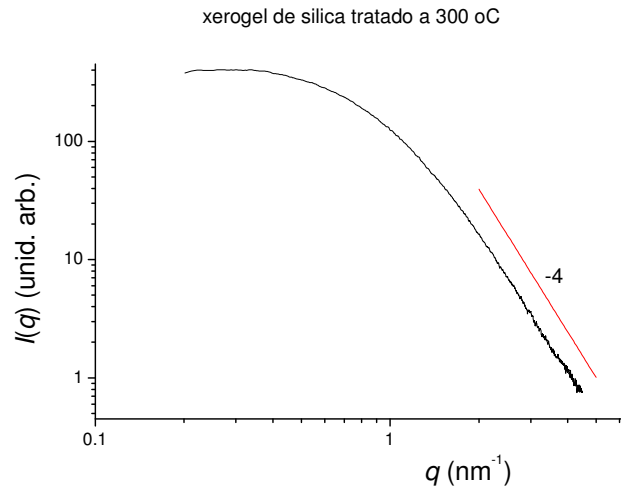


Figura 5.1 Intensidade de SAXS para amostra de xerogel de sílica tratado termicamente a 300°C.
(Vollet et al., 2004)

O gráfico da Figura 5.1 mostra que a lei de Porod é obedecida na região de altos ângulos ($q \rightarrow \infty$) porque o gráfico tende para uma reta com inclinação igual a -4 na região de Porod ($q \rightarrow \infty$), em concordância com a eq. (3.18). O gráfico da figura 5.1 também mostra que na região de pequenos ângulos ($q \rightarrow 0$), há tendência de formação de um patamar na curva $I(q)$, sugerindo que o sistema segue a lei de Guinier segundo a teoria já descrita nos capítulos anteriores. A seguir, nós estudamos a caracterização estrutural decorrente da aplicação dessas leis ao xerogel em questão.

5.1.1. Lei de Porod

A figura 5.2 mostra o gráfico de $I(q)q^4$ versus q^4 traçado de forma que na região de altos valores de q (região de Porod) a função $I(q)q^4$ é uma constante K_p , denominada constante da lei de Porod, de acordo com a eq 3.19. Esta constante será utilizada para determinar a superfície de interface por unidade de volume (S/V) através da equação 3.20.

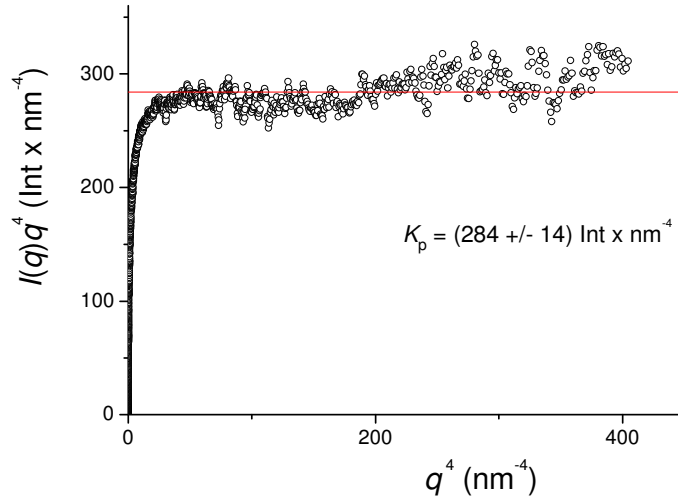


Figura 5.2 Gráfico de Porod para xerogel tratado a 300°C.

Para que a superfície de interface seja encontrada também precisamos do valor do invariante Q que pode ser obtido pela eq. 3.15 através da integração experimental da intensidade dada por

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq \quad (5.1)$$

A integral da eq. (5.1) extrapola os limites experimentais q_0 e q_m da região de q explorada por SAXS. A integral (5.1) pode ser dividida em três partes:

$$Q = Q_0 + Q_{\text{num}} + Q_p, \quad (5.2)$$

onde

$$Q_0 = \int_0^{q_0} q^2 I(q) dq, \quad (5.3)$$

$$Q_{\text{num}} = \int_{q_0}^{q_m} q^2 I(q) dq, \quad (5.4)$$

e,

$$Q_p = \int_{q_m}^{\infty} q^2 I(q) dq. \quad (5.5)$$

A integral Q_{num} (eq 5.4) dentro do range experimental (entre q_0 e q_m) é feita numericamente através do gráfico $q^2 I(q)$ versus q como mostra a figura 5.3, determinando-se a área sob a curva.

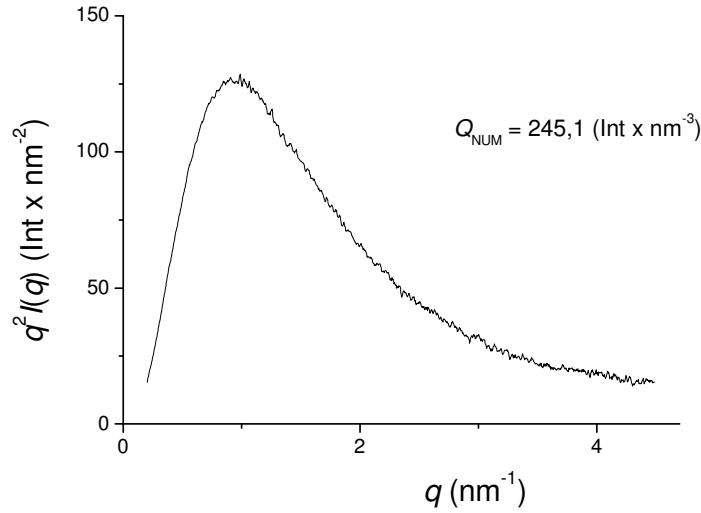


Figura 5.3 – Gráfico para a obtenção do invariante Q para xerogel de sílica tratado a 300°C

A integral Q_0 (eq 5.3) no intervalo entre 0 até q_0 pode ser extrapolada através da lei de Guinier, ou num caso mais simples, usando uma aproximação por extrapolação linear da curva $q^2 I(q)$ versus q entre os pontos (0, 0) até $(q_0, q_0^2 I(q_0))$, resultando:

$$Q_0 = \int_0^{q_0} q^2 I(q) dq \cong (1/2) q_0^3 I(q_0) . \quad (5.6)$$

A integral Q_p (eq 5.5) no intervalo entre q_m até infinito é extrapolada através da lei de Porod, usando a constante K_p da lei de Porod (Fig. 5.2), resultando:

$$Q_p = \int_{q_m}^{\infty} q^2 I(q) dq = \int_{q_m}^{\infty} q^2 (K_p / q^4) dq = K_p / q_m . \quad (5.7)$$

Os valores experimentais usados neste cálculo para a determinação de Q foram $q_0 = 0.201 \text{ nm}^{-1}$, $I(q_0) = 15.36 \text{ u.a.}$, e $q_m = 4.48 \text{ nm}^{-1}$. A Tabela 5.2 mostra os valores de K_p e Q obtidos para o xerogel tratado a 300 °C, junto com outros parâmetros estruturais.

Tabela 5.2 Parâmetros estruturais do xerogel determinados pela lei de Porod

K_p (u.a x nm ⁻⁴)	Q_0 (u.a x nm ⁻³)	Q_{num} (u.a x nm ⁻³)	Q_p (u.a x nm ⁻³)	Q (u.a x nm ⁻³)	(S/V) (nm ⁻¹)	S_m (m ² /g)	l_ϕ (nm)	$l_{1-\phi}$ (nm)
284	1,55	245,1	63,11	309,76	0,63	4,2×10 ²	2,03	4,32

A superfície por unidade de volume da amostra (S/V) foi calculada a partir dos valores experimentais de K_p e de Q usando a equação 3.20 junto com a fração de volume de poros ϕ dada na Tabela 5.1. A superfície específica por unidade de massa da amostra S_m foi determinada a partir de (S/V) usando a equação 3.23 e a densidade da amostra ρ dada na Tabela 5.1. O tamanho médio de poros l_ϕ e o tamanho médio da fase sólida (sílica) $l_{1-\phi}$ que compõem o xerogel foram calculados a partir de (S/V) e de ϕ usando as equações 3.22. Todos esses parâmetros estruturais são mostrados na Tabela 5.2.

5.1.2. Lei de Guinier

A figura 5.4 mostra a curva $I(q)$ em escala logarítmica *versus* q^2 na região de pequenos ângulos (gráfico de Guinier) para o xerogel da figura 5.1. De acordo com a eq 3.12 o gráfico $\log I(q)$ *versus* q^2 deve resultar num relação dada por

$$\log I(q) = \log I(0) - (1/\ln 10)(R_g^2/3)q^2 . \quad (5.8)$$

que é uma reta com intercepto igual a $\log I(0)$ e inclinação igual $\alpha = -(1/\ln 10)(R_g^2/3)$. A figura 5.4 mostra o ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados da lei de Guinier na região de pequenos q 's para o xerogel. A partir do valor do intercepto da reta ajustada se obtém o valor do parâmetro $I(0)$ e da inclinação α da reta se obtém o raio de giração R_g por

$$R_g = (\ln 10 \times 3 |\alpha|)^{1/2} . \quad (5.9)$$

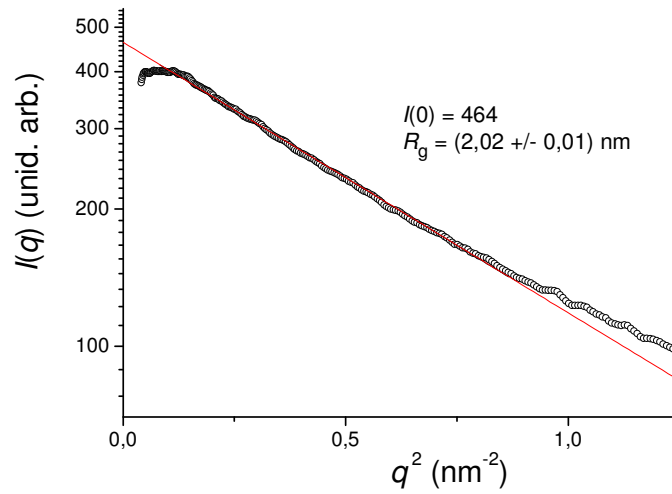


Figura 5.4 – Gráfico de Guinier para xerogel de sílica tratado a 300°C.

Tabela 5.3 – Parâmetros estruturais de xerogel obtidos pela lei de Guinier e de parâmetros integrais.

$I(0)$ (u.a)	R_g (nm)	V_1 (nm ³)	R_0 (nm)	R_{01} (nm)	R_{0P} (nm)
464	2,02	29,5	2,61	1,92	1,52

O volume da partícula V_1 , neste caso do poro porque os poros ocupam a menor fração (ϕ) de volume da amostra, pode ser calculado a partir de $I(0)$ e de Q , determinado na seção anterior, através da equação 3.16. A Tabela 5.3 mostra os valores experimentais de $I(0)$, R_g e V_1 para este xerogel, junto com o raio R_0 de uma esfera equivalente que tem raio de giro R_g dado por

$$R_0 = (5/3)^{1/2} R_g, \quad (5.10)$$

e com o raio R_{01} de uma esfera equivalente que tem volume V_1 dado por

$$R_{01} = (3V_1 / 4\pi)^{1/3}. \quad (5.11)$$

É interessante também comparar os raios R_0 e R_{01} dessas esferas equivalentes com o raio R_{0P} de uma esfera equivalente que se pode deduzir da lei de Porod, analisada na seção precedente,

que se pode obter a partir dos valores de (S/V) e ϕ através da seguinte relação:

$$R_{0p} = 3\phi/(S/V) , \quad (5.12)$$

A Tabela 5.3 mostra que a lei de Guinier (através de R_g) conduz ao maior tamanho R_0 para as partículas (poros), seguido pelo tamanho R_{01} proporcionado pelo volume V_1 da partícula, e, por último, o tamanho R_{0p} obtido pela superfície de interface dada pela lei de Porod. Então, podemos concluir que a lei de Guinier descreve as distâncias maiores associadas ao sistema de partículas enquanto que a lei de Porod descreve a estrutura mais refinada, isto é, de maior resolução associada ao sistema de partículas.

5.2. Aerogel de Sílica Tratado Termicamente – Superfície Fractal

Os dados experimentais de SAXS utilizados nesta seção são referentes a um aerogel de sílica preparado no Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física do IGCE – UNESP, Campus de Rio Claro, medidos no LNLS. A amostra foi tratada a 120°C e apresentou densidade aparente $\rho = 0,70 \text{ g/cm}^3$ para o aerogel formado com fase sólida de sílica com densidade $\rho_s = 2,2 \text{ g/cm}^3$. A partir desses dados, a fração de volume ϕ de poros da amostra foi calculada como sendo $\phi = 0,68$, usando a equação $\phi = (\rho_s - \rho) / \rho_s$ (eq. 5.1).

A Figura 5.5 mostra os dados do logaritmo do espalhamento $I(q)$ em função do logaritmo do módulo q do vetor espalhamento para esta amostra. Na região de altos valores de q , aproximadamente entre $q_1 \sim 1,0 \text{ nm}^{-1}$ e $q_2 \sim 0,22 \text{ nm}^{-1}$, correspondente à região de Porod ($q \rightarrow \infty$), o gráfico é aproximadamente uma reta, o que sugere que a superfície de interface do aerogel se comporta como uma superfície fractal.

Uma superfície fractal apresenta características tal que o valor da área de superfície (S) depende da escala de resolução (r) com que ela é observada, de modo que $S \propto r^{D_s}$, com $2 < D_s < 3$. Um sistema real frequentemente se comporta como superfície fractal dentro de um intervalo de comprimentos restrito entre os valores $r_1 < r < r_2$. O espalhamento por uma superfície fractal na região de Porod é dado por

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) \propto q^{-\alpha} \quad (3 < \alpha < 4) \quad (5.13)$$

onde $\alpha = 6 - D_s$, no intervalo de valores de q entre $q_1 \sim r_1^{-1} < q < q_2 \sim r_2^{-1}$. O expoente α é essencialmente menor do que o expoente 4 da lei de Porod, no caso de a superfície ser completamente lisa (não fractal). Uma superfície lisa tem dimensionalidade $D_s = 2$ e expoente de espalhamento $\alpha = 4$ na região de Porod.

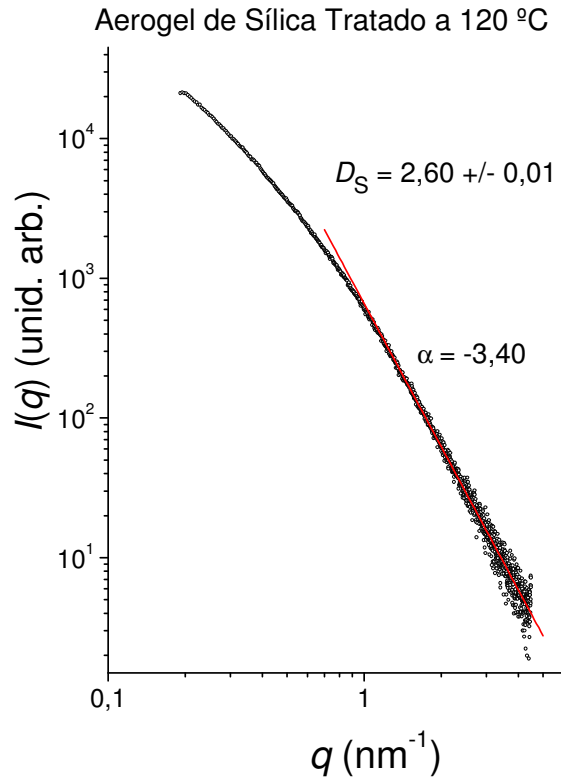


Figura 5.5 – Intensidade de SAXS para aerogel de sílica tratado termicamente a 120°C. (Vollet et al. (2003))

A partir do ajuste linear da eq (5.15) aos dados experimentais da figura 5.5, no intervalo de q entre $q_1 \sim 1,0 \text{ nm}^{-1}$ e $q_2 \sim 0,22 \text{ nm}^{-1}$, obtém-se o valor do expoente $\alpha = 3,40$ a partir do coeficiente linear da reta ajustada. A dimensão fractal D_s da superfície é então obtida a partir do valor de α através da equação 3.25, resultando

$$D_s = 6 - \alpha \quad (5.14)$$

A Tabela 5.4 resume os valores dos parâmetros estruturais associados à superfície fractal do aerogel tratado a 120 °C.

Tabela 5.4 – Propriedades da superfície fractal do aerogel de sílica tratado a 120 °C.

α	D_s	q_1 (nm ⁻¹)	q_2 (nm ⁻¹)	$r_1 \sim 1/q_1$ (nm)	$r_2 \sim 1/q_2$ (nm)
3,40	2,60	0,96	4,53	1,04	0,22

5.3. Modelo DAB – Heterogeneidades com Distribuição de Tamanhos ao Acaso

Os dados experimentais de SAXS utilizados nesta seção são referentes a um sonogel de sílica preparado no Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física do IGCE – UNESP, Campus de Rio Claro. A amostra seca lentamente em temperatura ambiente foi submetida a tratamento térmico a 900°C por dez horas. A densidade aparente ρ foi determinada por medidas convencionais de massa e volume e obteve-se o valor de $\rho = 1,72$ g/cm³. A densidade de fase sólida do sonogel foi assumida como sendo a da sílica fundida $\rho_s = 2,2$ g/cm³. A partir desses dados, a fração de volume de poros $\phi = 0,22$ do sonogel foi determinada através da equação $\phi = (\rho_s - \rho) / \rho_s$ (eq. 5.1).

A Figura 5.6 mostra que o gráfico de $I(q)^{-1/2}$ versus q^2 traçado com os dados desta amostra de sonogel é bem ajustado por uma equação de reta dentro de praticamente todo intervalo de medida. De acordo com a equação (3.28), a relação linear entre as variáveis $I(q)^{-1/2}$ e q^2 é característica do espalhamento por um sistema que obedece o modelo de Debye, Anderson e Brumberger (DAB), o qual fica completamente descrito pela distância de correlação a . A inclinação da reta do gráfico da Fig. 5.6 é igual a $I(0)^{-1/2} a^2$ e o intercepto igual a $I(0)^{-1/2}$. A distância de correlação a é então obtida pela raiz quadrada da razão entre a inclinação e o intercepto dessa reta, de acordo com a equação 3.29. Assim pode-se encontrar a função de correlação dada pela equação 3.26, e todos os outros parâmetros estruturais decorrentes. Por exemplo $\gamma'_0(0) = -(1/a)$, de acordo com a eq (3.30), e a superfície por unidade de volume (S/V) da amostra $(S/V) = 4\phi(1-\phi)/a$, de acordo com a eq (3.31).

Em adição, a partir do valor determinado da superfície por unidade de volume (S/V), pode-se calcular o tamanho médio dos poros l_ϕ e o tamanho médio das partículas de sílica $l_{1-\phi}$ do sonogel usando as equações 3.22. A Tabela 5.5 mostra os valores dos parâmetros estruturais obtidos pelo modelo DAB da amostra de sonogel de sílica tratado a 900 °C.

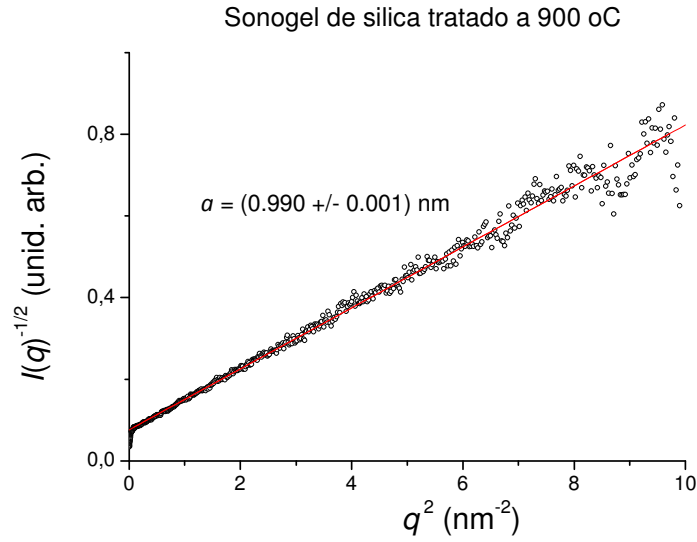


Figura 5.6. Gráfico $I(q)^{-1/2}$ versus q^2 para amostra de sonogel tratada termicamente a 900°C por 10 horas (Vollet et al, 2005)

Tabela 5.5 – Parâmetros estruturais de sonogel de sílica tratado a 900 °C.

ϕ	a (nm)	$\gamma'(0)$ (nm ⁻¹)	(S/V) (nm ⁻¹)	l_ϕ (nm)	$l_{1-\phi}$ (nm)
0,22	0,990	1,01	0,69	1,28	4,52

5.4. Massa Fractal – Gel úmido preparado com surfactante.

A amostra analisada nesta seção é um gel úmido de sílica preparado no Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física do IGCE – UNESP, Campus de Rio Claro, a partir da hidrólise de TEOS em presença de um surfactante [dodecil sulfato de sódio (SDS)] e de uma fase oleosa [n-heptano].

A Figura 5.7 mostra o gráfico em escala logarítmica de $I(q)$ versus q dos dados obtidos por SAXS no LNLS de uma amostra desse gel úmido. Neste gráfico, pode-se observar que a intensidade $I(q)$ segue aproximadamente uma lei de potência em q do tipo $I(q) \propto q^{-D}$ na região intermediária do módulo q do vetor de espalhamento, com $1 < D < 3$, e duas regiões ("crossovers"), uma a baixo ângulo e outra a alto ângulo, nas quais a intensidade se afasta da lei de potência da região intermediária. Este comportamento é típico de uma estrutura fractal de massa limitada fisicamente, num extremo a altos ângulos, pelo tamanho r_0 das partículas primárias que formam a estrutura fractal e, no outro extremo a baixos ângulos, pelo tamanho ξ

do domínio fractal de massa. Então a estrutura do gel úmido foi analisada com base no modelo fractal descrito pela equação (3.34), através das eqs (3.35) e (3.36).

Um método numérico não linear por mínimos quadrados (Levenberg-Marquardt) foi usado para ajustar a equação (3.34), através das eqs (3.35) e (3.36), aos dados experimentais de $I(q)$ desta amostra de gel úmido. A Figura 5.7 mostra o ajuste do modelo aos dados experimentais. Os parâmetros estruturais D , ξ , e r_0 obtidos pelo ajuste não linear são também mostrados Figura 5.7.

Em resumo, a estrutura do gel úmido se comporta como uma estrutura fractal de massa com dimensão $D = 2,07$ no intervalo de comprimentos entre $\xi = 22,6$ nm e $r_0 = 0,40$ nm.

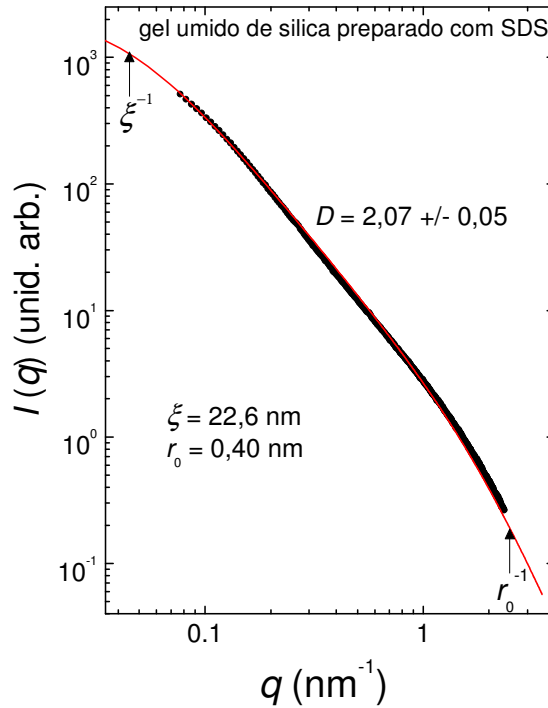


Figura 5.7. Estudo da estrutura fractal de massa de um gel de sílica preparado com surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) [Vicelli, 2011]. A curva contínua é o ajuste aos dados experimentais (pontos) do modelo de Teixeira para o fator de estrutura com o fator de forma de Debye-Bueche para partícula.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo estudar os princípios da técnica de SAXS e algumas de suas aplicações clássicas na caracterização de materiais nanoestruturados, particularmente, no estudo de sílicas preparadas no Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física do IGCE.

Conclui-se que a técnica de SAXS é extremamente eficiente e versátil para a caracterização de vários tipos de materiais. A versatilidade da técnica de SAXS expressa em termos de vários modelos clássicos permite estudar de forma relativamente simples uma ampla gama de caracterizações estruturais em materiais nanoestruturados, como tamanho e forma de domínios, distâncias de correlação de estruturas, superfície específica, estruturas fractais de massa e superfície, entre outras. A metodologia foi aplicada com sucesso na caracterização de uma diversidade de estruturas de sílicas preparadas no Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física do IGCE, usando dados experimentais de SAXS coletados no LNLS.

O presente trabalho e a bibliografia apresentada devem servir de leitura básica e subsidio para futuros trabalhos na área de análise por SAXS de novos materiais.

Referências Bibliográficas.

- [1] Glatter, O., Kratky, O., Small-Angle X-Ray Scattering, Academic Press, 1982.
- [2] Craievich, A. in: Handbook of Sol-Gel Science and Technology, S. Sakka (Ed.), vol 2, Chapter 8, Kluwer, 2005, pp. 161-189.
- [3] Guinier, A., Fournet, G., Small-Angle Scattering of X-Rays, Wiley, 1955
- [4]. Schaefer, D.W., K. D. Keefer, K.D., Structure of Soluble Silicates, Phys. Rev. Lett., 53, 1383–1386 (1984).
- [5]. Teixeira, J., Small-angle scattering by fractal systems, J. Appl. Cryst., 21, 781–785 (1988).
- [6]. Freltoft, T., Kjems, J.K., Sinha, S.K., Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering, Phys. Rev. B, 33, 269–275(1986).
- [7]. Debye, P., Bueche, A.M., Scattering by an Inhomogeneous solid, J. Appl. Phys., 20, 518–525 (1949).
- [8]. Vacher, R., Woignier, T., Pelous, J., Courtens, E., Low-temperature specific heat and thermal conductivity of silica aerogels, Phys. Rev. B, 37, 6500–6503 (1988).
- [9]. Debye, P., Anderson, H. R., Brumberger, H., Studying fractal geometry on submicron length scales by small-angle scattering, J. Appl. Phys. 28, 679–683 (1957).
- [10]. Debye, P., LIGHT SCATTERING IN SOAP SOLUTIONS , J. Phys. Colloid Chem. 51, 18–32 (1947).
- [11]. Schmidt, P.W., Interpretation of small-angle scattering curves proportional to a negative power of the scattering vector, J. Appl. Cryst. 15, 567-xx, (1982).

- [12] Vollet, D. R., Donatti, D. A., Ibañez Ruiz, A., de Castro, W. C., Comparative study using small-angle x-ray scattering and nitrogen adsorption in the characterization of silica xerogels and aerogels, *J. Phys. Rev. B*, 69, 064202 (2004).
- [13] Vicelli, M. R. Propriedades nanoestruturais de géis de sílica preparados com adições de surfactante aniônico. Dissertação de Mestrado, IGCE - Unesp, 2010.
- [14] Vollet, D. R., de Castro, W. C., Donatti, D. A., Ibañez Ruiz, A. Small-angle X-ray scattering and nitrogen adsorption study of the nanoporosity elimination in TEOS sonohydrolysis-derived xerogels, *Phys. Status Solidi A*, 202, 411-418 (2005).
- [15] Vollet, D. R., Donatti, D. A., Ibañez Ruiz, de Castro, W. C., Structural evolution of aerogels prepared from TEOS sono-hydrolysis upon heat treatment up to 1100 °C, *J. Non-Cryst. Solids*, 332, 73-79 (2003).