

Estudo de saxs em sóis, géis e vidros de sílica obtidos pelo processo sol-gel (*)

DAYSE IARA DOS SANTOS
MICHEL ANDRÉ AEGERTER
Instituto de Física e Química de São Carlos-USP
Caixa Postal 369
13560 São Carlos SP

ALDO CRAIEVICH
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e USP
Caixa Postal 6192
13085 Campinas SP



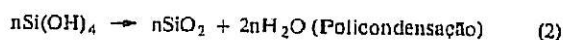
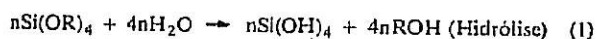
ABSTRACT

Saxs study of silica sols, gels and glasses obtained by the sol gel process

Systematic SAXS studies have been performed at the LURE Synchrotron, Orsay, using an intense beam of point like cross-section to obtain information about the sol wet gel dried gel silica glass transformation. The intensity curves have been analysed in term of power law in log-log plots, whose exponent is related to mass and surface fractal dimensions of the structure. It was found that almost all phases present fractal structures and for the case of basic gels, is of hierarchical nature. The aerogels are formed by a dense matrix, with a smooth surface and exhibit a very narrow auto-similarity range that gives a mass fractal dimension.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos estudos sobre a obtenção de diversos materiais vitreos e cerâmicos pelo processo sol-gel tem sido intensamente publicados na literatura da área de materiais. Entretanto, só recentemente iniciaram-se pesquisas mais específicas nas transformações sol → gel úmido → gel seco → produto final densificado. Muitos dos estudos que visam a fabricação de vidros de sílica pura são feitos utilizando compostos orgânicos de silício como o tetrametoxisilano (TMOS) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, ou o tetraetoxisilano (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ diluídos em um álcool compatível. A partir da adição de água destilada iniciam-se as reações de hidrólise e policondensação, mostradas abaixo de maneira simplificada:



R = radical alquíli, CH_3 ou C_2H_5

Elas dão origem às cadeias que, após algum tempo, preenchem todo o volume líquido inicial (gelificação). O tempo necessário para atingir o ponto gel depende da concentração do alcóxido e sobretudo do pH em que a reação ocorre, variando desde alguns minutos até me-

ses, como são os casos dos meios básicos e ácidos, respectivamente. A estrutura porosa do gel úmido formado continua sofrendo reações enquanto está impregnada com o solvente e apresenta mudanças ao longo do tempo de envelhecimento. O gel seco monolítico o qual pode ser obtido mesmo com grandes dimensões, tem estrutura muito próxima do gel úmido e altíssima área específica quando se utiliza o método de secagem hiper-crítica (1,2). Esse método consiste na retirada do solvente na fase gasosa evitando tensões capilares que surgem durante uma secagem normal onde existem as interfaces sólido-líquido-gás. Os géis secos obtidos por este processo são denominados aerogéis. Quando se deseja um material denso com propriedades próximas daquelas da sílica fundida deve-se aplicar posteriormente um tratamento térmico de densificação até cerca de 1300°C em atmosfera controlada. Para obtermos informações a cerca da estrutura presente nestas transformações e em seus diversos estágios foi utilizada a técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). No caso do aerogel esta técnica foi aliada à outras como picnometria de mercúrio, de hélio, adsorção de N_2 (BET) e microscopia eletrônica de transmissão. Através das curvas de intensidade de espalhamento que obedecem uma lei de potência em função do módulo do vetor de espalhamento, podemos encontrar um expoente que está relacionado à dimensão fractal de massa ou de superfície do agregado espalhador.

EXPERIMENTAL

Os experimentos de SAXS foram feitos em temperatura ambiente ($\sim 30^\circ\text{C}$) utilizando a radiação Síncrotron do LURE (Orsay, F) com um feixe monocromático intenso de geometria pontual e de comprimento de onda $\lambda = 1,55\text{Å}$. Essa geometria permitiu a determinação de curvas de espalhamento bastante precisas, pois essas não sofrem efeitos devido à largura e altura da fenda presentes nos equipamentos convencionais. Os raios-X espalhados foram detectados um detector unidimensional sensível à posição com tempo de aquisição dos dados da ordem de um minuto. As curvas eram em seguida armazenadas e processadas por computador para correções do ruído de fundo.

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

As medidas da cinética de gelificação dos sóis foram feitas "in situ". As soluções de TMOS + metanol foram preparadas usando 50% em volume de TMOS e com proporções molares de água destilada, $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{TMOS}] = 1,2$ e 4. O pH do meio foi modificado através da adição de um eletrólito (NH_4OH ou HCl) na água utilizada, sendo ácida (pH ~ 2) e básica (pH $\sim 9,5$). Os sóis foram colocados em capilares de Lindemann de cerca de 1 mm de diâmetro interno que for vedados. O mesmo tratamento foi usado para obter informações a cerca dos géis úmidos e géis úmidos envelhecidos, tendo os mesmos parâmetros de composição. Nos experimentos com aerogéis utilizou-se diversos teores de TMOS: 20 a 60% em volume, em meios ácido, neutro e básico mas somente um valor de $W = 4$. Na confecção desses géis evitou-se o envelhecimento da estrutura na fase úmida efetuando-se a secagem hiper-crítica logo após a gelificação. As amostras tiveram suas espessuras otimizadas segundo a densidade aparente (ρ_a) medida com picnômetro de Hg e ambas as faces polidas de maneira a minimizar a difusão.

MÉTODO SAXS

As curvas de intensidade de espalhamento $I(q)$ são obtidas em função do módulo do vetor de espalhamento $q = (4\pi \sin 2\theta)/\lambda$, onde 2θ é o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda do feixe incidente. Quando o objeto espalhador possui geometria fractal a curva de espalhamento apresenta, em uma faixa da escala de comprimentos, uma lei de potência em q , que é dada por (3):

$$I(q) \sim q^{-\mu} \quad r_0 \ll q^{-1} \ll R \quad (3)$$

onde r_0 pode ser visto como o raio da menor partícula formadora do agregado e R o raio do agregado. Para um objeto fractal de massa a dimensão fractal D está relacionada diretamente à inclinação da curva bilogarítmica da intensidade versus o vetor de espalhamento, conforme a igualdade:

$$\mu = D, \quad 2 < D < 3 \quad (4)$$

(*) Trabalho apresentado ao 32º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal/RN, abril de 1988.

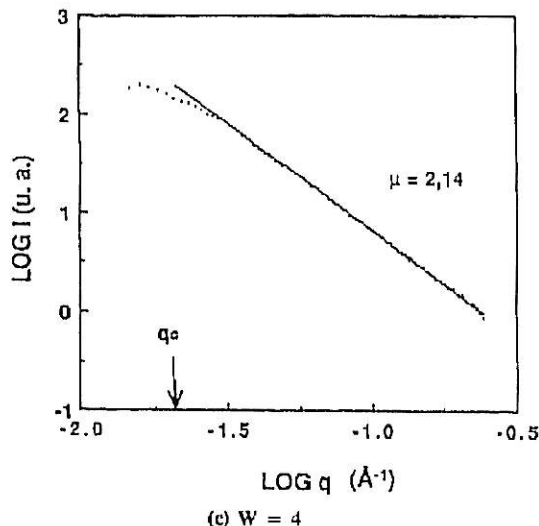
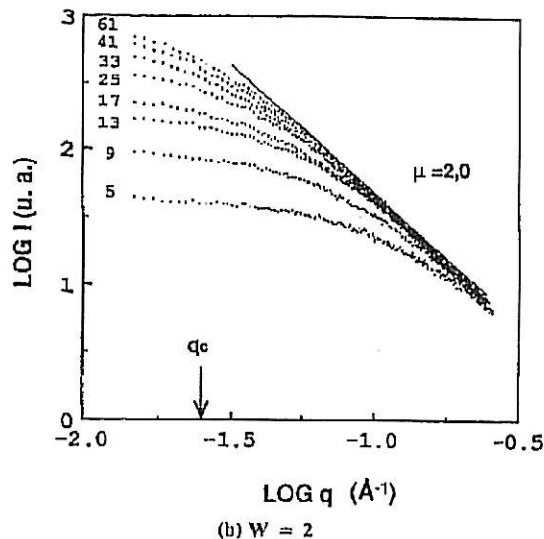
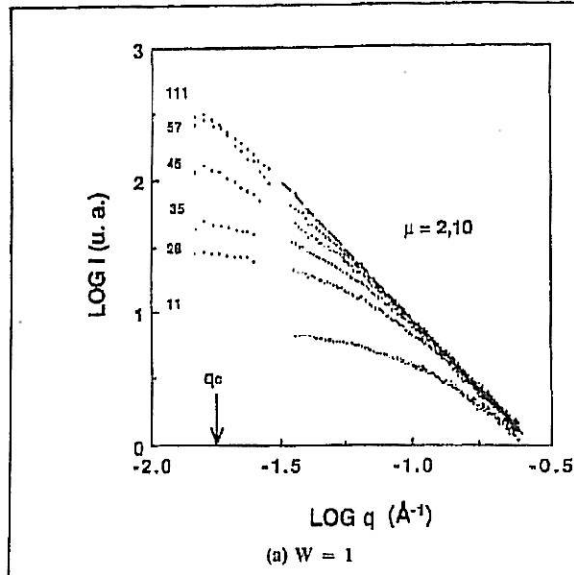


Figura 1 — Evolução no tempo (minuta) das soluções ácidas com 50% vol. de TMOS e com (a) $W = 1$, (b) $W = 2$ e (c) $W = 4$.

De acordo com Bale e Schmidt (4) quando o espalhamento é originado de uma superfície fractal, a dimensão fractal de superfície está relacionada à inclinação da curva bilogarithmica segundo:

$$\mu = 6 - D_s, \quad 2 < D_s < 3 \text{ ou } 3 < \mu < 4 \quad (5)$$

Na teoria de SAXS clássica (5) mostra-se que quando a superfície do objeto espalhador é bem definida e lisa verifica-se, na região de altos ângulos, o comportamento da lei de Porod:

$$I(q) \sim q^{-4} \quad (6)$$

indicando uma estrutura não fractal. Nos sistemas em que se verifica este tipo de lei pode-se determinar as frações de volume de cada fase de um material poroso: Φ e $1 - \Phi$, através da expressão:

$$\frac{1}{\pi \Phi (1 - \Phi)} S \rho_a = \lim_{q \rightarrow \infty} [I(q) q^4] \frac{1}{Q} \quad (7)$$

onde S é a área específica que pode ser determinada por técnica de adsorção de N_2 e ρ_a é a densidade aparente obtida por picnometria de Hg , o limite deve ser tirado graficamente da região de patamar da curva de espalhamento $I(q) \times q^4$ e Q é chamada intensidade integrada da por:

$$Q = \int_0^\infty I(q) q^2 dq \quad (8)$$

Este valor é calculado numericamente utilizando a intensidade na forma da lei de Guinier na região $q \sim 0$ e na forma de Porod na região de altos ângulos (5). As frações de volume calculadas dessa maneira serão tanto mais precisas quanto forem as medidas de área específica, S . No caso em que S é determinado por adsorção de N_2 , onde o menor poro detectado tem cerca de 20 Å de diâmetro; correções razoáveis devem ser feitas de modo que a área da fração de poros negligenciada seja levada em conta.

Como a densidade da matriz ρ_m pode ser melhor determinada por picnometria de hélio, preferimos determinar as frações de volume de cada fase (Φ e $1 - \Phi$) pela expressão:

$$\Phi = \frac{\rho_a}{\rho_m} \quad (9)$$

No caso de objetos fractais espalhadores de diversos tamanhos (polidispersos) a inclinação das curvas $\log I$ vs $\log q$ é relacionada segundo Martin e Ackerson (6) como:

$$\mu = D(3 - \tau) \quad (10)$$

onde τ é o expoente de uma distribuição de tamanhos na forma de lei

de potência (número de agregados de massa M contidos em uma massa espalhadora $N(M) \propto M^{-\tau}$). Dessa forma μ forneceria somente um valor distorcido da dimensão fractal do objeto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) Cinética de Gelificação:

Na Figura 1 mostramos as seqüências de curvas $\log I$ vs $\log q$ obtidas para as soluções ácidas com $w = 1$ (a), $w = 2$ (b) e $w = 4$ (c) em função do tempo (minutos). Nas soluções com $w \leq 2$ podemos notar a expansão com o tempo da faixa onde se verifica a lei de potência. Durante a evolução destes géis observou-se também o crescimento sistemático do valor de μ até um valor limite de $\mu = 2,10$ e $\mu = 2,0$, aos 113 min e 61 min após a adição da água para $w = 1$ e 2, respectivamente. No caso da solução ácida com $w = 4$ não se verificou mudança significativa na curva e, conseqüentemente, no valor de $\mu = 2,14$ dentro do intervalo entre 35 e 115 min de experimento após a sua preparação. O ponto de mudança de regime (crossover) o qual fornece a ordem de grandeza do raio dos agregados é obtido por $R = 1/q_c$ onde q_c é o valor do vetor de espalhamento indicado em uma das curvas da solução ácida $w = 1$.

Esse valor alcançou cerca de 50 Å ao final dos experimentos em

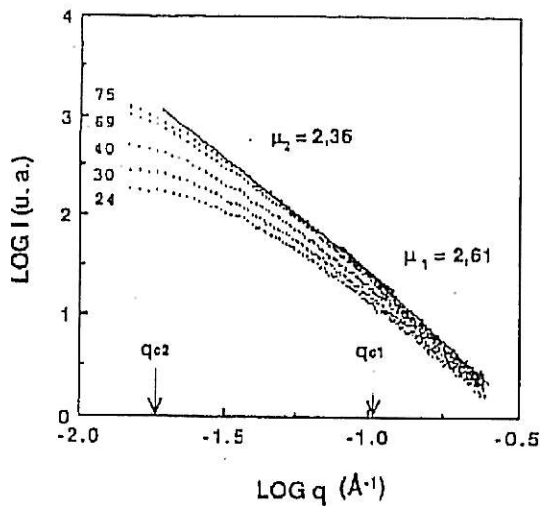


Figura 2 — Evolução no tempo (minutos) da solução básica com 50% vol. de TMOS e com $W = 1$.

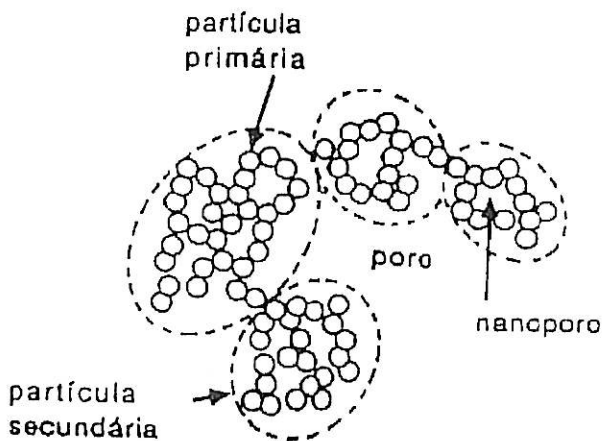


Figura 3 — Modelo de fractal hierárquico proposto para o crescimento de agregados em meio básico.

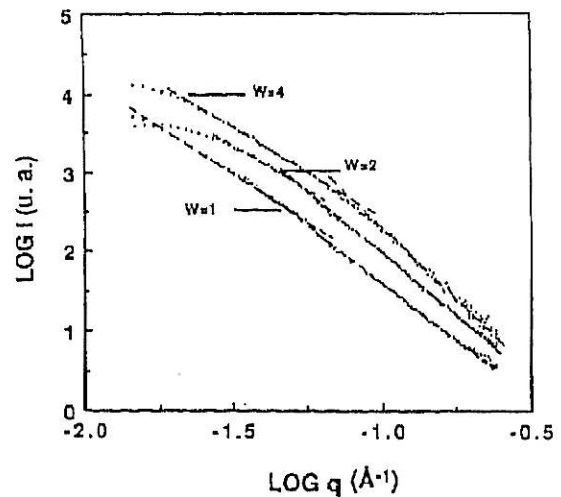


Figura 4 — Curvas de SAXS dos géis úmidos básicos com $W = 1, 2$ e 4 cerca de 11 horas após a preparação.

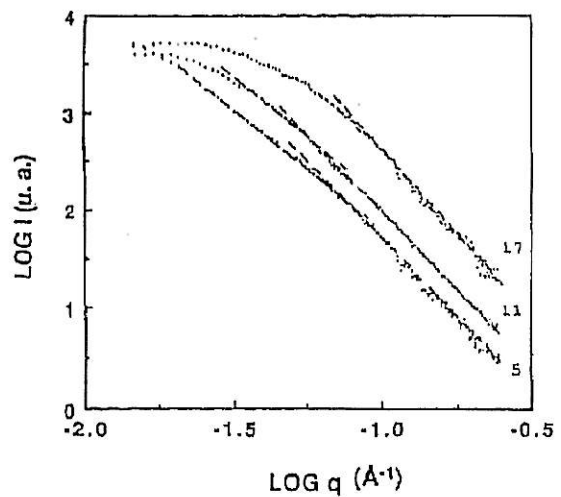


Figura 5 — Evolução no tempo (horas) do gel úmido básico com $W = 2$. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

todos os casos ácidos. Os valores de μ obtidos indicam que as partículas espalhadoras (agregados diluídos no solvente) são objetos fractais de massa que podem ter sido formados através de um mecanismo próximo do modelo de agregação de agregados C-C (Clustering of Clusters) para o qual $D \approx 2,0$.

No caso da solução básica $w = 1$, foram observadas claramente duas inclinações definindo dois pontos de mudança de regime (Figura 2). Na região de altos ângulos encontrou-se $\mu = 2,61$ e na de mais baixo ângulo obteve-se $\mu = 2,36$ após 75 minutos de reação. Essa mudança de regime entre duas inclinações ligadas a duas dimensões fractais de massa pode ser interpretada como proveniente de um fractal hierárquico. Um modelo esquemático deste agregado é mostrado na Figura 3, onde é mostrada a partícula secundária composta das partículas primárias. Os valores de q_{c1} e q_{c2} (vide Figura 2) fornecem $r \approx 13 \text{ \AA}$ e $R \approx 50 \text{ \AA}$ para a dimensão das partículas primária e secundária respectivamente.

A comparação dos valores das dimensões fractais encontradas com os valores de D existentes para os modelos de crescimento sugere que o crescimento da partícula primária pode-se realizar por um mecanismo de agregação limitada por difusão (DLA, $D \sim 2,5$); em seguida a partícula secundária seria formada por agregação de agregados menores (modelo C — C). Entretanto, essas considerações podem ser invalidadas se considerarmos a teoria de Martin e Ackerson que afir-

ma que os valores de D só podem ser encontrados quando conhecemos o expoente da expressão (10).

b) Géis Úmidos:

Para o caso dos géis úmidos ácidos, cujo experimento foi realizado cerca de 25 horas após a preparação, verificamos, ao comparar com as curvas da cinética, o decréscimo da região em que medimos a inclinação μ , acompanhado de um pequeno aumento de D , sobretudo quando $w = 2$ (para $w = 4$ não pudemos extrair dados devido à baixa intensidade). Isso indica um adensamento da estrutura com uma diminuição da faixa de comprimentos onde se verifica a propriedade de auto-similaridade.

Nos géis úmidos básicos após cerca de 11 horas de preparação, verificamos um comportamento diferenciado com relação ao teor de água presente no gel. Para $w = 1$ os valores de μ_1 e μ_2 crescem com relação à cinética e os valores de r e R aumentam, sendo que R parece estar acima do alcance do experimento (veja Figura 4). No caso de $w = 2$ e 4 o valor de μ_1 se torna maior que 3 indicando a presença de superfície fractal até o comprimento de correlação $r \approx 15 \text{ \AA}$. Os valores de D_s são 2,82 e 2,52 para $w = 2$ e $w = 4$, respectivamente. O valor de $\mu_2 = D$ cresce relativo à cinética no caso $w = 1$, mas decresce conforme aumenta a proporção de água nos géis úmidos. Para o caso básico

TABELA I — Dados obtidos experimentalmente com aerogéis não envelhecidos na fase úmida, através de diversas técnicas: densidade aparente, medida com mercúrio, ρ_n ; densidade da matriz, medida com hélio, ρ_m ; fração de volume da matriz, Φ ; diâmetro médio da partícula, medido através do MET, l ; superfície específica, medida por adsorção de N_2 (BET), S ; escala de tamanho estimado para a partícula primária, r , e dimensão fractal de massa, μ_2 determinados por SAXS.

Aerogel ⁺¹	ρ_n (g/cm ³)	ρ_m (g/cm ³)	Φ (%)	l (Å) ⁺²	S (m ² /g)	r (Å)	μ_2
20N	0,10	1,92	5	77 ± 5	672	6	2,70
30N	0,15	2,17	7	84 ± 5	695	8	2,43
40N	0,25	2,00	11	109 ± 5	734	8	2,25
50N	0,28	2,01	14	*	848	8	2,19
60N	0,32	1,96	16	*	748	9	2,23
30A	0,21	1,80	12	71 ± 5	782	8	2,23
40A	0,35	1,79	20	85 ± 5	859	8	2,28
50A	0,45	2,07	21	*	862	7	2,17
30B	0,14	2,02	7	126 ± 8	479	12	2,67
40B	0,17	1,91	9	130 ± 10	425	14	2,42
50B	0,20	1,87	11	*	465	14	2,39

+1 A notação explicita a % vol. de TMOS usada e o pH da solução inicial: Neutro, Ácido e Básico.

+2 O erro representa a dispersão nas medidas.

* Medidas não realizadas.

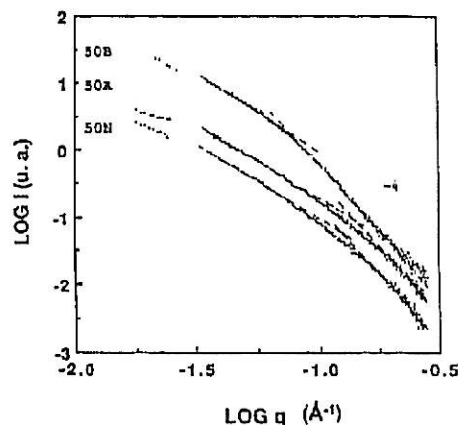


Figura 6 — Curvas de SAXS dos aerogéis com 50% vol. TMOS feitos em meio neutro (50N), ácido (50A) e básico (50B). As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

onde $w = 2$ podemos observar no gráfico da Figura 5 que ao longo do tempo a faixa de auto-similaridade decresce e o valor de μ_1 , que fornece o valor de D_s , tende ao valor clássico de Porod $\mu = 4$. Isto indica que o envelhecimento na fase úmida provoca um efeito de alisamento da superfície tornando-a não fractal.

c) Aerogéis:

Para esses materiais realizamos uma série de caracterizações complementares utilizando técnicas de picnometria de mercúrio e de hélio para determinação da densidade aparente ρ_n e de picnometria de hélio para determinação da densidade da matriz ρ_m , técnica de adsorção de gás N_2 para determinação da área específica (S) e microscopia eletrônica de transmissão onde mediu-se o tamanho l de cada agregado. Os dados obtidos para os aerogéis feitos em meios neutro (20 a 60% vol. TMOS), ácido e básico (30 a 50% vol. TMOS) e sem o envelhecimento na fase úmida são apresentados na Tabela I. Verificamos as seguintes tendências:

- ρ_n aumenta com o teor de TMOS para uma mesma composição e decresce com o aumento do valor de pH da solução inicial.
- ρ_m está sempre ligeiramente abaixo do valor da densidade da sílica fundida, 2,2 g/cm³, e é particularmente menor nos géis de densidade aparente mais alta.
- o tamanho médio dos agregados observados nas micrografias, embora não sejam valores estatísticos, mostram um crescimento no sentido $l_{\text{ácido}} < l_{\text{neutro}} < l_{\text{básico}}$.
- a área específica cresce sempre no sentido $S_{\text{básico}} < S_{\text{neutro}} < S_{\text{ácido}}$.
- a fração de volume da matriz, Φ , calculada a partir da expressão (9) fazendo $\rho = \rho_m$, se mostra menor nos aerogéis feitos com baixo teor de TMOS ou em meio básico.

Nas curvas de SAXS observamos a existência de uma região que obedece a lei de Porod, $\mu = 4$. Na região de ângulos mais baixo encontramos uma faixa estreita de q que segue uma lei com μ_2 , conforme os valores na Tabela I, nos fornecendo os valores da dimensão

fractal de massa. Aparentemente estes estão relacionados inversamente com o teor de TMOS.

O tamanho estimado para a partícula primária, r , obtido no ponto de mudança de regime de Porod para a lei de potência com μ_2 não mostrou mudanças significativas com relação à cinética. Na Figura 6 são apresentadas as curvas de espalhamento para aerogéis com uma só composição (50% vol TMOS) e de pH neutro (50N), ácido (50A) e básico (50B).

Na Figura 7 mostramos as micrografias de dois aerogéis feitos com 40% vol TMOS, $w = 4$, em meio ácido (a) e básico (b). Podemos notar que as estruturas são bastante particulares.

CONCLUSÕES

Verificou-se a presença da propriedade de auto-similaridade ao longo de todo o processo de formação do gel. Essa propriedade indicada pela lei de potência no gráfico $\log I \times \log q$, é encontrada provando a fractalidade de volume, como é o caso das soluções e géis ácidos e básicos, e fractalidade de superfície presente somente nos básicos. O mecanismo de formação do gel básico parece se dar, por agregação das partículas primárias formando as secundárias. No caso ácido este mecanismo não foi verificado e supomos que o crescimento dos agregados seja contínuo até a gelificação.

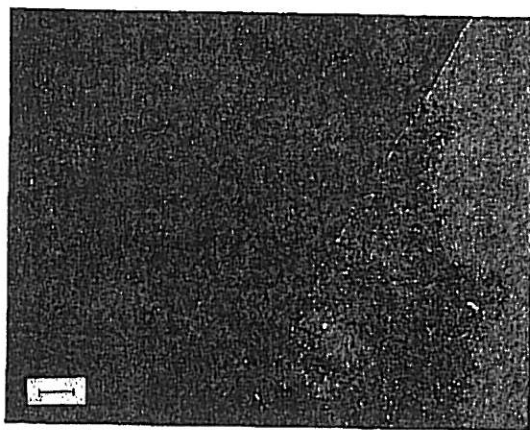
O envelhecimento na fase úmida mostrou influenciar a estrutura do material atenuando o caráter fractal.

Os aerogéis, obtidos após secagem hiper crítica, apresentam fractalidade em uma faixa de comprimento estreita, apesar da superfície ser completamente lisa e não fractal. A densidade da matriz medida com hélio mostrou-se abaixo, embora próxima, daquela da sílica vítrea, o que indica um volume livre intermolecular maior (nanoporos).

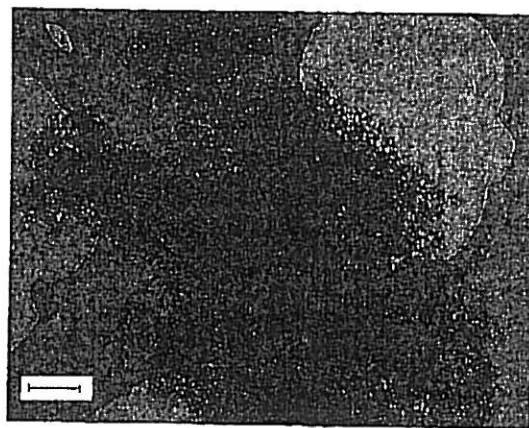
AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi suportado financeiramente pelas seguintes instituições: FINEP, FAPESP, CNPq e CNRS.

Figura 7 —
Micrografias obtidas
no MET para
aerogéis com 40% vol.
de TMOS feitos
em meio (a) ácido,
(a barra corresponde
a 500 Å) e (b) básico.
(a barra corresponde
a 1000 Å).



(a)



(b)

REFERÊNCIAS

- (1) J. Zarzycki, M. Prassas e J. Phalippou, "Synthesis of Glasses from Gels: The Problem of Monolithic Gels", *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 3371.
- (2) D.I. dos Santos, N.D.S. Mohallem e M.A. Aegerter, "Fabricação de Sílica Vitrea pelo Método Sol-gel", *Cerâmica* 197 (1986) 109.
- (3) J.P. Teixeira, "On Growth and Form: Fractal and Non-Fractal Patterns in Physics, pg. 145, Ed. E. Stanley e N. Ostrowsky, NATO ASI, 1986.
- (4) A.D. Bale e P.W. Schmidt, "Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties", *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 596.
- (5) A. Guinier, G. Fournet, G.B. Walker e K.L. Yudowitch, "Small - Angle Scattering of x rays", Wiley & Sons (1955).
- (6) J.E. Martin e B.J. Ackerson, "Static and Dynamic Scattering from Fractals", *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1180.

Registro na ABC: Trabalho nº 516.

PUBLICAÇÕES

À disposição dos associados na biblioteca da ABC

REVISTAS ESTRANGEIRAS

AMERICAN CERAMIC SOCIETY BULLETIN. United States, American Ceramic Society, 67 (10), out., 1988.

BRITISH CERAMIC ABSTRACTS. Inglaterra, British Ceramic Research, (10), out., 1988.

CER. Modena, Associazione Nazionale dei Produttori di Piastrelle de Ceramica (Associazione delle Piastrelle), (7/8), jul./ago., 1988.

CERAMIC ABSTRACTS. Westerville, American Ceramic Society, 67 (9/10), set./out., 1988.

CERAMIC INDUSTRY JAPAN. Tokyo, Industrial Research Center of Japan, 4 (11), nov., 1988.

CERAMICA Y CRISTAL. Buenos Aires, Ciclo, (102), out., 1988.

CHEMICAL & ENGINEERING NEWS. Washington, America Chemical Society, 66 (38-44), set./out., 1988.

CERÂMICA, 35 (229) Fevereiro 1989

FAENZA. Bollettino del Museo Internazionale delle Ceramiche in Faenza. Faenza, 73 (4-6), 1987.

GLASTECHNISCHE BERICHTE: International Journal of Glass Science and Technology. Frankfurt, Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, 61 (10), out., 1988.

INTERCERAM. Freiburg, Verlag Schmidt, 37 (5), out., 1988.

JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY. United States, American Ceramic Society, 71 (10), out., 1988.

MATERIALS EDGE. Londres, Metal Bulletin Journal, (8), nov./dez., 1988.

SIDERURGIA LATINOAMERICANA. Santiago, Instituto Latinoamericano del Hierro y el Acero (ILAPA), (343), nov., 1988.

SILICATES INDUSTRIELS. Belgique, Ceramic Science and Technology, (9/10), set./out., 1988.

REVISTAS NACIONAIS

BRASIL MINERAL. São Paulo, Signus, (60), nov., 1988.

METALURGIA ADM. São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia, 44 (372), nov., 1988.

PATENTES E CONTRATOS. Revista da Propriedade Industrial. Rio de Janeiro, Instituto Nacional da Propriedade Industrial, (945/946), nov./dez., 1988.

REVISTA BRASILEIRA DE GEOCIÊNCIAS. São Paulo, Sociedade Brasileira de Geologia, 18 (3/4), set./dez., 1988.

REVISTA DA INDÚSTRIA. Pernambuco, Federação das Indústrias do Est. de Pernambuco, (21), set./out., 1988.

REVISTA DA INDÚSTRIA. São Paulo, Assessoria de Comunicação Social da Federação e Centro das Indústrias do Estado de São Paulo, (15), nov., 1988.