

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"SOIS, GEIS E VIDROS DE SILICA
OBTIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL"
Dayse Iara dos Santos

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos,
Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em
Ciências "Física Aplicada".

Orientador: Prof. Dr. Michel André Aegerter

São Carlos
1987



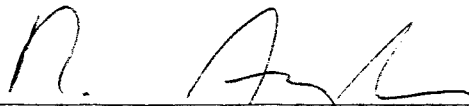
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

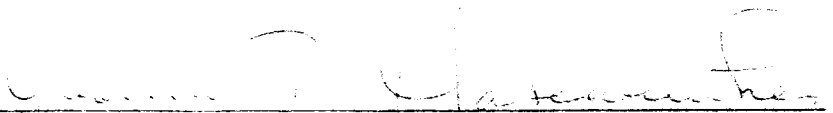
DAYSE IARA DOS SANTOS

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 11 DE Novembro DE 1987.

COMISSÃO JULGADORA:



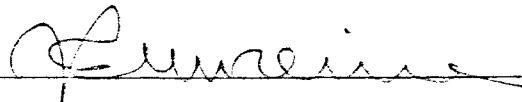
Dr. Michel André Aegerter - Orientador



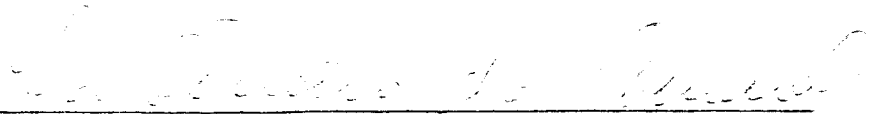
Dr. Yvonne Primerano Mascarenhas



Dr. José Pedro Andreetta



Dr. José Evangelista de Carvalho Moreira



Dr. Lia Queiroz do Amaral

A realização deste trabalho tornou-se possível graças ao suporte oferecido pelas seguintes Instituições:

FAPESP

CNPq/CNRS

FINEP

À

Lucila, minha mãe,
e ao meu querido Giomal.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Michel A. Aegerter pela orientação, constante incentivo e imensa amizade resultante de todos estes anos de colaboração.

Ao Prof. Aldo F. Craievich pela imprescindível orientação durante as medidas e os tratamentos dos dados de SAXS e pelas valiosas discussões para sua interpretação.

Ao Prof. J. Zarzycki por ter nos dado a oportunidade de trabalhar em colaboração com seu grupo nestes materiais.

A Thierry Woignier por nos ter ensinado a dar os primeiros e mais importantes passos na tecnologia Sol-Gel em tão curto período de sua estadia em São Carlos.

A Thierry Lours por sua colaboração e assistência durante minha estadia em Montpellier.

A Mervin Brodsky, diretor da Materials Science Division do Argonne National Laboratory, por ter permitido meu livre acesso aos laboratórios daquela Divisão.

A Charlie Allen por sua grande compreensão e paciência ao me ensinar a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (ANL).

A Ken Volin pelo auxílio nas medidas de picnometria de hélio (ANL).

Ao pessoal da Engenharia Química da UFSCar pelo auxílio nas medidas de superfície específica.

A João Gazziro, nosso colaborador técnico, que tanto nos ajudou ao longo de todo este doutorado e por quem tenho uma grande amizade.

A Isabel pela sua dedicação a todos nós.

A Nelcy e ao Ervino pelo companherismo, colaboração e
pela grande amizade.

Ao Giomal pela compreensão e total apoio que sempre tive.

E enfim, a todos os amigos que contribuíram de alguma
forma para que este trabalho fosse realizado.

INDICE

| | |
|---|-----|
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES..... | i |
| LISTA DE TABELAS..... | vii |
| RESUMO..... | ix |
| ABSTRACT..... | x |
| | |
| CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL..... | 01 |
| | |
| CAPITULO 2 - ESTUDOS E PROCESSOS EM GÉIS DE SILICA..... | 04 |
| 2.1. Soluções Coloidais..... | 04 |
| 2.2. Transição Sol-Gel..... | 06 |
| 2.3. Envelhecimento..... | 18 |
| 2.4. Secagem..... | 20 |
| 2.4.1. Evacuação Hipercrítica..... | 28 |
| 2.5. Densificação..... | 30 |
| 2.5.1. Modelos de Densificação..... | 33 |
| 2.5.2. Cinética de Densificação..... | 36 |
| 2.5.3. Processo de Densificação de Aero- géis de sílica..... | 43 |
| - Eliminação de Grupos Orgânicos..... | 43 |
| - Desidratação..... | 46 |
| - Densificação..... | 48 |
| | |
| CAPITULO 3 - CONCEITOS DE FRACTALIDADE..... | 52 |
| 3.1. Definição..... | 52 |
| 3.2. Repartição de Massa de um Fractal..... | 54 |

| | |
|---|-----|
| 3.3. Métodos de Observação de Estrutura Fractal.. | 56 |
| - Análise de Micrografias..... | 57 |
| - Experimentos de Espalhamento..... | 58 |
| - Transferência de Energia..... | 59 |
| - Adsorção de Gases..... | 61 |
| | |
| CAPITULO 4 - MODELOS DE AGREGAÇÃO..... | 64 |
| 4.1. Modelos de Crescimento Partícula-Agregado... | 67 |
| - Agregação Limitada por Difusão..... | 67 |
| 4.2. Modelos de Crescimento Agregado-Agregado.... | 71 |
| 4.2.1. Agregação de Agregados..... | 72 |
| 4.2.2. Gelificação Cinética..... | 75 |
| | |
| CAPITULO 5 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS..... | 77 |
| 5.1. Preparação de Géis..... | 77 |
| 5.2. Adsorção de Gás de Nitrogênio (BET)..... | 79 |
| 5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão..... | 80 |
| 5.4. Picnometria..... | 80 |
| 5.5. Espalhamento de Raios-x à Angulo Baixo..... | 83 |
| 5.2.1. Teoria Geral..... | 83 |
| 5.2.2. Determinação da Dimensão Fractal..... | 92 |
| 5.2.3. Sistemas Polidispersos..... | 97 |
| 5.2.4. Experimento..... | 99 |
| | |
| CAPITULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 102 |
| 6.1. Símbolos e Definições Utilizados no Capítulo | 102 |



| | |
|--|-----|
| 6.2. Cinética de Formação do Gel..... | 104 |
| - Soluções Ácidas..... | 104 |
| - Soluções Básicas..... | 115 |
| 6.3. Géis Umidos..... | 118 |
| - Géis Umidos Ácidos..... | 118 |
| - Géis Umidos Básicos..... | 123 |
| 6.4. Géis Secos..... | 129 |
| - Aerogéis Preparados apartir de Géis Umidos não Envelhecidos..... | 131 |
| - Aerogéis Preparados apartir de Géis Umidos Envelhecidos e Xerogéis..... | 145 |
| 6.5. Géis Densificados..... | 153 |
| | |
| CAPITULO 7 - CONCLUSÕES GERAIS..... | 154 |
| | |
| SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 158 |
| | |
| ARTIGOS SOBRE GÉIS DE SILICIO PUBLICADOS NO DOUTORADO..... | 160 |
| | |
| REFERENCIAS..... | 162 |

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Comportamento de um sol de sílica durante a polimerização..... 9
- Figura 2 - Efeito do pH no tempo de gelificação de sóis de sílica..... 9
- Figura 3 - (a) - Tempo de gelificação versus proporção molar de água para 3 proporções etanol:TEOS.... 14
(b) - Tempo de gelificação versus proporção de etanol:TEOS para 5 valores de W..... 14
- Figura 4 - Crescimento e gelificação de sistemas ácidos (a) e básicos (b)..... 16
- Figura 5 - Comportamento da viscosidade em função do tempo em sistemas ácidos próximos do ponto gel..... 17
- Figura 6 - Diagrama de imiscibilidade dos sistemas TMOS - água-metanol e TEOS-água-etanol..... 19
- Figura 7 - Cadeia de partículas em processo de envelhecimento..... 21
- Figura 8 - Efeito da diluição e da temperatura no teor de óxido no gel de sílica..... 21
- Figura 9 - Gráfico da pressão capilar em função do raio para a água e o álcool metílico..... 24
- Figura 10 - Formação de tensões no gel durante a secagem. Antes (a) e depois (b) do surgimento das forças capilares..... 24

| | |
|--|----|
| Figura 11 - Forças capilares durante a secagem do material úmido..... | 24 |
| Figura 12 - Esquema de gel úmido ácido (a) e após secagem em ar (b)..... | 27 |
| Figura 13 - Esquema de gel úmido básico (a) e após secagem em ar (b)..... | 27 |
| Figura 14 - Diagrama esquemático da secagem hiper crítica de solvente..... | 31 |
| Figura 15 - Equipamento de secagem hiper crítica..... | 31 |
| Figura 16 - Esquema de partículas esféricas aglomeradas produzindo poros fechados (a) ou abertos..... | 34 |
| Figura 17 - Modelos de sinterização para poros fechados (a) e abertos (b)..... | 34 |
| Figura 18 - Diagrama comparativo da energia livre versus temperatura para géis secos e vidro..... | 38 |
| Figura 19 - Célula cilíndrica unitária usada na cinética de densificação..... | 38 |
| Figura 20 - Gráfico dos parâmetros da cela em função da densidade relativa..... | 42 |
| Figura 21 - Curva de densificação para o modelo de poros abertos..... | 42 |
| Figura 22 - Diagrama de análise termogravimétrica de aerogéis neutros com diversos teores de TMOS..... | 45 |
| Figura 23 - Sistema usado para densificação de aerogéis.. | 47 |

| | |
|---|-----|
| Figura 24 - Gráfico do teor de hidroxila em função do tempo de tratamento térmico com cloração..... | 50 |
| Figura 25 - Curvas experimentais de densificação de aerogéis neutros conforme o teor de hidroxilas..... | 50 |
| Figura 26 - Esquema de agregado fractal construído em duas (a) e três dimensões (b)..... | 55 |
| Figura 27 - Agregado de Witten-Sander (DLA)..... | 70 |
| Figura 28 - Quatro diferentes estágios do processo de crescimento por agregação de agregados (C-C)..... | 74 |
| Figura 29 - Diagrama de tratamento térmico de densificação de aerogéis..... | 81 |
| Figura 30 - Picnômetro de mercúrio..... | 81 |
| Figura 31 - Esquema da curva de espalhamento para uma solução de agregados coloidais..... | 95 |
| Figura 32 - Evolução no tempo (minutos) da curva $\text{Log}I \times \text{Log}q$ da solução S50A1..... | 105 |
| Figura 33- Evolução no tempo da curva de Guinier da solução S50A1..... | 108 |
| Figura 34 - Evolução no tempo do expoente da distribuição de tamanhos para diversas soluções..... | 108 |
| Figura 35 - Evolução no tempo (minutos) da curva $\text{Log}I \times \text{Log}q$ da solução S50A2..... | 109 |
| Figura 36 - Evolução no tempo da curva de Guinier da solução S50A2..... | 111 |

- Figura 37 - Gráfico $\text{Log}I \times \text{Log}q$ da solução S50A4..... 113
- Figura 38 - Curva de Guinier da solução S50A4..... 113
- Figura 39 - Evolução no tempo do comprimento de correlação, R (a) e do raio de giro, R_g (b)..... 114
- Figura 40 - Evolução no tempo (minutos) da curva $\text{Log}I \times \text{Log}q$ da solução S50B1..... 117
- Figura 41 - Evolução no tempo (minutos) da curva de Guinier da solução S50B1..... 117
- Figura 42 - Gráficos $\text{Log}I \times \text{Log}q$ para os géis úmidos ácidos cerca de 26 horas após a preparação
- (a) U30A1 e U30A2..... 120
 - (b) U50A1 e U50A2..... 120
 - (c) U70A1 e U70A2..... 121
- Figura 43 - Curvas de Guinier dos géis úmidos ácidos cerca de 26 horas após a preparação
- (a) U30A1 e U30A2..... 122
 - (b) U50A1 e U50A2..... 122
 - (c) U70A1 e U70A2..... 122
- Figura 44 - Gráfico $\text{Log}I \times \text{Log}q$ para os géis úmidos básicos U50B1 e U50B2 cerca de 11 horas após a preparação..... 125
- Figura 45 - Gráfico $\text{Log}I \times \text{Log}q$ para os géis úmidos básicos U30B1, U30B2 e U30B4 cerca de 14 horas após a preparação..... 125
- Figura 46 - Evolução no tempo (horas) do gel U50B2..... 126

| | |
|--|-----|
| Figura 57 -Esquema dos modelos de matriz para os aerogéis com densidade aparente mais alta (a) e mais baixa (b)..... | 146 |
| Figura 58 -Micrografia do xerogel XSL..... | 148 |
| Figura 59 -Gráfico LogI x Logq dos xerogéis XNAL e XSL. | 150 |
| Figura 60 -Curvas de Guinier dos aerogéis envelhecidos na fase úmida e dos xerogéis..... | 151 |
| Figura 61 -Esquema das curvas presentes nos dados..... | 155 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Dimensões fractais de objetos e do modelo de crescimento partícula-agregado (DLA)..... | 71 |
| Tabela 2 - Dimensões fractais previstas no modelo de agregação de agregados..... | 75 |
| Tabela 3 - Parâmetros de SAXS para solução ácida S50A1. | 106 |
| Tabela 4 - Parâmetros de SAXS para solução ácida S50A2. | 110 |
| Tabela 5 - Parâmetros de SAXS para solução básica S50B1 | 116 |
| Tabela 6 - Parâmetros de SAXS para géis úmidos ácidos.. | 119 |
| Tabela 7 - Parâmetros de SAXS para géis úmidos básicos. | 124 |
| Tabela 8 - Parâmetros obtidos por diversas técnicas para os aerogéis não envelhecidos na fase úmida..... | 134 |
| Tabela 9 - Parâmetros de SAXS para os aerogéis não envelhecidos na fase úmida..... | 143 |
| Tabela 10 - Correções na superfície específica e fração de volume da matriz para os aerogéis não envelhecidos na fase úmida..... | 144 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 11 - Parâmetros obtidos por diversas técnicas para os aerogéis envelhecidos e xerogéis..... | 147 |
| Tabela 12 - Parâmetros de SAXS dos aerogéis envelhecidos na fase úmida e dos xerogéis..... | 149 |
| Tabela 13 - Correções na superfície específica e fração de volume da matriz para os aerogéis envelhecidos na fase úmida e xerogéis..... | 152 |

RESUMO

Estudos sistemáticos utilizando a técnica de SAXS foram realizados no síncrotron do LURE (Orsay) com feixe intenso de geometria pontual, para descrever a cinética e as estruturas obtidas durante as etapas de transformação sol \rightarrow gel úmido \rightarrow gel seco \rightarrow vidros de sílica. As análises foram feitas em termos de uma lei de potência $I \approx q^{-H}$, cujo expoente está relacionado à dimensão fractal de massa ou de superfície das estruturas. Devido a polidispersividade das unidades espalhadoras as dimensões fractais verificadas podem ser resultados de dimensões reais encobertas por uma distribuição de tamanhos.

As curvas obtidas para a cinética de gelificação e envelhecimento dos géis úmidos mostram expoentes que indicam fractalidade de massa e, posteriormente, de superfície.

Uma microestrutura composta, que pode resultar de uma agregação limitada por difusão (DLA) seguido de agregação de agregados (C-C) foi observado nas soluções básicas. Por outro lado, os agregados ácidos parecem surgir do crescimento contínuo de cadeias até atingir a interligação com outros agregados com uma cinética que pode ser descrita pelo modelo DLA.

No estado de aerogéis outras técnicas como picnometria de mercúrio e hélio, microscopia eletrônica de transmissão e adsorção de gás de nitrogênio, foram também aproveitadas. Nestes materiais encontramos em uma faixa estreita de escala, um expoente indicando fractalidade de massa, embora com superfície lisa.

Os resultados estão de acordo com um modelo de estrutura que tem uma matriz de SiO_2 densa.

A estrutura fractal desaparece durante o tratamento térmico de densificação devido ao rearranjo estrutural.

ABSTRACT

Systematic SAXS studies have been performed at the LURE synchrotron (Orsay) using an intense beam of point-like cross-section to describe the kinetic and the structure obtained during the sol \rightarrow humid gel \rightarrow dry gel \rightarrow silica glass. The analysis were done in terms of a power law, $I \approx q^{-\mu}$, whose exponent is related to mass and surface fractal dimensions of the structures. Due to polydispersity of the scattering units the found fractal dimensions can be "smeared" dimensions that result from a size distribution.

All the kinetic and aging humids curves showed evidences of fractal structures.

A composed microstructure that can be originated by clustering of clusters (C-C) of primary units grown by diffusion limited-aggregation (DLA), was observed for basic gels. By other hand, the acidic cluster seem to grow continuously reaching gelation through crosslinking of the clusters. The DLA model seems to describe this process.

In the aerogels study others techniques like density measurements using Hg and He, TEM and adsorption of N_2 gas were done along with SAXS measurements. Here we could find a narrow range in which the system is a mass fractal, although its surface has been already smoothened.

The results agree with a dense SiO_2 matrix model.

During the densification no fractal structure was verified due to structural rearrangements at high temperatures.

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

Este trabalho de doutorado é o primeiro, do que se espera ser uma série, no IFQSC, na área de desenvolvimento de materiais pelo processo sol-gel. Esta área, implantada no Departamento de Física e Ciência dos Materiais pelo Prof. Michel André Aegerter com a colaboração do Prof. Zarzycki da Universidade de Montpellier II (Laboratório de materiais Vítreos/ CNRS) em 1984 com a instalação do novo Laboratório de Materiais Vítreos e Cerâmicos, vem sendo desenvolvida em praticamente todos os laboratórios de pesquisa em materiais no exterior. A razão de tal interesse neste processo é a alta diversificação aliada a alta pureza e homogeneidade do produto final sem utilização de equipamentos ou tecnologia de alta sofisticação para sua fabricação.

Através deste processo é possível a elaboração de vidros especiais não realizáveis por técnica de fusão convencional, de cerâmicas avançadas, de pós, vitro-cerâmicos, filmes finos de óxidos e de tantas outras aplicações que vêm surgindo dia a dia.

Todos estes materiais são obtidos a partir de soluções alcoólicas ou aquosas contendo o produto químico precursor diluído. Através da adição homogênea de água, no caso da solução alcoólica, ou de um eletrólito desestabilizador, no caso da solução aquosa, o processo de polimerização é iniciado. A esta fase denominamos cinética de gelificação. Passado algum tempo - minutos, semanas ou às vezes até meses, dependendo do tipo de eletrólito usado (neutro, ácido ou básico) - observa-se a gelificação do material. Tem-se então, uma "gelatina" extremamente porosa imersa em solvente que continua, enquanto impregnada, em transformação. A este material nomeamos gel úmido.

O passo seguinte é dado eliminando a fase líquida presente no gel. A maneira mais simples de fazê-lo é deixando secar em ar ou em estufa. Este método pode ser empregado quando o produto final desejado pode estar na forma de pó. Entretanto, quando o objetivo é uma peça monolítica de grandes dimensões, deve-se procurar um

processo que evite a quebra total do material devido ao surgimento de tensões durante a secagem. O processo de evacuação hiper-crítica, no qual, através de um trabalho com pressão e temperatura, retira-se o solvente, presente na estrutura porosa, na forma de gás, tem sido usado com sucesso. Além disso, espera-se que este processo forneça géis secos, ou aerogéis, que possuam o mínimo de deformações e baixíssima densidade aparente - a partir de $0,1\text{g/cm}^3$.

Estas fases, têm sido de interesse também da física básica. Estes materiais, pelo seu próprio processo, possuem a característica de alta rugosidade e irregularidade no seu volume, o que os classifica como prováveis fractais.

A partir deste ponto o processo se especializa dependendo do objetivo final. No caso de vidros de sílica, como é o nosso, segue-se com um tratamento térmico, em atmosfera controlada, até temperaturas de cerca de 1300°C onde o gel atinge a densidade da sílica fundida ($2,2\text{g/cm}^3$). Esta etapa de densificação exige alguns cuidados quando se deseja grandes monolíticos, livres de radicais orgânicos ou hidroxilas e sem porosidade residual.

O objetivo deste trabalho é contribuir no esclarecimento dos mecanismos que estão envolvidos na cinética de gelificação, tentando inclusive enquadrá-lo em um modelo matemático de crescimento de agregado, nas modificações estruturais devido ao envelhecimento na fase úmida com suas implicações na microestrutura do aerogel e a verificação da existência da propriedade de auto-similaridade em algumas das fases durante a preparação.

Achamos que para cumprir com estas finalidades a técnica de espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS) auxiliada por outras técnicas (BET, MET, picnometria) seria a mais adequada para a investigação nesta escala de comprimentos (domínio coloidal).

Praticamente todos os resultados experimentais foram obtidos em laboratórios fora do IFQSC, inclusive no exterior. Através de um intercâmbio com o grupo de pesquisa do Prof. J. Zarzycki (Convênio CNRS/CNPq) eu pude, juntamente com o Prof. Aldo F. Craievich, fazer experimentos de SAXS no LURE, Orsay (França), em géis que fabricamos em nosso laboratório e no Laboratoire des Materiaux Vitreux de Montpellier. Nestes experimentos obtivemos curvas de alta precisão (feixe intenso de geometria pontual) das quais pudemos tirar informações confiáveis da evolução no tempo da

dimensão fractal deste material durante as diversas fases de sua elaboração utilizando um tempo de aquisição de 2 minutos.

O tratamento destes dados foram feitos no CBPF (Rio de Janeiro) também com o auxílio do Prof. Aldo F. Craievich. As medidas de microscopia eletrônica e picnometria de hélio foram realizadas no Argonne National Laboratory (USA) e as medidas BET na Universidade Federal de São Carlos.

Muitos outros estudos em géis, iniciados durante este doutoramento, tais como medidas de transferência eletrônica, perda dielétrica, deposição de filmes finos e mesmo a montagem do laboratório com a construção de fornos, equipamentos e instalações, continuam em andamento.

A apresentação deste trabalho se inicia com uma descrição detalhada de todo o processo de obtenção de sílica vítrea monolítica, objetivo primeiro inicialmente, através do método sol-gel.

No capítulo seguinte revisamos o conceito de fractalidade e os métodos de verificação desta propriedade.

Como estamos interessados no reconhecimento de um modelo matemático que possa descrever o mecanismo de crescimento destes agregados, no capítulo 4 relembramos rapidamente alguns dos modelos de agregação ramdomica existentes e os valores previstos para a dimensão fractal.

Os métodos experimentais empregados são explicados detalhadamente, desde a preparação dos géis até a teoria condensada de SAXS aplicado à fractais e sistemas polidispersos, no capítulo 5.

Os resultados e algumas discussões são apresentados no capítulo 6. Estes se referem à cinética de gelificação de soluções ácidas e básicas, ao envelhecimento de géis com estas e outras composições e aos aerogéis e xerogéis de sílica.

Alguns estudos sobre densificação já foram feitos, entretanto estão ainda em andamento e serão discutidos brevemente no final deste capítulo.

Nas Conclusões Gerais descreveremos o que esta experiência de trabalho nos ensinou e que determina o conteúdo do penúltimo item das Sugestões para Trabalhos Futuros.

No último item apresentamos uma lista dos artigos sobre géis de sílica publicados durante o doutorado.

ESTUDOS E PROCESSOS EM GÉIS DE SILICA

Nos últimos anos muito se tem estudado sobre a obtenção de sílica vítrea através do processo sol-gel. Neste capítulo descreveremos alguns destes trabalhos de maneira a mostrar as diversas fases deste material. Discutiremos sobre as diversas soluções formadoras de géis, as transições sol-gel e gel-vidro ("gel - glass"), assim como os métodos utilizados para obtenção de vidros monolíticos de sílica.

2.1. Soluções coloidais

Uma vez que partimos de soluções para produção de material vítreo, percebemos imediatamente a necessidade de conhecer um pouco melhor o estado coloidal e sua química. Contudo, evitaremos, por razões óbvias, discussões mais extensas.

Os sóis podem ser definidos como sistemas dispersos constituídos de duas fases, onde a fase dispersante é um líquido e a dimensão média das partículas está compreendida entre 10 e 1000 Å⁽¹⁾. Conforme o seu tamanho, partículas coloidais são formadas por 10³ a 10⁹ átomos, e são notadamente maiores que moléculas de dimensões comuns. Este estado de matéria dispersa dá às soluções coloidais um conjunto de características que justificam o seu reagrupamento (movimento browniano, pressão osmótica, difusão da luz). Entretanto as partículas dispersas podem ter estruturas e formas muito diferentes, o que determina suas diferentes propriedades.

Soluções macromoleculares são soluções coloidais cujas partículas são formadas pela associação de milhares de átomos. Por sua afinidade com o solvente estes são chamados colóides liofílicos. Celulose, amido e alguns polímeros, como o poliestireno são consideradas soluções coloidais segundo o conceito de estado coloidal de Ostwald⁽²⁾, que afirmava se tratar de partículas dispersas de pequenas dimensões que compreendem várias moléculas. Entretanto, há algumas décadas, Flory⁽³⁾ observou que os polímeros em geral têm estrutura muito diferente dos colóides minerais.

Colóides de associação ou sóis miscelares são constituídos de moléculas em parte liofílicas e em outra liofóbicas

(anfifílicas). Estas moléculas tendem a formar miscelas, agregados de moléculas, cuja geometria é tal que todas as partes liofóbicas ficam voltadas para o interior. As miscelas são em geral esférulas de raio entre 20Å e 30Å. Devido à sua propriedade anfifílica, elas se adsorvem em camadas orientadas pela superfície das soluções aquosas ou pela interface entre uma solução aquosa e um líquido orgânico. Neste caso estão os agentes de superfície como os sabões e detergentes.

Sóis minerais são formados por partículas minerais sólidas e compactas que flutuam em um líquido pelo qual, geralmente, não têm afinidade e por isso são classificadas como soluções liofóbicas. Estas microsuspensões podem ser obtidas por dispersão de estado massivo (pulverização) ou por reações químicas nas quais ocorrem aglomerações de moléculas. A maior parte dos metais são suscetíveis à formação de sóis no estado elementar (Au, Ag, Se, Cu) ou em forma de composto orgânico de Al, Si, Zr, Ag, Ti mais ou menos solvatados por moléculas de água⁽⁴⁾.

Os sóis de sílica pertencem à categoria dos hidrosóis minerais. O termo sílica coloidal corresponde à uma dispersão estável de partículas de sílica. Pela própria definição ficam excluídas soluções de ácido silícico cujas moléculas, extremamente pequenas, não são estáveis⁽⁵⁾. Os ácidos silícicos, em solução, são precursores dos sóis de silício. Aqueles provêm de uma reação de acidificação de soluções de silicato de sódio, de potássio ou de amônia, ou da hidrólise de um ester ou de um halogeneto de silício⁽⁶⁾.

As soluções aquosas de ácidos polisilícicos (dímeros ou trímeros)⁽⁷⁾ são instáveis mesmo em baixas concentrações, pois o ácido continua a policondensar em rédes tridimensionais formando grandes partículas que dão origem à sílica coloidal. Esta reação de condensação é fortemente influenciada pelo pH e pela adição de íons estabilizadores. Desta maneira é possível controlar o crescimento e o tamanho das partículas.

Vários métodos e teorias têm sido desenvolvidos a fim de sintetizar sóis estáveis de partículas de sílica em toda a faixa de dimensão coloidal. Entretanto, as teorias que tentam explicar estes fenômenos têm se revelado inadequadas, pois um sistema coloidal é constituído de partículas carregadas, de diferentes tamanhos e formas, e que estão imersas em um eletrólito contendo íons de

diversos graus de complexidade, o que o torna por demais complicado.

A teoria da dupla camada elétrica, "DLVO"⁽⁸⁾ mostra, atualmente, ser a mais adaptada para explicar a estabilidade das soluções coloidais.

De uma maneira geral a desestabilização de um sol é o resultado de uma redução do potencial zeta, pela adição de um eletrólito conveniente que anula a carga da partícula. Este potencial é definido como a diferença de potencial elétrico entre a superfície da partícula e o solvente. Na teoria "DLVO" o poder de coagulação do eletrólito é apresentado como dependente do potencial elétrico da superfície da partícula, da carga do contra-íon do eletrólito e da intensidade das forças de atração de Van der Waals. Contudo este modelo, devido à sua complexidade, só pode ser aplicado à sistemas simples e mesmo assim com resultados qualitativos. E, particularmente, para colóides de silício ele não se aplica⁽⁹⁾.

Devemos notar ainda, que a agitação browniana, propriedade comum às soluções coloidais, é um fator importante na estabilidade. Por causa de suas pequenas dimensões, partículas coloidais estão em constante agitação e em movimento desordenado. Este fenômeno elimina os efeitos da gravidade, o que impede que as partículas se precipitem, e acelera a difusão para regiões de baixas concentrações.

2.2. Transição sol-gel - Síntese de géis

O estado gel pode ser definido como um estado intermediário de matéria entre os estados sólido e líquido⁽¹⁰⁾. Em sistemas orgânicos, este consiste de polímeros ou moléculas de longas cadeias interligadas criando uma complicada rede que se estende através de um líquido. Um dos géis inorgânicos mais comuns é a sílica gel obtida através de agregação de moléculas de ácido monossilícico em solução aquosa. Em contraste com polímeros orgânicos, géis aquosos normalmente consistem de partículas coloidais discretas que se ligam de maneira a criar cadeias ramificadas que formam redes extensas no meio líquido através de um mecanismo semelhanté ao da floculação⁽¹¹⁾. Surpreendentemente, não existe nenhuma relação ou analogia entre o ácido silícico polimerizado em um sistema aquoso e o gel orgânico polimerizado por hidrólise e condensação⁽¹²⁾.

A síntese de géis de sílica pode, então, ser feita de duas maneiras:

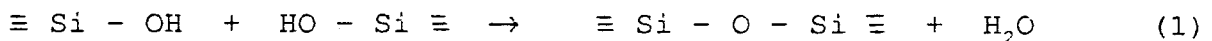
- a) desestabilização de soluções coloidais ou
- b) hidrólise e policondensação de alcóxidos metálicos.

Embora este último seja um processo um pouco mais caro, ele tem a vantagem de permitir a preparação de polímeros inorgânicos de alta pureza e com larga faixa de propriedades estruturais e texturais.

A maneira a), que ocorre em meio aquoso, tem o mecanismo de polimerização mais conhecido e costuma ser descrito⁽¹³⁾ pelos seguintes estágios:

- 1) polimerização do monômero para formação das partículas primárias,
- 2) crescimento das partículas e,
- 3) ligação entre as partículas formando cadeias e em seguida rês tri-dimensionais.

Vale observar que o termo polimerização está sendo usado aqui no seu sentido mais geral de formação de grandes moléculas. A reação de polimerização é baseada essencialmente na condensação de grupos silanóis:



Esta reação ocorre na formação, no crescimento e nas ligações que surgem entre as partículas primárias.

O ácido monossilícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$, em soluções aquosas a 25°C, apresenta-se estável por longos períodos se a concentração na forma SiO_2 é menor que 100 ppm. Para maiores concentrações, o monômero polimeriza por condensação para formar dímeros e espécies moleculares mais complexas (oligômeros).

Na Figura 1 mostramos um esquema, feito por Iler⁽¹²⁾, de crescimento das partículas e formação das cadeias à temperatura ambiente para o caso geral de polimerização. Este se aplica a sistemas aquosos contendo sílica em uma forma que poderíamos chamar de solúvel.

Grupos esferoidais amorfos de cerca de 1 a 2 nm se formam por nucleação de maneira similar ao caso de formação de precipitados cristalinos. Através de um mecanismo chamado "Ostwald ripening",

pequenas partículas são redissolvidas e incorporadas a partículas maiores, estreitando a faixa de dimensão e decrescendo o número destas.

Em pH baixo, o crescimento vai até 2 a 4 nm. Acima de pH=7 o crescimento continua (à temperatura ambiente) até dimensões da ordem de 5 a 10 nm.

Para pHs entre 6 e 10,5, as partículas estão negativamente carregadas e se repelem de maneira que o crescimento, sem agregação, resulta na formação de sóis estáveis. Contudo na presença de sais o quadro se modifica e agregação e gelificação podem ocorrer.

Em baixos pHs as cargas iônicas são baixas e a alta probabilidade de colisão e agregação leva à formação do gel. Este processo pode envolver partículas primárias de diferentes tamanhos dependendo do pH e dos sais presentes, que fazem decrescer a carga iônica da partícula.

De acordo com o descrito acima podemos desestabilizar um sol modificando o seu pH de maneira a obter um gel resultante da agregação das partículas.

Na Figura 2 apresentamos um gráfico feito por Iler⁽¹²⁾ que mostra qualitativamente a dependência do tempo necessário para gelificação, T_{gel} , que está relacionado à estabilidade, com o pH de um sol contendo partículas maiores de sílica coloidal (ácido polissilísico). Comparando as curvas, observamos que a presença de sais, (curva DEF) que podem ser do tipo NaCl ou Na₂SO₄, quando presente em concentrações acima de 0.2-0.3 N, acelera o processo de gelificação. No caso de sóis sem sais (curva ABC) um máximo da estabilidade é verificado em torno de pH=1,5-3 e um mínimo em torno de pH=5-6. Acima de pH=7 não há ocorrência de gelificação uma vez que as partículas estão carregadas; neste caso observa-se somente o crescimento destas.

O processo de agregação e gelificação em um sistema de sílica é singular pois, diferente de outros óxidos metálicos, a fase sólida permanece completamente amorfa e razoavelmente solúvel em água e está geralmente em equilíbrio com o monômero presente. Enquanto o sol é convertido em gel, o agregado em crescimento contém a mesma concentração de sílica e água que a solução na sua vizinhança. A fase gel não pode ser vista no sistema uma vez que

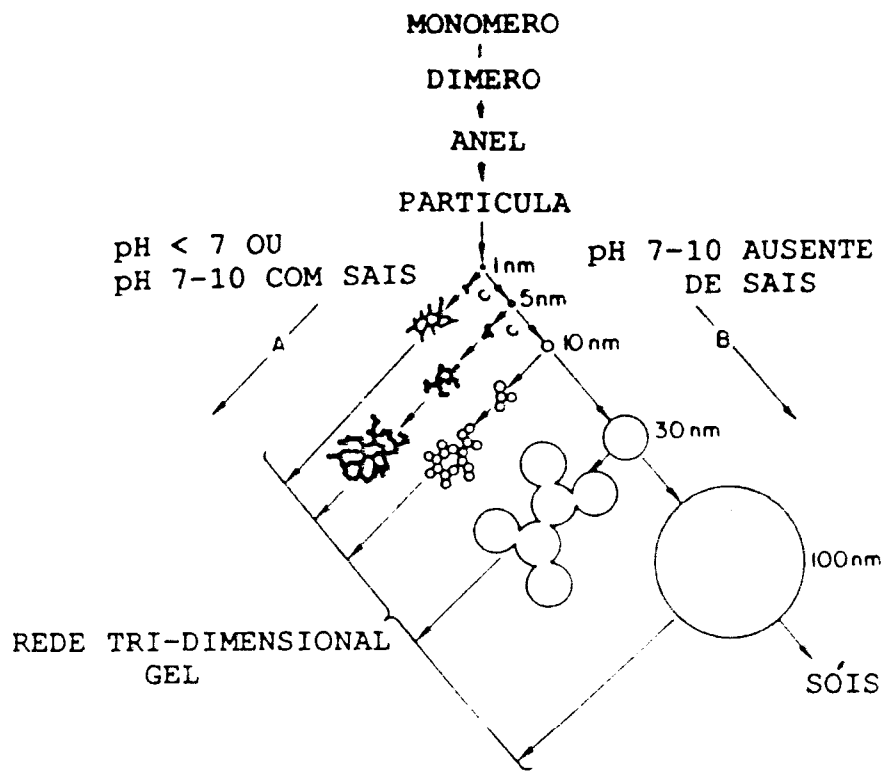


Figura 1 - Comportamento de um sol de sílica durante a polimerização em solução ácida ou na presença de sais (a) e em solução básica (b)⁽⁵⁾.

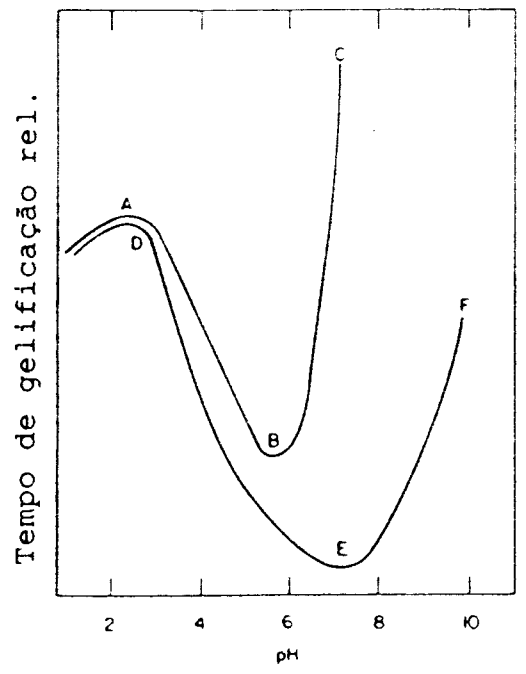
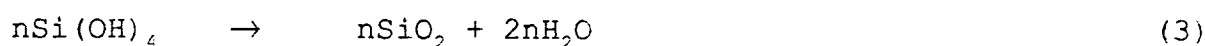
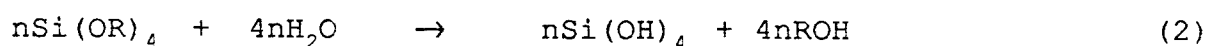


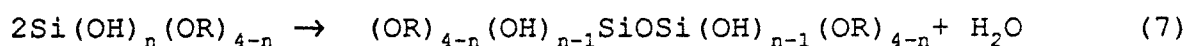
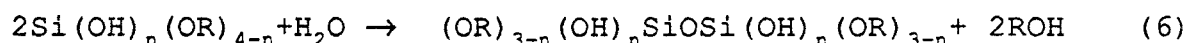
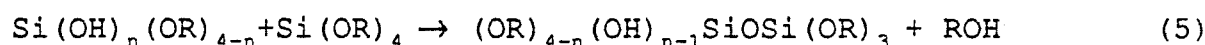
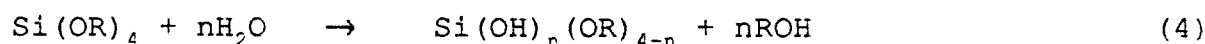
Figura 2 - Efeito do pH no tempo de gelificação de sóis de sílica na ausência de sais de sódio, curva A-C, e na presença de sais de sódio, D-F⁽⁵⁾.

apresenta a mesma densidade e índice de refração do restante da solução. Com respeito a outras propriedades, ligeira mudança é verificada com relação ao sol e mesmo a viscosidade só apresenta um lento aumento até que, próximo da gelificação, um rápido acréscimo é notado. O meio mais comum de determinar o ponto de gelificação é observar quando o menisco da solução no recipiente não permanecer horizontal se este for inclinado.

Porém, os géis mais extensivamente estudados como precursores de vidros são formados pela polimerização de alcóxidos metálicos hidrolisados em soluções alcoólicas. As reações de hidrólise e policondensação de um alcóxido como $\text{Si}(\text{OR})_4$ por exemplo, onde R é um radical alquil (CH_3 , C_2H_5 , $\text{C}_4\text{H}_7\dots$), são frequentemente descritas como⁽¹⁴⁾:



Entretanto, as reações que realmente podem ocorrer na hidrólise de uma solução alcoólica de alcóxidos, são mais complexas:



Estas reações são muito sensíveis às condições experimentais tais como a presença de catalizadores ácidos ou básicos, temperatura de gelificação, quantidade de água adicionada e mesmo ao tipo de radical alquil utilizado. Consequentemente, as propriedades dos géis obtidos pela transição sol-gel de alcóxidos

metálicos dependem fortemente das condições experimentais de execução.

Pelas equações acima vemos que na transição ocorrem muitas reações intermediárias diferentes e que em geral, não se pode separar a hidrólise da policondensação. Isto mostra a dificuldade de obtenção de uma descrição termodinâmica exata e, conseqüentemente, impossibilita uma previsão do sistema. Assim, os efeitos de mudança de parâmetros só podem ser determinados através de experiências.

Nos últimos dez anos a transição sol-gel e especialmente a densificação e o processo de formação de vidro monolítico de SiO_2 têm sido investigados por diferentes autores.

Na realidade, reações de ortoesters de silício (tais como tetrametoxisilano - $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, e tetraetoxisilano - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) têm sido de interesse por muito tempo. A princípio, quando investigações para determinar propriedades físicas e químicas deste material foram feitas, descobriu-se que sílica gel era formada pela reação de $\text{Si}(\text{OR})_4$ com água (R=radical alquil).

O primeiro a estudar a reação de um composto orgânico de silício contendo oxigênio, no caso tetraetoxisilano (TEOS), foi Ebelmen⁽¹⁵⁾ em 18463. Ele observou a hidrólise e condensação do TEOS e achou, como função da água adicionada, oligômeros bem definidos como hexaetoxidisiloxano e octoetoxitrisiloxano. As reações levaram à sílica gel que, conforme descrito por Ebelmen, após alguns meses em temperatura ambiente transformou-se num produto monolítico de peso específico de $1,77 \text{ g/cm}^3$ e com dureza suficiente para arranhar vidro. Isto significa que os princípios básicos do processo sol-gel foram descobertos a cerca de 140 anos.

O primeiro estudo de investigação do papel da água nas reações com alcóxissilanos foi feito por Konrad et al.⁽¹⁶⁾. Eles hidrolisaram tetrametoxisilano (TMOS) com adição de água abaixo da estequiometria em diversas proporções. A análise do produto obtido concluiu que a hidrólise é acompanhada de condensação e que o papel da água era o de promover a reação. No caso da adição de água em quantidades abaixo da estequiométrica pode-se concluir, a partir da presença de produtos não hidrolisáveis, que oligômeros do tipo linear estarão mais presentes que no caso do uso de excesso de água, onde a preferência é de cadeias tridimensionais interligadas.

Yoldas⁽¹⁷⁾, recentemente, publicou uma teoria em que relaciona o conteúdo de hidroxilas de um gel com a quantidade de água adicionada à uma mistura de TEOS e etanol. Em resumo, propôs diferentes modelos estruturais com diferentes graus de conectividade de rede sem, entretanto, explicar o mecanismo. Propôs ainda, um sistema de rede esférica em expansão durante o crescimento da partícula.

Certamente deve existir relação entre mecanismo de condensação e crescimento de partícula porém a influência de vários parâmetros da reação devem ser também levados em conta. Devido à este fato ainda não foi estabelecido nenhum mecanismo geral que incluía condensação e crescimento de partícula⁽¹⁸⁾.

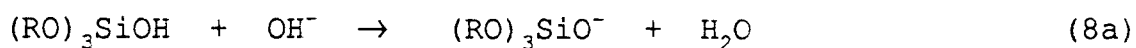
Entretanto, é sabido que a presença de H_3O^+ na solução aumenta a taxa de hidrólise, enquanto íons OH^- aumentam a reação de policondensação^(17,19,20). Variando estas condições, géis de sílica com várias propriedades texturais podem ser obtidos.

O tempo de gelificação também é extremamente influenciado por estas condições. Klein⁽²¹⁾, em uma revisão sobre o processo sol-gel, apresentou gráficos que mostram a dependência do tempo de gelificação sobre a proporção molar de água/TEOS (=W) e etanol/TEOS (=X) (figuras 3a e 3b), para soluções catalizadas com ácido. A solução mais diluída, com X=3, foi a que levou mais tempo para gelificar e apresentou um mínimo em $W \approx 7$. A mais rápida foi a solução mais concentrada com X=1, que apresentou um mínimo em $W \approx 4$.

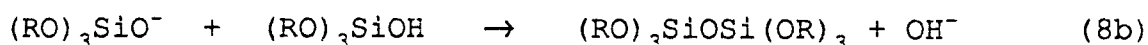
Na Figura 3b, onde o tempo de gelificação é graficado contra X, verificamos um aumento linear de T_{gel} partindo de soluções mais concentradas para as diluídas. As soluções com 1 e 2 moles de água parecem ter dependência mais forte no fator de diluição que o restante das soluções.

De acordo com Brinker et al.⁽²²⁾ a maneira como as taxas relativas da reação influenciam o processo de gelificação pode ser melhor entendido considerando dois casos extremos: o caso no qual a hidrólise se realiza muito mais rapidamente que a condensação e o caso onde ocorre exatamente o inverso.

Segundo Brinker, no primeiro caso existiria somente grupos hidroxilas, sem nenhum grupo alcóxido ligado ao silício, quando do início da condensação. O mecanismo normalmente proposto para a reação de condensação sob estas condições é aquele do sistema com catalizador básico, onde ocorre ataque nucleofílico do silício⁽¹²⁾,



(reação rápida)



(reação determinante da velocidade)

neste caso R representa H ou $(RO)_3Si$. A extensão da reação (8a) aumenta com a acidez do proton do silanol em $(RO)_3SiOH$. A acidez do proton, por sua vez, aumenta quando a basicidade dos outros grupos ligados ao silício diminui. Por exemplo, uma vez que $(HO)_3SiO^-$ é uma base mais fraca que OH^- , a reação do ácido monossilícico para formar o dímero $(HO)_3SiOSi(OH)_3$, resulta em um acréscimo da acidez dos grupos silanóis pertencentes ao dímero.

Em geral a reação (8a) ocorre em maior extensão no polímero que possui o Si já interligado a outro Si através da ponte de oxigênio, do que para o ácido monossilícico, conforme foi confirmado mais tarde por Brinker⁽²³⁾ através de medidas de NMR. Entretanto, quanto mais extensa a interligação em $(RO)_3SiOH$, mais ácidos se tornarão os grupos silanóis pertencentes ao polímero. Assim, em uma solução de polímeros de vários graus de ramificação, as espécies mais interligadas serão as mais prováveis de sofrer a reação (8a) e estar pronta para a (8b). Inversamente as espécies menos prováveis de sofrer a reação (8a), muito provavelmente participarão da reação (8b) na forma de $(RO)_3SiOH$. Estas são, logicamente, as espécies mais básicas ou menos ramificadas.

Portanto, para composições onde a hidrólise é muito mais rápida que a condensação, o que resulta das reações (8a) e (8b) é que polímeros altamente condensados tendem a reagir com monômeros fracamente ácidos para formar espécies ainda mais condensadas. Ou seja os grandes polímeros crescem às expensas dos menores. Obtem-se, então, um sol de polímeros relativamente grandes (50 a 200 Å), os quais devido à alta interligação, são formados praticamente só de SiO_2 .

O segundo caso extremo é aquele em que a taxa de condensação é muito mais alta que a da hidrólise. Isto ocorre durante a hidrólise

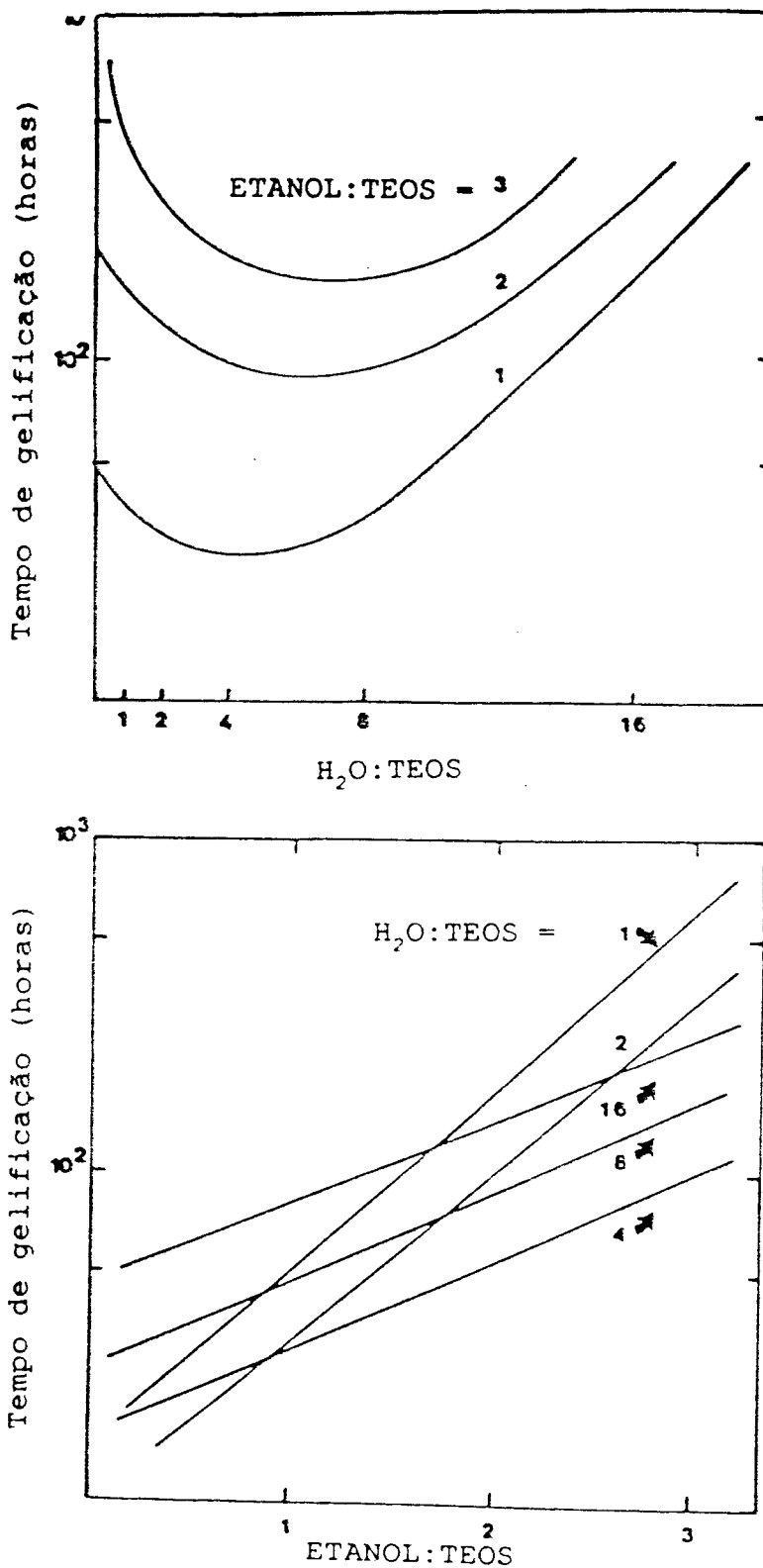


Figura 3 - (a) Tempo de gelificação versus a proporção água/TEOS para 3 proporções molares diferentes de etanol/TEOS. (b) Tempo de gelificação versus a proporção etanol/água para 3 proporções molares diferentes de água/TEOS⁽²¹⁾.

catalizada por ácido quando as concentrações de água e ácido são baixas. Neste caso, a forma dos polímeros é governada pelo mecanismo da reação de hidrólise, não pela condensação. O mecanismo, aí, envolve ataque eletrofílico sobre o oxigênio do alcóxido⁽²⁴⁾, de maneira que a reação não é mais sensível à efeitos eletrônicos devido aos grupos formadores de polímero, mas sim à efeitos estéricos. Sendo assim, os monômeros são mais rapidamente hidrolisados que os grupos terminais de cadeias que, por sua vez, são mais rapidamente hidrolisados que os grupos da parte central da cadeia⁽²⁵⁾. Os silanóis de cadeias fracamente interligadas condensam mais rápido que aqueles em espécies altamente interligadas e o polímero resultante é pouco ramificado. Um esquema próximo desta previsão é mostrado nas figuras 4a e 4b⁽¹¹⁾.

O que seria uma confirmação a estas hipóteses é apresentado por Klein⁽²¹⁾ que relatou resultados de medidas de viscosidade no sistema TEOS-etanol-água no período de transição sol-gel. No gráfico da Figura 5 é mostrado o logaritmo da viscosidade aparente (medida ora pelo método da rotação do cilindro ora pelo método da queda da esfera) versus tempo real. Vemos, então, que durante algum tempo no início da reação a viscosidade normalmente é baixa e mostra um comportamento praticamente independente do tempo para todas as soluções - alto ou baixo teor de água, diluído ou não, meio ácido ou básico. Entretanto, o período de tempo e a maneira na qual o sistema perde a fluidez dependem destes fatores. As curvas mostradas são típicas de soluções catalizadas em meio ácido, com proporção molar de etanol para TEOS de cerca de 4 e com diversas proporções molares de água para TEOS: 1, 2, 4, 8 e 16. Soluções com baixo teor de água mostram uma aumento gradual na viscosidade antes de perder a fluidez (curvas 1 e 2), enquanto soluções com alto teor de água (curvas 4, 8 e 16) perdem a fluidez mais abruptamente em viscosidades ainda mais baixas.

A razão sugerida para esta diferença de comportamento é que soluções ácidas de baixo teor de água produzem polímeros lineares e soluções de alto teor de H₂O produzem polímeros interligados (clusters ramificados). Uma menor fração de volume de clusters ramificados restringe o fluxo mais cedo que a mesma fração de volume de polímeros lineares.

Em termos práticos, hidrólise e policondensação no processo sol-gel se dá, em geral, em meio alcoólico, uma vez que muitos dos

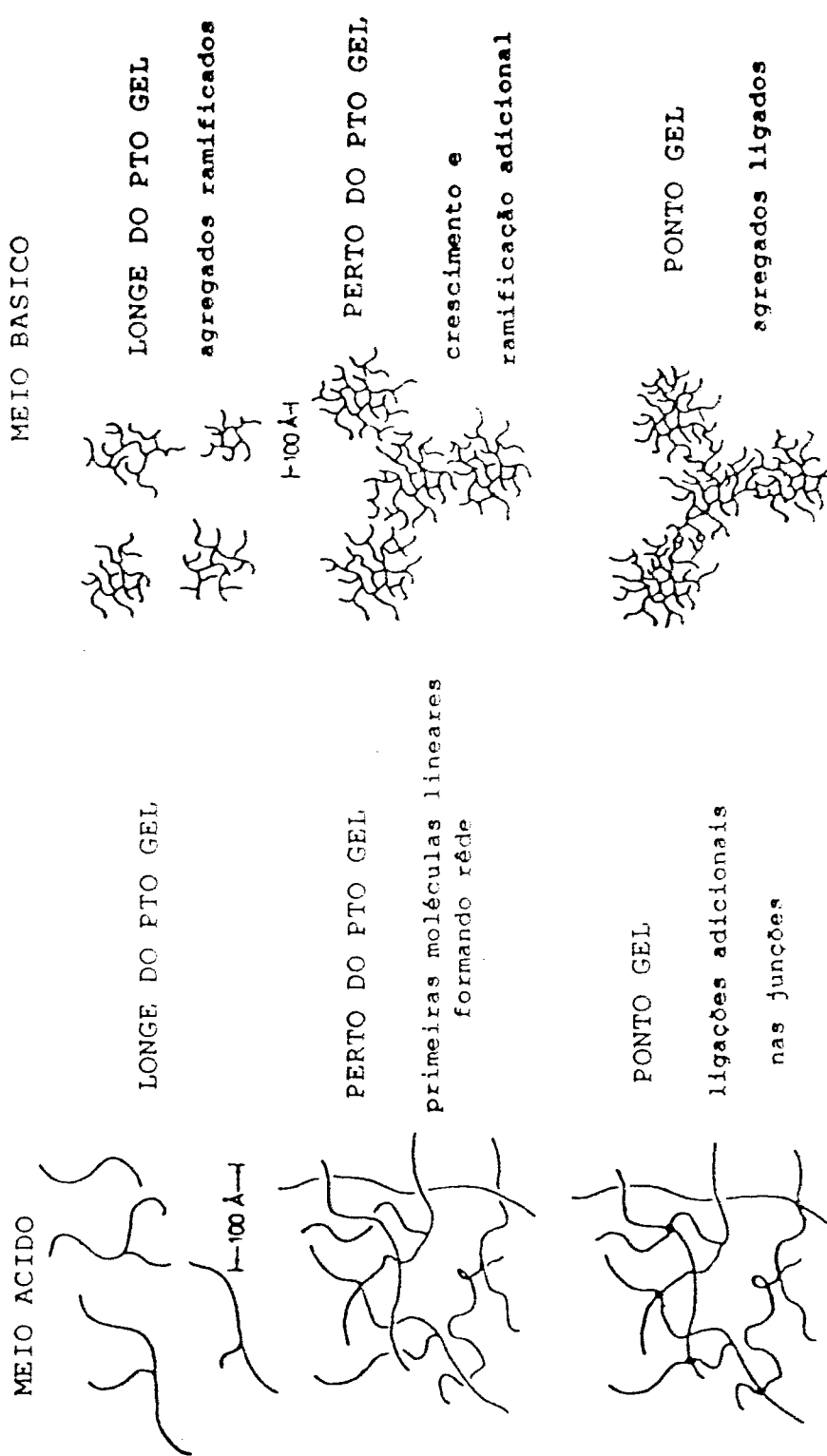


Figura 4 - Crescimento e gelificação de sistemas ácidos (a) e básicos (b)(11).

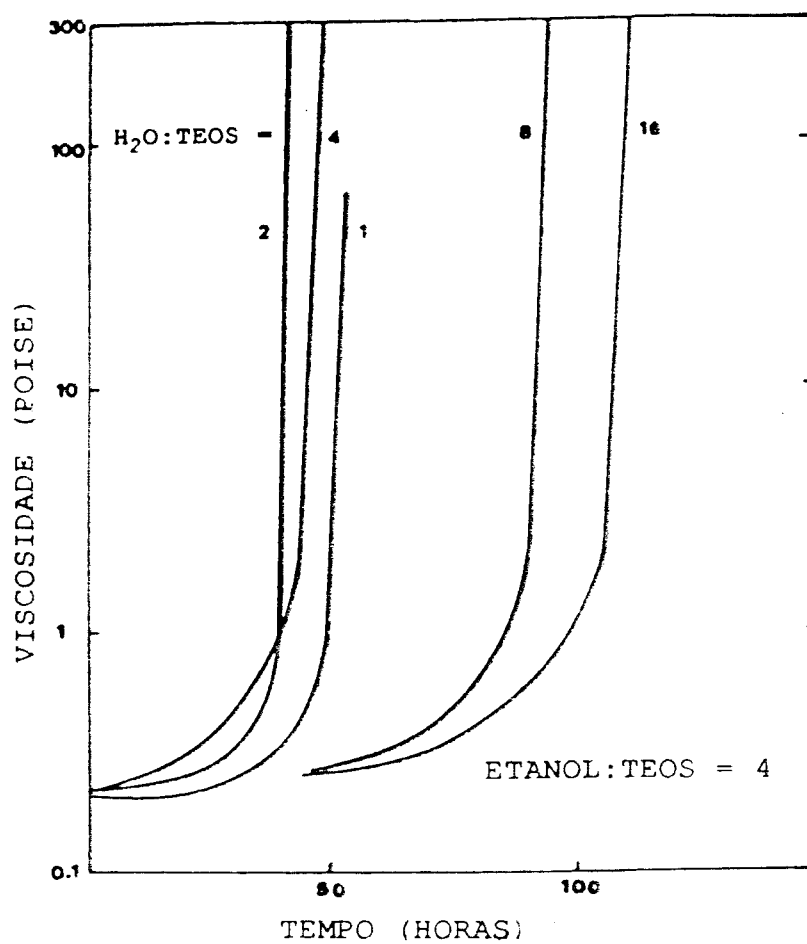


Figura 5 - Comportamento da viscosidade em função do tempo em sistemas ácidos próximos do ponto gel para 5 proporções molares água/TEOS e com proporção etanol/TEOS = 4 ⁽²¹⁾.

alcóxidos são insolúveis em água.

Dois alcóxidos de silício são normalmente usados: o tetrametoxisilano (TMOS), $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, e o tetraetoxisilano (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{O}_5)_4$. Ambos apresentam uma região de miscibilidade relativamente pequena quando misturados com água e seus respectivos alcoóis. Entretanto, TMOS pode ser usado em mais alta concentração que TEOS (Figura 6)⁽²⁶⁾. Portanto, quando a hidrólise é feita com excesso de água, TMOS é o composto adequado.

Neste trabalho, o alcóxido empregado foi o TMOS, sempre diluído em metanol (CH_3OH). A proporção de água, no caso do estudo de géis secos, foi mantida a 4 moles de H_2O para cada mol de TMOS ($W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMOS}] = 4$). Ao investigarmos a cinética de formação dos géis introduzimos mudanças em W de maneira a obtermos proporções de água abaixo da estequiométrica. A mistura dos componentes foi feita à temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$), e a gelificação se deu em estufa à 55°C . O sistema foi mantido com volume constante durante todo o período de reação através da utilização de tubos de Pirex hermeticamente fechados. Como catalizadores foram usados ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de amônia (NH_4OH), modificando o pH da água destilada adicionada à solução. No diagrama da Figura 6 estão indicadas as composições preparadas para nossos estudos.

2.3 Envelhecimento

Sabemos, então, que o mecanismo de ligação interpartículas que leva à formação de microgéis e, mais tarde, de géis envolve a ligação de duas partículas vizinhas através da formação de pontes do tipo SiOSi . Entretanto a presença de sílica solúvel ou monômeros próximos do ponto de contato, podem contribuir para o reforçamento das ligações entre as grandes partículas. Este reforço da rede ocorre através de um mecanismo de coalescência de partículas.

O raio de curvatura negativo no "pescoço" que une duas espécies implica em que a solubilidade local, naquela região, é menor que na superfície da partícula. Sendo assim, o transporte e deposição de partículas menores ocorre preferencialmente nesta região de maneira a engrossar o "pescoço" formado. Na Figura 7 mostramos esquematicamente uma cadeia de partículas esféricas unidas pelo chamado "pescoço".

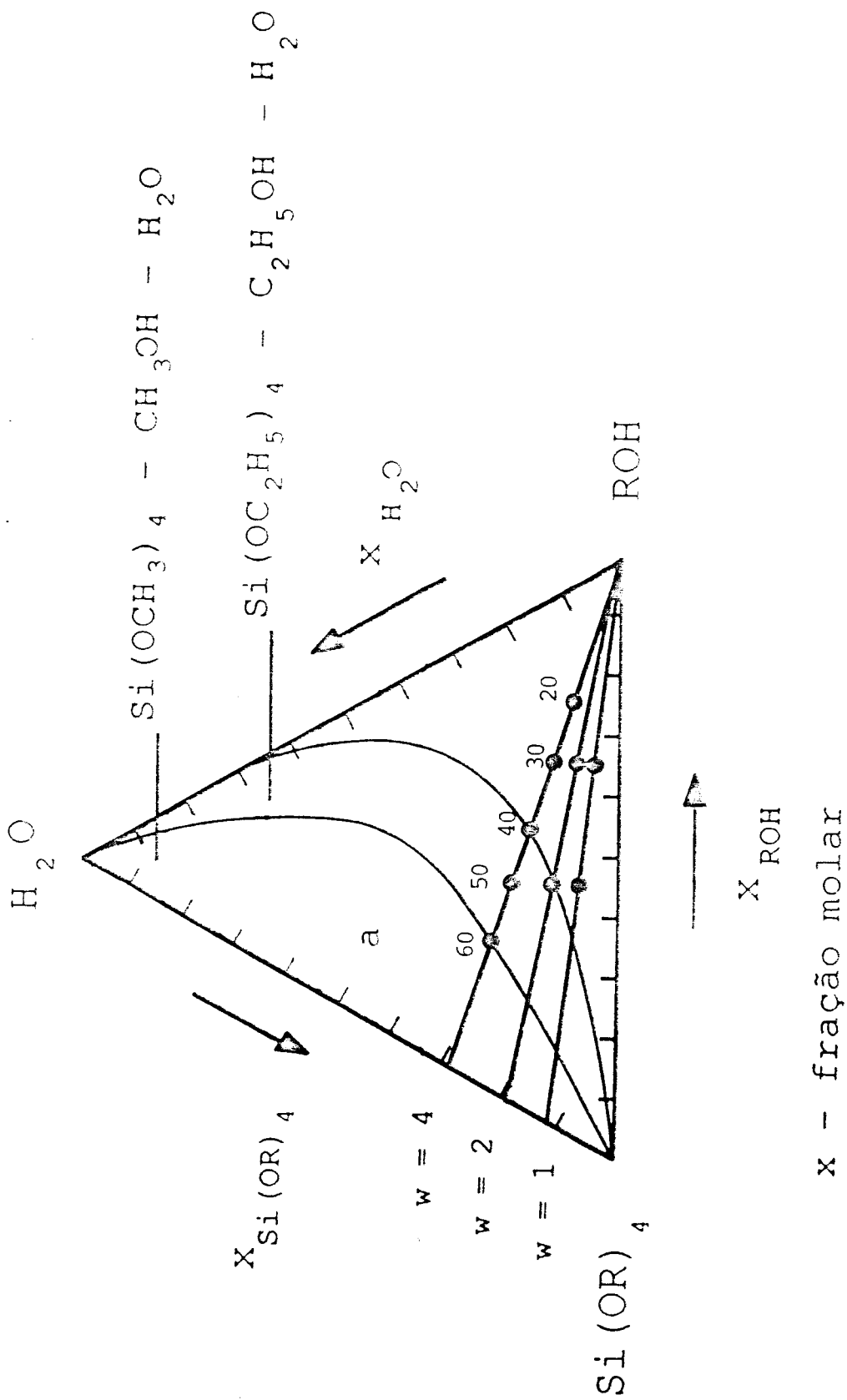


Figura 6 - Diagrama de imiscibilidade dos sistemas TMS-Água-Metanol e TEOS-Água-Etanol. Os pontos mostram as composições utilizadas neste trabalho (26).

Estas reações acompanham o processo de polimerização e continuam com menor intensidade, até que os componentes reagentes se esgotem gradualmente. A mudança na estrutura, para um determinado período de tempo, é função de parâmetros tais como a temperatura, concentração do solvente, pH ou mesmo do processo utilizado para a remoção do solvente. Em sistemas de sílica este período pode ser significativamente longo comparado com outros sistemas. Em geral, soluções e géis de sílica são bastante afetados pelo envelhecimento, especialmente sob condições de excesso de água. Na Figura 8 mostramos um gráfico apresentado por Yoldas⁽²⁷⁾ onde o teor de pontes de oxigênio é relacionado à porcentagem de TEOS presente nos géis para diferentes períodos de tempo e temperaturas de envelhecimento. Observamos, então, que a polimerização continua por dias e que este efeito é mais pronunciado em altas concentrações e temperaturas.

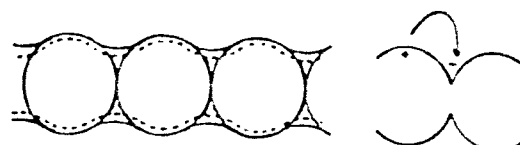
Embora de grande importância, praticamente nada se tem escrito sobre esta fase do processo sol-gel. Suspeita-se entretanto, que este efeito prejudique correntes estudos realizados em géis sobre a verificação de estrutura fractal, dando origem a estruturas arredondadas que poderiam inicialmente ter sido de caracter extremamente rugoso e acidentado.

2.4 Secagem

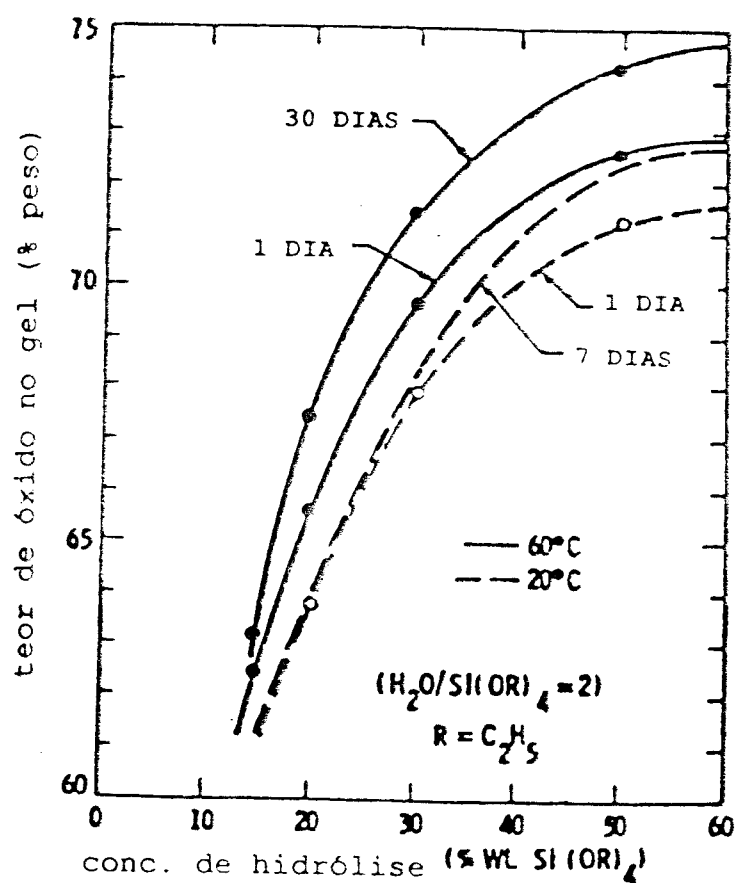
O próximo passo para obtenção de um material sólido, seco e poroso, é a retirada da fase líquida intersticial do gel, o solvente. De maneira geral, a secagem do gel úmido por evaporação envolve essencialmente três estágios: contração e endurecimento progressivos, desenvolvimento de tensão e fragmentação do material.

Neste momento toda a textura é profundamente modificada. Tanto as unidades poliméricas individuais, como a própria estrutura do gel podem contrair, permitindo que reações de condensação adicionais ocorram entre os polímeros. Esta contração irreversível da rede leva a um grande aumento das propriedades mecânicas do material. Entretanto, é durante esta operação que muitos dos géis se quebram em pedaços. O processo de contração induz tensões de fratura as quais superam a resistência da fase sólida. O estágio de secagem é crucial quando se deseja obter géis monolíticos secos.

Cooper⁽²⁸⁾, tentando explicar a quebra durante este estágio supôs que as tensões surgiam a partir das diferenças no coeficiente



FORMAÇÃO DO PESCOÇO

Figura 7 - Cadeia de partículas em processo de envelhecimento⁽¹³⁾.Figura 8 - Efeito da diluição e da temperatura no teor de óxido contido no gel de sílica⁽²⁷⁾.

de expansão térmica causado pela variação do teor de água na estrutura. Entretanto, mais recentemente, Zarzycki⁽¹³⁾ afirmou que as tensões têm origem mais primária na ação das forças capilares, que começam a operar quando os poros começam a esvaziar e a interface líquido-ar está presente. A magnitude destas forças pode ser obtida a partir da equação de Laplace:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (9)$$

onde Δp é a pressão capilar desenvolvida através de uma interface curva com raios principais R_1 e R_2 , e γ é a tensão superficial do líquido. Para um capilar cilíndrico de raio r e um líquido que tenha um ângulo de molhamento θ a pressão é dada por:

$$\Delta p = p_r = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r} \quad (10)$$

A altura, h , da coluna vertical em um capilar de raio r , é determinada pela equação de Jurin:

$$h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{rg(\rho_l - \rho_v)} \quad (11)$$

onde ρ_l e ρ_v são as densidades do líquido e do vapor e g é a aceleração da gravidade.

O comportamento de um líquido em diferentes capilares pode ser caracterizado pelo potencial capilar, definido como a energia potencial do campo de forças capilares por unidade de massa do líquido. Por analogia com o potencial do campo de gravidade, o potencial capilar, Ψ_c , para um capilar cilíndrico é, para $\rho_l \gg \rho_v$:

$$\Psi_c = gh = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r\rho_l} \quad (12)$$

Logo, um líquido que "molha" tenderá a ocupar uma posição com potencial capilar mais alto enquanto aquele que não "molha", uma de potencial mais baixo. Ou seja, um líquido que "molha"

move-se espontaneamente de um capilar largo para um estreito.

Na estrutura do gel encontramos poros capilares e fendas de diferentes formas e tamanhos, e o valor do potencial capilar difere em diferentes pontos do sistema. Obviamente, o líquido tenderá a ocupar posições assegurando a energia mínima do sistema como um todo.

Líquidos que molham, quando em capilares, formam meniscos, produzindo forças que atuam nas curvas interfaciais líquido-vapor e nas linhas de contato líquido-vapor-sólido empurrando ou puxando as partículas ao redor (compressão ou tensão). A grandeza destas forças depende do tamanho das partículas do sistema e geram tensões que podem alcançar valores consideráveis. Na Figura 9⁽¹³⁾ podemos ver como a pressão capilar varia em função do raio capilar, r , para a tensão superficial de dois líquidos diferentes: (a) água com $\gamma = 0,073$ N/m e (b) alcóol metílico, $\gamma = 0,022$ N/m (considerou-se $\theta = 0$).

Consideremos, por exemplo, dois poros ideais de raios $r_1 > r_2$ (Figura 10a), no começo da operação. O decréscimo de volume de material é igual ao volume de líquido evaporado. Os poros estão ainda cheios de líquido e não existe interface líquido-ar presente e conseqüentemente nenhuma força capilar operando. Em seguida, em um segundo estágio, verifica-se que o volume de líquido evaporado é maior que aquele contraído pelo material e que numerosos meniscos começam a surgir dando origem à pressão capilar, que puxa as partículas para dentro do poro (Figura 11). Pressões capilares desiguais provocarão diferentes tensões, $\sigma_1 < \sigma_2$. Se a diferença entre estas, exceder localmente o valor σ_{th}/β , onde σ_{th} é a tensão coesiva teórica e β um fator de concentração de tensão, e se o sistema não for elástico o suficiente para sofrer deformações, o poro colapsará (Figura 10b). Este efeito, segundo Zarzycki⁽¹³⁾, será tanto maior quanto maior as dimensões do gel.

A não homogeneidade da estrutura porosa dificulta qualquer cálculo mais preciso da pressão capilar e sua distribuição, entretanto uma estimativa para uma distribuição estreita de raios de poros pode ser feita a partir de gráficos como o da Figura 9.

A estrutura final do gel dependerá daquela originalmente

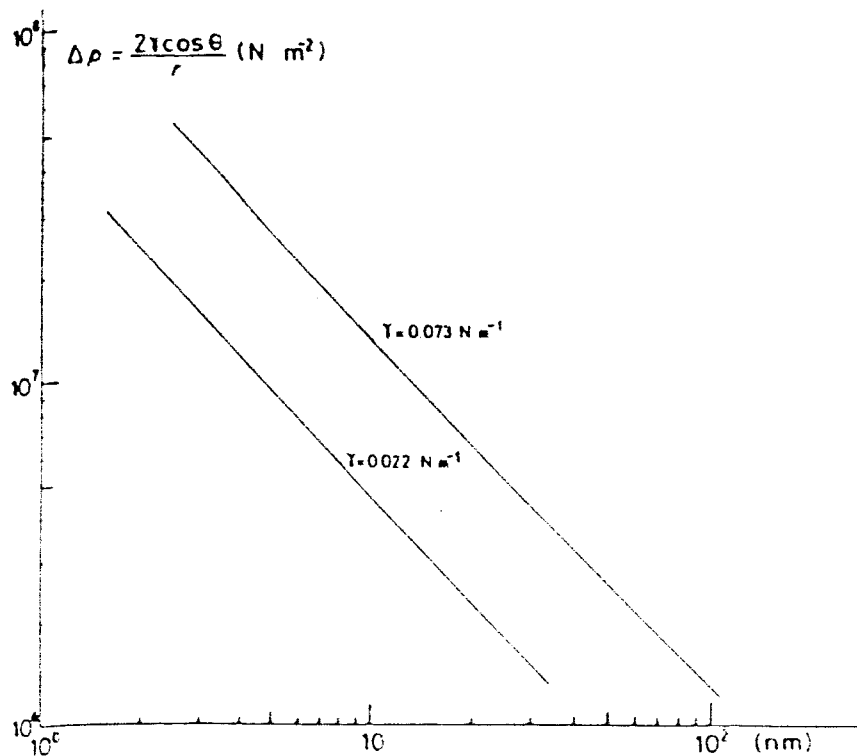


Figura 9 - Gráfico da pressão capilar em função do raio provocado pela água e pelo material ⁽¹³⁾.

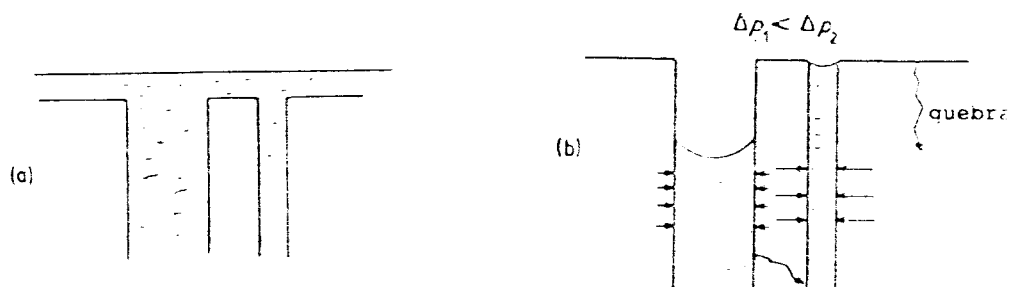


Figura 10 - Formações de tensões no gel durante a secagem. Antes (a) e depois do surgimento das forças capilares (b) ⁽¹³⁾.

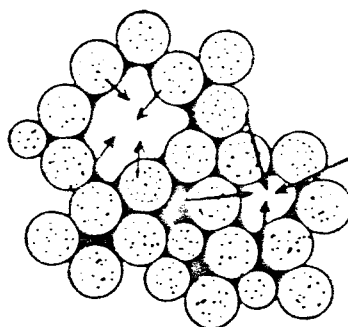


Figura 11 - Forças capilares agindo durante a secagem de um sistema de partículas ⁽¹³⁾.

formada na solução mas, será uma versão distorcida ou contraída da anterior. De acordo com Brinker et al.⁽²²⁾, observações no microscópio eletrônico indicam que diferentes estruturas de géis hidrolizados rápida e lentamente respondem diferentemente à remoção do solvente.

Em géis catalizados em meio ácido (lentamente hidrolizados) e com baixo teor de água, fortes forças capilares são geradas durante a retirada do solvente de dentro das pequenas regiões entre os polímeros. Os polímeros fracamente ramificados pressionam-se entre si deformando-se de maneira a criar uma estrutura densa. Enquanto o solvente é removido de dentro da unidade, o próprio polímero vai se contraindo e formando novas ligações. O resultado final é um gel muito denso, sem grandes vazios e sem polímeros identificáveis (Figura 12)⁽²⁹⁾.

Quando a hidrólise é mais rápida, caso básico, os polímeros são maiores e mais altamente ramificados, portanto, sob pressão estes não deformam tão prontamente para preencher os vazios, e nem contraem tanto devido à remoção do solvente de dentro do polímero. Este gel seca formando uma estrutura de empacotamento mais ou menos aleatório de partículas bem identificáveis em torno de grandes vazios (Figura 13)⁽²⁹⁾.

Em ambos os casos a microestrutura do gel seco é similar a uma esponja, onde o esqueleto de sílica, que pode ou não ter a densidade da sílica fundida, é uniformemente distribuído e interconectado.

Alguns dos parâmetros determinantes da estrutura final do gel seco foram listados por Zarzycki⁽¹³⁾,

- 1 - o tamanho das partículas primárias no momento da gelificação,
- 2 - a concentração de partículas na solução,
- 3 - o pH, a concentração de sais, temperatura e tempo de envelhecimento ou qualquer outro tratamento no estado úmido do gel,
- 4 - forças mecânicas atuantes durante a secagem,
- 5 - condições de temperatura, pH, pressão, concentração de sais, e tensão superficial do meio líquido durante a secagem,
- 6 - temperatura, tempo e atmosfera sob os quais o material é submetido durante a secagem.

Se o interesse maior está na fabricação de géis monolíticos, surge a questão: como evitar a quebra do gel nesta operação? Algumas das possibilidades levantadas⁽³⁰⁾ são apresentadas abaixo.

- 1 - Aumento da resistência mecânica do gel através do envelhecimento na fase úmida⁽³¹⁾,
- 2 - Diminuição das forças capilares através de:
 - a) evitando poros de pequenas dimensões⁽³²⁾,
 - b) diminuindo a energia superficial através da adição de surfactantes que abaixam a tensão superficial⁽³³⁾.
- 3 - Secagem sem presença de interface líquido-gás. Para isso aplica-se o método de tratamento em autoclave em condições hiper-críticas do solvente. Este método será mostrado detalhadamente no próximo subitem.
- 4 - Escolha de um solvente com tensão superficial mais baixa. Eficiente somente quando os poros são relativamente grandes e além disso existe o limite de compatibilidade dos líquidos usados na solução inicial⁽¹²⁾.

Em um de seus artigos, Zarzycki⁽¹³⁾ reporta um teste utilizando géis produzidos por hidrólise de solução com 60% de TMOS em metanol, secados por três diferentes procedimentos: secagem lenta, adição de surfactante durante gelificação e evacuação hiper-crítica.

Nos dois primeiros métodos, as condições de secagem lenta foram obtidas cobrindo o recipiente com filme plástico com pequenos furos. Os géis feitos desta maneira (secagem lenta) são chamados xerogéis enquanto que, aqueles feitos com a ajuda do autoclave em condições hiper-críticas são denominados aerogéis.

Os experimentos mostraram que os xerogéis sem surfactantes secos a uma taxa entre 0,03 e 0,08g/hora eram 100% monolíticos. Enquanto daqueles secos à taxa de 0,2g/h apenas 50% permaneciam monolíticos, voltando a 100% quando envelhecido por 50 horas. Embora estes resultados sejam positivos, o tempo total necessário para a operação, de cerca de 400 horas para uma superfície de 8cm², torna-o desvantajoso. Os xerogéis com surfactantes mostraram maior porosidade porém apresentaram tendência à devitrificação.

O método de secagem hiper-crítica mostrou-se muito eficiente produzindo, através da otimização de diversos parâmetros, géis monolíticos de maiores dimensões, com porosidade entre 84 e 91% e grande área específica (até 600m²/g).

No próximo parágrafo descreveremos detalhadamente o processo de secagem do gel chamado evacuação hiper-crítica, o qual foi implantado e vem sendo utilizado em nosso laboratório.

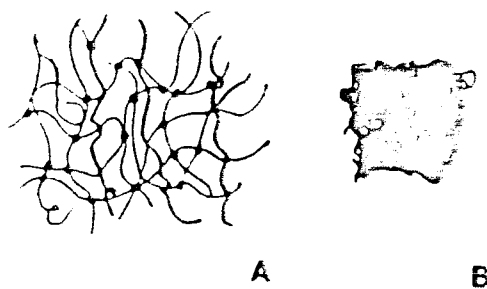


Figura 12 - Esquema do gel ácido úmido (a) e após secagem em ar (b)⁽²⁹⁾.



Figura 13 - Esquema do gel básico úmido (a) e após secagem em ar (b)⁽²⁹⁾.

2.4.1 Evacuação Hipercrítica

Atualmente um dos mais eficientes e rápidos métodos de eliminação do solvente da estrutura porosa de géis, de maneira a obter-se monolíticos de maiores dimensões é a evacuação hipercrítica. Este método foi usado pela primeira vez por Kistler⁽³⁴⁾ para obtenção de géis com volume poroso maior (aerogéis). Para evitar efeitos indesejáveis da água (cristalização e diminuição de volume poroso) em temperaturas mais altas, trocava-se a água pelo álcool. Vários anos depois, Nicolaon et al.⁽³⁵⁾ usou este mesmo método, porém diretamente em alcogéis (géis feitos a partir de soluções alcoólicas). Por muito tempo aerogéis foram sintetizados por este meio para aplicação em catalise mas nenhuma atenção vinha sendo dada à monoliticidade. Recentemente, Zarzycki et al.⁽¹³⁾ investigaram a secagem hipercrítica com a intenção de conseguir reprodutibilidade na fabricação de géis secos de grandes dimensões em curto período de tempo. Estes materiais deviam posteriormente densificar sem apresentar cristalização. As experiências mostraram resultados positivos, necessitando apenas de otimização de alguns parâmetros a fim de chegar a 100% de reprodutibilidade.

O princípio utilizado é baseado no fato de que acima do ponto crítico do sistema não existe descontinuidade entre as fases líquido e gasosa. Desta maneira, os problemas ligados ao surgimento de forças capilares e interfaciais que agem nas paredes dos poros são evitados. O processo é esquematizado na Figura 14 onde encontramos a curva de equilíbrio entre as fases líquida e gasosa do solvente e o ponto crítico indicado com C. Para assegurar a continuidade da transição o caminho do tratamento térmico não deve cruzar a curva de equilíbrio. Teoricamente um caminho como **abde** seria usado. O líquido é comprimido acima da pressão crítica, em seguida a temperatura é aumentada à pressão constante de maneira que a expansão térmica leva o sistema para o domínio gasoso sem perda da continuidade.

Entretanto, na prática o caminho é seguido conforme **ade**. O recipiente aberto contendo o gel úmido é colocado no interior do autoclave. Para conseguir ultrapassar o ponto crítico uma quantidade extra de álcool (no nosso caso, metanol) é adicionado no fundo do autoclave, que é, então, fechado e aquecido eletricamente. Quando a temperatura crítica do solvente é excedida, este passa a

ser evacuado simplesmente pela introdução de um vazamento no sistema. A saída do gás deve ser lenta para evitar queda brusca na temperatura. Em geral esta evacuação leva cerca de 2 horas. No final, um fluxo de nitrogênio atravessa o sistema de maneira a retirar os resíduos do álcool. Segue, então, o resfriamento.

Apesar de simples, este processo apresenta algumas dificuldades. Uma é a impossibilidade de determinação precisa do valor do ponto crítico do sistema, pois o teor de água do líquido a evacuar não é perfeitamente conhecido. Portanto, o que é feito é estabelecer os valores máximos para pressão e temperatura críticos do composto binário água+álcool.

Os géis secos elaborados para nossos estudos contém a proporção de 4 moles de H_2O para cada mol de TMOS. Se as reações estivessem completas, toda a água seria consumida ao fim da hidrólise e depois a metade seria regenerada no líquido durante a reação de policondensação conforme vimos nas equações simplificadas (2) e (3). Mas, na realidade, estas estão incompletas e a quantidade de água presente no gel será entre 2 e 4 moles por mol de TMOS. Como queremos estimar valores máximos, assumimos que a proporção é 4. Utilizando as relações lineares abaixo, sugeridas por Woignier⁽⁶⁾:

$$P_{cr} = \{X_{H_2O} (P_{crH_2O}) + Y_{CH_3OH} (P_{crCH_3OH})\} \frac{1}{100} \quad (13)$$

$$T_{cr} = \{X_{H_2O} (T_{crH_2O}) + Y_{CH_3OH} (T_{crCH_3OH})\} \frac{1}{100} \quad (14)$$

onde P_{cr} e T_{cr} são pressão e temperatura críticos para um determinado volume de solvente, X_{H_2O} e Y_{CH_3OH} são porcentagens dos respectivos líquidos contidos no autoclave (o volume total de metanol é o presente no gel somado àquele extra volume no fundo do autoclave), é possível estimar, para diferentes quantidades de solvente, o ponto que devemos ultrapassar para obtermos condições hipercríticas.

Uma modificação pode ser introduzida através do estabelecimento de uma pressão inicial de um gás neutro no lugar da adição extra de álcool. De acordo com Woignier⁽⁶⁾, para um autoclave de cerca de 1 litro de volume interno, 50 bars de pressão inicial de argônio à temperatura ambiente seria suficiente para alcançar a

pressão desejada na secagem de 150 ml de gel úmido.

Van Lierop et al.⁽³⁶⁾, que utilizou este tipo de secagem com pressão inicial de gás inerte, explica que este método evita a super saturação em regiões mais frias do autoclave, o que causaria condensação e fervura do solvente dentro do material originando sua quebra. Diz ainda que, empregando este processo a contração durante a operação pode ser eliminada de maneira a diminuir a densidade específica do gel preparado.

Na Figura 15 mostramos um esquema de nosso equipamento construído para este fim. Trata-se de um cilindro de aço inox com capacidade volumétrica de 1,8 litros, onde vemos colocados o recipiente com o gel úmido e, no fundo, o metanol suplementar. O sistema é aquecido por um forno elétrico, também cilíndrico, com o termopar de controle colocado em uma depressão no fundo do autoclave. A técnica de secagem utilizando pressão inicial não foi experimentada uma vez que não tivemos problemas com heterogeneidade de temperatura em nosso sistema.

2.5 Densificação

A densificação, passo final do processo sol-gel para fabricação do material vítreo, é a transformação do gel em vidro feito através de tratamento térmico no qual o material atinge densidade próxima daquelas de vidros fabricados por fusão em temperaturas não muito distantes do seu ponto de transformação (dependendo do teor de água presente no material).

O tema dominante da pesquisa em processo sol-gel em sílica pura é a duplicação das propriedades físicas da sílica fundida em condições não contaminantes e em temperaturas relativamente baixas.

Os aerogéis de silício são materiais que possuem alta porosidade e que contém, ou sob forma estrutural ou sob forma adsorvida, uma grande quantidade de radicais orgânicos e de água. Por outro lado, os vidros de sílica são densos e contém baixo teor de grupos hidroxila. Portanto, o tratamento térmico deve assegurar a eliminação dos poros e dos radicais não desejados. Durante este tratamento, géis que são originalmente amorfos podem cristalizar inutilizando-os para este fim. A alta área específica do material acaba favorecendo a devitrificação.

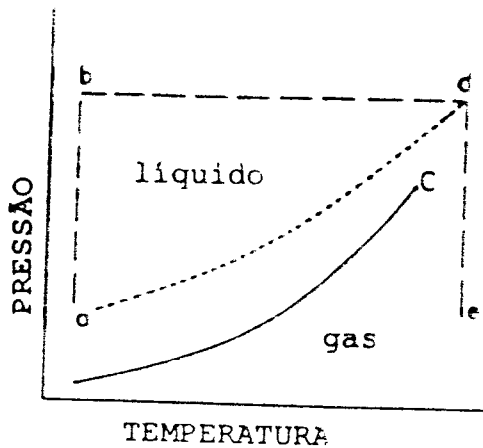


Figura 14 - Esquema do caminho percorrido para secagem hiper-crítica⁽³⁰⁾.

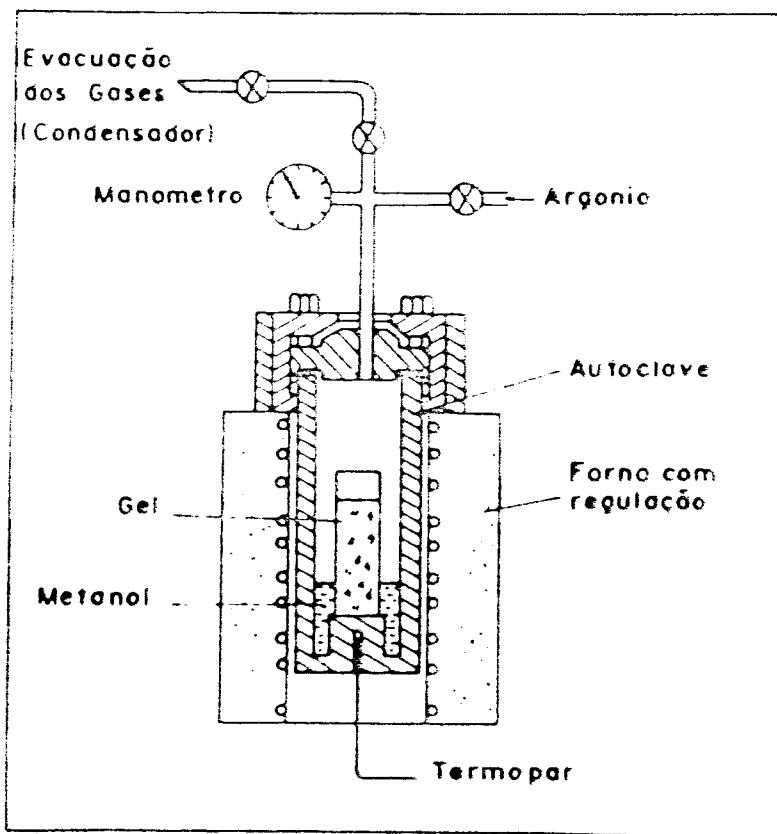


Figura 15 - Esquema do equipamento de secagem hiper-crítica.

De fato, a densificação do gel depende muito dos parâmetros relacionados com a sua maneira de preparação. Variações moleculares e estruturais introduzidas na rede do polímero podem permanecer no óxido resultante. Propriedades como ponto de fusão, viscosidade, temperatura de transformação, resistência mecânica, estão intimamente ligadas a parâmetros estruturais como conectividade e distribuição de distorções da rede.

Por exemplo, o teor de água presente sob qualquer das duas formas citadas anteriormente, foi observado modificar a temperatura de densificação total desses materiais. Esta seria tanto mais baixa quanto maior o teor de água presente⁽⁶⁾. Condições específicas de confecção do gel devem ser atendidas quando uma completa desidratação é desejada. Sobre isso Orcel e seus colaboradores⁽³⁷⁾ afirmam que no caso do gel feito em meio básico, no qual a estrutura é mais particulada, macroporosa e consistida de grupos silanóis (SiOH) situados principalmente na superfície das partículas, a desidratação é facilitada quando comparamos com géis ácidos, cuja estrutura microporosa contém uma grande quantidade de grupos silanóis internos impossibilitando a retirada da água.

Nesta fase, mais uma vez, surge a possibilidade de quebra do material quando se verifica um gradiente de temperatura no volume da amostra. Uma vez que isto tenha ocorrido deve-se recorrer à outras técnicas de maneira a se obter vidros de grandes dimensões, a saber, fusão térmica⁽³⁸⁾ ou sinterização por "hot-pressing" (aquecimento sob pressão)⁽³⁹⁾. Entretanto estes processos podem dar origem a contaminações.

Durante a densificação do gel, a partir da temperatura ambiente, muitos fenômenos ocorrem: eliminação da água e do álcool retidos na estrutura, oxidação dos resíduos orgânicos, relaxação do esqueleto de sílica e ainda condensação de grupos hidroxilas adjacentes e segregados. Sendo que, este último continua ocorrendo mesmo em altas temperaturas. A contração do material é gradual entre 200 e 800°C mas, em seguida, esta taxa aumenta supostamente devido à relaxação de volume. Finalmente, em torno de 1000°C a taxa torna-se mais alta ainda e com a queda da viscosidade ($\approx 10^{13}$ poise), inicia-se a sinterização por fluxo viscoso⁽²¹⁾.

Análises térmicas gravimétrica e dilatométrica mostraram que a perda de peso e decréscimo de volume total, assim como a temperatura de densificação total estão diretamente relacionados à

composição química do material⁽⁶⁾.

2.5.1 Modelos de Densificação

Ultimamente, pesquisas tentando encontrar um modelo quantitativo para conversão do gel em vidro têm utilizado modelos que originalmente foram criados para descrever a sinterização de cerâmica ou pós metálicos. O sucesso destes estudos depende sobretudo do modelo geométrico da estrutura do gel seco. Ele deve ser consistente com valores medidos de área superficial, tamanho de poros e densidade.

Numerosas geometrias têm sido empregadas para aplicação em materiais porosos, como por exemplo, o modelo de empacotamento de partículas esféricas, produzindo poros fechados (Figura 16a)⁽¹²⁾ e que descreve muito bem a estrutura de géis de sílica feitos a partir de soluções coloidais. Um modelo teórico de densificação foi desenvolvido por Mackenzie e Shuttleworth⁽⁴⁰⁾ (M-S) em 1949, com intuito de descrever a sinterização de metais como o cobre e a prata, no qual é suposto que o material é constituído de poros fechados e esféricos (Figura 17a). Porém, para o caso de géis poliméricos, este só se torna aplicável durante a fase final da densificação, quando a densidade relativa está em torno de 0,8 (o que, para géis de sílica significa cerca de 1,76 g/cm³)⁽⁴¹⁾.

Um modelo geométrico alternativo, que parece descrever melhor os parâmetros físicos de géis poliméricos no estágio inicial da densificação, é o modelo de poros abertos projetado por Scherer⁽⁴²⁾ para descrever estruturas formadas por partículas ligadas por "pescoço" (Figura 16b), tais como aquelas obtidas por pirólise de SiCl₄ com oxigênio ("soots"). Neste modelo⁽⁴³⁾ o diâmetro do cilindro, $2a$, representa o diâmetro médio da partícula e a dimensão da cela cúbica, l , está relacionada com o diâmetro do poro. A densidade do arranjo depende da densidade do esqueleto e da razão do raio do cilindro com o seu comprimento, a/l .

Análises da microestrutura de xerogéis utilizando modelos de empacotamento de partículas e modelos de arranjo cúbico de cilindros indicam que a primeira suposição resulta em superestimação do diâmetro da partícula, enquanto que supondo geometria cilíndrica os diâmetros são subestimados. Assim, pelo menos no caso de xerogéis obtidos com compostos organometálicos, podemos dizer que sua microestrutura consiste de partículas arredondadas ligadas

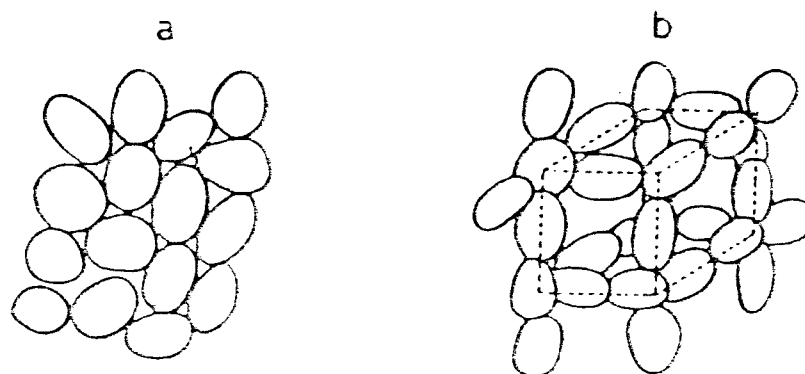


Figura 16 - Esquema de partículas esféricas aglomeradas produzindo poros fechados (a) ou rede com poros abertos (b)⁽⁴³⁾

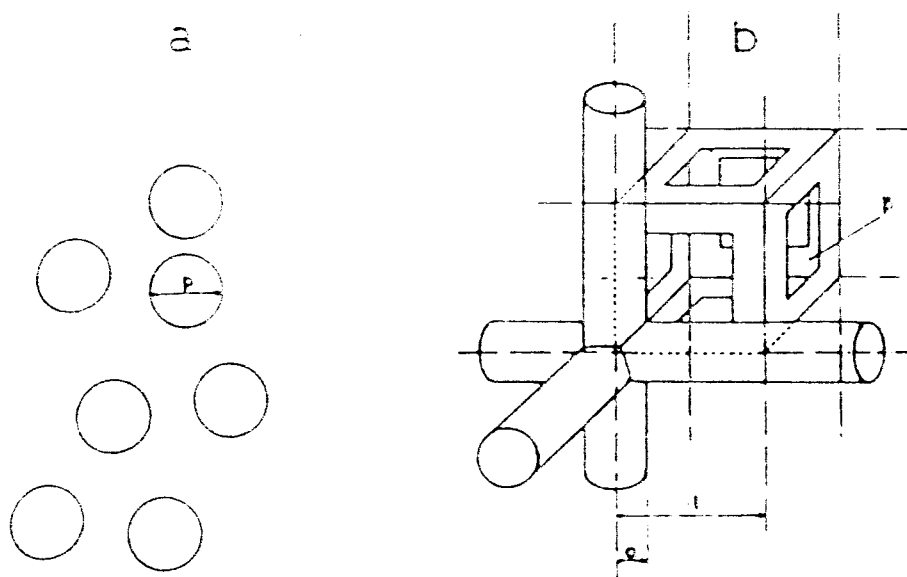


Figura 17 - Modelos de sinterização supondo poros fechados (a) e abertos (b)⁽⁴³⁾

por pescoços, que portanto não são muito desenvolvidos⁽¹¹⁾.

Teoricamente, a densificação de géis têm sido tratada como um processo de sinterização por fluxo viscoso no qual a fase sólida (matriz) é considerada como tendo propriedades semelhantes ao do vidro fundido. Entretanto, sabemos que a síntese do gel (não sendo de origem coloidal) resulta em um largo espectro de estruturas poliméricas, desde cadeias fracamente interligadas até clusters mais altamente ramificados, e que, mesmo neste último caso o gel, muito provavelmente, não é tão interligado quanto a microestrutura do vidro de mesma composição fabricado por fusão.

Do ponto de vista termodinâmico, os géis secos apresentam energias estruturais mais altas que os seus correspondentes vidros fundidos. Na Figura 18 é mostrado um gráfico comparativo da energia livre versus temperatura segundo Scherer et al.⁽¹¹⁾. As razões para isso seriam principalmente três características estruturais e físico-químicas do gel: alta área superficial, alta presença de grupos silanóis e grande volume livre.

A maior contribuição é dada pela área superficial criada pela formação de microporos durante a secagem. Esta área dá origem à energia superficial que, por sua vez, está relacionada à energia dispendida no processo de quebra de ligações químicas entre um átomo interior ao volume e seus vizinhos, quando aquele é trazido para a superfície. Diz-se ser esta a força causadora do processo de sinterização, que neste caso supõe-se ser por fluxo viscoso uma vez que a viscosidade é relativamente baixa ($\approx 10^{11}$ poise) na temperatura de densificação. Seu valor está estimado entre 30 a 300 J/g para superfícies entre 100 e 1000 m²/g.

As outras contribuições para a alta energia livre resultam da sua baixa densidade de interligação comparativamente ao respectivo vidro fundido. Estimativas do número de oxigênio que não servem de ponte de ligação entre dois silícios, ou seja, oxigênios de grupos hidroxila ou orgânico, que permanecem nos géis de sílica após secagem, foram feitas por Yamane et al.⁽⁴⁴⁾ e Brinker et al.⁽²²⁾, que afirmam ser de 1,48/Si e 0,33/Si, respectivamente. Enquanto que para sílica vítrea, em geral, esta razão é de cerca de 0,003/Si (500 ppm H₂O).

A polimerização dos grupos silanóis ainda presentes nos géis durante a conversão gel-vidro ocorre exotermicamente segundo a reação



com uma variação de energia livre $\Delta H \approx -14,9$ kJ/m (à temperatura ambiente). Neste sentido, polímeros menos interligados contribuirão mais para a energia livre que aqueles mais interligados. O acréscimo devido a estas reações é estimado entre 20 a 100 J/g.

Um fator de contribuição também deve ser dado pelo grande volume livre presente principalmente nos aerogéis. Medidas de espalhamento de raios-x em baixo ângulo realizadas em géis úmidos obtidos por hidrólise de TEOS mostraram que para géis catalizados em meio ácido as moléculas se apresentam tão pouco ramificadas que no ponto de gelificação a distância entre ramos é comparável à K^{-1} ($\approx 20\text{\AA}$)⁽²³⁾. Portanto, é esperado que após secagem estes polímeros fracamente ramificados tenham um volume livre maior que aquele que resulta de um vidro fundido e recozido ou de um gel feito através de soluções coloidais o qual possui uma fase sólida mais densa.

2.5.2 Cinética de Densificação

Voltando ao modelo de densificação de materiais com porosidade aberta de Scherer⁽⁴²⁾, como no caso do objeto de nossos estudos, este é o que se apresenta mais próximo da realidade, apesar de simplificado e de geometria arbitrariamente escolhida. Conforme já citamos, este consiste em considerar uma rede cúbica regular de cilindros que se intersectam tal como na figura 17b. Os parâmetros a e l estão relacionados com o raio das partículas elementares e com o espaço da pseudo-rede, respectivamente. A validade destas grandezas está restrito à razão $a/l < 1/2$, caso contrário ($a/l \geq 1/2$) recairá no caso de poros fechados.

Entre as razões da escolha deste tipo de estrutura cúbica podemos dizer primeiramente que a forma da cela não chega a ter grandes efeitos sobre os resultados. Contudo, a razão do comprimento pelo raio do cilindro, assim como a área específica calculada para uma cela cúbica com uma determinada densidade, concordam razoavelmente bem com resultados experimentais de materiais fabricados pelo processo de "flame-hidrólisis" ("soots").

Na Figura 19 mostramos a cela cilíndrica unitária apresentada por Scherer. O volume da fase sólida, V_s , na cela é

dado por

$$V_s = 3\pi a^2 l - 8\sqrt{2} a^3 \quad (16)$$

onde o segundo termo reflete o volume dos vértices intersectados pelos 3 quartos de cilindros. A densidade da cela é

$$\rho = \rho_s V_s / l^3 \quad (17)$$

onde ρ_s é a densidade teórica da fase sólida.

Combinando as duas últimas equações, temos que a densidade relativa, $D = \rho/\rho_s$, é função somente da razão a/l . Na Figura 20 mostramos o gráfico da razão a/l versus D , conforme a expressão abaixo

$$D = \rho/\rho_s = 3\pi (a/l)^2 - 8\sqrt{2} (a/l)^3 \quad (18)$$

Podemos observar que quando $a/l = 1/2$ obtem-se a situação na qual os cilindros vizinhos se tocam de maneira a produzir uma porosidade fechada. Neste ponto temos que

$$D = 3\pi/4 - \sqrt{2} \approx 0,942 \quad (19)$$

e daí em diante o estudo da cinética de densificação é praticamente igual ao modelo de poros fechados de M-S.

Em princípio, o valor de a , que representa o tamanho médio da partícula, e o valor de l , que está relacionado ao diâmetro do poro, podem ser determinados experimentalmente. O primeiro por microscopia eletrônica e o segundo por porosimetria de Hg através da relação da secção reta do poro com a área da abertura lateral da cela

$$\pi d^2/4 \approx (l-2a)^2 \quad (20)$$

onde d é o diâmetro médio dos poros medido.

No caso em que a não pode ser medido, um valor teórico de a/l pode ser obtido através do gráfico da Figura 20, que pode ser

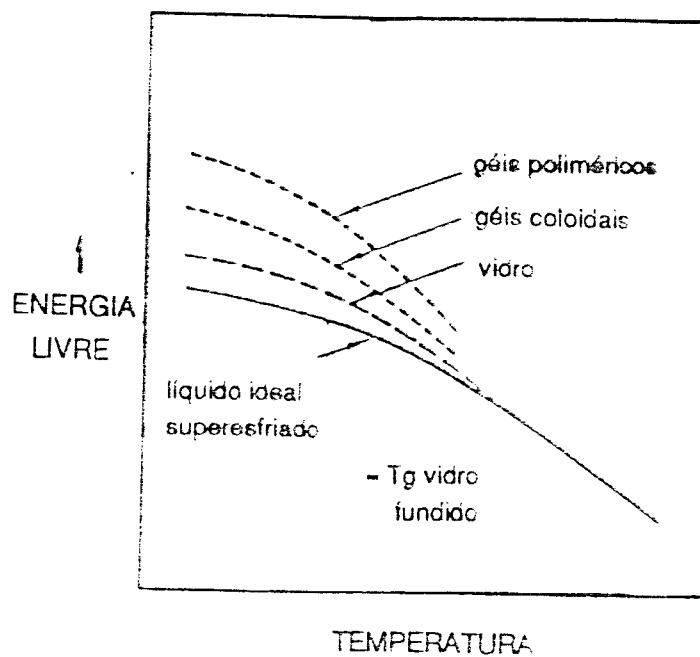


Figura 18 - Diagrama comparativo da energia livre x temperatura para géis secos e vidro⁽¹¹⁾

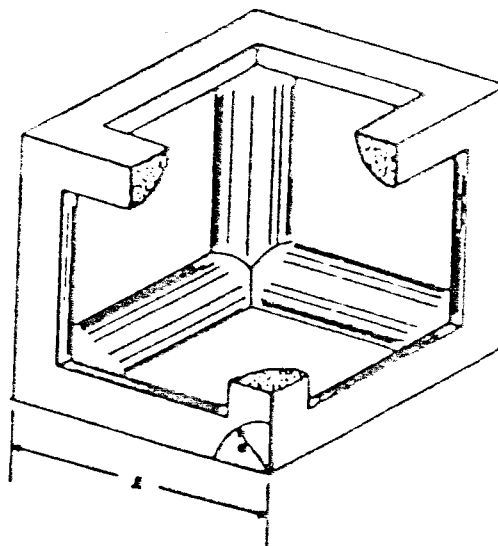


Figura 19 - Célula cilíndrica unitária usada na cinética de densificação⁽⁴²⁾

usado na equação (20) para cálculo de l .

A cela, como um todo, consiste de 12 quartos de cilindro, ou seja 3 cilindros completos. A área superficial de um único cilindro, S_c , é dada por:

$$S_c = 2\pi a l - 8\sqrt{2} a^2 \quad (21)$$

O volume da fase sólida pode ser dada pelo volume de 3 cilindros na cela

$$V_s = 3V_c \quad (22)$$

onde V_c é o volume efetivo do cilindro,

$$V_c = \pi a^2 \left\{ l - \left(\frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \right) a \right\} \quad (23)$$

sendo que a quantidade entre chaves é o comprimento efetivo do cilindro. Quando o comprimento efetivo da cela diminui, a área superficial da cela diminui, fornecendo então a força que leva à densificação.

A superfície específica, S , da cela cúbica é

$$S = \frac{S_c}{\rho_s V_c} = \frac{1}{a \rho_s} \left\{ \frac{6\pi l - 24\sqrt{2} a}{3\pi l - 8\sqrt{2} a} \right\} \quad (24)$$

De acordo com Scherer, resultados experimentais em "soots" concordam razoavelmente com os obtidos em cálculos utilizando a equação (24) ($S_{\text{calculado}}/S_{\text{medido}} \approx 0.66$).

No cálculo da taxa de densificação a energia dissipada pelo fluxo viscoso é igualada à diferença de energia devido à redução de área superficial. A taxa de dissipação de energia em fluxo viscoso, E_f , é

$$\frac{dE_f}{dt} = \frac{3\pi\eta r^2}{h} \left| \frac{dh}{dt} \right|^2 \quad (25)$$

onde r e h são o raio e a altura do cilindro respectivamente, e η a viscosidade considerando a cela com $r = a$ e $h = l - (8\sqrt{2}/3\pi)a$. Cabe

aqui dizer que, a fim de evitar embaraços nos cálculos, a energia dissipada pelos cilindros reais (de comprimento $l-2a$) e pelas seções dos vértices da cela cúbica foi igualada àquela dissipada em cilindros simples de mesmo volume.

A energia fornecida pela redução da área superficial é

$$\frac{dE_s}{dt} = \gamma \frac{dS_c}{dt} \quad (26)$$

onde γ é a energia superficial. Igualando a equação (25) ao negativo da equação (26) temos, após algum trabalho algébrico:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\gamma}{2\eta l} \quad (27)$$

onde $x = a/l$. Utilizando a equação (17) para um caso particular onde ρ_0 é a densidade inicial do material e l_0 o valor inicial de l , $\rho_0 = \rho_s V_s / l_0^3$, podemos obter, supondo V_s constante,

$$l(t) = l_0 \left[\frac{\rho_0 / \rho_s}{3\pi x^2 - 8\sqrt{2} x^3} \right]^{1/3} \quad (28)$$

Substituindo esta última equação em (27) teremos:

$$\frac{2dx}{(3\pi - 8\sqrt{2} x)^{1/3} x^{2/3}} = \frac{\gamma}{\eta l_0} \left(\frac{\rho_s}{\rho_0} \right)^{1/3} dt \quad (29)$$

Fazendo as constantes do lado direito igual a K e integrando obtemos

$$K(t-t_0) = \int_0^x \frac{2}{(3\pi - 8\sqrt{2} x)^{1/3} x^{2/3}} dx \quad (30)$$

onde t_0 é um tempo fictício correspondendo a $x=0$. Para resolver a integral acima substitui-se $y^3 = (3\pi/x) - 8\sqrt{2}$, de maneira que obtemos

$$K(t-t_0) = -\frac{2}{\alpha} \left\{ \frac{1}{2} \ln \left[\frac{\alpha^2 - \alpha y + y^2}{(\alpha+y)^2} \right] + \sqrt{3} \tan^{-1} \left[\frac{2y - \alpha}{\alpha\sqrt{3}} \right] \right\} \quad (31)$$

onde $\alpha = (8\sqrt{2})^{1/3}$.

Através da expressão (31) determinamos $x = a/l$ como função do tempo. Na Figura 21 o gráfico da razão ρ/ρ_s versus $K(t-t_0)$ é mostrado. Para densidades acima daquela dada pela equação (19), a curva do modelo M-S⁽⁴⁰⁾ é ajustada. Esta possibilidade é oferecida uma vez que o gráfico de M-S para poros fechados apresenta ρ/ρ_s versus o tempo reduzido na forma $\gamma n^{1/3}/\eta(t-t_0)$, onde n é o número de poros fechados por unidade de volume da fase sólida. Quando $x = 1/2$ o corpo consistirá de poros fechados com $n = 1/V_s$, ou seja (de (16)).

$$t^{1/3} = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\rho_s}{\rho_0} \right)^{1/3} \quad (32)$$

o que nos leva novamente à expressão

$$\frac{\gamma}{\eta l_0} \left(\frac{\rho_s}{\rho_0} \right)^{1/3} (t-t_0) \quad (33)$$

e produzindo a mesma escala de tempo da figura 21. O valor de K é determinado pela inclinação da reta encontrada através do ajuste de resultados experimentais à curva teórica. Os valores de ρ_0 e l_0 são medidos e a razão γ/η pode, então, ser determinada utilizando ρ_0 , l_0 e K .

Este modelo foi aplicado por Scherer e Bachman⁽⁴⁵⁾ para o estudo da cinética de densificação de "soots", sílica gel e vidro Vycor. Os resultados se mostraram em acordo com a teoria sobretudo

no primeiro caso. Entretanto, no caso de géis poliméricos o esperado é que este modelo não se ajuste pois os mecanismos que provocam a contração do material não são essencialmente aqueles de sinterização por fluxo viscoso mais sim um complexo de diversos mecanismos, conforme já discutimos anteriormente.

2.5.3 Processo de densificação de aerogéis de sílica

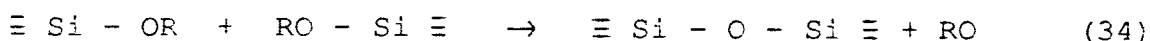
Nesta operação o primeiro problema a ser contornado é a eliminação dos grupos orgânicos. A presença destes é justificada pelo fato das reações de hidrólise e condensação se darem em meio alcoólico. A hidrólise não é completa e conseqüentemente polímeros e uma grande quantidade de grupos Si(OR) não hidrolizados ficam em equilíbrio na solução. Uma vez que os aerogéis a serem convertidos em vidro se encontram com baixa concentração de água, a estabilidade térmica destes grupos é bastante grande. Quando, num processo de densificação, estes grupos não são retirados antes do fechamento dos poros, o produto final obtido pode ser um material opaco e preto (carbonizado) em lugar de um vidro claro e translúcido.

Outra preocupação surge quanto ao resíduo de água presente no gel. Quando excessiva e enclausurada no material, acaba dando origem ao fenômeno de espumamento ("foaming"), que é o borbulhamento dos gases que estão retidos sob pressão nos poros, em estágio mais avançado da sinterização. A água, mesmo em quantidades pequenas, é muitas vezes indesejada visto que a sua influência nas propriedades do vidro é enorme. Normalmente, um vidro obtido por polimerização apresenta um teor de hidroxilas em torno de 5000 ppm quando não é devidamente tratado⁽⁶⁾.

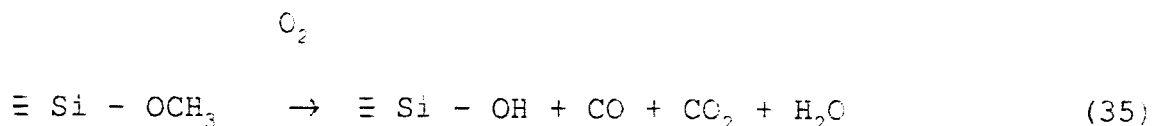
Nos parágrafos seguintes discutiremos as maneiras como estes problemas são resolvidos com relação a aerogéis.

- Eliminação de grupos orgânicos

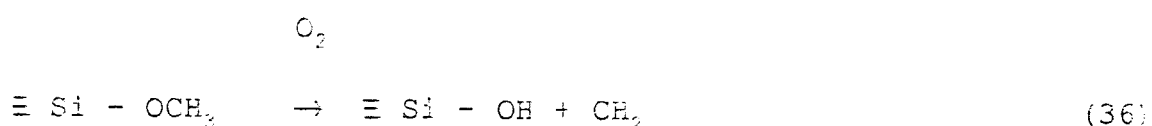
A maneira como esta eliminação se dá foi objetivo de várias investigações e o que se espera, em princípio, é que a condensação nesta faixa de temperatura se dê por eliminação de éter⁽⁴⁶⁾,



Porem, alguns autores discordam quanto a isso e sugerem para o caso do tetrametoxisilano (TMOS) a seguinte reação



onde o monóxido e o dióxido de carbono, assim como a água seriam produtos voláteis⁽⁴⁷⁾. Outros sugerem ainda a formação de aldeídos que são liberados em torno de 300°C⁽³³⁾,



Em análise termogravimétrica de diversos géis de sílica feitos com TMOS e metanol em meio neutro Woignier⁽⁶⁾ mostrou que o tratamento a partir da temperatura ambiente passa por diversas etapas. Entre 80°C e 200°C verifica-se uma perda de peso significativa atribuído à evaporação da água adsorvida nos poros do material. Esta perda foi de cerca de 3% no caso do gel com teor de TMOS de 20% em volume, de apenas 0,5% para o gel com 60% de TMOS e dentro deste intervalo para os géis com teores dentro desta faixa.

Em temperaturas entre 200°C e 400°C é observado outra perda de peso de cerca de 2% para todos os géis, desta vez atribuída ao início da oxidação dos grupos orgânicos. De fato, este fenômeno parece prosseguir até temperaturas um pouco acima de 500°C, dando origem a diversos degraus no diagrama da Figura 22. As razões levantadas para este comportamento é a decomposição de compostos orgânicos de peso molecular maior ou mais internos.

Vemos ainda no diagrama uma perda continua de peso enquanto a temperatura se aproxima de 1000°C, relacionada à decomposição das ligações silanóis e formação das pontes de siloxanos. As perdas totais registradas são da ordem de 5% para as amostras mais densas e de cerca de 12% no caso da amostra com 20% TMOS.

Uma análise térmica diferencial também foi feita e mostrou-se em acordo com a interpretação acima.

O procedimento adotado neste trabalho para a eliminação da

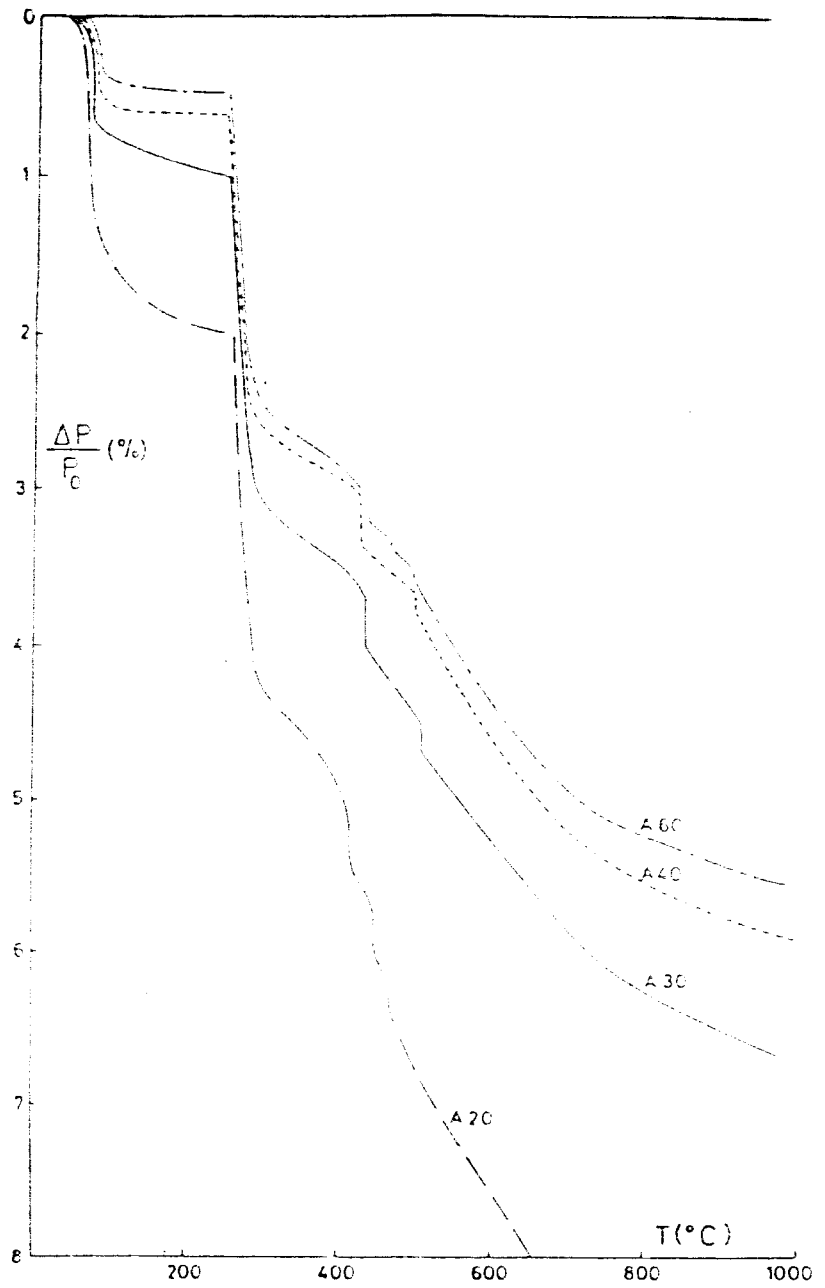


Figura 22 - Diagrama de análise termogravimétrica de aerogéis neutros com diversos teores de TMOS⁽⁶⁾.

parte orgânica do aerogel foi um tratamento térmico crescente lento (3°C/min) até 600°C seguido de tratamento isotérmico nesta mesma temperatura por cerca de 12 horas.

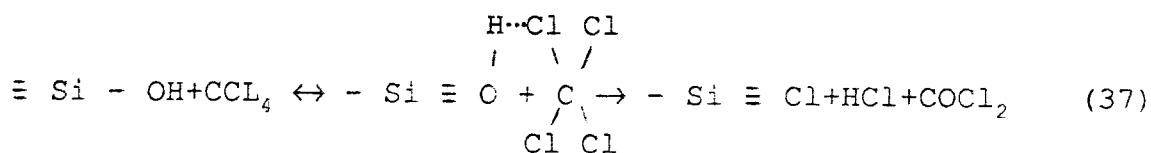
Após cumprida esta etapa, segue-se o tratamento para a eliminação de grupos hidroxilas no caso em que um vidro de baixo teor de água é desejado.

- Desidratação

É sabido que grupos silanóis retidos em vidro poroso não podem ser completamente removidos através de aquecimento, nem mesmo em altas temperaturas, nas quais o vidro se consolida. O mesmo é verificado no aerogel. Tentativas de desidratação de aerogel foram realizadas através de simples desgaseificação em altas temperaturas⁽⁶⁾, entretanto, apesar da redução, não foi possível eliminar satisfatoriamente os grupos OH⁻.

De acordo com experiências realizadas por Elmer⁽⁴⁸⁾ em vidros porosos, o melhor meio de desidratação é através de cloração anterior à consolidação do vidro. Em muitos trabalhos sobre este tema, o emprego de gases de CCl₄, COCl₂, Cl₂ ou HCl tem se mostrado efetivo, sendo que o tratamento mais eficiente é aquele realizado com o auxílio de CCl₄⁽⁴⁹⁾. Sabe-se também que efetuando-se a reação em temperaturas abaixo de 600°C evita-se a ruptura de pontes de siloxano. O tratamento adotado por nós para desidratação do aerogel baseia-se na aplicação de um fluxo de argônio que borbulha através do tetracloreto de carbono (CCl₄) que, em seguida, é conduzido a um tubo de sílica instalado em um forno, onde se encontra o material a ser desidratado, à 500°C. O esquema do sistema usado em nosso laboratório é mostrado na Figura 23.

A reação do tetracloreto de carbono com os grupos silanóis é descrita por Shimizu et al.⁽⁵⁰⁾ como:



onde HCl e COCl₂ são produtos gasosos. No entanto a ligação Si - Cl não é estável e uma vez que o material é colocado em contato com a

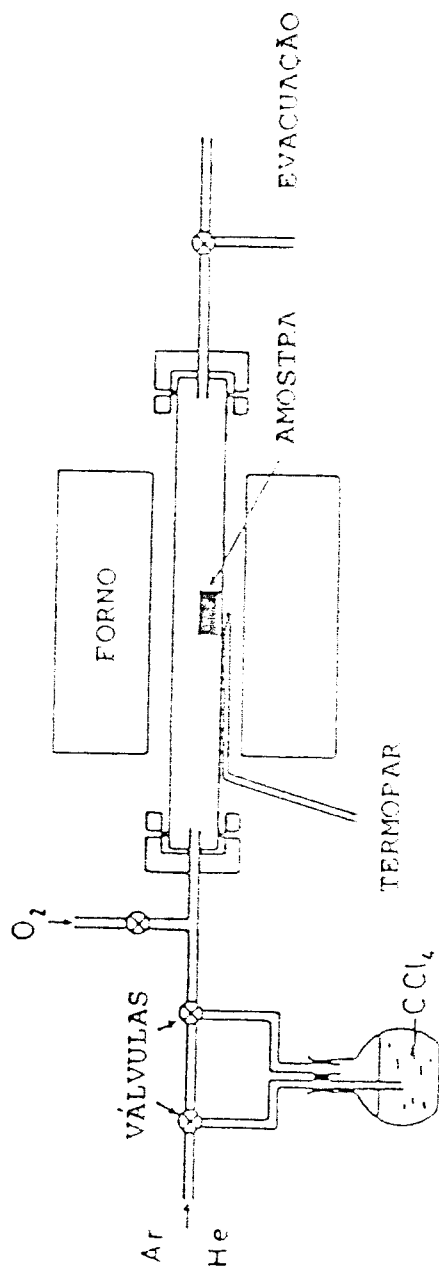


Figura 23 - Sistema usado para densificação de aerogéis em atmosfera controlada (6)

acontecendo quando o teor passa a <10 ppm e onde a densidade total (2.2 g/cm³) só é alcançada próximo de 1350°C.

Quando conhecemos o teor de OH⁻ presente no vidro e a viscosidade na qual a sinterização é completa (10¹¹poise⁽⁴¹⁾), podemos estimar a temperatura necessária para que a amostra atinja 99% da sua densidade teórica utilizando uma expressão do tipo da equação de Andrade,

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (39)$$

onde η , η_0 e E são a viscosidade do vidro de sílica, a constante pré-exponencial e a energia de ativação para o fluxo viscoso, respectivamente. Os dois últimos são tirados experimentalmente de gráficos lineares de $\log \eta$ versus $1/T$. R é a constante universal dos gases e T a temperatura procurada. Esta expressão só é válida na faixa de temperatura entre 900°C e 1400°C.

De acordo com experimentos feitos por Hetherington et al.⁽⁵²⁾ estas viscosidades expressas em poises podem ser escritas como

$$\log \eta = \frac{3,73 \times 10^4}{T} - 12,5 \quad (40)$$

para vidros contendo 3 ppm de OH⁻,

$$\log \eta = \frac{3,38 \times 10^4}{T} - 10,6 \quad (41)$$

para aqueles com 270 ppm,

$$\log \eta = \frac{2,86 \times 10^4}{T} - 7,7 \quad (42)$$

aqueles com 400 ppm, e

$$\log \eta = \frac{2,67 \times 10^4}{T} - 6,7 \quad (43)$$

para vidros com 1200 ppm de OH⁻. Nas expressões acima notamos o decréscimo no valor da energia de ativação conforme o teor de

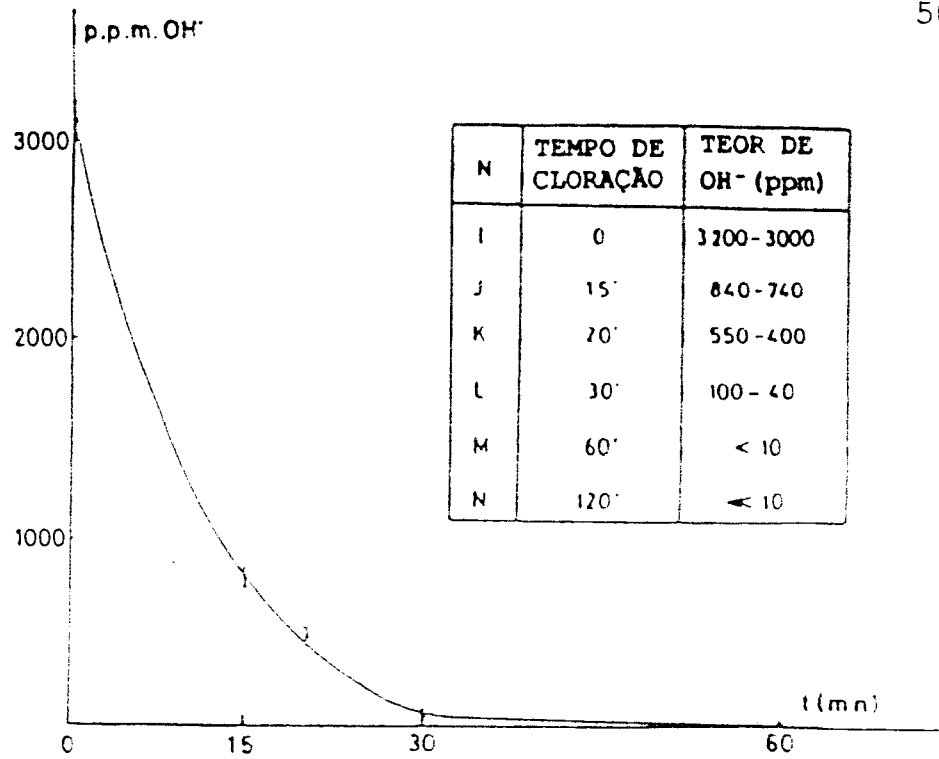


Figura 24 - Gráfico do teor de hidroxila em função do tempo de tratamento térmico (minutos) com cloração⁽⁶⁾.

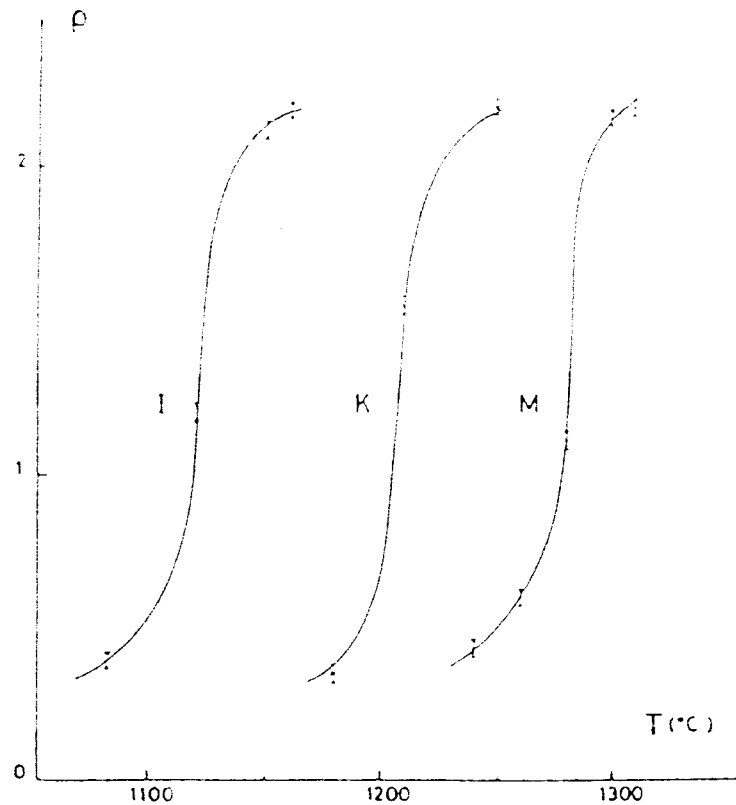


Figura 25 - Curvas experimentais de densificação de aerogéis neutros com diversos teores de radicais hidroxila⁽⁶⁾.

hidroxilas aumenta. Supõe-se, por isso, que a presença de hidroxilas tem um grande efeito na coordenação das unidades tetraédricas de silício-oxigênio.

O produto final, ao contrário do que se supunha e acreditava inicialmente, não apresenta exatamente as mesmas propriedades do seu correspondente fundido e numerosos resultados experimentais têm sido apresentados neste sentido. Por exemplo, a devitrificação de vidros silicatos de sódio fabricados por fusão de géis resulta em fases diferentes e/ou de diferentes frações de uma determinada fase comparando ao vidro convencional⁽⁵³⁾.

A viscosidade de vidros silicatos de sódio e cálcio derivados de géis permanece mais baixa que aquela obtida para vidros convencionais após 150 horas de fusão⁽¹⁷⁾.

A viscosidade aparente à 1800°C de vidro SiO₂ derivado de gel depende da proporção de H₂O usado no processo de polimerização⁽⁵⁴⁾.

Estes e outros experimentos sugerem que existe diferença de estrutura entre o material que resulta de um processo de polimerização seguido de desidratação e o que resulta do equilíbrio termodinâmico da fusão. Brinker et al.⁽⁵⁴⁾ através de experiências conjuntas de Raman e de calorimetria (DSC) concluiu que vidros derivados de gel têm estrutura de rede consideravelmente diferente da usual, no sentido de que este contém maior volume livre e mobilidade atômica aumentada (viscosidade reduzida). Entretanto, afirma que para vidros de gel densificado acima da temperatura de transição tais diferenças nas propriedades e estruturas são imperceptíveis.

CAPITULO 3

CONCEITOS DE FRACTALIDADE

3.1 Definição

O conceito de fractal foi introduzido nos anos 70 pelo matemático Benoit Mandelbrot⁽⁵⁵⁾. Baseado essencialmente em geometria este conceito rapidamente se tornou muito conhecido e é atualmente utilizado com sucesso em muitas áreas da ciência. Do ponto de vista qualitativo, um fractal é um objeto extremamente rugoso cuja irregularidade aparece em qualquer escala de comprimento. Observado a olho nu, através de lentes ou de microscópio este nunca apresenta contornos suaves ou lisos.

Na teoria geral de fractais define-se dimensão fractal como um número inteiro ou não, que mede quantitativamente o aspecto rugoso do objeto. Esta dimensão pode ser definida de muitas maneiras, a mais geral é aquela dada por Hausdorff. Usaremos aqui, a definição de Bouligand, que é uma das mais simples e que em muitos casos se mostra idêntica à de Hausdorff. Esta consiste em preencher toda a matéria de um objeto usando um número mínimo de esferas de um dado diâmetro sobrepostas. Em seguida, tenta-se reproduzir esta operação usando esferas cada vez menores. Observa-se, então, como o número mínimo de esferas, N_1 , varia com o diâmetro l , quando este tende à zero. Para uma linha suave acha-se que N_1 cresce com l^{-1} , enquanto que para uma superfície lisa N_1 cresce com l^{-2} . Um objeto fractal, de dimensão fractal D , pode ser caracterizado como aquele onde N_1 cresce assintoticamente com l^{-D} , enquanto l tende à zero

$$N_1 \approx l^{-D} \quad (44)$$

Na prática, quando consideramos objetos reais físicos, sempre existirá um comprimento característico limite, abaixo do qual o objeto não pode mais ser descrito como fractal. No caso particular de agregados, este limite é o diâmetro, ϵ , da unidade básica (quando consideramos partículas de um só tamanho).

Existem muitas maneiras de gerar linhas, superfícies ou volumes fractais. Podemos descrever um exemplo simples de agregado

fractal que cresce por um método iterativo. A partícula unitária seria uma esfera de diâmetro ϵ . A esfera semente é centrada na origem e outras 6 esferas de igual diâmetro aderem à primeira ao longo das direções positiva e negativa de 3 eixos perpendiculares. O conjunto de 7 esferas é então, considerado como uma única esfera maior. Se colocarmos mais 6 esferas do tamanho desta maior, temos uma maior ainda e assim por diante. Ao se repetir esta operação p vezes, o objeto já terá diâmetro de $3^p \epsilon$ e conterá 7^p esferas. Se decidirmos parar após P iterações, teremos o agregado final com o diâmetro $L = 3^P \epsilon$ e um número total de partículas $N = 7^P$. Este procedimento pode ser estendido para qualquer dimensão. O número 7 deve ser generalizado para $2d+1$, onde d é a dimensão do espaço. Na Figura 26 mostramos um esquema dos agregados que são crescidos, segundo este procedimento, em duas e três dimensões⁽⁵⁶⁾, (a) e (b), respectivamente.

Se tentamos cobrir o objeto com esferas de diâmetro $l = 3^p \epsilon$, de valor entre ϵ e L , chegamos à conclusão que o número mínimo destas esferas é o mesmo que aquele de esferas elementares que deve conter o mesmo tipo de objeto construído com o número total de $P-p$ iterações, assim

$$N_1 = (2d+1)^{P-p} = N e^{-p \ln(2d+1)} \quad (45)$$

e usando que $l = 3^p \epsilon$ temos

$$N_1 = N(l/\epsilon)^{-D} \quad (46)$$

onde $D = \ln(2d+1)/\ln 3$.

Desta maneira, a relação $N_1 \approx l^{-D}$ é verificada em toda a faixa de $l = \epsilon$ à $l = L$.

Este mesmo objeto, criado matematicamente, também exhibe uma outra propriedade que é a auto-similaridade. Objetos fractais auto-similares são aqueles cuja estrutura é invariante sob qualquer mudança de escala. Apenas um objeto criado matematicamente pode ser

rigorosamente auto-similar. Objetos reais, no entanto, só podem ser aproximadamente auto-similares. Mas, nem todos os objetos fractais têm esta característica. Quando esta é verificada uma outra propriedade é também observada: a de escalonamento ("scalling"), onde a massa, $m(r)$, de uma esfera de raio r centrada em um ponto do objeto varia com r^D :

$$m(r) \approx r^D \quad (47)$$

onde D é o valor já definido anteriormente. Devido a este fato, D é às vezes chamado de expoente de similaridade, uma vez que está ligado à mudança da massa com uma mudança da escala. Por exemplo, quando se multiplica todos os comprimentos por λ , a massa é multiplicada por λ^D . Ou ainda, de maneira mais geral, quando se aumenta r de um fator λ , então a densidade do sistema decresce por um fator $g(\lambda)$ independente de r .

Em sistemas reais esta propriedade não pode ser determinada rigorosamente. Quando este é obtido através de amplificação de um original, ele só pode ser estatisticamente equivalente ao primeiro sistema. Ou seja, os objetos novo e original têm a mesma probabilidade de serem encontrados em uma determinada experiência.

3.2 Repartição de massa de um fractal

Como já vimos, a dimensão fractal dá a descrição quantitativa da repartição espacial de massa dentro do objeto, isto é, a massa total contida em uma esfera de raio r , colocada em um ponto do objeto, varia com r^D . Consequentemente, a densidade do material contido nesta esfera irá com r^{D-d} , onde d é a dimensão do espaço no qual o objeto está contido. Supondo-se que as partículas individuais não podem ser superpostas, a densidade deve ser, no máximo, constante, uma vez que temos que $D \leq d$.

Para um sistema em que $D = d$, a terminologia de fractais dá o nome de sistema compacto. Observa-se então que, mesmo um objeto com buracos pode ter a característica da compactividade. Para um objeto fractal com $D < d$, teremos que a sua densidade média decresce na forma $r^{-(d-D)}$, quando consideramos partes cada vez maiores dele. Quando aumentamos o raio r de uma esfera centrada na partícula,

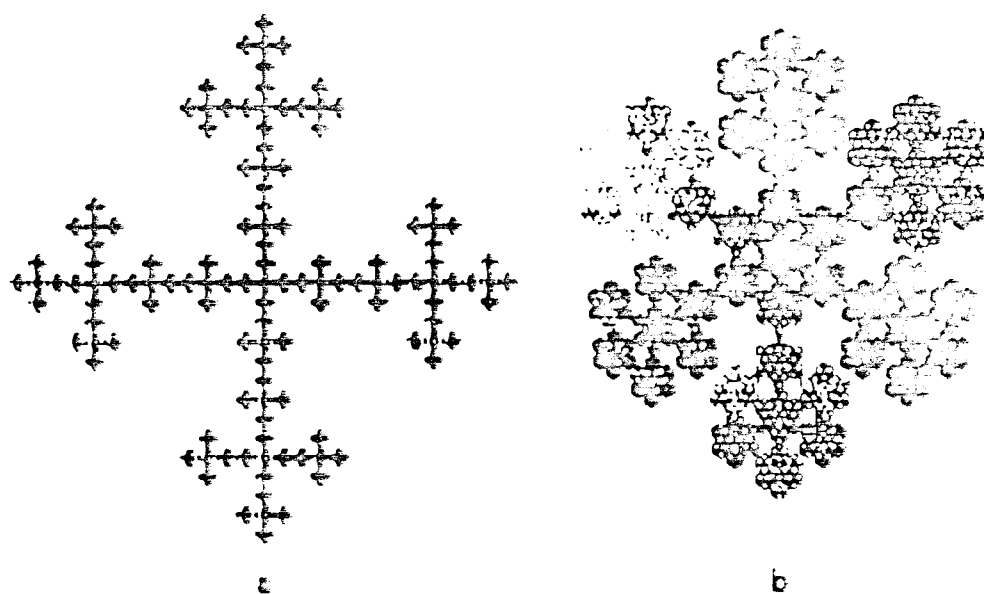


Figura 26 - Esquema de agregado fractal construído em duas (a) e três dimensões (b)⁽⁵⁶⁾.

esta deve conter cada vez maiores vazios. Isto nos fornece uma imagem diferente do que pode ser um fractal: um tipo de esponja com buracos de todos os tamanhos.

Para um físico um dado objeto só pode ser considerado fractal em uma faixa limitada de comprimentos. O comprimento característico depende da própria natureza do sistema. Por exemplo, para agregados o menor comprimento é o tamanho da unidade básica (microagregado), e o maior é o tamanho do próprio agregado.

Deve-se notar que, do ponto de vista físico, a variação da densidade deve passar à ser governada por r^{-D} quando a esfera começa a conter todo o objeto.

Sabemos ainda que, a densidade de matéria contida em uma esfera de raio r centrada em uma partícula de um objeto é proporcional à probabilidade de encontrar outra partícula a uma distância r , sabendo que existe uma partícula na origem. Por definição estamos nos referindo à função correlação, $C(r)$, entre as posições das partículas. Temos então que, para um fractal auto-similar, $C(r)$ varia segundo a lei de potência

$$C(r) \approx r^{-(d-D)} \quad (48)$$

Porém, se estivermos interessados em outras propriedades de um sistema fractal, que não seja a sua repartição de massa, outros expoentes devem ser estudados tais como: dimensão de espalhamento, que fornece informação sobre a conectividade da massa; expoente de tortuosidade, que está ligado à conectividade e à repartição de massa; a dimensão espectral, a qual está relacionada às propriedades dinâmicas do material, como por exemplo a dispersão de fonons; e assim por diante. Na realidade, em contraste com os objetos euclidianos, cujas dimensões são todas degeneradas, a definição completa de um fractal só pode ser feita através de um extenso conjunto de expoentes ligados às suas propriedades físicas. Neste trabalho, entretanto não nos estenderemos sobre outros expoentes além da denominada dimensão fractal.

3.3 Métodos de observação de estrutura fractal

Em experiências com agregados macroscópicos, talvez pudéssemos observar diretamente, durante o crescimento, o tamanho e a massa do agregado, de maneira a obter-se a dimensão fractal. Entretanto o

que ocorre é que a visualização de agregados nem sempre é feita através de métodos diretos, mas por medidas indiretas da massa. Contudo, alguns destes se mostram muito eficientes mesmo quando tratamos de microagregados. No parágrafo seguinte discutiremos algumas técnicas úteis na determinação da dimensão fractal.

- Análise de microfotografias

Este método aplica diretamente a definição de dimensão fractal, mas por nenhum meio chega a ser um método simples. Este estudo se torna bastante trabalhoso pois precisa-se evitar distorções devido à bidimensionalidade dos dados e devido às intensidades de "background". A análise destes deve levar em conta um grande número de fotografias de um mesmo agregado crescidos em um mesmo experimento de maneira a assegurarmos uma boa estatística. Além disso, é essencial a obtenção de microfotografias binarizadas (em preto e branco somente). Para isso, atualmente existem sofisticados microscópios que possuem um coletor de campo escuro anular. Estes aparelhos integram o feixe espalhado quando acima de um determinado ângulo, sendo que o efeito de espessura das bordas é praticamente eliminado, fornecendo também um sinal que varia de maneira relativamente linear com a quantidade de material utilizado.

Recentemente, Tence et al⁽⁵⁷⁾ realizou estudos em agregados utilizando um microscópio eletrônico de transmissão e de varredura que possui o tipo de coletor citado. Estes foram feitos através de dois métodos. O primeiro consistiu em fazer um gráfico da intensidade em função do tamanho característico de cada agregado (dado pelo raio de giro ou pelo lado do menor quadrado contendo o agregado). A inclinação desta curva na forma log-log fornece a dimensão fractal do sistema.

O segundo método consistiu da escolha, para cada objeto, de um ponto da estrutura, no interior do agregado, a partir do qual considerou-se regiões cada vez maiores (círculos ou quadrados) desenhadas na foto e centradas neste ponto. O gráfico da intensidade contida nesta região como função do seu tamanho, na forma log-log, daria também a desejada dimensão. Contudo, este último método fornece sempre valores menores de D quando comparado com o primeiro, além de não funcionar no caso em que o objeto possua dimensão maior que 2. Logicamente isto tem origem no próprio

método pois na realidade se está medindo a dimensão fractal da imagem bidimensional do objeto em estudo.

- Experimentos de espalhamento

Estes podem ser realizados com espalhamento de luz, raios-x ou neutrons na região de baixo ângulo, dependendo da natureza do material a ser analisado. Ele fornece as características geométricas de um objeto mostrando-se, conseqüentemente, ser uma técnica útil na determinação de D . As curvas de intensidade de espalhamento, $I(q)$, são obtidas em função do módulo do vetor de espalhamento $q = 4\pi \sin 2\theta / \lambda$, onde 2θ é o ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda do feixe incidente. As curvas de $I(q)$ versus q , obtidas para objetos fractais, têm como característica obedecer a uma lei de potência regida pela sua dimensão fractal.

Em sistemas cuja superfície não é bem definida, tais como polímeros em solução, a intensidade espalhada obedece a lei de potência segundo a expressão

$$I(q) \approx q^{-D} \quad (49)$$

onde D é a dimensão fractal que relaciona a massa $m(r)$ ao comprimento r , conforme já vimos anteriormente na equação (48). Notamos que para objetos que possuem a forma de finas hastes, discos e esferas o valor de D será, respectivamente, 1, 2 e 3, consistente com a noção de dimensionalidade euclidiana. No entanto para objetos randomicos D poderá não ser inteiro. Os sistemas cujas curvas de espalhamento obedecem à equação (49) são chamados fractais de volume ou massa. Como exemplo podemos citar alguns polímeros⁽⁵⁸⁾, agregados crescidos por percolação⁽⁵⁹⁾ e os limitados por difusão⁽⁶⁰⁾.

A equação (49) é válida somente na região $\xi \gg q^{-1} \gg a$, onde ξ é o comprimento de correlação e a é a distância interatômica típica (região de Porod clássica). Entretanto, esta região pode às vezes ser muito pequena, dependendo do comprimento característico do objeto. Para distâncias maiores comparadas com ξ ($q^{-1} \gg \xi$) é esperado que o objeto se mostre uniforme e com intensidade independente de q . Para $q^{-1} \approx a$ as curvas de espalhamento devem refletir um ordenamento local de curto alcance. Para objetos

sólidos com caráter fractal a dimensão ξ pode normalmente indicar o tamanho de poro médio presente no material uma vez que a escala de comprimento destes poros seja comparável aos seus raios.

Por outro lado, existem ainda os objetos que exibem superfícies fractais. Estes são uniformes, de maneira que não ocorre nenhum espalhamento do volume mas somente da superfície. Para este caso Bale e Schmidt⁽⁶¹⁾ mostraram que

$$I(q) \approx q^{D_s - 6} \quad (50)$$

onde D_s é a dimensão fractal de superfície que relaciona a área superficial S ao comprimento r . A superfície fractal é rugosa em todas as escalas de comprimento até uma determinada faixa de correlação de superfície, ξ_s , além da qual ela se torna lisa e bem comportada. Uma mudança de regime pode também ocorrer em escalas de comprimento muito pequenas.

No espalhamento de superfícies vários aspectos podem ser encontrados. Para superfícies lisas $D_s = 2$ e a intensidade cai com q^{-4} na equação (50). Este comportamento é chamado de lei de Porod. No caso de superfícies fractais ($2 < D_s < 3$) as inclinações de Porod devem ficar entre -3 e -4.

Os objetos sólidos que possuem poros de caráter fractal podem apresentar curvas de espalhamento muito complexas com pontos de mudança de regime ("crossovers") entre regiões em que se verificam superfícies lisas e uniformes e aquelas fractalmente rugosas, de maneira que a interpretação de tais sistemas se tornaria bastante dificultada. Alguns experimentos feitos neste tipo de sistema são apresentados por Mildner et al⁽⁶²⁾ e Schaefer et al⁽⁶³⁾ que trabalharam em argila e géis de sílica, respectivamente.

Este assunto será rediscutido posteriormente no capítulo referente aos métodos experimentais empregados neste trabalho, onde será apresentado o essencial sobre espalhamento de raios-x à ângulo baixo.

- Transferência de energia

Recentemente, cálculos feitos por Klafter e Blumen⁽⁶⁴⁾ mostraram que, diferentemente dos casos de rês regulares onde a dimensão

euclidiana governa os mecanismos de captura ("trapping") direta e indireta (em diversas etapas), no caso de estruturas fractais a direta depende da dimensão fractal D , enquanto que a indireta é dada em termos da dimensão espectral, D (dimensão que caracteriza a densidade de estados e a dependência no tempo do número de sítios visitados $N(t) \approx t^{D/2}$)⁽⁶⁵⁾. Este estudo possibilitou a aplicação da técnica de transferência de energia e "trapping" para determinação das várias dimensões das estruturas fractais.

A experiência consiste em observar a influência da estrutura na curva de decaimento de uma molécula doadora excitada (por exemplo: Rhodamina) para uma molécula aceitadora (p.e.: Verde de Malaquita), que desempenha o papel da armadilha distribuída randomicamente na superfície deste mesmo objeto. Para uma baixa densidade de aceptadores (probabilidade de ocupação de sítios não fractais, $p \ll 1$) e para o caso direto (uma só etapa) a probabilidade de sobrevivência do estado excitado do doador em um determinado tempo t é dado por:

$$P(t) = \exp \left[- \gamma \left(\frac{t}{\tau} \right)^{D/s} - \left(\frac{t}{\tau} \right) \right] \quad (51)$$

sendo

$$\gamma = x_a \left(\frac{d}{D} \right) \Gamma \left(1 - \frac{D}{s} \right) \left(\frac{R_0}{a} \right)^D \quad (52)$$

e onde τ é o tempo de decaimento radiativo do doador, s é a ordem da taxa de transferência de energia eletrônica (TEE) multipolar ($w(R) \approx R^{-s}$, neste caso $s = 6$), x_a é a fração de sítios fractais ocupados pelo aceitador ($x_a \ll 1$), a é o tamanho médio da célula unitária e R_0 é o raio "crítico" para a TEE, correspondente a $w(R_0)\tau = 1$.

Um dos primeiros estudos experimentais foi realizado por Even et al⁽⁶⁶⁾ que observou a TEE entre os corantes Rodamina B (RB) e Verde de Malaquita (MG) adsorvidos na superfície dos poros do vidro Vycor através da medida de decaimento da fluorescência do sistema RB+MG após a excitação provocada por um curto pulso de laser

(5pseg) na RB em 573 nm. O valor encontrado da dimensão fractal foi $D = 1,74$.

Mais recentemente, um estudo similar em vidro Vycor, aerogéis e xerogéis foi iniciado utilizando os mesmos corantes, porém a RB é excitada por um pulso rápido de laser ($\Delta t \approx 80 \cdot 10^{-15}$ seg) em 310 nm obtido pelo dobramento da frequência de um pulso de laser de corante "mode-locked" (67). Entretanto estas medidas ainda se encontram em fase preliminar.

- Adsorção de gases

Em um típico experimento de adsorção que tenha como objetivo, por exemplo, estimar a área superficial de um sólido, determina-se o número de moles, n , do adsorbato correspondente à formação de uma monocamada. A partir da adsorção da fase gasosa são obtidas isotermas através das quais são tirados os dados de superfície específica do material (BET). Se, então, variamos o adsorbato utilizando uma série de moléculas supostas esféricas de raio r , a dimensão da superfície vai aparecer como

$$n \approx R^{-D_s} \quad (53)$$

para a dependência do número de moles sobre o raio das moléculas que cobrem a superfície. A equação acima corresponde perfeitamente à equação (44). Se considerarmos a área efetiva da seção reta da molécula, σ , teremos

$$n \approx \sigma^{-D_s/2} \quad (54)$$

ou ainda

$$A \approx \sigma^{(2 - D_s)/2} \quad (55)$$

no caso em que prefere-se lidar com a área superficial aparente do adsorvente, A .

Temos então, que para superfícies lisas, $D_s = 2$ (quando r é suficientemente pequeno) e para superfícies que permanecem irregulares em sucessivos aumentos de r , N cresce mais rápido pois cada desvio de planaridade requer moléculas adicionais, logo $D_s >$

2. Valores de D_s que desviam levemente de 2 são indicativos de uma superfície com pequenos defeitos como foi verificado por Avnir et al⁽⁶⁸⁾ para o grafite, $D_s = 2,07$. Valores intermediários representam superfícies bastante irregulares tais como alguns tipos de carvão vegetal cuja dimensão $D_s = 2,54$ ⁽⁶⁸⁾. Enquanto que para valores próximos de 3 acusam extrema irregularidade, indicando que a superfície se estende por quase todo os pontos do volume.

Uma outra maneira de obtenção da dimensão D_s utilizando a mesma técnica é a análise da mudança da área superficial aparente em função do tamanho da partícula. Este segundo método apresenta muitas vantagens: (1) a maior facilidade em obter uma larga faixa de tamanho de partículas, além de uma ampla faixa de auto-similaridade possível de ser testada, (2) é necessário a adsorção de um só tipo de molécula, (3) a escala de medida é o raio da partícula de maneira que só há necessidade do conhecimento exato da seção reta efetiva da molécula adsorvida para uma estimativa da região de auto-similaridade.

Uma adaptação da equação (53) é feita quando consideramos um volume constante de material pulverizado, com partículas de raio R , constituído de cR^{-3} (c é uma constante) partículas. Logo, o número de moles, n , necessários para uma monocamada do mesmo adsorbato (p. e., N_2) varia com R como

$$n \approx R^{D_s - 3} \quad (56)$$

Uma vez que estamos usando um tamanho fixo de molécula, a área superficial total aparente, A , terá a mesma dependência em R :

$$A \approx R^{D_s - 3} \quad (57)$$

Logicamente, o limite inferior de detecção de autosimilaridade é dado pelo raio do adsorbato. Um limite das equações acima é dado por R , que deve ser muito maior que o raio r_0 da molécula do adsorbato. Outro limite é fornecido por R^3 , que deve permanecer substancialmente menor que o volume fixado de material usado como adsorbente. De maneira que as equações não devem ser consideradas em nenhum dos casos limites seguintes: $R \rightarrow 0$ ou $R \rightarrow \infty$.

Este método tem sido usado já por muitos anos, tendo sido aplicado em rochas⁽⁶⁹⁾, carvão vegetal⁽⁷⁰⁾, vidro quartzo moído⁽⁷¹⁾, etc, para os quais os valores obtidos para D_s são 2,91, 2,54 e 2,14, respectivamente.

Neste capítulo revimos algumas técnicas e expressões utilizadas no cálculo da dimensão fractal. O número de materiais já analisados e verificados como tendo a propriedade de auto-similaridade mostra-se muito alto. Uma lista completa destes foi apresentada por Avnir et al⁽⁷¹⁾.

No próximo capítulo discutiremos alguns modelos de crescimento de agregados que foram criados matematicamente (simulação em computadores). Alguns destes modelos chegam, aproximadamente, a descrever alguns sistemas reais.

CAPITULO 4

MODELOS DE AGREGAÇÃO

Afim de tentarmos encontrar um modelo que reproduza, aproximadamente, a estrutura encontrada em nossos materiais (gel), faremos uma revisão breve de alguns destes modelos. Estes podem ser divididos em duas classes:

- (a) modelos com um mecanismo baseado em considerações energéticas, isto é, que envolvem uma temperatura, e
- (b) modelos com um mecanismo cinético puramente randomico.

No primeiro caso estão incluídos a nucleação, cristalização ou qualquer crescimento de domínio. Porém, só trataremos aqui, daqueles presentes no segundo caso e que são chamados de modelos de crescimento geométrico, uma vez que só dependem de características geométricas do agregado. Dentro deste podemos identificar dois grandes grupos estudados extensivamente:

- (b₁) agregação, onde se considera diversas partículas em movimento que, ao se encontrarem, se aderem de maneira a criar uma unidade maior, e
- (b₂) gelificação, onde temos agregados em crescimento que se ligam formando uma rede extensa.

Uma outra classificação dos modelos pode ser feita segundo o número de objetos a ser considerado ou seja:

- (1) modelos onde somente um objeto cresce,
- (2) aqueles com vários agregados em crescimento.

No primeiro caso encontramos um comportamento de escalonamento exato, o qual é caracterizado por expoentes críticos como a dimensão fractal. Nesta classe temos o modelo de Eden⁽⁷²⁾, o de agregação limitado por difusão⁽⁶⁰⁾ ou ainda o modelo denominado "epidemic"⁽⁷³⁾.

No segundo caso, o sistema é composto de muitos "clusters", os quais podem crescer individualmente como um modelo classificado em (1), mas existindo ainda a possibilidade de que estes agregados se unam, o que também é uma forma de crescimento (coagulação). Este sistema é descrito pela função distribuição de tamanhos, a qual mostra quantos "clusters" de tamanho s existem em média por volume unitário. Pode acontecer que, em um dado tempo t_g , um agregado

infinitamente grande seja criado pelo mecanismo de coagulação, o que corresponderia a um fenômeno crítico similar ao da **percolação**⁽⁵⁹⁾. Em contraste com os modelos da classe (1), o comportamento de escalonamento, aqui, torna-se exato em um tempo finito mas somente para um sistema infinito. Este escalonamento é caracterizado por dois expoentes: a dimensão fractal do agregado infinito e um outro que descreve como o comprimento característico muda quando o tempo crítico t_c está próximo.

O propósito deste capítulo é descrever as características geométricas de alguns modelos mais conhecidos, de maneira que possamos identificar, posteriormente uma possível lei de crescimento através dos dados de SAXS em soluções formadoras do gel.

Um dos exemplos mais típicos de objetos fractais na física estatística é o chamado "**random walk**" (RW). Este pode ser descrito como um objeto construído a partir da trajetória de uma partícula em movimento browniano. Mostra-se que a distância média entre as posições inicial e final varia com a raiz quadrada do número de passos realizados no movimento difuso. Daí a massa total do objeto variar com o quadrado de um de seus comprimentos característicos, definindo-se assim, um objeto fractal de dimensão dois. Neste caso não é feita restrição quanto a sítios ocupados, ou seja, mais de uma partícula pode ocupar o mesmo lugar no espaço interpenetrando-se. A lei da raiz quadrada é verdadeira em qualquer dimensão espacial no qual o objeto é construído. Entretanto, em 3 dimensões o RW é um fractal verdadeiro pois $D < d$, ou seja, a densidade de pontos diminui quando o objeto cresce. Isto acontece quando um dado ponto no espaço tem probabilidade zero de ser ocupado.

No caso do modelo "**self-avoiding walk**" (SAW), repete-se o mesmo tipo de analogia com o movimento browniano, entretanto não é mais permitido que um dado ponto seja visitado por mais de uma vez. Este modelo foi usado por Flory⁽⁷⁴⁾ para descrever a estatística de equilíbrio de cadeias poliméricas. No trabalho citado acima, o efeito de volume excluído é usado de modo a corresponder às grandes diferenças de densidade de volume ocupado nas diferentes partes do polímero. Aqui, o comprimento característico, que pode ser dado pela distância entre as extremidades do polímero ou pelo raio de giro (que elevado ao quadrado corresponde à média do quadrado das

distâncias entre as posições dos monômeros), não varia mais com o quadrado do número de monômeros. Define-se o expoente ν , na teoria de polímeros, como

$$R \approx N^\nu \quad (58)$$

Que pode ser invertido dando

$$N \approx R^D \quad (59)$$

onde $D = 1/\nu$ é a dimensão fractal do objeto randomicc.

Os cálculos numéricos feitos para este tipo de estrutura mostram $D = 1,33$ quando $d = 2$ e $D = 1,66$ com $d = 3$.

Suponhamos agora, uma rede quadrada (ou hipercúbica no caso de dimensão generalizada) sobre a qual são espalhadas randomicamente partículas que são proibidas de se interpenetrarem. Como a distribuição destas é totalmente aleatória, a probabilidade de se encontrar uma determinada configuração de partículas é exatamente a mesma que qualquer outra. Todas as possíveis configurações de conexão para um determinado número de partículas N têm o mesmo peso estatístico, desde uma cadeia linear, com todas as partículas alinhadas, até o mais compacto agregado.

No limite em que a concentração destas partículas é extremamente baixo, estes objetos são chamados "**lattice animals**" (LA). Calculando o raio de giro médio, R_g , para todas as configurações com N partículas, sendo N suficientemente grande, encontra-se que R_g varia com N conforme a lei de potência

$$N \approx R_g^D \quad (60)$$

Para o LA encontrou-se que $D = 1,56$ quando $d = 2$ e $D = 2$ quando $d = 3$.

Quando aumentamos a concentração de partículas acima de uma dada concentração crítica, ocorre o aparecimento de um agregado infinito suficientemente grande para conectar de um lado a outro de uma região no espaço. Este é o fenômeno de **percolação**. Mostra-se que somente com esta concentração crítica, onde o agregado infinito

aparece pela primeira vez, este objeto é fractal. Mas sua dimensão difere daquela obtida para LA, sendo $D = 1,89$ quando $d = 2$.

Até agora só estivemos discutindo modelos estáticos cujo tratamento estatístico, como já foi dito, é feito considerando um peso igual para todos os possíveis "clusters" ou, no mais complicado, com um fator de Boltzmann ou alguma outra definição simples. Entretanto, os modelos de crescimento podem ser extremamente complicados pois levam em conta a história do sistema. Estes são definidos por regras e diferem entre si apenas por estas regras, ou leis, não importando se seus produtos finais são geometricamente idênticos.

Antes de entrar nesta discussão, gostaria de introduzir o conceito de universalidade no qual a dimensão fractal de agregados como o RW, LA e de percolação está contida. Esta é chamada universal no sentido em que não apresenta dependência no tipo de rede utilizada na sua construção e se mostra invariante quanto à mudanças de regras locais de conexões entre partículas. Nos casos citados o valor de D depende somente da dimensão espacial.

4.1 Modelos de crescimento partícula-agregado

Historicamente, não sendo considerados como modelos, as leis de crescimento foram usadas durante muitos anos apenas como instrumentos para obtenção de agregados dos modelos estáticos. Por exemplo: existem inúmeros modelos de crescimento que quando usados reproduzem agregados SAW e o modelo "epidemic", que produz agregados de percolação.

No ítem seguinte descreveremos algumas leis de crescimento de um único aglomerado.

- Agregação limitada por difusão (DLA)

Um dos mais conhecidos e estudados modelos de crescimento de agregados limitado por difusão é o de Witten-Sanders (W-S). As estruturas criadas por este possuem expoentes críticos que não podem ser reproduzidos por nenhum modelo estático.

O modelo original é baseado em uma rede bidimensional. Suponhamos uma rede quadrada, onde arbitrariamente escolhemos um ponto como origem, onde colocamos a partícula que será a semente do agregado. Em seguida, considera-se um círculo grande de raio R_0 , centrado na origem, e escolhe-se um ponto dentro deste círculo.

Soltamos, então, uma partícula num sítio da rede mais próximo deste ponto. A partícula percorre um caminho puramente randomico o qual simula o movimento browniano em um fluido. Se, nesse caminho, ela encontrar um sítio dentro da vizinhança mais próxima da semente, ela para e não mais se movimenta. Outras partículas, uma a uma, são liberadas de pontos aleatórios e seguem o mesmo comportamento, de maneira que através de operações iterativas cria-se um agregado.

A Figura 27⁽⁷⁵⁾ mostra uma das maiores simulações em computador feita por Meakin et al⁽⁷⁶⁾ em rede quadrada contendo $4 \cdot 10^6$ partículas. Os efeitos de anisotropia devido à rede utilizada são claramente vistos. O crescimento, preferencialmente, ocorre ao longo das 4 direções principais da rede. As partículas que chegam por último aderem principalmente nas pontas, o que acaba gerando buracos de todos os tamanhos. Estes efeito de blindagem explica qualitativamente a propriedade de auto-similaridade. O caráter fractal dos agregados de W-S têm sido verificado através do comportamento de lei de potência do raio de giro como função do número de partículas. Uma estimativa da dimensão fractal D deste objeto em 2 dimensões é $D = 1,70 \pm 0,03$ ⁽⁵⁶⁾. Tem-se ainda estendido esta teoria para dimensões maiores e o que se tem sugerido é que $D \approx 5d/6$ ⁽⁷⁷⁾ ou $D = (d^2+1)/d+1$ ⁽⁷⁸⁾, o que nos daria $D = 2,5$ quando $d = 3$.

Recentemente, através de poderosas simulações em larga escala, como esta citada acima, mostrou-se que o W-S é um tipo especial de fractal que apresenta maior dimensão na direção radial que na tangencial (perpendicular à direção principal de crescimento) e que na realidade elas dependem do tipo de rede. Logo, surpreendentemente, o W-S não obedece à regra de universalidade. Sugere-se que a razão disso é o caráter irreversível do modelo, isto é, a partícula uma vez unida ao agregado não mais se movimenta.

Outros modelos partícula-agregado são obtidos através de algumas mudanças no original de W-S.

(1) Introdução de uma probabilidade de aderência⁽⁷⁹⁾. Quando a partícula difusiva alcança um dos sítios mais próximos da semente (ou do agregado), ela tem a probabilidade p de se unir permanentemente. Porém, nenhuma dependência do expoente fractal no valor de p tem sido verificado para grandes objetos, a não ser quando $p \rightarrow 0$. O que se verifica é que para valores de p pequenos,

mas diferentes de zero, o agregado começa a crescer como no modelo de Eden (quase compacto) e, então, acima de um tamanho característico o caráter fractal aparece e recobra-se o mesmo expoente D quando $p = 1$. Este é um exemplo típico de uma quebra entre dois regimes ("crossovers") governados por diferentes expoentes como é frequentemente encontrado em fenômenos críticos.

(2) Introdução de trajetórias retas⁽⁸⁰⁾. Neste caso a trajetória de difusão browniana é substituída por um caminho livre médio maior que a distância interpartícula. Aqui também se encontra uma mudança de regime, passando de um agregado aparentemente compacto inicial para um de W-S a partir de um determinado tamanho.

No limite em que o caminho livre médio tende a infinito, ou seja, quando ele é sempre maior que o próprio agregado, um outro modelo é atingido: o **balístico**. Neste as partículas seguem trajetórias retas randomicamente localizadas no espaço. Para este caso, assim como para uma série de modelos variantes do W-S com trajetória reta, encontra-se sempre uma dimensão fractal muito próxima da dimensão espacial: $D > 1,95$ para $d = 2$ e $D > 2,8$ para $d = 3$.

Na tabela 1 listamos a dimensão fractal calculada para os agregados citados.

Do ponto de vista experimental, o W-S, embora tenha sido criado para explicar a agregação de partículas presentes na fumaça resultante da vaporização de materiais⁽⁸¹⁾, não se mostra adequado para a descrição de experimentos de agregação regulares pois: 1º só considera o movimento das partículas unitárias iniciais, e 2º não permite a reestruturação durante o crescimento. Entretanto, ele descreve bem fenômenos de agregação em campo induzido, onde, em adição às interações interparticulares existe algum campo externo que força as partículas a se agregarem. Este é o caso da eletro-deposição⁽⁸²⁾ e filtração⁽⁸³⁾, para os quais este modelo já foi aplicado com sucesso.

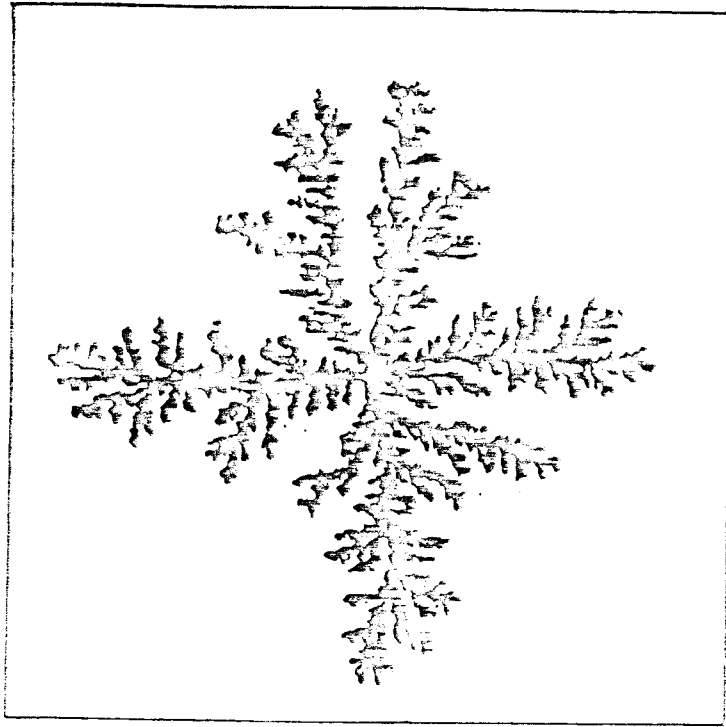


Figura 27 - Agregado de Witten-Sanders (DLA) crescido em rede quadrada contendo $4 \cdot 10^6$ partículas⁽⁷⁵⁾

| MODELO | d = 2 | d = 3 |
|----------------|-------|-------|
| SAW | 1,33 | 1,66 |
| LA | 1,56 | 2,00 |
| PERCOLAÇÃO | 1,89 | 2,50 |
| DLA (W-S) | 1,70 | 2,50 |
| W-S traj. reta | >1,95 | >2,80 |

Tabela 1

4.2 Modelos de crescimento agregado-agregado

Nos últimos anos o fenômeno de gelificação, ou seja, a transição em um tempo t_g , de um sistema contendo somente agregados de moléculas finitos para outro com um agregado que se expande infinitamente, tem aparecido em muitos contextos. Aparece no caso da polimerização, como por exemplo a formação de plásticos e vulcanização e, também, na biologia: na reação de anticorpo-antígeno da imunologia e na coagulação do sangue ou do leite. Surge ainda na área da meteorologia onde se estuda a formação de nuvens.

Um dos primeiros modelos teóricos para a descrição da transição sol-gel foi dado por Flory⁽⁸⁴⁾. Mais tarde descobriu-se que esta era exatamente a mesma teoria de percolação em uma rede tipo árvore com o número de coordenação fixo (Árvore de Cayley), que corresponde à teoria de campo médio de percolação. Entretanto a percolação é um modelo estático que não leva em conta o crescimento e nem a mobilidade da molécula, os quais são fortemente influenciados pelo mecanismo de crescimento.

Atualmente considera-se a existência de dois mecanismos principais de crescimento: a policondensação e a polimerização por adição.

Na policondensação, moléculas que estão muito próximas podem subitamente se ligar quimicamente, seja por indução de algum campo ou devido à uma aproximação extrema momentânea entre elas. Neste segundo caso a mobilidade das partículas é essencial e um modelo como percolação, que é estático não se ajustaria ao sistema. O melhor modelo conhecido que contém mobilidade somente na forma de difusão é o de agregação de agregados ("clustering of clusters",

C-C) (85,86).

O crescimento na polimerização por adição surge de elétrons não saturados, que são transferidos de molécula para molécula deixando para trás uma cadeia de ligações químicas. Este mecanismo, que produz longas cadeias lineares, é usualmente muito mais rápido que a mobilidade das partículas. De maneira que, em uma primeira aproximação, esta pode ser desprezada. O modelo que mais tem sido usado para descrever a gelificação por via de crescimento de cadeias interligadas é a gelificação cinética ("kinetic gelation", KG) (87).

Em resumo, quando o processo de crescimento é lento comparado com a mobilidade dos agregados o C-C é um bom modelo, caso contrário o KG apresenta resultados mais próximos da realidade.

Nos próximos parágrafos descreveremos estes modelos.

4.2.1 Agregação de agregados

O modelo original inicia com uma coleção de partículas esféricas idênticas distribuídas randomicamente em uma fração ρ_c dos sítios de uma caixa, que em seguida sofrem movimento difusivo no espaço. As condições periódicas de contorno são introduzidas nas extremidades da caixa. Quando duas partículas colidem (ocupam suas vizinhanças mais próximas) elas são consideradas ligadas irreversivelmente, formando um dímero rígido que, por sua vez, difunde também randomicamente, mantendo sua orientação (difusão somente translacional). Este pode se ligar a outro dímero ou a outra partícula unitária, e assim por diante. Após cada colisão os dois que colidem formam um novo e maior agregado rígido. Este procedimento pode ser seguido até que um único agregado permaneça na caixa.

Na Figura 28⁽⁷⁸⁾ mostra-se um exemplo típico bidimensional em quatro diferentes estágios do processo de crescimento.

Nesta simulação a mobilidade é introduzida através de uma probabilidade v dada por

$$v \propto m^\alpha \quad (63)$$

de uma partícula de massa m se movimentar em uma direção aleatória.

O parâmetro α é usado de maneira a simular a velocidade dos agregados conforme o seu número de partículas ou sua massa. Para casos mais realísticos com valores suficientemente negativos ($\alpha < 0$), ou seja, quando supõe-se que pequenos agregados se movimentam mais rapidamente que grandes, e no caso de uma concentração inicial de partículas infinitamente baixa (ρ_0 pequeno) mostrou-se numericamente⁽⁸⁶⁾ que estes objetos são fractais e têm dimensão fractal independente de α para uma larga faixa de valores. Por exemplo, para tempos em que a distância entre os agregados é da ordem dos seus raios (regime de flocculação) mostrou-se que $D = 1,42 \pm 0,05$ para $d = 2$ ⁽⁸⁶⁾, $D = 1,72 \pm 0,10$ para $d = 3$ e $D = 2,02 \pm 0,10$ para $d = 4$ ⁽⁸⁹⁾. Daí percebemos que os "clusters" se mostram bastante lineares, com a peculiaridade de que em $d = 3$ a dimensão é menor que 2, sugerindo transparência entre os agregados (projeção no plano não compacta).

Valores de D próximos destes foram encontrados em alguns sistemas experimentais: $D \approx 1,75$ para colóides de ouro⁽⁹⁰⁾ em $d = 3$ e $D = 1,20 \pm 0,15$ para colóides de microesferas de sílica em $d = 2$, em uma interface água-ar⁽⁹¹⁾.

Existe, porém, uma função que depende do valor de α : a distribuição de tamanhos de agregados. Abaixo de um valor especial α_c , esta função apresenta um máximo, sugerindo a monodispersividade do tamanho dos objetos. Acima de α_c esta distribuição decresce monotonamente⁽⁹²⁾.

Uma desvantagem deste modelo é encontrada quando, em estágios posteriores do crescimento, o raio dos agregados torna-se maior que a distância entre eles e começa, então, a interpenetração (regime de gelificação). O que ocorre é que para $\alpha < 0$ os agregados se interpenetram sem formar um "cluster" infinito, fazendo com que $t_g \rightarrow \infty$. Somente para $\alpha \geq 1$ um valor finito de t_g é encontrado. O valor de D no regime de gelificação, entretanto, é praticamente constante $D = 1,75 \pm 0,07$ para todo $\alpha \leq 0$.

Uma outra versão do C-C é o modelo hierárquico, no qual

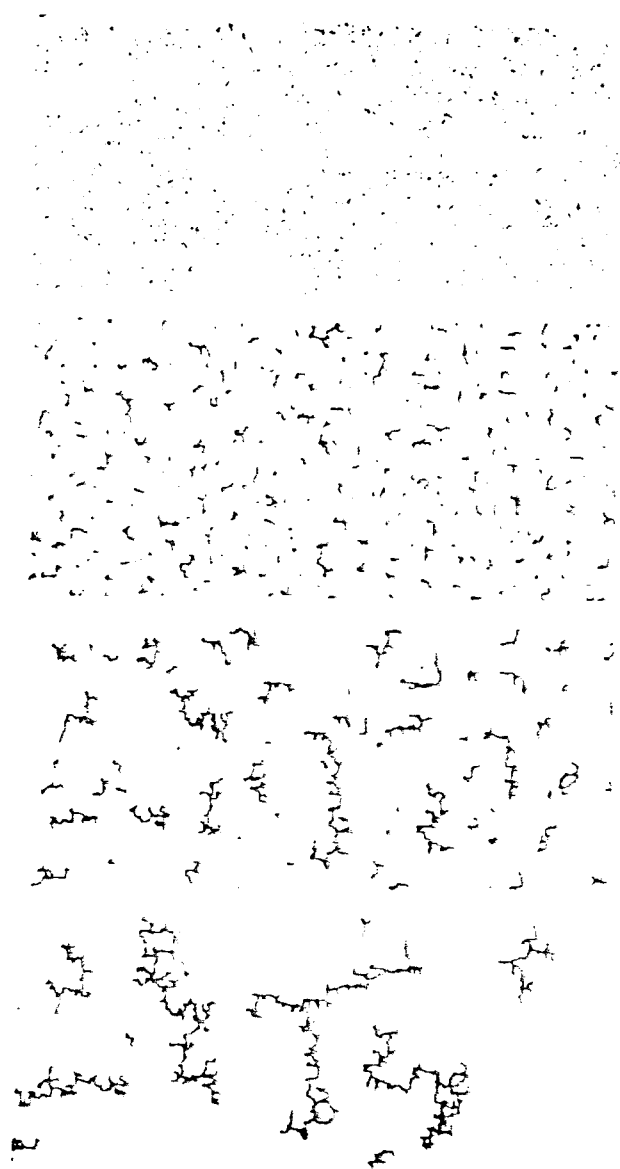


Figura 28 - Quatro diferentes estágios do processo de crescimento por agregação de agregados (C-C)⁽⁷⁸⁾.

permite-se somente a ligação entre agregados de mesmo número de partículas⁽⁹³⁾. Através da realização da média dos raios de giro da estrutura final para um grande número de tentativas de crescimento, pode se graficar o log do raio de giro versus o log do número de partículas, chegando-se ao valor de $D \approx 1,8$ quando $d = 3$.

Outras modificações do modelo foram feitas de modo a se estudar a influência da trajetória das partículas. O modelo C-C balístico, que considera trajetórias retas randomicas⁽⁹⁴⁾ ou ainda, o que leva em conta forças atrativas de longo alcance e considera trajetórias retas sem parâmetro de impacto⁽⁹⁵⁾.

Extensões levando em conta efeitos tais como reestruturação, reajustamento⁽⁹⁶⁾ e polarizabilidade das partículas⁽⁹⁷⁾, que estão presentes em experimentos de agregação reais, também existem e mostram pequenas variações em D .

Na tabela 2 listamos as dimensões fractais encontradas para alguns destes modelos.

| MODELO | $d = 2$ | $d = 3$ |
|-------------------------------|---------|---------|
| C-C original | 1,42 | 1,72 |
| hierárquico trajetória brown. | - | 1,78 |
| balístico trajetória reta | 1,51 | 1,91 |
| traj. reta sem par. impacto | 1,56 | 2,06 |
| reestruturação e reajuste | 1,48 | - |
| polarizabilidade | 1,26 | 1,42 |

Tabela 2

4.2.2 Gelificação cinética

Este modelo foi introduzido por Manneville e de Seze⁽⁹⁸⁾ e, como já sabemos, tinha o objetivo de descrever o processo de polimerização por adição.

Os monômeros são colocados nos sítios de uma rede de comprimento L (máximo de uma partícula por sítio) e com condições de contorno periódicas. Se não encontrarmos uma partícula em um determinado sítio, é considerado que este está ocupado pelo solvente, cuja funcionalidade é nula, ou seja, não tem capacidade

de ligação química com nenhuma partícula. A concentração do solvente é C_0 e as concentrações de monômeros de funcionalidade i é C_i . Em seguida os iniciadores, que correspondem na realidade aos radicais com elétrons insaturados resultantes da dissociação de moléculas diluídas no solvente, e que dão início ao processo de encadeiamento dos monômeros, são distribuídos randomicamente em alguns sítios ocupados por partículas. Usualmente, a concentração de radicais, C_1 , utilizada no modelo é baixa. Uma vez colocados, monômeros e iniciadores, o crescimento se inicia. Um radical é escolhido randomicamente e uma das ligações do sítio do radical é também randomicamente selecionado. O radical é então deslocado para o outro lado da ligação química de maneira a simular a transferência do elétron saturado para o outro componente da ligação que dará origem a outro desdobramento de uma ligação dupla próxima. Dessa maneira obtém-se uma cadeia de monômeros ligados através do movimento do radical.

O número de radicais lentamente decresce devido ao encontro com um outro radical já existente em um novo sítio, ou quando o radical acaba por se isolar em um sítio cuja vizinhança é de funcionalidade zero ("trapping"). O crescimento, então, termina quando os radicais que não foram aniquilados se encontrarem isolados. Para uma caixa finita isto sempre ocorre em um tempo finito.

Mostra-se que para um tempo crítico t_g , com uma fração crítica p_c pela primeira vez um agregado infinito aparece.

Os estudos deste modelo são mais frequentemente realizados em 3 dimensões uma vez que em sistemas bidimensionais o problema de "trapping" é muito pronunciado. Os resultados deste tipo de simulação indicaram a dimensão fractal do cluster infinito como sendo praticamente a mesma daquela para percolação, ou seja, $D = 2,46 \pm 0,10$, independente do valor de C_1 ou da distribuição de funcionalidade⁽⁹⁹⁾.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

5.1. Preparação dos géis

A fabricação dos géis foi feita a partir da diluição do organometálico tetrametoxisilano (TMOS), $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, Fluka, em metanol, p.a. Merck, seguido de adição de água bidestilada com pH neutro ou modificado: ácido (pH = 2, 0,01N HNO_3) e básico (pH = 9,5, 0,01N NH_4OH). Nesta operação efetuaram-se algumas variações de composição como o teor de TMOS - de 20 a 70% em volume, e quantidade de água adicionada - de 1 a 4 moles para cada mol de TMOS presente na mistura, dependendo do estágio da gelificação a ser estudado. No caso do estudo da **cinética de gelificação** apenas géis com 50% TMOS foram usados, ou seja a solução de partida foi TMOS em metanol na proporção 1:1. A quantidade de água adicionada na solução foi de 1, 2 e 4 moles, com o pHs básico e ácido.

A notação que vamos adotar ao nos referirmos a estas soluções será **SXOYW** (**S** = solução, **XO** = (volume de TMOS/volume de TMOS + metanol).100 = 50, **Y** = A para meio ácido e **Y** = B para básico, **W** = $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMOS}] = 1, 2 \text{ ou } 4$).

Quanto ao estudo em **géis úmidos**, variações no teor de TMOS também foram introduzidas. A notação adotada será **UXOYW** (**U** = úmido, **XO** = 30, 50 ou 70, **Y** = A ou B e **W** = 1, 2, 4 conforme já citado acima). Tanto no caso das soluções como no dos géis úmidos os dados foram tomados em função do tempo. Um adendo à esta notação relativo a esta variável será introduzido mais tarde.

Continuando o processo para obtenção de aerogéis, após a homogeneização à temperatura ambiente, a solução é levada, em recipiente vedado, para estufa a $50 \pm 3^\circ\text{C}$ onde se dá a gelificação do material. Neste sentido os géis mais bem sucedidos foram aqueles feitos em meio ácido, nos quais esta fase é extremamente lenta. Os géis neutros e sobretudo os básicos sofreram envelhecimento de 1 a 2 dias, respectivamente.

Após gelificação seguiu-se a secagem feita pelo processo hiper crítico. Os recipientes contendo os géis impregnados com solvente são abertos e colocados dentro do autoclave (Figura 15) à

temperatura ambiente, enquanto que um volume extra de metanol é vertido no fundo deste com o intuito de conseguir ultrapassar o ponto crítico sem o uso de pressão inicial de outro gás.

A taxa de aquecimento do autoclave é de cerca de 4°C/min, sendo que a temperatura e pressão máximas ficaram em geral em 300°C e 190 bar. Uma vez que o sistema atinge e se estabiliza nestes máximos inicia-se a evacuação do gás à temperatura constante através da lenta abertura da válvula de saída. Em seguida expurga-se o sistema utilizando um fluxo de nitrogênio seco. Após a limpeza deixa-se o sistema voltar a temperatura ambiente.

Desta maneira obtivemos os **aerogéis secos** cuja denominação será feita da seguinte maneira **AXOY** (**A** = aerogel, **XO** = 20-70 e **Y** = A, B e N(=neutro)). Todos os aerogéis estudados foram feitos utilizando a proporção 1:4 de água por TMOS. No caso de alguns géis secos denominações especiais, devido à procedimentos diferentes, foram usadas. Abaixo listamos estes casos :

A50BT0 - Aerogel com 50% em volume de TMOS feito em meio básico e gelificado imediatamente após a homogeneização dentro do autoclave, ao mesmo tempo em que era secado (**T0** = sem envelhecimento).

AE50BT8 e **AE50BT16** - Aerogéis com 50% em volume de TMOS feitos em meio básico e que sofreram envelhecimento em estufa a 50±3°C, após homogeneização por 8 (**T8**) e 16 (**T16**) dias, respectivamente.

XNAL - Xerogel feito através da secagem lenta, até 100°C em estufa de um material chamado Nalcoag 1030, fabricado pela Nalco Chemical Co. (Chicago). Trata-se de partículas esféricas não aglomeradas de SiO₂ de tamanho nominal entre 1 e 18 nm, dispersas em água e estabilizadas com íons de sódio.

XNALB - xerogel feito com o mesmo material Nalcoag. A gelificação se deu após desestabilização através da mudança de pH (≈5) e da adição de 4% de E₂O₃ na forma de ácido bórico, seguido de tratamento térmico lento e crescente em estufa. A temperatura utilizada foi inicialmente de 30°C e no estágio final de 100°C.

XSL - xerogel feito a partir de pó de sílica chamado comercialmente de Cab-O-Sil M-5 Sílica 200, fabricado pela Cabot Corp. (Boston). Sua especificação, conforme o fabricante, é 99,80% em peso de SiO₂ seca, com área específica (BET) igual a 200±25 mm²/g e de tamanho de partícula em torno de 10 nm. A confecção do gel foi realizada conforme procedimento descrito por Scherer e

Luong⁽¹⁰⁰⁾ que consiste em usar o isopropanol como dispersante e o clorofórmio como solvente das partículas de SiO_2 . A mistura é deixada em ambiente de vapor de amônia (NH_3), com pequena abertura permitindo a evaporação lenta do solvente. A proporção utilizada foi 45:32:23% em volume de SiO_2 :clorofórmio:isopropanol.

Na fase final de confecção de sílica vítrea realizou-se um breve estudo da densificação do aerogel 50N. O procedimento consistiu de um tratamento térmico prolongado (≈ 12 horas, estágio 1 da Figura 29) a 600°C em atmosfera oxidante, seguido da elevação de temperatura até $1085\pm 5^\circ\text{C}$ (estágio 2). A taxa de aquecimento foi de cerca de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. O intervalo de tempo do estágio final (3) foi diferenciado para cada parte do gel de maneira a obtermos diversos estágios de densificação.

Para obtenção de sílica vítrea de boa qualidade e de baixo teor de radicais hidroxilas seria necessário que o tratamento térmico fosse realizado em atmosfera de gás Cl_2 durante a fase 1 citada acima. O sistema, em seguida deve ser expurgado com fluxo de Argônio e mantido isolado, durante as fases 2 e 3, da contaminação de vapor de água proveniente da atmosfera exterior. Um esquema do forno utilizado foi mostrado na Figura 23.

5.2. Adsorção de gás de nitrogênio (BET)

A técnica de adsorção de N_2 é utilizada em materiais porosos cuja faixa de tamanho de poros está compreendida entre 20 e 500 Å. Esta técnica consiste em determinar experimentalmente uma isoterma de adsorção de uma única camada de moléculas de N_2 através da qual se obtém o volume de gás adsorvido na superfície dos poros do material. Para obtenção da área superficial absoluta do adsorvente multiplica-se o número de moléculas necessárias para a formação da monocamada pela área efetiva da secção reta da molécula do gás de nitrogênio. A superfície específica do material (S) é obtida dividindo a área calculada pela massa do material usado na determinação.

Estas medidas foram feitas no Departamento de Engenharia da

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) no aparelho CG2000, utilizando cerca de 0,1g de material moído em almofariz de ágata.

5.3. Microscopia Eletrônica

As micrografias apresentadas foram feitas no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) JEOL-JEM 100 CX II (100 kV) localizado na Divisão de Ciência dos Materiais do Laboratório Nacional de Argonne (ANL-Chicago).

Desde o início deste estudo verificamos a necessidade de deposição de um filme sobre a grade de cobre, que suporta a amostra no microscópio, de maneira que o gel, utilizado na forma de pó, pudesse ser visualizado. Em seguida foi verificada a necessidade de que este filme fosse constituído de pequenos buracos de maneira a conseguirmos observar os géis suspensos sobre as aberturas e eliminar a interferência proveniente do material suporte.

Duas técnicas principais de confecção de filmes foram utilizadas neste trabalho. A primeira consiste do emprego de uma solução de Formvar diluído em dicloreto de etileno (ou Parlódio em acetato de amila). Filmes feitos com esta solução e expostos à umidade antes da secagem apresentam uma distribuição relativamente alta de buracos. Entretanto, os problemas de deslocamento do objeto na tela do MET (efeito provocado pela não condução das cargas eletrônicas) são agravados.

A outra técnica foi a deposição de filme de carbono sobre a grade já coberto com Formvar (ou Parlódio), seguido da dissolução deste último. O produto final obtido é um filme repleto de defeitos mas altamente condutor.

5.4. Picnometria

Dois dispositivos diferentes foram usados para determinação da densidade dos aerogéis, a saber, um picnômetro com mercúrio e outro com gás de hélio. Através da primeira técnica obtivemos a **densidade aparente** (ρ_a) enquanto que com o gás de hélio determinamos a **densidade da matriz** (ρ_M) de sílica (ainda porosa) dos géis secos.

Na Figura 30 é apresentado um esquema do medidor de volume

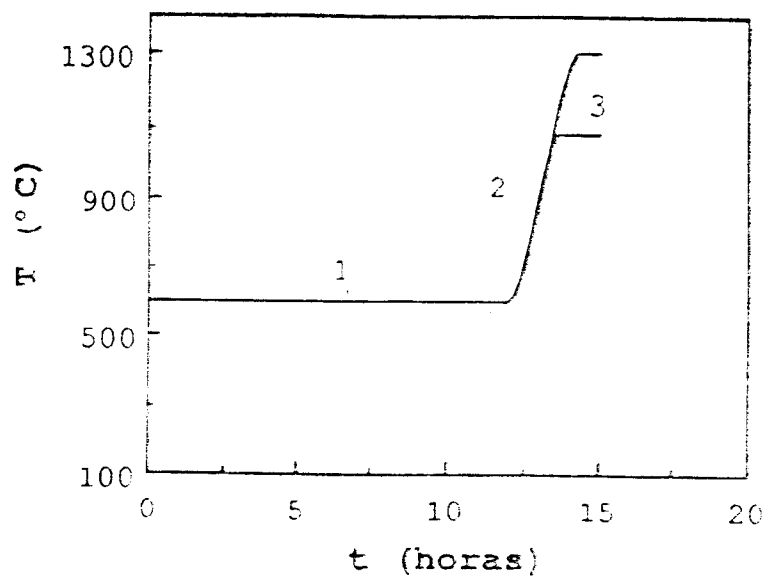


Figura 29 - Diagrama de tratamento térmico para densificação de aerogéis. Fase 1 - oxidação, fase 2 - elevação de temperatura, fase 3 - período de finalização da densificação.

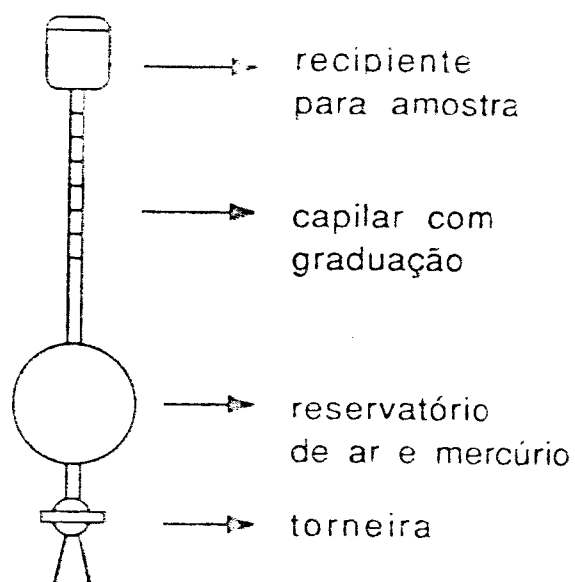


Figura 30 - Picnômetro de mercúrio.

(picnômetro) à mercúrio. Este aparelho foi feito em vidro Pyrex na oficina de vidros do IFQSC. O volume da amostra é determinado pela diferença entre o volume de mercúrio inicial (leitura da escala no capilar) e o volume de mercúrio somado ao volume da amostra. O erro estimado para os valores de densidade aparente obtidos é de até 5%.

A técnica que utiliza o gás hélio consiste em comprimir identicamente duas quantidades deste gás à mesma temperatura e pressão, mas de volumes desiguais devido ao volume ocupado pela amostra em um dos recipientes. Como a compressão de volumes diferentes resulta em pressões diferentes à mesma temperatura, um ajuste é feito no volume do gás de menor pressão de modo a igualar as pressões. Em seguida a compressão dos gases é removida e as pressões são comparadas. Esta operação é refeita iterativamente até que o volume do gás não precise mais de ajuste para que se obtenha a mesma pressão nas duas quantidades.

Estas medidas foram realizadas no aparelho Autopycnometer 1320 da Micrometrics (MSD-ANL). O número de determinações foi no mínimo 7 e máximo de 11 para cada tipo de amostra. A média foi feita utilizando somente os valores obtidos com o sistema estabilizado (3-7 valores). A dispersão máxima verificada nos valores computados foi de $\pm 0,07 \text{ g/cm}^3$.

5.5. Espalhamento de Raios-X à Angulo Baixo, SAXS

Para utilização da técnica de SAXS é necessário que algumas condições sejam satisfeitas. Por exemplo, a amostra em estudo deve conter pequenas regiões com diferente capacidade de espalhamento daquela da matriz. Uma vez que os raios-X são espalhados por elétrons, podemos dizer que as heterogeneidades devem ter diferentes densidades eletrônicas (ρ) daquela das suas vizinhanças (ou matriz) (ρ_0). Através de raios-X (comprimento de onda entre 1 e 4 Å) podemos somente investigar partículas de dimensões entre 10 e 1000 Å.

Considerando que os materiais obtidos pelo processo sol-gel são constituídos, tanto na fase sol como na fase gel, de duas fases onde uma delas tem dimensão próxima da coloidal, a técnica de SAXS se mostra de grande utilidade para o estudo de suas características estruturais.

Na próxima seção é apresentado um resumo da teoria de espalhamento de raios-X à baixo ângulo com vista apenas ao essencial para interpretação de nossos dados. A teoria básica sobre este assunto é descrita nos livros texto de Guinier et al.⁽¹⁰¹⁾ e Glatter et al.⁽¹⁰²⁾.

Em seguida discutiremos a determinação da dimensão fractal utilizando esta técnica e ainda o procedimento experimental.

5.5.1. Teoria

O processo de espalhamento pode ser descrito da seguinte maneira: os elétrons do material testado entram em ressonância com a frequência do raio-x que atravessa a amostra e emitem ondas secundárias coerentes que se interferem. Na região de ângulos muito baixos as ondas espalhadas por vários pontos das heterogeneidades apresentam diferenças de fase muito pequenas, resultando em interferência essencialmente construtiva. Mas, conforme o ângulo vai aumentando, estas diferenças crescem e a amplitude total das ondas vai diminuindo.

A intensidade espalhada por um objeto de densidade eletrônica r é definida em termos de um vetor no espaço recíproco cujo módulo

é dado por

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \approx \frac{2\pi\theta}{\lambda} \quad (64)$$

onde θ é o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda da radiação incidente. A última expressão é válida para a região de pequenos ângulos. De maneira que partículas grandes darão um padrão de espalhamento concentrado na região de pequenos ângulos.

Para sistemas estatisticamente isotrópicos, como é o caso de partículas distribuídas aleatoriamente, temos que a intensidade de espalhamento só depende do módulo de q e é dada por⁽¹⁰²⁾

$$I(q) = \int 4\pi r^2 dr \cdot \tilde{\rho}^2(r) \frac{\operatorname{sen} qr}{qr} \quad (65)$$

onde $\tilde{\rho}^2$ é a função auto-correlação da densidade eletrônica, definida por

$$\tilde{\rho}^2(r) = \int dv_1 \rho(r_1) \rho(r_2) \quad (66)$$

com $r = (r_1 - r_2) = \text{cte}$ e V_1 é o volume da amostra.

Quando não existe ordem de longo alcance (caso dos materiais amorfos) em grandes valores de r as densidades eletrônicas devem tornar-se independente podendo-se, então, usar o valor médio $\bar{\rho}$, e a integral (66) tenderá ao valor constante $V_1 \bar{\rho}^2$. Como não é interessante uma densidade constante em todo o volume da amostra, pois deste jeito não se obtém contribuição para o espalhamento, passa-se a trabalhar com a flutuação da densidade eletrônica, $\eta = \rho - \bar{\rho}$, no lugar da própria densidade. A função auto-correlação é então redefinida como

$$\bar{\eta}^2 = (\rho - \bar{\rho})^2 = \rho^2 - v_1 \bar{\rho}^2 \quad (67)$$

Introduzindo a função correlação $\gamma(r)$ temos

$$\bar{\eta}^2 = v_1 \gamma(r) \quad (68)$$

onde $\gamma(r)$ é a média do produto de duas flutuações distantes de r

$$\gamma(r) = \langle \eta(r_1) \eta(r_2) \rangle \quad (69)$$

com as propriedades de $\gamma(0) = \bar{\eta}^2$ e $\gamma \rightarrow 0$ para grandes valores de r (finito).

Substituindo $\bar{\rho}^2$ por $\bar{\eta}^2$ na expressão (65) temos a fórmula mais geral para o espalhamento

$$I(q) = v_1 \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \gamma(r) \frac{\text{sen } qr}{qr} \quad (70)$$

Fazendo a transformada inversa de Fourier de $I(q)$ encontramos $\gamma(r)$

$$v_1 \gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 dq I(q) \frac{\text{sen } qr}{qr} \quad (71)$$

No limite em que r e q vão a zero as expressões (70) e (71) ficam

$$I(0) = v_1 \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \gamma(r) \quad (72)$$

$$v_1 \gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 dq I(q) = v \bar{\eta}^2 \quad (73)$$

Uma vez que exatamente em $q = 0$ todas as ondas secundárias

estão em fase, devemos interpretar $I(0)$ como igual ao quadrado do número total de elétrons do volume irradiado V_1 , embora isto não possa ser observado. $I(0)$, então, deve ser considerado mais como um valor extrapolado do que um valor medido.

A expressão (73) mostra que a integral da intensidade sobre todo o espaço recíproco está diretamente ligada à média quadrática das flutuações da densidade eletrônica independente da característica estrutural ou das deformações das heterogeneidades presentes na amostra. Por esta razão a integral

$$Q = \int_0^\infty q^2 dq I(q) \quad (74)$$

é chamada "invariante".

-Espalhamento por um Conjunto de Partículas Monodispersas

Consideramos uma solução diluída de partículas idênticas de densidade eletrônica constante ρ , embebidas em um meio de constante ρ_0 (solvente). Já sabemos que somente a diferença $\Delta\rho = (\rho - \rho_0)$ é relevante para o espalhamento. Se as partículas estão relativamente separadas assume-se que suas contribuições para a intensidade espalhada serão independentes, de maneira que somente uma única partícula precisa ser considerada e a intensidade total espalhada é a soma das intensidades individuais calculada para todas as orientações possíveis.

O caso geral de espalhamento é tratado pelo uso da função correlação $\gamma(r)$, conforme definido em (69). Como a diferença de densidade eletrônica ($\Delta\rho$) é suposta ser constante, escreve-se $\gamma(r)$, por conveniência, na seguinte forma

$$\gamma(r) = (\Delta\rho)^2 \gamma_0(r) \quad (75)$$

sendo $\gamma_0(0) = 1$ e $\gamma_0(r \geq R) = 0$. E onde γ_0 está ligado somente à geometria da partícula e R é o maior diâmetro da partícula a partir

do qual γ_c se anula.

Aplicando esta forma de $\gamma(r)$ na expressão mais geral para a intensidade de espalhamento (70), temos

$$I_1(q) = (\Delta\rho)^2 v \int_0^R 4\pi r^2 dr \gamma_0(r) \frac{\text{sen } qr}{qr} \quad (76)$$

onde $\gamma_c(r)$ pode ser obtida pela Transformada inversa de Fourier

$$(\Delta\rho)^2 v \gamma_0(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 dq I_1(q) \frac{\text{sen } qr}{qr} \quad (77)$$

Uma vez que a integral de $\gamma_0(r)$ normalizada é igual ao volume da partícula, a equação (76) nos dá $I_1(0)$ na forma

$$I_1(0) = (\Delta\rho)^2 v^2 = (\Delta n_e)^2 \quad (78)$$

confirmando o $I_1(0)$ como o quadrado do número de elétrons em excesso, conforme mencionado anteriormente.

Na prática, deve-se ter em mente que a intensidade, como é medida no experimento, ainda envolve o número de partículas e o fator de espalhamento eletrônico. Estes fatores podem ser levados em conta com o uso do invariante já apresentado em (74) que, em conexão com a equação (73) fica na forma

$$Q_1 = \int_0^\infty q^2 dq I_1(q) = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 v \quad (79)$$

e que combinando com (78) fornece

$$2\pi^2 I_1(0) / Q_1 = v \quad (80)$$

Desta maneira, todos os fatores adicionais são cancelados e o volume da partícula é obtido a partir da curva de espalhamento somente.

Outro dado que pode ser obtido nesta mesma região de pequenos

valores de q , é o raio de giro, R_g . Nesta região a intensidade de espalhamento pode ser fornecida por

$$I_1(q) = (\Delta\rho)^2 V^2 \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (81)$$

que é a chamada Lei de Guinier⁽¹⁰¹⁾ e onde R_g é definido com relação ao centro de massa da partícula como

$$R_g^2 = \frac{\int r^2 dV}{V} \quad (82)$$

onde V é o volume da partícula.

Vale dizer que, quando R_g é determinado para um conjunto de partículas com tamanho variado, um peso maior é dado as partículas maiores⁽¹⁰¹⁾.

Na prática, a inclinação da curva onde $q \approx 0$ no gráfico $\text{Log } I(q)$ versus q^2 fornece o valor de R_g . Esta lei é válida para sistemas que não apresentam ordenação a longa distância mesmo que seja constituído de partículas com formas diferentes e tenha um adensamento relativo. No entanto, é necessário que a distribuição seja aleatória.

Até agora estivemos tratando somente de parâmetros que podem ser obtidos na parte central da curva de espalhamento. Prosseguindo a discussão para a parte assintótica da curva, encontramos parâmetros que dependem principalmente da estrutura fina da partícula, a qual é expressa pelo comportamento de $\gamma_0(r)$ em pequenos valores de r .

Nesta região, usando a definição de $\gamma(r)$ temos

$$\gamma(r) = \langle V(r) \rangle / V \quad (83)$$

onde $\langle V(r) \rangle$ é o volume determinado pela interseção do volume V da partícula com ele próprio deslocado de r em uma dada direção, calculado para toda orientação possível de r com módulo constante. Temos que o volume $V(r)$ difere de V apenas pelo valor da superfície

da partícula, S , vezes o pequeno deslocamento r . De maneira que fazendo a média sobre todas as direções tem-se

$$\langle V(r) \rangle \approx V - 1/4 \quad Sr \quad (84)$$

$$\text{e } \gamma(r) \approx 1 - 1/4 \quad S/V \quad r \quad (85)$$

Substituindo $\gamma(r)$ em (76) e considerando que estamos na região de $r \rightarrow 0$ temos

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I_1(q) \approx (\Delta\rho)^2 \quad 2\pi S/q^4 \quad (86)$$

que é a chamada Lei do Porod⁽¹⁰¹⁾.

Na prática utiliza-se, mais uma vez, a expressão (79) do "invariante" de maneira obtem-se

$$S/V = (\pi/Q) \lim_{q \rightarrow \infty} I(q) \quad q^4 \quad (87)$$

A expressão acima não só é válida para partículas de quaisquer forma ou tamanho dissimilares, mas também para sistemas com alta concentração de partículas e para estruturas não particuladas, contanto que tenha superfície interna bem definida e uma distribuição aleatória de partículas.

- Espalhamento por Sistemas de Duas Fases

Consideremos agora, um sistema consistindo de duas substâncias, diferenciadas pelos índices 1 e 2, tendo cada uma a densidade eletrônica constante e constituindo as frações ϕ_1 e ϕ_2 do volume total V . Este modelo pode representar qualquer precipitado, onde a individualidade das partículas é perdida pelo contato muito próximo entre elas, ou qualquer material que possua muitos buracos ou poros⁽¹⁰²⁾.

Aqui, assim como no espalhamento por um conjunto de

partículas, é suposto que os objetos espalhadores não estão por demais concentrados, de maneira a podermos considerá-los independentemente.

A densidade eletrônica média, $\bar{\rho}$ e a flutuação quadrática média no volume todo, neste caso são definidos como

$$\bar{\rho} = \phi_1 \rho_1 + \phi_2 \rho_2 \quad (88)$$

$$\bar{\eta}^2 = \bar{\eta}_1^2 \phi_1 + \bar{\eta}_2^2 \phi_2 = (\rho_1 - \rho_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (89)$$

Onde se usou a flutuação na fase 1 e 2, respectivamente como

$$\eta_1 = \rho_1 - \bar{\rho} = (\rho_1 - \rho_2)(1 - \phi_1) \quad (89a)$$

$$\eta_2 = \rho_2 - \bar{\rho} = (\rho_1 - \rho_2)\phi_1 \quad (89b)$$

O "invariante" do sistema fica

$$Q = V \bar{\eta}^2 \cdot 2\pi^2 = V(\rho_1 - \rho_2)^2 \phi_1 \phi_2 2\pi^2 \quad (90)$$

onde V é o volume total da amostra.

Contudo, é sempre verdade que a constante $\bar{\rho}$ pode ser subtraída sem nenhuma consequência. Este sistema é equivalente a um sistema poroso onde somente a região 1 é cheia com matéria de densidade eletrônica uniforme $\Delta\rho = (\rho_1 - \rho_2)$ e a região 2 é vazia, ou vice-versa. Isto corresponde ao princípio de reciprocidade de Babinet.

O Teorema de Babinet afirma que os objetos complementares produzem o mesmo efeito de difração na região de $q > q_c$, onde q_c é o módulo do vetor recíproco correspondente à dimensão do objeto espalhador.

A função correlação $\gamma(r)$, agora, deve ser generalizada para um sistema de duas fases. Para isso leva-se em conta as diversas probabilidades para dois pontos distantes de r . Existem quatro combinações possíveis supondo que cada um dos pontos possa estar na fase 1 ou 2. Usando o fato de que só existem dois tipos de flutuações η_1 e η_2 , conforme visto em (89a) e (89b), temos

$$\gamma(r) \equiv \langle \eta(x) \eta(x+r) \rangle = P_{11}\eta_1^2 + 2P_{12}\eta_1\eta_2 + P_{22}\eta_2^2$$

$$\gamma(r) = \phi_1\phi_2 (\Delta\rho)^2 \gamma_c(r) \quad (91)$$

onde $\phi_1\phi_2 (\Delta\rho)^2 = \bar{\eta}^2$ como mostrado em (89).

De maneira que a intensidade espalhada pelo sistema todo é dada por

$$I(q) = V \phi_1 \phi_2 (\Delta\rho)^2 \int 4\pi r^2 dr \gamma_c(r) \frac{\sin qr}{qr} \quad (92)$$

que tem características idênticas àquela obtida para uma partícula.

Neste caso, um volume de correlação, V_c , pode também ser definido, em analogia à equação (80), para a partícula. A relação para a intensidade em $q = 0$ deve ser mantida

$$I(0) = V \phi_1\phi_2 (\Delta\rho)^2 V_c \quad (93)$$

ou usando o "invariante":

$$V_c = 2\pi^2 I(0)/Q \quad (94)$$

Este volume tem um sentido mais geral, referindo-se a qualquer heterogeneidade, e pode em alguns casos, fornecer uma medida do seu tamanho.

A Lei de Guinier também é válida para este sistema, contanto que a distribuição eletrônica seja aleatória. Entretanto, o

conceito de R_g , aqui, deve ser usado somente aplicando a sistemas onde a fase espalhadora não é muito anisotrópica pois R_g está ligado ao conceito de partícula.

A Lei de Porod é praticamente a mesma apresentada em (86), que dividida pelo "invariante" fornece

$$\frac{S}{V} = \pi \phi_1 \phi_2 \lim_{q \rightarrow \infty} I(q) q^4 \frac{1}{Q} \quad (95)$$

Entretanto, é essencial que a interface seja bem definida, caso contrário esta lei não é verificada.

A definição de superfície S no sistema pode representar algum problema pois, em casos de partículas empacotadas muito próximas ou de um material contendo buracos, poros ou clivagens de diâmetro muito pequeno, surgirá a dúvida se tal estrutura fina está contribuindo para S ou não.

5.5.2. Determinação da Dimensão Fractal

Um importante parâmetro estrutural possível de ser obtido através das curvas de espalhamento é a dimensão fractal D , conforme definida na expressão (44). Esta, como já vimos, daria uma medida da irregularidade do objeto espalhador, que no caso das experiências com soluções e géis úmidos seria identificado com os agregados dispersos no solvente, mas que no caso dos aerogéis e xerogéis corresponderia à matriz de sílica.

Para um objeto fractal auto similar sabemos do capítulo 3, que se verifica a lei de escalonamento da massa com o raio r da esfera que contém o objeto

$$M \approx r^D \quad 1 < D < 3$$

A função correlação de pares, que está intrinsecamente ligada à densidade do objeto pode ter a forma⁽¹⁰³⁾

$$g(r) \approx \frac{1}{r^{d-D}} \exp(-r/\xi) \quad (96)$$

onde d é a dimensão euclidiana, ξ é o tamanho característico do

objeto e a exponencial é uma função de corte que está ligada ao fato de estarmos tratando com objetos reais (finitos) que apresentam auto similaridade em apenas uma determinada faixa da escala de comprimentos.

A Transformada de Fourier desta função correlação fornece o fator de estrutura do agregado que, supondo não ser muito anisotrópico, nos leva à lei de potência

$$S(q) \approx q^{-D} \quad r_0 \ll q^{-1} \ll \xi \quad (97)$$

cujos parâmetros já foram definidos anteriormente à exceção de r_0 , que corresponde ao tamanho da partícula unitária formadora do agregado (monômero).

Como a intensidade de espalhamento é diretamente proporcional ao fator de estrutura, tem-se que

$$I(q) \approx q^{-D} \quad r_0 \ll q^{-1} \ll \xi \quad (98)$$

A expressão acima é de grande utilidade experimental pois fornece um meio direto e simples de determinar a dimensão fractal de um sistema monodisperso de objetos fractais espalhadores através da inclinação da curva no gráfico $\text{Log } I(q) \times \text{Log } q$, naquela região.

Quando tratamos de espalhamento devido a uma superfície fractal outra expressão pode ser derivada para o fator de estrutura levando em conta a probabilidade de um ponto a uma distância r de um outro ponto dentro da partícula também se encontrar dentro desta. Bale e Schmidt⁽⁶¹⁾ derivou a expressão geral da dependência de $S(q)$ na dimensão fractal de superfície D_s , para uma amostra porosa na qual um material sólido com densidade eletrônica uniforme ocupa uma fração ϕ do volume V , de maneira que os poros tomam uma fração $1 - \phi$ do volume total.

Neste sentido podemos escrever a função correlação de pares como⁽¹⁰³⁾

$$g(r) = \frac{1 - N_0 r^{3 - D_s}}{4\phi (1 - \phi) V} \quad (99)$$

onde N_c representa uma constante obtida na medida da superfície total usando a equação

$$n = N_c r^{-D_s} \quad 2 < D_s < 3 \quad (100)$$

onde n é o número de cubos de aresta r necessários para cobrir todos os pontos da superfície de contorno do objeto.

Fazendo a Transformada de Fourier da equação (99) vem

$$S(q) \approx q^{D_s-6} \quad \xi_s q \gg 1 \quad (101)$$

onde ξ_s corresponde a um comprimento de correlação de superfície.

Para uma superfície de contorno lisa e bem comportada, $D_s = 2$ recaindo na lei de q^{-4} ditado pela clássica Lei de Porod.

Em sistemas reais não é fácil identificar a passagem do espalhamento por um objeto fractal para o espalhamento de uma superfície fractal. Em sistemas porosos e ramificados, onde podem estar presentes tanto o objeto como a superfície fractal, pode-se supor que na região de q menores o espalhamento segue com q^{-2} , enquanto em maiores valores de q , onde supõe-se aparecer as características da estrutura fina, a intensidade espalhada segue com q^{D_s-6} . Logicamente, se D está localizado entre 2 e 3, o "crossover" entre os dois regimes não será visto. Devemos, ainda, observar que, a priori, não existe razão para que $D = D_s$.

Por outro lado, Pfeifer et al.⁽¹⁰⁴⁾ observou que sistemas porosos com contornos fractais têm muitas características similares a sistemas porosos com uma função distribuição de diâmetro de poros com a forma de uma lei de potência. A distribuição de volume poroso para a dimensão de poro característico a é prporcional à $a^{-(D+1)}$, fornecendo uma intensidade espalhada calculada da mesma forma que a da equação (101).

Neste ponto podemos esquematizar a curva de espalhamento de raios-X que se obtem na região de baixos ângulos conforme a faixa do vetor de espalhamento q .

No gráfico $\text{Log } I(q)$ versus $\text{Log } q$ da Figura 31 pode-se distinguir quatro regimes⁽¹⁰⁵⁾:

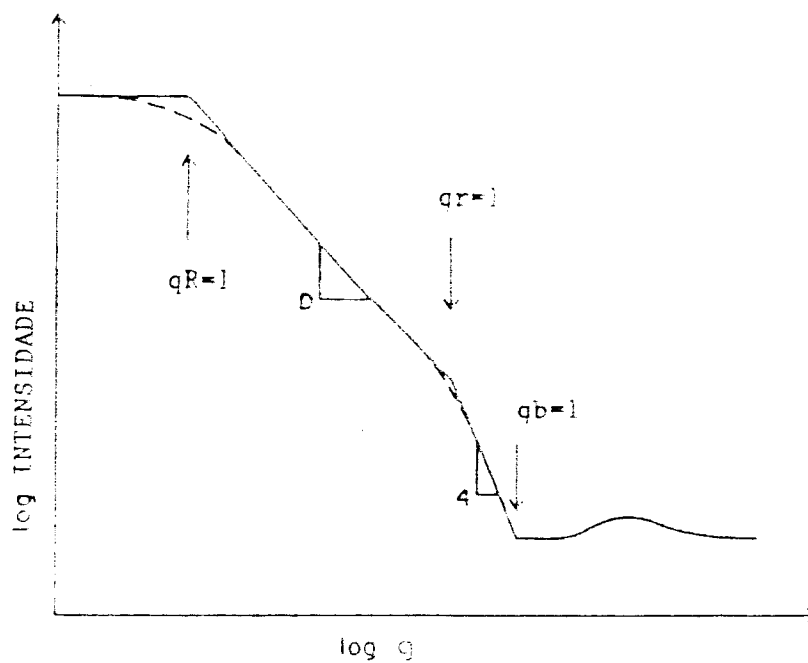


Figura 31 - Esquema da curva de espalhamento para uma solução de agregados coloidais. R e r são os comprimentos de correlação do agregado e da partícula primária, respectivamente, e b é um comprimento em escala atômica⁽¹⁰⁵⁾.

(a) $qb \gg 1$

Nesta região são investigados comprimentos da escala atômica e alguns picos podem ser encontrados refletindo uma estrutura local ordenada. Entretanto, esta não é uma região de interesse para este trabalho.

(b) $qr_c \gg 1 \gg qb$

Neste regime, investiga-se a estrutura do monômero coloidal individual (r_c) e espera-se verificar a Lei de Porod (equação (86)) uma vez que o espalhamento é originado da superfície da partícula. Tipicamente, $r_c \approx 50\text{Å}$ e $b \approx 1\text{Å}$ podem ser verificados por SAXS.

(c) $q\xi \gg 1 \gg qr_c$

Aqui, a extensão espacial das flutuações investigadas é pequena comparada com ξ , que podemos identificar com o raio de giro do agregado ou poro, R_g , mas é grande comparado com r_c .

Nesta faixa os agregados fractais autosimilares refletem uma curva com lei de potência q^{-D} na região mais próxima de $q\xi \approx 1$ e superfícies fractais são responsáveis pelo comportamento q^{D_s-6} na região próxima de $qr_c \approx 1$.

(d) $q\xi \ll 1$

Para $qR_g < 1$ uma solução suficientemente diluída de agregados espalha como um gás ideal e o fator de estrutura pode ser dado pela equação (81). Nesta região, através do gráfico de $\text{Log } I \times q^2$ podemos obter o valor máximo de R_g tirado da inclinação quando q está próximo de zero.

Em termos de estudo da cinética de gelificação utilizando esta técnica, muito pouco trabalho tem sido publicado. As primeiras experiências foram feitas por Schaefer e Keefer^(106,107) em soluções alcoólicas de tetraetoxisilano (TEOS) hidrolizado em meios ácidos e básicos, usando um alto teor de água ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}] = 4 - 12,5$). Neste trabalho não se verificou mudança da estrutura fractal, obtendo-se uma dimensão de massa de $2,0 \pm 0,1$ durante a

reação de polimerização para todos os tipos de géis independente da proporção de água ou do catalizador.

Mais recentemente, Schaefer et al.^(108,109), utilizando o mesmo material, porém com o teor de água variando de 1 a 4 e usando somente catalizador básico, verificou em experimento feito após 190 horas de reação uma dimensão fractal de massa $D = 2,84$ para o gel com teor de água igual a 1 e dimensões fractais de superfície variando de 2,45 a 2,71 para os géis com a proporção de água indo de 2 a 4.

No caso da cinética de soluções coloidais de sílica (Ludox), alguns experimentos feitos com catalizador ácido forneceram dimensões de massa $D = 2,12 \pm 0,05$ e de superfície $D_s = 2$ (não fractal)^(110,111).

Com respeito a aerogéis secos preparados a partir de tetrametoxisilano (TMOS), Schaefer⁽¹¹¹⁾ estudou alguns fabricados pela AIRGLASS (Suécia) e obteve as dimensões de massa e de superfície iguais a 2. Em alguns outros trabalhos com xerogéis, como os obtidos a partir de Cab-O-Sil⁽¹¹²⁾ e outros tipos de sílica coloidal, verificou-se D_s sempre igual a 2 (não fractal) e somente no caso do Cab-O-Sil obteve-se uma dimensão fractal de massa igual a 2,52⁽¹¹²⁾.

5.5.3. Sistemas Polidispersos

Seguindo o início dos estudos das estruturas fractais presentes na cinética de gelificação através de espalhamento, surgiu a questão da validade da teoria que supõe um sistema espalhador formado de agregados monodispersos, prevendo o comportamento do tipo lei de potência do fator de estrutura com o vetor de espalhamento (equações (97) e (101)), onde o expoente é dado diretamente pela dimensão fractal. Este questionamento vem do fato que fractais produzidos por processos de gelificação são particularmente polidispersos devendo apresentar uma distribuição de tamanhos de agregados.

De acordo com Martin e Ackerson⁽¹¹³⁾ a função distribuição na forma de lei de potência da Teoria de Percolação⁽¹¹⁴⁾

$$N(M) = M^{\tau} h(\epsilon M^{\sigma}) \quad (102)$$

pode ser empregada com o objetivo de conhecer a forma do escalonamento de $S(q)$ próximo do ponto gel. Na expressão (102) $N(M)$ significa o número de agregados de massa M contidos em uma massa espalhadora; $\varepsilon = p - p_c$, onde p é a fração de sítios ocupados da rede e p_c é a fração de sítios ocupados no ponto gel. Os expoentes τ e σ estão relacionados a expoentes críticos do sistema.

O fator de estrutura, agora, é dado pela integração do fator de estrutura de uma molécula, $S_m(q)$ (Transformada da função correlação de fases da equação (96)) sobre a distribuição das massas

$$S(q) = \frac{1}{M_w} \int M^2 N(M) S_m(q) dM \quad (103)$$

onde M_w é a normalização. Calculando esta integral para $\varepsilon = 0$ (ponto gel) tem-se que

$$I(q) \propto S(q) \approx q^{-\mu}, \quad \mu = D(3-\tau) \quad (104)$$

O que mostra um escalonamento modificado de $S(q)$ na hipótese de distribuição de tamanhos de agregados coma forma de lei de potência.

Para agregados de percolação simulados em computador, valores aceitáveis de τ e D são 2,2 e 2,5 respectivamente, quando $d = 3$, fornecendo $\mu = 2$.

Mais recentemente, Martin⁽¹¹⁵⁾ afirmou que apara $N(M)$ dado por uma lei de potência pura, $N(M) = M^{-\tau}$ tem-se

$$I(q) \approx q^{-D(3-\tau)} \quad \text{fractal de massa} \quad (105a)$$

$$I(q) \approx q^{-d(3-\tau)} \quad \text{fractal de superfície} \quad (105b)$$

mostrando, curiosamente, que a polidispersão destrói toda a informação sobre a dimensão fractal de superfície. Nestes casos tem-se que

$$2 < \tau < 3 \quad \text{fractal de massa} \quad (106a)$$

$$1 + D_s/d < \tau < 3 \quad \text{fractal de superfície} \quad (106b)$$

Entretanto, quando se considera $\tau < 2$, que é o caso do modelo de agregação cinética, devemos reconsiderar a distribuição dada na forma (102) com a função de corte e encontra-se que a intensidade volta a ser dada por

$$I(q) \approx q^{-D} \quad \tau < 2, \text{ fractal de massa} \quad (107a)$$

$$I(q) \approx q^{-2d+D_s} \quad \tau < 1+d/D_s, \text{ fractal de superfície} \quad (107b)$$

Concluindo que, neste sentido, a polidispersividade é irrelevante ao tratarmos de expoentes de espalhamento.

5.5.4. Experimento

Os experimentos de SAXS foram feitos utilizando a radiação síncrotron no LURE (Laboratoire d'Utilization de Radiation Electromagnetique, Orsay, França). A fonte de raios-X (anel de armazenamento de posição DC-1) fornece um feixe intenso que atravessa um monocromador de cristal duplo de Si (ajustado para 8Kw) que, em seguida, com a ajuda de dois conjuntos de fendas, assume uma geometria de seção reta pontual ao atingir a amostra.

O comprimento de onda resultante é $\lambda = 1,608\text{\AA}$.

Este tipo de feixe evita que as curvas assim obtidas necessitem de correção dos efeitos de fenda "infinita" de geometria linear, os quais podem afetar a precisão dos resultados que testam o possível comportamento fractal.

Um detetor unidimensional sensível à posição, colocado a 675mm do porta-amostra, foi usado para registrar a intensidade de raios-X espalhada a partir da amostra. Os dados, então, são armazenados e processados em computador para as correções de ruído.

O procedimento seguido sistematicamente no estudo "in situ"

da cinética de formação do gel (soluções e géis úmidos) foi o seguinte:

- A adição da água, já com catalizador, é feita sob agitação da solução TMOS+metanol à temperatura ambiente ($\approx 30^\circ\text{C}$),

- O término da adição corresponde à origem do tempo, t_0 , do estudo da cinética,

- Capilares de vidro Lindemann com diâmetro interno de 1mm são enchidos com a solução e selados nas extremidades, com o calor de uma pequena chama, evitando o aquecimento da solução centrada na porção central do tubo.

- O capilar é colocado horizontalmente no porta-amostra do sistema e imediatamente se inicia a experiência irradiando a amostra a cada intervalo determinado de tempo (5 a 10 minutos no caso das soluções; 5 a 20 horas com géis úmidos), onde o tempo de aquisição é de cerca de 1,5 minutos.

As correções do espalhamento parasita devido ao ar e as fendas foram feitas subtraindo da intensidade total da amostra a intensidade de espalhamento do capilar contendo solução não hidrolisada na mesma proporção de TMOS/metanol.

Nos experimentos com géis secos e densificados as amostras utilizadas foram cortadas e polidas em ambos os lados e suas espessuras foram ajustadas para uma ótima transmissão de raios-X conforme sua densidade aparente.

O máximo de transmissão é verificado em uma espessura $d = 1/\mu\rho_a$, onde μ é o coeficiente de absorção do material⁽¹⁰²⁾. Supondo que o gel é formado só de SiO_2 temos

$$\mu = \frac{\mu_{\text{Si}} A_{\text{Si}} + 2 \mu_{\text{O}} A_{\text{O}}}{A_{\text{Si}} + 2 A_{\text{O}}} \quad (108)$$

onde μ_{Si} e μ_{O} são os coeficientes de absorção do silício e do oxigênio, respectivamente, e A_{Si} e A_{O} são os pesos atômicos. Desta maneira, a faixa de espessura ficou entre 0,2 e 2mm.

O espalhamento parasita foi subtraído de maneira padrão.

Devemos salientar ainda, que nos gráficos apresentados neste trabalho a intensidade espalhada está em unidades arbitrárias, possibilitando somente a análise comparativa entre as curvas. Quando necessário, a intensidade integrada ("invariante") foi

utilizada para cálculo de parâmetro experimental.

No cálculo da intensidade integrada, equação (74), foi suposto que a intensidade assume um comportamento do tipo Lei de Guinier na região de baixos ângulos e do tipo Lei de Porod na região de altos ângulos ($q \rightarrow \infty$).

Muitas curvas de espalhamento foram coletadas utilizando um filtro somente na região de baixos ângulos uma vez que uma intensidade muito alta nesta região prejudicaria a precisão dos pontos na parte de altos ângulos. A técnica utilizada para a correção destas curvas descontínuas consistiu da determinação gráfica do fator $K = I_2/I_1$, onde I_1 e I_2 são as intensidades verificadas no gráfico $\text{Log} I(q) \times \text{Log } q$ no ponto q médio da descontinuidade extrapolando as tendências da curva à esquerda e à direita, respectivamente. Os pontos coletados na região do filtro têm suas intensidades multiplicadas pelo fator K .

CAPITULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Símbolos e Definições Utilizados no Capítulo

- D - Dimensão fractal de massa.
- D_s - Dimensão fractal de superfície.
- Φ - Fração ou porcentagem de volume ocupado pela matriz do gel seco (%).
- I - Intensidade espalhada (unidade arbitrária).
- l - Diâmetro médio da partícula secundária obtido por MET (Å).
- μ - Módulo da inclinação da curva de espalhamento bilogarítmica, o qual é relacionada diretamente com D quando verifica-se somente um regime fora da região de Guinier.
- μ_1 - Módulo da inclinação da curva de espalhamento bilogarítmica na região de altos ângulos, o qual pode ser relacionado com D ou com $6-D_s$.
- μ_2 - Módulo da inclinação da curva de espalhamento bilogarítmica na região de baixos ângulos, o qual é relacionado com D.
- q - Módulo do vetor espalhamento (Å^{-1}).
- R - Comprimento de correlação. Ponto de mudança de regime entre μ ou μ_2 e a região de Guinier, o qual fornece a escala de tamanho da partícula secundária. Este ponto é determinado pela interseção da reta extrapolada de μ ou μ_2 com a reta tangente ao máximo da intensidade - região de Guinier ($1/q_R$, (Å)).
- r - Comprimento de correlação. Ponto de mudança de regime entre μ_1 e μ_2 , o qual fornece a escala de tamanho da partícula primária ($1/q_r$, (Å)).

R_g - Raio de giro. Obtido graficamente a partir da inclinação da curva $\text{Log } I \times q^2$ na região de Guinier (Å). Da equação (81) tem-se que

$$R_g = (3/\text{Loge})^{1/2} \sqrt{\dots} \quad (108)$$

O R_g calculado é uma medida do tamanho máximo da entidade espalhadora presente na amostra.

Para esferas homogêneas e monodispersas de raio r_c tem-se

$$R_g^2 = (3/5)r_c^2$$

Para um sistema polidisperso o valor de sua média é dado por

$$R_g^2 = \sum_i R_i^2 V_i^2 p_i / \sum_i V_i^2 p_i \quad (109)$$

onde p_i é a fração de partículas de volume V_i com um raio de giro R_i , e é fortemente pesado na direção das partículas maiores.

ρ - Densidade da matriz obtido por SAXS usando a expressão (110)

ρ' (Å).

ρ_a - Densidade aparente medida com Hg (g/cm^3).

ρ_M - Densidade da matriz medida com He (g/cm^3).

S - Superfície específica medida pelo método BET (m^2/g).

S' - Superfície específica calculada utilizando as equações (110) e (95) fazendo $\rho = \rho_M$ (m^2/g).

ϕ' - Fração ou porcentagem de volume ocupado pela matriz do gel seco obtida utilizando $\rho = \rho_M$ em (110).

6.2. Cinética de Formação do Gel

As amostras foram preparadas com uma composição uniforme de 50% de TMOS em volume. A água bidestilada foi adicionada nas razões molares $W = 1, 2$ e 4 , com o pH ajustado (ácido e básico).

- Soluções Ácidas

Nos gráficos (a) e (b) da Figura 32 mostramos a evolução com o tempo da curva bilogarítmica de espalhamento a partir da solução S50A1 até 112,5 minutos.

A partir de 28 minutos a curva se torna claramente linear na região de grandes ângulos. A faixa de comprimentos na qual se verifica a lei de potência é crescente, mostrando que a faixa onde ocorre autosimilaridade se expande com o tempo.

O módulo μ também apresentou um pequeno, mas sistemático, crescimento com o tempo. Para esta série interpretamos μ como o valor da dimensão fractal de massa dos agregados em crescimento. Esta dimensão reflete, aparentemente, um adensamento gradual do volume ocupado pelo agregado.

Se fizermos uma média no tempo temos $\bar{\mu} = 1,9 \pm 0,1$ que sugere um mecanismo de crescimento do tipo agregação de agregados (C-C).

Na Tabela 3 os parâmetros são listados em função do tempo de reação $t-t_c$, onde t_c é o tempo inicial conforme definido no capítulo anterior.

O valor de R , neste caso, está ligado a um tamanho típico do agregado, a partir do qual comprimentos de onda maiores já não "veriam" a estrutura fractal. As setas no gráfico da Figura 32 mostram os pontos em que foram determinados o menor e o maior valor de R (21 e 42Å). Como vemos, R é crescente ao longo da reação o que verifica o crescimento dos polímeros.

Após cerca de 57 minutos não podemos mais afirmar sobre o crescimento de R pois as curvas sugerem haver prosseguimento em comprimentos acima daqueles estudados na experiência.

Poder-se-ia esperar, à princípio, que os valores de R e R_g fossem próximos uma vez que ambos fornecem uma medida do tamanho da entidade espalhadora. Entretanto, devemos lembrar que o R_g calculado foi determinado na região limite $q \rightarrow 0$ produzindo

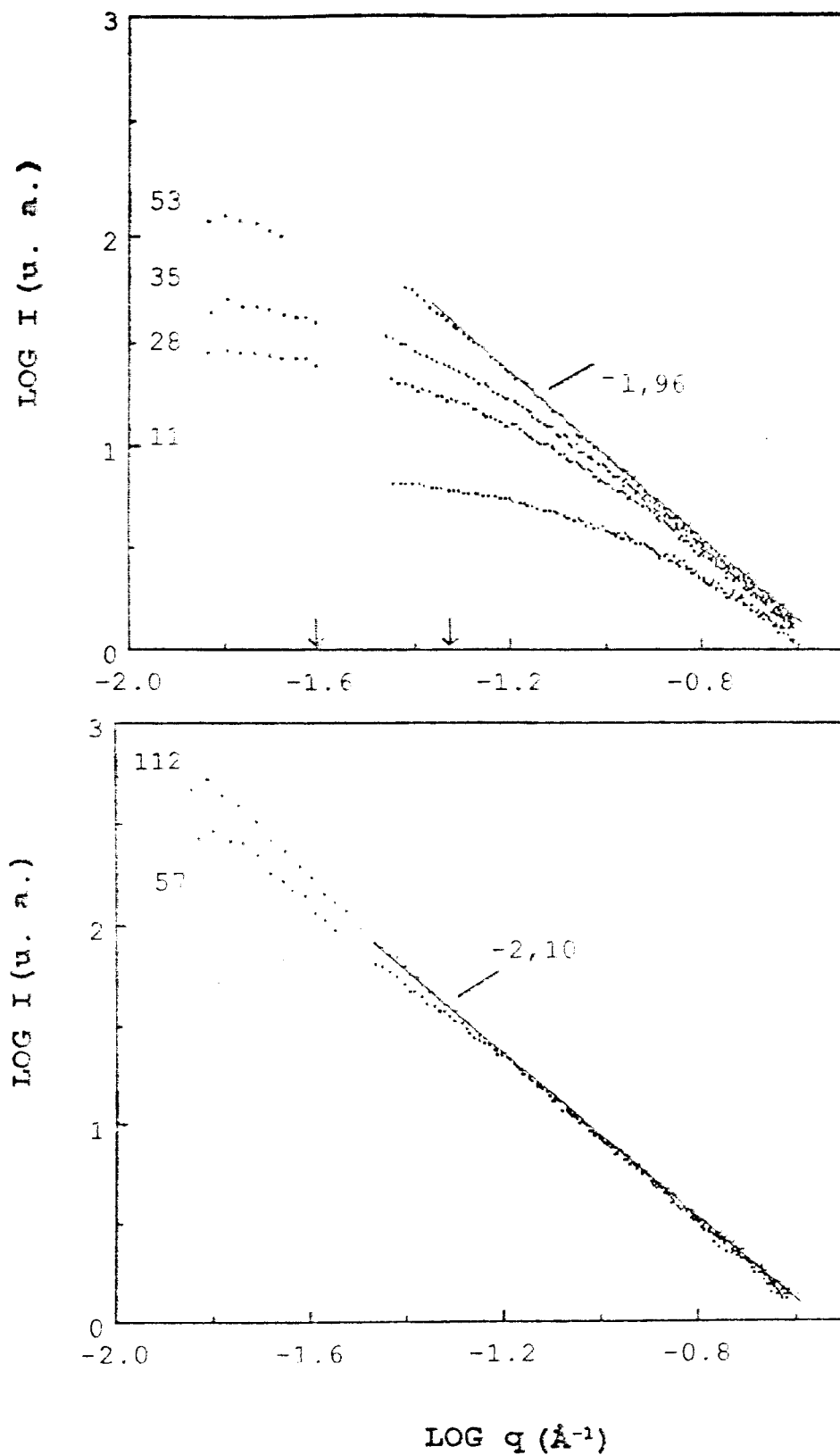


Figura 32 - Evolução no tempo, de 11 à 112 minutos, de S50Al.

valores máximos de uma distribuição de tamanhos de agregados. Uma vez que as curvas devem prosseguir para regiões de q menores não podemos calcular o valor de R_g pois não alcançamos a região de Guinier.

Tabela 3

Parâmetros obtidos através de SAXS durante a cinética da solução S50A1. Módulo da inclinação $\mu = D$, supondo sistema monodisperso; ponto de mudança de regime R e raio de giro R_g .

| $t-t_c$ (min) | μ | R (Å) | R_g (Å) |
|---------------|-------|---------|-----------|
| 4,0 | 0,9 * | 11* | 7* |
| 11,0 | 1,7 * | 11* | 15* |
| 26,0 | 1,84 | 21 | 31 |
| 32,0 | 1,87 | 23 | 43 |
| 35,5 | 1,92 | 25 | † |
| 40,0 | 1,98 | 29 | 49 |
| 44,5 | 1,93 | 35 | 51 |
| 52,5 | 1,96 | 39 | 57 |
| 56,5 | 2,00 | 42 | † |
| 60,5 | 2,04 | § | § |
| 67,0 | 2,03 | § | § |
| 71,5 | 2,01 | § | § |
| 76,0 | 2,04 | § | § |
| 95,5 | 2,09 | § | § |
| 108,0 | 2,08 | § | § |
| 112,5 | 2,10 | § | § |

* Valores imprecisos.

† Valores não calculados.

§ Valores acima da faixa detectável.

Na Figura 33 apresentamos a evolução no tempo das curvas de Guinier. A região apresentada para cada curva é baseada na região de Guinier determinada pelo valor encontrado de R . Esta região vai se estreitando com o tempo devido ao acréscimo de R . As duas últimas curvas foram graficadas na região determinada pelo último

valor de R detectável (42Å).

De acordo com Martin e Ackerson⁽¹¹³⁾, quando lidamos com sistemas polidispersos, como suspeitamos que seja o caso dos géis, o valor de μ é identificado com $D(3-\tau)$ (expressão (104)), sendo que τ , o expoente da distribuição de massa da equação (102), deveria ser determinado em experimento independente.

Contudo, se admitimos os valores clássicos da percolação: $D = 2,5$ e $\tau = 2,2$, encontramos o valor $\mu = 2,0$ que é muito próximo da inclinação encontrada em longos tempos (próximo do ponto gel).

Neste sentido, supondo que ao longo da reação D é constante e igual a 2,5, teríamos a partir da variação de μ com o tempo uma estimativa do valor de τ . No gráfico da Figura 34 é mostrado esta variação com o tempo. Podemos observar que τ decresce, indicando uma polidispersividade cada vez maior com o passar dos primeiros minutos de reação.

Se levarmos em conta a teoria acima os valores de μ apresentados na Tabela 3 teriam apenas o significado de uma dimensão fractal modificada pela polidispersividade dos objetos.

Em termos de modelo de crescimento, sabemos que tanto a agregação limitada por difusão (DLA) como a gelificação cinética (KG) produzem agregados cujas dimensões fractais são muito próximas daquela da percolação ($D \approx 2,5$) embora tenham um mecanismo de crescimento totalmente diferente. Contudo no caso de KG é previsto que $\tau < 2$ ⁽¹¹⁵⁾, o que significaria $D < \mu$.

Para a solução S50A2 as medidas de SAXS forneceram as curvas da Figura 35 (a) e (b) para a evolução no tempo.

O comportamento das curvas foi essencialmente o mesmo da solução anterior com exceção da velocidade de crescimento dos agregados, que se mostra maior para S50A2. No entanto as medidas na primeira solução sugerem que aos 112,5 minutos o crescimento ainda não chegou ao fim, enquanto no caso desta, o valor de μ torna-se constante (veja Tabela 4). Por outro lado, se observamos as intensidades notamos um aumento contínuo do pico de baixo ângulo que relacionamos ao aumento de concentração de partículas

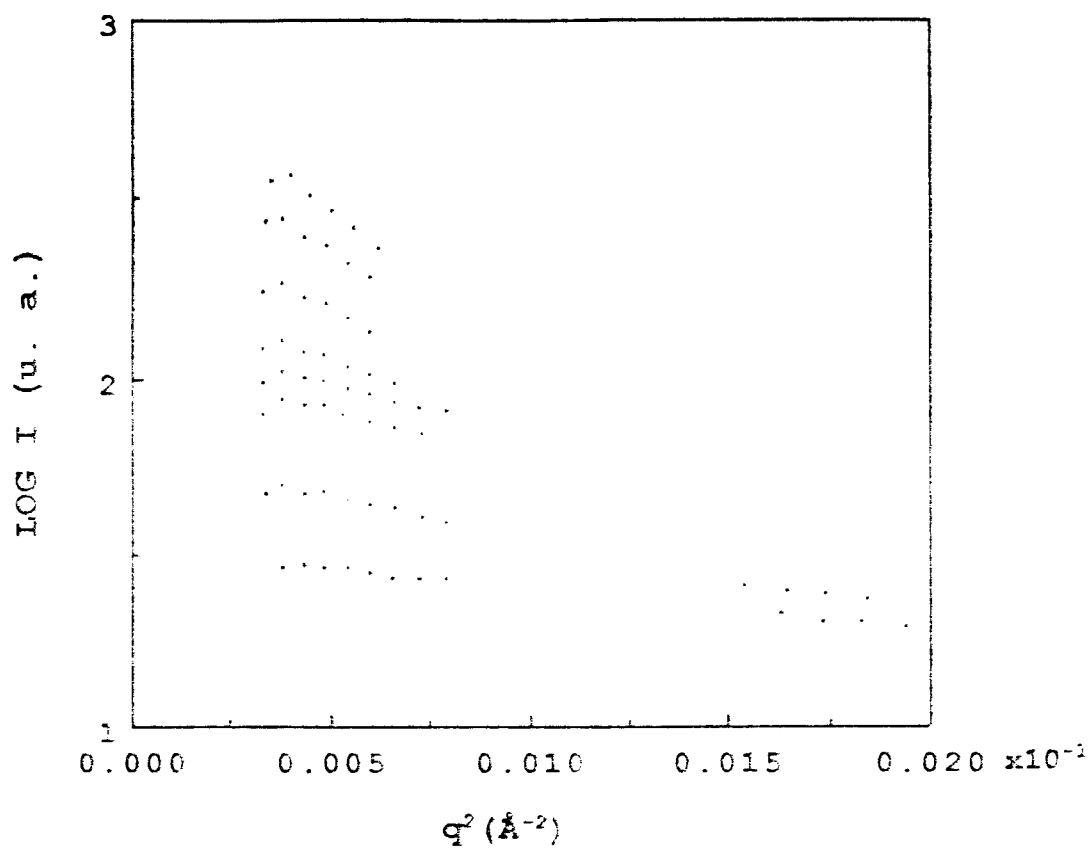


Figura 33 - Evolução no tempo da curva de Guinier de S50A1.

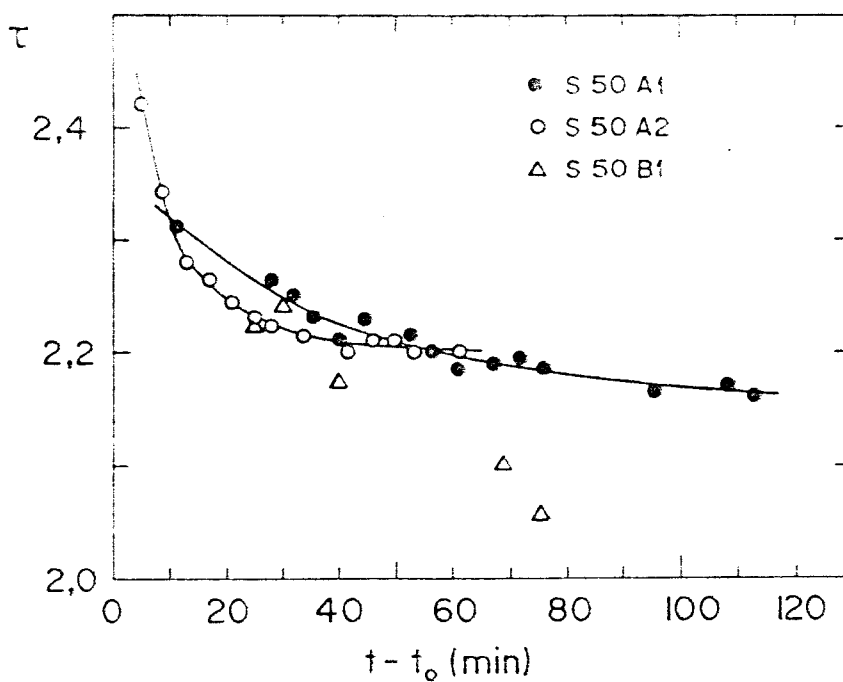


Figura 34 - Evolução no tempo do expoente da distribuição de tamanhos de agregados para diversas soluções.

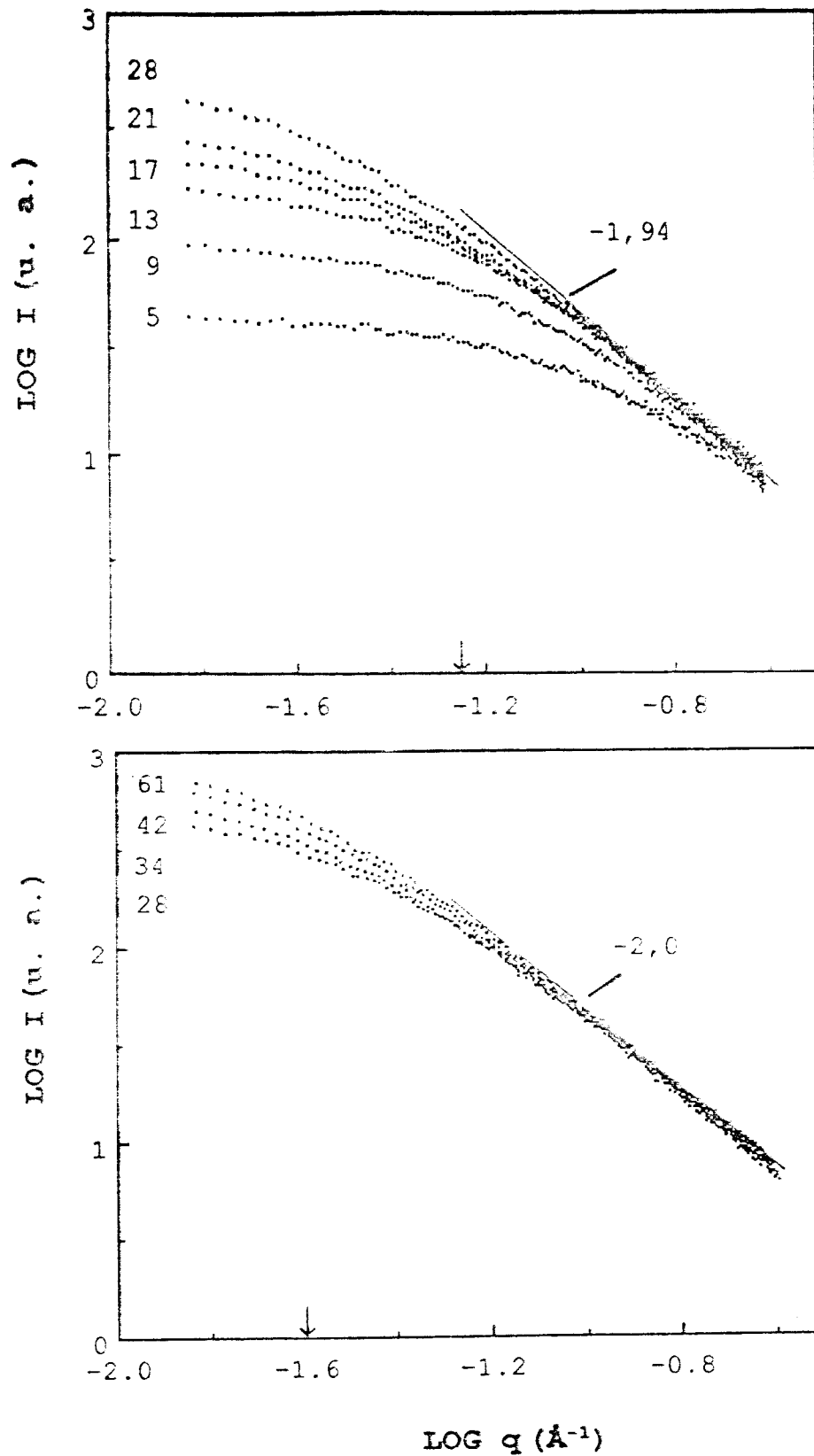


Figura 35 - Evolução no tempo, de 5 à 61 minutos, de S50A2.

espalhadoras de mesma dimensão diluídas no solvente indicando também uma forma de crescimento: em número.

Na Figura 36 mostramos alguns gráficos da região de Guinier usando o mesmo tipo de esquema feito para a solução anterior.

Tabela 4

Parâmetros obtidos com SAXS da solução S50A2.

| $t-t_c$ (min) | μ | R (Å) | R_g (Å) |
|---------------|-------|-------|-----------|
| 1,0 | 0,8 * | 12* | 25 |
| 5,0 | 1,5 * | 14* | 25 |
| 8,5 | 1,65 | 18 | 27 |
| 13,0 | 1,78 | 21 | 39 |
| 17,0 | 1,84 | 25 | 36 |
| 21,0 | 1,89 | 28 | 46 |
| 24,5 | 1,93 | 29 | 44 |
| 28,0 | 1,94 | 32 | 51 |
| 33,5 | 1,96 | 34 | 54 |
| 38,0 | 1,93 | 37 | 55 |
| 41,5 | 2,00 | 36 | 57 |
| 45,5 | 1,98 | 39 | 57 |
| 49,5 | 1,97 | 40 | 57 |
| 53,0 | 2,00 | 39 | 58 |
| 61,0 | 2,00 | 40 | 57 |

* Valores imprecisos.

A análise de fractalidade, aqui, é a mesma que no caso anterior onde podemos admitir $\mu = D$. O valor médio de $\bar{\mu} = 1,8 \pm 0,1$, é um pouco menor que na solução anterior, mas ainda se enquadra nos expoentes obtidos pelo modelo C-C.

Os valores obtidos para τ utilizando a teoria de polidispersividade mostram que a solução S50A2 atinge mais cedo o valor de 2,2 correspondente ao ponto gel da teoria de percolação (Figura 34).

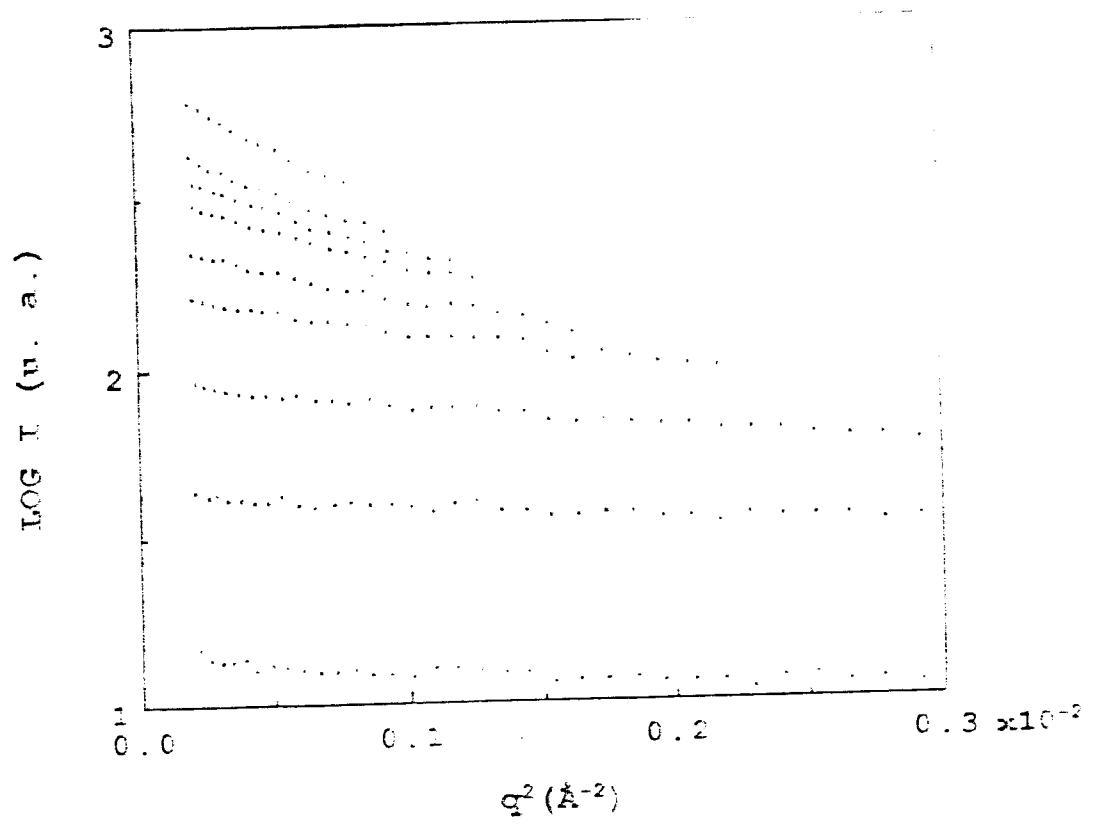


Figura 36 - Evolução da curva de Guinier de S50A2.

Para a solução S50A4 obteve-se sistematicamente $\mu = 2,14 \pm 0,01$ para todas as curvas entre 35 e 115 minutos, que também identificamos com a dimensão de massa. Na Figura 37 mostramos a curva típica obtida. Os valores de R e R_g encontrados foram: $(48 \pm 0,5)\text{Å}$ e $(64 \pm 1)\text{Å}$, respectivamente.

De forma nenhuma verificou-se crescimento ou evolução significativa do sistema durante este intervalo. Na Figura 38 mostramos a curva de Guinier desta solução.

Nas Figuras 39 (a) e (b) graficamos os valores de R e R_g em função do tempo para as três soluções. Em ambos os gráficos observa-se o comportamento já assinalado: S50A1 tem agregados que crescem sem acusar um limite, S50A2 contém agregados que crescem rapidamente até um determinado tamanho e S50A4 não mostra qualquer sinal de evolução no tempo.

Estes resultados sugerem que a água adicionada para hidrólise influencia fortemente a taxa de reação. Deduzimos então que a hidrólise é a fase da reação determinante da velocidade. Em outras palavras, a taxa de condensação deve ser muito mais alta que a de hidrólise, concordando com o suposto por Brinker et al.⁽²²⁾.

A diminuição do tamanho do agregado com o aumento do teor de água pode ser justificado pelo equilíbrio da probabilidade de hidrólise de grupos terminais e centrais da cadeia atenuando os efeitos estéricos⁽²²⁾ e dando origem à partículas mais semelhantes àquelas da sílica coloidal isto é, mais ramificadas e densas (veja Figura 4(b)) e de comprimento de correlação menor que um agregado formado de cadeias mais lineares (Figura 4(a)), como parece ser o caso S50A1. Na solução S50A4 uma estrutura ainda mais próxima da sílica coloidal deve ser encontrada, uma vez que se desenvolve na presença de mais água.

Esta interpretação corrobora com o que foi verificado por Sacks et al.⁽¹¹⁷⁾ no estudo da reologia de soluções de TEOS + etanol com adição de diferentes proporções de água ($W = 1,5$ e 20), de pH ácido e básico. Neste trabalho foi observado que, no puxamento de fibras a partir de soluções, somente nos géis ácidos com baixo teor de água ($W = 1,5$) pode-se encontrar espinnabilidade suficiente de maneira a produzir boas fibras. Conforme citado no trabalho, apenas as soluções contendo espécies de polisilicato

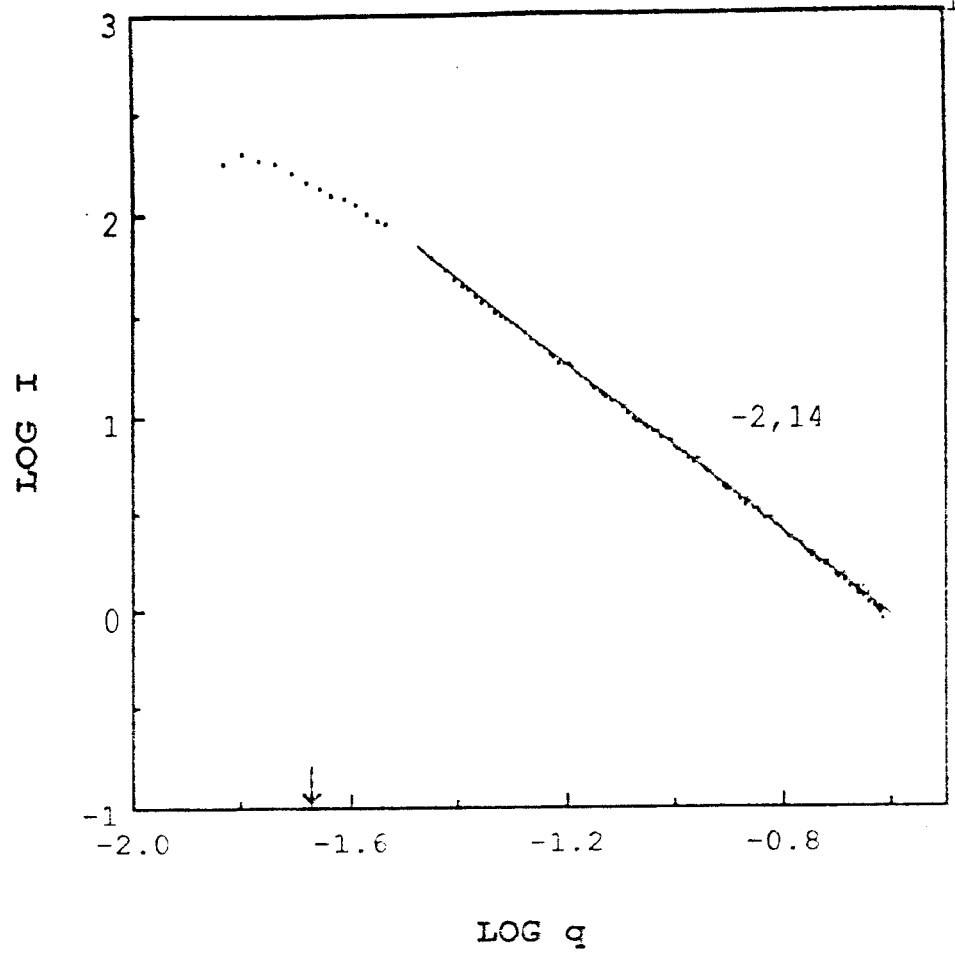


Figura 37 - Gráfico da solução S50A4.

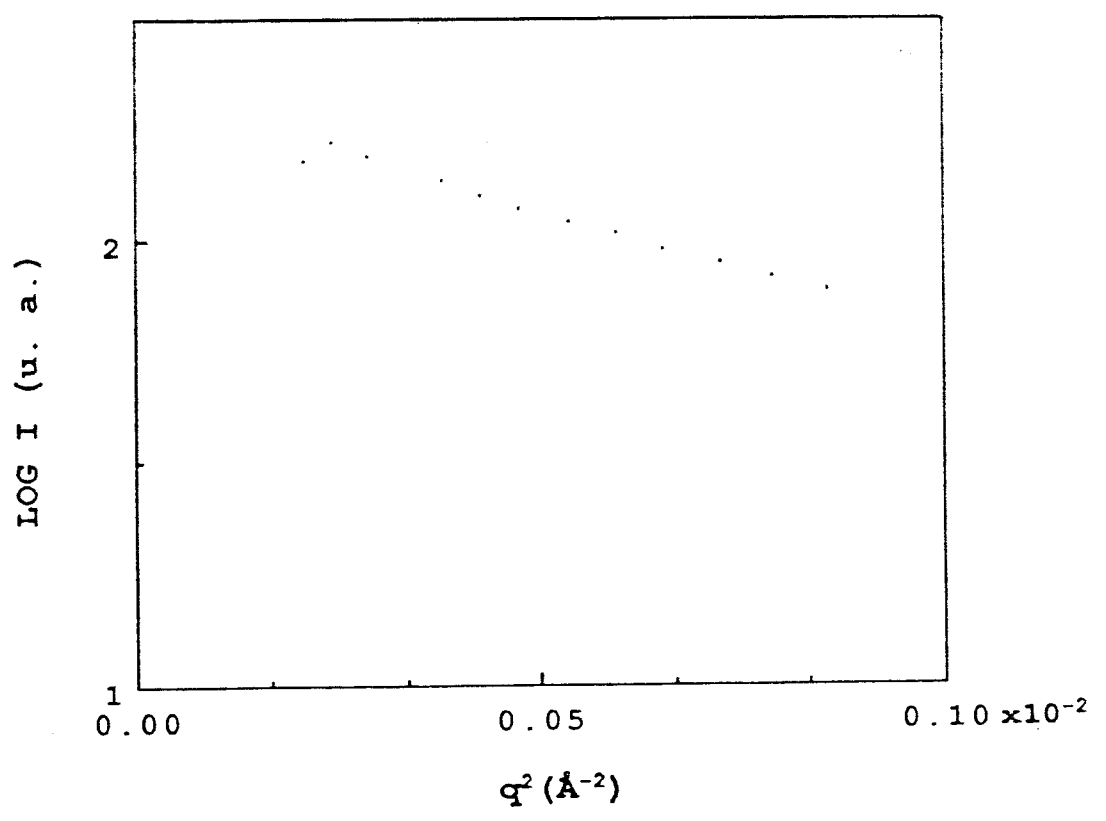


Figura 38 - Evolução da curva de Guinier (minutos) de S50A4.

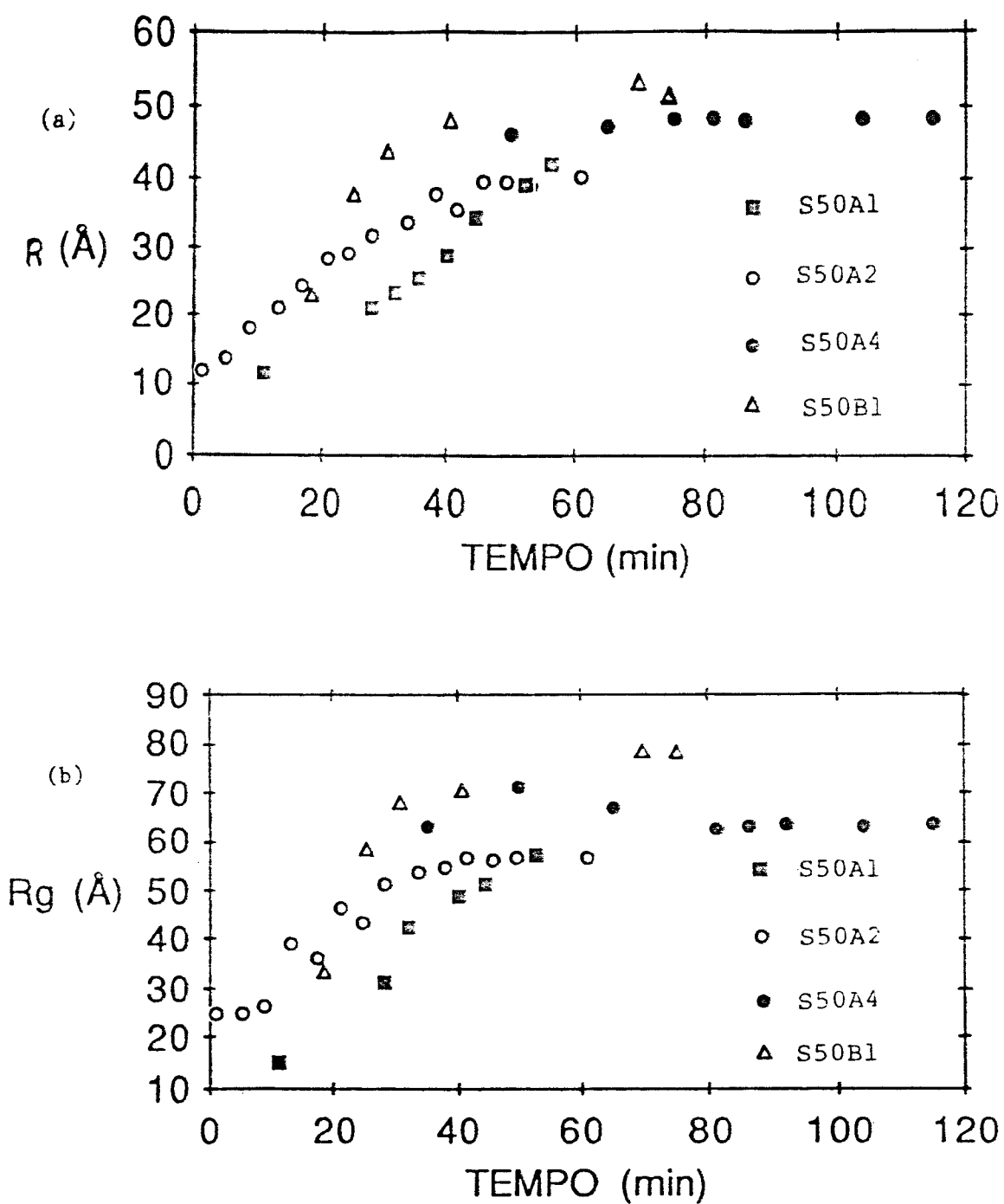


Figura 39 - Evolução no tempo para todas as soluções do (a) comprimento de correlação, R e (b) raio de giro, R_g .

com estrutura de cadeia (ou r ede) tridimensional têm o caráter elástico necessário.

Uma vez que supomos os agregados de S50A2 mais densos que os de S50A1, conforme o parágrafo acima, como justificar os valores de D identificados diretamente com μ que sugerem uma estrutura mais compacta no caso S50A1 que no S50A2 ? A presença de polidispersividade explicaria este fato.

- Solu es Básicas

Na Figura 40 mostramos a evolu o de S50B1 no tempo. Estas curvas têm características bastante diferentes daquelas das solu es ácidas. A partir dos 24 minutos pudemos encontrar duas regiões lineares determinando mais um ponto de mudança de regime. No gráfico indicamos a posi o do maior e do menor valor de R e do valor médio de r . Na Tabela 5 estão listados os valores dos seguintes parâmetros: μ_1 , módulo da inclina o na região de mais altos ângulos; r , comprimento de correla o determinado no ponto entre os regimes lineares; μ_2 , módulo da inclina o, ainda na região de Porod, em ângulos mais baixos; R e R_c .

O valor de μ_1 ,   princípio, poderia estar relacionado   dimensão de superfície. Porém, como vimos no Capítulo 5, para identificarmos $\mu_1 = 6 - D_s$ a inclina o deve ficar entre -3 e -4, o que não se verifica. Portanto deduzimos que tanto μ_1 como μ_2 fornecem valores da dimensão fractal de massa. O primeiro d  informa o sobre a partícula de tamanho de ordem de r , formadora do agregado maior, da ordem de R , o qual tem sua dimensão fractal determinada por μ_2 .

Deste jeito temos caracterizado uma estrutura hierárquica de unidades fractais primárias aglomeradas formando uma partícula fractal maior.

Observando os valores médios de $\bar{\mu}_1 = 2,4 \pm 0,1$ e $\bar{\mu}_2 = 2,1 \pm 0,1$ podemos supor que inicialmente o modelo DLA ($D \approx 2,5$)   capaz de descrever aproximadamente o mecanismo de crescimento. Em um segundo estágio a agrega o de agregados (C-C) descreveria mais

corretamente o processo.

Na Figura 41 observamos a região de Guinier para 24, 30 e 69 minutos após a preparação. Não verificamos nestas curvas uma distribuição de tamanhos mas valores bem definidos para R_g .

Na Figura 34 é plotado os pontos correspondentes à variação de τ supondo $D = 2,5$ para um sistema polidisperso.

Na Figura 39(a) e (b) o crescimento de R e R_g , respectivamente, são mostrados. A evolução desta solução é ainda mais rápida que a solução ácida com mais alto teor de água. Após cerca de 60 minutos não observamos nenhuma mudança significativa do sistema.

Em muitos pontos esta solução se mostra muito semelhante à S50A4. Os valores de μ na região interna da curva, os comprimentos de corte R , e mesmo o valor de R_g são próximos.

Tabela 5

Parâmetros obtidos na cinética de gelificação de S50B1. μ_1 e μ_2 são identificados com a dimensão D da partícula formadora, da ordem de r e do agregado, com tamanho da ordem de R , respectivamente.

| $t-t_0$ (min) | μ_1 | r (Å) | μ_2 | R (Å) | R_g (Å) |
|---------------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| 18 | 3,3 * | - | - | 22* | 32 |
| 24 | 2,22 | 10 | 1,95 | 37 | 58 |
| 30 | 2,24 | 14 | 1,90 | 43 | 67 |
| 40 | 2,41 | 11 | 2,07 | 47 | 70 |
| 69 | 2,56 | 11 | 2,27 | 53 | 77 |
| 75 | 2,61 | 10 | 2,36 | 51 | 77 |

* Valores imprecisos.

Somente na região de altos ângulos, ou seja na escala da estrutura fina, é que as características diferem. Ambos parecem ser constituídos de partículas mais ramificadas e densas, semelhantes as conhecidas características coloidais.

Em todas as soluções, à excessão de S50A1, verificamos em um

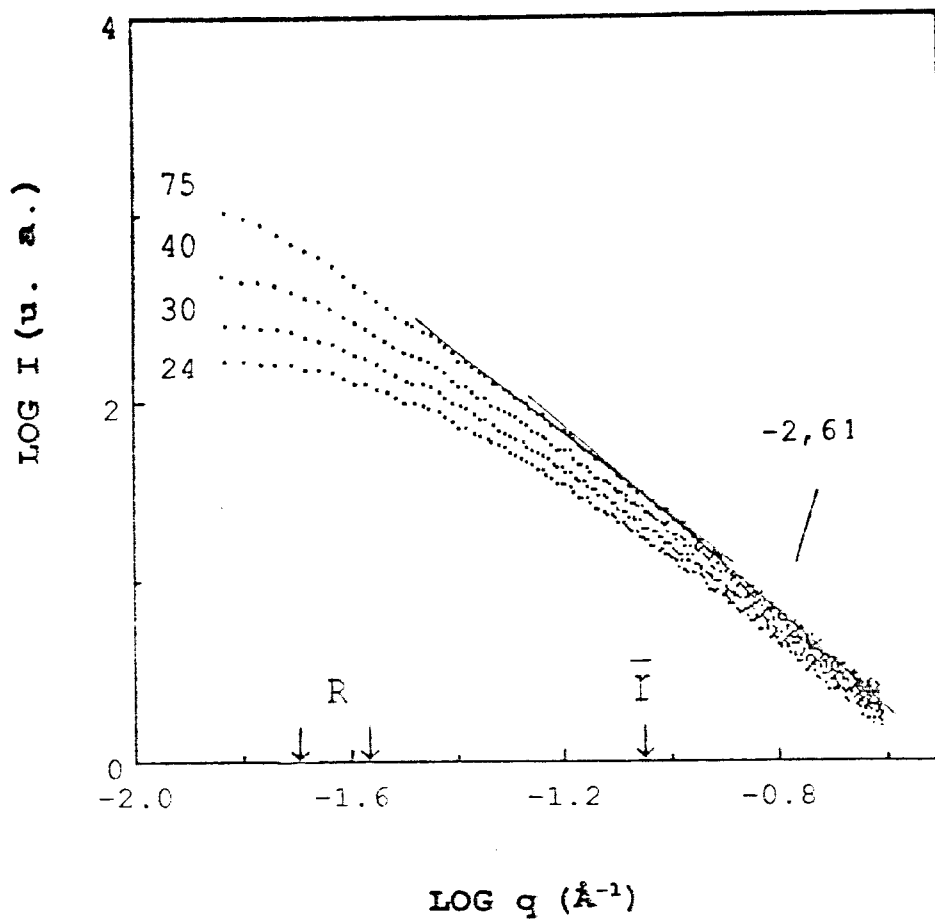


Figura 40 - Evolução no tempo (minutos) de S50B1.

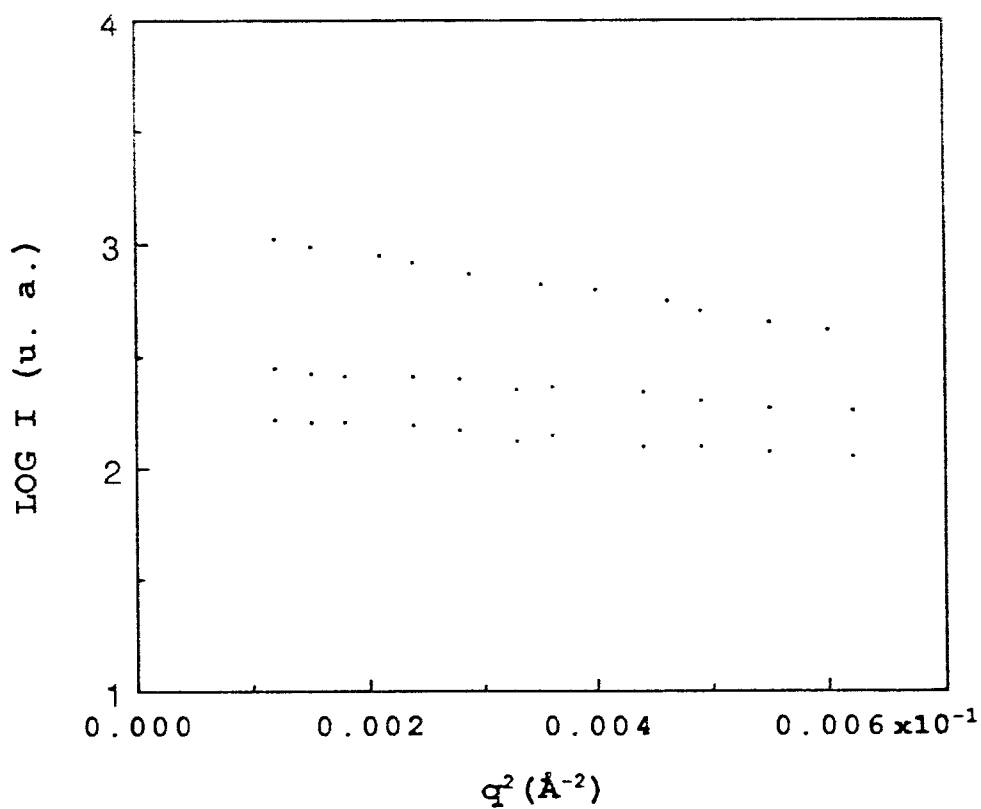


Figura 41 - Evolução no tempo (minutos) da curva de Guinier de S50B1.

certo tempo, a estabilização do sistema. Não sabemos dizer entretanto, se tal comportamento indica gelificação ou não. A técnica de SAXS não define o ponto gel, pois é sensível somente à densidade eletrônica e não à conectividade. Perto do ponto gel a formação de ligações entre os agregados modifica drasticamente a conectividade sem porém modificar a distribuição espacial dos átomos. Sendo assim os perfis permanecem imutáveis. De acordo com experiências realizadas com soluções semelhantes, o decréscimo de t_g é significativamente grande quando estes materiais são deixados reagir em capilares de Lindemann (usados nas medidas de SAXS). A razão disso é o alto teor de lítio presentes na composição destes vidros. No caso de uma solução neutra com 50% de TMOS e $W = 4$, que normalmente gelifica em temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$) em cerca de 14 horas, quando em contato com o capilar apresenta um t_g de ≈ 3 horas⁽¹¹⁸⁾.

Podemos então supor que ao fim das tomadas de dados as soluções estudadas se encontram muito próximas do ponto gel.

6.2. Géis Umidos

Nesta série foram preparadas soluções de diversas composições (30, 50 e 70% de TMOS em volume) utilizando diversas proporções de água para a hidrólise com pHs ácido e básico ($W = 1, 2$ e 4).

O material foi colocado, assim como as soluções do item anterior, em capilares de Lindemann, onde permaneceram à temperatura ambiente até o momento da medida, $t - t_g$, conforme definido anteriormente. Como os tempos já são relativamente grandes consideraremos todos como géis úmidos.

- Géis Umidos Ácidos

Na Figura 42 mostramos as curvas de todos os géis em torno de 25 horas após a preparação. As curvas daqueles contendo a proporção de água igual a 4 não ofereceram condições de análise pois suas intensidades eram extremamente fracas e por isso não são apresentadas.

Observando as curvas U50A1 e U50A2 já podemos notar que a faixa de escala em que se verifica a autosimilaridade se estreitou bastante. Na Tabela 6 os valores de R são bem menores que os encontrados em S50A1 e S50A2. Os valores de μ também

aumentaram, sobretudo no caso de U50A2. Estas duas observações só vêm indicar a atenuação das irregularidades e preenchimento das estruturas fractais iniciais através do envelhecimento das soluções.

Também na Figura 42 estão as curvas de espalhamento para os géis U30A1, U30A2, U70A1 e U70A2. As curvas onde $W = 2$ se caracterizam por um limite de comprimento de correlação baixo comparado com as curvas onde $W = 1$, as quais não apresentam este limite sugerindo dimensões de partículas acima da faixa de comprimento possível de ser investigado neste experimento. Por esta razão achamos que os valores de R para estes géis são maiores que os medidos. Os valores de R_g nem se quer podem ser calculados pois aparentemente não alcançamos a região de Guinier destas curvas.

Tabela 6

Parâmetros de SAXS obtidos para géis úmidos ácidos com 30, 50 e 70% TMOS cerca de 25 horas após a preparação.

| Gel | $t-t_0$ (hrs) | μ | R (Å) | R_g (Å) |
|-------|---------------|-------|---------|-----------|
| U30A1 | 25,2 | 2,40 | § | † |
| U30A2 | 25,2 | 2,30 | 21 | 34 |
| U50A1 | 27,5 | 2,14 | 29 | 42 |
| U50A2 | 25,5 | 2,73 | 17 | 63 |
| U70A1 | 25,3 | 2,06 | § | † |
| U70A2 | 24,8 | 2,28 | 34 | 49 |

† Valores não calculados.

§ Valores acima da faixa detectável.

Uma tendência verificada somente para os géis com $W = 1$ é o decréscimo de μ enquanto o teor de TMOS aumenta. É difícil uma explicação clara para este comportamento. No entanto, podemos supor que à medida que o teor de TMOS cresce os ramos, normalmente criados em meios ácidos de baixo teor de água, se

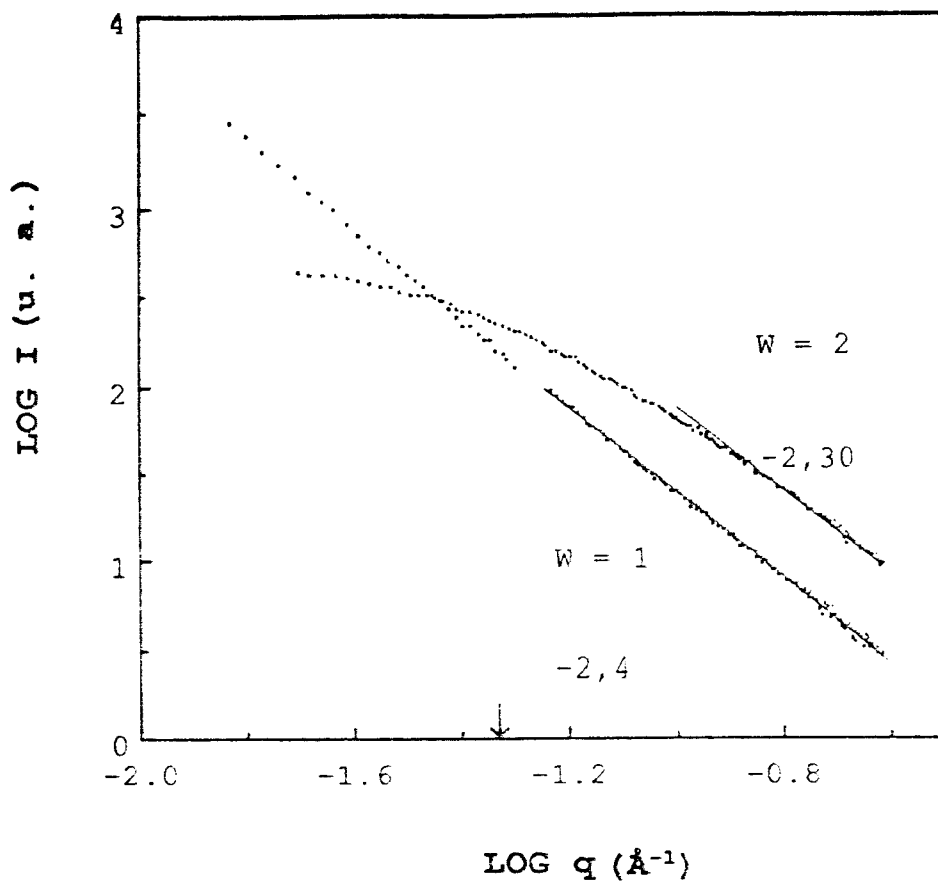
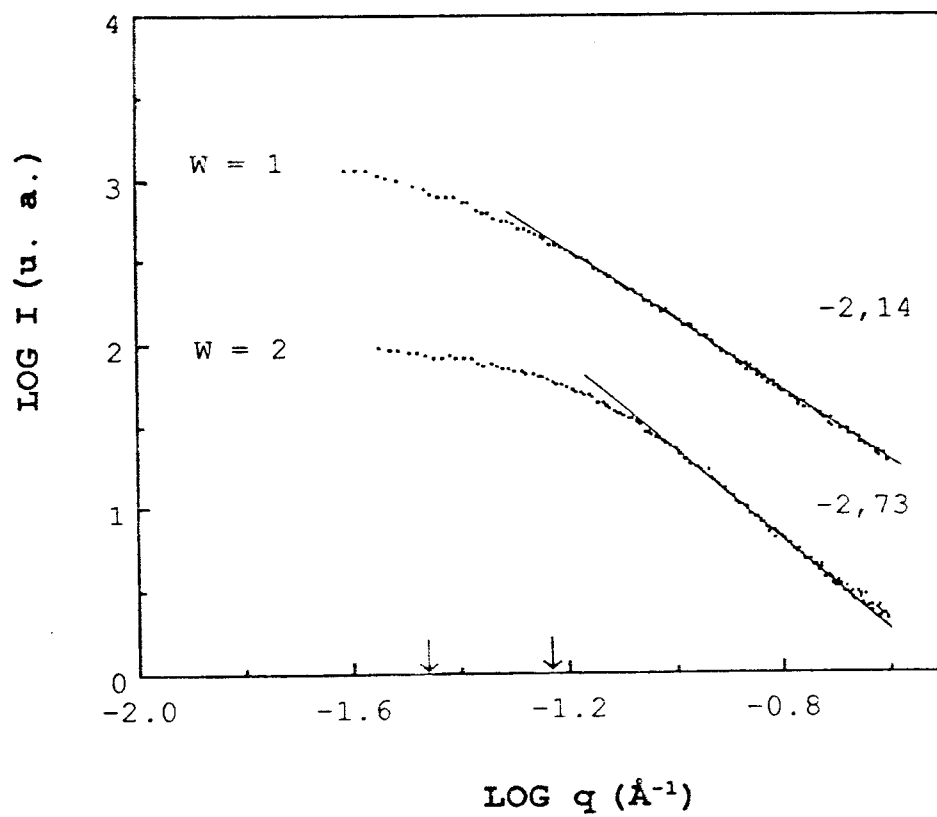
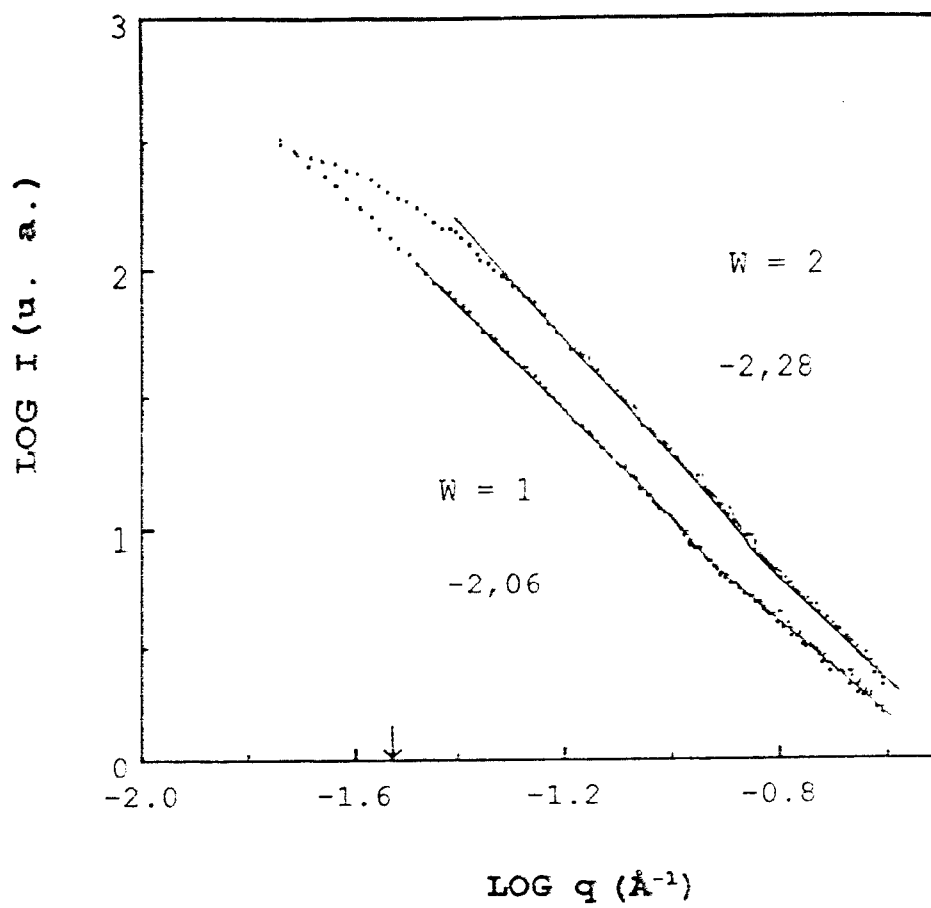


Figura 42 - Gráficos dos géis úmidos ácidos cerca de 26 horas após a preparação.
(a) U30A1 e U30A2



(b) U50A1 e U50A2



(c) U70A1 e U70A2

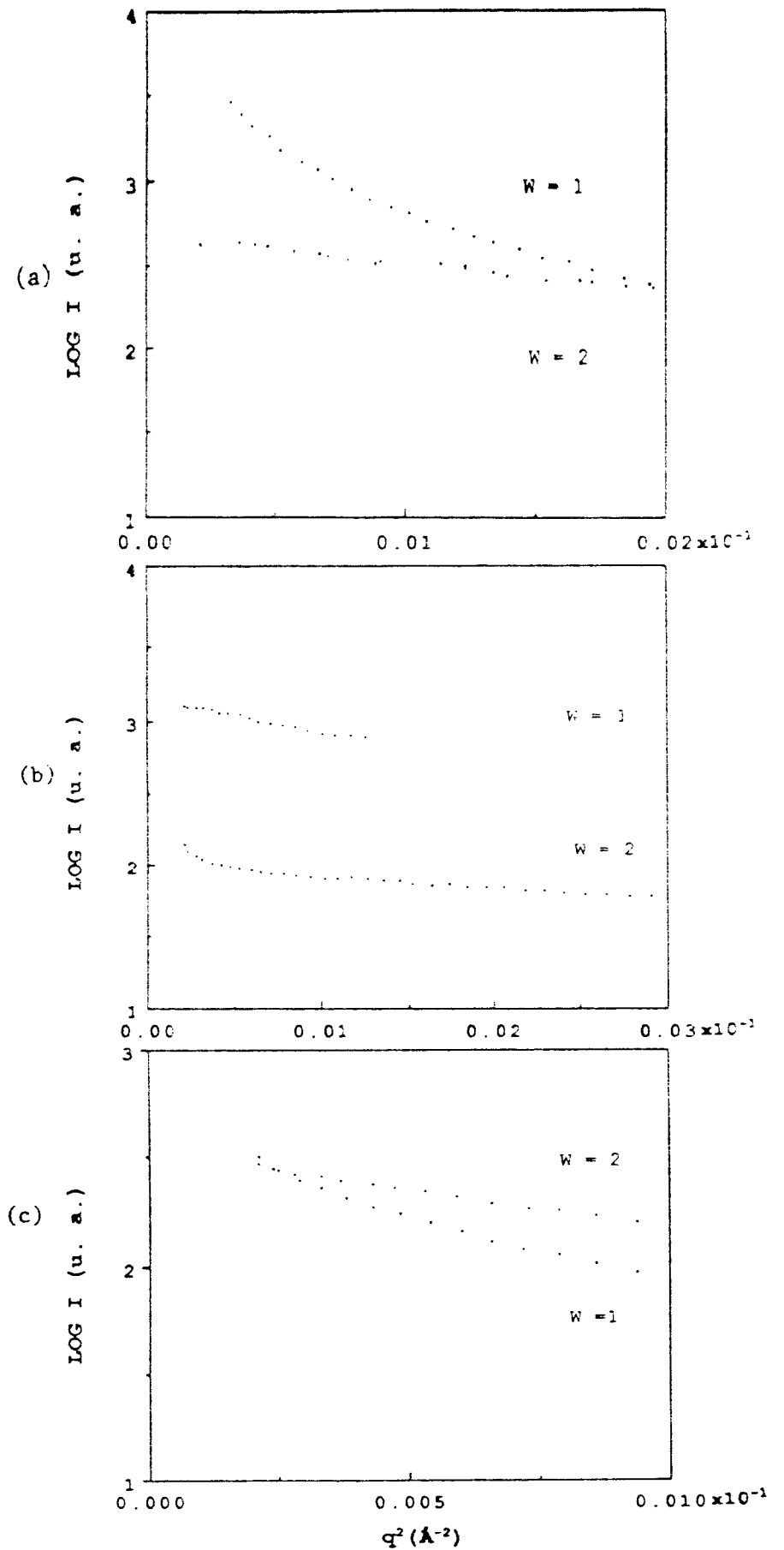


Figura 43 - Curvas de Guinier dos g\u00eas \u00famidos \u00e1cidos cerca de 26 horas ap\u00f3s a prepara\u00e7\u00e3o. (a) U30A1 e U30A2
 (b) U50A1 e U50A2
 (c) U70A1 e U70A2

estendem de maneira a gerar maiores partículas, porém, com menos ramificação. Isto explicaria também os altos valores encontrados para R nestes géis.

Outra possível tendência seria o aumento de μ com a proporção de água, no entanto isto falha para os géis com 30% de TMOS.

Os gráficos de Guinier para os géis com $W = 1$ (Figura 43) foram apresentados na mesma região dos géis com $W = 2$ somente a título de ilustração, entretanto esta região para estes géis deve estar muito mais próximo de $q = 0$ do que foi medido neste trabalho.

-- Géis Umidos Básicos

A estrutura destes géis, mesmo após diversas horas de envelhecimento, apresenta características bem diferentes dos géis ácidos úmidos. Na Figura 44 são mostradas as curvas dos géis úmidos com 50% de TMOS: U50B1, U50B2 e U50B4.

A diferença encontrada no gel U50B1, comparativamente à solução S50B1 de composição geradora do gel envelhecido por cerca de 11 horas, está sobretudo nos valores de μ_1 e μ_2 . Ambos mostraram aumento, indicando que o objeto fractal vai se modificando na direção de estruturas mais compactas de dimensões de massa maiores. O valor de r , que corresponde ao tamanho da partícula primária, registra um grande aumento, estreitando a faixa em que medimos μ_2 . O comprimento de correlação R é alto e apresenta evidência de ser ainda maior do que podemos verificar. Por esta razão não podemos estimar R_g .

Conforme a proporção de água é aumentada notamos uma transição do valor de μ_1 , que para os géis com $W = 1$ fornece uma dimensão fractal de massa, mas que quando $W = 2$ e 4 passa a fornecer a dimensão de superfície, $\mu_1 = 6 - D_s$, da partícula primária formadora do agregado.

Na Tabela 7 observamos que com o acréscimo da água nos géis U50B parâmetros como D_s e r caem indicando alisamento da superfície ao mesmo tempo que estreitamento da faixa onde se verifica a autosimilaridade nela. Mas o caráter fractal do objeto

se mostra ligeiramente crescente (μ_2).

Os valores de R e R_g , aparentemente, também dependem de W , mas de maneira mais complexa.

Todas as observações acima valem também para os géis U30B embora de maneira mais atenuada (Figura 45).

Na Figura 46 são mostrados alguns pontos no tempo do gel U50B2 referentes a 5, 11 e 17,5 horas após a preparação. Observa-se claramente a gradativa supressão da região central onde se verifica μ_2 . Acompanhando, vemos na Tabela 7, o decréscimo bastante acentuado do comprimento de correlação R e, progressivamente, o da dimensão fractal de superfície, D_s .

Nas Figuras 47(a), (b) e (c) mostramos os gráficos de Guinier na região determinada pelos menores R de cada conjunto.

Tabela 7

Parâmetros de SAXS obtidos para os géis úmidos básicos com 30 e 50% em volume de TMOS para diversos intervalos de tempo.

| Gel | $t-t_c$ (hrs) | μ_2 | D_s | r (Å) | μ_2 | R (Å) | R_g (Å) |
|-------|---------------|---------|-------|---------|---------|---------|-----------|
| U30B1 | 14,5 | 2,77 | - | 18 | 2,61 | § | † |
| U30B2 | 14,5 | 3,38 | 2,62 | 18 | 2,54 | 55 | 69 |
| U30B4 | 14,3 | 3,39 | 2,61 | 16 | 2,35 | 64 | 79 |
| U50B1 | 11,2 | 2,82 | - | 26 | 2,43 | § | † |
| U50B2 | 11,0 | 3,18 | 2,82 | 18 | 2,34 | 39 | 56 |
| U50B4 | 8,2 | 3,48 | 2,52 | 13 | 2,29 | 56 | 76 |
| U50B2 | 5,0 | 3,16 | 2,84 | 14 | 2,45 | § | † |
| U50B2 | 11,0 | 3,18 | 2,82 | 18 | 2,34 | 39 | 56 |
| U50B2 | 17,5 | 3,43 | 2,57 | - | - | 21 | 36 |

† Valores não calculados.

§ Valores acima da faixa detectável.

Em suma, no envelhecimento dos géis verifica-se quase sempre o estreitamento progressivo da região da lei de potência.

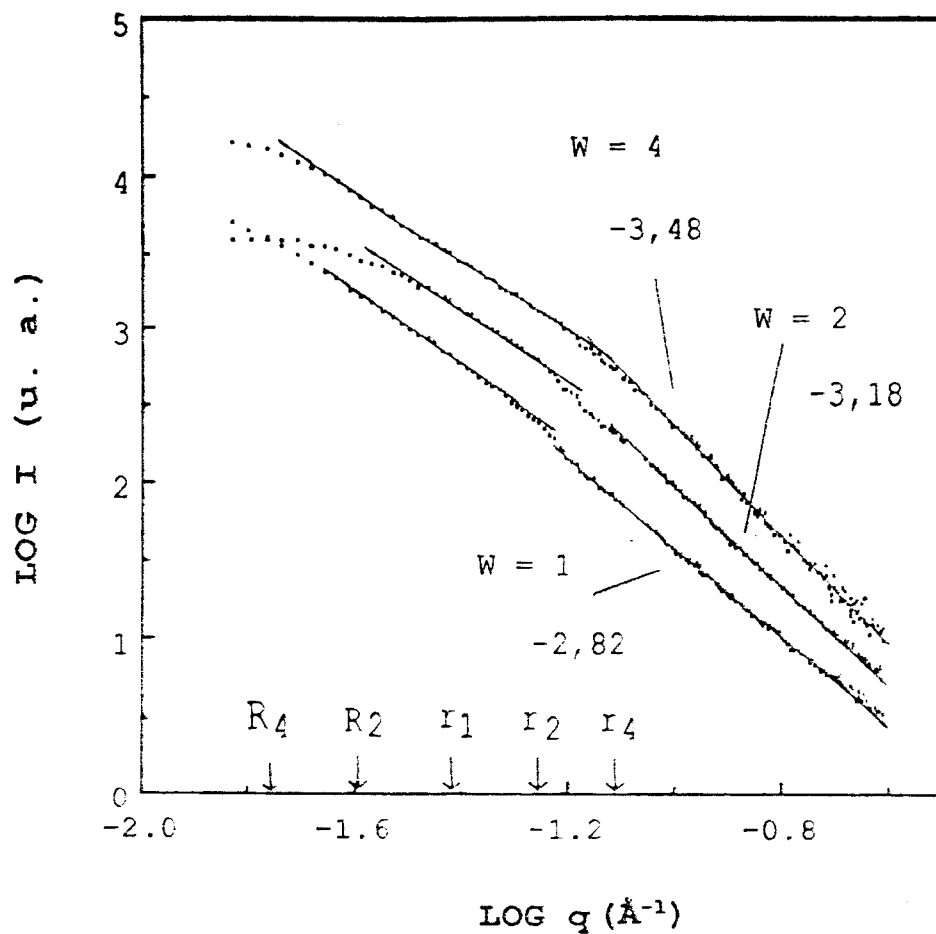


Figura 44 - Gráfico dos géis úmidos U50B1 e U50B2 cerca de 11 horas após preparação.

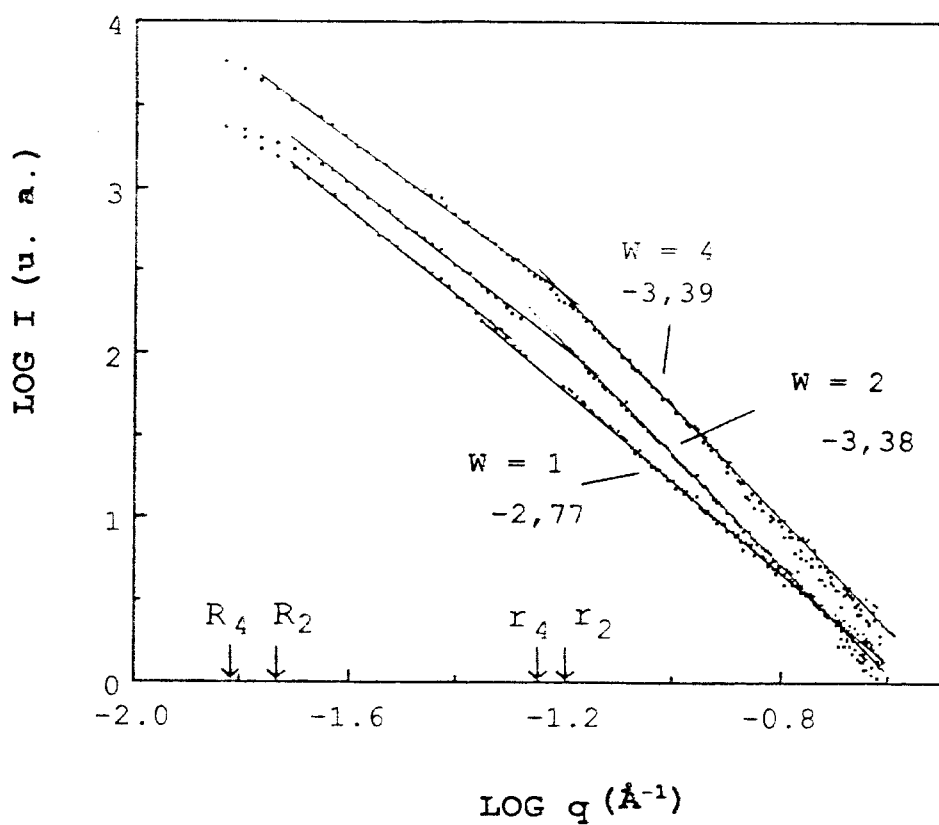


Figura 45 - Gráfico dos géis úmidos U30B1, U30B2 e U30B4 cerca de 14 horas após preparação.

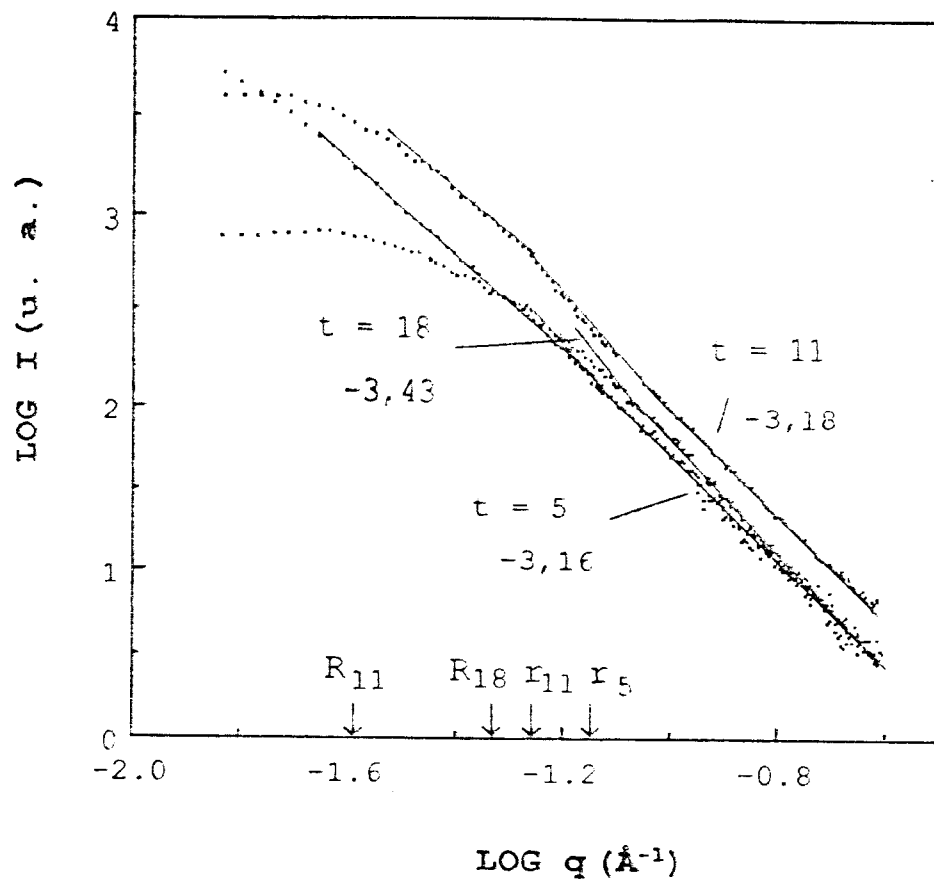


Figura 46 - Evolução no tempo (horas) do gel U50B2.

A excessão é o caso onde $W = 1$, tanto ácido como básico, cuja variação do comprimento de correlação não pode ser detectada nesta escala de medida.

Em segundo lugar, à medida que o tempo passa, os valores das dimensões fractais de massa (caso ácido) e superfície (caso básico) tendem para os valores da dimensão euclidiana, $D \rightarrow 3$ e $D_s \rightarrow 2$. Quanto às características estruturais, os géis ácidos diferem enormemente dos básicos, mesmo nos primeiros momentos da agregação. Estes últimos apresentam estruturas resultantes de um processo composto envolvendo uma agregação primária de monômeros, criando partículas fractais primárias, e uma agregação subsequente destas partículas formando uma estrutura fractal com agregados maiores (partícula secundária). No envelhecimento estas estruturas são ainda fractais mas sofrem mudanças. Um possível modelo para estes agregados é apresentado na Figura 48.

No caso da agregação em meio ácido tal estrutura composta não pode ser verificada. Inclusive, sua microestrutura parece ser mais fina, pois o comprimento de correlação da partícula maior presente em seu sistema é, às vezes, da ordem do que seria a partícula primária na agregação básica ($\approx 18\text{\AA}$). Isto sugere que o processo de agregação nas soluções ácidas deve se dar com um crescimento contínuo até que ocorra a interligação das cadeias formando um agregado infinito.

Outro ponto importante é o fato de que em nenhuma das curvas foi verificado uma região em que $\text{Log } I \propto q^{-4}$ o que sugere que esta região somente pode ser observada em q maiores.

Quanto às análises feitas com relação a R_g estão sujeitas a mudança de interpretação, pois suspeita-se que em alguns casos o sistema pode estar já em regime denso nesta faixa de q e conseqüentemente produzir uma intensidade de espalhamento resultante de interferências interparticulares.

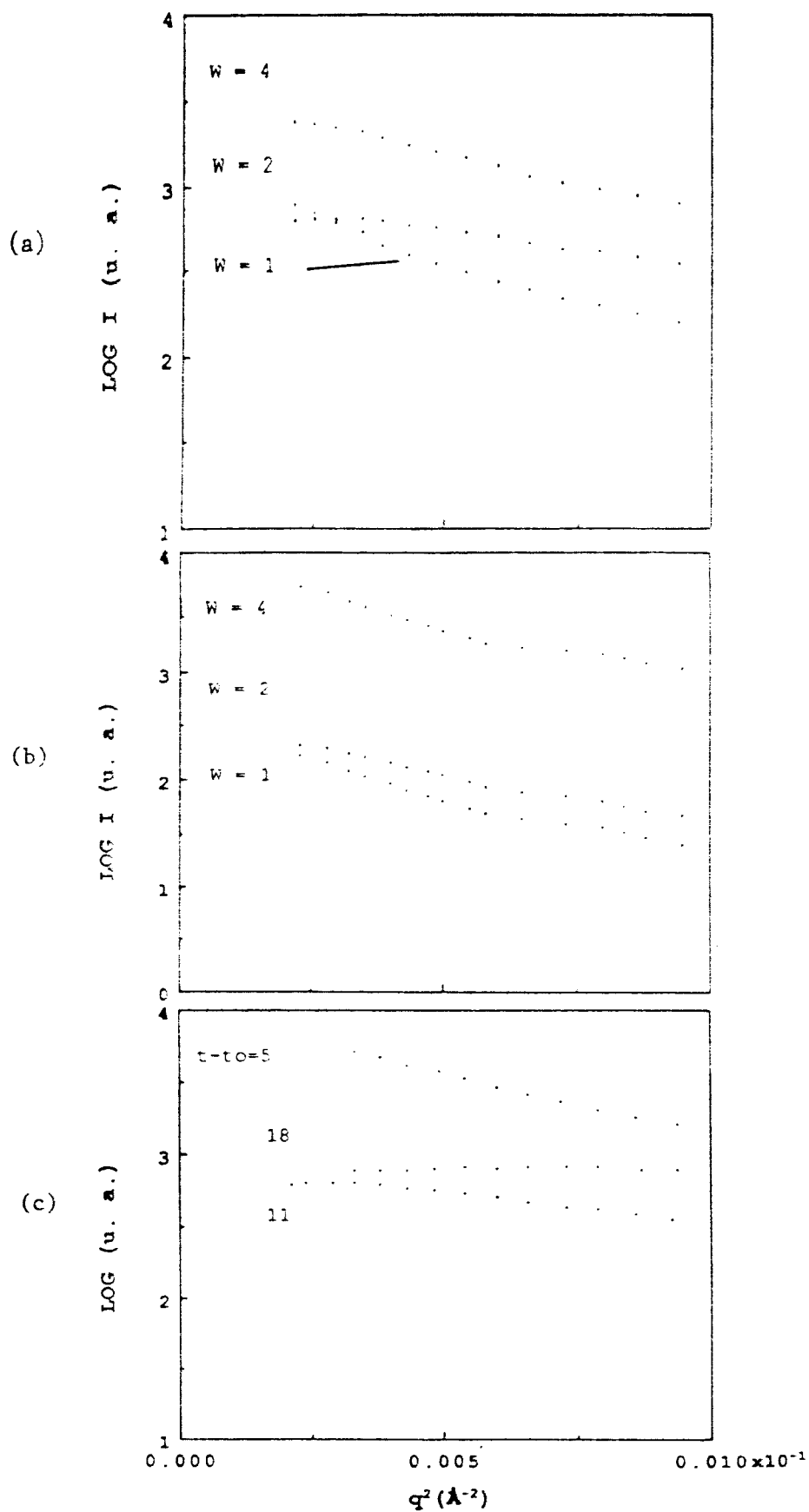


Figura 47 - Curvas de Guinier dos géis úmidos básicos (a) U50B1 e U50B2, (b) U30B1, U30B2 e U30B4, e (c) U50B2 cerca de 5, 11 e 18 horas após preparação.

6.3. Géis Secos

A caracterização destes géis foi feita usando diversas técnicas: adsorção de nitrogênio (BET), microscopia eletrônica de transmissão (MET), picnometria de mercúrio, de hélio e SAXS.

As curvas de SAXS foram analisadas em termos de um sistema de duas fases que tem fração de volume ϕ e $(1-\phi)$. Estas frações podem ser calculadas usando a equação (95)

$$\frac{1}{\pi\phi(1-\phi)} \left(\frac{S}{V}\right) = \lim_{q \rightarrow \infty} \left[I(q) q^4 \right] \frac{1}{Q}$$

Nesta expressão o valor de Q , o "invariante", é calculado integrando numericamente a curva de intensidade de espalhamento. A constante que dá o valor do limite de $I(q)q^4$ em q grandes foi tirada diretamente do gráfico de Porod ($I(q)q^4 \times q$), fazendo-se a média na região do patamar. O valor de S/V foi substituído pelo valor de $S\rho_a$, onde S é a superfície específica medida por adsorção de N_2 (BET) e ρ_a é a densidade aparente medida utilizando um medidor de volume com mercúrio.

Uma vez determinadas as frações de volume teremos as densidades de cada uma das fases dadas por

$$\rho = \frac{\rho_a}{\phi} \quad \text{e} \quad \rho' = \frac{\rho_a}{1-\phi} \quad (110)$$

Entretanto, sabemos que para o aerogel poroso uma das fases é vazia, o que nos dá as seguintes opções de interpretação (Figura 49)

(a) As partículas sólidas espalhadoras de densidade ρ constituem a fração ϕ e os poros de densidade zero constituem a fração $1-\phi$ do volume.

(b) As "partículas" espalhadoras detectadas são os poros que ocupam a fração ϕ e o restante, $1-\phi$ do volume, corresponde a matriz de

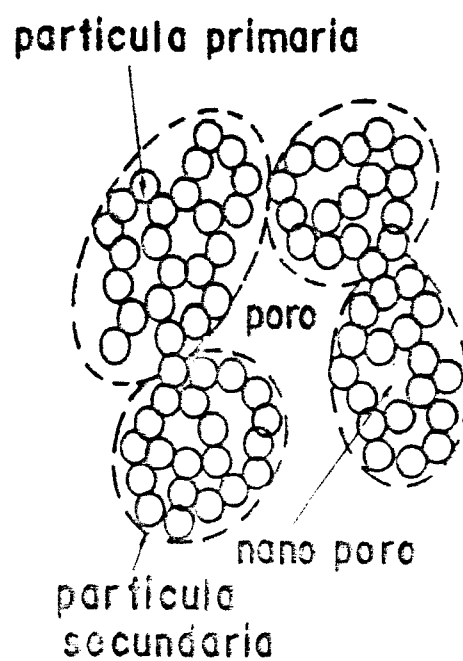


Figura 48 - Modelo do agregado básico formado por um processo composto.

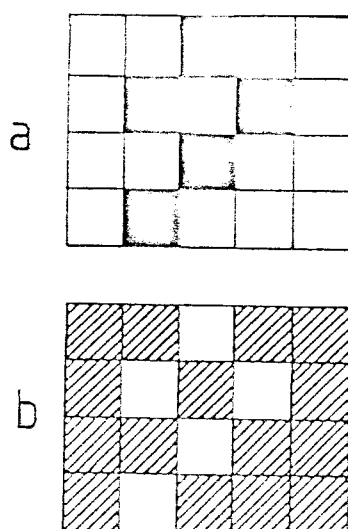


Figura 49 - Esquema do sistema de duas fases. (a) Modelo de matriz densa e (b) de matriz leve.

densidade ρ' .

A escolha de (a) ou (b) deve ser feita levando em conta os resultados calculados para cada uma destas frações. Estes devem fornecer valores com sentido físico real, lógico e compatível com resultados obtidos com as outras técnicas (picnometria e MET).

Os demais parâmetros determinados para estes materiais já foram definidos.

- Aerogéis preparados a partir de géis úmidos não envelhecidos

Estes são feitos a partir de soluções neutras, ácidas e básicas, $W = 4$, de composição variando de 20 a 60% de TMOS em volume, que sofreram secagem hipercrítica logo após a gelificação.

Na Tabela 8 apresentamos dados determinados por adsorção de N_2 (S), picnometria de mercúrio (ρ_a), de hélio (ρ_M) e os valores l correspondentes ao diâmetro médio das partículas presentes em micrografias (MET).

Na Figura 50 vemos o comportamento da superfície específica conforme a variação de composição e pH. Para cada composição observamos que $S_{\text{ácido}} > S_{\text{neutro}} > S_{\text{básico}}$.

Uma vez que os géis ácidos têm densidades aparentes maiores e superfície específica menores podemos concluir que os poros presentes nestes géis têm dimensões menores que aqueles dos géis básicos.

Na Figura 51 graficamos os valores de ρ_a e ρ_M . Enquanto o primeiro parâmetro apresenta o comportamento esperado, isto é, ρ_a cresce com a porcentagem de TMOS, os valores de ρ_M não mostram tendências lógicas com a composição. O principal ponto é que mesmo em escala de comprimento da dimensão do elemento He a matriz não atinge o valor da densidade da sílica fundida ($2,2 \text{ g/cm}^3$). Pode-se explicar este fato de duas maneiras: ou a matriz do aerogel não é constituída apenas de SiO_2 mas também de radicais hidroxilas e orgânicos que modificam o valor da densidade, ou existe uma porosidade ainda abaixo desta escala (nanoporosidade).

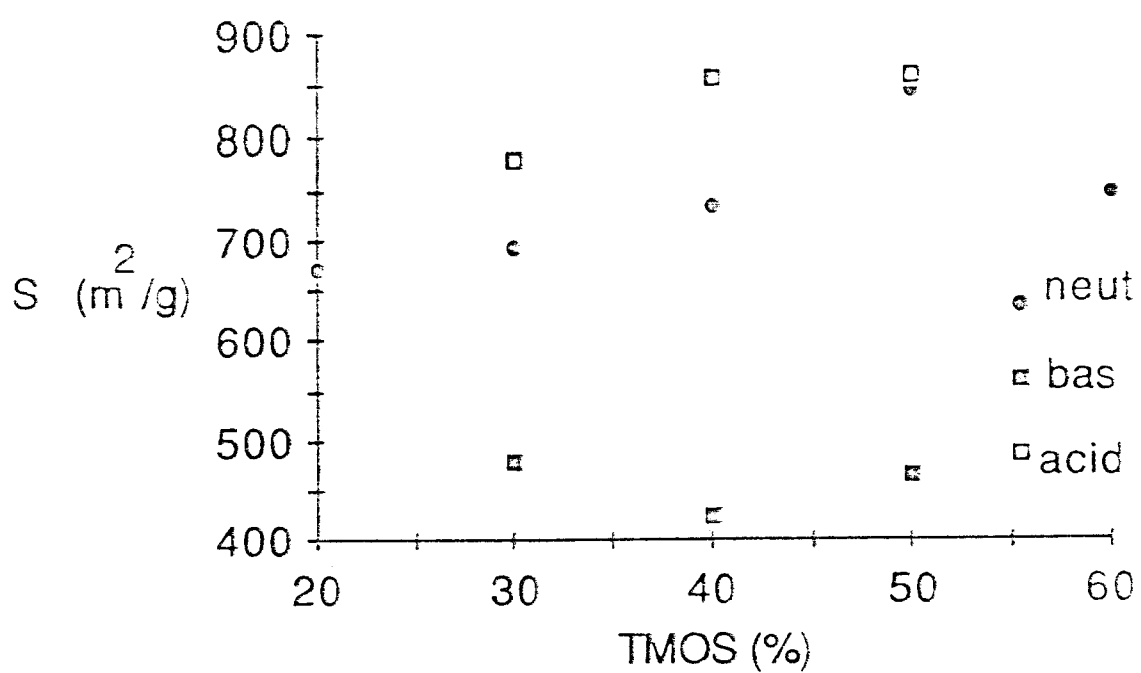


Figura 50 - Gráfico da superfície específica em função do teor de TMOS e pH da solução inicial.

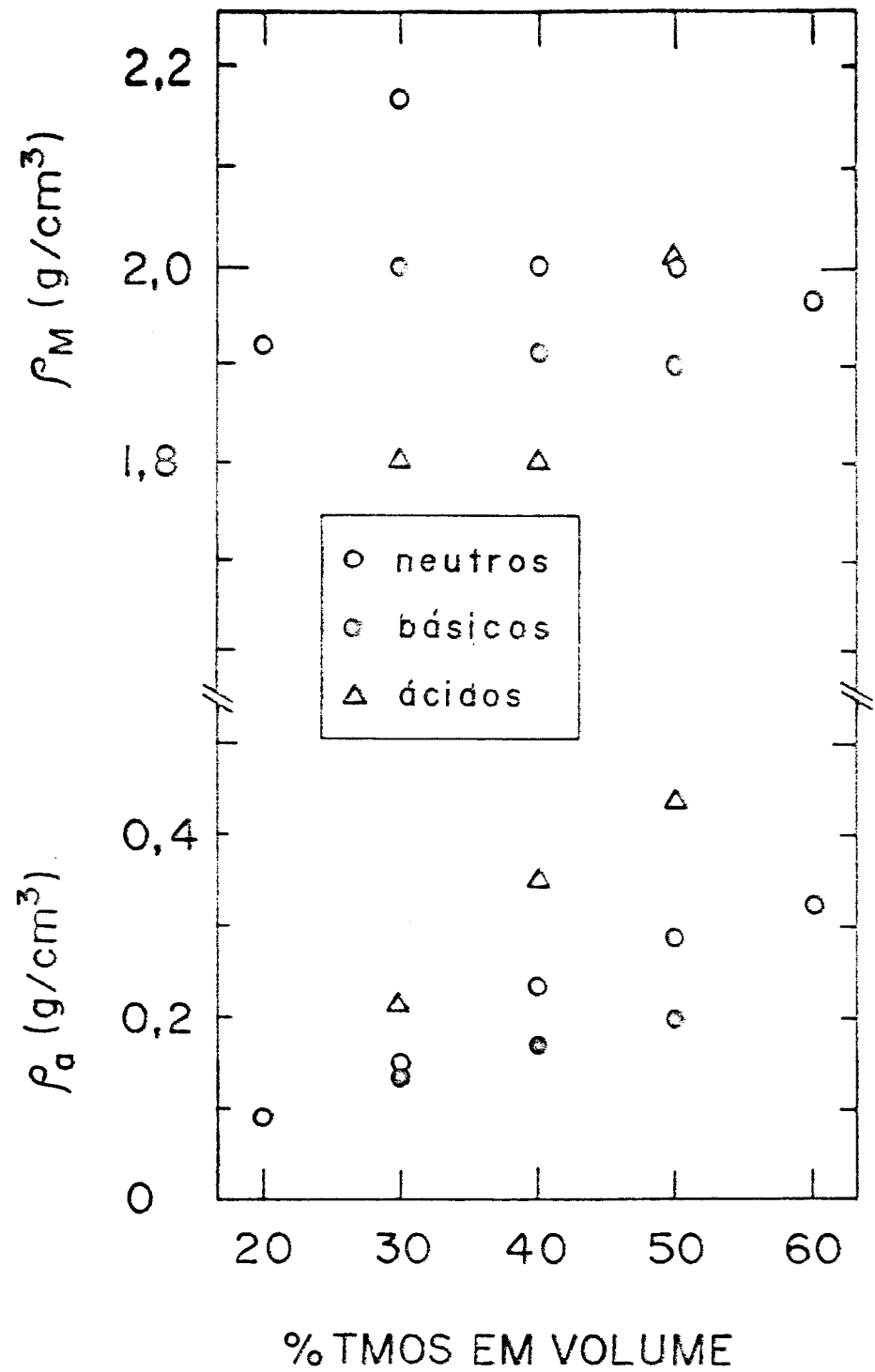


Figura 51 - Gráfico da densidade aparente e da densidade da matriz conforme o teor de TMOS e pH da solução inicial.

Fazendo uma média de ρ_M para cada grupo que possui o mesmo pH inicial encontramos a seguinte tendência: o grupo dos géis ácidos tem em média menor densidade ρ_M seguido dos básicos e dos neutros.

Tabela 8

Parâmetros obtidos para os aerogéis não envelhecidos na fase úmida através de diversas técnicas. Os erros no valor de l , diâmetro médio da partícula medido com MET, referem-se à dispersão dos tamanhos medidos.

| Aerogel | ρ_a (g/cm ³) | ρ_M (g/cm ³) | l (Å) | S (m ² /g) |
|---------|-------------------------------|-------------------------------|----------|-------------------------|
| A20N | 0,10 | 1,92 | 77 ± 5 | 672 |
| A30N | 0,15 | 2,17 | 84 ± 5 | 695 |
| A40N | 0,23 | 2,00 | 109 ± 5 | 734 |
| A50N | 0,28 | 2,01 | - | 848 |
| A60N | 0,32 | 1,96 | - | 748 |
| A30A | 0,21 | 1,80 | 71 ± 5 | 782 |
| A40A | 0,35 | 1,79 | 85 ± 5 | 859 |
| A50A | 0,43 | 2,07 | - | 862 |
| A30B | 0,14 | 2,02 | 126 ± 8 | 479 |
| A40B | 0,17 | 1,91 | 130 ± 10 | 425 |
| A50B | 0,20 | 1,87 | - | 465 |

Isto pode indicar que o gel ácido contém mais água em sua microestrutura ou que o volume da nanoporosidade é maior que nos demais.

Na quarta coluna da Tabela 8 apresentamos os valores médios dos tamanhos dos agregados medidos diretamente no microscópio de transmissão. Devemos salientar que os valores listados não correspondem de maneira alguma a valores estatísticos. Estes valores determinados a partir de no máximo três regiões microscópicas, de onde utilizou-se apenas as partículas com

contornos mais pronunciados e destacadas do aglomerado. Com estas reservas vemos que o tamanho médio das partículas crescem no sentido $l_{\text{ácido}} < l_{\text{neutro}} < l_{\text{básico}}$. Nas Figuras 52, 53 e 54 apresentamos micrografias dos aerogéis A30N, A30A e A30B, respectivamente. Nestas podemos observar que, na realidade, tem-se uma distribuição de tamanhos, de maneira que um único valor para l não é adequado para caracterizar o sistema. Nas fotos notamos que o gel básico é o que apresenta partículas maiores e mais esféricas. A estrutura microporosa destes materiais não pode ser analisada, pois é destruída na técnica de preparação. E o que seria a estrutura nanoporosa não pode ser vista por falta de resolução.

Nas Figuras 55(a), (b) e (c) mostramos os gráficos de $\text{Log } I(q) \times \text{Log } q$ obtidos por SAXS para os aerogéis neutros, ácidos e básicos, respectivamente. Todas apresentam duas regiões lineares. Na região de q grande tem-se sempre o mesmo valor de μ_1 previsto pela lei de Porod, $\mu_1 = 4$. Isto significa que a superfície da partícula primária verificada nos géis básicos como sendo fractal, passa a ser lisa, não fractal ($D_s = 2$), pelo menos em escalas de comprimento abaixo da escala dada por r .

Nas regiões de q menores podemos, principalmente nos géis de baixo teor de TMOS, encontrar uma faixa estreita onde se verifica uma lei de potência. Os valores de μ_2 aí determinados, foram interpretados como a dimensão fractal de massa baseado na hipótese de que o aerogel é um sólido poroso formado da agregação de partículas com dimensões coloidais.

Os géis básicos apresentam o maior valor médio de $\mu_2 = 2,5 \pm 0,1$ seguido dos neutros onde $\mu_2 = 2,4 \pm 0,1$. Isto revela que estes géis são constituídos de partículas mais densas que no caso ácido ($\mu_2 = 2,23 \pm 0,02$) pois sabemos que a densidade de um fractal vai com r_0^{D-3} , onde r_0 é o raio da esfera centrada no objeto. Os géis básicos apresentaram aparentemente, uma faixa maior de concordância com a lei de Porod (até $\approx 14\text{\AA}$). Por outro lado, as curvas indicaram uma só ordem de R , relacionado à escala de tamanho do agregado.

Nas Figuras 56(a), (b) e (c) mostramos os gráficos de Guinier

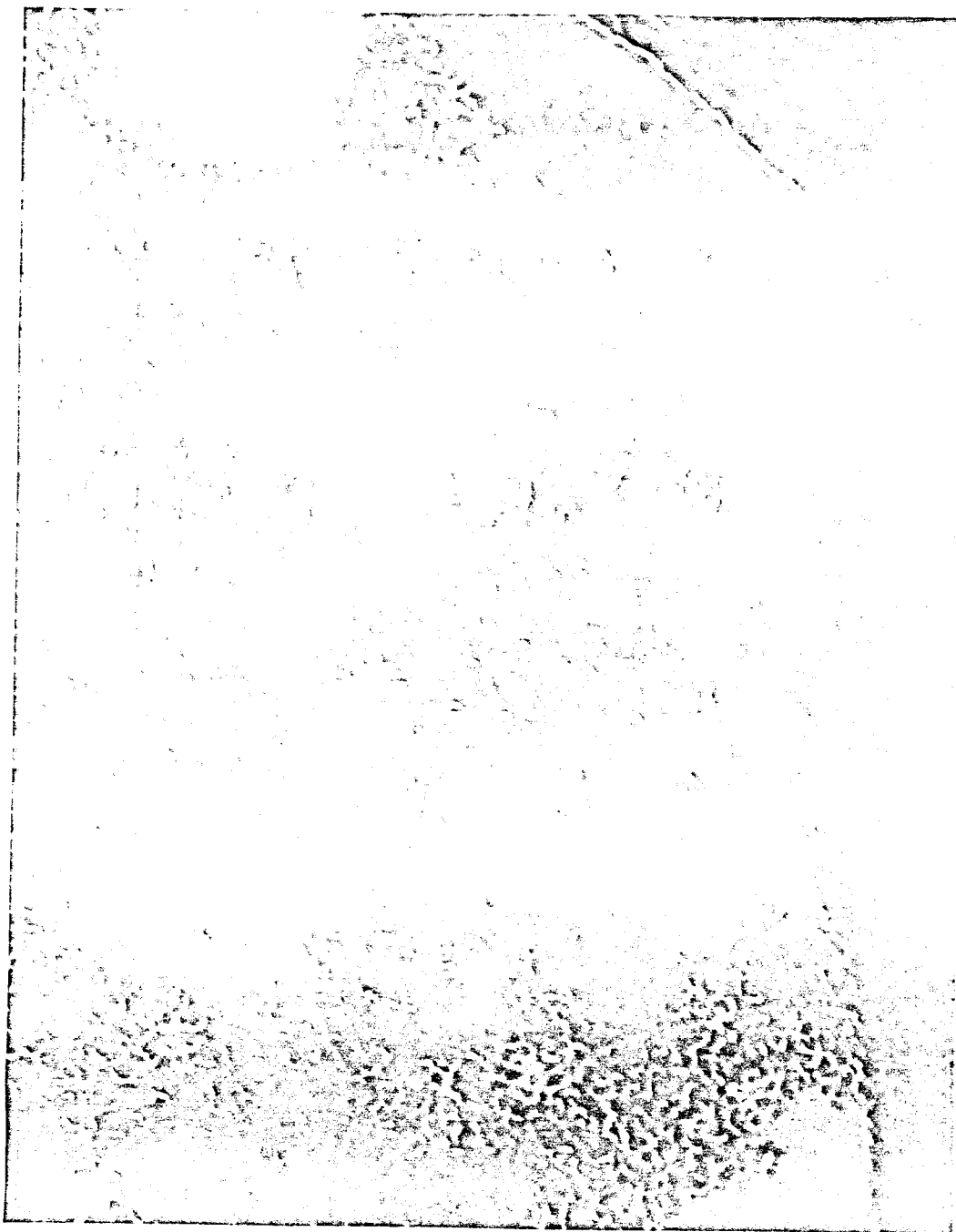


Figura 52 - Micrografia do aerogel A30N sem envelhecimento na fase úmida (— = 300Å).

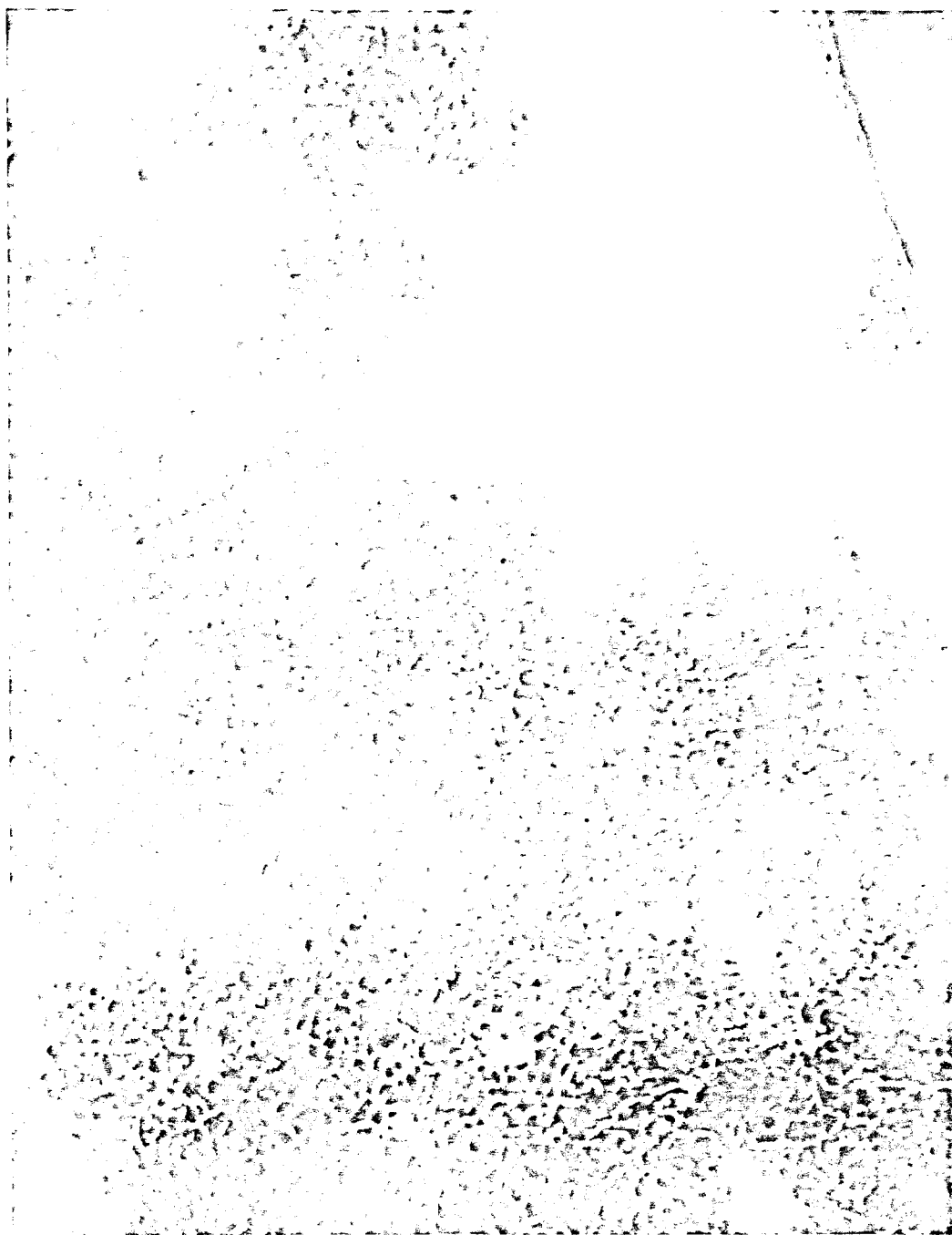


Figura 53 - Micrografia do aerogel A30A sem envelhecimento na fase úmida (— = 300Å).

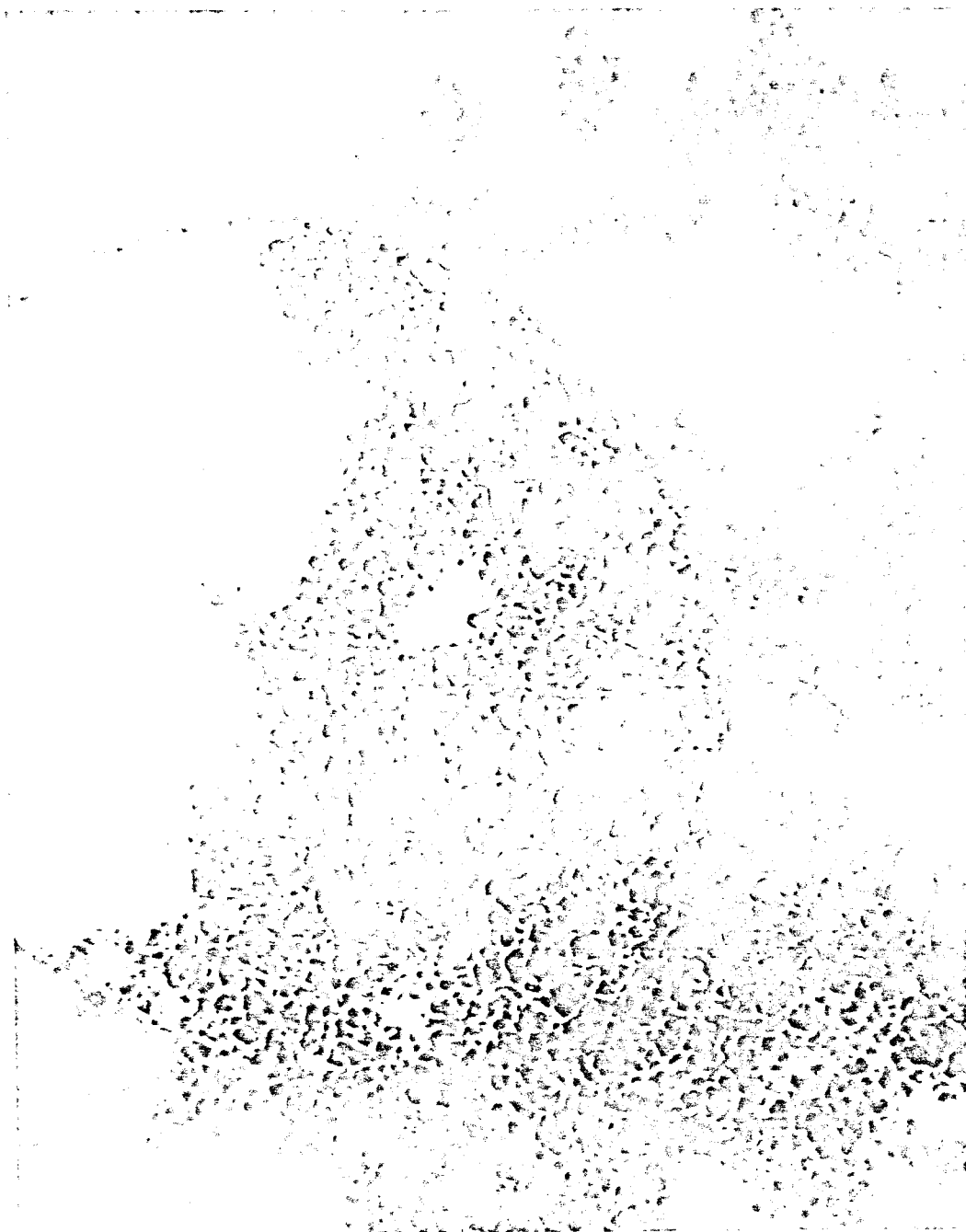


Figura 54 - Micrografia do aerogel A30B sem envelhecimento na fase úmida (— = 300Å).

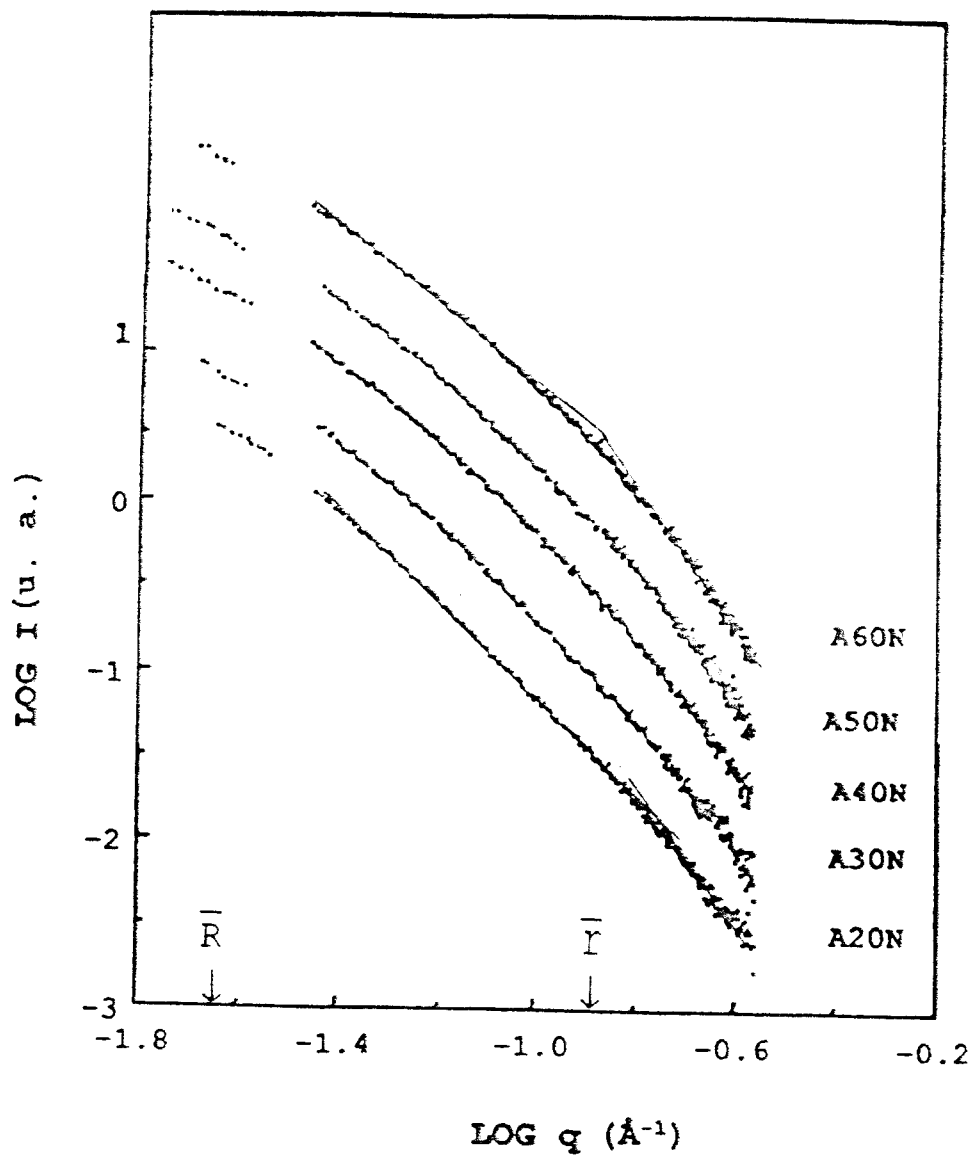
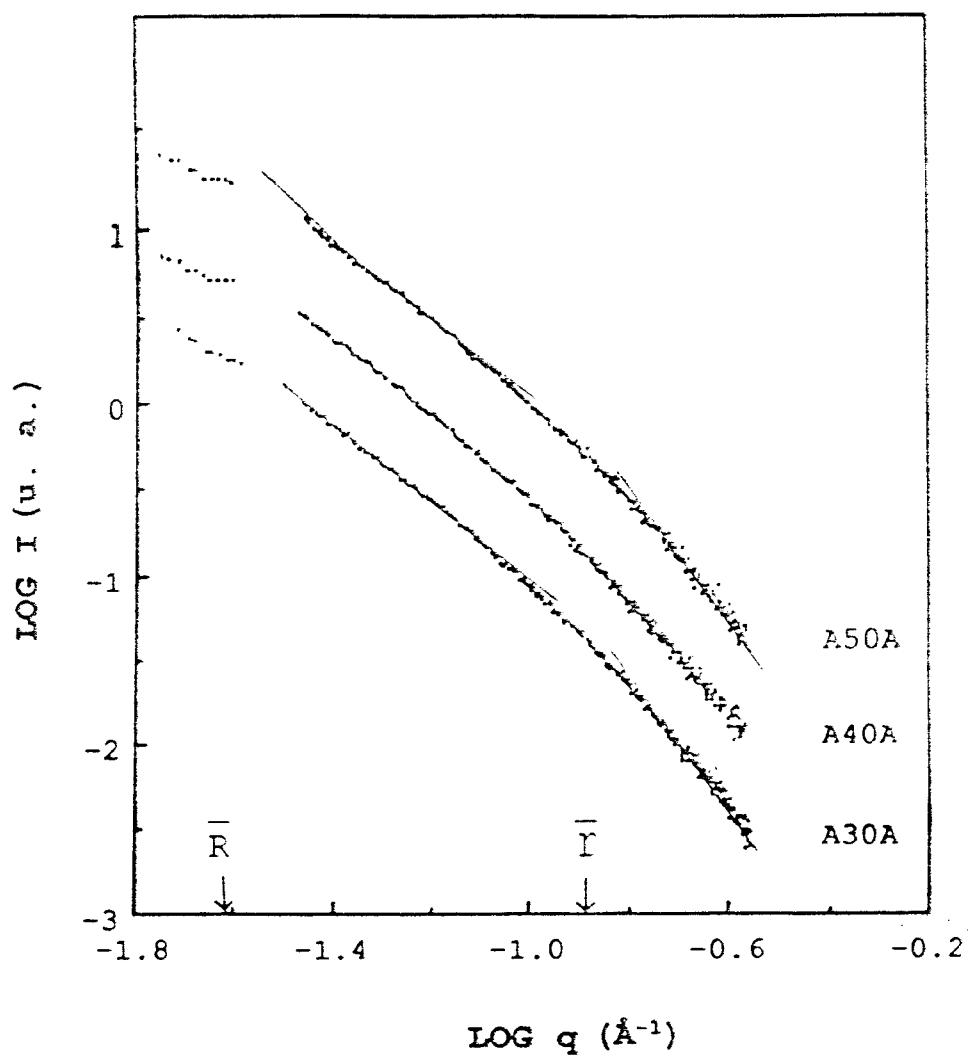
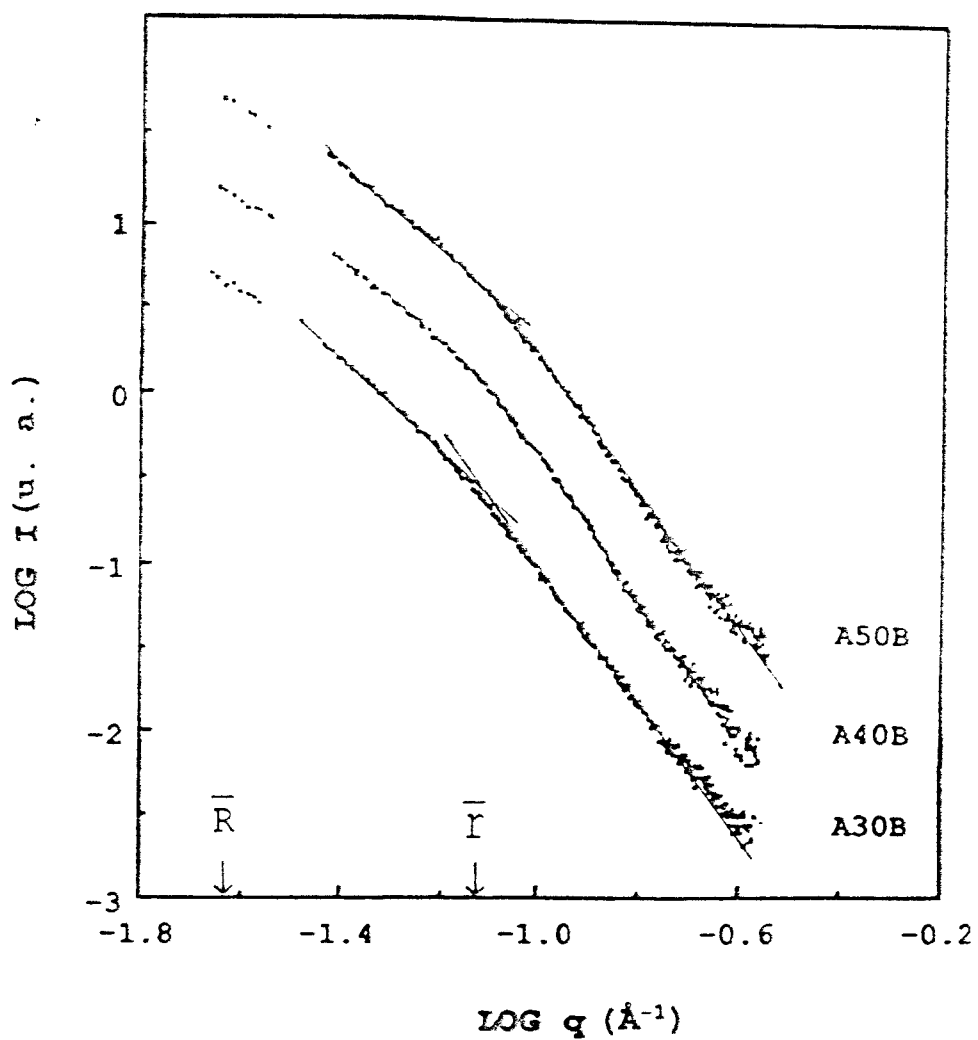


Figura 55 - Curvasdos aerogéis sem envelhecimento na fase úmida
(a) Aerogéis neutros



(b) Aerogéis ácidos



(c) Aerogéis básicos

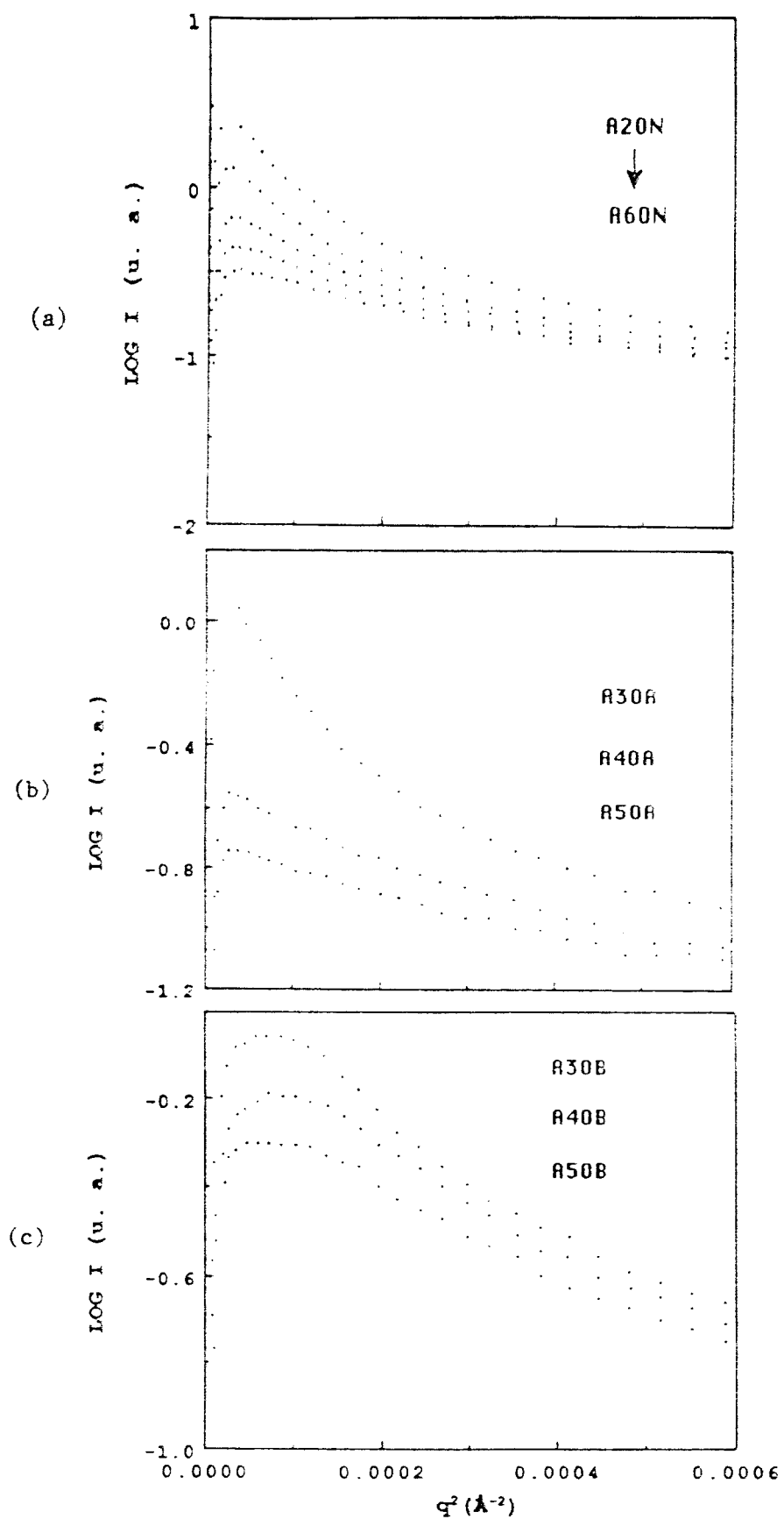


Figura 56 - Curvas de Guinier dos aerogéis da Figura 55.
 (a) neutros, (b) ácidos e (c) básicos.

destes materiais. Os valores de R_g obtidos através deles apresentam um comportamento totalmente diferente daquele verificado para R e decresce à medida que a proporção de TMOS aumenta em todos os aerogéis. Devemos lembrar que neste caso temos um sistema de partículas muito próximas (sistema denso) que fornece uma informação da intensidade espalhada que está sofrendo interferência das partículas. Não podemos interpretar os valores de R_g como comprimento de correlação e nem compará-los com os tamanhos obtidos nas micrografias.

Tabela 9

Parâmetros obtidos por SAXS a partir de aerogéis sem envelhecimento na fase úmida.

| Aerogel | r (Å) | μ_2 | R (Å) | R_g (Å) | ρ' (g/cm ³) | ρ (g/cm ³) | ϕ (%) |
|---------|-------|---------|-------|-----------|------------------------------|-----------------------------|------------|
| A20N | 6 | 2,70 | 39 | 195 | 0,10 | 2,7 | 4 |
| A30N | 8 | 2,43 | 41 | 180 | 0,16 | 2,7 | 6 |
| A40N | 8 | 2,25 | 47 | 137 | 0,25 | 2,5 | 10 |
| A50N | 8 | 2,19 | 50 | 118 | 0,32 | 2,5 | 13 |
| A60N | 9 | 2,23 | 40 | 96 | 0,38 | 2,2 | 15 |
| A30A | 8 | 2,23 | 41 | 159 | 0,24 | 2,4 | 9 |
| A40A | 8 | 2,28 | 41 | 100 | 0,42 | 2,2 | 16 |
| A50A | 7 | 2,17 | 41 | 81 | 0,53 | 2,4 | 20 |
| A30B | 12 | 2,67 | 39 | 114 | 0,14 | 2,4 | 6 |
| A40B | 14 | 2,42 | 40 | 96 | 0,18 | 2,6 | 7 |
| A50B | 14 | 2,39 | 50 | 90 | 0,22 | 2,4 | 8 |

O valor da densidade da matriz calculada em termos de um sistema de duas fases parece, à princípio, ser melhor descrito pelo modelo (b), pois as densidades de matriz dadas por ρ estão acima dos valores reais de densidade para a sílica. Entretanto, desta maneira, optamos pela descrição do sistema como uma matriz de baixa densidade que ocupa uma fração de volume de cerca de 95%. Esta conclusão vai de encontro às medidas de densidade com picnometria

de He, que verifica uma matriz densa.

Neste ponto devemos voltar aos parâmetros experimentais usados neste cálculo. Em termos de erro da densidade aparente não chegamos a mudanças significativas. Contudo, sabemos que a superfície específica foi medida utilizando uma técnica limitada inferiormente por um tamanho de molécula maior que o limite inferior investigado pelo SAXS. Esta área não computada é de grande importância no valor da superfície específica para alguns casos, dependendo logicamente da microestrutura presente no gel.

Tabela 10

Correções aproximadas da superfície específica medidas por BET e a fração de volume da matriz.

| Aerogel | $\rho_M = \rho$ (g/cm ³) | ΔS (%) | S' (m ² /g) | ϕ' (%) |
|---------|--------------------------------------|----------------|--------------------------|-------------|
| A20N | 1,92 | 38 | 929 | 5 |
| A30N | 2,17 | 22 | 847 | 7 |
| A40N | 2,00 | 15 | 847 | 11 |
| A50N | 2,01 | 7 | 897 | 14 |
| A60N | 1,96 | 9 | 817 | 16 |
| A30A | 1,80 | 26 | 989 | 12 |
| A40A | 1,79 | 18 | 1016 | 20 |
| A50A | 2,07 | 5 | 909 | 21 |
| A30B | 2,02 | 18 | 564 | 7 |
| A40B | 1,91 | 30 | 556 | 9 |
| A50B | 1,87 | 24 | 579 | 11 |

Na Tabela 10 mostramos o que seria a correção a ser feita no valor da superfície específica medida para descrever os resultados em termos do modelo (a) (partículas espalhadoras de densidade ρ_M).

Estes cálculos foram realizados caminhando no sentido inverso dos cálculos da Tabela 9, ou seja, partimos de $\rho = \rho_M$, estimamos a partir da relação (110), os valores da superfície específica S' , e

a fração de volume da matriz ϕ' .

Como vemos a contribuição para a superfície (ΔS) da fração de poros não detectáveis pelo método BET com N_2 é relativamente importante, mas plausível, no caso de aerogéis de baixo teor de TMOS (<40%) e naqueles feitos em meio básico, embora a fração de volume da matriz não se modifique tanto.

Concluimos que, na média, a microestrutura dos aerogéis não envelhecidos feitos com $W = 4$ é formada por uma matriz densa que ocupa um volume muito pequeno quando o teor de TMOS é baixo ou quando o catalizador é básico (caso (a) da Figura 57). Para teores de TMOS maiores ou para catalizador ácido a matriz passa a ser mais leve se expandindo mais para dentro do volume total (caso 57(b)). Em ambos os tipos de matrizes podemos supor que nanoporos estejam presentes de maneira a diminuir a densidade referente àquela da sílica, o que seria corroborado pela verificação de $\mu_2 < 3$ (fractal de massa).

- Aerogéis preparados a partir de géis úmidos envelhecidos e xerogéis

Estes são aerogéis secos com 50% de TMOS, $W = 4$, feitos em meios básicos, que quando úmidos sofreram envelhecimento em estufa à temperatura de aproximadamente 53°C por 8 e 16 dias. Um deles, o aerogel A50B4T0, sofreu o processo de secagem em seguida à sua preparação, gelificando dentro do autoclave. Neste ítem apresentaremos também resultados para alguns xerogéis feitos a partir de sílica coloidal comercial, não contendo radicais orgânicos, cuja distribuição nominal de tamanhos é conhecida.

Realizaram-se nestes materiais as mesmas caracterizações discutidas no ítem anterior. Na Tabela 11 alguns destes dados são listados.

Através da picnometria de He verificou-se que a densidade da matriz do aerogel gelificado diretamente no autoclave é maior que o aerogel feito com a mesma composição e mesmo pH pelo processo normal de gelificação sem envelhecimento seguido de secagem. Logo a gelificação dentro do autoclave provoca uma certa densificação da matriz que pode estar relacionada à pressão utilizada no processo

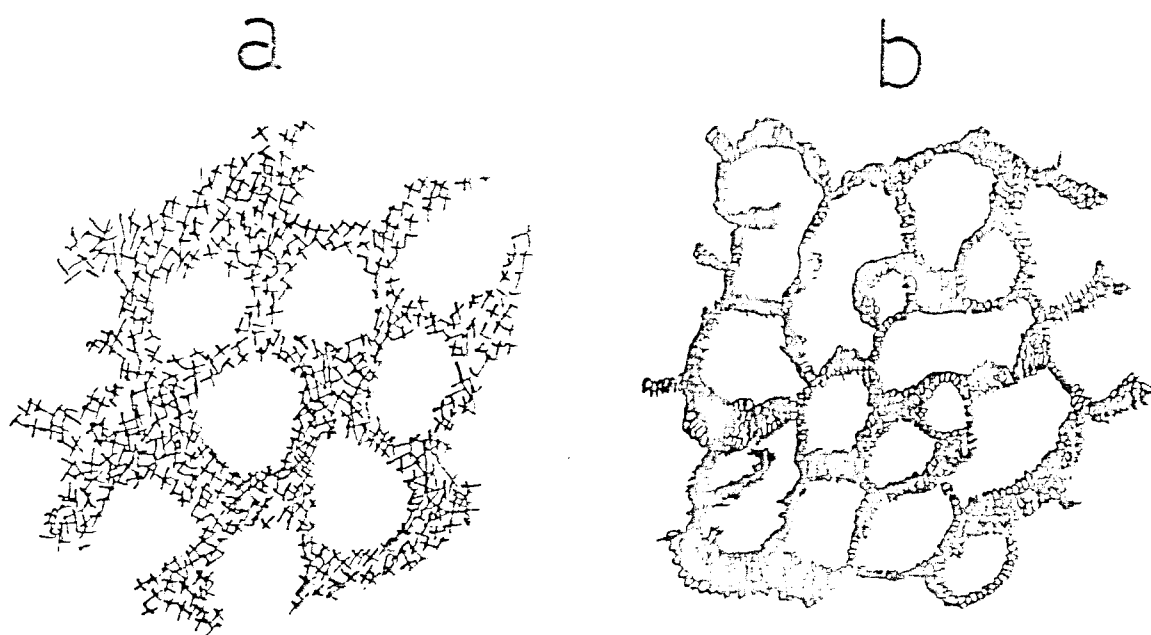


Figura 57 - Modelos de matriz para aerogéis com densidade aparente mais alta (a) e mais baixa (b).

de secagem hipercrítica dos géis.

No caso dos géis envelhecidos não verificamos tantas mudanças na densidade da matriz ne mesmo com o aumento do tempo de envelhecimento.

Os xerogéis, por sua vez, já apresentaram matrizes completamente densificadas com ρ_M igual ao da sílica fundida.

Observações no MET mostraram que os xerogéis também apresentam uma distribuição de tamanhos. O valor médio se encontra no limite superior do valor nominal, no caso do XNAL, e o centro da distribuição verificada para XSL é exatamente a especificação do tamanho da partícula do Cab-O-Sil fornecido pelo fabricante. Uma micrografia de XSL é mostrada na Figura 58. Não foram feitas micrografias para os aerogéis.

Tabela 11

Parâmetros obtidos para os aerogéis envelhecidos na fase úmida e xerogéis através de diversas técnicas.

| Gel | ρ_a (g/cm ³) | ρ_M (g/cm ³) | l (Å) | S (m ² /g) |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|----------|-------------------------|
| A50B4TC | 0,17 | 1,96 | - | 380 |
| A50B4T8 | 0,18 | 1,89 | - | 423 |
| A50B4T16 | 0,19 | 1,89 | - | 621 |
| XNAL | 1,13 | 2,25 | 189 ± 10 | 133 |
| XNALB | 0,93 | - | - | 140 |
| XSL | 0,34 | 2,25 | 80-200 | 176 |

Em termos de superfície específica, notamos que o envelhecimento, provoca o estreitamento dos poros de maneira a fornecerem áreas maiores para tempos maiores. Os xerogéis mostraram baixos valores de S os quais não estão distantes dos valores nominais (≈ 200 m²/g).

Na Tabela 12 apresentamos os dados do SAXS para estes géis. As curvas bilogarítmicas dos aerogéis envelhecidos são tipicamente semelhantes àqueles encontrados para A50B não envelhecido, porém com um acréscimo progressivo no pico da intensidade. Todos

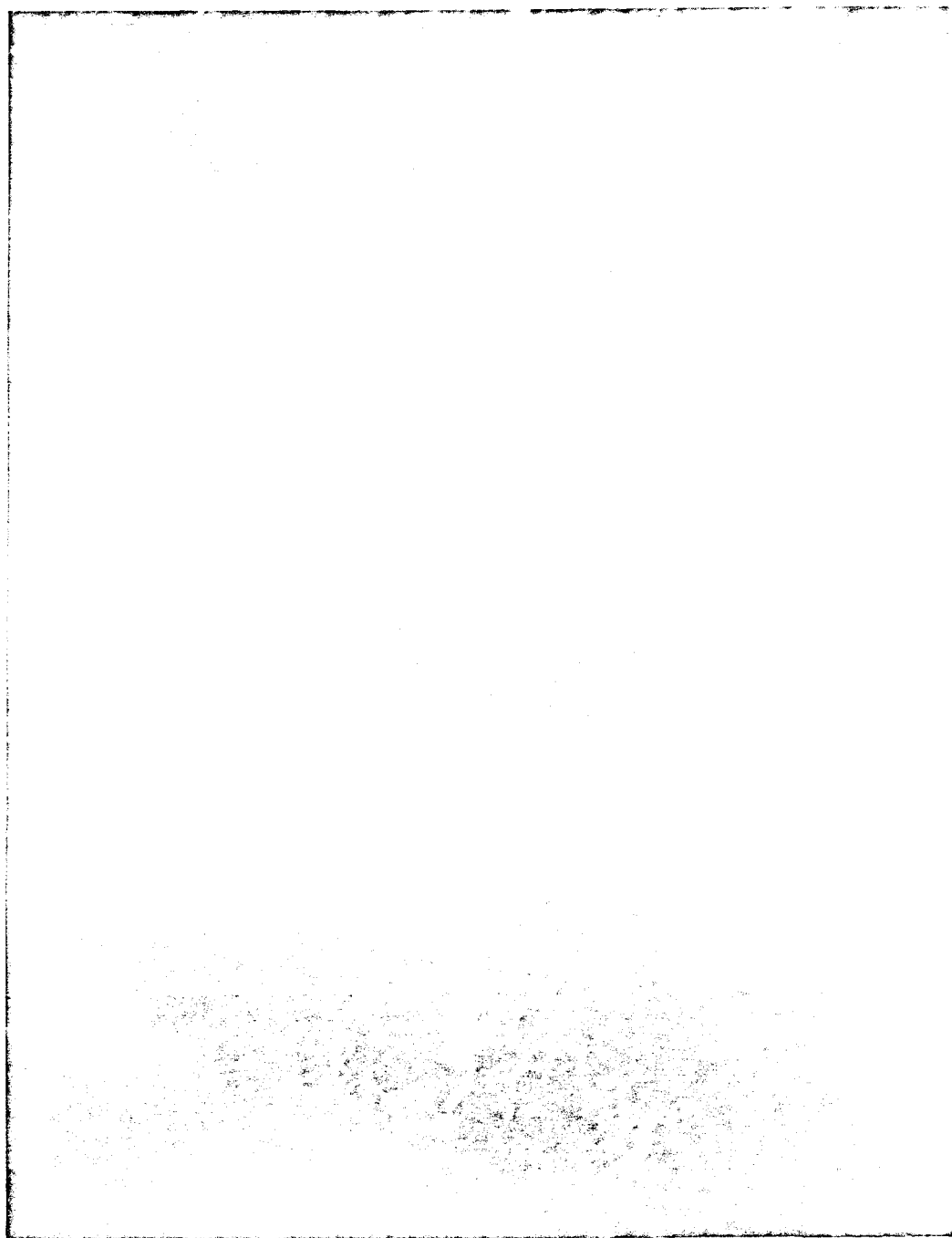


Figura 58 - Micrografia do xerogel XSL (— = 300Å).

mostraram na região de q alto, uma inclinação igual a -4 , assim como a mesma escala de r . Na região de q menores mediu-se μ_2 (valores listados na tabela) que no caso dos envelhecidos não apresentou mudança significativa, mas para A50B4T0 já se verifica uma pequena queda.

Para os xerogéis verificou-se $\mu = 4$ em praticamente toda a extensão da curva (Figura 59) mostrando que suas partículas têm superfícies totalmente lisas e que sua dimensão deve estar no limite ou acima da escala de comprimento investigada. O xerogel XNALB apresentou praticamente a mesma curva do XNAL.

Os valores de R dos géis envelhecidos permaneceram na mesma escala daquele não envelhecido.

O valor de R_g , como já comentamos, não pode ser interpretado pois foi tirado de uma região onde estão presentes efeitos de interferência.

Nas Figuras 60 mostramos as curvas de Guinier dos aerogéis (60(a)) e dos xerogéis (60(b)). Não vamos inserir aqui qualquer conclusão pela mesma razão citada no parágrafo acima.

Tabela 12

Parâmetros de SAXS obtidos para aerogéis envelhecidos na fase úmida e xerogéis.

| Gel | r (Å) | μ_2 | R (Å) | R_g (Å) | ρ' (g/cm ³) | ρ (g/cm ³) | ϕ (%) |
|----------|---------|---------|---------|-----------|------------------------------|-----------------------------|------------|
| A50B4T0 | 12 | 2,18 | 40 | 129 | 0,18 | 3,6 | 5 |
| A50B4T8 | 14 | 2,34 | 39 | 102 | 0,19 | 2,5 | 7 |
| A50B4T16 | 12 | 2,37 | 41 | 99 | 0,21 | 2,0 | 9 |
| XNAL | - | - | 35 | 55 | 1,25 | 3,6 | 26 |
| XNALB | - | - | 37 | 103 | 1,64 | 3,6 | 31 |
| XSL | - | - | 27 | 176 | 0,38 | 3,1 | 11 |

Sobre as densidades obtidas pela teoria para um sistema de duas fases, afirmamos que o mesmo acontece para estes géis. Na Tabela 13 estão listadas as possíveis correções na superfície

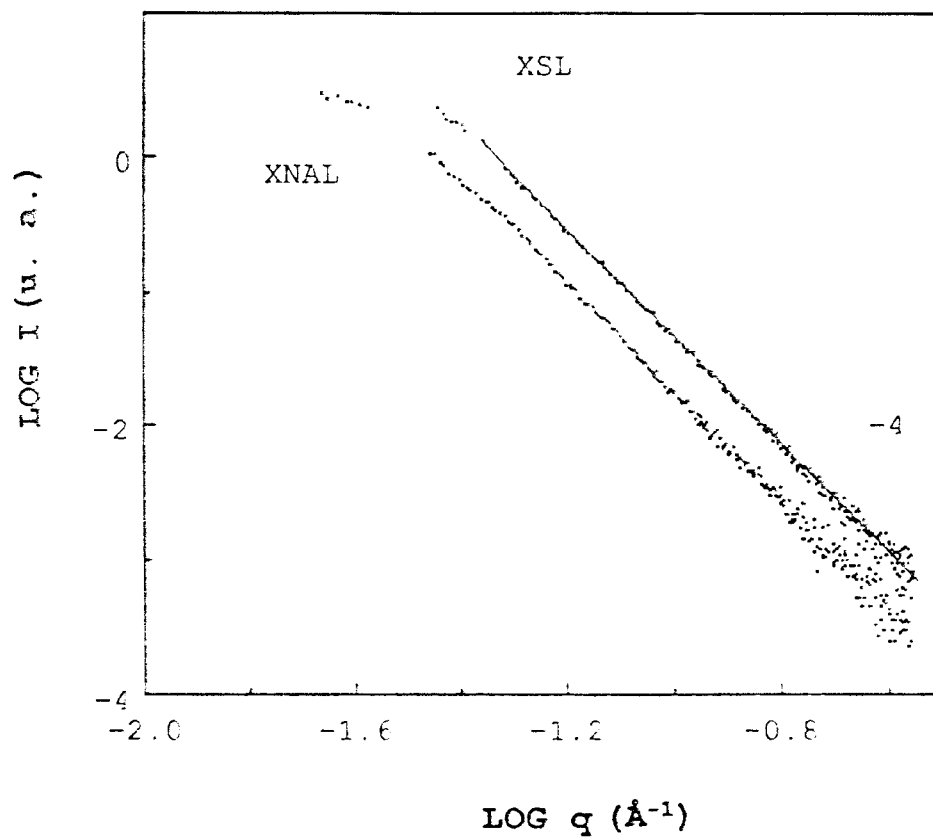


Figura 59 - Curva dos xerogéis XNAL e XSL.

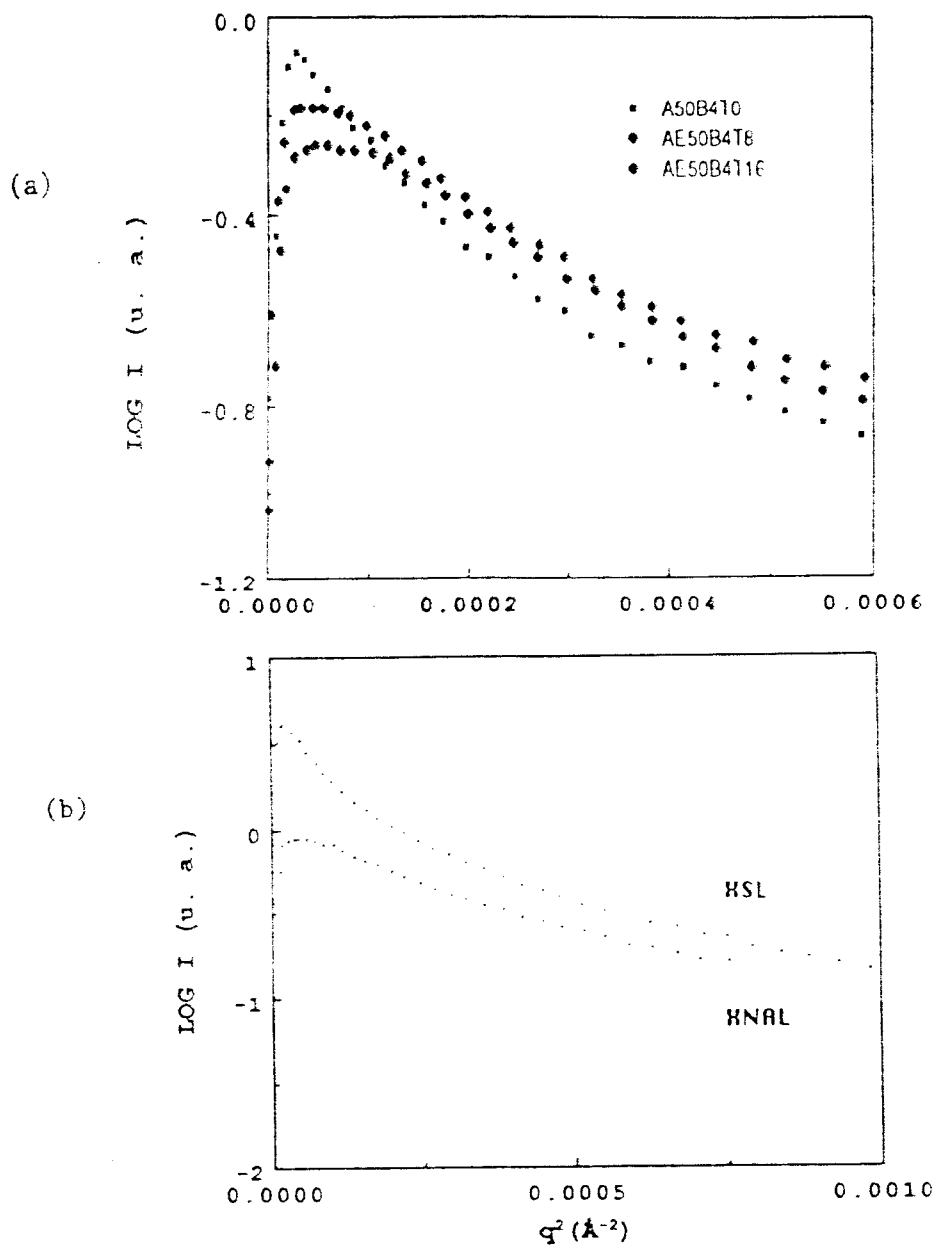


Figura 60 - Curvas de Guinier dos aerogéis envelhecidos na fase úmida e dos xerogéis.

específica e os valores corrigidos desta e da fração de volume.

A correção de superfície calculado para A50B4T0 é extremamente alta. Isto mostra uma grande diferenciação dos géis fabricados pelo processo normal.

Para os envelhecidos verificamos uma correção menor para um tempo maior, o que pode significar que o gel mais velho teve alguns dos seus poros, dentro da faixa de 4 a 20Å, preenchidos durante o período de envelhecimento.

Em termos de volume da matriz vemos que o A50B4T0 tem uma correção bastante importante uma vez que o valor da sua superfície também o tem. O mesmo não é observado nos envelhecidos, que mesmo com relação a A50B não apresenta mudanças significativas.

Podemos ver ainda que até os xerogéis teriam correções razoáveis de suas superfícies e frações de volume das matrizes, sem entretanto distancia-las do valor nominal.

Tabela 13

Correções aproximadas da superfície específica medida por BET e da fração de volume da matriz.

| Gel | $\rho_M = \rho$ (g/cm ³) | ΔS (%) | S' (m ² /g) | ϕ' (%) |
|----------|--------------------------------------|----------------|------------------------|-------------|
| A50B4T0 | 1,96 | 77 | 673 | 9 |
| A50B4T8 | 1,89 | 29 | 546 | 10 |
| A50B4T16 | 1,89 | 7 | 667 | 10 |
| XNAL | 2,25 | 17 | 156 | 50 |
| XSL | 2,25 | 34 | 236 | 15 |

Destas medidas podemos concluir que no processo de envelhecimento dos géis úmidos a matriz, aparentemente nanoporosa, não sofre mudanças, mas na escala de tamanho de poros acima de uma determinada faixa ($\approx 20\text{Å}$) verifica-se o aumento da superfície específica relacionado ao estreitamento destes poros.

Como não conseguimos detectar mudanças na dimensão fractal com o envelhecimento sugerimos que medidas mais precisas podem ser feitas com envelhecimento de géis feitos em meio ácido uma vez que pequenos períodos de envelhecimento não alteram significativamente

a microestrutura presente no gel úmido.

6.4. Géis Densificados

Estes géis foram obtidos da oxidação a 500°C seguido de tratamento térmico de até 1080°C durante diversos períodos de tempo (mais detalhes no item 5.1). O comportamento clássico de Porod (interfaces bem definidas e lisas) foi obedecido durante toda a sinterização. Logicamente este efeito vem do tratamento térmico que fornece energia suficiente para rearranjo da estrutura. Os parâmetros estruturais indicam densidades aparentes crescentes embora a densidade da matriz já tivesse atingido densificação total. Devido a densificação estar em estágio já avançado não pudemos obter informações mais detalhadas sobre o sistema. Estes estudos devem ser feitos em fase bem mais inicial utilizando tratamento isotérmico a mais baixas temperaturas.

CAPITULO 7

CONCLUSÕES GERAIS

As curvas bilogarítmicas de espalhamento apresentaram-se principalmente em três formas (Figura 61):

- I - Curva com uma inclinação bem definida, $-\mu$, representando uma estrutura fractal típica de extensão R formado de partículas da ordem de b, a menor partícula presente na solução (monômero).
- II- Curva com duas inclinações, $-\mu_1$ e $-\mu_2$, representando uma estrutura fractal composta de extensão R formado de partículas também fractais da ordem de r que, por sua vez, é formado por unidades b.
- III- Curva com duas inclinações, $-\mu_1 = -4$ e $-\mu_2$, representando uma estrutura fractal de massa em uma faixa estreita até R e uma estrutura fina dada por μ_2 que obedece a clássica lei de Porod.

No caso da cinética de gelificação observamos a curva I para toda a evolução do sol ácido. Interpretamos $\mu \approx 2,0$ como dimensão fractal de massa.

Na solução básica encontramos basicamente curvas da forma II onde ambas as inclinações forneceram dimensões fractais de massa para os dois tipos de partículas (primária e secundária), $\mu_1 \approx 2,4$ e $\mu_2 \approx 2,1$.

A dimensão fractal em torno de 2, como nos casos ácidos, é verificada matematicamente no modelo de agregação de agregados (C-C). Entretanto pela teoria da polidispersividade que considera uma distribuição de tamanhos na forma de lei de potência, μ é relacionado a D e τ (o expoente da distribuição). Usando $\tau = 2,2$

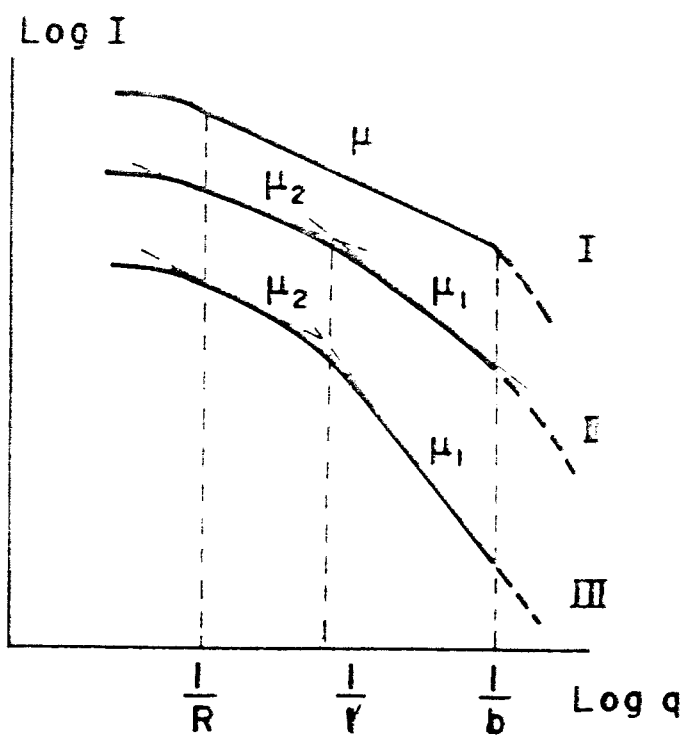


Figura 61 - Esquema das curvas presentes nos resultados.

conforme a Teoria de Percolação teríamos $\mu = 2,0$, $D = 2,5$. Os modelos que produzem estruturas com este valor de D são a agregação limitada por difusão (DLA) e a gelificação cinética (KG). O modelo KG que supõe $\tau < 2$, deve ser eliminado. Assim, o modelo DLA poderia ser dito descrever o mecanismo de formação do agregado nos sóis ácidos.

No caso básico concluímos que o mecanismo é composto de duas etapas. Uma de dimensão $\mu_1 \approx 2,1$, que ainda se enquadra no modelo DLA, e outra em faixa de escala maior, determinada por $\mu_2 \approx 2,4$ que corresponderia ao modelo C-C.

Em alguns destes experimentos ($W = 2$ e 4) verificou-se a saturação dos valores de R_g e R , a qual não sabemos dizer se corresponderia ao ponto de gelificação, visto que a técnica de SAXS não é sensível à conectividade das partículas. Entretanto, sabemos que pelo fato das medidas terem sido realizadas com soluções contidas em tubos de Lindemann, o tempo de gelificação seria bastante menor que o normal.

Resumindo, na cinética de gelificação todos os sistemas mostraram evidências de estrutura fractal. Entretanto, o valor de D para um sistema polidisperso só seria determinado, segundo Martin et al.⁽¹¹³⁾, quando conhecemos o valor de τ .

Nos géis úmidos observou-se curva de tipo I para ácidos e de tipo II para básicos com estreitamento da faixa de autosimilaridade e ligeiro aumento do valor de D . No caso especial dos básicos verificamos ainda uma transição na região de altos ângulos, onde μ_1 passa a ser relacionado à dimensão fractal de superfície nos casos onde $W = 2$ e 4 . Um esquema representando a microestrutura do agregado crescido em meio básico foi mostrado na Figura 48. A agregação em meio ácido parece ser feito continuamente, sem formação de partícula secundária, até a interligação das cadeias. Não verificamos em nenhum experimento com sóis ou géis a inclinação prevista pela lei de Porod. Isto significa que estamos investigando acima desta região, ou talvez isto seja um efeito de uma distribuição de tamanhos de partículas.

Para todos os aerogéis encontramos curvas do tipo III, onde μ_1

fornece a dimensão fractal de massa e μ_2 obedece a lei de Porod.

O processo de secagem afeta a conformação superficial dos materiais atenuando os detalhes e removendo fragmentos mais finos que apareciam anteriormente nos géis úmidos.

Um modelo de matriz densa com pequena fração de volume foi adotado baseado em medidas de picnometria de hélio. Usando este modelo deduzimos que a superfície específica medida pela técnica de adsorção de N_2 subestima, em alguns casos significativamente, a área total.

Devido ao fato de que a densidade da matriz não atinge o valor da sílica vítrea, supomos que esta matriz possui ainda nanoporos não atingidos pela técnica (Figura 48) ou que a presença de radicais hidroxila ou orgânicos modificaria a sua densidade.

Conforme a diferença de densidade de matriz separamos o grupo onde o teor de TMOS é baixo ou o catalizador é básico, que produz géis de baixa densidade aparente, do outro grupo onde o teor de TMOS é alto ou o catalizador é ácido e que produz géis de alta densidade aparente. No primeiro grupo temos matrizes mais densas que ocupam um volume muito pequeno e no segundo aqueles cuja matriz são mais leves e dilatadas. Um esquema destes é mostrado na Figura 57 (a) e (b), respectivamente.

No caso dos géis envelhecidos em comparação com aqueles não envelhecidos não se verificou mudança na dimensão fractal nem na densidade da matriz. No entanto na escala dos microporos verificou-se um estreitamento que provocou o aumento da superfície específica.

Para os géis densificados não foi encontrada uma estrutura autosimilar em nenhuma faixa da escala investigada. Certamente a alta temperatura dos tratamentos térmicos provocou um rearranjo da microestrutura.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando que este foi o primeiro trabalho contendo estudos sistemáticos sobre as diversas fases do processo sol-gel, muitos pontos podem ser melhor esclarecidos em trabalhos futuros.

A fim de melhor aproveitar a técnica de SAXS o estudo da cinética de géis deve ser feita com soluções contendo proporção molar de água abaixo de 2 e por um período de tempo maior que o investigado, para verificar o que ocorre em seguida ao saturamento de R e R_g . A evolução do gel úmido deve ser acompanhada com mais medidas ao longo do tempo, sobretudo no caso ácido onde parece haver uma descontinuidade entre as últimas medidas no úmido e aquelas do gel seco.

O expoente τ precisa ser determinado através de outra técnica, de maneira a sabermos a dimensão fractal e a sua influência sobre a determinação de D através do SAXS.

Um estudo de microscopia eletrônica de transmissão com géis úmidos seria de grande interesse para visualização das microestruturas anteriores a secagem.

Cuidados especiais devem ser tomados na escolha do recipiente contendo a amostra, para evitar possíveis contribuições de elementos presentes neste que possam mudar o comportamento do material em estudo.

Experimentos em faixas maiores de comprimento de onda (espalhamento de luz) devem complementar o estudo de uma série de géis que indicaram estruturas autosimilares acima da faixa estudada.

Medidas de espalhamento de luz e raios-X com soluções de esferas de Stöber (solução estável de partículas monodispersas feito em meio extremamente básico) com estrutura fractal com um ou uma distribuição de tamanhos bem definidos serviria para provar as teorias existentes para espalhamento por fractais poli ou monodispersos.

Em termos de géis secos, seria interessante realizar medidas comparativas (SAXS, MET, etc) utilizando processos de secagem diferentes. Por exemplo, secagem lenta em ar e secagem hiper crítica de baixa temperatura e pressão (CO_2) após troca de solvente, a fim de eliminar ao máximo as modificações da microestrutura e da matriz

observadas entre os géis úmidos e os secos.

Medidas de superfície específica utilizando gases com moléculas menores devem ser empregadas para que se possa utilizá-las na teoria do sistema de duas fases.

Pode-se ainda estudar, usando a teoria citada acima, a variação da densidade e fração de volume da matriz com teores de água abaixo do utilizado.

Todo o processo de densificação isotérmica precisa ainda ser estudado para completar o conhecimento total da transformação sol → vidro.

Em todos os casos os estudos devem ser feitos com outras técnicas além de SAXS, não só porque esta medida investiga somente uma faixa estreita de tamanhos, mas porque é insensível a determinadas configurações, como por exemplo o ponto de gelificação.

ARTIGOS PUBLICADOS SOBRE GEIS DE SILICA DURANTE O DOUTORADO

- "Optical Properties of Dye Molecules Adsorbed on Fractals Structures", D. I. dos Santos, M. A. Aegerter, C. H. Brito Cruz, M. Scarparo e J. Zarzycki - Proc. 3rd Int. Workshop on Glasses and Glass Ceramics from Gels, setembro 1985, Montpellier, France. J. Non - Cryst. Solids 82, 165 (1986).

- "A SAXS Study of Silica Aerogels", A. F. Craievich, M. A. Aegerter, D. I. dos Santos, T. Woignier e J. Zarzycki - J. Non-Cryst. Solids 86, 394 (1986).

- "Dielectric Measurements of Amorphous Silica Aerogels", D. I. dos Santos, E. C. Ziemath, H. C. Basso e M. A. Aegerter - Proc. 5th Europhysical Topical Conference on Lattice Defects in Ionic Crystals, setembro 1986, Espanha.

- "A Study on Densification of Silica Aerogels by SAXS and BET", A. F. Craievich, D. I. dos Santos, M. A. Aegerter, T. Lours e J. Zarzycki - Proc. 7º Congresso Brasileiro em Engenharia e Ciências dos Materiais, dezembro 1986, Florianópolis, Brasil.

- "Manufacturing of Monolithic Amorphous Silica and Coating of TiO_2 Films by the Sol-gel Process", D. I. dos Santos, N. D. S. Mohallem e M.A.Aegerter - Proc. 7º Congresso Brasileiro em Engenharia e Ciências dos Materiais, dezembro 1986, Florianópolis, Brasil.

- "SAXS Measurements on Aerogels", M. A. Aegerter, D. I. dos Santos, A. F. Craievich, T. Lours e J. Zarzycki - a ser publicado no Proc. 2nd International Conference on the Effects of Modes of Formation on the Structure of Glass, junho 1987, Nashville, EUA.

- "Dielectric Response of Silica Aerogels", A. A. da Silva, D. I. dos Santos e M. A. Aegerter - o mesmo acima.

- "Structural Studies of Fractals Silica Aerogels", D. I. dos Santos, M. A. Aegerter, A. F. Craievich, T. Lours e J. Zarzycki - a ser publicado no Proc. 6th International Conference on the Physics of Non - Crystalline Solids, julho 1987, Japão.

- "SAXS and BET Studies of Aging and Densification of Silica Aerogels", T. Lours, J. Zarzycki, A. F. Craievich, D. I. dos Santos e M. A. Aegerter - o mesmo acima.

- "Dielectric Response of Silica Aerogels", A. A. da Silva, D. I. dos Santos e M. A. Aegerter - o mesmo acima.

- "Structural Study of Fractal Silica Humid Gels", A. F. Craievich, D. I. dos Santos, M. A. Aegerter, T. Lours e J. Zarzycki - o mesmo acima.

- "A SAXS Study of Kinetics of Aggregation of Silica Sols", T. Lours, J. Zarzycki, A. F. Craievich, D. I. dos Santos e M. A. Aegerter - o mesmo acima.

REFERENCIAS

- (1) Davis, J. T. e Rideal, E. K. - Interfacial Phenomena, Ac. Press (1963).
- (2) Ostwald, W. - Kolloid Z. I, 331 (1907).
- (3) Flory, P. J. - Principle of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, (1953).
- (4) Livage, J. e Lemerle, J. - Ann. Rev. Mater. Sci. 12, 103 (1982).
- (5) Iler, R. K. - The colloid chemistry of silica and silicates, Cornell Univ. Press (1955).
- (6) Woignier, T. - Tese, Universidade de Montpellier (1984).
- (7) Bechtold, M. F.; Vest, R. D. e Plambeck, L. - J. Amer. Ceram. Soc. 90(77), 4590 (1968).
- (8) Derjaguin, B. V. e Landau, L. - Acta Physicochim. USSR, 14, 633 (1941).
- (9) Kitchener, J. A. - Faraday Disc. 52, 379 (1971).
- (10) Tanaka, T. - Sci. Amer. 244, 124 (1981).
- (11) Brinker, C. J. e Scherer, G. W. - J. Non-Cryst. Solids 70, 301 (1985).
- (12) Iler, R. K. - The chemistry of silica, Wiley (1979).
- (13) Zarzycki, J.; Prassas, M. e Phallipou, J. - J. Mat. Sci. 17, 3371 (1982).
- (14) Yamane, M.; Inoue, S. e Yasumon, A. - J. Non-Cryst. Solids 63, 13 (1984).
- (15) Ebelmen - Ann. 57, 319 (1846).
- (16) Konrad, E.; Bächle, O. e Singer, R. - Ann. 474, 276 (1929).
- (17) Yoldas, B. E. - J. Non-Cryst. Solids 51, 105 (1982).
- (18) Schmidt, H.; Scholze, H. e Kaiser, A. - J. Non-Cryst. Solids 63, 1 (1984).
- (19) Klein, L. C. - Glass Ind. 14, (1981).
- (20) Mackenzie, J. D. - J. Non-Cryst. Solids 48, 1 (1982).
- (21) Klein, L. C. - Ann. Rev. Mater. Sci. 15, 265 (1985).
- (22) Brinker, C. J.; Keefer, K. D.; Schaefer, D. W. e Ashley, C. S. - J. Non-Cryst. Solids 48, 47 (1982).
- (23) Brinker, C. J.; Keefer, K. D.; Schaefer, D. W.; Assink, R. A.; Kay, B. D. e Ashley, C. S. - J. Non-Cryst. Solids 63, 45 (1984).
- (24) Aelion, R.; Loebel, A. e Eirich, F. - J. Am. Chem. Soc. 72,

- 5705 (1950).
- (25) Andrionov, K. A. - Organic Silicon Compounds, State Scientific Technical Publishing House for Chemical Literature, Moscow (1955).
- (26) Prassas, M. e Hench, L. L. - Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, cap. 9, edit. L. L. Hench e D. R. Ulrich, Wiley and Sons (1984).
- (27) Yoldas, B. E. - J. Non-Cryst. Solids 63, 145 (1984).
- (28) Cooper, A. R. - Ceramics Process Before Firing, Wiley (1968).
- (29) Brinker, C. J.; Drotning, W. D. e Scherer, G. W. - Better Ceramics Through Chemistry I, 25-32, edit. C. J. Brinker, D. E. Clark e D. R. Ulrich, North-Holland (1984).
- (30) Zarzycki, J. - Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, 27-42, edit. L. L. Hench e D. R. Ulrich, Wiley and Sons (1984).
- (31) Shoup, R. D. - Colloid and Interface Science, 3, 63, Academic Press (1976).
- (32) Montgomery, D. S. e Parsons, B. I. - U.S. Patent 3417028 (1968).
- (33) Prassas, M. - Tese, Universidade de Montpellier (1981).
- (34) Kistler, S. S. - J. Phys. Chem. 36, 52 (1932).
- (35) Nicolaon, G. A. e Teichner, S. J. - Bull. Soc. Chim. Fr., 1906 (1968).
- (36) Van Lierop, J. G.; Huizing, A.; Meerman, W. C. P. M. e Mulder, C. A. M. - J. Non-Cryst. Solids 82, 265 (1986).
- (37) Orcel, G.; Phallipou, J. e Hench, L. L. - J. Non-Cryst. Solids 88, 114 (1986).
- (38) Mukherjee, S. P.; Zarzycki, J. e Traverse, J. P. - J. Mater. Sci. 11(2), 341 (1976).
- (39) Decottignies, M.; Phallipou, J. e Zarzycki, J. - J. Mater. Sci. 13(12), 2605 (1978).
- (40) Mackenzie, J. K. e Shuttleworth, R. - Proc. Phys. Soc. 62, 833 (1949).
- (41) Phallipou, J.; Woignier, T. e Zarzycki, J. - Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, 70-87, edit. L. L. Hench e D. R. Ulrich, Wiley and Sons (1984).
- (42) Scherer, G. W. - J. Am. Ceram. Soc. 60, 236 (1977).
- (43) Zarzycki, J. - J. Non-Cryst. Solids 48, 105 (1982).
- (44) Yamane, M.; Aso, S.; Okano, S. e Sakaino, T. - J. Mater. Sci.

- 14, 607 (1979).
- (45) Scherer, G. W. e Bachman, D. L. - J. Am. Ceram. Soc. 60, 239 (1977).
- (46) Voronkov, M. G.; Mileshkevich, V. P. e Yuzhelevskii, Y. A. - The Siloxane Bond, Plenun (1978).
- (47) Jacoby, J. - Tese, Nancy (1977).
- (48) Elmer, T. H. - J. Am. Ceram. Soc. 64(3), 150 (1981).
- (49) Peri, J. B. e Hensley, A. L. - J. Phys. Chem. 72, 2926 (1968).
- (50) Shimizu, M. e Low, M. J. D. - J. Am. Ceram. Soc. 54(5) (1971).
- (51) Yovanovich, J. - Comp. Rend. Acad. Sci. France, 853 (1961).
- (52) Hetherington, G.; Jack, K. H. e Kennedy, J. C. - Phys. Chem. of Glasses 5(5), 130 (1964).
- (53) Neilson, G. F. e Weimberg, M. C. - J. Non-Cryst. Solids 63, 365 (1984).
- (54) Brinker, C. J.; Roth, E. P.; Scherer, G. W. e Tallant, D. R. - J. Non-Cryst. Solids 71, 171 (1985).
- (55) Mandelbrot, B. - Les Objects Fractals, Forme, Hasard et Dimension, Flammarion, France (1975).
- (56) Jullien, R. e Botet, R. - Aggregation and Fractals Aggregates, World Scientific (1987).
- (57) Tence, M.; Chevalier, J. P. e Jullien, R. - J. Physique, 47, 1989, France (1986).
- (58) Schaefer, D. W. e Curro, J. G. - Ferroelectrics 30, 49 (1980).
- (59) Stauffer, D. - Introduction to Percolation Theory, Ed. Taylor e Francis, Philadelphia (1985).
- (60) Witten, T. A. e Sander, L. M. - Phys. Rev. Lett. 47, 1400 (1981).
- (61) Bale, H. D. e Schmidt, P. W. - Phys. Rev. Lett. 53, 596 (1984).
- (62) Mildner, D. F. R. e Hall, P. L. - J. Phys. D: Appl. Phys. 19, 1535 (1986).
- (63) Schaefer, D. W. e Keefer, K. D. - Phys. Rev. Lett. 56, 2199 (1986).
- (64) Klafter, J. e Blumen, A. - J. Chem. Phys. 80(2), 875 (1984).
- (65) Alexander, S. e Orbach, R. - J. Phys. Lett. 43, L-625 (1982).
- (66) Even, U.; Rademan, K.; Jortner, J.; Manor, N. e Reifeld, R. - Phys. Rev. Lett. 52, 2164 (1984).
- (67) Santos, D. I.; Aegerter, M. A.; Brito Cruz, C. H.; Scarparo, M. e Zarzycki, J. - J. Non Cryst. Solids 82, 165 (1986).

- (68) Avnir, D.; Farin, D. e Pfeifer, P. - J. Chem. Phys. 79, 3566 (1983).
- (69) Love, K. S. e Whittaker, C. N. - Agr. Food. Chem. 2, 1268 (1954).
- (70) Cartwright, J.; Wheatley, K. e Sing, K. S. W. - J. Appl. Chem. 8, 259 (1958).
- (71) Avnir, D.; Farin, D. e Pfeifer, P. - Nature 308, 261 (1984).
- (72) Eden, M. - Proc. 4th Berkeley Symp. on Mathematical Statistics and Probability, vol. IV, 223, ed. F. Neyman (Univ. of Calif. Press, Berkeley, 1961).
- (73) Buncle, A.; Hermann, H. J.; Margolina, A. e Stanley, H. E. - Phys. Rev. Lett. 55, 653 (1985).
- (74) Flory, P. - Principles of Polymer Chemistry, Cornell University, 1953.
- (75) Jullien, R. - Comments Cond. Mat. Phys. 13(4), 177 (1987).
- (76) Meakin, P.; Ball, R.; Ramanlal, P. e Sander, L. - a ser publicado em Phys. Rev. A (1987).
- (77) Meakin, P. - On Growth and Form - Fractal and Non-Fractal Patterns in Physics, Ed. E. Stanley e N. Ostrowsky, NATO ASI Series, 1986.
- (78) Ball, R.; Naumenberg, M. e Witten Jr., T. A. - Phys. Rev. A 29, 2017 (1984).
- (79) Meakin, P. - Phys. Rev. A 29, 2017 (1984).
- (80) Bensimon, D.; Domany, E. e Aharony, E. - Phys. Rev. Lett. 51, 1394 (1983).
- (81) Forrest, S. e Witten, T. - J. Phys. A 12, L109 (1979).
- (82) Matsushita, M.; Sano, M.; Hayakana, Y.; Honjo, H. e Sanarela, Y. - Phys. Rev. Lett. 53, 266 (1984).
- (83) Honi, D. e Lenormard, R. - Kinetics of Aggregation and Gelation, p.173, Ed. F. Family e D.P. Landau, North-Holland (1984).
- (84) Flory, P. J. - J. Am. Chem. Soc. 63, 3083 (1941).
- (85) Meakin, P. - Phys. Rev. Lett. 51, 1119 (1983).
- (86) Kolb, M.; Botet, R. e Jullien, R. - Phys. Rev. Lett. 51, 1123 (1983).
- (87) Herrmann, H. J.; Landau, D. P. e Stauffer, D. - Phys. Rev. Lett. 49, 412 (1982).
- (88) Ziff, R. M. - Idem ref. (83) p. 91.
- (89) Kolb, M. - Phys. Rev. Lett. 53, 1653 (1984).

- (90) Weitz, D. A. e Oliveira, M. - Phys. Rev. Lett. 52, 1433 (1984).
- (91) Schaefer, D. W.; Martin, J. E.; Wiltzius, P. e Cannell, D. S. - Phys. Rev. Lett. 52, 237 (1984).
- (92) Herrmann, H. J. - Phys. Reports 136, 153 (1986).
- (93) Botet, R.; Jullien, R. e Kolb, M. - J. Phys. A 17, 175 (1984).
- (94) Ball, R. e Jullien, R. - J. Phys. Lett. 45, L1031 (1984).
- (95) Jullien, R. - J. Phys. A 17, L77 (1984).
- (96) Meakin, P. e Jullien, R. - J. Physique (France) 46, 1543 (1985).
- (97) Jullien, R. - J. Phys. A 19, 2129 (1986).
- (98) Manneville, P. e de Seze, L. - Numerical Methods in the Study of Critical Phenomena, Ed. J. Della Dora, J. Demongeot e B. Lacolle, Springer (1981).
- (99) Mathews-Morgan, D.; Landau, D. P. e Herrmann, H. J. - Phys. Rev. B 28, 6328 (1984).
- (100) Scherer, G. W. e Luong, J. C. - J. Non-Cryst. Solids 63, 163 (1984).
- (101) Guinier, A.; Fournet, G.; Walker, G. B. e Yudowitch, K. L. - Small-angle Scattering of X-rays. John Wiley and sons (1955).
- (102) Glatter, O. e Kratky, O. - Small-angle X-ray Scattering. Academic Press (1982).
- (103) Teixeira, J. P. - On Growth and Form - Fractal and Non-Fractal Patterns in Physics, pag. 145, Ed. E. Stanley e N. Ostrowsky, NATO ASI Series, 1986.
- (104) Pfeifer, P. e Avnir, D. - J. Chem. Phys. 79, 3558 (1983).
- (105) Schaefer, D. W. e Martin, J. E. - Idem ref. (83) p. 71.
- (106) Schaefer, D. W. e Keefer, K. D. - Mat. Res. Symp. Proc. 32, 1 (1984).
- (107) Schaefer, D. W. e Keefer, K. D. - Phys. Rev. Lett. 53, 1383 (1984).
- (108) Keefer, K. D. e Schaefer, D. W. - Phys. Rev. Lett. 56, 2376 (1986).
- (109) Keefer, K. D. - Mat. Res. Symp. Proc. 73, 295 (1986).
- (110) Schaefer, D. W.; Martin, J. E.; Wiltzius, P. e Cannell, D. S. - Phys. Rev. Lett. 52, 2371 (1984).
- (111) Schaefer, D. W. e Keefer, K. D. - Phys. Rev. Lett. 56, 2199 (1986).
- (112) Sinha, S. K.; Frelloft, T. e Kyems, J. - Idem ref. (83) p.87.

- (113) Martin, J. E. e Ackerson, B. J. - Phys. Rev. A 31, 1180 (1985).
- (114) Stauffer, D. - Phys. Rep. 54, 1 (1979).
- (115) Martin, J. E. - J. Appl. Cryst. 19, 25 (1986).
- (116) Mulder, C. A. M. e Damen, J. - J. Non-Cryst. Solids 93, 169 (1987).
- (117) Sacks, M. D. e Sheu, R. S. - J. Non-Cryst. Solids 92, 383 (1987).
- (118) Kinuechi, O. - Comunicação pessoal, IFQSC - São Carlos.