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

**AEROGEL DE SÍLICA: CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E
ESTUDO DA PROPRIEDADE DA ÁGUA ADSORVIDA NA SUPERFÍCIE**

Adão Antonio da Silva

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".

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Orientador: Prof. Dr. Michel André Aegerter

São Carlos

1992

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ADÃO ANTONIO DA SILVA APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 11.05.1992

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560 - São Carlos - SP
Brasil

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Michel André Asserter

Prof. Dr. José Pedro Andreia

Prof. Dr. José Pedro Bonoso Gonzalez

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Prof. Dr. Celso V. Santilli

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

FAPESP

CNPq

FINEP

Dedico este trabalho aos meus pais:

Benedito Antonio da Silva

e

Rita Maria de Jesus

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Michel André Aegerter pela orientação, incentivos, dedicação e amizade que demonstrou durante todos esses anos de trabalhos.

Ao Prof. Dr. Aldo Craievich do Sincroton - Campinas - SP. pelas medidas e discussões de SAXS realizadas no laboratório luz sincroton LURE na França.

A Profa. Dra. Yvone Mascarenha pelas discussões sobre difrações de raio-x e de SAXS.

Ao prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez pelas medidas de NMR e discussões dos resultados.

Ao prof. Dr. Tito Bonagamba pela correção da parte de NMR

A Profa. Dra. Sati Manrich do Departamento de Materiais-UFSCAR pela ajuda nas medidas de DSC a baixa temperatura e discussões.

A Profa. Dra. Ana Maria de Guzze Plepis do departamento de Química do IFQCS/USP pelas medidas e discussões de infravermelho e TG.

Ao Prof. Dr. Massao Ionashiro do Instituto de Química - UNESP - Araraquara pelas medidas de DTA e discussões

Ao Prof. Dr. José Pedro Andreenta pela permissão de utilização da balança de precisão.

Ao Prof. Dr. G. F. Leal Ferreira pela citação do meu nome em seu artigo.

A secretária Amália pela grande ajuda, festas organizadas e, principalmente pela amizade

Aos técnicos do laboratório; Marcos José Semenzatto, George Novi, Geraldo Frigo, Claudio Kakuda, Marcelo Assunção e ao office boy Maurício por terem me aturados e ajudados por tanto tempo.

A todos técnicos da oficina mecânica, em especial ao Manuel Ricardo Roncom Carlos Nazareth João Carlos dos Santos (maritaca)

Aos técnicos da criogênia, Aldimar e Celso por terem me aturados e ajudados por tanto tempo.

Ao técnico do computador Valdir de Camargo Belchior (bexiga) pela imensa ajuda e amizade.

A todos técnicos que me emprestaram equipamentos e me ajudaram na realização deste trabalho, que por esquecimentos, não foram citados.

Aos amigos dos fuutibóis.

A minha queridinha amiga Dorotéia de Fátima Bozano pela elaboração do programa de porosimetria do BET e discussões do mesmo e, principalmente, pelas danças, jantares e amizade.

A querida amiga, Maria Gorette Calvacante, pelas danças, jantares, amizade e, principalmente, pelas rizadas que dei com seus gritos finos, altos e doído "**de pavor**" dados nas escadas da vida.

Aos amigos, Cláudia Bonardi e Gerson

A minha predileta "e **única**" orientada de iniciação científica, Sandra Helena Peratello, que muito me ajudou neste trabalho, e pela sua grande amizade e simpatia.

Aos guardas do Instituto; João Dotta, Paulinho, Silvio, Aristides e Rosalino pela amizade e noites de nitrogênios da vida.

As meninas da biblioteca e a Tide (da xerox) e Wladerez (seção de alunos)

Ao amigo, Dr. Ervinio C. Ziemath, que me passou todo o seu conhecimento, de manuseio dos equipamentos, adquiridos durante o seu trabalho de mestrado.

Ao desenhista Samuel, ao Marechal e Eduardo (Dudu) da gráfica

Aos amigos do laboratório, Luiz Henrique, Marcelo Macedo, Cris, Ângela Delbem, José Renato Delbem, Celso, Claudio Carvalho, Maurício, Bruno Valla, Yves Charbouillot e Paul Baudry. Aos que não foram citados peço desculpas.

Aos amigos de republica, João Luiz (esquisito), João Nivaldo, Tic, Bispo, Ronaldo Boscaine, Cesar e Edilson.

A uma amiga muito especial, "**do coração**" Katia e seus doces deliciosos.

Aos amigos que porventura tenha esquecido de mencionar, que de uma forma ou outra, contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELA.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
 CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO.....	 1
 CAPÍTULO II: O PROCESSO SOL-GEL.....	 3
II.1 - Síntese de Géis.....	4
II.2 - Secagem de Géis.....	9
a - Xerogel.....	10
b - Aerogel.....	11
c - Criogel.....	14
II.3 - Densificação do Gel.....	14
II.3.1 - Eliminação da Água e Grupos Orgânicos.....	15
 CAPÍTULO III: QUÍMICA DE SUPERFÍCIE.....	 17
III.1 - Definição de Superfície.....	17
III.2 - Análise dos Grupos OH e H ₂ O Adsorvidos sobre uma Superfície.....	19
III.3 - Desidroxilação.....	24
 CAPÍTULO IV: MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO.....	 28
IV.1 - Caracterização Estrutural.....	28
a - Medidas de Área Superficial (BET).....	28
b - Formas e distribuição de tamanho de poros.....	31
b.1 - Isoterma de Adsorção de Nitrogênio.....	31
b.2 - Porosimetria de Mercúrio.....	35
c - Medidas de Densidade	36

d - Espalhamento de Raio-x a Baixo Ângulo (SAXS).....	38
d.1 - Fractal de Massa.....	40
d.2 - Fractal de Superfície.....	41
IV.2 - Caracterização Física Química da Água Adsorviada na Superfície de Aerogéis.....	41
a - Relaxação Dielétrica.....	42
b - Relaxação Nuclear.....	46
CAPÍTULO V: RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....	55
V.1 - Preparação dos Aerogéis.....	55
V.2 - Caracterização Estrutural.....	57
V.2.1 - Difração de Raio-X.....	57
V.2.2 - Medidas de Área Superficial, Distribuição de Tamanho de Poros e Densidade.....	58
V.2.2a - Medidas de Área Superficial e Densidade.....	58
V.2.2b - Distribuição de Tamanho de Poros.....	69
V.2.3 - Análise Térmica Diferencial (ATD), Termogravimétrica (ATG).....	75
V.2.4 - Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo (SAXS).....	78
V.2.5 - Espectroscopia Absorção UV-Visível e Infravermelho.....	84
V.3 - Caracterização Física e Química da água Adsorvida na Superfície dos Aerogéis.....	90
V.3.1 - Medidas da Constante e Perda Dielétrica.....	90
V.3.2 - Tempos de Relaxação T ₁ e T ₂ da Água na Superfície dos Aerogéis por NMR (Ressonância Magnética Nuclear).....	101
V.3.3 - Medidas de DSC.....	108
V.3.4 - Cinética de Adsorção de Água.....	110
VI - CONCLUSÃO.....	115
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	117
APÊNDICE A - Aplicações dos Aerogéis.....	118

APÊNDICE B - Equações para o Cálculo da Constante Dielétrica	119
a) - Aplicação de uma voltagem no circuito RC.....	119
b) - Aplicação de uma voltagem em um dielétrico.....	121
TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO.....	125
BIBLIOGRAFIA.....	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do efeito das cargas num sol coloidal de Partlow et al.....	4
Figura 2 - Comportamento de um sol de sílica durante a polimerização em solução ácida ou na presença de sais (A) e em solução básica (B).....	6
Figura 3 - Inversos da taxa de reações de hidrólise e polimerização em função do pH dos sóis.	9
Figura 4 - Esquema do caminho percorrido pela pressão e temperatura durante a secagem hipercrítica.....	12
Figura 5 - Esquema do sistema experimental usado para a secagem hipercrítica.....	13
Figura 6 - Os três tipos de grupos silanóis.....	20
Figura 7 - Representação esquemática da superfície da sílica amorfa composta de anéis abertos (terminados com grupos OH) e fechados com diversos tamanhos.....	21
Figura 8 - Efeito da curvatura da superfície sobre o grau de ligação do hidrogênio.....	21
Figura 9 - Grupos OH sobre a superfície em função da área superficial, obtida pelo método BET em diferentes amostras de sílica amorfa.....	22
Figura 10. - Espectro de absorção no infravermelho próximo, de uma sílica gel equilibrada com ar em temperatura ambiente e após ser submetida a vácuo.....	23
Figura 11 - Esquematização dos três estágios de adsorção da água por uma superfície de sílica parcialmente hidroxilada.....	24
Figura 12 - Esquematização da reação de condensação.....	25
Figura 13 - Esquematização de uma reação química de dissociação.....	26
Figura 14 - Esquema simplificado do aparelho instrumental (BET).....	31

Figura 15 - Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer et al.....	33
Figura 16 - Os cinco tipos de histerese segundo Boer ^[131]	34
Figura 17 - Histerese de adsorção e dessorção de gás, segundo a IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry).....	35
Figura 18 - Picnômetro de mercúrio.....	37
Figura 19 - Diagrama de bloco simplificado do Multivolume Picnometer 1305.....	38
Figura 20 - Esquema de uma curva de espalhamento de raio-X a baixo ângulo para uma solução de agregados coloidais.....	40
Figura 21 - Comportamento dielétrico de reorientação de dipolos, em função do logarítmo de $\omega\tau$	45
Figura 22 - Comparação de um núcleo atômico submetido a um campo magnético B_0 e um pião sob a ação de força da gravidade.....	47
Figura 23 - Decimento da magnetizaçã M_{xy} em função do tempo t	49
Figura 24 - Formação de eco de spin.....	51
Figura 25 - Difração típica de raio-x do aerogel de sílica M60-N, com vários tratamentos e vidro comercial.....	58
Figura 26 - Área superficial de aerogéis sílica em função da porcentagem de TMOS. com vários tratamentos.....	60
Figura 27 - Evolução da área superficial S (m^2/g) e o raio médio dos poros em função da temperatura de sinterização T_s para os aerogéis tratados em ar por um período de 2h.....	61
Figura 28 - Evolução da área superficial do aerogel M40-N em função da temperatura de sinterização (T_s).....	62
Figura 29 - Evolução da área superficial aerogel M40-N em função do tempo de tratamento.	63

Figura 30 - Variação da densidade aparente (g/cm^3) em função da porcentagem em volume de TMOS, após vários tratamentos térmicos.....	66
Figura 31 - Evolução da densidade estrutural ρ e aparente ρ_a (g/cm^3) para os aerogéis M50-N e M60-N em função da temperatura de sinterização (tratamento de 2h).....	68
Figura 32 - Evolução da densidade estrutural ρ (g/cm^3) do aerogel M40-N tratado a 600°C e 800°C em função do tempo de tratamento.....	69
Figura 33 - Evolução da distribuição dos tamanhos de poros (método de adsorção e dessorção de N_2) do aerogel M60-N, com vários tratamentos.....	70
Figura 34 - Volume do gás adsorvido e desorvido (cm^3/g), BET, no aerogel M60-N em função da pressão relativa (P_2/P_s).....	71
Figura 35 - Variação do volume de intrusão do mercúrio (cm^3/g) em função do raio dos poros ($\text{\AA}$) do aerogel M60-N com o tratamento.....	74
Figura 36 - Variação do volume diferencial de intrusão do mercúrio dV/dR ($\text{cm}^3/\text{g}\text{\AA}$) em função do raio dos poros ($\text{\AA}$) do aerogel M60-N com tratamento.....	75
Figura 37 - ATD do aerogel M50-N aquecido a uma velocidade de $15^\circ\text{C}/\text{min.}$ em fluxo de N_2 , sem envelhecimento e após o envelhecimento.....	77
Figura 38 - ATG dos aerogéis M60-N, M50-N e M40-N.....	78
Figura 39 - $\text{LnI}(q) \times q^2$ (aerogel M50-N) com vários tratamentos.....	81
Figura 40 - $\text{LnI}(q) \times \text{ln}(q)$ para o aerogel M50-N com vários tratamentos.....	82
Figura 41 - $\text{I}(q)q^4 \times q^4$ para o aerogel M50-N com vários tratamentos.....	83
Figura 42 - Espectro de absorção Infravermelho do aerogel M50-N com vários tratamentos.	85
Figura 43 - Espectro de absorção Infravermelho de aerogéis envelhecidos, sem tratamento térmico (a) M40-N (b) M50-N e (c) M60-N.....	86

Figura 44 - Espectro de absorção Infravermelho do aerogel M40-N envelhecido com vários tratamentos.....	87
Figura 45 - Espectro de absorção Infravermelho do aerogel M60-N envelhecido com vários tratamentos.....	88
Figura 46 - Comportamento da constante dielétrica ϵ' e perda dielétrica $\text{tg}(\delta) = \epsilon''/\epsilon'$ do aerogel M40-N sem tratamento térmico em função da temperatura medida a 1KHz.....	92
Figura 47 - $\text{Tg}(\delta)$ versus temperatura para o aerogel M60-N sem tratamento medido nas frequências de 0,4; 1,0; 5,0 e 10 KHz.....	98
Figura 48 - Constante dielétrica (ϵ') (medida a 10KHz) em função da temperatura (K) dos aerogéis M60-N, M50-N e M40-N, sem tratamento térmicos e oxidação.....	94
Figura 49 - Constante dielétrica, ϵ' , em função da temperatura do aerogel M60-N oxidado a 600°C/4h em fluxo de O ₂ , medida a 10KHz.....	97
Figura 50 - Dependência da constante dielétrica, ϵ' , e perda dielétrica, $\text{tg}(\delta)$, medida a 10KHz, em função da temperatura do aerogel M60-N tratado a 800°C/2h, após ser submetida a vácuo e após ser exposta ao meio ambiente por 5h	98
Figura 51 - Constante, ϵ , e Perda dielétrica, $\text{tg}(\delta)$, (medida a 10KHz) em função da temperatura do aerogel M60-N tratado a 912°C/2h e sem tratamento; submetida a vácuo e após ser exposto ao meio ambiente por 5h.....	99
Figura 52 - Dependência da frequência de ϵ' e $\text{tg}(\delta)$ medidos em 25°C para o aerogel M60-N sinterizado a 600°C durante 2h com várias quantidades de água adsorvida na sua superfície	100
Figura 53 - Dependência da frequência da posição do máximo de $\text{tg}(\delta)$ como função da quantidade de água adsorvida (g H ₂ O/g SiO ₂), e de um xerogel de sílica.....	101
Figura 54 - Amplitude do sinal NMR em função do conteúdo de água na amostra (gH ₂ O/gSiO ₂).	102
Figura 55 - Decaimento do sinal de magnetização em função do tempo	103
Figura 56 - Variação do tempo de relaxação $1/T_1$ em função da concentração de C(g SiO ₂ /ml H ₂ O)	

para o aerogel M60-N tratado a 600°C/2h.....	105
Figura 57 - Variação do tempo de relaxação transversal T_2 em temperatura ambiente do aerogel M60-N versus razão de sílica-água $C(g\ SiO_2/ml\ H_2O)$	106
Figura 58 - Dependência de T_1 e T_2 com a temperatura para o aerogel M60-N contendo vários conteúdo de água.....	107
Figura 59 - DSC a baixa temperatura (-70 a 150°C) do aerogel M60-N sem pré oxidação, mas tratado a 600°C/2h com várias percentagens em peso de água absorvida	109
Figura 60 - Ganho de peso, g_{H_2O}/g_{SiO_2} do aerogel M60-N, em função do tempo (h) de permanência numa atmosfera de 95% de RH, $T = 25^\circ C$	111
Figura 61 - Evolução da razão relativa $K = M_t/M_\infty$, em função da raiz do tempo, onde M_t é a massa de água adsorvida pelo aerogel, e M_∞ a massa de água adsorvida na saturação	112
Figura 62 - Ganho de peso máximo (na saturação) de água (g_{H_2O}/g_{SiO_2}), em função da temperatura de sinterização do aerogel de sílica M60-N, e xerogel de sílica pura e dopado com cobalto.....	113
Figura B.1 - Equivalência entre o circuito paralelo RC e um dielétrico.....	119
Figura B.2 Representação no plano complexo das correntes que circulam o circuito RC e no dielétrico, da figura B.1.....	120

LISTA DE TABELA

TABELA 1 - Reações que formam a ligação Si—halogênio.....	26
Tabela 2 - Comparações das áreas superficiais $S(m^2/g)$ dos aerogéis M60-N, M50-N, M40-N, M30-N e M20-N obtidas pelos método BET, em amostras sem uma pré oxidação e pré-oxidadas a 600°C/4h sobre fluxo O_2	64
Tabela 3 - Área superficial $S(m^2/g)$ do aerogel M40-N, obtida pelo método BET em função do tempo de sinterização T_s	65
Tabela 4 - Evolução para o aerogel M60-N em função da temperatura de sinterizaçãodo do volume total de poros V_p , e do volume de poros V_p^* e raio médio $\bar{r}_p$ dos poros, ambos no intervalo de raio médio de Kelvin ($15 < \bar{r}_k < 1000\text{\AA}$) e o volume dos microporos $V_{\mu p}$ medidos pelo método (BET) e porosimetria de Hg (**).....	72
TABELA 5 - Valores de R_g , α , a e b (parâmetros de SAXS) obtidos para o aerogel M50-N, com vários tratamentos.....	85
Tabela 6 - Valores dos máximos da temperatura dos picos de DSC, encontrados no aerogel M60-N, sem oxidação, tratado a 600°C/2h em função do conteúdo de água, em percentagem de peso, adsorvida pelo aerogel.....	108
Tabela 7 - Quantidade de água adsorvida na saturação em função da temperatura desinterização dos aerogéis M20-N, M30-N, M40-N, M50-N e M60-N.....	114

RESUMO

A síntese de vidros pelo método sol-gel tornou-se recentemente de grande interesse, tanto do ponto de vista técnico como científico. Descrevemos neste trabalho o processo utilizado para a obtenção de aerogel de sílica (formação do gel $\rightarrow$ secagem hipercrítica $\rightarrow$ sinterização) e algumas características físicas e químicas, em diversas temperaturas de sinterização (T_s), dos aerogéis produzidos.

Aerogéis de sílica foram preparados pela hidrólise e condensação de sóis de sistema TMOS-metanol- H_2O com razão molar TMOS: H_2O = 4: 1 e razão em volume de TMOS na solução TMOS-metanol = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 0,6. As suas propriedades estruturais tais como; a densidade aparente e da matriz, a área superficial BET, volume total dos poros, distribuição de tamanho dos poros, constante e perda dielétricas foram sistematicamente investigadas em função do tratamento térmico de sinterização. As propriedades de relaxação da água adsorvida na superfície altamente reativa foram estudadas através das técnicas dielétricas e de ressonância magnética nuclear em função do conteúdo de H_2O , $0 < \theta_{H_2O} < 6$, e temperatura. Também foi feito um estudo da cinética de adsorção da água em aerogéis com várias temperaturas de sinterização.

ABSTRACT

The synthesis of glasses using the sol-gel method appeared recently of great interest either from the technological or from the scientific point of view. We describe the process used to obtain pure vitreous silica (gel formation $\rightarrow$ hypercritical drying $\rightarrow$ densification) as well as some physical and chemical characteristics of the various products fabricated.

Silica aerogels have been prepared by hydrolysis and condensation of sols of composition TMOS-methanol- H_2O with molar ratio TMOS: H_2O = 4 : 1 and volume ratio of TMOS in solution of TMOS-methanol = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 and 0,6. Their structural properties such as true and apparent densities, BET surface area, total pore volume, pore size distribution, dielectric constant and loss have been systematically investigated as a function of the densification heat treatment. The relaxation properties of water adsorbed on the highly reactive surface have been studied by dielectric and nuclear magnetic resonance techniques as a function of the H_2O coverage ($0 < \theta_{H_2O} < 6$) and temperature. The adsorption kinetics of the water was studied too in the aerogels with several heat temperature of sinterization.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

Aerogéis são materiais altamente porosos preparados pelo processo sol-gel e secos por um processo especial chamado de hipercrítico. Aerogel de sílica podem atingir até 99% do volume em espaço vazio com uma densidade média de até 0.01 g/cc, bem inferior a densidade dos vidros de sílica convencionais ($\rho = 2.2$ g/cc). Os primeiros aerogéis foram produzidos por Kistler^[1,2] em 1931 e 1932; no entanto, foram lhes dedicados pouca atenção, uma vez que na época eles não tinham nenhum valor prático. E, só recentemente quando um grupo de pesquisadores franceses^[3] sugeriu o seu uso como detectores de radiação de Cerenkov para partículas relativísticas, e com o aparecimento de outras aplicações^[3,4], é que foram retomados estudos os sobre estes materiais transparentes de alta porosidades.

Neste trabalho estuda-se mais particularmente a evolução das propriedades estruturais de aerogéis de sílica durante o processo de densificação e as propriedades físicas e químicas de água adsorvida em suas estruturas porosas. As propriedades estruturais tais como área superficial, distribuição e volume total dos poros, densidades aparente e da matriz, foram sistematicamente investigadas em função do tratamento térmico de densificação, enquanto que as propriedades físico-químicas da água foram estudadas através de técnica de relaxação dielétrica e relaxação nuclear RMN (ressonância magnética nuclear) e de análise térmica (DTA, DSC e TGA). Estes resultados foram complementados através de medidas de difração de raio-X, espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS), espectroscopia infravermelha e cinética de adsorção da água.

Procuramos trabalhar com géis de sílica produzidos em condição de pH neutro e razão molar (razão estequiométrica)¹ $r = \text{TMOS}/\text{H}_2\text{O} = 4$, por ter nestas condições um tempo de gelificação mínimo^[5-7], e serem poucos estudados até o momento.

Na secagem dos géis úmidos, utilizamos o processo hipercrítico, por ser um procedimento que apresenta algumas vantagens em relação ao processo secagem lenta usual; entre elas podemos citar: maior reprodutibilidade da monoliticidade, obtenção de géis secos com porosidades aproximadamente igual a dos géis úmidos e principalmente por ser um processo rápido.

No capítulo II descrevemos as principais características do método sol-gel, definimos o que é

---

¹A simultaneidade das reações de hidrólise e policondensação faz com que a água produzida durante a condensação seja aproveitada na hidrólise das moléculas que ainda não reagiram, permitindo obter géis com valores de r inferior a 4.

um gel, e descrevemos os procedimentos de sua síntese, os principais métodos de secagem tais como; secagem lenta (xerogel), secagem hipercrítica (aerogel) e secagem por sublimação (criogel) e densificação. No capítulo III damos uma revisão das propriedades físico-químicas de superfície dos materiais em geral, dando ênfase à adsorção dos grupos OH e H_2O , de grande interesse na densificação e adsorção de líquidos dos materiais porosos. O capítulo IV descreve detalhadamente a preparação dos aerogéis de sílica utilizados neste trabalho, os principais métodos de caracterização estrutural, área superficial, porosimetria e densidade e a caracterização física e química da água adsorvida na superfície dos aerogéis através das medidas de relaxação dielétrica e nuclear. Os resultados experimentais são apresentados e discutidos no capítulo V e no capítulo VI as conclusões mais gerais. Apresentamos também alguns apêndices em complementação a alguns capítulos.

CAPÍTULO II

O PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel é um dos métodos de preparação de materiais de grande interesse atual que permite obter materiais extremamente puros e homogêneos tais como vidros de alta pureza, vidros e cerâmicas multi-componentes de alta homogeneidade, uma vez que a fase inicial é constituída de compostos na forma líquida, assim como compostos amorfos ou coloidais (géis), com controle da porosidade final (de 0 a 99%) e da sua morfologia, ou seja, na forma compacta ou porosa, camadas finas, fibras^[8] ou pós ultrafinos^[9].

Através do controle da reação de hidrólise e condensação dos precursores é possível obter por exemplo, sílica constituída de partículas esféricas de pequenos tamanhos ($< \mu\text{m}$), com alta área superficial, que não podem ser obtidos através de processos mecânicos de moagem. Estas propriedades devem ser induzidas durante a preparação química do material. Tais materiais são de grande interesse no campo da cerâmica^[10,11] e podem ser utilizados como filtros, adsorventes, isolantes térmicos e acústicos, agentes gelificantes, catalizadores, etc.

As propriedades físico-químicas dos materiais obtidas através do processo sol-gel dependem dos precursores escolhidos e do procedimento adotado em cada passo de sua preparação, tais como; temperatura utilizada na fase inicial de preparação, procedimento de secagem e de densificação.

Com excessão de alguns casos específicos como SiO_2 ^[12], não se encontram na literatura, que seja do nosso conhecimento, um estudo detalhado dos efeitos destas variáveis sobre os produtos obtidos através do processo sol-gel.

Alguns novos produtos tais como vidros, fibras cerâmicas, filmes, sólidos porosos, microesferas, combustível nuclear, materiais de isolamento de lixo radioativo e gel eletronicamente condutor, obtidos através do método sol-gel foram citados no First Internacional Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites^[13], enquanto que, aplicações como fabricações de lentes de contato, filtros e suportes catalisadores são citados nas referências^[14-17] respectivamente. Também é possível produzir sistemas condutores iônicos (prótons, Li^+ , Na^+ etc)^[18].

O desenvolvimento de vários tipos de óxidos por meio de hidrólise controlada de um composto metal orgânico diluído em um solvente orgânico, permite evitar as reações que acontecem em altas temperaturas, tais como cristalização, separação de fase, etc., que impedem a formação de certos tipos de vidros. Assim, o método não só permite investigar vidros estruturalmente diferentes, mas também, a possibilidade de obter sólidos com propriedades físicas e químicas que seriam difíceis de serem encontradas nos sólidos obtidos pelos métodos convencionais.

II.1 - Síntese do Gel^[19]

Um gel pode ser definido como sendo um material bifásico, cuja fase sólida é formada por uma rede tridimensional imersa em meio líquido^[13], ou uma forma intermediária entre um sólido e um líquido^[15] consistindo de uma rede tridimensional desordenada de partículas interligadas^[16]. Um gel é obtido geralmente por:

- a) pela agregação de partículas coloidais (gel coloidal).
- a) hidrólise e policondensação de um alcóxido metálico (gel polimérico)

Um sistema é dito coloidal quando é formado a partir de uma dispersão sem precipitação de partículas em meio líquido, cujos diâmetros são usualmente inferiores a 1000Å. Esta dispersão é causada pela repulsão mútua das cargas superficiais, H^+ ou OH^- das partículas. Um gel coloidal está esquematizado na figura 1, onde as partículas do sol são representadas como esferas. Na figura 1a representamos precipitados de partículas (ou coloides) esféricas, onde as partículas estão sem cargas ou fracamente carregadas. Se estas esferas estão carregadas (fig.1b), forças repulsivas se estabelece entre as partículas fazendo com que elas se movam livremente, desde que o peso envolvido seja pequeno. Este estado é chamado "Sol". Se o volume do sol é diminuído (por evaporação do solvente por exemplo) ou as interações elétricas atingem um ponto em que o movimento das partículas não é mais permitido (fig.1c) temos o início da gelificação.

Fig.1 - Representação esquemática do efeito das cargas num sol coloidal (de Partlow et al^[17]), a) precipitado (partículas sem cargas ou fracamente carregadas), b) solução coloidal (partículas carregadas com espaço para se mover) e c) gel

Os géis poliméricos são formados por reações de polimerização entre as unidades multifuncionais intervindo nas ligações químicas, formando sistemas que consistem de polímeros com

cadeias longas de moléculas interligadas criando uma complicada rede que se estende através de um líquido; eles são obtidos por: a) desestabilização de soluções coloidais, b) ou hidrólise e policondensação de compostos organometálicos.

a) A desestabilização de soluções coloidais, conduz a um aumento da conectividade da rede produzida por reações de condensação, tais como;

os processos podem ser térmicos através da elevação de temperatura ou elétricos através da adição de um eletrólito.

O mecanismo de polimerização, usado aqui no seu sentido mais geral de formação de grandes moléculas, é conhecido e costuma ser descrito^[9] 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 redes tri-dimensionais.
- b) Os compostos organometálicos utilizados na hidrólise e policondensação de géis poliméricos, possuem a fórmula química M(OR)_n , onde M é um cátion metálico (Si, Al, Ti, P, ...), OR um grupo alquil e n a valência do cátion^[8].

Apesar do processo sol-gel tornar o produto final 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.

Na figura 2 apresentamos um esquema de crescimento das partículas e formação das cadeias à temperatura ambiente para o caso geral de polimerização^[16] da sílica. 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 do mecanismo chamado "Ostwald ripening"^[10,11] : por terem solubilidade as pequenas partículas são novamente dissolvidas e precipitadas sobre as partículas maiores, decrescendo assim o número das pequenas partículas na solução^[12]. Em baixo pH, as partículas crescem até atingir dimensões de 2 a 4 nm. Acima de pH=7 o crescimento continua (à temperatura ambiente) até dimensões de ordem de 5 a 10nm. Para pH entre 6 e 10.5, as partículas estão negativamente carregadas e se repelem de maneira que o crescimento resulta na formação de sóis estáveis sem agregação. Contudo na presença de sais o quadro se modifica e, podem ocorrer agregação e gelificação.

Em baixo pH as cargas iônicas na superfície das partículas são baixas e a alta probabilidade de colisão leva à formação do gel por agregação. Este processo pode envolver partículas primárias de diferentes tamanhos dependendo do pH e dos sais presentes, que fazem decrescer as cargas iônicas das

partículas.

Desta forma pode-se obter um gel a partir de um sol estável pela sua desestabilização, aumentando-se a temperatura ou introduzindo eletrólitos tais como HNO_3 , HCl , NH_4OH , etc. O aumento da temperatura reduz a quantidade de líquido intercelular por evaporação e aumenta a agitação térmica, a qual induz colisões entre as partículas, propiciando a interligação destas pela condensação dos grupos hidróxilos nas suas superfícies.

Fig. 2 - Comportamento de um sol de sílica durante a polimerização em solução ácida ou na presença de sais (A) e em solução básica (B)^[7].

Para se obter uma reprodutibilidade dos materiais preparados pelo método sol-gel é necessário um controle rigoroso nos parâmetros físicos e químicos, que atuam nas principais etapas que levam ao produto final, isto é: a síntese do gel, a secagem e a sua densificação.

A química do processo sol-gel é baseada nas reações de polimerização inorgânicas^[22,23] (hidrólise e condensação), cujo início é executado via hidroxilação dos alcóxidos precursores através da hidrólise do grupo alcóxi, seguindo a polimerização através das reações de policondensação (oxidação ou oleação)². Estas três reações (hidrólise, oxidação e oleação) estão envolvidas na transformação de um alcóxido molecular em uma rede de óxido. A estrutura e morfologia da fase sólida resultante depende da contribuição relativa de cada reação. Estas reações, no caso especial da sílica, tem sido intensivamente estudadas^[24].

Dependendo da química molecular do precursor, esta síntese pode ser efetuada de duas maneiras, ou seja; através do caminho orgânico-metálico (baseado nos alcóxidos) ou inorgânico, obtido por meio de íons metálicos em solução aquosa^[25]. Em ambos casos a reação química envolve as espécies H^+ e OH^- .

O processo sol-gel pode ser realizado com uma variação muito grande de solvente. Embora os alcóxidos metálicos puros possam serem usados, na maioria das vezes eles são dissolvidos em solvente.

Soluções líquidas de alcóxidos metálicos $M(OR)_n$, onde M é o metal e R um grupo alquil, (CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 , etc) estão sujeitas a fenômenos de hidrólise e policondensação em presença de água. Entretanto, é sabido que a presença de H_3O^+ na solução aumenta a taxa de hidrólise, enquanto íons OH^- aumentam a reação de policondensação ^[26-28]. Variando estas condições, géis com várias propriedades texturais podem ser obtidos. As reações químicas que provavelmente regem esses fenômenos podem ser escritas da seguinte maneira:

Entretanto, as reações que ocorrem realmente na hidrólise de uma solução alcoólica de alcóxidos são mais complexas ^[29].

Estas reações e consequentemente as propriedades dos géis são muito sensíveis às condições experimentais, tais como; pH ácidos, básicos ou neutros, a temperatura, a quantidade de água adicionada e o tipo de radical alquilo utilizado. No caso específico do tetrametoxisilano $Si(OCH_3)_4$ (TMOS) e tetraetoxisilano $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS), dissolvidos em meio ácido, básico ou neutro as reações de hidrólise e policondensação se dão de acordo com as equações abaixo^[30,31].

²Oleação é uma reação pela qual um hidróxido ou uma ponte "ol" $M - OH - M$ é formado entre dois cátions^[20,21]; a oxidação envolve a formação de ponte "oxo" $M - O - M$ entre dois cátion metálicos M.

Estas reações permitem obter géis monolíticos rígidos que no caso de sílica podem ser convertidos em materiais vítreos à temperaturas relativamente baixas sem passar pelo processo de fusão.

Pope e Mackenzie^[32] propuseram um modelo qualitativo para explicar as taxas de reações de hidrólise e polimerização em função do pH dos sóis. O resultado está representado na figura 3. As taxas de hidrólise e policondensação são pequenas sem catalisadores ($\text{pH} \simeq 6-7$) e consequentemente o tempo de gelificação é grande. Em meio básico a taxa de hidrólise é elevada (hidrólise praticamente completa), mas a taxa de polimerização é pequena e o tempo de gelificação é evidentemente determinado pelo fenómeno de polimerização (tempo longo). Em meio ácido, para $\text{pH} \simeq 3-4$, ambas taxas são grandes e o tempo de gelificação é pequeno. Para $\text{pH} \simeq 1-2$, a taxa de hidrólise é alta e a influência de impurezas têm um efeito muito grande sobre a taxa de polimerização; consequentemente, o tempo de gelificação será essencialmente influenciado por elas.

É importante salientar que o método sol-gel não está restrito a obtenção de óxidos, podendo ser utilizado na síntese de sulfetos e oxinitritos, onde a reação de hidrólise é substituída por uma de sulfetação ou uma amoliase, abrindo caminho para a obtenção de novos materiais com atraentes propriedades físicas.

Fig.3 - Inversos da taxa de reações de hidrólise e polimerização em função do pH dos sóis^[32].

É importante salientar que o método sol-gel não está restrito a obtenção de óxidos, podendo ser utilizado na síntese de sulfetos e oxinitritos, onde a reação de hidrólise é substituída por uma de sulfetação ou uma amoliase, abrindo caminho para a obtenção de novos materiais com atraentes propriedades físicas.

II.2 - Secagem de Géis^[33]

Após a gelificação, os géis foram mantidos a mesma temperatura até que eles desprendessem das paredes dos recipientes; desta maneira eles podem ser manipulados sem riscos de danos; eles são chamados géis úmidos, alcogéis ou hidrogéis. Neste estágio, os géis são monolíticos e consistem de um sistema de duas fases: uma sólida, formada por uma rede tridimensional, e uma líquida, (álcool +

água) impregnada na fase sólida, proveniente das reações de hidrólise e policondensation. A eliminação desta fase líquida conduz à obtenção de um sólido poroso e pode ser feita de várias maneiras:

- a) por evaporação lenta (alguns dias ou semanas) a temperatura e pressão ambientes. O produto final é chamado "xerogel".
- b) pelo processo hipercrítico. O produto final é chamado "aerogel",
- c) por sublimação, onde se obtém o chamado "criogel".

Alguns dos parâmetros que são determinantes na estrutura final do gel foram listados e discutidos por Zarzycki^[9].

a - Xerogel

Na eliminação da fase líquida intersticial de um gel úmido, pelo processo lento, geralmente observa-se, em escala macroscópica, os seguintes eventos: contração e às vezes fragmentação do material e, endurecimento progressivo da estrutura.

Todos esses eventos estão relacionados com a velocidade de secagem. Uma secagem rápida provoca o aumento das tensões mecânicas que aparecem na estrutura dos poros do gel. Estas tensões são devidas a presença de interfaces sólida-líquido-gás, no interior dos poros, durante a evaporação e podem conduzir à contrações e até à fragmentação do gel. Os procedimentos geralmente utilizados para diminuir os riscos de fragmentação dos géis são^[9,34]:

1) - Reforço da rede sólida via envelhecimento do gel úmido^[9,35-37], uma vez que as reações de hidrólise e policondensation continuam a ocorrer, com menor intensidade, depois da gelificação. O envelhecimento entretanto causa endurecimento, contração volumétrica e mudança na composição química da microestrutura e estrutura dos géis (estas mudanças tem influências na secagem e densificação).

Em muitos géis, devido a continuidade das reações químicas após o ponto de gelificação, podem ocorrer cristalização ou sinerese³, um exemplo típico são os géis de titânio descritos por Yoldas^[244]

2) - Redução das variações dos tamanhos dos poros, realizados por introdução de agentes químicos, chamados de D.C.C.A. (drying control chemical additive)^[18,23,38-42] como o glicerol ($C_3H_8O_3$) ou formamida (NH_2CHO) etc; estes agentes diminuem a energia superficial e controlam a cinética das reações de hidrólise e policondensation, eliminando os poros de dimensões pequenas, minimizando assim as forças capilares.

3) - tornam as superfícies dos géis hidrófobas,

---

³O fenómeno de sinerese pode ser visto como sendo um processo que diminui a energia do sistema pela redução da interface sólida-líquida^[245], causando a expulsão do líquido dos poros

- 4) - diminuição da velocidade de evaporação do solvente
- 5) - uso de solvente com tensão superficial mais baixa.^[16]

Segundo Iler^[39] na secagem de géis de sílica a 150°C pelo processo lento, a tensão superficial exercida pelo solvente nas paredes dos capilares na interface vapor-líquido, é da ordem de 20t/cm² para capilar de 20nm de diâmetro. Como consequência, a textura porosa colapsa por fechamento dos capilares ou quebra-se em pequenos pedaços. Assim o procedimento de secagem é muito importante para se obter um gel seco monolítico. Durante esta etapa a textura do gel é profundamente modificada. Tanto as unidades poliméricas individuais, como a própria estrutura podem se contrair provocando reações de condensação adicionais entre os polímeros. Esta contração irreversível da rede leva a uma grande variação das propriedades mecânicas do material, e a diminuição da área superficial e do volume dos poros. Portanto através da secagem lenta é impossível obter um gel seco com a mesma porosidade do gel úmido. As evoluções sofridas pelas microestruturas do gel durante a secagem lenta foram esquematizadas por Brinker e Scherer.^[43] e Ruvolo^[44]

b - Aerogel

Afim de eliminar as dificuldades encontradas na formação de xerogéis secos, Prassas et. al^[45] aperfeiçoaram o processo de secagem hipercrítica proposta por Kistler em 1932^[46]. O processo consiste na eliminação do solvente a temperatura e pressão acima dos valores críticos. Isto permite uma maior reprodutibilidade e, principalmente, obter géis monolíticos secos em um período de tempo curto com uma porosidade muito próxima daquelas dos géis úmidos ou aquagéis. Os aerogéis de sílica podem apresentar densidade aparente muito baixa (0,01g/cm³), e área superficial extremamente alta (1000m²/g).

O princípio utilizado é baseado no fato de que acima do ponto crítico do solvente não existe descontinuidade entre a fase líquida e gasosa. Desta maneira, as forças capilares e interfaciais que aparecem nas paredes dos poros são eliminadas. A figura 4 mostra a curva de coexistência das duas fases e o ponto crítico C. Para garantir a continuidade da transição o caminho seguido pela pressão e temperatura, durante o procedimento de secagem, não pode cruzar e deve estar sempre acima da curva de equilíbrio (—).

Afim de superar o ponto crítico, uma determinada quantidade suplementar de solvente é introduzida no autoclave (figura 5), que é, então fechado e aquecido. Assim, o aumento da temperatura conduz a uma elevação da pressão acima dos valores críticos. A quantidade de solvente a ser introduzida no autoclave para satisfazer as condições hipercríticas (caminho a-d da figura 4) pode ser calculada, uma vez que se conhece o volume do autoclave, a temperatura e pressão do sistema desejado.

Fig. 4 - Esquema do caminho percorrido pela pressão e temperatura durante a secagem hipercrítica.^[34]

Afim de superar o ponto crítico, uma determinada quantidade suplementar de solvente é introduzida no autoclave (figura 5), que é, então fechado e aquecido. Assim, o aumento da temperatura conduz a uma elevação da pressão acima dos valores críticos. A quantidade de solvente a ser introduzida no autoclave para satisfazer as condições hipercríticas (caminho a-d da figura 4) pode ser calculada, uma vez que se conhece o volume do autoclave, a temperatura e pressão do sistema desejado.

A evacuação do solvente do autoclave é feita em condições isotérmicas (caminho d-e) abrindo uma válvula do sistema. Esta evacuação deve ser lenta para evitar a queda brusca na temperatura e principalmente da pressão que pode causar fragmentação do material. No final, é conveniente passar um fluxo de nitrogênio para retirar os resíduos do solvente. Segue-se então, o resfriamento até a temperatura ambiente. O volume de solvente e a velocidade de aquecimento influenciam a reprodutividade da secagem^[45].

O volume do álcool utilizado para aumentar a pressão durante o aquecimento do autoclave pode ser diminuído ou até mesmo substituído através da introdução de uma pressão inicial de gás neutro. Segundo Woignier^[47], uma pressão inicial de 50kgf/cm² de argônio na temperatura ambiente é suficiente para substituir o álcool na secagem de 150ml de gel úmido num autoclave de 1 litro de volume interno,. Entretanto esta quantidade de gás depende do gás utilizado, uma vez que cada tipo de gás tem coeficiente de expansão térmica diferente.

Fig. 5 - Esquema do sistema experimental usado para a secagem hiper crítica^[29].

Van Lierop et al. ^[48], que utilizou um gás inerte (N_2) na secagem, explica que este método evita a super saturação em região mais fria do autoclave, que levam à condensação e fervura do solvente no interior do gel e consequentemente a sua fragmentação; o processo evita também pequenas contrações dos géis que podem ocorrer durante a operação de secagem, e permite obter materiais com baixíssima densidade.

Apesar de simples, este processo não permite a determinação precisa do ponto crítico do sistema, pois o teor de água da parte líquida a ser evacuada não é conhecida. Geralmente estabelece valores máximos de pressão e temperatura críticos do composto binário água+álcool. cujo procedimento é relatado no capítulo IV.

As principais aplicações dos aerogéis estão listadas no apêndice A

c - Criogel^[49-55]

A eliminação do menisco entre a fase líquida e sólida pode também ser resolvida usando o processo de secagem por sublimação. O processo consiste em esfriar o aquagel, e então, evacuá-lo por sublimação. O produto final é chamado "criogel".

A principal desvantagem deste método é o longo tempo necessário para sublimar o solvente frio. Assim uma fonte de calor externa é necessária para acelerar (sem liqüefazer) a sublimação. Segundo Kelly et al.^[50] uma lâmpada de infra-vermelho é suficiente para diminuir o tempo de sublimação de 100g de gelo de 40 para 4h.

Os principais parâmetros que controlam as propriedades texturais finais do criogel são: a taxa de resfriamento, a temperatura final de resfriamento e a natureza do solvente (a qual também determina a taxa de sublimação). Segundo Mahler e Chowdhry^[53], se o gel de sílica for resfriado rapidamente, obtem-se um criogel altamente poroso. Beyer et al.^[54] observaram que a duração de sublimação do gelo no sulfato de alumínio conduz a diferentes resultados. Por exemplo, usando uma sublimação de longa duração (de 70 até 122h) uma mistura de fase amorfa e cristalinizada é obtida, enquanto que numa sublimação de 33 a 49h obtem-se um criogel completamente amorfo. Degn et al.^[51], Klvana et al.^[52] e Pajonk et al.^[55] mostraram que para determinado gel úmido, o criogel possui uma área superficial e volume de poros um pouco menor do que o aerogel.

II.3 - Densificação do Gel

Os géis secos, materiais altamente porosos com superfície específica elevada e baixa densidade aparente, podem ser densificados através de tratamentos térmicos, transformando-se assim num material denso, de porosidade nula, tendo propriedades físicas iguais ou até melhores que aquelas obtidas pelo processo convencional de fusão.

A densificação pode também ser definida como uma mudança geométrica, induzida pelo decréscimo da energia livre de superfície, na qual, há aproximação entre os centros de massa das partículas, que constituem o compacto.

Os aerogéis de sílica são materiais com alta concentração de poros, possuindo grande quantidade de água e de radicais orgânicos estruturais ou adsorvidos. Portanto, no tratamento térmico deve-se assegurar as suas eliminações.

A densificação de um gel depende muito dos parâmetros relacionados com a sua preparação, uma vez que, variações moleculares e estruturais introduzidas na rede, durante a fase de preparação, podem permanecer no material resultante. Por exemplo, propriedades tais como o ponto de fusão, a viscosidade, a temperatura de transformação e a resistência mecânica estão intimamente ligadas à

conectividade e a distribuição de distorções da rede, introduzidos na preparação do material.

II.3.1 - Eliminação da Água e dos Grupos Orgânicos.

A eliminação da água e dos grupos e radicais orgânicos, pode ser acompanhada através de análises térmicas, tais como análise térmica diferencial (ATD), análise térmica gravimétrica (ATG) e calorimetria por varredura diferencial (DSC). Estas técnicas são muito importantes para determinar e qualificar a eliminação dos compostos e radicais orgânicos e água, uma vez que o ATD e DSC detectam reações que envolvem liberação ou absorção de calor, e o ATG mede a mudança de peso. Portanto, utilizando as três técnicas, podemos identificar as reações em que há evaporação de alguns elementos, ou simplesmente mudança na estrutura.

A eliminação da água livre ocorre em temperaturas entre 25-150°C e a água ligada e os compostos e radicais orgânicos entre 150 a 550°C, regiões em que se observa uma perda de peso. Quando a hidrólise é incompleta uma grande quantidade de grupos Si(OR) não hidrolizados fica em equilíbrio na estrutura sólida. A não eliminação destes radicais e dos grupos hidroxilas OH conduz geralmente a um produto final preto, carbonizado ou em forma de uma espuma.

O espumamento geralmente acontece quando o sistema sofre um aquecimento muito rápido e é provocado pelos gases presos no interior dos materiais que, em estágios avançados de sinterização, produz pressão na sua estrutura.

O problema da carbonização do material é de natureza mais complexa, podendo ser devido: a uma insuficiência de oxigênio no sistema antes que os radicais orgânicos tenham a chance de se queimar e evaporar ou ao tipo da reação termoquímica. No primeiro caso um aerogel de sílica pode se tornar preto em torno de 400 °C. Porém, se mantido entre 450 e 500 °C, faixa onde a temperatura é suficientemente alta para queimar os principais carbonáceos, mas ainda muito baixa para fechar os poros, um clareamento é observado. Este clareamento pode ser total, dependendo do tempo de permanência nesta temperatura.

O segundo caso é interessante, podendo em certas ocasiões, ser usado com certas vantagens. Por exemplo, um gel de silanol produzido da hidrólise de étil silicato, mantido a uma temperatura entre 165 a 200°C por um período longo, sofrerá uma mudança química de modo que ao ser tratado a temperatura mais elevada (600°C) sofrerá uma carbonização^[56].

Portanto a densificação de um corpo livre de carbono requer que os poros mais externos não sejam eliminados antes que os resíduos orgânicos tenham sido queimados totalmente. Consequentemente os poros devem ser eliminados gradualmente, ou seja, o aquecimento não pode ser muito rápido e nem permanecer por um período muito longo entre 165 e 200°C. Se a taxa de aquecimento for rápida demais, além do problema de espumamento os compostos orgânicos não

oxidam e o gel carboniza.

O espumamento e a carbonização podem ser evitados diminuindo a velocidade de aquecimento, fazendo oxidação e ou cloração (Ver capítulo III).

A água, mesmo em quantidades pequenas, é muitas vezes indesejada visto que a sua influência nas propriedades dos materiais vítreos é enorme^[47]. Normalmente, um vidro obtido pelo processo de polimerização, quando não é devidamente tratado, apresenta um teor de hidroxilas em torno de 5000 ppm^[47].

A eliminação dos grupos orgânicos, segundo Voronkov et al^[57] é realizada por eliminação de éter ((C₂H₅)₂O),

Porém, outros autores^[47] discordam e sugerem, para o caso do tetrametoxisilano, a reação

onde o monóxido e o dióxido de carbono, bem como a água são produtos voláteis. Outros sugerem a formação de aldeídos liberados a 300°K^[18]

Woignier^[47] mostra que a curva de densificação de aerogéis neutros se desloca, para temperaturas mais altas, quando o teor de OH⁻ decresce. O aerogel com um teor de 3200 a 3000 (ppm) de OH tem uma completa sinterização em 1150°C, enquanto que o aerogel com um teor < 10 ppm de OH sinteriza a 1350°C. E, Yovanovitch ^[58] registrou uma redução de um fator 3 da viscosidade de vidros de sílica com teor de 200 ppm de OH⁻, mostrando assim que a temperatura de densificação total, também está relacionada com a viscosidade do meio, que por sua vez está ligada ao teor de OH⁻.

CAPÍTULO III

QUÍMICA DE SUPERFÍCIE^[59-61]

A química de superfície é de grande interesse em diversas áreas, por exemplo: catálises, cromatografia, corrosão, etc. Segundo Iler^[16] as propriedades dos silicatos de alta porosidade são altamente dependentes da química de superfície da fase sólida e envolvem vários fatores, tais como: a morfologia da superfície, a composição química, o grau de oxidação da superfície, etc..

A alta área superficial dos materiais preparados pelo processo sol-gel pode prejudicar a obtenção de um produto final. No caso de preparação de vidros de altíssima pureza, tais como por exemplo, uma preforma de sílica para fibras de comunicação, uma alta área superficial do gel é problemática, uma vez que a superfície geralmente é finalizada por grupos de hidroxilas que devem ser eliminados durante a sinterização, o que não é tão simples como será visto posteriormente. Por outro lado, uma alta área superficial é vantajosa por aumentar a reatividade de outras espécies na fase sólida ou quando o material é usado como catalizador.

Neste capítulo, apresentamos resumidamente os conhecimentos atuais das propriedades físico-químicas da superfície dos géis de silicatos, dando ênfase a definição da superfície a partir dos diversos procedimentos de medidas da área superficial, da descrição dos grupos OH adsorvidos na superfície, e dos fenômenos de desidroxilação. A química de superfície de outros óxidos tais como: Al_2O_3 , TiO_2 , NiAl_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlO}_3$, etc. é extensivamente descrita na literatura, em tópicos de catálises^[62-72].

III.1 - Definição da Superfície

A definição de uma superfície depende do método de medida. Usualmente determina-se a quantidade de átomo, de uma monocamada de um adsorvente depositada na superfície e cuja área de secção transversal atômica é conhecida. Neste caso a superfície é definida por:

$$A = N_o m \sigma \quad (11)$$

onde A é a superfície aparente (m^2/g), m o número de mol da monocamada por grama do sólido ($\text{mol}/\text{g}_{\text{sólido}}$), determinado experimentalmente, de um adsorvente de área de secção transversal $\sigma(\text{m}^2)$ e N_o o número de Avogrado. A determinação da área é realizada geralmente pela adsorção de nitrogênio a 77°K e é denominado de método BET (Brunauer, Emmett e Teller).

Existe um grande número de materiais porosos, cujas estruturas tem sido caracterizadas em

termos de geometria fractal^[13,29]. A massa fractal é diferenciada da massa convencional (objeto Euclidiano) pelo fato que a massa (m) do objeto fractal aumenta com o raio (r) de acordo com:

$$m \propto r^{d_f} \quad (12)$$

onde $d_f < 3$ é a dimensão fractal do objeto ($d_f = 3$ para um objeto Euclidiano). Assim a sua densidade decresce com r^{d_f-3} quando o volume do objeto cresce.

A área superficial, S , de uma superfície fractal aumenta mais rapidamente que r^2 :

$$S \propto r^{d_s} \quad (13)$$

onde d_s é a dimensão fractal de superfície. ($2 < d_s < 3$)

Estas dimensões fractais são determinadas através de várias técnicas tais como o espalhamento de raio-X ou neutrons a baixo ângulo, medidas BET^[236] etc.

Segundo Farin et al^[73], a definição da área superficial de acordo com a equação (11) é válida somente para uma superfície plana onde, quando σ é reduzido por um fator dois, necessitamos do dobro do número de moles de moléculas para formar a monocamada, deixando assim, o valor da área superficial inalterada. Porém para materiais descritos como fractais de massa ou de superfície tais como os géis de sílica, ressalta-se que no caso de fractal de massa, não existe nenhuma diferença entre a superfície e o interior do material, e a dimensão fractal da superfície, d_s , é igual a dimensão fractal de massa d_f . No caso de materiais com superfície irregular (superfície fractalmente rugosa), a acessibilidade de adsorção de moléculas na superfície é reduzida, e a relação apropriada para descrever a adsorção física é^[73]:

$$m \propto \sigma^{-d_s/2} \quad (14)$$

onde d_s é a dimensão fractal de superfície para a adsorção, $2 \leq d_s \leq 3$.

A equação (14) providencia uma medida quantitativa da acessibilidade de adsorção da superfície, a qual decresce quando d_s aumenta. Conseqüentemente, a área da superfície aparente normalizada a área de superfície do nitrogênio decresce com o aumento de σ (para $d_s > 2$), de acordo com^[73]:

$$\frac{A_{ad}}{A_{N_2}} = \left(\frac{\sigma_{ad}}{\sigma_{N_2}} \right)^{-d_{s,a}/2} \quad (15)$$

onde A_{ad} é a área de superfície aparente medida com moléculas adsorvidas de área de secção transversal σ_{ad} .

A equação (15) é particularmente útil para estimar a superfície coberta de grupos de hidróxidos e alcóxidos. Como a molécula de água tem uma secção transversal menor do que a do nitrogênio, o seu uso daria uma definição mais precisa da superfície porosa dos géis. O comportamento da adsorção da água através de sua isoterma de adsorção em silicatos porosos foi estudada por Belyakova et al.^[76] e recentemente Gallegos et al.^[77] propuseram um método de medida de área de superfície que utiliza a variação do tempo de relaxação spin-rede do próton da água localizada na proximidade da superfície e da água líquida. Porém, é experimentalmente difícil de se medir uma monocamada de água adsorvida, já que, a superfície deve ser totalmente hidroxilada e que a área da secção transversal da água não é bem definida^[75].

III.2 - Análise dos Grupos OH e H₂O Adsorvidos sobre uma Superfície

O estudo do comportamento da adsorção do grupo OH sobre uma superfície é de grande interesse, uma vez que a reatividade da superfície está diretamente ligada a sua adsorção. Os principais tipos de silanóis, que podem existir na superfície de silicatos estão esquematizadas na figura 6 e são: vicinal, gêmeos (ligados) e isolado.

Um silanol "isolado" é um grupo OH cujo hidrogênio não está ligado, localizado no sítio Q³ do silício⁴; a distância mínima O—H---O, com os silanóis vizinhos, tem um valor de aproximadamente 0.33nm superior ao valor da distância de contato O--O de Van der Waals para átomos de oxigênio não ligados^[78]. Esta distância é suficientemente grande para que não haja ligação entre os hidrogênios. Sua existência é normalmente estabelecida em espectroscopia vibracional IV ou Raman com a presença de uma banda estreita em 3750 cm⁻¹. O silanol "vicinal" consiste em grupos de hidróxidos localizados em sítios Q³ vizinhos, e para os quais a distância O—H---O, é aproximadamente 0.02nm menor que a de contato de Van der Waals, de tal maneira a permitir a ligação dos hidrogênios. Esta ligação do hidrogênio introduz uma redução na frequência de estiramento de vibração O—H, cuja magnitude depende da força de interação do hidrogênio, e conseqüentemente, da distância O—H---O. Os silanóis "gêmeos" são definidos como sendo dois grupos OH localizados em um sítio Q² do silício. Estes grupos de silanóis foram identificados e discutidos por Bunker et al.^[79] e Hoffman et al.^[80] através da espectroscopia de alta resolução de IV.

Através do estudo de MAS NMR, (rotação da amostra em torno de ângulo mágico, para anular as interações anisotrópica (por exemplo momento dipolar, quadripolar etc.). Fyfe et al.^[81]

---

⁴A terminologia Qⁿ, indica o número n de ponte de oxigênio (-OSi) ligado ao silício central (n varia de 0 a 4).

determinaram que as razões $Q^4: Q^3: Q^2$ para o sítio de silício de uma sílica gel comercial Fisher S-157, são: 8.8: 5.7: 1. Eles mostraram também, que as reações dos géis de sílica com trimetilclorosilano e dimetilclorosilano, causam uma redução na intensidade de ressonância dos grupos Q^2 e Q^3 .

Figura 6. - Os três tipos de grupos silanóis^[59]

Kiselev^[82] em 1936 sugeriu que a superfície ativa dos géis de sílica fosse coberta por grupos de OH, e Carmen^[83] em 1940 reconheceu que a água pode hidrolizar a superfície de silicatos e criar grupos silanóis. Numerosos autores, tais como Iler^[16], Kiselev^[84], Barby^[85], Okkerse^[86], Hair^[87] e Boehm^[88] publicaram extensas revisões das propriedades de diferentes superfícies sólidas (incluindo a sílica) recobertas com grupos OH.

A superfície de um silicato amorfo pode ser visualizada como sendo o truncamento de uma rede randômica, composta de anéis de siloxanos, contendo em média 6 átomos de silício por anel, onde os anéis abertos criados na superfície são terminados por grupos OH (figura 7).

Em adição ao tamanho e ao grau de abertura dos anéis, e ao número de OH por sítio da superfície, o grau de ligação dos hidrogênios da superfície depende da curvatura da mesma (figura 8). Um raio de curvatura positivo aumenta a distância O-H---O dos sítios vizinhos, reduzindo o grau de ligação dos hidrogênios adsorvidos e facilitando assim a desidroxilação. Isto ocorre, por exemplo, quando a matéria é formada de pequenas partículas. Uma curvatura de raio negativo, devido a presença de pequenos poros interligados com pescoços, reduz a distância O-H---O do grupo hidróxilo vizinho, tornando assim o hidrogênio mais ligado e dificultando a desidroxilação.

A curvatura da superfície do gel depende da síntese e das condições de envelhecimento dos mesmos. Em geral, géis coloidais formados de pequenas partículas são caracterizados por raios de curvaturas pequenas e positivas. Elas contêm menos hidrogênios ligados a grupos silanóis que géis

poliméricos, que contém microporos com curvaturas extremamente negativas^[89]. Estas superfícies com grupos hidróxilos são sítios onde ocorrem a adsorção física de água e outra moléculas polares.

Figura 7 - Representação esquemática da superfície da sílica amorfa composta de anéis abertos (terminados com grupos OH) e fechados com diversos tamanhos^[59].

Figura 8 - Efeito da curvatura da superfície sobre o grau de ligação do hidrogênio^[90]. A - raio de curvatura positiva, B - superfície plana, C - raio de curvatura negativa.

Recentemente Zhuravlev^[91] utilizando o método de substituição de deutério^[92] que permite identificar os OH de superfície e estrutural, encontrou uma média de 4,9 OH de superfície por nm² em cem amostras de diferentes silicatos e géis, com área superficial (BET) variando de 9.5 a 950 m²/g (figura 9). A estreita distribuição de valores de OH cobrindo a superfície sugere que o recobrimento da superfície pelos grupos OH seja independente da condição de síntese da sílica amorfa, isto é, não existe

nenhum efeito visível da área superficial, do tipo de poros da distribuição do tamanho de poros, da envoltura do esqueleto da SiO_2 subjacente e da densidade das partículas que a constitui.

Figura 9 - Grupos OH sobre a superfície em função da área superficial, obtida pelo método BET, em cem diferentes amostras de sílica amorfa: a) géis de sílica obtidos pela neutralização ácida de silicato de sódio, b) géis de sílica obtidos pelo método ácido seguido de um tratamento hidrotérmico, c) géis de sílica obtidos por hidrólise de TEOS, d) géis de sílica obtidos pelo método de substituição de íons de sós alcalinos ou acídicos, e) géis preparados a partir de aerosil, f) vidros porosos, obtidos pela lixiviação⁵ de vidros de borosilicatos, g) sílica gel comercial rehidroxilado, h) sílica gel especial rehidroxilado, i) vidros porosos rehidroxilados^[91]

O tipo de grupos OH adsorvidos na superfície da sílica amorfa, tem sido investigado por diversos grupos. Armistead et al^[93] mostraram que dos 4.6 OH/nm² encontrados, 1.4 OH/nm² são de grupos isolados, enquanto que os 3.2 OH/nm² restante são correspondentes a sítios que tem hidrogênios mutuamente ligados. Mostraram também que suas amostras continham um adicional de 1.6 OH/nm² correspondentes a grupos silanóis internos, removidos sob aquecimento de maneira irreversível. Boehm [88] verificou que existe no mínimo dois diferentes tipos de sítio de hidrogênio ligado, identificados pelas bandas IV caracterizadas a 3520 e 3660 cm⁻¹, que correspondem a uma ligação forte e fraca do hidrogênio respectivamente. Wood et al^[95] observaram que a remoção sob vácuo em temperatura ambiente da água adsorvida em ar (figura 10), essencialmente elimina a banda localizada a 5292cm⁻¹

⁵operação química que por meio de lavagem dissolve os sais contidos em certas substância

atribuída a hidrogênio ligado a água, e causa o aparecimento de uma banda relativamente estreita em 7342cm^{-1} e uma outra a 4560cm^{-1} atribuídas a OH isolados (livres). As bandas em 7194 e 4545cm^{-1} , atribuídas a hidrogênios de silanóis ligados à superfície, sofreram uma redução de intensidade com o tratamento a vácuo. Deste estudo conclui-se que os hidrogênios dos silanóis isolados ligados a silanóis de superfície servem como sítios de adsorção de água molecular.

Figura 10. - Espectro de absorção no infravermelho próximo, de uma sílica gel equilibrada com ar em temperatura ambiente (curva cheia) e após ser submetida a vácuo (linha pontilhada)^[95]

Em superfície parcialmente hidroxilada Hertl and Hair^[96] interpretaram a isoterma de adsorção da água adsorvida sobre pares separados de silanóis vicinais ligados por hidrogênios criados por uma trimetisilação parcial da superfície da sílica, como sendo o resultado de três estágios distintos (figura 11). No primeiro estágio um par OH adsorve uma única molécula de água, no segundo, duas e no terceiro, três moléculas são adsorvidas.

Figura 11 - Esquematização dos três estágios de adsorção da água por uma superfície de sílica parcialmente hidroxilada^[96].

III.3 - Desidroxilação

Uma alta área superficial, combinada com uma cobertura média de 4.9 OH/nm^2 e com a adsorção adicional da água, resulta em uma quantidade muito grande de $(\text{OH} + \text{H}_2\text{O})$ ligado à superfície de um gel poroso em equilíbrio com o ar. Por exemplo, um gel de sílica de área superficial BET de $900 \text{ m}^2/\text{g}$, tendo somente OH ligados quimicamente, contém 6.7% em peso de H_2O (calculado como $2\text{SiOH} \rightarrow \text{Si} - \text{O} - \text{Si} + \text{H}_2\text{O}$) susceptível de ser eliminada por desidroxilação.

Esta quantidade de OH é problemática quando se quer preparar vidros através do processo sol-gel, uma vez que dá no produto final um conteúdo de $\approx 500 \text{ ppm}$ de OH. Além disto a sinterização via fluxo viscoso pode ocorrer antes da desidroxilação estar completa, levando a um espumamento do gel no estágio final de sinterização.

A desidroxilação da superfície pode ser realizada através de tratamento térmico, a vácuo ou químico, independentes ou conjuntamente. A desidroxilação térmica conta com uma reação de condensação (figura 12) e não leva o conteúdo de OH a nível de ppm. Segundo as experiências de Elmer^[97] os grupos silanóis retidos em vidros porosos não são completamente removidos por meio de

aquecimento, mesmo em altas temperaturas onde o vidro se consolida. Iler^[16] mostrou que na desidroxilação térmica de uma superfície, primeiramente há a remoção da água fisicamente adsorvida, em baixa temperatura, seguido da remoção progressiva das hidroxilas fracamente e fortemente ligadas por pontes de hidrogênio e, finalmente das hidroxilas isoladas.

Figura 12 - Esquemática da reação de condensação.

No caso dos aerogéis de sílica, a desidratação com simples degasificação sob vácuo em altas temperaturas reduz mas não elimina totalmente os grupos OH⁻.

O método mais eficiente de desidratar os vidros porosos é o procedimento químico, que consiste na substituição do grupo OH por um outro átomo (sendo mais usados os halogênios) antes da consolidação da estrutura. Em muitos trabalhos^[87,98] tem-se usado gases como CCl₄, COCl₂, Cl₂ ou HCl, sendo que o CCl₄^[99] mostrou ser o mais eficiente. A reação do tetracloreto de carbono com os grupos silanóis de acordo com Shimizu et al.^[42] é:

onde HCl e COCl₂ são produtos gasosos. Por outro lado, a ligação Si - Cl é fraca e instável e quebra quando colocada em presença de OH. Portanto a densificação deve ser efetuada sem que o material seja retirado da atmosfera seca. Na tabela 1 são mostradas algumas reações dos compostos de Cl e F, que tem como resultado final a ligação Si—halogênio (Cl e F). Tanto a desidroxilação térmica como a química tem sido largamente investigada. (ver Brinker et. al^[59]).

Em adição a adsorção física que altera as características das superfícies, temos as reações de condensação envolvendo grupos OH na superfície que produz uma distribuição de anéis cíclicos sobre a superfície desidroxilada. Investigações das reatividades das superfícies feitas por Morrow e Cody^[104-106], Bunker et al^[107-109] e Brinker et al^[110,111] mostram que a cinética das reações de dissociação química (figura 13) são significativamente afetadas pelo tamanho dos anéis, isto é o número de ligações Si-O do anel.

TABELA 1 - Reações que formam a ligação Si—halogênio^[16,98,100-103]

A desidroxilação torna a superfície progressivamente mais hidrofóbica reduzindo a adsorção física de moléculas capaz de se ligar ao hidrogênio. Estas reações unidas à alta área superficial dos géis, são muito importantes para modificar a composição superficial de materiais porosos e, conseqüentemente aquelas dos vidros obtidos pelo processo sol-gel após colapso dos poros^[59], e nas áreas de cromatografia, catálises^[16], etc.

Figura 13 - Esquematização de uma reação química de dissociação.

A desidroxilação altera assim drasticamente as propriedades físicas e químicas da superfície, que torna-se mais hidrofóbica e apresenta anéis com diferentes tamanhos. O processo de rehidratação de superfície desidroxilada envolve adsorção física seguida pela adsorção química dissociativa (figura 13).

Este fenômeno parece estar localizado em sítios ácidos de deformação da superfície composta de 2 ou 3 anéis, e então se estende as áreas adjacentes. Conseqüentemente a adsorção da água ocorre de preferência, nos silanóis formados pela hidrólise destes anéis, e então se estende numa taxa muito menor nas regiões restante da superfície reidratada. As superfícies contendo grupos hidróxilos (OH) são portanto as regiões onde ocorre a adsorção física de moléculas polares, (por exemplo água). Numa superfície completamente hidroxilada, as moléculas de água cobrem primeiramente todos os silanóis acessíveis, isolados e ligados a hidrogênios. Porém antes de completar uma monocamada, a formação de agrupamento de hidrogênios (da molécula H_2O) ligados tem sido observada^[112], seguida pela condensação de multicamada. Medidas de análise térmica diferencial (DSC), relaxação dielétrica (DRS) e ressonância magnética nuclear (NMR) tem mostrado que a porção da água adsorvida diretamente e próxima da superfície (água ligada) não possui transição de congelamento ou fusão, mas persiste móvel por difusão e que a fração restante (água supostamente livre), apresenta um ponto de congelamento inferior a zero grau ($T_c < 0^\circ C$). Como a forma dos poros não é bem definida, fica sem sentido a definição da espessura verdadeira de camada de água ligada. E como prova disto, o valor da monocamada de cobertura de água encontrada pelos autores difere muito. Isto reflete a dificuldade de caracterização do estado de desidroxilação da superfície e na determinação correta da área da secção transversal da molécula H_2O . Uma revisão mais detalhada deste fenômeno é vista na referência [59].

CAPÍTULO IV

MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO

IV.1 - Caracterização Estrutural

A textura de um sólido é definida pela disposição e dimensões relativas dos diferentes elementos constituintes. No caso de materiais porosos ela depende fundamentalmente da morfologia das partículas e sua determinação envolve normalmente a determinação da área específica, densidade, volume de poros, distribuição de tamanho e forma de poros e partículas. Estes parâmetros são de fundamental importância no estudo e compreensão da maioria dos processos cerâmicos: secagem, pirólise, conformação, sinterização, etc.

Existem diversas técnicas para determinar estes parâmetros^[113-117], porém a melhor maneira de obter a área superficial total, volume, distribuição e forma de poros de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa. Esta adsorção, dependendo da força de interação entre as moléculas do gás ou vapor adsorvido e a superfície sólida, é dividida em duas categorias; a) a adsorção química ou quimisorção, envolve grandes interações com potenciais associados a ligações químicas, o que faz o processo irreversível. Neste caso, uma alta temperatura sob evacuação se faz necessário para uma remoção parcial do gás adsorvido, b) a adsorção física ou adsorção reversível, (frequentemente chamada de adsorção de Van der Waals) é o resultado de uma interação relativamente fraca. Esta adsorção tem as seguintes características^[118,119]:

- 1) é acompanhada por um calor de adsorção sem mudanças destrutivas da superfície sólida durante o processo de adsorção.
- 2) a superfície pode ser coberta por mais de uma camada de adsorvente, permitindo assim a medida do volume dos poros.
- 3) A adsorção física não ocorre em temperaturas elevadas.
- 4) Desde que o processo de adsorção não envolva energia de ativação como na absorção química, ele pode ser rapidamente concluído, exceto quando os poros são muito pequenos, os quais dificultam a difusão das moléculas.
- 5) O processo é reversível, permitindo o estudo do fenômeno de desorção.
- 6) Fisicamente as moléculas adsorvidas estão livres para cobrir toda a superfície, podendo ser utilizadas para calcular a área superficial do material.

a) - Medidas de Área Superficial (BET)^[113,120]

As técnicas de adsorção de gás envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para

formar uma camada monomolecular na superfície a ser medida.

Existem diversos tratamentos teóricos para o cálculo da área através da adsorção gasosa, entre os quais, os mais importantes são os tratamentos de Langmuir e de BET (Brunauer, Emmett e Teller)^[120].

Assumindo como conceito básico que as forças ativas na condensação são as responsáveis pela energia de ligação na adsorção de multicamada, Brunauer, Emmett e Teller mostraram que a expressão matemática que descreve esta adsorção de moléculas na superfície é:

$$\frac{P}{V_a(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_s} \quad (17)$$

onde V_a é o volume do gás adsorvido em pressão P , P_s é a pressão de saturação do gás adsorvente, V_m o volume do gás adsorvido quando a superfície está totalmente coberta por uma monocamada de moléculas e C uma constante dada por:

$$C = e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}} \quad (18)$$

onde E_1 é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, e E_2 o calor de liquefação do gás adsorvente, R a constante dos gases e T a temperatura (em graus Kelvin).

Numa montagem experimental, figura 14, para medida de área superficial, a quantidade de gás em qualquer parte do sistema é uma função de PV/T . O gás é admitido em quantidades incrementais. Primeiramente o gás é distribuído na tubulação do sistema de volume V_d e temperatura T_d , onde sua pressão P_1 é medida. Então, a válvula de comunicação é aberta e o gás se expande no novo espaço, e uma nova pressão de equilíbrio P_2 é estabelecida. Agora o gás fica parcialmente distribuído na tubulação do aparelho à temperatura deste na intersecção da tubulação principal e porta amostra, a uma temperatura intermediária T_i ; no espaço não ocupado pela amostra é parcialmente adsorvido pela mesma, a uma temperatura T_s , em geral a do nitrogênio líquido. Um balanço para esta redistribuição é dado pela equação.

$$\frac{P_1 V_d}{T_d} = \frac{P_2 V_d}{T_d} + \frac{P_2 V_s}{T_s} + \frac{P_2 V_i}{T_i} + \frac{760 V_a}{273} \quad (19)$$

onde V_s , V_i e V_a são respectivamente o volume do espaço livre sobre a amostra (volume morto), o volume da tubulação de interconexão e o volume de gás removido pela adsorção com o adsorvido em condições padrões (760mmHg). Quando o processo é repetido uma segunda vez, a pressão P_2 que foi a pressão final anterior torna-se a base, ou a pressão de equilíbrio P_e para o passo seguinte. Incluindo-se

uma correção devido ao comportamento não ideal do nitrogênio gasoso a baixa temperatura⁶ e, dividindo a equação pela massa da amostra e rearranjando a equação obtém-se:

$$\frac{V_a}{W_s} = \frac{273}{760W_s} \left\{ \frac{V_d}{T_d} (P_i - P_2) - \left(\frac{V_s}{T_s} + \frac{V_i}{T_i} \right) (P_i - P_2) - \frac{V_s}{T_d} \alpha (P_i^2 - P_2^2) \right\} \quad (20)$$

Construindo-se um gráfico de $P_2 / (V (P_s - P_2))$, onde $V = \Sigma \frac{V_a}{W_s}$ versus P_2/P_s (chamado de transformada BET) a área superficial específica da amostra S_w em m^2/g é calculada na região linear ($0.05 < P_2/P_s < 0.35$) através das expressões:

$$S_w = \frac{V_m \sigma N}{M} \quad (21)$$

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{V_{mb}} + \frac{P}{V_m} \quad (22)$$

onde V_m , é o volume do gás necessário para formar uma monocamada, σ a área de uma única molécula de gás, N o número de Avogadro, M o volume molar do gás, V_a o volume do gás adsorvido à pressão P e b uma constante. Rearranjando estas equações obtém-se:

$$S_w = \frac{4.35}{\text{intersecção} + \text{inclinação}} \quad (m^2/g) \quad (23)$$

---

⁶A correção devido ao comportamento não ideal do nitrogênio gasoso a baixa temperatura, foi feita multiplicando o volume V_s por $(1 - \alpha P)$, onde α vale $6.6 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ a temperatura de nitrogênio líquido.

Figura 14 - Esquema simplificado do aparelho instrumental. 1) medidor de pressão, 2) tubulação do sistema (volume V_d e temperatura T_d) 3) vácuo, 4) Hélio, 5) Nitrogênio, 6) tubulação intermédia (volume V_i e temperatura T_i) 7) porta amostra, 8) amostra a temperatura T_g 9) volume morto (V_g)

b) - Formas e distribuição de tamanho de poros.

Assim como no caso da área superficial, existem diversas técnicas e teorias de medidas de poros^[113-119,121]. Porém, concentraremos nos métodos de adsorção e desorção de gases e porosimetria de mercúrio, que foram os métodos utilizados em nossas medidas.

b.1- Isoterma de Adsoção de Nitrogênio

Ao analisar uma estrutura porosa, através da adsorção de um gás, é conveniente classificar os poros de acordo com os seus tamanhos. Segundo Dubinin^[233] os poros estão classificados como:

- 1) microporos, quando os poros tem raio $< 15 \text{ \AA}$
- 2) mesoporos, quando os poros tem raios entre 15 e 500 $\text{\AA}$

3) macroporos, quando os poros tem raios entre 500 e 1000 Å

Na análise de estrutura utilizando adsorção de gás nitrogênio o método se restringe a poros de raios entre 15 e 1000 Å. No entanto, com um tratamento especial nas equações é possível determinar a forma e a distribuição dos poros de raio menores que 15 Å [113,121].

De acordo com Brunauer et al^[122] a adsorção de gás, a uma temperatura constante, numa superfície sólida obedece a um dos cinco possíveis tipos de isotermas (figura 15).

Tipo I: - este tipo de isoterma ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Ela é encontrada em sistemas microporosos, onde os poros pouco excedem o diâmetro molecular do adsorvente (no caso de uma adsorção física), ou em sistemas que deixam de adsorver o gás (adsorção química^[123]) a uma pressão relativa $P_2/P_s \ll 1$.

Tipo II: - esta isoterma é o tipo mais comum encontrada em medidas de adsorção e ocorre em sistema não poroso ou com poros cujos diâmetros são superiores aos microporos. O ponto de inflexão ou joelho da isoterma corresponde a ocorrência da formação da primeira camada adsorvida.

Tipo III - ocorre quando o calor de adsorção é menor que o calor de liquefação do adsorvente. Assim, a adsorção adicional é facilitada devido a interação do adsorvente com a camada adsorvida ser maior que a interação com a superfície adsorvedora.

Tipo IV - ocorre em materiais possuindo uma distribuição de poros de 15 a 1000 Å.

Tipo V - ocorre em materiais possuindo uma distribuição de poro de 15 a 1000 Å com interação muito fraca entre adsorvente e adsorvedor com potenciais similares à isoterma do tipo III.

Langmuir^[124] descreveu a isoterma do tipo I usando a aproximação cinética e a suposição de que a adsorção era limitada a uma monocamada. Brunauer, Emmett and Teller desenvolveram mais tarde uma teoria mais geral (teoria BET), supondo que as moléculas adsorvidas acima da primeira camada ficam em equilíbrio dinâmico com o gás ou vapor^[113,125].

Quando o peso (W) é graficado em função da pressão relativa (P_2/P_s) para ambos processos de adsorção e desorção, uma histerese é encontrada (figura 16).

Diversas teorias foram formuladas para explicar a diferença entre o estado do adsorvente durante a adsorção e desorção.

Zsigmondy^[126] postulou que a histerese é causada pela diferença do ângulo de contato na adsorção e desorção.

McBain^[127] assumiu que a histerese seja devida a poros com pescoço (na forma de garrafa), onde a parte interna destes poros na adsorção é preenchida a uma pressão relativamente alta. Porém na desorção o gás não é eliminado antes que a parte estreita (pescoço) do poro esteja vazia, o que acontece

a uma pressão relativamente baixa durante a desorção.

Cohan^[128] assumiu que a condensação ocorrida para preencher as paredes internas dos poros (por exemplo poros de forma cilíndrica) dariam meniscos cilíndricos, enquanto que na evaporação ocorreriam meniscos na forma esférica, uma vez que os poros estão todos preenchidos.

Figura 15 - Isothermas de adsorção classificadas por Brunauer et al^[122]. **W** é o peso do gás adsorvido, **P₂/P_s** a pressão relativa e **P_s** a pressão de saturação.

Estas e outras teorias^[129,130] podem descrever uma condição por vez sobre a histerese.

Boer^[131] relacionou cada tipo de histerese com a forma de poros, como seguem:

Tipo A - poros cilíndricos abertos em ambos lados^[132]

Tipo B - poros com o formato de fenda, ou espaços entre placas paralelas.

Tipo C - poros cônicos, podendo ser em forma de cunha com as extremidades abertas.

Tipo D - poros cônicos, podendo ser na forma de cunha, mas com um pescoço estreito em uma das extremidades, ou ambas abertas.

Tipo E - poros com pescoços do tipo McBrain^[127]

Porém às histereses tipo B e D são estranhas por mostrarem uma desorção superior a adsorção. Para evitar esta incompatibilidade foi sugerido pela IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) uma nova classificação destas histereses como mostra a figura 17. Para evitar confusão com a classificação de Boer acima os tipos característicos são agora designados por H1, H2, H3 e H4 (ver Gregg e Sing^[256]).

Para calcular o volume total de poros é necessário medir o volume total do adsorvente a uma pressão relativa acima do ponto onde a histerese se fecha, ou seja $P/P_0 \approx 1$ ^[133], e para isto, utilizamos um Analizador de Adsorção Física da Micromeritic modelo AccuSorb 2100E.

Figura 16 - Os cinco tipos de histerese segundo Boer^[131].

Figura 17 - Histerese de adsorção e desorção de gás em função da pressão relativa P_2/P_s , segundo a IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry)

b.2 - Porosimetria de Mercúrio^[134]

A intrusão de mercúrio é também uma técnica bastante empregada na caracterização física de materiais, fornecendo informações sobre a distribuição volumétrica de poros com dimensões entre $150\mu\text{m}$ e 3nm . O modelo empregado nos cálculos considera poros com geometria cilíndrica o que, segundo alguns autores^[135,136], compromete a confiabilidade dos resultados quando as dimensões são inferiores a 10nm . Os resultados obtidos principalmente a área superficial, dependem fortemente da pressão máxima de intrusão permitida pelo equipamento.

A porosimetria de mercúrio é uma técnica baseada na lei da capilaridade que governa a penetração de um líquido nos poros^[113]. No caso de líquidos que não molham, como mercúrio, e poros cilíndricos, a lei é expressa pela equação de Washburn^[234]:

$$D = - \left(\frac{1}{P} \right) 4\gamma \cos \theta \quad (24)$$

Onde D é o diâmetro do poro, P a pressão aplicada, γ a tensão superficial e θ o ângulo de contato. O volume V do mercúrio que penetrou nos poros da amostra é determinado diretamente da pressão P aplicada. As informações P - V servem unicamente para a caracterização das estruturas dos poros.

Nos materiais reais os poros raramente são cilíndricos, e a equação 24 representa um modelo especial. Entretanto o modelo é muito usado, embora, não represente bem os poros dos materiais reais.

A tensão superficial do mercúrio varia com a sua pureza e o valor recomendado é de 485dynes/cm . O ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido contendo poros varia com a composição do material. Na ausência de uma especificação o valor recomendado é de 130° .

A extração do mercúrio dos poros, através da redução de pressão, em geral está de acordo com

a equação acima, mas sempre indicando poros com diâmetros maiores que durante a intrusão do mesmo. Também é comum observar a permanência de Hg nos poros após o procedimento de extração. O primeiro fenômeno, é usualmente atribuído a um menor ângulo de contato durante a extração. O segundo é provavelmente devido a irregularidades dos poros tais como, poros com pescoços ou em forma de garrafas. Estes fenômenos fazem aparecer uma histerese na curva P-V.

Através da porosimetria de mercúrio é possível também determinar vários parâmetros tais como, densidades, volumes dos poros, diâmetros dos poros, a área da superfície dos poros, etc^[113,134,237].

c) - Medidas de Densidade

No caso de material poroso, a evolução da densidade (massa volumétrica) é um problema delicado, uma vez que é bastante complicado determinar o volume verdadeiro ocupado pela massa. Dependendo do método usado para determinar a densidade, podemos ter uma densidade verdadeira, chamada de densidade da matriz, ρ , ou uma densidade incorreta, chamada de densidade aparente, ρ_a . Entre as diversas técnicas existentes na determinação destas densidades foram utilizadas duas: 1) picnometria de mercurio e 2) picnometria de hélio.

No caso (1), adaptando-se uma pipeta graduada, onde o volume da amostra é determinado pela diferença entre o volume inicial do mercúrio e o volume final, amostra e mercúrio (figura 18). Assim consegue-se facilmente obter a **densidade aparente (ρ_a)** dos aerogéis. Estas densidades foram também determinadas utilizando um porosímetro de mercúrio da Micromeritics modelo 9320 V1,00 com pressão máxima de intrusão de 30.000 psi

No caso (2), determinamos a **densidade da matriz (ρ)** dos aerogéis, usando um Picnômetro Multivolume da MICROMERITICS, Modelo 1305. O princípio da medida consiste em determinar o volume dos poros acessível ao átomo de He. Em razão deste ser inerte e possuir átomos pequenos, o gás penetra na maioria dos poros. Um diagrama simplificado é mostrado na figura 19.

Assume-se que ambas câmaras (**VCELL** e **VEXP**) estejam em temperatura e pressão ambiente (**P_a** e **T_a**) respectivamente, e que a válvula esteja fechada. Então a câmara da amostra (**VCELL**) é submetida a uma pressão **P₁**, logo as equações de balanço em **VCELL** e **VEXP** são dadas por:

$$P_1 (V_{CELL} - V_{SAMP}) = n_c R T_a \quad (25)$$

$$P_a V_{exp} = n_e R T_a \quad (26)$$

onde n_c é o número de moles do gás na câmara da amostra, **R** a constante dos gases, **T_a** a temperatura ambiente e n_e é o número de moles do gás no volume de expansão.

Quando a válvula é aberta, a pressão cai a um valor intermediário P_2 e a equação de balanço torna-se:

$$P_2 (V_{CELL} - V_{SAMP} + V_{EXP}) = n_c RT_a + n_e RT_a \quad (27)$$

rearranjando estas três equações obtém-se:

$$V_{SAMP} = V_{CELL} - \frac{V_{EXP}}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (28)$$

Figura 18 - Picnômetro de mercúrio.

Figura 19 - Diagrama de bloco simplificado do Multivolume Picnometer 1305

d - Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo (SAXS)^[137 - 140]

A difração de raio-x a baixo ângulo ocorre nas repartições eletrônicas presentes nas heterogeneidades dos materiais desordenados e cujos aglomerados são de 10 a 1000 Å. No caso de uma estrutura autossimilar a intensidade espalhada está diretamente ligada à dimensão fractal.

Os parâmetros estruturais acessíveis pelo método de SAXS são:

- 1) Dimensão fractal do material.
- 2) Raio de correlação, isto é, a dimensão a partir da qual a estrutura deve ser homogênea.
- 3) Raio de giro, que dá informações sobre o tamanho das partículas (poros ou sólidos), determinado na região de Guinier.
- 4) Fração de volume das fases, se a superfície específica (S) e a densidade aparente (ρ_a) do material é conhecida ^[141,142]

A intensidade espalhada por um objeto de densidade eletrônica r é definida em termos de um

vetor de espalhamento no espaço recíproco, cujo módulo é dado por^[143,144]:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \approx \frac{2\pi\theta}{\lambda} \quad (29)$$

onde θ é o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda da radiação incidente. Num gráfico $\log I(q)$ versus $\log q$ (figura 20) distingue-se cinco regimes: 1) regime de Bragg, 2) regime de Porod, 3) regime de Massa, 4) regime de Guinier e 5) regime limite.

Para um sistema composto de N partículas idênticas (sistema monodispersa) de densidade constante ρ , e volume v , mergulhadas em um meio de raio R , densidade eletrônica ρ_o , na região de pequenos ângulos, ($qR \ll 1$), chamada de região de Guinier, a intensidade de espalhamento $I(Q)$ é devida unicamente ao contraste eletrônico $\rho - \rho_o$, uma vez que o espalhamento entre partículas é desprezível (figura 20). Nesta condição, a intensidade de espalhamento $I(q)$ é dada pela lei de Guinier^[137]:

$$I(q) \propto N(\rho - \rho_o)^2 v^2 e^{-\frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2} \quad (30)$$

onde $\langle R_g \rangle$ representa o tamanhos das partículas espalhadoras, quando se trata de um sistema diluído de partículas e o raio médio de correlação ou raio de giro médio das heterogeneidades da densidade eletrônica no caso de poros ou partículas concentrados.

Para um material poroso, o comprimento de correlação ξ (isto é, o comprimento além do qual o material não é mais autossimilar, mas aparece como homogêneo) corresponde grosseiramente ao tamanho médio dos poros. O valor de ξ é dado pela região plana (regime limite) obtida para q inferior aos da região de Guinier, $qR \ll 1$ (figura 20) em $I(q)$. Quando os poros do material são muito grandes a região de Guinier e a região limite não podem ser observadas usando aparatos de raio-X.

Para valores de q mais elevados a intensidade de difusão depende dos detalhes das estruturas das partículas difusoras; a lei de Guinier não é mais válida, já que a influência dos espalhamentos interpartículas não pode ser mais desprezada. Então, é necessário separar os efeitos da estrutura e os efeitos das partículas. Temos então os domínios de Fractal e de Porod. No domínio fractal podemos identificar dois tipos de fractais; fractal de massa e o fractal de superfície.

Figura 20 - Esquema de uma curva de espalhamento de raio-X a baixo ângulo para uma solução de agregados coloidais. R e r são os comprimentos de correlação dos agregados e das partículas primárias respectivamente, e b é um comprimento em escala atômica^[29,145].

d.1 - Fractal de Massa

Para a maior parte dos objetos fractais, o regime de autossimilaridade é observado somente no domínio de uma distância limitada, que vai depender do tamanho de correlação ξ , do comprimento e do tamanho das partículas elementares a . Para valores de q correspondendo ao domínio de autossimilaridade, isto é, $q\xi \gg 1$ e $qb \ll 1$ ^[147] a intensidade está diretamente ligada à dimensão fractal da amostra e segue a lei de potência em q (equação 30)^[137,146]

$$I(q) \sim q^{-\alpha} \quad (31)$$

onde $\alpha = D$ dimensão fractal de massa com $1 < D < 3$ ^[148].

d.2 - Fractal de Superfície^[137,138,143,150,151]

É observado no espalhamento devido a rugosidade e torcimento de uma interface, a qual é medida pelo raio R da partícula ou de um poro. Mostra-se neste caso que o valor de α da equação 31 vale^[152-154]

$$\alpha = 6 - D_s \quad \text{com } 2 < D_s < 3. \quad (32)$$

onde D_s é a dimensão fractal de superfície

Nas situações em que a superfície não é fractal (lisa), $D_s = 2$ e $\alpha = 4$, temos a lei de Porod clássica. Ou seja,

$$I(q) \sim q^{-4} \quad (33)$$

Em materiais que contém ambos fractais de massa e de superfície, a transição de um fractal ao outro nem sempre é óbvia, e em muitos casos esta passagem pode estar escondida. Porém quando a densidade eletrônica não for homogênea em uma das fases, por exemplo com a presença de microporos inclusos ou a interface não ser bem definida, observa-se uma difusão parasita além da principal. Este fenômeno é sobretudo mais sensível para valores elevados de q e, Consequentemente, a região mais afetada está no domínio de Porod clássico. Uma correção que geralmente se faz, uma vez que a análise leva a um expoente superior a 4, é a substituição da expressão da intensidade de espalhamento no limite de $q \rightarrow \infty$ por^[155,156].

$$I(q) q^4 = a + b q^4 \quad (34)$$

onde a e b são constantes. O parâmetro b é uma medida do grau do desvio da lei de Porod e está associado à existência de flutuações de densidade eletrônica na matriz do material poroso.

IV.2 - Caracterização Física e Química da Água Adsorvida na Superfície dos Aerogéis

As propriedades da água em interfaces tem sido de grande interesse nos últimos anos. Entre as diversas aplicações podemos citar como principais as nucleações heterogêneas na atmosfera, na ciência de corrosão, propriedades e estabilidade coloidais.

Várias técnicas experimentais tem sido utilizadas na investigação das propriedades dos líquidos nas superfícies. Algumas destas técnicas foram revistas por Clifford^[157], Hall et al^[158-161] e Steytler^[162]. Segundo Hall et al^[163] as principais modificações verificadas por uma interface, se

restringem a uma região da ordem de $10 \text{ \AA}$ ou menor onde pode ser observado uma diferença nítida do comportamento da água adsorvida em relação a água líquida. Esta diferença de comportamento pode ser estudada através de técnicas de espectroscopia de relaxação dielétrica (DRS) e ressonância magnética nuclear (NMR).

a) Relaxação Dielétrica^[164-170]

Dielétricos e isolantes podem ser definidos como materiais de alta resistividade elétrica. Os dielétricos obedecem as funções de circuitos das quais a sua permissividade ϵ e o fator de dissipação $\tan(\delta)$, que são de extrema importância^[164], são determinados, enquanto que os isolantes são usados principalmente, para isolar os elementos condutores. Um bom dielétrico é necessariamente um bom isolante, porém o inverso não é verdadeiro.

A caracterização da dinâmica dos portadores de cargas (íons e elétrons) e dos movimentos de reorientação das diferentes espécies presentes nos materiais é um problema fundamental para compreender suas propriedades. Estes estudos são geralmente abordados por método de NMR (mede-se o tempo de relaxação⁷), difusão quase elástica de neutrons e espectroscopia de absorção dielétrica (DAS). Os dois primeiros métodos são limitados pelos seus tempos característicos de observação, de 10^{-3} à 10^{-9} s para a medida de NMR e 10^{-9} à 10^{-12} s para a difusão quasi-elástica de neutrons. No entanto, a espectroscopia de absorção dielétrica se aplica a todos os materiais que apresentam relaxação de cargas, podendo ser cristalinos ou sob a forma de géis, colóides ou amorfos. Esta técnica nos permite chegar a movimento cujos tempos característicos estão compreendidos entre 10^{-3} à 10^{-12} s, cobrindo toda a região das duas técnicas anteriores.

Os géis são bons candidatos aos estudos via DAS, onde as espécies protônicas que estão presentes (por exemplo; H_2O , H_3O^+ , OH , etc.) formam geralmente grupos fortemente polares, onde a transferência de íons é bastante facilitada, dando uma absorção dielétrica intensa.

O estudo das propriedades dielétrica dos géis nos permite compreender as propriedades dinâmicas dos diferentes constituintes (H_2O , por exemplo) em função da temperatura e da natureza de interação iônica (influência da mudança iônica sobre a reorientação de H_2O , coeficiente de autodifusão das espécies iônicas). Este estudo é realizado através da técnica de medida de corrente e tensão senoidais, baseado na comparação das respostas de um circuito equivalente e um sistema qualquer em uma perturbação elétrica senoidal. A impedância Z^* , a admitância Y^* e a permissividade ϵ^* complexa

---

⁷Relaxação é uma resposta atrasada a um estímulo a qualquer sistema. Relaxação dielétrica ocorre em materiais isolantes com condutividade desprezível. O estímulo geralmente é um campo elétrico e a resposta uma polarização.

são as grandezas típicas obtidas de tais análises. Geralmente é comum classificar as medidas elétricas em duas categorias:

- a) medidas em baixa frequência, isto é, abaixo de 1MHz
- b) medidas no domínio de radio frequência e hiperfrequência, isto é, acima de 1MHz

As medidas em baixa frequências são classificadas com o nome de espectroscopia de impedância. A noção de impedância (ou admitância), que geralmente caracteriza os componentes passivos, tais como resistência, capacitância e auto-indutância, constituem parâmetros adequados para a descrição e a caracterização dos sistemas eletroquímicos e condutores iônicos. Neste domínio de frequência nem sempre é fácil obter a resposta intrínseca do material, e em geral faz-se uma medida global, incluindo o material e a célula de medida (eletrodo). Esta é a razão de traçar os diagramas de impedância complexo $Z^* = Z' + iZ''$ ou admitância complexa $Y^* = Y' + iY''$. Estes diagramas, $Z'' = f(Z')$ ou $Y'' = f(Y')$ permitem assim separar os fenômenos intrínsecos dos compostos a estudar (condutividade, permitividade) dos fenômenos da microestrutura (união de grãos, segregação de fase, etc) e da interface eletrodo-eletrolítico.

No caso de medidas a altas frequências, acima de 1MHz, também chamado de espectroscopia de adsorção dielétrica, a maior parte das medidas é relativa as propriedades dielétricas.

As medidas dielétricas permitem, mais frequentemente, colocar em evidência os fenômenos de relaxação dielétricas das reorientações das espécies polares (H_2O , H_3O^+ , CH_3 , etc)^[171,172] ou as transferências de cargas (íons e elétrons). Como os fenômenos extrínsecos preponderantes em baixa frequência são desprezíveis em alta frequência, é conveniente utilizar a representação de diagrama de Cole-Cole ($\epsilon'' = f(\epsilon')$) afim de evidenciar os diferentes mecanismos de relaxação^[173,174]. Em resumo, podemos a priori prever na ordem crescente de frequência os efeitos de polarização nas interfaces, os efeitos de união de grãos, os fenômenos de condução (difusão a longa distância), as relaxações dielétricas (distorções de rede, saltos dos íons e elétrons, reorientação das espécies polares).

Um material dielétrico quando representado por um resistor e um capacitor em paralelo tem uma admitância,

$$Y = 1/Z = (G^2 + B^2)^{1/2} \quad (35)$$

onde G e B são a condutibilidade e a susceptância (S/m) respectivamente e possui uma constante dielétrica complexa

$$\epsilon^*(f) = \epsilon'(f) - i\epsilon''(f) \quad (36)$$

onde, a constante dielétrica $\epsilon'(f) = \frac{B(f)}{w\epsilon_o}$, o fator de perda $\epsilon''(f) = \frac{G(f)}{w\epsilon_o}$, ϵ_o é a permissividade do vácuo $= 8.854 \times 10^{-12}$ F/m e $w = 2\pi f = 1/\tau$, τ = tempo de relaxação e a perda dielétrica

$$\tan\delta(f) = \frac{\epsilon''(f)}{\epsilon'(f)} = \frac{G(f)}{B(f)} \quad (37)$$

O espectro de impedância de materiais heterogêneos pode sofrer dispersões devido a efeito de relaxação. Este efeito é complexo e pode estar relacionado a diversas causas, discutidas em detalhe por Vambeek^[175] e Hanai^[176].

O efeito da polarização dielétrica de um material pode ser descrito pela equação clássica de relaxação de Debye^[175,177]:

$$\epsilon^* = \epsilon'_u + \frac{(\epsilon'_R - \epsilon'_u)}{1 + i w \tau_D} = \epsilon'(f) - i \epsilon''(f) \quad (38)$$

$$\epsilon'(f) = \epsilon'_u + \frac{(\epsilon'_R - \epsilon'_u)}{1 + (w \tau_D)^2} \quad (39)$$

$$\epsilon''(f) = \frac{(\epsilon'_R - \epsilon'_u) w \tau_D}{1 + (w \tau_D)^2} \quad (40)$$

onde

ϵ'_u (ou ϵ_{∞}) é a constante dielétrica não relaxada medida a alta frequência

ϵ'_R (ou ϵ_g) é a constante dielétrica relaxada, medida a baixa frequência

τ_D o tempo de relaxação de Debye $= 1/2\pi f = 1/w_D$

Num gráfico ϵ' vs $\log_{10}(w)$ o valor da constante dielétrica decresce de um valor ϵ_g para $w \ll \tau^{-1}$ a um valor ϵ_{∞} para $w \gg \tau^{-1}$, enquanto que a parte imaginária $\epsilon''(w)$ apresenta um pico simétrico centrado em $w = \tau^{-1}$ tendo uma largura de banda de 1.144 décadas. Este comportamento é mostrado na figura 21.

Em dielétricos reais, observa-se um comportamento semelhante ao predito pelas equações 39 e 40, porém o pico de perda é geralmente mais aberto que 1.144 décadas. Isto significa que em vez de termos um único tempo de relaxação τ temos uma distribuição de relaxação. Fisicamente, uma distribuição de tempo de relaxação significa em escala microscópica que, o valor do campo local, a interação dipolo-dipolo, etc. podem variar de região para região no material, e consequentemente ter

diferentes relaxações. Materiais que possuem uma significativa condutividade G_{dc} apresentam, em baixa frequência, efeito de polarização de bloqueamento nos eletrodos, devido ao acúmulo de carga na interface amostra-eletrodo, que também introduz uma distribuição de tempo de relaxação. Esta polarização foi considerada por Schwan^[178] e VanBeek^[175].

Existem vários métodos matemáticos^[167] e resultados experimentais^[173,179,180] que tentam explicar o alargamento deste pico.

As equações utilizadas para calcular a constante dielétrica são determinadas no apêndice B.

Figura 21 - Comportamento dielétrico de reorientação de dipolos, em função do logarítmo de $\omega\tau$ segundo as equações 39 e 40. $w_1 = \frac{0.268}{\tau}$; $w_2 = \frac{3.732}{\tau}$

Em audio frequência a constante dielétrica da sílica fundida pura medida a 20°C é $\epsilon' \simeq 3.8$ e decresce lentamente ($\Delta\epsilon'/\epsilon' \simeq 0.008$) até 4°K^[181]. Perdas dielétricas foram somente observada em baixa temperatura: um pico em $\simeq 27^\circ\text{K}$ é atribuído à oscilação da ponte de oxigênio com ligação

quase colineares com os silícios vizinhos Si - O - Si e um outro em $T < 1.3^\circ\text{K}$ é suposto ser devido à presença grupos hidróxilos polares^[182].

A relaxação dielétrica de géis de sílica tem sido estudada por vários autores^[165,183-188] e revisada recentemente por Hench e West^[189]. Em temperatura ambiente, materiais desidroxilados não exibem relaxação dielétrica. No caso de só existir grupos silanóis na superfície ($\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = 0$, número de camada de molécula de água na superfície do material), um pico de perda é observado na região de frequência de GHz, atribuído a orientação dipolar do SiOH^[185,187]. Moléculas de água livre tem relaxação unicamente em 23.5 GHz. No entanto, quando são adsorvidas em superfícies, em particular nos géis de sílica, pode apresentar até três relaxações distintas dependendo do conteúdo de água e textura do gel^[238]. A ligação com silanóis causa modificações na região de GHz^[187], e a relaxação tem sido atribuída ao tempo de vida da ligação do hidrogênio, formada pelo "cluster" da água adsorvida e da condução de prótons dissociados dos silanóis de superfície^[239], entre moléculas de água adjacentes adsorvidas em grupos SiOH superficiais. Para $\Theta_{\text{H}_2\text{O}} > 1$ ^[187] uma relaxação foi observada a 14 GHz (0°C) e relacionada a formação de água livre. Outras relaxações dielétricas foram também observada em áudio frequência, com uma frequência do máximo de $\text{tg}(\delta)$ fortemente dependente do conteúdo de água sobre a superfície e da temperatura^[165,182,184,186]. A relaxação tem sido atribuída à polarização interfacial (acumulação de carga na superfície dos eletrodos) resultante da condução de prótons por um mecanismo de saltos na camada de água adsorvida. Esta relaxação depende da estrutura e espessura da camada de água adsorvida respectivamente. Um material possuindo uma corrente direta (dc) também apresentará, em baixa frequência ($\omega < 10^7\text{Hz}$)^[219], polarização de eletrodo devido as cargas de bloqueamento construídas na interface eletrodo-amostra.

b) Relaxação Nuclear

A ressonância é um fenómeno, bastante estudado em sistemas mecânicos, acústicos, óticos, elétricos e magnéticos, quando sofrem estímulos cujas frequência é próxima à das suas vibrações naturais. O aproveitamento desse fenómeno se estende a diversas atividades e técnicas, como por exemplo; a sintonia de um rádio, ocasião em que ajustamos a frequência do circuito oscilante do aparelho à frequência da onda transmitida pela emissora.

O fenómeno de ressonância se manifesta a níveis moleculares, eletrônicos e nucleares. O caso nuclear é de origem magnética e por isso, chamado de ressonância magnética nuclear (RMN) — e resulta do fato de certos núcleos possuírem momento angular intrínseco, chamado de spin, e momento magnético associado (ver "vidros de spin: novos desafios do magnetismo", Ciência Hoje nº 17 e 20).

Podemos comparar o movimento do núcleo atômico submetido a um campo magnético (B_0), ao movimento de um pião sob a força da gravidade. Um núcleo atômico dotado de um momento

magnético μ comporta-se como um pião microscópico magnetizado, com seus polos nos extremos do seu eixo de rotação, que ao ser colocado em um campo magnético ficará sob o efeito de um momento de força, ou torque, que o faz executar um movimento de precessão de forma análoga a força da gravidade faz precessionar um pião de brinquedo. Deste modo, o movimento giratório da parte livre do seu eixo desenha um cone no espaço, figura 22. Para caracterizar esse movimento podemos medir quantas vezes por segundo o eixo completa a figura do cone, o que nos fornece a chamada frequência de Larmor (W), que é diretamente proporcional ao campo aplicado e, dado pela relação

$$W = \gamma B_0 \quad (41)$$

)

onde γ é o fator giromagnética, cujo valor difere não somente entre os diferentes elementos químicos, como entre os isótopos de um mesmo elemento.

Figura 22 - Comparação de um núcleo atômico submetido a um campo magnético B_0 e um pião sob ação da força da gravidade.

Quando uma amostra é colocada num campo magnético, uma pequena fração núcleos nela contidos vece a agitação térmica dos átomos e se orienta preferencialmente na direção do campo, criando assim uma magnetização M_0 paralelo a B_0 . A técnica de ressonância consiste em retirar esta magnetização do equilíbrio e medir seu retorno à posição original. Para isto, aplica-se em forma de pulso, um segundo campo magnético B_1 no plano perpendicular a B_0 . Durante a aplicação deste segundo campo, a orientação deste novo campo deve mudar com uma frequência igual à de Larmor, de modo que a precessão da magnetização em torno do campo total ($B_0 + B_1$) induza um movimento em espiral^[247]. Terminada a ação do pulso, a magnetização formará, com a direção B_0 um ângulo que

dependerá da intensidade do campo B_1 e do tempo de aplicação do pulso. Os pulsos aplicados são de $\pi/2$ e π , pois eles provocam, respectivamente, rotações de 90 e 180 graus nos núcleos.

Para a maioria dos núcleos atômicos submetidos a um campo B_0 de mil a dez mil gauss, a sua frequência de Larmor, fica na faixa de radiofrequência (ver "característica da radiação eletromagnética" em Ciência Hoje nº 11). O campo magnético B_1 girando nesta frequência de Larmor é obtido colocando a amostra no interior de uma bobina alimentada por um gerador de radiofrequência^[247], através do qual se aplica o campo em forma de pulso. A aplicação de um pulso de rádio frequência RF de, por exemplo; de $\pi/2$, retira a magnetização do equilíbrio ao longo do eixo z, e a leva para uma condição de não-equilíbrio no plano transversal xy. O retorno desta magnetização a direção z, é dotado de um movimento de precessão em torno desta com uma frequência ω , que induz em uma bobina (em torno da amostra) uma voltagem de mesma frequência, cuja amplitude é proporcional a magnetização transversal. Imediatamente após a aplicação de um pulso de RF, no caso especial de exemplo $\pi/2$, a magnetização se encontra no plano xy. Neste caso, o retorno ao equilíbrio envolve eliminar a magnetização transversal no plano xy (relaxação transversal) e o retorno da magnetização ao longo do campo magnético B_0 (relaxação longitudinal)^[257]. No primeiro caso (magnetização transversal) a defasagem da magnetização no plano X-Y, é devido a inhomogeneidade de campo magnético e interações spin-spin que induz alguns núcleos precessarem mais rápidos que os outros. O retorno desta magnetização ao seu valor nulo de equilíbrio, é em geral, de forma exponencial com um tempo característico T_2 , chamado de tempo de relaxação transversal ou spin-spin, de acordo com a equação.

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-t/T_2} \quad (42)$$

Onde $M_{xy}(t)$ é a magnetização no plano xy em função do tempo e M_0 a magnetização no equilíbrio térmico do sistema. Este sinal é bastante efêmero e recebe o nome de decaimento de indução livre ou fid (do inglês free induction decay), como mostra a figura 23.

No segundo caso (magnetização longitudinal) o retorno completo ao equilíbrio exige que a componente longitudinal M_z volte ao seu valor inicial M_{0z} . Para isto os spins devem se livrar da energia recebida pelo pulso de RF cedendo-a à rede. Na maioria das vezes, esta recuperação ao longo da direção z, é também na forma exponencial dada por uma constante de tempo T_1 , chamada de spin-rede ou longitudinal, de acordo com a equação abaixo.

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1}\right) \quad (43)$$

Esse tempo de relaxação é determinado através de uma bobina sensível somente a magnetização no plano X-Y. A idéia básica consiste em perturbar a magnetização, através da aplicação de pulsos

magnéticos, e medir a sua recuperação ao longo do eixo Z. Diversos métodos de medidas de T_1 foram descritos por Fukushima e outros^[248].

Figura 23 - Decaimento da magnetização M_{xy} em função do tempo, t .

As relaxações spin-spin e spin-rede ocorrem simultaneamente, porém de maneira independente. A relaxação spin-spin não interage com nenhuma mudança de energia exterior ao sistema de spin, enquanto que a relaxação spin-rede depende de agentes externos (a quem chamamos de rede). A rede pode ser representada de várias formas possíveis, tais como; rotação molecular, difusão ou vibração da rede (estrutura).

Os métodos utilizados na determinação de T_1 e T_2 foram as técnicas de saturação progressiva, que foi utilizada para determinar T_1 , eco de spin e decaimento de indução livre (já comentado acima, figura 23), utilizadas na determinação de T_2 .

A escolha de um determinado método de medida na saturação progressiva, depende de fatores como a ordem de grandeza da velocidade de relaxação, a precisão e o tempo requerido para a medida e as capacidades técnicas do instrumento. O método de saturação progressiva utilizado na determinação de T_1 , foi o de saturação recuperação. Este método consiste de uma sequência de pulsos $\frac{\pi}{2}$. Nesta sequência o primeiro pulso prepara os spins e o segundo mede a magnetização após um período de espera, e a magnetização é dada por^[248,258]:

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (44)$$

A determinação do tempo de relaxação T_2 está sujeita a dificuldades experimentais superiores à

de T_1 , mesmo no caso de um único conjunto de spins nucleares idênticos, uma vez que, a magnetização M no plano xy , M_{xy} , seria uma exponencial simples somente no caso da frequência de B_1 coincidir com a frequência de um só tipo de núcleo; a constante temporal deste decaimento, que seria T_2 se o campo B_0 fosse perfeitamente homogêneo, é na prática $T_2^{*[248,258]}$, que é dado por;

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma\Delta B_0}{2\pi} \quad (45)$$

onde $\frac{\gamma\Delta B_0}{2\pi}$ é a relaxação devido a inhomogeneidade do campo e interação dos spins.

A determinação de T_2 diretamente do FID, só será possível se T_2 (que resulta do processo dipolar) for muito inferior a $(\gamma\Delta B_0)/(2\pi)$, equação 45, caso contrário; não podemos utilizar o tempo de decaimento T_2^* como medida de T_2 .

Durante o período de existência de um fid, no processo inverso (T_2 muito maior que $(\gamma\Delta B_0)/(2\pi)$), a perda de coerência de fase dos núcleos do plano transversal resultante devido a não uniformidade do campo magnéticos, pode ser recuperada através da aplicação de um pulso π , que gera os chamados ecos de spin (figura 24). Este efeito pode ser explicado fazendo uma analogia com uma corrida de fundo. Onde supomos que os atletas mais rápidos tomam a dianteira de modo que os atletas ficam espalhados ao longo do percurso, de acordo com a velocidade de cada um: se ao toque de um sinal os corredores dão meia volta (cada qual com sua velocidade constante), todos chegarão no ponto de partida simultaneamente, que no caso do sinal significa reconstrução máxima do mesmo. Este máximo tem uma amplitude que decai exponencialmente com um tempo característico igual $T_2^{[247]}$.

Figura 24 - Formação de um eco de spin. 1) uma magnetização inicialmente em equilíbrio na direção do eixo x, 2) após a aplicação de um pulso de $\pi/2$ a magnetização sofre um deslocamento de 90° indo parar na direção y, 3) e 4) mostra o aparecimento de uma distribuição de pressão devido a não homogeneidade do campo, 5) e 6) refasamento dos spin, após aplicação de um pulso π , que provoca uma rotação de 180 graus nos spins dos núcleos individuais em torno do eixo x, 7) regeneração do sinal, chamado eco de spin. E abaixo a evolução temporal do sinal.

As técnicas de relaxação magnética são apropriadas para o estudo das moléculas de água adsorvidas nas vizinhanças de uma superfície ou interface e, vários estudos tem sido feitos com géis de sílica^[77,190-196]. Os trabalhos^[190,192] foram realizados com produtos comerciais e os resultados foram fortemente afetados pelos efeitos de impurezas. Em gel de sílica pura, é observado um decréscimo do tempo de relaxação longitudinal T_1 e transversal T_2 do próton em relação a água pura. Todos os modelos propostos sugerem que a água nos poros é formada no mínimo de duas fases: uma fase de superfície (água ligada) a qual tem um tempo de relaxação, T_1 , pequeno e uma fase líquida onde esta

relaxação é longa. Porém uma difusão translacional rápida, faz com que todos protons gastem parte de seu tempo nestas duas fases, de modo que, só é observado uma média do tempo de relaxação T_1 . Assim o valor de $\frac{1}{T_1}$ pode ser relacionado com a fração das moléculas de água ligada e livre^[191-195,251] num determinado tempo através da expressão:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{f_b}{T_{1b}} + \frac{f_a}{T_{1a}} \quad (46)$$

onde, f_b fração da água ligada e f_a fração da água livre, T_{1a} e T_{1b} são os tempos de relaxação da água livre e ligada, respectivamente. $T_{1b} = T_1$ na água ligada e $T_{1a} = T_1$ na água livre. Naturalmente que, $f_b + f_a = 1$. Se C é a quantidade de água em cm^3/g de material em qualquer instante com um $T_1 < T_{1a}$

$$f_b = C(\text{g}/\text{cm}^3) \quad (47)$$

onde g é o peso da amostra em grama de material na amostra e cm^3 o volume da água na amostra.

Então a equação 46 pode ser reescrita com:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1a}} + C \left(\frac{1}{T_{1b}} - \frac{1}{T_{1a}} \right) \quad (48)$$

de acordo com esta equação, um gráfico de $\frac{1}{T_1}$ em função de C , obtém-se uma reta, da qual podemos obter T_{1a} da intersecção com o eixo Y e consequentemente T_{1b} da inclinação.

Para medir o tempo de relaxação T_1 dos prótons da água adsorvida em função da concentração na sílica, Hanus et al^[196], definiu o coeficiente de relaxação normalizada R_1 , como sendo a razão do coeficiente de relaxação observado $R_{1\text{obs}}$ com o coeficiente da relaxação do solvente (água) R_{1a} :

$$R_1 = \frac{R_{1\text{obs}}}{R_{1a}} = \frac{1/T_1}{1/T_{1a}} \quad (49)$$

onde R_1 , em seus resultados, mostrou ser linear com a concentração, C , da razão sílica-água. O modelo da rápida permutação da água entre as duas fases (água ligada e livre) é apropriada para interpretar estes resultados. Na verdade, neste modelo o tempo de relaxação observado é dado por:

$$R_{1\text{obs}} = \frac{1}{T_1} = \frac{f_a}{T_{1a}} + \frac{f_b}{T_{1b}} \quad (50)$$

A fração da água ligada pode ser expressa em função da sua densidade superficial molecular $\sigma[(100\text{\AA})^{-1}]$ como:

$$f_b = \frac{\sigma SCm}{N_o} \times 10^{18} \quad (51)$$

onde S é a superfície específica da sílica (m²/g). N_o é o número de Avogadro, m é a massa molecular do solvente e C a concentração de água no material, ou seja, g_{S_iO₂}/g_{H₂O}.

Substituindo a equação 51 na equação 50 e usando a equação 49 obtém-se, para o coeficiente de relaxação normalizado R₁, a expressão

$$R_1 = 1 + \frac{\sigma SCm}{N_o} \left(\frac{R_{1b}}{R_{1a}} - 1 \right) \times 10^{18} \quad (52)$$

onde a inclinação da reta do plote R₁ contra C vale:

$$\alpha = + \frac{\sigma Sm}{N_o} \left(\frac{R_{1b}}{R_{1a}} - 1 \right) \times 10^{18} \quad (53)$$

e a ordenada, β, na origem é igual a unidade.

Nesta expressão de α, aparece o produto de duas quantidades desconhecidas: a densidade superficial molecular σ da água ligada, e a razão $\frac{R_{1b}}{R_{1a}}$ da taxa de relaxação na fase ligada e livre. Infelizmente, não podemos determinar os valores exatos destes parâmetros. Porém, substituindo a equação 47 pela equação 51 podemos reescrever a equação 48 por:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1a}} + \frac{\sigma SCm \cdot 10^{18}}{N_o} \left(\frac{1}{T_{1b}} - \frac{1}{T_{1a}} \right) \quad (54)$$

substituindo os valores de m (da água) e N_o na equação, a inclinação da reta α pode ser escrito por:

$$\alpha = 2,99 \cdot 10^{-5} \sigma \cdot S \left(\frac{1}{T_{1b}} - \frac{1}{T_{1a}} \right) \quad (55)$$

Assim, da equação 54 em vez da razão, podemos determinar os valores dos tempos de relaxação da água livre T_{1a}, da interseção da reta com a ordenada, e o tempo de relaxação da água ligada T_{1b}, da inclinação desta reta se forem conhecidos a área superficial S (facilmente determinada pelo método de BET) e a densidade superficial molecular σ. Enquanto que a equação 52 só nos permite determinar a razão destes dois tempos de relaxação.

Segundo estudo de NMR^[253], medida da taxa de dissolução da sílica^[254] e estudo da natureza da superfície água-sílica, através da técnica de infravermelho^[255], parece que a água está ligada a superfície da sílica por ponte de hidrogênio e que, no caso de sílica em contato com a água, a superfície

está coberta com grupos hidroxilos, para os quais o número de sítios ligantes é máximo. Embora o número exato de sítios é desconhecidos, a quantidade de moléculas ligadas não pode exceder (para uma monocamada) a 8 por $100\text{\AA}^2$ devido a considerações externas. No entanto, Woessner^[195] mostra que o efeito da superfície na difusão da água se estende a uma espessura de duas monocamadas. Baseado neste resultado podemos estima uma densidade superficial de moléculas de água ligada, σ_{max} , de 16 moléculas por $100\text{\AA}^2$.

Os tempos de relaxação T1 e T2 foram determinados, na frequência de Larmor 24.04 MHz, utilizando um espectrometro de NMR pulsado constituído de: a) um eletroíma fabricado pela Varian, modelo V-7200 equipado com uma fonte de alimentação V-7700, b) um gerador de radio frequência, modelo 8640B da Hewlet Packard. c) um gerador e amplificador de pulsos Matec, modelo 5100, d) um ressonador construído pelo grupo de NMR e e) um receptor Matec modelo 615.

V RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais foram divididos em três partes:

V. 1 - Preparação dos Aerogéis,

V.2 - Caracterização Estrutural e

V.3 - Caracterização Física e Química da água Adsorvida na Superfície dos Aerogéis.

V. 1 - Preparação dos Aerogéis

Os aerogéis foram produzidos a partir da diluição do organometálico $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (TMOS, Fluka) em metanol p.a. (Merck), em proporções de 20, 30, 40, 50 e 60 % em volume da solução TMOS + metanol, seguida da adição de água bidestilada, em condição neutra, em proporção de 4 moles de água por mol de TMOS.

Para calcular o volume de água, usamos a relação:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4V_{\text{TMOS}} d_{\text{TMOS}}}{M_{\text{TMOS}}} \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (56)$$

onde d é a densidade e M o peso molecular

Esta mistura de água, álcool e TMOS foi homogeneizada usando um agitador magnético, por um período de meia hora. Em seguida, esta mistura foi posta em tubos de pyrex hermeticamente fechados a fim de evitar a evaporação do álcool e mantidos à temperatura ambiente. Esta solução sofre então hidrólise e condensação resultando nos chamados alcogéis. Esta transformação (gelificação) levou de 1 a 4 dias dependendo da quantidade de TMOS. O tempo de gelificação aumenta quando a quantidade de TMOS diminui. Este aumento do tempo de gelificação em relação ao decréscimo de TMOS na solução pode estar relacionado com a redução da taxa de hidrólise e condensação, devido ao decréscimo de concentração de silicato e o sistema tornar mais diluído. Este resultado está de acordo com aqueles obtidos por outros autores^[24].

Após a gelificação, os alcogéis sofreram um envelhecimento de 2 a 5 dias para que a estrutura sólida se tornasse mais rígida e desprendesse do tubo. Em sequência realizamos a secagem utilizando o processo hipercrítico. Os recipientes contendo os géis impregnados com solventes foram abertos e colocados dentro do autoclave (de fabricação própria, figura 5 capítulo II) à temperatura ambiente e aquecidos até os valores máximos de pressão e temperatura a uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

A determinação precisa do ponto crítico do sistema é impossível, uma vez que o teor do líquido a ser eliminado não é conhecido. O que se faz é estabelecer valores máximos de pressão e temperatura

críticos do solvente (água + álcool).

Se as reações fossem completas, a água seria totalmente consumida pela hidrólise, e depois a metade regenerada pela reação de policondensação como mostram as equações simplificadas 5 e 7. Na realidade, elas são incompletas e a quantidade de água presente no gel fica entre 2 e 4 moles por mol de TMOS. Como os géis preparados para o nosso estudo foram na proporção de 4 moles de água por mol de TMOS (tetrametoxisilano), e queremos valores máximos, assumimos uma proporção de 4. Assim a quantidade de solvente a ser introduzida no autoclave para ultrapassar as condições críticas é estimada utilizando as relações sugeridas por Woignier^[57]:

$$P_{cr} = \{ XH_2O (P_{cr}H_2O) + YCH_3OH (P_{cr}CH_3OH) \} / 100 \quad (57)$$

$$T_{cr} = \{ XH_2O (T_{cr}H_2O) + YCH_3OH (T_{cr}CH_3OH) \} / 100 \quad (58)$$

Onde P_{cr} e T_{cr} , são a pressão e a temperatura críticas para um determinado volume de solvente, XH_2O e YCH_3OH são os percentuais, em volume, dos respectivos líquidos contidos no autoclave (o volume total de metanol, é o presente no gel somado ao extra introduzido no autoclave). Para a água e metanol, temos respectivamente $T_{cr} = 374^\circ C$, $P_{cr} = 222 \text{ kgf/cm}^2$ e $T_{cr} = 240^\circ C$, $P_{cr} = 81.27 \text{ kgf/cm}^2$.

Brinker et al^[197], Woignier et al^[198] e Shyama et al^[199] apresentam as pressões e temperaturas críticas de várias outras substâncias.

As primeiras secagens foram realizadas utilizando metanol como solvente suplementar, com a finalidade de aumentar a pressão do sistema. Porém, devido a problema de secagem, substituímos o metanol por uma pressão inicial de N_2 e uma pequena quantidade de etanol p.a. ($\approx 150 \text{ ml}$).

O aspecto visual dos alcogéis obtidos apresentou mudanças na transparência e cor com as concentrações de TMOS. O alcogel de alta concentração, M60-N⁸, mostrou-se praticamente transparente com uma cor azulada, enquanto os de menores concentrações, mostraram-se menos transparentes e menos azulados. Estas variações de cores e transparências permaneceram após a secagem. Além do aspecto visual, os aerogéis apresentaram variações em sua fragilidade, em relação as proporções de TMOS utilizado. A fragilidade aumenta a medida que diminuimos a quantidade de TMOS. O aerogel M20-N é tão frágil que é difícil manuseá-lo, sem que seja feito um pré tratamento térmico. Este aumento da fragilidade dos géis a medida que diminuimos a quantidade de TMOS, pode estar relacionado com a diminuição da taxa de condensação e da conectividade das partículas, uma vez

---

⁸A notação MX-Y é utilizada para caracterizar os produtos utilizados na produção dos aerogéis. M exprime metanol, X a porcentagem em volume de TMOS na solução (álcool + TMOS) e Y o pH (ácido, básico e neutro) respectivamente.

que o TMOS fica mais diluído no álcool. Obtemos também aerogéis totalmente carbonizados (pretos) e na cor âmbar (parcialmente carbonizado). Estes aerogéis voltaram a suas cores normais após um tratamento acima de 400°C por um período superior a 2h. Os aerogéis totalmente carbonizados foram obtidos durante a secagem onde foi substituído o álcool (etanol), utilizado para aumentar a pressão do sistema, por acetona. Aerogéis que permaneceram na estufa a 80°C por um período de três meses adquiriram a cor âmbar, devido provavelmente ao início de carbonização.

Os aerogéis obtidos foram na forma cilíndrica de diâmetro 1,5cm e 16cm de comprimento.

V.2 - Caracterização Estrutural

As caracterizações estruturais foram realizadas através das medidas de: difração de raio-X, área superficial, distribuição de tamanho de poros, densidade, análise térmica diferencial (ATD), termogravimetria (TG), espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS) e espectroscopia de absorção UV-Visível e IV.

V.2.1 - Difração de Raio-X

As análises de difração de raio-x, foram realizadas, usando um Difrátômetro Philips Modelo 551 com goniômetro horizontal nas condições de 40KV, 20mA, filtros de Ni e velocidade do goniômetro de 2°/min., em amostras de aerogéis de sílica M30-N, M50-N, M60-N, sem tratamento térmico e tratadas a 600°C/2h, 700°C/2h, 800°C/2h, 920°C/2h, 1052°C/1h e 1100°C/30min. Em todos os casos apresentaram comportamento de material amorfo. Em razão dos aerogéis apresentarem comportamento similar, apresentamos somente os resultados do aerogel M60-N, figura 25. Observamos uma variação na intensidade espalhada em 2θ menor que 15°. Este comportamento da intensidade está relacionado com a porosidade do material. Um tratamento de 1100°C/30min. no aerogel M60-N foi o suficiente para transformá-lo em um vidro, como mostra as curvas (e) aerogel e (f) vidro comercial.

Figura 25 - Difração típica de raio-x do aerogel de sílica M60-N. (a) sem tratamento, (b) 600°C/2h, (c) 800°C/2h, (d) 1052°C/1h, (e) 1100°C/2h e (f) vidro comercial

V.2.2 - Medidas de Área Superficial, Distribuição de Tamanho de Poros e Densidade

As medidas de área superficial e distribuição de tamanho de poros foram realizadas, através do método de adsorção e dessorção de N_2 , utilizando um equipamento da Micromeritics Accusorb 2100E e porosimetria de mercúrio, utilizando o porosímetro Porosizer 9320 V1.00 da Micromeritics. A densidade aparente foi obtida através destes porosímetros e de um, de vidro de Pyrex, construído no laboratório de vidro do IFQSC-USP (figura 18 capítulo IV), e para determinar a densidade da matriz utilizamos um picnômetro de He da Micromeritics: Multivolume Pycnometer 1305.

V.2.2a - Medidas de Área Superficial e Densidade

Apresentamos na figura 26 a área superficial (BET) de aerogéis medida em função da porcentagem de TMOS para várias temperaturas de sinterização. Observamos que no caso de amostras sem tratamento (o), há um aumento da área superficial do aerogel M30-N em relação ao M20-N, e um aumento linear nas concentrações superiores de TMOS, enquanto que nas amostras tratadas a 600°C/2h (□), 800°C/2h (Δ) e 912°C/2h (+) aparece um máximo no aerogel M30-N, sendo mais largo a

600°C/2h. Este pico se desloca para o aerogel M40-N, quando as amostras são tratadas a 1052°C/1h (★). Observamos também um aumento da área superficial das amostras tratados a 600°C/2h em relação as que não sofreram nenhum tratamento. Este aumento se deve a evaporação dos compostos orgânicos ($\approx 500^\circ\text{C}$), deixando assim a superfície dos poros descoberta e consequentemente um aumento da área específica. A maior redução observada na área específica foi nos extremos, M20-N e M60-N, isto nos parece resultar de dois mecanismo distintos; para menores quantidade de TMOS pode estar relacionado com reação de condensação durante o tratamento térmico por ter sido incompleta na gelificação, enquanto que para maiores quantidade de TMOS, pode estar relacionada com características físicas de rede sólida, por exemplo; maior conectividade devido uma maior taxa de condensação durante a gelificação.

A figura 27 mostra a área superficial dos aerogéis M20-N (★), M40-N (□) e M60-N (○) em função da temperatura de sinterização T_s por um período de 2h. Também apresentamos o raio médio dos poros r_p do aerogel M60-N, calculado como $r_p = 2S/V_p$, onde S e V_p são área superficial e volume total dos poros respectivamente, determinados pelo método de adsorção e desorção de nitrogênio. Para tratamento inferior a 600°C observamos que a área é menor para menor razão de TMOS/metanol; contudo as suas dependências com a temperatura são praticamente idênticas. A evolução do raio médio dos poros está relacionada com a distribuição dos mesmos, e no caso do aerogel M60-N possui um máximo a 700°C. As medidas de área superficial foram também realizadas nos aerogéis M30-N e M50-N, que apresentaram comportamentos similares. Estes resultados são apresentados na tabela 2.

As figuras 28 e 29 mostram a evolução da área superficial do aerogel M40-N em função de T_s e do tempo de tratamento respectivamente. Na figura 28 observa-se um pequeno aumento da área superficial entre 800 e 912°C nas amostras tratadas por um período de 4 e 5h. Esta mudança de comportamento, em função do tempo de tratamento é melhor observada na figura 29 e tabela 3. Estes aumentos podem serem atribuídos à transformação dos diferentes tamanhos de poros em poros menores, que são eliminados em diferentes temperaturas de sinterização, e à eliminação dos grupos OH, fortemente ligados à estrutura, que não são eliminados a 500°C. Este comportamento também sugere a competição de dois mecanismo; 1) cinética rápida que leva a redução da área S e 2) cinética lenta que leva ao aumento da área S .

O aumento da área S pode ser causado pela saída de voláteis e criação de porosidade e rugosidade na superfície, normalmente isto leva a cinética rápida. Enquanto que, a redução da área é governada pela densificação do esqueleto através da reação de policondensação e relaxação estrutural. Porém esses processos de aumento e redução da área são controlados pela difusão e podem serem ambos lentos, o que explica o comportamento observado.

Figura 26 - Área superficial de aerogéis sílica em função da porcentagem de TMOS. (o) sem tratamento, (□) tratado a 600°C/2h, (Δ) 800°C/2h, (+) 912°C/2h e (★) 1052°C/1h.

Figura 27 - Evolução da área superficial S (m^2/g) e do raio médio dos poros $r_p = 2S/V_p$ ($\text{\AA}$), onde V_p é o volume total dos poros, em função da temperatura de sinterização T_s ($^\circ\text{C}$) para os aerogéis tratados em ar por um período de 2h, cuja taxa de aquecimento até a temperatura T_s foi de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Figura 28 - Evolução da área superficial do aerogel M40-N em função da temperatura e tempo de sinterização (T_s).

Figura 29 - Evolução da área superficial do aerogel M40-N em função do tempo de tratamento, para três temperaturas de sinterização.

Na tabela 2 apresentamos os valores da área superficial, obtidos pelos método BET, e porosímetro de mercúrio (★★), em função do tratamento térmico dos aerogéis M60-N, M50-N, M40-N, M30-N e M20-N sem oxidação e em amostras que foram primeiramente oxidadas a 600°C/4h sobre fluxo de O₂, (★). Em alguns casos foram realizadas mais de uma medida, nos quais colocamos os respectivos desvios. A diferença da área do aerogel M60-N obtidas pelos dois método, se deve ao fato que o porosímetro de mercúrio mede poros de raios superiores a 30Å, e o nosso material possuir uma grande quantidade de poros com raios inferiores a 30Å. Somando-se a este erro da medida temos destruição de poros do material, devido a sua fragilidade, pela pressão utilizada na introdução do mercúrio nos poros. Assim esta técnica não é adequada para medir materiais frágeis e com uma grande quantidade de microporos, tais como os aerogéis.

Na tabela 3 apresentamos os valores da área superficial do aerogel M40-N em função do tempo de tratamento para várias temperaturas de sinterização T_s. Nos casos que foram realizadas mais de

uma medida colocamos os respectivos desvios.

Tabela 2 - Comparações das áreas superficiais $S(m^2/g)$ dos aerogéis M60-N, M50-N, M40-N, M30-N e M20-N obtidas pelos método BET, em amostras sem pré oxidação e pré-oxidadas a $600^\circ C/4h$ sobre fluxo O_2 (★), e pelo método da porosimetria de mercúrio (★★). A taxa de aquecimento até a temperatura T_s foi de $2^\circ C/min.$, nd = não medido. Em alguns casos realizamos mais de um medida, nas quais colocamos os respectivos desvios em porcentagens

TRATAM. TÉRMICO	M20-N	M30-N	M40-N	M50-N		M60-N		
					*		*	**
SEM TRATAM.	659	880±8	833±2	854±1	nd	846	nd	nd
400°C 2h	803±2	883±0,3	985±4	840±4	nd	878	nd	184
600°C 2h	831±0,5	918±1	896±0,3	779±13	nd	834±6	nd	nd
600°C 4h	788	937±4	853	683	807	658	906	nd
700°C 2h	765±0,5	871±0,3	822	708±1	745	747±1	849	227
800°C 2h	663±0,5	812±0,4	707	621±1	nd	611±7	752	185
912°C 2h	311	537±0,5	452±3	466	nd	464±1	484	92
1052°C 20 min	185	198±6	176	172	307	130	237	nd
1052°C 30 min	154±1	223±28	nd	nd	229	40	164	nd
1052°C 1h	75	122±13	nd	nd	148±1	66	280	nd
1052°C 2h	75	120±13	271±8	146	nd	81±19	nd	160
1100°C 15 min	nd	nd	184	nd	nd	nd	207	nd
1100°C 30 min	146±3	212±34	9	nd	nd	nd	217±7	nd
1100°C 1h	nd	162	7	nd	nd	nd	nd	nd

Tabela 3 - Área superficial $S(m^2/g)$ do aerogel M40-N, obtida pelo método BET em função do tempo de sinterização T_s . nd = não determinado. Nos casos que realizamos mais de uma medida colocamos os respectivos desvios em porcentagens.

TEMPE- RATURA (°C)	TEMPO (h)								
	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8
400	nd	nd	935	nd	nd	nd	nd	nd	nd
600	nd	717	894	892	853	796	959±2	702	561±10
700	nd	nd	822	850	858	480±3	666	646	635
800	634	638	707	480±4	508	518	649	615	604
912	nd	507	452±2	463	518	562	406	391	nd
1052	206±10	291	251	184	106	130±14	nd	nd	nd
1100	10±10	8±1	29	nd	nd	nd	nd	nd	nd

O comportamento da densidade aparente ρ_a e da matriz ρ (g/cm^3) dos aerogéis é mostrado nas figuras 30, 31 e 32. Na figura 30 temos a densidade aparente em função da porcentagem em volume de TMOS. Observamos um comportamento linear em todas temperaturas de sinterização T_s . O aumento da densidade com o acréscimo de TMOS na solução significa uma menor porosidade com o aumento de TMOS. Apresentamos na figura 31 a densidade aparente e da matriz dos aerogéis M50-N e M60-N em função da temperatura de sinterização, T_s , de duas horas. A variação destas duas densidades mostra comportamentos opostos. A densidade aparente permanece mais ou menos constante até $T_s = 700^\circ C$ e então aumenta rapidamente com a temperatura até atingir $\rho_a \simeq 2,2 g/cm^3$ na densificação total, $T_s = 1100^\circ C$. Mostrando que a compactação do material devido à eliminação dos poros é mais acentuada a partir de $700^\circ C$. A densidade da matriz apresenta um comportamento complexo com a variação da temperatura. Existe um pequeno aumento com um máximo em $T_s \approx 700^\circ C$, seguindo de um decréscimo que se equilibra em $2,2 g/cm^3$, quando a densificação total é atingida. Estes comportamentos da densidade aparente e da matriz, também foram encontrados nos outros aerogéis, estes resultados não foram plotados para não saturar a figura. Um comportamento similar, mas com variações menores, tem sido encontrado em xerogéis e segundo Hench et al^[189] a variação da densidade da matriz do aerogel de sílica com o tratamento térmico está aparentemente relacionada com a formação e eliminação de defeitos na superfície de anéis de siloxano constituídos de 3 e 4 elementos metaestáveis, eliminação de hidroxilas e grupos orgânicos, relaxação da estrutura SiO_2 , redução da superfície, complementação da reação de condensação com o tratamento e fluxo viscoso. No nosso caso a densidade estrutural ρ de todas as amostras sem tratamento era de $\simeq 1,8g/cm^3$; este valor é similar aqueles dos xerogéis e está de acordo com os resultados de Broeker et al^[200] e Woignier et al^[201]. O valor da densidade da matriz depende também do tempo de tratamento de sinterização, como mostra

os resultados obtidos no aerogel M40-N, (figura 32). O aumento da densidade da matriz até $\approx 800^\circ\text{C}$ sem um aumento da densidade aparente implica que o volume de poros cresce, o que é consistente com o aumento da área S e raio médio dos poros, figura 27 e 28. Este aumento da densidade da matriz pode estar relacionado com relaxação estrutural ou reação de condensação na rede ou na superfície. Por outro lado, a diminuição da densidade da matriz a partir de 800°C pode estar relacionada com o fechamento dos poros ou diminuição de íons (OH^-) dissolvidos na rede.

Segundo Woignier^[201] a eliminação de microporos que não são acessíveis ao gás Hélio e o encurtamento da ligação $\text{Si}-\text{O}$, observado por várias técnicas, também aumentam a densidade da matriz do material.

Observamos também que a densidade da matriz dos aerogéis, é fortemente dependente da sua idade (seja ele tratado ou não), e das condições em que as medidas são realizadas, por exemplo; do tempo que o aerogel é submetido a vácuo numa estufa a 100°C .

Figura 30 - Variação da densidade aparente (g/cm^3) em função da porcentagem em volume de TMOS, após vários tratamentos térmicos.

Por engano a tese foi numerada de forma errada, não existindo portanto a página 67.

Figura 31 - Evolução da densidade estrutural ρ e aparente ρ_a (g/cm^3) para os aerogéis M50-N e M60-N em função da temperatura de sinterização (tratamento de 2h).

Figura 32 - Evolução da densidade estrutural ρ (g/cm³) do aerogel M40-N tratado a 600°C (○) e 800°C (□) em função do tempo de tratamento.

V.2.2b - Distribuição de Tamanho de Poros

Uma evolução típica do raio médio e da distribuição dos raios dos poros do aerogel M60-N após vários tratamentos térmicos é mostrada nas figuras 27 e 33 respectivamente. Para T_g abaixo de 912°C, a distribuição do tamanho de poros do aerogel M60-N é larga continua e aumenta lentamente com um pico de valores de raio bem definido. O valor deste pico agudo, bem como o valor do seu raio médio, dependem do valor de T_g . Para T_g superior a 912°C, a distribuição torna-se mais definida.

As histereses de adsorção e desorção encontradas em aerogel M60-N, foram representadas por uma única curva (figura 34), por serem todas semelhantes e do tipo E (capítulo IV), tendo apenas uma

diminuição da adsorção máxima ($P_2/P_s \simeq 1$) com o aumento da temperatura de sinterização T_s . Segundo McBrain^[127] este resultado provém de poros com pescoços.

Figura 33 - Evolução da distribuição do tamanho de poros (método de adsorção e dessorção de N_2) do aerogel M60-N, (---) 400°C, (—) 600°C, (○) 800°C, (△) 912°C e (*) 1100°C.

Figura 34 - Volume do gás adsorvido e desorvido (cm^3/g) no aerogel M60-N em função da pressão relativa (P_2/P_s) (método de adsorção e dessorção de N_2).

A tabela 4 apresenta (para o aerogel M60-N submetida a várias temperaturas de sinterização) o volume total de poros V_p , o volume V_p^* e o raio médio $\bar{r}_p$ dos poros, ambos no do intervalo de raio de Kelvin $15 < r_k < 1000\text{\AA}$ e o volume dos microporos $V_{\mu p}$ (poros com raios inferiores a $15\text{\AA}$), pelo método de adsorção e desorção de N_2 e porosimetria de Hg (**). Estes resultados mostram que o aerogel tratado a $1100^\circ\text{C}/30\text{min.}$ ainda apresenta uma pequena quantidade de microporos e mesoporos. Os poros com raios de Kelvin superior a $100\text{\AA}$ foram medidos através da porosimetria de mercúrio como veremos a seguir. Observamos também nesta tabela que o volume total de nitrogênio adsorvido pelo aerogel no método de adsorção e dessorção de N_2 é maior que o volume de Hg introduzido no aerogel, e o raio médio dos poros obtidos pela técnica de porosimetria de Hg é superior aos obtidos pela técnica adsorção e dessorção de N_2 . Isto caracteriza muito bem o fato que a porosimetria de Hg

despreza os poros com raios inferiores a 30Å (volume de Hg introduzido inferior ao volume de nitrogênio adsorvido) e leva em conta os poros com raios superiores a 100Å (raios médios dos poros obtidos pela porosimetria de Hg superior aqueles obtidos pelo método de adsorção e dessorção de N₂).

Tabela 4 - Evolução para o aerogel M60-N em função da temperatura de sinterização do volume total de poros V_p , o volume V_p^* e o raio médio $\bar{r}_p$ dos poros, ambos no intervalo de raio de Kelvin ($15 < r_k < 1000\text{Å}$) e o volume dos microporos $V_{\mu p}$ medidos pelo método de adsorção e dessorção de N₂ e porosimetria de Hg (**).

TRATAM TÉRMICO	V_p (TOTAL) cc/g	V_p^{**} (TOTAL) cc/g	V_p^* cc/g	$V_{\mu p}$ cc/g	r_p (Å)	$r_{p^{**}}$ (Å)
400°C 2h	1,58	0,89	1,44	0,14	36,8	62
600°C 2h	1,90	nd	1,69	0,21	40,2	nd
700°C 2h	1,69	1,02	1,50	0,18	40,4	62
800°C 2h	1,39	0,63	1,26	0,13	38,6	53
912°C 2h	0,85	0,22	0,79	0,06	34,0	35
1052°C 20 min	nd	0,32	nd	nd	nd	38
1100°C 30 min	$6,9 \cdot 10^{-4}$	nd	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	nd	nd

Através da porosimetria de mercúrio, podemos determinar os poros com raios superiores a 100Å, como mostram as figuras 35 e 36. A figura 35 mostra a variação do volume de mercúrio introduzido no aerogel em função do raio dos poros do aerogel M60-N tratado a 400°C/2h (—), 700°C/2h (...), 800°C/2h (—), 912°C/2h (—) e 1052°C/1h (—). Observamos nesta figura a existência de poros com raios relativamente grandes, de até 3µm ($3 \times 10^4\text{Å}$), nas amostras tratadas a 400 e 700°C, de 2µm nas amostras tratadas a 800 e 912°C e 0.4µm na amostra tratada a 1052°C/1h. Nesta figura não podemos comparar as curvas entre si, uma vez que a comparação das curvas de incremento de volume só será válida se o incremento de pressão for idêntico em todas as medidas, o que é difícil de ser obtido experimentalmente. Na figura 36 observamos que a variação diferencial de intrusão de mercúrio, dV/dR (cm³/gÅ) em função do raio dos poros (Å), nas amostras tratadas a 400°C (—) e 700°C (...) são praticamente iguais a poros de raios superiores a $\approx 200\text{Å}$. E, para poros de raios inferiores, a curva da amostra tratada a 700°C é superior a da amostra tratada a 400°C, o que implica numa maior quantidade de poros nesta região na amostra tratada a 700°C. Isto pode estar relacionado com a

eliminação de compostos orgânicos e água da superfície dos poros que são eliminados a $\approx 500^{\circ}\text{C}$, deixando assim poros descobertos. De modo similar, a amostra tratada a 800°C (—) tem uma variação diferencial de intrusão nos poros superiores a $\approx 130\text{\AA}$ bem inferior às amostras tratadas a 400 e 700°C . Porém, para poros de raios inferiores a curva de variação diferencial aumenta chegando a ser superior a curva da amostra tratada a $700^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. Este aumento da variação diferencial de intrusão com o aumento de tratamento de sinterização pode estar relacionado com uma transformação de poros maiores em poros menores em maior número, juntamente com a eliminação dos mesmos (numa velocidade menor), uma vez que o volume dos poros não são constante. A figura 36 mostra resultado bastante contraditórios aos da figura 33 obtidos pelo método de adsorção e dessorção de N_2 . Enquanto que o método de adsorção e dessorção de N_2 apresenta picos para poros de raios inferiores a $60\text{\AA}$, a técnica da porosimetria de mercúrio não apresenta nenhum pico nas amostras com tratamento inferior a 912°C , tendo apenas um aumento contínuo na direção de raios menores. No entanto a amostra tratada a $1052^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ apresenta um pico em torno de $40\text{\AA}$. É conveniente salientar que esta comparação dos resultados de adsorção e dessorção de N_2 e intrusão de mercúrio não é aconselhável, uma vez que a dessorção de N_2 é sensível ao diâmetro da seção transversal da entrada dos poros, assim como para a porosimetria de H_g . Porém a adsorção de N_2 é sensível ao diâmetro do corpo do poro, o que não acontece com a intrusão do mercúrio.

Figura 35 - Variação do volume de intrusão do mercúrio (cm^3/g) em função do raio dos poros ($\text{\AA}$) do aerogel M60-N com a temperatura, (---) 400°C/2h, (...) 700°C/2h, (-.-) 800°C/2h, (—) 912°C/2h e (—) 1052°C/1h.

Figura 36 - Variação do volume diferencial de intrusão do mercúrio dV/dR ($\text{cm}^3/\text{g}\text{\AA}$) em função do raio dos poros ($\text{\AA}$) para aerogel M60-N com tratamento, (---) $400^\circ\text{C}/2\text{h}$, (...) $700^\circ\text{C}/2\text{h}$, (-.-) $800^\circ\text{C}/2\text{h}$, (—) $912^\circ\text{C}/2\text{h}$ e (—) $1052^\circ\text{C}/1\text{h}$.

V.2.3 - Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (ATG)

As análises térmicas são técnicas que permitem diferenciar os fenômenos exotérmicos e endotérmicos e estudar fenômenos tais como; desidratação, oxidação, evaporação, redução e decomposição, cristalização de materiais etc^[202].

As medidas de ATD e ATG foram realizadas utilizando um equipamento da PP. Engenharia e Termoanalizador DuPont 9900, TGA 951, com fluxo de N_2 a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. e $15^\circ\text{C}/\text{min}$. respectivamente da temperatura ambiente até 900°C .

As análises térmicas, foram feitas nos aerogéis M60-N, M50-N, M40-N, M30-N e M20-N envelhecidos e sem envelhecimento. O envelhecimento refere-se a aerogéis que foram transformados em

pó logo após a secagem hipercrítica e mantidos em tubos fechados por 2 anos. Apresentamos na figura 37 apenas o resultado do aerogel M50S-N, em razão de terem sido todos semelhantes. Observamos na curva (a) dois picos endotérmicos entre 80 a 150°C e 460 a 800°C respectivamente, e um pico exotérmico de 265 a 385°C. Os picos endotérmicos desapareceram no aerogel envelhecido (curva b). Em ambas regiões endotérmicas observamos uma significativa perda de massa, (figura 38), enquanto que na faixa exotérmica nenhuma perda significativa é observada. O primeiro pico endotérmico corresponde à liberação de água livre e grupos hidroxilas e o segundo é atribuído a eliminação dos compostos orgânicos, este pico desloca-se para temperaturas mais baixas ($\simeq 400^{\circ}\text{C}$) e torna-se mais agudo, quando a análise térmica é realizada em ar (ambiente não inerte); o efeito exotérmico está ligado à eliminação de radical étil (com uma pequena perda de peso) situado em diferentes sítios da rede com diferentes energias de ligação Si-OR^[203].

Como a amostra envelhecida não apresenta picos endotérmico associado a perda de massa, talvez fosse interessante utiliza-la como padrão para verificar qual é o efeito das reações químicas nas transformações estruturais relatadas.

Observamos na figura 38 que a perda de massa na região do segundo pico endotérmico aumenta quando o teor de TMOS do aerogel diminui. Estas perdas de massa foram de 5.0, 5.1 e 42.3% para os aerogéis M60S-N, M50S-N e M40S-N respectivamente. Este aumento da perda de peso com a diminuição de TMOS pode estar relacionado com uma menor reação de hidrólise e condensação na preparação do aerogel, o que pode estar acontecendo durante o tratamento. Vemos também que a perda de peso continua enquanto a temperatura se aproxima de 900°C, principalmente nos aerogéis de menor quantidade de TMOS. Esta perda está relacionada com a liberação de H₂O vinda das transformações das ligações silanóis na formação das pontes de siloxanos.

Figura 37 - ATD do aerogel M50-N aquecido a uma velocidade de 15°C/min. em fluxo de N_2 (a) sem envelhecimento e (b) após o envelhecimento.

Figura 38 - ATG dos aerogéis M60-N, M50-N e M40-N aquecidos a uma taxa de 15°C/min. em fluxo de N₂.

V.2.4 - Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo (SAXS).

As medidas de espalhamento de raio-x a baixo ângulo foram realizadas com a finalidade de avaliar a mudança estrutural durante a densificação. Estas medidas foram realizadas pelo Prof. Dr. Aldo Craievich, no Laboratório de Radiação Síncrotron LURE, Orsay, França, utilizando um feixe de raio-x monocromático de comprimento de onda $\lambda = 1.722\text{\AA}$, cuja fonte (anel de armazenamento de posição DC-1) fornece um feixe intenso de 8KW que atravessa um monocromador de cristal duplo de Si que, em seguida, com ajuda de dois conjuntos de fendas assume uma geometria de seção pontiforme ao atingir a amostra. Este tipo de feixe evita que as curvas obtidas necessitem de correção dos efeitos de fendas "infinitas" as quais podem afetar a precisão dos resultados que testam o possível comportamento fractal do material.

As espessuras das amostras utilizadas foram ajustadas conforme sua densidade aparente ρ_a para ter uma transmissão de raio-x optima dada por:

$$d = \frac{1}{\mu \rho_a} \quad (59)$$

onde μ é o coeficiente de absorção do material^[204]. Supondo o material ser composto somente de SiO₂, temos:

$$\mu = \frac{\mu_{Si}A_{Si} + 2\mu_oA_o}{A_{Si} + 2A_o} \quad (60)$$

)

onde μ_{Si} , μ_o , A_{Si} e A_o são os coeficientes de absorção e os pesos atômicos do silício e oxigênio respectivamente.

As intensidades de espalhamento $I(q)$ foram determinadas em função do módulo de vetor de espalhamento

$$q = \frac{4\pi \sin(2\theta)}{\lambda} \quad (61)$$

)

onde 2θ é o ângulo de espalhamento e λ (Å) o comprimento de onda do feixe incidente.

Os valores dos raios médios de correlação ou raios médios das heterogeneidades de densidade eletrônica R_g são determinados usando a lei de Guinier^[205] (equação 30), graficando $\ln I(q)$ vs q^2 (figura 39) na faixa de $0 < q < 0.045$ (Å⁻¹).

Os resultados obtidos para o aerogel M50-N, sem tratamento térmico e em amostras que foram primeiramente tratadas a 600°C/4h em ambiente de O₂, e posteriormente os tratamentos a temperatura de superiores, mostram uma variação muito pequena do raio de giro (raio das partículas) do aerogel sem tratamento térmico ao tratado a 1052°C/1h (tabela 5). Estes valores são apenas quantitativos, uma vez que tanto o início como o fim da região linear não são bem definidos.

A dimensão fractal do material pode ser obtida através do valor do expoente α da lei de potência (equação 31) obtido da região linear do gráfico $\ln I(q)$ em função de $\ln(q)$, na faixa de $0.041 < q < 0.165$ (Å⁻¹). Os valores do expoente α do aerogel M50-N em função da temperatura de sinterização estão na tabela 5. Os valores de α estão próximo de 3, para os tratamento até 800°C, região de transição do fractal de massa e superfície. Podemos então, supor que temos fractal de massa e superfície nestas amostras. Porém as amostras tratadas a 1052°C apresentaram um coeficiente superior a 4, (valor de $\alpha = 4$ corresponde ao domínio de Porod clássico). Este desvio do valor 4, é provavelmente devido à difusão parasita citada anteriormente, ou seja, à existência de microporos no material, determinada

pelo método de adsorção de dessorção de N_2 (tabela 4). Isto mostra que a lei de Porod ($I(q) \propto q^{-4}$) não é estritamente obedecida, como pode ser visto através da análise mais detalhada das curvas de espalhamento experimentais na região assintótica, de q elevados. Os valores superiores a 4 obtidos para α , pode estar relacionado com a imprecisão na determinação da reta da figura 40, uma vez que é difícil de determinar a origem e o final da região linear. Na figura 41 representamos a função $I(q).q^4$ versus q^4 para as diversas amostras estudadas na faixa de $0 < q < 0.16 \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$. Observamos, obviamente afastamentos da dependência assintótica $I(q).q^4 = \text{constante}$, prevista pela lei de Porod. Utilizando então a equação 34, determinamos os parâmetros **a** e **b**, que estabelecem estes desvio (tabela 5). Observamos que os desvios **b** da lei de Porod são inicialmente positivos, tornando-se negativos para o tratamento a 1052°C . Necessitamos de um estudo mais detalhado para que possamos tirar algumas conclusões definitivas.

Figura 39 - $\ln I(q) \times q^2$ (aerogel M50-N); ($\circ$) sem tratamento, ($\bullet$) 600°C/4h, ($\square$) 700°C/2h, ($\blacksquare$) 800°C/2h, ($\triangle$) 1052°C/15min., ($\blacktriangle$) 1052°C/30min. e (+) 1052°C/1h, as curvas foram deslocadas verticalmente para uma melhor visualização.

Figura 40 - $\ln I(q) \times \ln(q)$ para o aerogel M50-N; (○) sem tratamento, (●) 600°C/4h, (□) 700°C/2h, (◻) 800°C/2h, (Δ) 1052°C/15min., (▲) 1052°C/30min. e (+) 1052°C/1h.

Figura 41 - $I(q)q^4 \times q^4$ para o aerogel M50-N; (○) sem tratamento, (●) 600°C/4h, (□) 700°C/2h, (□) 800°C/2h, (Δ) 1052°C/15min., (Δ) 1052°C/30min. e (+) 1052°C/1h.

TABELA 5 - Valores de R_g , α , a e b obtidos através das figuras 39, 40 e 41, para o aerogel M50-N, sem tratamento e sem oxidação, e oxidado a 600°C/4h em fluxo de O₂ e posteriormente tratados a; 700°C/2h, 800°C/2h, 1052°C/15min., 1052°C/30min. e 1052°C/1h.

TRATAM. TERMICO	R_g (Å)	α	a	b
SEM TRATAM.	50	2,79	0,33	380
600°C 4h	54	2,90	0,49	314
700°C 2h	53	3,05	0,71	456
800°C 2h	53	2,90	0,74	239
912°C 2h	52	4,68	0,76	- 260
1052°C 15 MIN	49	4,82	0,53	- 271
1052°C 30 MIN	49	4,79	0,36	- 152

V.2.5 - Espectroscopia de Absorção Visível e IV.

As medidas de absorção infravermelho foram realizadas a temperatura ambiente em fluxo de nitrogênio seco, utilizando um espectrômetro NICÓLET-5SXC FT-TR SPECTROMETER, em amostras dos aerogéis M40-N, M50-N e M60-N em forma de pastilhas obtidas diretamente do bastão do aerogel, serradas com uma serra de diamante, e em amostras desses aerogéis, envelhecidos na forma de pó em um tubo de vidro por um período de 2 anos, então misturados com KBr e transformados em pastilhas sob pressão.

A figura 42 apresenta medidas realizadas em pastilhas do aerogel M50-N, sem tratamento e sem oxidação curva (a), e em amostras que foram primeiramente oxidadas a 600°C/4h em ambiente de O₂, segundo com tratamento posterior às respectivas temperaturas; curvas (b), (c) e (d) e aquelas

apresentadas nas figuras 43, 44 e 45 são referentes a amostras de aerogéis M40-N, 50-N e M60-N envelhecidos.

Figura 42 - Espectro de absorção Infravermelho do aerogel M50-N: a) sem tratamento térmico e oxidação, b) 800°C/2h, c) 920°C/2h e d) 1052°C/15min. Amostras obtidas diretamente do bastão do aerogel (a espessura das amostras não foram padronizadas).

Figura 43 - Espectro de absorção Infravermelho de aerogéis envelhecidos, sem tratamento térmico (a) M40-N (b) M50-N e (c) M60-N

Figura 44 - Espectro de absorção Infravermelho do aerogel M40-N envelhecido; a) sem tratamento térmico e sem oxidação, b) oxidado a 600°C/4h e c) oxidado a 600°C/4h seguido do tratamento a 700°C/2h

Figura 45 - Espectro de absorção Infravermelho do aerogel M60-N envelhecido a) sem tratamento térmico e sem oxidação, b) oxidado a 630°C/4h e c) oxidado a 630°C/4h seguido de tratamento a 1052°C/15min.

Observamos na figura 42 uma saturação do sinal, em todas as amostras, abaixo de 1300cm⁻¹ e três regiões que aparecem vários picos na curva **a**, amostra sem tratamento; 1) entre 3000-3800cm⁻¹, 2) entre 2800-3000 cm⁻¹ e 3) entre 1300-2100 cm⁻¹. Na primeira região encontramos uma banda larga que aparece em todas amostras, figuras 42, 43, 44 e 45, composta de uma superposição das vibrações fundamentais de estiramento de diferentes grupos hidroxilas, localizadas em:

- a) 3750 cm⁻¹ SiO-H (de superfície ou silanol isolados)^[213],
- b) 3660 cm⁻¹ SiO-H de hidrogênios mutuamente ligados ou SiO-H interno,
- c) 3540 cm⁻¹ SiO-H de superfície de hidrogênio ligado a água molecular,
- d) 3500-3400 cm⁻¹ O-H de hidrogênio ligado a água molecular.

Porém na figura 42, esta banda vem acompanhada de um pico em 3739 cm⁻¹, devido a vibração da

rede SiO_2 ^[207], que não desaparece com o tratamento, e um ombro em 3655 cm^{-1} , curva (a), que desaparece nas amostras com tratamento, curvas b), c) e d). Provavelmente este ombro seja o pico 3660 cm^{-1} superposta a banda. Este pico e o ombro não aparecem nos aerogéis envelhecidos, por 2 anos em forma de pó, figuras 43, 44 e 45.

Na segunda região, encontramos vários picos que praticamente já desaparecem com o tratamento a 800°C , atribuídos a vibrações de radicais orgânicos^[206], que são assinalados como vibrações de estiramento C-H e C-O de espécie de etóxidos não hidrolizados. Estes picos não aparecem nos aerogéis envelhecidos, com excessão das amostras sem tratamento figura 43, que aparecem vestígios destes picos. Isto se deve ao fato das pastilhas possuírem menor quantidade de material, uma vez que o pó foi misturado com KBr na produção das pastilhas.

Na terceira região encontramos dois picos que não desaparecem com o tratamento e vários outros que só é observado na amostra sem tratamento. Os picos que não desaparecem com o tratamento, figura 42, não são observados no aerogel envelhecido. Estes picos são referente a 1860 cm^{-1} : vibração da rede SiO_2 ^[207]; 1619 cm^{-1} : atribuído ao modo de estiramento do grupo O-H e deformação do modo de vibração da água molecular adsorvida. Os picos que só são observados nas amostras sem tratamento (entre $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) são atribuídos a vibrações de radicais orgânicos^[206]. Porém no caso dos aerogéis envelhecidos, figuras 43, 44 e 45, observamos somente vestígios destes picos nas amostras sem tratamento, como no caso anterior.

As medidas realizadas nas pastilhas produzidas através dos pós envelhecidos apresentam picos abaixo de 1300 cm^{-1} , região em que não foi possível observar absorção nas amostras obtidas diretamente do bastão do aerogel, devido a saturação do sinal nesta região. Nestas amostras aparecem picos em 463 cm^{-1} associado a um modo de flexão Si-O-Si envolvendo principalmente movimento de oxigênio, 600 cm^{-1} , que segundo Stolen et al^[208] está relacionado a defeitos da rede, 804 cm^{-1} relacionado ao modo de estiramento simétrico do Si-O-Si, 965 cm^{-1} relacionado ao modo de estiramento do Si-OH e 1081 cm^{-1} (com um ombro a $\approx 1200\text{ cm}^{-1}$) que se desloca para 1092 cm^{-1} com o tratamento. Este pico e o ombro estão associados aos modos TO e LO de vibrações de estiramento assimétrico do Si-O^- respectivamente. Entretanto existem várias sugestões sobre estas bandas de absorção (entre $400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) incluindo a de vibração Si-O⁻^[209], Si-OH^[210,211] e a de vibração associada ao oxigênio não pontiante ligado a um próton^[212]. O pico em 1639 cm^{-1} é devido a água adsorvida no KBr, uma vez que medida realizada no KBr utilizado na preparação das pastilhas apresentou este pico.

Os aerogéis de sílica tem sido largamente estudados através da espectroscopia de absorção e transmissão de infravermelho, como pode ser visto em Brinker et al^[214], Schlegel et al^[215], Kiyoshi^[216], Duran et al^[203] e por muitos outros autores. A vibração da rede SiO_2 da sílica fundida, ocorre em torno

de 430, 800, 1070 e 1180 cm^{-1} como mostra Brinker et al^[214].

V.3 - Caracterização Física e Química da água Adsorvida na Superfície dos Aerogéis.

Na caracterização da água na superfície dos aerogéis realizamos medidas de: constante e perda dielétrica, NMR, DSC e da cinética de adsorção da água pelo aerogel.

V.3.1 - Medidas da Constante e Perda Dielétrica

As amostras utilizadas no estudo dielétrico foram cortadas com serra de diamante e polidas a seco com lixa d'água, afim de obtermos amostras com as duas faces paralelas e espessuras entre 0,5 e 1,0 mm. Os eletrodos foram feitos através de deposição de ouro. Fizemos também anel de guarda nas amostras que foram aterradas para evitar corrente de fuga de um eletrodo para outro através da superfície. Estas amostras foram então, colocadas dentro de um criostato (Janis Supervaritemp Cryostat) que permite variar a temperatura de 350°K a 1,7°K. As medidas dielétricas foram, principalmente, realizadas utilizando uma ponte de capacitância manual da General Radio, modelo 1615-A, que nos permitia realizar medidas variando a frequência entre 50Hz e 10 KHz. As últimas medidas foram realizadas utilizando um equipamento automático Solartron, Impedance/Gain-Phase Analyzer, modelo Si 1260, que nos permitiu variar a frequência de forma contínua de 10 μ Hz a 32MHz.

Apresentamos, nas figuras 46 a 47, os resultados das medidas dielétricas, dos aerogéis M60-N, M50-N e M40-N sem tratamento térmico e oxidação em função da frequência e temperatura (colocadas no criostato frio com nitrogênio líquido e evacuadas por um período de 2h). A figura 46 mostra o comportamento da constante dielétrica ϵ' e perda dielétrica $\text{tg}(\delta) = \epsilon''/\epsilon'$ do aerogel M40-N, em baixa temperatura $T < 80\text{K}$ em função da temperatura medida a 1KHz. A constante dielétrica é da ordem de $\epsilon' = 1.4$, valor bem inferior a da sílica amorfa (fundida) $\epsilon' = 3.8$. A diminuição rápida de ϵ' para $T \sim 40^\circ\text{K}$ é acompanhada de uma perda dielétrica 100 vezes maior que aquela observada em sílica fundida. Este pico, no caso de aerogel M60-N, é mostrado na figura 47 em função da frequência. Observamos nesta figura que há um pequeno deslocamento e uma diminuição do máximo do pico da perda dielétrica no sentido de temperatura mais baixa, quando diminuimos a frequência aplicada. Hunklinger et al^[181] e Anderson et al^[224] propuseram que este pico seja devido a defeitos estruturais localizados em diferentes configurações de poço de potencial duplo, onde os átomos de oxigênio podem mover-se de um lado para outro em movimento longitudinal, transversal ou mesmo por pequenos ângulos de rotação do tetraédro SiO_2 , com uma larga distribuição de tempos de relaxação. Porém os nossos resultados nos mostram que este pico, provavelmente, seja devido a água na estrutura do material

poroso, como veremos posteriormente. À temperatura mais baixa, ϵ' aumenta suavemente até $T \sim 4.2\text{K}$. Este aumento é devido a adsorção de hélio sobre as paredes dos poros devido a interação de van der Waals^[217]. A temperatura do hélio líquido a constante dielétrica dá um salto quando o hélio líquido enche os poros. A temperatura mais baixa, a constante dielétrica aumenta muito pouco e passa por um máximo no ponto λ . Esta variação reflete a mudança da constante dielétrica do hélio líquido para $T < 4.2\text{K}$.

Na figura 48 apresentamos a constante dielétrica dos aerogéis M60-N, M50-N e M40-N, medidas a 10 KHz em função da temperatura. Observamos que a constante dielétrica tem o mesmo comportamento para ambos aerogéis, tendo apenas um deslocamento para valores maiores a medida que aumentamos a quantidade de TMOS do aerogel. Este aumento da constante dielétrica com o aumento de TMOS está relacionado com o aumento de SiO_2 e o decréscimo da porosidade no material poroso, que também provava um aumento da densidade aparente do material, figura 29. O aumento da constante dielétrica na temperatura de 4.2K, reflete o preenchimento dos poros por hélio líquidos.

Figura 46 - Comportamento da constante dielétrica ϵ' e perda dielétrica $\text{tg}(\delta) = \epsilon''/\epsilon'$ do aerogel M40-N sem tratamento térmico em função da temperatura medida a 1KHz.

Figura 47 - $Tg(\delta)$ versus temperatura para o aerogel M60-N sem tratamento medido nas frequências de 0,4; 1,0; 5,0 e 10 KHz.

Figura 48 - Constante dielétrica (ϵ') (medida a 10KHz) em função da temperatura (K) dos aerogéis M60-N (o), M50-N (Δ) e M40-N ($\star$), sem tratamento térmico e oxidação.

Apresentamos nas figura 49 a 52 os resultados da constante e perda dielétrica, medidas a 10KHz, em função da temperatura e do tratamento de sinterização do aerogel M60-N em amostras primeiramente oxidadas a 600°C/4h, em fluxo de O_2 , com a finalidade de eliminar os compostos orgânicos e reforçar as ligações Si-O presentes na estrutura, seguindo-se então os tratamentos a temperaturas superiores e em amostras sem oxidação.

Na figura 49 apresentamos os resultados da constante dielétrica do aerogel M60-N em função da temperatura e tratamento de sinterização, onde a curva (o), é de uma amostra sem tratamento térmico e oxidação. As outras curvas são referentes a amostras pré-oxidadas.

A constante dielétrica do aerogel, apresenta o mesmo comportamento em função da temperatura, havendo apenas um aumento da mesma com o aumento da temperatura de sinterização. Observamos também que a constante dielétrica aumenta em temperaturas superiores a 150°K. Este

aumento é dependente da quantidade de água existente na amostras, que é melhor observado nas figuras 50 e 51. Na amostra tratada a 1100°C, os valores da constante dielétrica esperados eram da ordem de 3.8, uma vez que este é o valor da sílica fundida, porém encontramos um valor superior 4.9 (curva (+)). Este valor aumentou para 5,28 após a amostra permanecer 49 dias dentro do criostato, em ambiente de gás He a temperatura ambiente. Responsabilizamos este aumento de ϵ' , a uma absorção de água proveniente da tubulação do sistema, uma vez que todos os laboratório do departamento que utilizam He tem uma ligação direta com o laboratório de liquefação de He. Também obsevamos que quando o vácuo do sistema era refeito a constante dielétrica ϵ' diminuía, o que nos faz acreditar que o valor da constante dielétrica superior ao da sílica fundida, seja também devido a água no material. Porém Chandrashekhar et al^[240] encontraram um valor da constante dielétrica de ≈ 6 e 7 nos vidros obtidos através do gel orgânico (xerogéis de alcóxidos de TMOS). Também encontraram um valor do pico da perda dielétrica a 30K superior ao da sílica fundida. Chandrashekhar propos que estes valores encontrados, superior ao da sílica fundida, tanto da constante como da perda dielétrica fossem devido a presença de carbono nos vidros.

Nas figuras 50 e 51, comparamos a constante e perda dielétrica do aerogel M60-N, medida a 10KHz, de amostras que foram submetidas a vácuo, e em seguida expostas a umidade.

Na figura 50 temos o resultado de uma amostra que foi tratada a 800°C/2h após uma oxidação a 600°C/4h em ambiente de O₂. Esta amostra foi aquecida a 60°C/15h em vácuo de 10⁻³bar, curva (Δ), em seguida retirada do sistema e deixada exposta ao meio ambiente por 6h. Após este tempo a amostra foi recolocada no sistema e realizamos uma segunda medida sem vácuo, curva (o). Observamos nesta figura que, a He líquido, tanto a constante como a perda dielétrica tem valores iguais em ambas condições de medidas, porém os valores obtidos após a amostra ser exposta ao meio ambiente por 6h, tornam-se cada vez maiores em relação à amostra evacuada, com o aumento da temperatura. Observamos nas figuras 50b o aparecimento de três picos na perda dielétrica que deslocam para temperaturas mais baixas com o aumento da quantidade de água no material (ver também as figuras 46 e 47). Estes picos de absorção estão situados nas regiões de temperaturas; $T < 100^{\circ}\text{K}$, $150^{\circ}\text{K} < T < 220^{\circ}\text{K}$ e $220^{\circ}\text{K} < T < 350^{\circ}\text{K}$, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com aqueles encontrados por Kamiyoshi et al^[220] em "actigel" Prolabo (gel de sílica), Freymann^[241] e Rolland et al^[242].

Na figura 51 apresentamos os resultados de amostras sem oxidação; sem tratamento térmico e tratada a 912°C/2h. Na figura 51a temos as medidas da constante dielétrica, onde as curvas (+) e (★) são referentes à amostra tratada a 912°C/2h que após deposição dos eletrodos e fixação dos contáctos foi mantida próxima de uma lâmpada de 300W por um período de 30h, e rapidamente colocada no sistema, sendo evacuada por 2h a 25°C, curva (+). Após esta medida a amostra foi mantida por 2 meses dentro do sistema em ambiente de gás He, curva (★). As outras duas curvas (o e Δ) referem-se à amostra sem tratamento que foi primeiramente aquecida a 60°C/15h em vácuo de 10⁻³mbar (o), e

após mantida em um ambiente de 97% RH por um período de 3h (Δ). Este resultado, comparado com o da figura 50a, mostra que o comportamento da constante dielétrica em relação a absorção de água na superfície do aerogel é o mesmo independente do aerogel ser ou não pré oxidado.

Na figura 51b apresentamos a perda dielétrica somente do aerogel sem tratamento em função da temperatura, onde a primeira medida curva (o) foi realizada, sem fazer vácuo, numa amostra que após ser preparada ficou guardada por duas semanas, porém exposta ao meio ambiente. A segunda medida, curva (Δ), foi realizada na mesma amostra após ser retirada do criostato e evacuada a temperatura ambiente durante 10h, e rapidamente colocada no criostato para que a absorção de água fosse a mínima possível. Observamos nesta figura que quando a amostra foi mantida por um período de duas semanas em meio ambiente, apareceram apenas dois picos ao invés de três como mostra a figura 50b. Ou seja, o pico que aparece na faixa de 150 a 220°K foi sobreposto pelo pico de maior intensidade que aparece na faixa de 220 a 300°K. Observamos também que ao fazer vácuo, curva (Δ), o primeiro pico de absorção a desaparecer é aquele de maior intensidade, e em seguida os outros dois picos de menor intensidade. Acreditamos que o pico de maior intensidade seja devido a água livre, e os outros seja devido a água ligada. Porém Heukelon et al^[243] atribui a absorção dielétrica de maior intensidade a heterogeneidade do dielétrico. E, segundo Kamiyoshi et al^[220] o pico que aparece a baixa temperatura, menor que 100K, não reaparece quando a amostra é rehidratada.

Estes resultados, mostram o quanto a absorção de água na superfície dos aerogéis afetam as suas constantes e perdas dielétricas, através dos efeitos da água tanto livre como ligada (dependendo da quantidade de água adsorvida pelo aerogel), demonstrando assim a importância desta técnica na caracterização deste materiais.

A figura 52 mostra a variação de ϵ' e $\text{tg}(\delta)$ em função da frequência medidos a 25°C no aerogel M60-N (tratado a 600°C/2h) com diferentes conteúdos de água. Onde observamos que para $\theta = 0^9$, ϵ' é independente da frequência e seu valor é inferior ao da sílica fundida, refletindo a natureza porosa do material^[188]. Para $\theta > 0$ a constante dielétrica ϵ' apresenta um comportamento de dispersão típica, e seu valor medido a 10⁶Hz aumenta mais que linearmente com o conteúdo de H₂O até $W_s = 0,3\text{g H}_2\text{O/g SiO}_2$ correspondendo a $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5$ (valor máximo conseguido sem quebrar a amostra). Ao contrário dos xerogéis^[218], os picos de perda são observados somente para $\theta > 1$; em baixa quantidade de água eles se situam em baixa frequência e ficam mascarados pelos efeitos **dc**, mesmo que seja aplicado uma voltagem **ac** baixa. A variação da frequência do máximo do pico de perda versus o conteúdo de H₂O é mostrado na figura 53 junto com os resultados obtidos para xerogéis de SiO₂^[184]. A

---

⁹ θ é o número de camadas de moléculas de adsorvente na superfície do material, e foi determinado supondo que uma molécula de água tenha uma área de 0.108nm²^[190-194,219]. Para determinar o valor de θ , calculamos a área da quantidade de água adsorvida e dividimos pela área do material

variação mais rápida e o grande deslocamento do pico na frequência, pode ser devido a diferentes estruturas da água causada pela natureza fractal da superfície do aerogel.

M60-N (pré oxidado a 600°C/4h em ambiente de O₂)

Figura 49 - Constante dielétrica, ϵ' , em função da temperatura do aerogel M60-N oxidado a 600°C/4h em fluxo de O₂. As medidas foram realizadas a 10KHz. As amostras foram inicialmente aquecidas a 60°C/15h em vácuo de 10⁻³mbar antes de iniciar as medidas na tentativa de eliminar a água adsorvida durante o manuseio: (○) sem tratamento e sem oxidação, (□) 800°C/2h, (△) 912°C/2h, (★) 1052°C/1h (sem vácuo), (+) amostra tratada a 1100°C/0,5h.

M60-N (pré oxidado a 600°C/4h em ambiente de O₂)

Figura 50 - Dependência da constante dielétrica, ϵ' , (figura 50a) e perda dielétrica, $\text{tg}(\delta)$ (figura 50b), medidas a 10KHz, em função da temperatura do aerogel M60-N tratado a 800°C/2h, após ser submetida a vácuo (Δ) e após ser exposta ao meio ambiente por 5h ($\circ$).

Figura 51 - Constante e perda dielétrica de amostras do aerogel M60-N (medida a 10KHz) submetidas a vácuo e à absorção de água. Figura 51a - constante dielétrica de amostras tratado a 912°C/2h e sem tratamento. Onde as curvas (+) e (★) referem-se à amostra tratado a 912°C após ser submetido a vácuo e adsorção de água respectivamente, e as cuvas (o) e (Δ) são referentes à amostra sem tratamento, também submetida a vácuo e a adsorção de água. Figura 51b - perda dielétrica, da amostra sem tratamento.

Figura 52 - Dependência da frequência de ϵ' e $\text{tg}(\delta)$ medidos em 25°C para o aerogel M60-N sinterizado a 600°C durante 2h com várias quantidades de água adsorvida na sua superfície.

Figura 53 - Dependência da frequência da posição do máximo de $\text{tg}(\delta)$ como função da quantidade de água adsorvida ($\text{gH}_2\text{O/gSiO}_2$). As outras linhas mostram a evolução de um xerogel de sílica tendo $S = 752\text{m}^2/\text{g}$ ^[219], curva (a), e um Prolabo actigel em 30°C ^[220], curva (b).

V.3.2 - Tempos de Relaxação T_1 e T_2 da Água Adsorvida na Superfície dos Aerogéis por NMR (Ressonância Magnética Nuclear)

A dependência com a temperatura do tempo de relaxação longitudinal (spin-rede) e transversal (spin-spin) T_1 e T_2 da água adsorvida na superfície dos aerogéis foi estudada para o aerogel M60-N, sinterizado a 600°C por um período de 2h e rehidratado a diferentes conteúdo de H_2O , $C < 1,6\text{gH}_2\text{O/gSiO}_2$, usando um espectrômetro de NMR pulsado numa frequência de 24.04 MHz. T_1 foi determinado pelo método de saturação progressiva^[221]. Os valores de T_2 superiores a $100\mu\text{s}$ foram determinados pela técnica spin-eco (pulsos de excitação $\pi/2 \sim 2\mu\text{s}$, tempo morto do detetor $12\mu\text{s}$) e os

mais rápidos foram obtidos diretamente da medida do decaimento livre da magnetização induzida seguindo um pulso de $\pi/2$.

Apresentamos na figura 54 a amplitude do sinal de NMR em função do conteúdo de água no aerogel. Em amostra totalmente seca não foi observado nenhum sinal de NMR, amplitude zero. Nesta figura observamos dois comportamento distintos da amplitude do sinal, nos quais traçamos duas retas. É importante observar que o ponto de intersecção destas retas se dá em $\theta \simeq 2.3$. Este ponto de transição do sinal em função do conteúdo de água é melhor caracterizado nas medidas de tempos de relaxação spin-spin (transversal) e na caracterização da cinética de adsorção de água, que será vista posteriormente.

Figura 54 - Amplitude do sinal NMR (mV) em função do conteúdo de água na amostra $C(g_{H_2O}/g_{SiO_2})$.

Ao contrário de Woessner^[195], que utilizou uma amostra de argila hectorita, a curva de relaxação do aerogel, exibe somente uma simples componente de relaxação em função da temperatura e do conteúdo de água adsorvido, como mostra a figura 55. Nos casos em que aparece mais de uma componente nos tempos de relaxação, a desmagnetização deixa de ser exponencial, consequentemente, o gráfico desta desmagnetização em função do tempo em papel monologo deixa de ser uma reta.

Na figura 55, graficamos somente uma curva como demonstração da exponencialidade do decaimento do sinal de magnetização das nossas amostras.

Figura 55 - Decaimento do sinal de magnetização em função do tempo.

O comportamento do tempo de relaxação spin-rede ou longitudinal é apresentado nas figuras 56. Onde graficamos $1/T_1$ versus a razão de concentração C, sílica-água, ou seja, (g_{SiO_2}/g_{H_2O}) . Observamos nesta figura um aumento linear com a concentração como previsto pela equação 50. Portanto, a intersecção desta reta com a ordenada nos dá o valor de $1/T_{1a}$, que vale $0,54 \text{ (s}^{-1}\text{)}$, e da

inclinação que vale:

$$\alpha = 2,99 \cdot 10^{-5} \sigma \cdot S \left(\frac{1}{T_{1b}} - \frac{1}{T_{1a}} \right) = 0,7337 \quad (62)$$

podemos determinar o valor de $\frac{1}{T_{1b}}$. Utilizando o valor da densidade molecular da água ligada, $\sigma = 9,25 \text{ (nm}^{-2}\text{)}^{[191-195]}$, e a superfície específica do aerogel, $S = 787 \text{ m}^2/\text{g}$, obtido pelo método BET, encontramos um valor de $\frac{1}{T_{1b}} = 3,911 \text{ (s}^{-1}\text{)}$, ou $T_{1b} = 0,256\text{s}$. Assim, com o uso da equação 51, determinamos os tempos de relaxação da água livre T_{1a} e ligada T_{1b} no interior do material diretamente. O valor de T_{1a} igual a $1,85\text{s}$ obtido, corresponde ao valor da água pura contendo $5,626 \times 10^{17}$ moléculas de $\text{O}_2/\text{mgH}_2\text{O}$, segundo a equação ^[222]

$$1/T_1 = 0,284 + 4,55 \times 10^{-19} N_o \quad (63)$$

onde N_o é o número de molécula de oxigênio por cm^3 .

Portanto a razão de relaxação R_{1b}/R_{1a} da fase da água ligada e livre que aparece na equação (52)^[196] vale.

$$T_{1b}^{-1} / T_{1a}^{-1} = 7,24 \quad (64)$$

Os nossos resultados de T_1 em função da concentração de $g_{\text{SiO}_2}/g_{\text{H}_2\text{O}}$, obtidos em temperatura ambiente, figura 56, tem uma excelente concordância com aqueles obtidos por Hanus et al^[196] com um pó de sílica comercial usado como suporte de catálise (Alfa Division).

A variação de T_2 na temperatura ambiente é mostrada na figura 57 que indica claramente uma mudança drástica para um conteúdo de água em torno de $\theta = 2,2$; o qual acredita ser o limite da transição entre a água livre e ligada.

Três dependências típicas de temperaturas de T_1 e T_2 são mostradas na figura 58 para conteúdo de água $\theta = 4,1$; $2,3$ e $0,7$, respectivamente. Quando a temperatura decresce o valor de T_1 diminui e passa por um mínimo. Os dados obtidos com $\theta = 4,1$ indicam uma mudança de estado (ponto de congelamento) ocorrendo em -20°C . Esta transição não é bem definida para $\theta = 2,3$ e não ocorre para $\theta = 0,7$. Contudo o deslocamento do mínimo de T_1 na direção de temperaturas mais baixa quando θ diminui indica uma diminuição da interação água-superfície. Os dados da relaxação transversal foram de uma única componente para todas as temperaturas. Um decaimento muito rápido de T_2 é observado para $\theta = 4,1$ em -20°C . A variação é mais lenta para $\theta = 2,3$ e não existe para $\theta = 0,7$. Estes resultados são indicações claras da existência para $\theta = 2,3$ de uma fase da água livre que

congela em $T < 0^{\circ}\text{C}$, o deslocamento de temperatura sendo maior para valores decrescente de θ . Os dados de baixo conteúdo de água são similares aqueles obtidos por Woessner^[194] e Michel^[246]. O máximo de T_2 em -25°C e o subsequente decréscimo de T_2 em temperaturas mais altas (também observado em duas outras amostras) resultam da transferência dos plons nucleares que ocorre mais rapidamente com o aumento da temperatura. Em todas as amostras em baixa temperatura o aumento de T_2 com a temperatura tem a mesma energia de ativação aparente $\sim 7.2\text{kcal/mol}$ como aquelas encontradas por Woessner^[194]. O processo de congelamento observado em baixa temperatura, não necessariamente indica a formação de gelo, mas somente uma redução na mobilidade molecular, devido a formação de uma rede mais rígida e estruturada, sendo que o valor de T_2 para o gelo é uma ordem de grandeza mais baixo.

Figura 56 - Variação do tempo de relaxação spin-rede T_1 em função da concentração de $\text{gSO}_2/\text{gH}_2\text{O}$.

Figura 57 - Variação do tempo de relaxação transversal T_2 em temperatura ambiente do aerogel M60-N versus razão de sílica-água C (g SiO_2 /ml H_2O). A seta indica o conteúdo θ da água calculado com $S_{\text{H}_2\text{O}} = 0,108\text{nm}^2$ [191-195].

Figura 58 - Dependência de T_1 e T_2 com a temperatura para o aerogel M60-N contendo respectivamente: (o) $C = 1,1\text{g SiO}_2/\text{ml H}_2\text{O}$ ($\theta = 4,1$), (+) $C = 2,0\text{g SiO}_2/\text{ml H}_2\text{O}$ ($\theta = 2,3$) e (Δ) $C = 6,7\text{g SiO}_2/\text{ml H}_2\text{O}$ ($\theta = 0,7$). ---- mostra T_1 ($=T_2$) para a água livre à $T > 0^\circ\text{C}$ e T_1 para um cristal hexagonal de gelo^[222] — — — mostra T_2 para o gelo^[223].

V.3.3 Medidas de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial)

Na figura 59 e na tabela 6 apresentamos os resultados das medidas de DSC do aerogel M60-N, sem oxidação, tratado a 600°C/2h com vários conteúdos de água adsorvido realizadas a baixa temperatura (-70 a 150°C), utilizando em um equipamento DSC7 Perkein Elmer a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.. Observamos duas regiões com reações endotérmicas; uma a $\simeq 120^{\circ}\text{C}$ que está relacionada com a evaporação da água do aerogel, sendo que a altura destes picos decrescem a medida que a quantidade de água diminui, desaparecendo na amostra seca. O segundo efeito está relacionada com o congelamento da água na superfície do aerogel e, acontece a uma temperatura bem inferior ao da água livre. Estes resultados estão de acordo com os obtidos pela técnica de NMR, figura 52, onde observamos a transição da fase líquida da água adsorvida na superfície para a fase sólida. Estes picos são bem inferiores aos da evaporação e, ao contrário destes, que estão em torno de 120°C, inicialmente desloca na direção de temperaturas mais baixa com o aumento da quantidade da água adsorvida, porém para uma absorção superior 40% em peso de água, desloca na direção de temperatura mais alta, tabela 6.

Tabela 6 - Valores dos máximos da temperatura dos picos de DSC, encontrados no aerogel M60-N, sem oxidação, tratado a 600°C/2h em função do conteúdo de água, em percentagem de peso, adsorvida pelo aerogel.

% H ² O	1ºpico (°C)	2ºpico (°C)
0	-9,3	nd
16	-4,8	122
25	-25,0	122
40	-47,7	116
60	-19,6	120
74	-15,6	119

Figura 59 - DSC a baixa temperatura (-70 a 150°C) do aerogel M60-N sem pré oxidação, mas tratado a 600°C/2h com várias percentagens em peso de água absorvida (a) 0%, (b) 16%, (c) 25%, (d) 60% e (e) 74%

V.3.4 - Cinética de Adsorção de Água

Quando deixados em atmosfera úmida, os géis porosos absorvem água. A cinética desta absorção foi estudada para vários aerogéis com diversos tratamentos, previamente secos dentro de uma estufa a 200°C por um período de 24h, e em seguida colocados em uma atmosfera de 95% RH a uma temperatura de 25°C. Apresentamos na figura 60 a quantidade de água adsorvida por grama de sílica em função do tempo de permanência na atmosfera de 95% RH. Observamos, nesta figura, que o tempo e a quantidade de água de saturação depende da temperatura de sinterização do aerogel. Na figura 61, temos a evolução no tempo da razão relativa $K = [M(t) - M(o)]/[M(\infty) - M(o)]$ onde M é a massa das amostras nos tempos indicados, em função da raiz do tempo ($t^{1/2}$). Encontramos que a cinética de adsorção segue a lei $t^{1/2}$ característica de um mecanismo de difusão, porém com duas inclinações diferentes (exceto a da amostra sem tratamento que aparece com uma única inclinação), e foi necessário 260h para obter uma completa saturação ($K = 1$). Em $t^{1/2} < 8$ as curvas são coincidentes, em $t^{1/2} > 8$ as inclinações das curvas aumenta com o tratamento de sinterização do aerogel. Porém as amostras tratadas a 600, 800 e 912°C/2h estão muito próximas, sendo difícil de distinguir a diferença entre elas. É importante observar que o ponto de intersecção das duas retas, ou seja onde a difusão aumenta, desloca para tempos e quantidades de água adsorvida menores. Este ponto foi calculado no caso da amostra tratada a 600°C/2h e o valor de 2.2 de θ encontrado, coincide com aquele em que o tempo de relaxação T_2 , figura 52, sofre uma drástica mudança. Esta mudança de comportamento de T_2 indica o ponto de transição da água livre e ligada na superfície do material. Na saturação, o conteúdo relativo de H_2O $W_s(g H_2O/g SiO_2 seco)$ diminui com T_s , mas a razão relativa W_s/V_p , onde V_p é o volume total de poros aumenta com T_s , um valor de 1 sendo obtido somente para $T_s > 912^\circ C$. Esta variação foi também observada nos xerogéis^[219] e está provavelmente relacionada com a estrutura fractal da superfície rugosa dos géis observados em baixo T_s , indicando que o comportamento de adsorção de H_2O é principalmente governada pela geometria dos poros do que pela química de superfície como foi suposto por Iler^[4].

A figura 62 mostra a quantidade máxima de água adsorvida pelos aerogéis M60-N, (o), M50-N (Δ) e dos xerogéis de sílica pura (+) e de sílica dopado com cobalto ($\star$), produzidos com TEOS (tetrametoxisilano) e etanol, obtidos por Orgaz et al^[235], em função da temperatura de sinterização destes materiais. Estes resultados mostram que o comportamento da absorção da água é o mesmo nos xerogel e aerogel. Porém o aerogel M60-N apresenta uma absorção total superior aos xerogéis, enquanto que o aerogel M50-N uma absorção inferior. Segundo Orgaz o máximo de adsorção pode estar diretamente relacionado com a quantidade de grupo silanol na amostra. Acreditamos que o conteúdo de água de saturação não esteja somente relacionado ao número de grupos de silanóis nas amostras, mas também ao número, forma e tamanhos de poros e da pressão ambiente.

Figura 60 - Ganho de peso de água em g_{H_2O}/g_{SiO_2} , do aerogel M60-N, em função do tempo (h) de permanência numa atmosfera de 95% de RH, $T = 25^\circ C$.

Figura 61 - Evolução da razão relativa $K = M_t/M_\infty$, em função da raiz do tempo, onde M_t é a massa de água adsorvida pelo aerogel, e M_∞ a massa de água adsorvida na saturação.

Figura 62 - Ganho de peso máximo (na saturação) de água (g_{H_2O}/g_{SiO_2}), em função da temperatura de sinterização. Onde (○) aerogel de sílica M60-N, (Δ) aerogel de sílica M50-N mantidos em uma atmosfera de 95% de RH, $T = 25^\circ C$ e, (+) e (★) xerogéis de sílica pura e dopada com cobalto respectivamente, em atmosfera de 100% RH preparados com TEOS e etanol^[235]

Tabela 7 - Quantidade de água adsorvida na saturação em função da temperatura de sinterização dos aerogéis, M20-N, M30-N, M40-N, M50-N e M60-N.

TRATAM. TERMICO	M20-N	M30-N	M40-N	M50-N	M60-N
SEM TRATAM.	0,04	0,26	0,15	0,11	0,062
SEM TRATAM. (PO)	0,11	0,29	0,14	0,15	nd
600°C 2H	nd	0,30	0,30	0,22	1,33
800°C 2H	0,17	nd	0,18	0,15	1,17
900°C 2H	nd	nd	nd	nd_	1,05
1000°C 2H	nd	nd	nd	0,05	0,43

VI CONCLUSÃO

Um estudo sistemático das propriedades estruturais dos aerogéis de sílica preparados de TMOS, metanol, água foi apresentado. A principal e original encontrada está relacionada a variação drástica da densidade estrutural observada durante o procedimento de sinterização. As propriedades de relaxação da água adsorvida sobre a superfície dos aerogéis foram estudadas através de espectroscopia de relaxação dielétrica e técnica de ressonância magnética em função da temperatura e do conteúdo de água. Todos os comportamentos confirmam aqueles encontrados para sílica gels ou xerogéis. As moléculas da água adsorvida pertence a duas diferentes fases: moléculas de H_2O ligada a grupos de silanóis e adjacente a superfície que não mostra nenhum comportamento de congelamento, e moléculas de água livre observado para $\theta \approx 2$ mostrando uma temperatura de congelamento.

Observamos também que tanto a constante como o pico de perda dielétrica é fortemente dependente do conteúdo de água presente na amostra, principalmente a baixa frequência. Os resultados obtidos em função da temperatura também mostram esta dependência, onde o pico da perda dielétrica que aparecem entre 30 a 80°K e a 200°C desaparecem quando a água é totalmente eliminada do aerogel. O pico que aparece entre 30 a 80°C foi visto por Hunklinger et al^[181], em vários tipos de vidros e suposto ser devido a presença de defeitos estruturais localizados com uma distribuição larga de tempos de relaxação em várias configurações. Porém o que observamos é o deslocamento deste pico na direção de temperatura mais alta e a diminuição de seu máximo, chegando a desaparecer dependendo da condição e tempo a que é submetido a vácuo. Isto nos leva acreditar que estes picos observados por nós, nos aerogéis, e outros autores como: Hunklinger et al^[181] e Anderson et al^[224] em vidros, seja devido unicamente a água livre ou ligada na superfície ou no interior do material, e não a defeitos na rede como foram primeiramente supostos.

Nas análises termogravimétricas TGA e termodiferencial DTA aparecem 4 estágios envolvendo:

- 1) A evaporação de água molecular (25 a 150°C). As perdas de peso desta região vai depender da quantidade de água que o material absorveu, temos nesta região somente evaporação de água livre (DTA endotérmico).
- 2) Oxidação dos resíduos orgânicos tipos $-OCH_3$ a $T \approx 270$ a 380°C praticamente sem perda de peso (DTA exotérmico).
- 3) Continuação da oxidação com perda de 5,08% de 400 a 610°C, para o aerogel M60-N, 5,14% de 400 a 650°C, para o aerogel M50-N e de 42% de 380 a 760°C para o aerogel M40-N (DTA endotérmica).
- 4) Continuação da perda de uma pequena quantidade de peso até $\approx 1000^\circ C$ correspondendo à decomposição das ligações silanol que formam pontes do tipo siloxanos, principalmente nos aerogéis de menor quantidade de TMOS.

No estudo de infravermelho realizado nas amostras, cujas pastilhas foram obtidas diretamente dos aerogéis, figura 39, observamos o aparecimento do pico de absorção em 3750cm^{-1} , que está associado aos silanóis de superfície, em todos os tratamentos de sinterização realizados.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma vez que a cloração a alta temperatura foi vista (por Eduardo R. J.^[46] e Thierry Lours^[13]) não ser suficiente para eliminar satisfatoriamente todo o grupo OH^- , seria interessante fazer uma secagem hipercrítica, onde em vez de usar álcool no autoclave para complementar a pressão usar o tetracloreto de carbono. Fazendo assim a desidratação durante a eliminação do solvente. Nestas condições o gel terá maior contato com o cloro podendo assim ter uma maior substituição.

Fazer um estudo da densificação dos aerogéis, sobre pressão de O_2 , N_2 ou Tetracloreto, até uma temperatura de $\approx 1000^\circ\text{C}$ (antes que os poros sejam totalmente fechados). Em seguida, aliviar a pressão e fazer vácuo.

Fazer um estudo detalhado das proporções e evoluções dos vários tipos de sítios de silanóis Q^n existentes nos aerogéis, em função da concentração de TMOS.

Realizar um estudo nos aerogéis de sílica em que utilizamos tricloroetileno na sua preparação.

Realizar medida de infravermelho a baixa temperatura (-50 a 0°C) e em temperatura ambiente em função do conteúdo de água, para complementar os resultados de DSC e ganho de peso de água máximo na saturação em função da temperatura de sinterização, respectivamente.

Fazer um estudo detalhado de DTA e TG dos aerogéis envelhecido, com a finalidade de verificarmos se realmente não existe nenhum pico endo relacionado com a perda de massa. Caso confirme este resultado podemos utiliza-lo como amostra padrão.

Fazer um estudo de DTA e TG em temperaturas fixas em função do tempo para identificar os picos que aparecem na densidade da matriz e área específica, figuras 26 e 29.

Fazer IV. nas regiões dos picos da área e densidade da matriz.

Fazer um estudo da constante dielétrica ϵ' em função da temperatura e da frequência com um total controle da quantidade de água no aerogel.

APÊNDICE A

Aplicação dos Aerogéis

a) Detetor de Cerenkov.

Os aerogéis de sílica permite cobrir uma região de índice de refração de 1.01 a 1.2, que é intermediário aos índices de refração dos gases e líquidos, o que permite desenvolver um contador de Cerenkov no estado sólido^[225,226]. O contador de Cerenlov são muito usado na física de alta energia e astrofísica nuclear para identificar as cargas das partículas de altas energias e medir suas velocidades.

b) Como catalizadores^[227].

As atividades e seletividades das reações catalíticas é muito maior nos aerogéis do que no método convencional (devido a sua alta superfície específica). Também tem sido encontradas algumas reações catalíticas que não ocorrem no método convencional. Exemplo de aerogéis catalizadores;

b-1) aerogéis de TiO_2 ^[67]

b-2) aerogel de NiAl_2O_3 ^[68]

b-3) aerogel de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlO}_3$ ^[69-72], esta catálise merece uma especial atenção, por estar diretamente ligada ao problema da crise energética e da deficiência de óleo cru. Foi mostrado nas referências [70, 71] que o óxido de ferro (Fe_2O_3) em sílica ou alumina exibe uma atividade F.T (Fisher-Tropsch) de duas a tres ordem de grandeza mais alta que a catálise de ferro convencional. Além de se tornar inativo sobre luz. O aerogel de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ tem uma produtividade da ordem de 1kg de parafina por kg de catálise por hora, enquanto que o convencional exibe uma produtividade de 3g de parafina por kg de catálise por hora, nas mesmas condições de reação.

c) Como isolantes térmicos,

d) Encapsulamento de resíduo nuclear,

e) Para armazenar propelente frio de foguete, por exemplo, as propriedades gelificantes dos aerogéis de SiO_2 e Al_2O_3 foram usadas para gelificar o RFNA (red fuming acid) e IRFNA, como oxidante, o dimetil-hidrazina assimétrico (ADMH) e o dimetil-hidrazina assimétrica (UDMH) como combustível^[228].

Além destas, existem as aplicações dos aerogéis parcialmente densificado (P. D. A.)^[229].

APÊNDICE B

EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DA CONSTANTE DIELÉTRICA

Existem diversas maneiras de se representar os dielétricos através de circuitos equivalentes constituídos de componentes elétricos ativos, tais como: resistores, capacitores e bobinas^[230,231].

No caso de medidas a baixa frequência ($< 10^7 \text{ Hz}$), podemos representar o dielétrico por meio de um circuito equivalente constituído de resistor e capacitor em série ou em paralelo. Uma vez que a baixa frequência, podemos trata-los como sendo meios isotrópicos ou lineares, já que nesta condição as anisotropia da constante dielétrica não são evidentes.

Representamos na figura B.1 um circuito RC paralelo e um circuito contendo a amostra. Para termos uma correspondência entre os dois circuitos, analisamos a aplicação de uma mesma tensão e corrente em ambos casos.

Figura B.1 - Equivalência entre o circuito paralelo RC e um dielétrico

a) Aplicação de uma voltagem no circuito RC.

A tensão no gerador, a corrente no resistor e no capacitor valem respectivamente:

$$V(t) = V e^{i\omega t} \quad (B.1)$$

$$i_r(t) = \frac{1}{R}V(t) \quad (B.2)$$

e

$$i_c(t) = \frac{1}{Z_c}V(t) = i\omega CV(t) \quad (B.3)$$

A corrente total no circuito RC vale.

$$i(t) = i_r(t) + i_c = \left(\frac{1}{R} + i\omega C \right) V(t) \quad (B.4)$$

Apresentamos na figura C.2 estas corrente no plano complexo. Onde δ é denominado de ângulo de perda, ψ representa a defasagem entre a corrente total e a tensão aplicada. Desta figura podemos ter as seguintes expressões:

$$I_c = I \cos(\delta) \quad (B.5)$$

$$I_R = I \sin(\delta) \quad (B.6)$$

e

$$\operatorname{tg}(\delta) = \frac{I_R}{I_c} = \frac{1}{i\omega CR} \quad (B.7)$$

Figura B.2 Representação no plano complexo das correntes que circulam o circuito RC (a) e no dielétrico (b), da figura B.1

b) Aplicação de uma voltagem em um dielétrico

Ao aplicarmos um campo elétrico $E(t)$ que tem uma variação lenta em função do tempo, em relação as partículas microscópicas do dielétrico, produz-se uma polarização $P(t)$ que acompanha o campo elétrico externo. Nesta situação podemos aplicar a relação utilizada no caso estático.

$$P(t) = \chi_s E(t) \quad (B.8)$$

onde χ_s é susceptibilidade dielétrica.

A aplicação de um campo elétrico estático $E(t)$, em um dielétrico, faz com que este se polarize provocando um deslocamento elétrico¹⁰ definido por:

$$D(t) = E(t) + 4\pi P(t) = (1 + 4\pi\chi_s)E(t) = \epsilon_s E(t) \quad (B.9)$$

onde ϵ_s é a permissividade estática, ou constante dielétrica.

Porém, quando o campo elétrico é mais rápido que a polarização, esta sofre um retardamento em relação ao deslocamento. Assim o deslocamento de um campo elétrico senoidal

$$E^*(t) = E_o e^{i\omega t} \quad (B.10)$$

é:

$$D^*(t) = D_o e^{i(\omega t - \delta)} \quad (B.11)$$

Para relacionar o campo elétrico $E^*(t)$ e $D^*(t)$, basta introduzirmos uma constante dielétrica complexa $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$. Temos então da equação B.9 que;

$$D^* = \epsilon^* E^* \quad (B.12)$$

sendo que

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{D_o}{E_o} e^{-i\delta(\omega)} \quad (B.13)$$

ou

---

¹⁰O deslocamento elétrico, descreve o quanto um campo elétrico se modifica ao se introduzir um dielétrico.

$$\epsilon'(\omega) = \frac{D_o}{E_o} \cos(\delta(\omega)) \quad (B.14)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{D_o}{E_o} \sin(\delta(\omega)) \quad (B.15)$$

Tiramos destas equações uma relação muito importante, denominada de perda dielétrica, dependente da frequência definida por:

$$\tan(\delta(\omega)) = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad (B.16)$$

onde δ , é o atraso do deslocamento elétrico em relação ao campo aplicado.

Obs.: muitas vezes a equação $\tan(\delta)$ é representada simplesmente pela letra D

Onde $\epsilon'(\omega)$ é uma generalização da constante dielétrica para um campo com uma variação senoidal. E, a quantidade $\epsilon''(\omega)$ representa a componente do deslocamento $D(t)$ que está defasado de 90° em relação ao campo $E(t)$, e está associada a energia dissipada por cm^3 (no dielétrico) e por unidade de tempo. Esta energia dissipada é determinada por:

$$W = \frac{\omega}{8\pi} E_o^2 \epsilon''(\omega) \quad (B.17)$$

por isto, ϵ'' geralmente é denominado de fator de perda.

Os nossos resultados foram obtidos através da medida de capacitância. Como já vimos; materiais que apresentam um deslocamento dielétrico (D), que aumenta em proporção direta ao campo (E) no interior do dielétrico (é definido como dielétricos lineares), a constante de proporcionalidade sendo definida como a constante dielétrica relativa (k'), podemos escrever^[232]:

$$D = \epsilon_o E_a = \epsilon_o k' E \text{ (C/m}^2\text{)} \quad (B.18)$$

onde E_a é o campo aplicado, ϵ_o a permissividade (constante dielétrica) do vácuo $= 8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$. O deslocamento dielétrico, descreve o quanto o campo aplicado é alterado com a presença do dielétrico. A constante dielétrica é uma medida da habilidade do material armazenar carga em relação ao vácuo e é uma característica do material.

A aplicação desta equação em um material de constante dielétrica relativa k' , e capacitância C (faray) entre duas placas paralelas de área A , com uma carga Q (coulombs), separadas por uma distância (d), pode ser desenvolvida como segue^[170]:

$$k' = \frac{D}{\epsilon_o E} = \frac{Q/A}{\epsilon_o V/d} \quad (B.19)$$

portanto,

$$Q = \epsilon_o k' \frac{AV}{d} = CV \quad (B.20)$$

onde

$$C = \epsilon_o k' \frac{A}{d} = C_o k' \quad (B.21)$$

ou

$$k' = \frac{C}{C_o} = \frac{\epsilon}{\epsilon_o} \quad (B.22)$$

C_o é a capacitância do ar, V voltagem aplicada e ϵ a permitividade do material (F/m) e k' representa a razão das permitividades ou razão da carga armazenada na célula capacitiva relativa ao ar ou vácuo com o dielétrico.

No caso da voltagem ser senoidal, a equação B.20 pode ser reescrita como sendo:

$$Q = CV_o e^{i\omega t} \quad (B.23)$$

utilizando a definição de corrente e a equação B.22 temos:

$$I = \frac{dQ}{dt} = i\omega C_o k' V \quad (B.24)$$

Contudo, um dielétrico real apresenta duas componentes de correntes (I_c e I_R), como visto em capítulos anteriores ou figura B.2. Onde a corrente I_c representa a corrente capacitiva (sem perda de energia) dependente da frequência, proporcional a carga armazenada no capacitor e leva a voltagem a 90°. A corrente I_R é uma corrente de condução **ac** em fase com a voltagem V , representa a perda de energia ou dissipação de potência no dielétrico. Esta condição pode ser representada pela introdução de uma permitividade (ou constante dielétrica) complexa, como segue:

$$I = i\omega C_o \epsilon_o (k' - ik'')V = i\omega C_o \epsilon_o k' V + \omega C_o \epsilon_o k'' V = I_c + I_R \quad (B.25)$$

Da magnitude destas correntes podemos definir o fator de dissipação, $\text{tg}(\delta)$ (figura B.2, como;

$$\operatorname{tg}(\delta) = \left\| \frac{I_R}{I_c} \right\| = \frac{wC_o k'' V}{wC_o k' V} = \frac{k''}{k'} \quad (\text{B.26})$$

Desta equação e da figura B.2 verifica-se que o fator de perda $\operatorname{tg}(\delta)$ representa o desvio da idealidade do dielétrico.

Circuitos em série são geralmente usados em materiais de baixa perda ($\operatorname{tg}(\delta) < 0.032$), que constituem a maioria dos dielétricos. Para $\operatorname{tg}(\delta) > 0.032$, estes circuitos dão valores muito altos para k' , k'' e o circuito equivalente em série deve ser substituído por um em paralelo. Caso necessite de uma precisão muito alta, introduz-se correções nas equações como mostram as referências [170,232].

TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO

- 1) AEGERTER, M. A., SANTOS, D. I., ZIEMATH, E. C., BASSO, H. C., DA SILVA., Dielectric Measurements of Amorphous Silica Aerogel. *Crystal Lattice Defects and Amorphous Materials* 15 (1987) pp 381 - 385
- 2) SILVA, A. A., SANTOS, D. I. and AEGERTER, M. A. Dielectric Response of Silica Aerogels, *F. Non - Cryst. Solids* 95 - 96 (1987) 1159 - 1166.
- 3) DA SILVA, A. A., MOHALLEN, N. D. S., and AEGERTER, M. A. Preparação de Géis Secos Monolíticos de S_iO_2 e $S_iO_2 - T_iO_2$ através de secagem hipercrítica. *Cerâmica*, 34 (1988) 140 - 143.
- 4) DA SILVA, A. A., DONOSO, P. and AEGERTER, M. A., Properties of Water Adsorbed in Porous Silica Aerogels, a ser publicado (já aceito) em *J. Non - Cryst. solids*.
- 5) AEGERTER, M. A., CHARBOILLOT, Y., MOHALLEN, N. D. S., DA SILVA, A. A., GODOY, L. H., Synthesis, Characterization and Applications of Lead and Barium - Titanate Materials Prepare by the Sol - Gel Method. In: Fourth International Conference on Ultrastructure Proceeding of Ceramics, Glasses and Composites, Tucson - USA, de 19 a 24 de fevereiro de 1989

BIBLIOGRAFIA

- [1] KISTLER, S. S., - Nature 127 (1931) 742
- [2] KISTLER, S. S., - J. Phys. Chem. 34 (1932) 52
- [3] POELZ, G. and RIETHMULLER, R., Preparation of Silica Aerogel for Cerenkov Counters, DESY 81 - O55 (1981)
- [4] HENNING, S. and SVENSSON, L., - Phys. Scripta 23 (1981) 697.
- [5] COLBY, M. W., OSAKA, A. and MACKENZIE, J. D. - J. Non-Cryst. Sol 82 (1986)y7-43
- [6] KLEIN, L. C. - Ann. Rev. Mater. Sci. 15 (1985) p 265.
- [7] ILER, R. K. - The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Cornell Univ. Press (1955)
- [8] BRADLEY, D. C., MEHROTRA, R. C., GAUR, D. P.; in: Metal Alkoxydes (1979) Academic Press, London
- [9] ZARZYCKI, J.; PRASSAS, M. e PHALLIPOU, J. - J. Mat. Sci. 17 (1982) pp 3371-3379.
- [10] OSTWALD, W. - Kolloid Z. I, 331 (1907)
- [11] SCHBERT, D. M., REES, Jr. W. S., KNOBLER, C. B. and HAWTHORNE, M. F. - Novel Aluminum-Containing Metallacarboranes, - Science of Ceramic Chemical Processing ed. by Larry L. Hench, D. R. Ulrich, Wiley Interscience (1986) p 41.
- [12] - Science of Ceramic Chemical Processing ed. by Larry L. Hench, D. R. Ulrich, Wiley Interscience (1986) p 6-10.
- [13] LOURS, T. Etude Structurale de la Transformation Sol-Gel Caracterisation des Aerogels et Etude de Leur Densification par Diffusion des Rayons-X aux Petits Angles. Academie de Montpellier- France 1989. 142p These de Doctorat pp 6-7
- [14] - COT, L., LARBOT, A. and GUIZARD, C. - Ultrafilters by the Sol-Gel Process, in: Ultrstructure Processing of Advanced Ceramics; ed. by MACKENZIE, J. D., and ULRICH, D. R., Wiley Interscience (1988) p 211-221.
- [15] TANAKA, T. ; Sci. American (1981) 124
- [16] ILER, R. K. in: The Chemistry of Silica ed. J. Wiley, New York 1979.
- [17] PARTLOW, P. e YOLDAS, B. E. ; J. Non- Clyst. Solids 46 (1981) pp 153-161
- [18] PRASSAS, M. - Tese, Universidade de Montpellier (1981).
- [19] LIVAGE, J. ; JOLIVET, J. P. and TRONC, E. ; J. Non. Cryst. Solids 121 (1990) pp 35-39
- [20] ROLLINSON, C. L., The Chemistry of the coordination compounds, p. 448, BAILAR, J. C. Ed., Reinhold, New York (1956)
- [21] LIVAGE, J. Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides in: Sol-Gel Science and Technology eds. Aegerter, M. A., Jafelicci, M., Sousa, D. F., Zanotto, E. D., World Scientific (1989) 103-152
- [22] LIVAGE, J. ; HENRY, M. and SANCHEZ, C.; Prog. Solid State Chem. 18 (1988) p 259

- [23] WENZEL, J.; J. Non-Cryst. Solids 73 (1985) p 693
- [24] KLEIN, L. C. - Ann. Rev. Mater. Sci. 15 (1985) p 227.
- [25] ZELINSKY, B. J. J. and UHLMANN, D. R.; J. Phys. Chem. Solids 45 (1984) p 1069.
- [26] YOLDAS, B. E. ; J. Non-Cryst. Solids 51, 105 (1982)
- [27] KLEIN, L. C. ; Glass Ind. 14, (1981)
- [28] MACKENZIE, J. D. ; J. Non-Cryst. Solids 48, 1 (1982)
- [29] DOS SANTOS D. I.. Sóis , géis e vidros de sílica obtidos pelo processo sol-gel. São Carlos-S.P., 1987. 167P. Tese (Doutorado). Departamento de Física e Ciência dos Materiais-USP, pp 6-13.
- [30] HENCH, L. L. - Use of Drying Control Chemical Additives (DCCAs) in Controlling Sol-Gel Processing, in: Science of Ceramic Chemical Processing ed. by Larry L. Hench, D. R. Ulrich, Wiley Interscience (1986) p 53.
- [31] The Chemistry of the coordination compounds, p. 124, BAILAR, J. C. Ed., Reinhold, New York (1956)
- [32] POPE, J. A. e Mackenzie, D. - J. Non Cryst. Solids 87 (1986) pp 185-198
- [33] BRINKER, J. C. and SCHERER, W. G. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing ed. Academic Press, Inc. New-York (1990) 908p cap. 8
- [34] ZARZYCKI J. Monolithic xero and aerogels for gel-glass processes in: Ultrastructure processing of Ceramics, Glasses and Composites, edit. Hench L. L., Ulrich D. R., Wiley & Sons (1984) p 27-42
- [35] SCHERER, G. W., PARDENEK, S. A. and SWIATEK, R. M., J. Non-Cryst. Solids, 107 [1] (1988) pp 14-22
- [36] ZARZYCKI, J. ; J. Non-Cryst. Solids 100 (1988) pp 359-363
- [37] SCHERER, G. in: Sol-Gel Science and Technology eds. Aegerter, M. A., Jafelicci, M., Sousa, D. F., Zanotto, E. D., World Scientific (1989) 153-256
- [38] HENCH, L. L.; Use of Drying Control Chemical Additives (DCCAs) in Controlling Sol-Gel Processing. in: Science of Ceramic Chemical Processing eds. HENCH, L. L.; ULRICH, D. R.; Gainesville, Florida Washington, D. C. Janeiro de 1986 p 52-64
- [39] SHOUP R. D. Coll. Int. Sci., 3 (1976), pp 63-69
- [39] ILER, R. K. The Chemistry of Silica, ed. John Wiley and Sons , New York, (1979) p 534
- [40] JONAS, J.; Kinetics and Mechanism of Sol-Gel Polymerization in: Science of Ceramic Chemical Processing eds. HENCH, L. L.; ULRICH, D. R.; Gainesville, Florida Washington, D. C. Janeiro de 1986 p 65-72.
- [41] ARTAKI, I.; BRADLEY, M.; ZERDA, T. W.; JONAS, J.; ORCEL, G.; and HENCH, L. L.; NMR, RAMAN Stude of the Effect of Formamide on the Sol-Gel Process in: Science of Ceramic Chemical Processing eds. HENCH, L. L.; ULRICH, D. R.; Gainesville, Florida Washington, D. C. Janeiro de 1986 p 73-80.
- [42] SHIMIZU, M. e LOW, M. J. D. - J. Am. Ceram. Soc. 54 (5), (1971) 150.

- [43] BRINKER, C. J., SCHERER, G. and ROTH, E. P. ; J. Non-Cryst. Solids 72 (1985) 369-389
- [44] JUNIOR, E. C. R., Preparação e Caracterização de Sílica Amorfa Ultra-Pura pelo Processo Sol-Gel São Carlos-SP. 106P Dissertação de Mestrado Departamento de Física e Ciência dos Materiais (1990)
- [45] PRASSAS, M.; PHALIPPOU, J. ; ZARZYCKI, J.; J. Mater. Sci. 19 (1984) 1656-1665
- [46] KISTLER, S. S.; J. Phys. Chem. 36 (1932) 52-64
- [47] WOIGNIER, T., Tese de Doutorado, Universidade de Montpellier (1984).
- [48] VAN LIEROP, J. G.; HUIZING, A.; MEERMAN, W. C.P.M. e MULDER, C. A. M.; J. Non-Cryst. Solids 82 (1986) 265.
- [49] PAJONK, G. M.; Drying Methods Preserving the Textural Properties of Gels in: Revue de Phys. Appl. Colloque C4, Suppl. n°4, Tome 24, avril (1988) p C4-13 - C4-22
- [50] KELLE, J.; HIBBERT, D. B. and TSEYBGM A, C, C., J. Mat. Sci., 13 (1978) 1053.
- [51] DEGN, E. E., and ENGELL, J., Freeze Drying o Silica Gels Prepared from Siliciumethoxid in: Revue de Phys. Appl. Colloque C4, Suppl. n°4, Tome 24, avril (1988) p C4-23 - C4-28
- [52] KLVANA, D., CHAOUKI, J., REPELLIN-LACROIX, M., and PAJONK, M. G., A New Method of Preparation of Aerogel-Like Materials Using a Freeze-Drying Process in: Revue de Phys. Appl. Colloque C4, Suppl. n°4, Tome 24, avril (1988) p C4-29 - C4-32
- [53] MAHLER, W. and CHOWDHRY, U., in op cit ref. [42], p. 207.
- [54] BEYER, L. A. , KALNAS, C. E., ROY, D. and LLOYD, I. K., Am. Ceram. Soc. Bull. 66 (1987) p 1647.
- [55] PAJONK, G. M., REPELLIN-LACROIX, M., ABOUARNADASSE, S., CHAOUKI, J. and KLVANA, D., - From Sol-Gel to Aerogels and Cryogels - J. Non-Cryst. Solids 121 (1990) 66-67
- [56] YOLDAS, B. E. - Monolithic Glass Formation by Chemical Polymerization, J. of Mat. Science 14, (1979) 1843 - 1849
- [57] VORONKOV, M.; MILESHKEVICH, V. P. e YUZHELEVSKII, Y. A. - The Siloxane Bond, Plenun (1978).
- [58] YOVANOVICH, J. - Comp. Rend. Acad. Sci. France, 853 (1961)
- [59] BRINKER , C. J. e SCHERER, G. W., - Surface Chemistry and Chemical Modification in: Sol - Gel Science (Academic Press, New York, 1990) chap. 10 page 617-672
- [60] STRECKERT, H. H., MONTGOMERY, F. C., DON TILLEY, T., CAMPION, B. K. and HEYN, R. H. - Surface Modification of Matrix Materials for Oxidation-Resistant Carbon-Carbon Composites in: Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics ed. by MACKENZIE, J.D. and ULRICH, D. R. (ed. John Wiley & Sons) (1988) 963-972
- [61] BRINKER, C. J., ROTH, E. P., TALLANT, D. R. and SCHERER, G. W. - Relationships between sol to gel and gel to glass conversions: structure of gels during densification in: Science of Ceramic Chemical Processing ed. by HENCH, L. L. and ULRICH, D. R. (1986) 37-51.

- [62] KNÖZINGER, H. and RATONASANNY, P. - Catal. Rev. Sci. Eng., 17 (1978) 31-70
- [63] MARDILOVICH, P. P., ZELENKOVSKII, V. M., LYSENKO, G. N., TROKHIMETS, A. I. and ZHIDOMIROV, G. M., - React. Kinet. Catal. Lett., 36 (1988) 107-112
- [64] OOSAWA, Y. and GRAETZEL, M. - J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1984) 1629-1630
- [65] LAVALLEY, J. C. and BENAÏSSA, M. - J. Chem. Soc. Commun. (1984) 908-909.
- [66] CAVANI, F., CENTI, G., FORESTI, E., TRIFIRO, F. and BUSCA, G. - J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 84 (1988) 237-254.
- [67] FORMENTI, M.; JUILLET, J. MERIAUDEAU, P. and TEICHENER, S. J. - Bull. Soc. Chim. France (1972) 69
- [68] ASTIER, M.; BERTRAND, A.; BIANCHI, D.; CHENARD, A.; PAJONK, G.; et.al; Preparation of Catalysts; eds. DELMON et. al. ; Elsevier, Amsterdam (1976) 315
- [69] FISCHER, F.; and TROPSCH; Brennst Chem., 7 (1926) 97; - Chem. Ber., 59 (1926) 830; German Patent 484.337 (1925)
- [70] BLANCHARD, F.; REYMOND, J. P.; POMMIER, B.; and TEICHENER, S. J.; J. Molec. Catal., 17 (1982) 171;
- [71] PONCELET, G.; GRANGE, P. and JACOBS, P. A.; Preparation of Catalytic III, eds., Elsevier, Amsterdam (1983) 395
- [72] POMMIER, B.; REYMOND, J. P. and TEICHENER, S. J.; Catalysis on the Energy Scene, ed. KALIAGUINE, S. and MAHAY, A. ; Elsevier, Amsterdam (1984) 471
- [73] FARIN, D. and AVNIR, D. - J. Chromatog., 406 (1987) 317-324.
- [75] SMITH, D. M., private communication
- [76] BELYAKOVA, L. D., DZHIIGIT, O. M., KISELEV, A. V., MUTTK, G. G. and SCHERBAKOVA, K. D. - Russ. J. Phys. Chem. (Eng. trans.), 33 (1959) 551
- [77] GALLEGOS, D. P., SMITH, D. M. and BRINKER, C. J. - J. of Colloid and Interface Science, 124 (1988) 186-198.
- [78] COTTON, F. A. and WILKINSON, G., - Adv. Inorg. Chem. (Wiley Interscience, New York, 1972) p 113.
- [79] BUNKER, B. C., HAALAND, D. M., MICHALSKE, T. A. and SMITH, W. L., - Surf. Sci., 222 (1989) 95-118.
- [80] HOFFMAN, P. and KNOZINGER, E., - Surf. Sci., 188 (1987) 181.
- [81] FYFE, C. A., GOBBI, G. C. and KENNEDY, G. J. - J. Phys. Chem., 89 (1985) 277-281
- [82] KISELEV, A. V., Kolloidn. Zh., 2 (1936) 17.
- [83] CARMAN, P. C., - Trans. Faraday Soc., 36 (1940) 964.
- [84] KISELEV, A. V., - Trans. Faraday Soc. Disc., 52 (1971) 14.
- [85] BARBY, D. -"Silicas" in Characterization of Powder Surfaces, eds. PARFITT, G. and SING, K. S. W. (Academic Press, New York, 1976) cap. 8 pag. 353.

- [86] OKKERSE, C., - "Porous Silica" in: Phys. and Chem. Aspects of Absorbents and Catalysts ed. LINSSEN, B. G. (Academic Press, New York, London 1970) cap. 5 pag. 214
- [87] HAIR, M. L., - Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry (Dekker, New York, 1967), pag. 79
- [88] BOEHM, H. P., Angew. Chem., 5 (1966) 533; Adv. Catal., 16 (1966) 226.
- [89] BRINKER, C. J. e SCHERER, G. W., - Structural Evolution during Consolidation in: Sol - Gel Science (Academic Press, New York, 1990) chap. 9 page 515-615
- [90] ILER, R. K. The Chemistry of Silica, ed. John Wiley and Sons, New York, (1979) p 534
- [91] ZHURAVLEV, L. T., - Langmuir, 3 (1987) 316-318
- [92] ZHURAVLEV, L. T. and GORELIK, R. L., - Experimental Methods, in: Adsorption and Molecular Chromatography, eds. KISELEV, A. V. and DREVNG, V. P., (MGU, Moscow, 1973) p. 250-266.
- [93] ARMISTEAD, C. G., TYLER, A. J., HAMBLETON, F. H., MITCHELL, S. A., and HOCKEY, J. A., J. Phys. Chem., 73 (1969) 3947.
- [95] WOOD, D. L. and RABINOVICH, E. M., - J. Non-Cryst. Solids, 82 (1986) 171-176
- [96] HERTL, W. and HAIR, M. L., - Nature, 223 (1969) 1151.
- [97] ELMER, T. H. - J. Am. Ceram. Soc. 64 (3), (1981) 150.
- [98] TERTYKH, V.A., MASHCHENKO, V. M., CHUIKO, A. A., and PAVLOV, V. V., - Fiz. Khim. Mekh. Liofil'nost Dispersnykh Sist., 4 (1973) 37.
- [99] PERI, J. B. e HENSLEY, A. L. - J. Phys. Chem. 72 (1968) 2926
- [100] HAIR, M. L. and HERTL, W., - J. Phys. Chem., 77 (1973) 2070
- [101] UYTTERHOEVEN, J. and NAVEAU, H., - Bull. Soc. Chim. Fr. (1962) 27.
- [102] CHUKIN, G. D., - Zh. Prikl. Spektrosh, 21 (1974) 879 (Chem. Abstr., 82, 64779m).
- [103] ELMER, T. H., CHAPMAN, I. D. and NORDBERG, M. E., - J. Phys. Chem., 67 (1963) 2219
- [104] MORROW, B. A. and CODY, I. A., - J. Phys. Chem., 80 (1976) 1995.
- [105] MORROW, B. A. and CODY, I. A., - J. Phys. Chem., 80 (1976) 1998.
- [106] MORROW, B. A., CODY, I. A. and LEE, L. S. M., - J. Phys. Chem., 80 (1976) 2761.
- [107] BUNKER, B. C., and MICHALSKE, T. A., - J. Appl. Phys., 56 (1984) 2686.
- [108] BUNKER, B. C., HAALAND, D. M., MICHALSKE, T. A. and SMITH, W. L., - Surf. Sci., 222 (1989) 95-118
- [109] BUNKER, B. C., HAALAND, D. M., WARD, K. J., MICHALSKE, T. A., BINKLEY, J. S., MELIUS, C. F., and BALFE, C. A., - Surf. Sci., 210 (1989) 406-428.
- [110] BRINKER, C. J., KIRKPATRICK, R. J., TALLANT, D. R., BUNKER, B. C. and MONTEZ, B., - J. Non-Cryst. Solids, 99 (1988) 418-428.
- [111] BRINKER, C. J., BUNKER, B. C., TALLANT, D. R., and WARD, K. J., - J. de Chimie Physique, 83 (1986) 851.
- [112] KLIER, K. and ZETTLEMOYER, A. C., - J. Colloid Interface Sci., 58 (1977), 216.

- [113] LOWELL, S. - Introduction to Powder Surface Area ed. by JOHN WILEY & SONS, New York 1979.
- [114] KROL, D. M. e VANLIEREP, J.G. - J. Non - Cryst. Solids 63 (1984) 131 - 144
- [115] MATSUYAM, I., SUSA, K., SATOH, S., e SUGANUMA, T. - Ceramic Bull. 63 (1984) 1408 - 1411
- [116] RABINOVICH, E. M., MacChesney, J. B., JONHSON Jr, D. W., e VOGEL, E. M. - J. American Ceram. Soc. 66 (1983) 683 - 688
- [117] YAMANE, M. in: Sol - Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Eletronics and Specially Shapes ed. Lisa Klein Noyes Publications
- [118] LOWELL, S. and SCHIELDS, J. E. - Powder Surface Area and Porosity, 2nd ed. (Champion and Hall, London, 1984).
- [119] LONDON, F. - Z. Phys., 63 (1930) 245
- [120] CLYDE, O. Jr. and DALLAVALLE, J. M., - Fine Particle Measurement, the Macmillan Company, New York, (1959) 164 -203
- [121] QUINSON, J. F., DUNAS, J. and SERUGHETTI, J. - Alkoxide Silica Gel: Porous Structure by Thermoporometry, J. Non - Cryst. Solids 79 (1986) 397 - 404; SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. - Aplicações de Fenômenos de Adsorção e Dessorção de Gases na Caracterização da Textura de Materiais Cerâmicos. Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica - 20 a 23 de Maio de 1990 - Blumenau/SC.
- [122] BRUNAUER, S., DIMIG, L. S., DEMIG, W. S. e TELLER, E. - J. Amer. Chem. Soc., 62 (1940) 1723
- [123] LOWELL, S. - Introduction to Powder Surface Area ed. by JOHN WILEY & SONS, New York 1979, cap 5.
- [124] LANGMUIR, I., - J. Amer. Chem. Soc., 40 (1918) 1368.
- [125] VASCONCELOS, W. L., - Topological Evolution and Properties of Sol - Gel Silica Monoliths University of Florida USA (1989), Tese de Doutor, Materials Science and Engineering
- [126] ZSIGMONDY, A., - Z. Anorg. Chem., 71 (1911) 356
- [127] McBRAIN, J. W. - J. Am. Chem. Soc., 57 (1935) 699
- [128] COHAN, L. H. - J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 433
- [129] FOSTER, A. G. - J. Chem. Soc., (1952) 1806
- [130] BROEKHOFF, J. C. P. and LINSEN, B. G., - Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catlysts, Ch. 1 (LISEN, B. G. Ed.), Academic, New York, 1970.
- [131] DE BOER J. H., in: The Strutstructure and Properties of Porous Materials, EVERETT, D. H. and STONE, F. S., Eds. (Butterworths, London, 1958) p 68
- [132] LOWELL, S. - Introduction to Powder Surface Area ed. by JOHN WILEY & SONS, New York 1979, p 63.

- [133] LOWELL, S. - Introduction to Powder Surface Area ed. by JOHN WILEY & SONS, New York 1979, cap 9
- [134] LOWELL, S. - Introduction to Powder Surface Area ed. by JOHN WILEY & SONS, New York 1979, cap 11
- [136] WALLACE, S., and HENCH, L. L., - Comparative Pore Distribution Analyses of a Sol-Gel Derived Silica in: Science of Ceramic Chemical Processing ed. by HENCH, L. L. and ULRICH, D. R. (1986) 148 - 155
- [137] ZARZYCKI J. - Structural Characterization by Static Scattering Methods, in: Sol-Gel Science and Technology ed. by AEGERTER, M. A., JAFELICCI, M. Jr., SOUZA, D. F. and ZANOTTO, E. D. (1989) 273-293
- [138] KLEIN, L. C., - Ann. Rev. Mater. Sci. 15 (1985) pp 83 - 99
- [139] LOURS, T. Etude Structurale de la Transformation Sol-Gel Caracterisation des Aerogels et Etude de Leur Densification par Diffusion des Rayons-X aux Petits Angles. Academie de Montpellier-France 1989. 142p These de Doctorat pp 51-63
- [140] SCHAEFER, D. W., KEEFER, K. D., AUBERT, J. H. and RAND, P. B. - Structure of Porous Materials: Silica Aerogels and Organic Foams in: Science of Ceramic Chemical Processing ed. by HENCH, L. L. and ULRICH, D. R. (1986) 140 - 147
- [141] KEEFER, K. D., - A model for the growth of fractal silica polymers, Science of Ceramic Chemical Processing. ed. by HENCH, L. L., and ULRICH, D. R., cap. 14 (1986) 131 - 139.
- [142] KEEFER, K. D., - The effect of hidrolysis conditions on the structure and growth of silicate polymers in: Proceeding of the Materials Research Society Symposiun, Better Ceramics Through Chemistry ed. by BRINKER, C. J. , CLARK, D. E., and ULRICH, D. R. - eds. Elsevier, New York (1984) 15 - 24
- [143] GLALTER, O. and KRATKY, O., - Small - angle X-ray Scattering. Academic Press (1982)
- [144] KLEIN, L. C. e GARVEY, G. J. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 32
- [145] CNRS, Procédés Sol-Gel Bombannes, 1987, França
- [146] ZARZYCKI, J., - New Methods in Sol-Gel Synthesis, in: Sol-Gel Science and Technology eds. Aegerter, M. A., Jafelicci, M., Sousa, D. F., Zanutto, E. D., World Scientific (1989) p 257
- [148] ZARZYCKI, J., - Fractal Proprieties of Gels, in: Proceeding of the Syxth International Conference on the Physics, Parte I, of Non-Cryst. Solids. ed Sumio Sakka (1989) 173-185.
- [151] CRAIEVICH, A. F. , AEGEERTER, M. A. , DOS SANTOS, D. I. , WOIGNIER, T. , ZARZYCKI, J., - J. Non. - Cryst. Solds 86 (1986) 394 - 406
- [152]] SHAEFER, D. W., KEEFER, K. D. , - Phys. Rev. Letter 53 (1984) 1383.
- [153] KEEFER, K. D., in: Mat. Rev. Soc. Symp. Proc. 32 (1984) 1.
- [154] BALE, H. D. , and SCHMIDT, P. W., Phys. Rev. Letter 53 (1984) 596
- [155] GLALTER, O. and KRATKY, O., - Small - angle X-ray Scattering. Academic Press (1982) p 231

- [156] RULAND, W. , - J. of Appl. Cryst. 4 (1971) 70
- [157] CLIFFORD, J., in Water: A Comprehensive Treatise, ed. FRANKS, F., (Plenum Press, New York, 1975) vol. 5
- [158] HALL, P. G. and BARRACLOUGH, P. B., - J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 74 (1978) 1360
- [159] HALL, P. G. and ROSE, M. A., - J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 74 (1978) 1221
- [160] HALL, P.G., PIDDUCK, A. and WRIGHT, C. J., - J. Colloid Interface Sci., 79 (1981) 339.
- [161] HALL, P.G., LEADBETTER, A. J., PIDDUCK, A. and WRIGHT, C. J., - Neutron Inelastic Scattering 1977 (International Atomic Energy Agency, Vienna, 1978), vol II, p 501.
- [162] STEYTLER, D. C., DORE, J. C. and WRIGTH, C. J., - Mol. Phys., 48 (1983) 1031.
- [163] HALL, P. G., WILLIAMS, R. T., and SLADE, C. T. R., Nuclear Magnetic Resonance and Dielectric Relaxation Investigations of Water Sorbed by Spherisorb Silica, - J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 81 (1985) 847-855
- [164] MOUSLON, A. J., & HERBERT, J. M. Electroceramics; materials, properties and applications, London, Chapman and Hall, 1990, 464p
- [165] WALLACE, S., and HENCH, L. L., - Dielectric Relaxation Analysis of Gel Drying in: Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics ed. by MACKENZIE, J. D. and ULRICH, D. R., edit. John Wiley & Sons, New York, 1988 p 873 - 882.
- [166] ZIEMATH, E. C., Medidas Dielétricas em Cristal de KCN a Ultrabaixa Frequências, São Carlos, S. P., - 1985 118p. Dissertação (mestrado). Departamento de Física e Ciência dos Materiais.
- [167] ORTIZ-LOPES, J. - Dielectric Studies on the Dipolar Reorientation, Collective Ordering and Spin-Glass Behavior of Pure and Mixed Alkali-Cyanides. University of Utah, 1983, 150p. Tese (doutoramento).
- [168] ZARZYCKI, J., - Les Verres et L'état Vitreux edit. Masson , Paris, 1982, chapitre XI.
- [169] BADOT, J. C., - Conductivité Ionique et Relaxations Diélectriques (1KHz-10GHz) dans les Xerogels échangés de V₂O₅. GRECO 93 vol. 1 PROCEDES Sol-Gel (1989) p 231.
- [170] BUCHANAN, R. C., Ceramic Materials for Electronics; Processing, Properties and Applications, New York (1986) 481p
- [171] BADOT, J. C., Thèse Paris 6 (1988)
- [172] BADOT, J. C., FOURRIER-LAMER, A., BAFFIER, N., - J. Physique 46 (1985) 2107
- [173] COLE, K. S., and COLE, R. H., - J. Chem. Phys. 9 (1941) 341
- [174] DANIEL, V. V. - Dielectric Relaxation, Acad, Press, New York (1967)
- [175] VANBEEK, L. K.H., in: Progress in Dielectrics, Eds., BINKS, J. B., vol. 7, pp. 69-114, CRC Press, Cleveland, Ohio (1967)
- [176] HANAI, T., in: Emulsion Science, Ed., SHEMAN, P., pp 353-478, Academic Press, New York (1968).
- [177] McCURUM, N. G., READ, B. E., and WILLIAMS, G., - Anelastic and Dielectric Effects in

- Polymeric Solids, John Wiley & Sons, New York (1967)
- [178] SCHAWAN, H. P., - Ann. NY Acad. Sci., 14(8) (1968) 191 - 209.
- [179] BOTTCHER, C. J. F. and BORDEWIJK, P. - Theory of Electric Polarization, vol. 2, Elsevier (1978)
- [180] DAVIDSON, D. W. and COLE, R. H. - J. Chem. Phys. 19 (1951) 1484
- [181] HUNKLINGER, S. and SCHICKFUS, M. V., - Acoustic and Dielectric Properties of Glasses at low Temperature, in: Amorphous Solids Low Temperature Properties, ed. PHILLIPS, W. A., VERLAG, S., Topics in Current Physics 24, cap. 6 (1981)
- [182] MAHLE, S. H., and CAMMON, R. D. Mc., Phys. Chem. of Glasses 10 (1969) 222-225.
- [183] KAMIYOSHI, K. and RIPOCHE, J., - Journal de Physique et le Radium, 49 (1958) 943-946.
- [184] NAIR, N. K. and THORP, J. M., - Trans. Faraday Soc., 61 (1965) 963-989.
- [185] GENGEMBRE, L., CARRU, J. C., CHAPOTON, A. and VANDORPE, B., - J. de Chimie Physique, 76 (1979) 959-972.
- [186] HALL, P. G., WILLIAMS, R. T., and SLADE, C. T. R., - J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 81 (1985) 847-855
- [187] ZHILENKOV, I. V. and NEKRASOVA, E. G., - Russ. J. Phys. Chem. 46, (1972) 913; 47, (1973) 93; 49, (1975) 406; 54 (1980) 1503.
- [188] SILVA, da A. A., SANTOS, D. I. and AEGERTER, M. A., - J. Non Cryst. Solids, 95-96 (1987) 1159-1166.
- [189] HENCH, L. C. and WEST, J. K., - Chem. Rev. 90 (1990) 33-37. E Principles of Electronic Ceramics, Wiley (1990).
- [190] ZIMMERMAN, J. R., HOLMES, B. G. and LASATER, J. A., - J. Phys. Chem. 60, (1956) 1157.
- [191] ZIMMERMAN, J. R., BRITTIN, W. E., - J. Phys. Chem. 61, (1957) 1328-1333.
- [192] WOESSNER, D. E., - J. Chem. Phys., 35, (1961) 41-48.
- [193] WOESSNER, D. E., ZIMMERMAN, J. R., - J. Phys. Chem., 67, (1962) 1590-1600.
- [194] WOESSNER, D. E., - J. Chem. Phys., 39, (1963) 2783-2787.
- [195] WOESSNER, D. E., - An NMR Investigation into the Range of the Surface Effect on the Rotation of Water Molecules, J. Magnetic Resonance, 39, (1980) 297-308.
- [196] HANUS, F. and GILLIS, P., - J. Magn. Resonance 59 (1984) 437-445.
- [197] Ref. [202] pag. 502 e TEWARI, P. H., HUNT, A. J. and LOFFTUS, K. D. Ambient-Temperature Supercritical Drying of Transparent Silica Aerogels, Mater. Lett., 3(9-10), 1985, 303-367
- [198] WOIGNIER, T. and PHALIPPOU, J. in: Procées Sol-Gel, GRECO - 93 vol 1 (1989) 131-151
- [199] SHYAMA, P. M., - Supercritical Drying in Structural and Microstructural Evolution of Gels: a critical review, in: Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics ed. by MACKENZIE, J. D. and ULRICH, D. R., edit. John Wiley & Sons, New York, 1988 p. 747-759
- [200] BROEKER, F. J., HECKMANN, W., FISCHER, F., MIELKE, M., SCHROEDER, J. and

- STRANGE, A. - in Aerogels, ed. Fricke, J., Springer Verlag, New York, (1986) pp 160-166.
- [201] WOIGNIER, T. and PHALIPPOU, J., Skeletal Density of Silica Aerogels - J. Non Cryst. Solids 93, (1987) pp 17-21
- [202] BRINKER, C. J. e SCHERER, G. W., - Structural Changes During Heating: Amorphous Systems in: Sol - Gel Science (Academic Press, New York, 1990) chap. 9 page 547-615
- [203] DURAN, A., SERNA, C., FORNES, V. and NAVARRO, J. M. F., "Structural Considerations about SiO₂ Glasses Prepared by Sol-Gel" - J. Non-Cryst. Solids 82 (1986) 69-77
- [204] GLALTER, O. and KRATKY, O. "Small-Angle X-Ray Scattering" - Academic Press (1982).
- [205] GUINIER, A. e FOURMET, G., "Small Angle Scattering of X-rays" 1955 Wiley ed.
- [206] JAMES, P. E., - J. Non-Cryst. Solids 100 (1988) p 93.
- [207] RAMÍREZ-DEL-SOLAR, M., DE LA ROSA-FOX, N., ESQUIVIAS, L., and ZARZICKY, J., - Effect of the Method of Preparation on Texture of TiO₂-SiO₂ Gels, J. Non-Cryst. Solids 121 (1990) pp 84-89
- [208] STOLEM, R. H., and WALRAFEN, G. E., "Water and its relation to broken bond defects in fused silica" - J. of Chemical Physics, vol. 64 n° 6 (1976) pp 2623-2631
- [209] DECOTTIGNIES, D., PHALIPPOU, J. and ZARZYCKY, J., - J. Mat. Sci. 13 (1978) p 2605
- [210] STRIZHKOV, B. V., PELIPAS, V. P., NISHANOV, D. N., GRIGOROVICH, S. M. and RUSAKOV, V. V., - Neorg. Mat. 10 (1974) p 1641
- [211] PLISKIN, W. A. and LEHMAN, H. S., - J. Electrochem. Soc. 112 (1965) p 1013
- [212] YAMANE, M. and KOJIMA, T., - J. Non-Cryst. Solids 44 (1981) p 181
- [213] BRINKER, C. J. e SCHERER, G. W., - Sol - Gel Science (Academic Press, New York, 1990), cap. 10 p. 617
- [214] BRINKER, C. J. e SCHERER, G. W., - Sol - Gel Science (Academic Press, New York, 1990), cap 9 e 10.
- [215] SCHLEGEL, B. H., WOLFE, S. and BERNARDI, F., "AB initio computation of force constants. IV. The theoretical anharmonic force fields and vibrational frequencies of methylamine, methanol, and methanethiol" - J. of Chemical Physics, vol 67 n° 9 (1977) pp 4181-4188
- [216] KUSABIRAKI, K., "Infrared and raman spectra of vitreous silica and sodium silicates containing titanium" - J. of Non-Cryst. Solids 95 & 96 (1987) pp 411-418.
- [217] DASH, J. G. e RUVALDS, J., - "Phase transition in Surface films", Nato Advanced Study, Institutes Series B, Vol. 31 (1980)
- [218] HALL, P. G., WILLIAMS, R. T., and SLADE, C. T. R., - J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, (1985) 847-855
- [219] WALLACE, S., and HENCH, L. L., - in: Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics ed. by MACKENZIE, J. D. and ULRICH, D. R., edit. John Wiley & Sons, New York, 1988 p 873 - 882, Proc. 4th Ultrastructure Conference, 1989, Tucson, AZ, Wiley (in press) and Mat. Soc. Symp. Proc.

121 (1988) 355-360.

[220] KAMIYOSHI, M. K. and RIPOCHE, M. J. - J. Physique et le Radium, 19 (1958) 943-946

[221] FUKUSHIMA, E. and ROEDER, S. B. W., - Experimental Pulse NMR, Addison Wesley Publ. Co., Reading, Mass, USA (1981).

[222] GLASEL, J. A., - Water a Comprehensive Treatise, The Physics and Physical Chemistry of Water, vol 1, Chap. 6, pagina 235, ed. by FRANKS, F., Plenum Press (1972).

[223] BLOEMBERGEN, N., PURCELL, E. M. and POUND, R. V., - Phys. Rev. 73, (1948) 679

[224] ANDERSON, A. L. e BÖMMEL, H. E., - J. Am. Ceram. Soc. 38 (1955) p 125.

[225] CANTIN, M.; CASSE, M.; KOCH, L.; JOUAN, R.; MESTREAU, P.; et. al. - Nucl. Instr. Methods, 118 (1974) 177. and J. Chim. Phys. 71 (1974) 1537.

[226] RASMUSSEN, I. L.; Use of SiO₂ Aerogel with n=1.05-1.25 as Cerenkov Detectors in: Revue de Phys. Appl. Colloque C4, Suppl. n°4, Tome 24, avril (1988) p C4-221 - C4-226

[227] TEICHNER, S. J.; Aerogels of Inorganic Oxides Springer Proc. Phys. 6 (1986) 22-30

[228] PAJONK, G. M.; LACROIX-REPELLIN, M. and TEICHNER, S. J.; - Principles and Applications of Poro Structural Characterization eds. HAYNES, J. M. and ROSSI-DORIER, P. ; ARROWSMITH, J. W. ; BRISTAL (1985) 227

[229] GRECO 93 vol. 1 PROCEDES Sol-Gel (1989) p. 165-178

[230] MOUSLON, A. J., & HERBERT, J. M. Electroc ceramics; materials, properties and aplications, London, Chapman and Hall, 1990, p. 191

[231] BUCHANAN, R. C., Ceramic Materials for Elictronics; Processing, Properties and Applications, New York (1986) p. 40 - 43

[232] DANIEL, V. V., Dielectric Relaxation, Academic Press, New York, 1967, chaps. 1, 2, 5, 6, 12, 13 e 16

[233] DUBININ, M. M., Zh. Fiz. Khim., 34, (1960) 959.

[234] WASHBURN, E. W., Proc. Nat. Acad. Sci. 7 (1921) pp 114

[235] ORGAZ, F. and RAWSON, H., - Characterization of various stages of the sol-gel process, J. Non - Cryst. Solids, 82 (1986) 57 - 68

[236] DOLLE, F. E., HOLZ, M., MAUZAC, C., LAHAYE, J., and PAJUNK, G. M. - Characterization of the Porous Texture of Aerogel, Precipitated and Pyrogenic Silicas. - a ser publicado

[237] Munual do equipamento utilizado, PoroSizer 9320, V1.00 da Micromeritics.

[238] WALLACE, S., and HENCH, L. L., - Dilelctric Relaxation Analysis of Water Adsorption in Sol-Gel Derived Silica Gel Monoliths - Mat. Symp. Soc. Proc. 121 (1988) 355-360.

[239] WACRENIER, J. M., FONTAINE, J., CHAPERTONE, A. and LEBRUN, A. - Rev. Gen. Elec. 76 (1967). 719

[240] CHANDRASHEKHAR, G. V., and SHAFER, M. W., Better Cermics through Chemistry II, Material Research Society, Simposium Preceedings vol. 33 (1980) 705.

- [241] FREYMAN (M. et R.), J. Physique Rad., 15 (1954) 165; 17 (1956) 326
- [242] ROLLAND (M. Th) e BERNARD (R.), C. R. Acad. Sc., 232 (1951) 1098
- [243] HEUKELON, W. e VAN REIJEN, L. .L., J. Chim. Phys., 51 (1954) 632.
- [244] YOLDAS, B. E., J. Mater. Sci. 21 (1986) 1087-1092
- [145] SCHERER, G. W., - J. Non- Cryst. Solids, 87 (1986) 199-225
- [246] MICHEL, D., Zeit. f. Naturforschung, 22a, (1967) 1751-1760
- [247] PANEPUCCI, H., DONOSO, J. P., TANNUS, A., BECMANN, N. e BONAGAMBA, T., —
Novas Imagens do Corpo: Tomografia por Ressonância Magnética Nuclear — Ciência Hoje 4 n°20
(1985) 46 - 56.
- [248] FUKUSHIMA, E. e ROEDER, S. B. W., - Experimental Pulse NMR ed. Addison-Wesley
Publishing Company, Inc. (1981) 164-197.
- [251] HAZLEWOOD, C. F., CHANG, D. C., NICHOLS, B. C. e WOESSNER, D. E., Biophys. J. 14
(1974) 583.
- [253] MORARIU, V. V. e MILLS, R., Z. Phys. Chem. N. F. 83 41 (1973).
- [254] PRIGOGINE, M., FRIPIAT, J. J., J. Chim. Phys. 76 (1979) 26.
- [255] BASCON, W. D., J. Phys. Chem. 76 (1982) 3188.
- [256] GREGG, S. J.M e SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity, second edition, ed.
Academic Press, (1982) Appendix
- [257] BONAGAMBA, T. J., TANNUS, A., PANEPUCCI, H. A técnica de ressonância magnética
nuclear e sua utilização na formação de imagens, Annais do 2° Congresso Brasileiro de Físicos em
Medicina (1987) 01 - 23
- [258] VICTOR, S. GIL e CARLOS, F. G. C. GERALDES Ressonância Magnética Nuclear:
Fundamentos, Métodos e Aplicações. ed. Fundação Calouste Gulbenkian, (1987) cap. 6.