

CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DE GÉIS DE SÍLICA PREPARADOS POR ESTIMULAÇÃO ULTRASÔNICA.

Marcio Ricardo Vicelli, Dimas R. Vollet, Dario A. Donatti, Alberto Ibañes Ruiz - Departamento de Física – Laboratório de Novos Materiais - Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro.

O processo sol-gel tem sido estudado extensivamente, objetivando a obtenção de materiais vítreos e vitro-cerâmicos, através de uma rotina que passa pelas etapas de preparação de um sol, geleificação do sol e remoção do solvente [1, 2]. Os alcóxidos de silício são precursores orgânicos extremamente importantes para o processo sol-gel na obtenção de materiais à base de sílica. Os precursores utilizados neste processo são o tetraetilortosilicato (TEOS) e o tetrametilortosilicato (TMOS). As principais vantagens na utilização de alcóxidos na rotina sol-gel estão na possibilidade de obtenção de material final com alta pureza e pelas inúmeras possibilidades de dopagem com praticamente qualquer material, em virtude das temperaturas relativamente baixas envolvidas no processo sol-gel.

Géis de sílica têm sido utilizados como matrizes para dopagem com inúmeros íons metálicos [3, 4], e para o encapsulamento de uma variedade de compostos orgânicos [5] e inorgânicos [6], com interesses ópticos e/ou eletrônicos. O processo sol-gel global da sílica envolve as reações de hidrólise de um alcóxido de silício (com produção de silanol e álcool) e de condensação (com produção de ligações Si-O-Si e liberação de água ou álcool), seguido de geleificação, envelhecimento e secagem dos géis.

Neste trabalho, as características estruturais de sonogéis de sílica preparados a partir da sonohidrólise do TEOS são estudadas em função de diferentes concentrações de ácido oxálico, usado como catalisador da reação e apontado como tendo propriedades de modificador de estrutura. A concentração de sílica foi mantida constante para toda concentração de ácido oxálico.

Géis foram obtidos a partir da mistura de TEOS, ácido oxálico e água nas proporções da Tabela 1.

Tabela 1: Misturas preparadas para o sonohidrólise do TEOS.

TEOS (ml)	H ₂ O (ml)	Ácido Oxálico 1 M (ml)
25	8.0	2.0
25	6.0	4.0
25	4.0	6.0
25	2.0	8.0
25	0	10.0

As misturas foram preparadas com o objetivo de se obter géis úmidos com a mesma concentração de sílica ($\sim 2.1 \times 10^{-3}$ eq SiO₂/cm³). Cada mistura foi submetida à estimulação ultrasônica por 9 minutos para promover a hidrólise. 18ml de água foram adicionados ao sol resultante com o propósito de diluir o sol e facilitar a obtenção de peças monolíticas depois da geleificação. A aplicação de ultrassom foi continuada por mais 2 minutos depois da adição de água para completa homogeneização.

Os sóis preparados foram colocados a 40 °C em recipientes selados de plástico para geleificação e envelhecimento. Para a obtenção dos aerogéis, a fase líquida do gel úmido foi trocada

por etanol puro, mantendo-se o gel imerso em etanol por um longo período à temperatura ambiente. Em seguida, o etanol foi trocado por CO₂ líquido dentro de uma autoclave a 15 °C sob alta pressão. Por último, as condições de temperatura e pressão da autoclave foram levadas acima das do ponto crítico do CO₂ ($T=31,5\text{ °C}$, $P=76\text{ Kgf/cm}^2$) e o CO₂ foi extraído supercriticamente.

As amostras foram caracterizadas através de medidas de densidade, análises térmicas, adsorção por nitrogênio e espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS). A densidade dos géis saturados foi determinada à temperatura ambiente a partir de medidas diretas de massa e volume. As medidas de termogravimetria foram realizadas em amostras de géis saturados com taxa de aquecimento de 5 °C/min para obtenção da perda de massa $\Delta m/m_0$ em função da temperatura T .

Os dados de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) foram obtidos para os géis úmidos e secos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), sob aprovação de projeto de utilização de linha Síncrotron. As medições foram realizadas usando feixe pontual com comprimento de onda $\lambda = 0.1608\text{ nm}$ e detector sensível à posição com resolução de 0.1187 mm/canal. A intensidade de SAXS foi medida em função do módulo do vetor espalhamento q (Fig. 1). A técnica permite caracterizar estruturas fractais de massa dos sonogéis, particularmente a dimensão fractal D , o tamanho característico ξ da estrutura fractal, e avaliar o tamanho a das partículas primárias que compõem o gel.

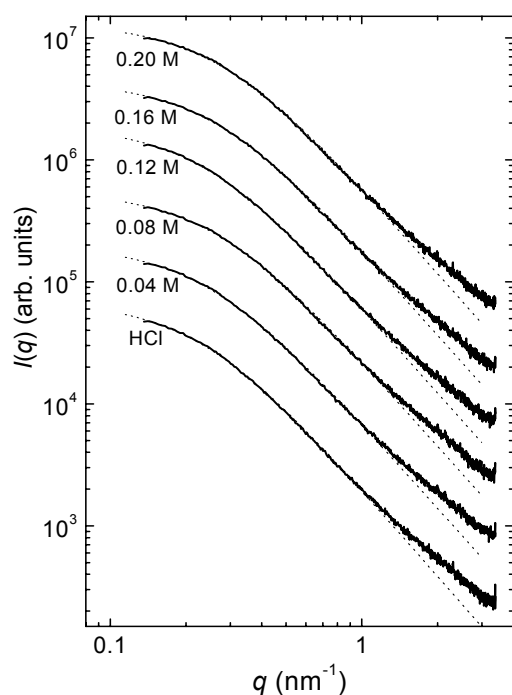


Fig. 1. Intensidade de SAXS em função do módulo do vetor de espalhamento q em função da concentração de ácido oxálico para os géis úmidos..

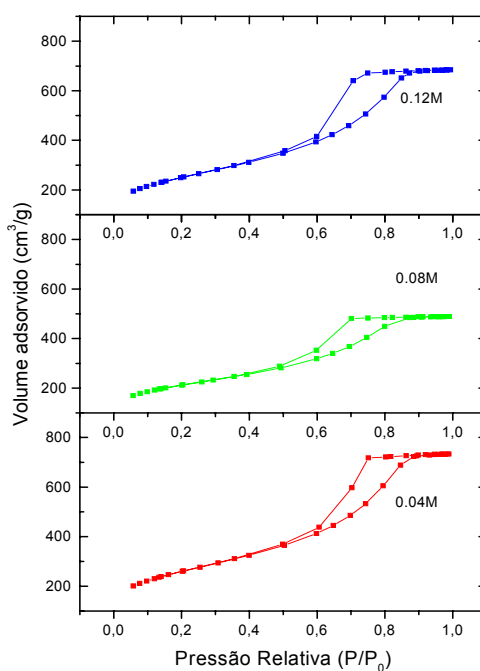


Fig. 2. Isotermas de adsorção de nitrogênio para os aerogéis.

As amostras de aerogéis foram analisadas por adsorção de nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido (77 K). Numa isoterma de adsorção se mede o volume de nitrogênio adsorvido

em função da pressão relativa do nitrogênio (Fig. 2). A forma da isoterma depende da estrutura de poros. A técnica permite a determinação da área superficial S_{BET} , o tamanho médio de poros l_p e o volume total de poros V_p .

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos na caracterização dos géis úmidos a partir das diversas técnicas experimentais. Na tabela 2, ρ_{wg} é a densidade e $(\Delta m/m_0)_L$ a porcentagem em peso da fase líquida nos géis úmidos, e ρ_L e ϕ_L são os valores estimados para a densidade e a fração de volume da fase líquida, respectivamente. A Tabela 3 mostra os resultados experimentais na caracterização estrutural dos aerogéis.

Tabela 2: Propriedades estruturais dos géis úmidos.

OxAc (M)	ρ_{wg} (g/cm ³)	$(\Delta m/m_0)_L$ (%)	ρ_L (g/cm ³)	ϕ_L (%)	D	ξ (nm)	a (nm)
0.04	1.06 ± 0.01	75.2 ± 0.5	0.91 ± 0.02	88 ± 2	2.27 ± 0.01	3.95 ± 0.08	0.22 ± 0.03
0.08	1.11 ± 0.01	75.8 ± 0.5	0.96 ± 0.02	88 ± 2	2.27 ± 0.01	3.66 ± 0.08	0.21 ± 0.03
0.12	1.12 ± 0.01	84.4 ± 0.5	1.02 ± 0.03	92 ± 3	2.28 ± 0.01	4.05 ± 0.08	0.12 ± 0.04
0.16	1.08 ± 0.01	75.8 ± 0.5	0.93 ± 0.02	88 ± 2	2.27 ± 0.01	3.66 ± 0.08	0.20 ± 0.03
0.20	1.09 ± 0.01	75.6 ± 0.5	0.94 ± 0.02	88 ± 2	2.28 ± 0.01	3.48 ± 0.08	0.18 ± 0.03
HCl	1.08 ± 0.01	75.5 ± 0.5	0.93 ± 0.02	88 ± 2	2.31 ± 0.01	4.13 ± 0.08	0.19 ± 0.03

Tabela 3: Propriedades estruturais dos aerogéis

AcOx (M)	S_{BET} (10 ² m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	l_{BET} (nm)
0.04	9.34 ± 0.02	1.07 ± 0.05	4.6 ± 0.1
0.08	7.54 ± 0.02	0.71 ± 0.05	3.8 ± 0.1
0.12	8.97 ± 0.02	1.00 ± 0.05	4.4 ± 0.1
0.16	8.16 ± 0.02	0.84 ± 0.05	4.1 ± 0.1
0.20	9.73 ± 0.02	1.19 ± 0.05	4.9 ± 0.1
HCl	8.00 ± 0.02	0.90 ± 0.05	4.5 ± 0.1

As estruturas dos géis saturados preparados a partir da sonohidrólise de TEOS catalisada por ácido oxálico podem ser caracterizadas como estruturas fractal de massa. A dimensão fractal dos géis saturados é cerca de $D \sim 2.27$, independente da concentração de ácido oxálico, e o comprimento característico da estrutura fractal de massa ξ diminui ligeiramente de ~ 4.0 nm à 3.5 nm, com o aumento da concentração do ácido. O comprimento característico das partículas primárias que constituem a estrutura fractal de massa dos géis úmidos foi estimada em cerca de ~ 0.2 nm, que corresponde a uma distância de Bragg de ~ 1.3 nm.

Os valores da superfície específica S_{BET} , do volume total de poros V_p e do tamanho médio de poro l_p dos aerogéis aumentam ligeiramente com o aumento da concentração de ácido oxálico. Mais propriamente, os valores variaram de forma mais ou menos randômica em torno de $S_{\text{BET}} = 874$ m²/g,

$V_p = 0.961 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $l_p = 4.4\text{nm}$, respectivamente. Esses valores não são significativamente diferente daqueles encontrados num aerogel equivalente catalisado com HCl.

Bolsa: CNPq/PIBIC

- [1]. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1990.
- [2]. L. L. Hench, in Science of Ceramic Chemical Processing, Eds. L. L. Hench and D.R. Ulrich, Wiley, New York, 1986, pp 52-64.
- [3]. M. Morita, S. Kajiyama, D. Rau, T. Sakurai, M. Iwamura, J. Lumin., 102-103, 608 (2003).
- [4]. P. Sujatha Devi, D. Ganguli, J. Non-Cryst. Solids, 336, 128 (2004).
- [5]. A. Parvathy Rao, A. Venkateswara Rao, Sci. Technol. Adv. Mater., 4, 121 (2003).
- [6]. W. Chen, J. Zhang, W. Cai, Scr. Mater., 48, 1061 (2003).