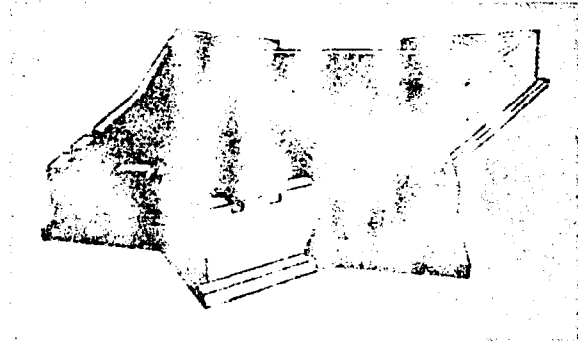


BR 89 20401  
INIS-BR--1505



# 32º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

FORTALEZA DOS REIS MAGOS

NATAL-RN 24 A 27 DE ABRIL DE 1988 CENTRO DE CONVENÇÕES DE NATAL

ANAIS



## ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA

Volume II

**ESTUDO DE SAXS EM SÓIS, GÉIS E VIDROS DE SÍLICA  
OBTIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL**

Dayse Iara dos Santos e Michel André Aegerter, Instituto de Física e Química de São Carlos/USP, São Carlos, SP., Aldo Craievich, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, SP., e Universidade de São Paulo, SP.

**RESUMO**

Estudos sistemáticos de espalhamento de raios-x em baixo ângulo (SAXS) foram realizados no Síncrotron do LURE, Orsay, usando um feixe intenso de simetria pontual para obter informações a cerca das transformações sol → gel úmido → gel seco → vidro de sílica. As curvas de intensidade foram analisadas em termos de uma lei de potência em escala bilogarítmica cujo expoente está relacionado à dimensão fractal de massa ou de superfície da estrutura. Encontramos em quase todas as fases uma estrutura fractal que, no caso básico, é do tipo hierárquico. Nos aerogéis verificamos que a matriz é densa com superfície não fractal e uma estreita faixa de auto-similaridade que fornece uma dimensão fractal de massa.

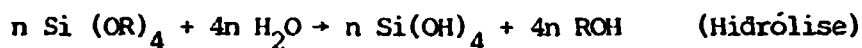
**SAXS STUDY OF SILICA SOLS, GELS AND GLASSES  
OBTAINED BY THE SOL GEL PROCESS**

**ABSTRACT**

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 → humid 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 vítreos 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 produtos 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 alquil,  $\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$

que 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 meses, 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 superfície específica quando se utiliza o método de secagem hiper-crítica<sup>(1)</sup>. Este 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 fun-

da 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<sub>2</sub> (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, pudemos encontrar um expoente que está relacionado à dimensão fractal de massa ou de superfície do agregado espalhador.

## 2. EXPERIMENTOS

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

## 3. 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<sub>4</sub>OH ou HCl) na água utilizada, sendo ácida (pH ~ 2) e básica (pH ~ 9,5). Os sóis foram colocados em capilares de Lindemann de cerca de 1 mm de diâmetro interno que foram vedados. O mesmo tratamento foi usado para obter informações a cerca dos géis úmidos e géis úmidos envelhecidos, tendo os mesmos parâ-

metros 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 destes géis evitou-se o envelhecimento da estrutura na fase úmida efetuando-se a secagem hipercrítica logo após a gelificação. As amostras tiveram suas espessuras otimizadas segundo a densidade aparente ( $\rho_a$ ) medida com picnômetro de Hg e ambas as faces polidas de maneira a minimizar a difusão.

#### 4. 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  $2\theta$  é o ângulo de espalhamento e  $\lambda$  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) :

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

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:

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

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

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

Na teoria de SAXS clássica<sup>(5)</sup> 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 :  $\phi$  e  $1 - \phi$  , através da expressão:

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

onde S é a superfície específica que pode ser determinada por técnica de adsorção de  $N_2$  e  $\rho_a$  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 a chamada intensidade integrada dada 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<sup>(5)</sup>. As frações de volume calculadas desta maneira serão tanto mais precisas quanto forem as medidas de superfície 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  $\rho_m$  pode ser melhor determinada por picnometria de hélio preferimos determinar as frações de volume de cada fase ( $\phi$  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<sup>(6)</sup> como:

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

onde  $\tau$  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  $N(M) \propto M^{-\tau}$ ). Desta forma  $\mu$  forneceria somente um valor distorcido da dimensão fractal do objeto.

## 5. 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  $\mu$  até um valor limite de  $\mu = 2,10$  e  $\mu = 2,0$ , aos 113min e 61min 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  $w=1$ .

Este valor alcançou cerca de 50 Å ao final dos experimentos em todos os casos ácidos. Os valores de  $\mu$  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. Esta 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  $r = 13 \text{ \AA}$  e  $R = 50 \text{ \AA}$  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,  $D = 2,5$ ); em seguida a partícula secundária seria formada por agregação destes agregados menores (modelo C - C). Entretanto, estas considerações podem ser invalidadas se considerarmos a teoria de Martin e Ackerson que afirma 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  $\mu$ , acompanhado de um pequeno aumento de  $D$ , sobretudo quando  $w=2$  (para  $w=4$  não pudemos extrair dados devido a baixa intensidade). Isto 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  $\mu_1$  e  $\mu_2$  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  $\mu_1$  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 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  $\mu_1$ , 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 estes materiais realizamos uma série de caracterizações complementares utilizando técnicas de picnometria de mercúrio e de hélio para determinação da densidade aparente  $\rho_a$  e de picnometria hélio para determinar a densidade da matriz  $\rho_m$ , técnicas de adsorção de gás  $N_2$  para determinação da superfície 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:

- $\rho_a$  aumenta com o teor de TMOS para uma mesma composição e decresce com o aumento do valor de pH da solução inicial.
- $\rho_m$  está sempre ligeiramente abaixo do valor da densidade da sílica fundida,  $2,2\text{g/cm}^3$ , 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 superfície específica cresce sempre no sentido  $S_{\text{ácido}} < S_{\text{básico}} < S_{\text{neutro}}$ .

- a fração de volume da matriz,  $\phi$ , 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  $\mu_2$ , 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  $\mu_2$  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.

## 6. CONCLUSÃO

Verificou-se a presença da propriedade de auto-similaridade ao longo de todo o processo de formação do gel. Esta propriedade indicada pela lei de potência no gráfico  $\log I \times \log q$ , é encontrada provando 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,

entora 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.

#### REFERÊNCIAS:

- (1) J. Zarzycki, M.Prassas e J. Phalippou, J. Mater. Sci. 17 (1982) 3371.
- (2) D.I. dos Santos, N.D.S. Mohallem e M.A. Aegerter, 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, Phys. 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, Phys.Rev. A 31 (1985) 1180.

Tabela I - Dados obtidos experimentalmente com aerogéis não envelhecidos na fase úmida através de diversas técnicas: densidade aparente, medida com mercúrio,  $\rho_a$ ; densidade da matriz, medida com hélio,  $\rho_M$ ; fração de volume da matriz,  $\Phi$ ; 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,  $\mu_2$  determinados por SAXS.

Aerogel <sup>11</sup>	$\rho_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_M$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\Phi$ (%)	$l$ (Å) <sup>12</sup>	$S$ (m <sup>2</sup> /g)	$r$ (Å)	$\mu_2$
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	0,23	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	0,43	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

<sup>11</sup> A notação explicita a % vol. de TMOS usada e o pH da solução inicial: Neutro, Ácido e Básico.

<sup>12</sup> O erro representa a dispersão nas medidas.

\* Medidas não realizadas.

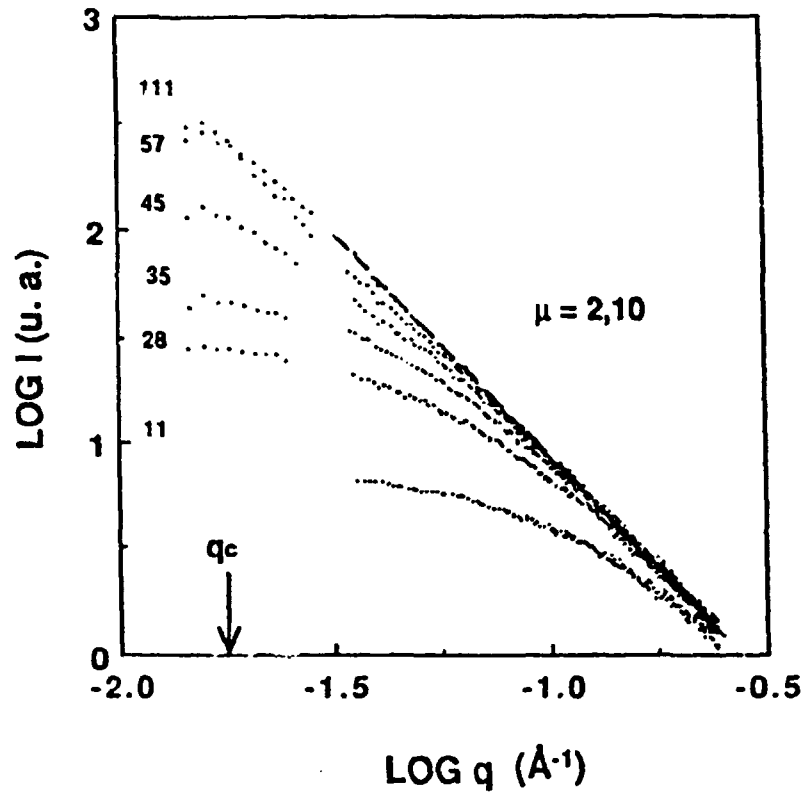
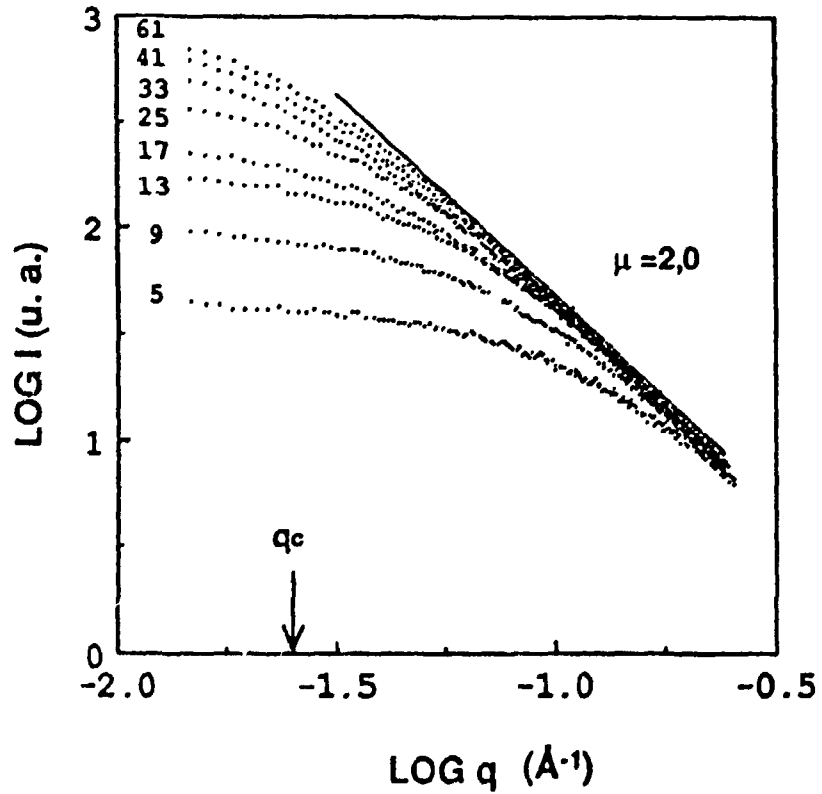
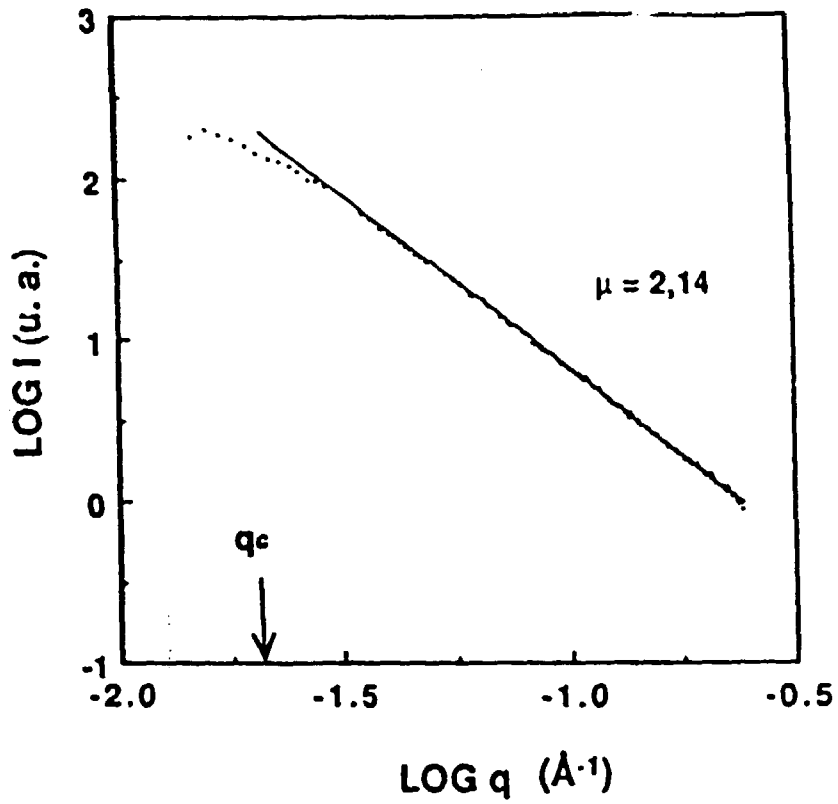


Figura 1 - Evolução no tempo (minutos) das soluções ácidas com 50% vol. de TMOS e com (a)  $W=1$ ,



W=2 c



(c)  $W=4$ .

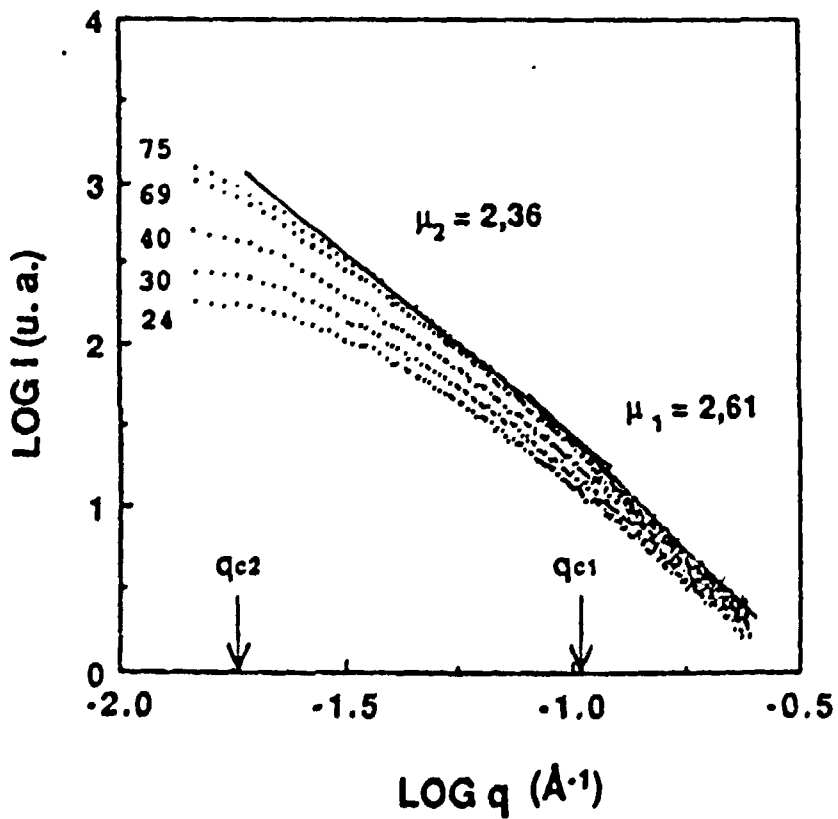


Figura 2 - Evolução no tempo (minutos) da solução básica com 50% vol. de TMOS e com  $W=1$ .

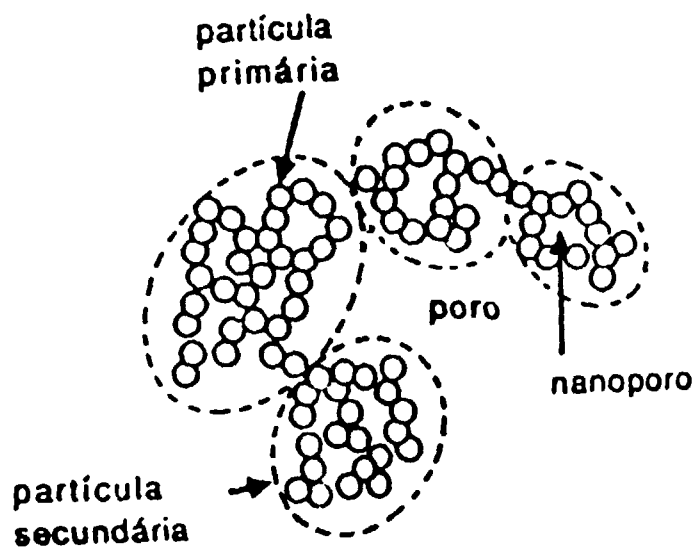


Figura 3 - Modelo de fractal hierárquico proposto para o crescimento de agregados em meio básico.

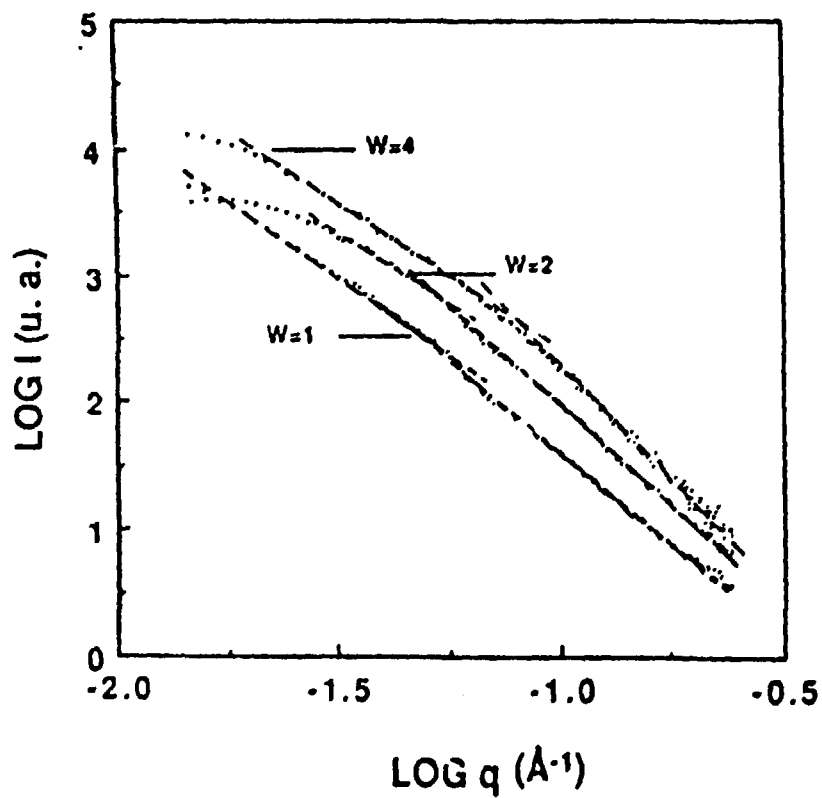


Figura 4 - Curvas de SAXS dos géis úmidos básicos com W=1, 2 e 4 cerca de 11 horas após a preparação.

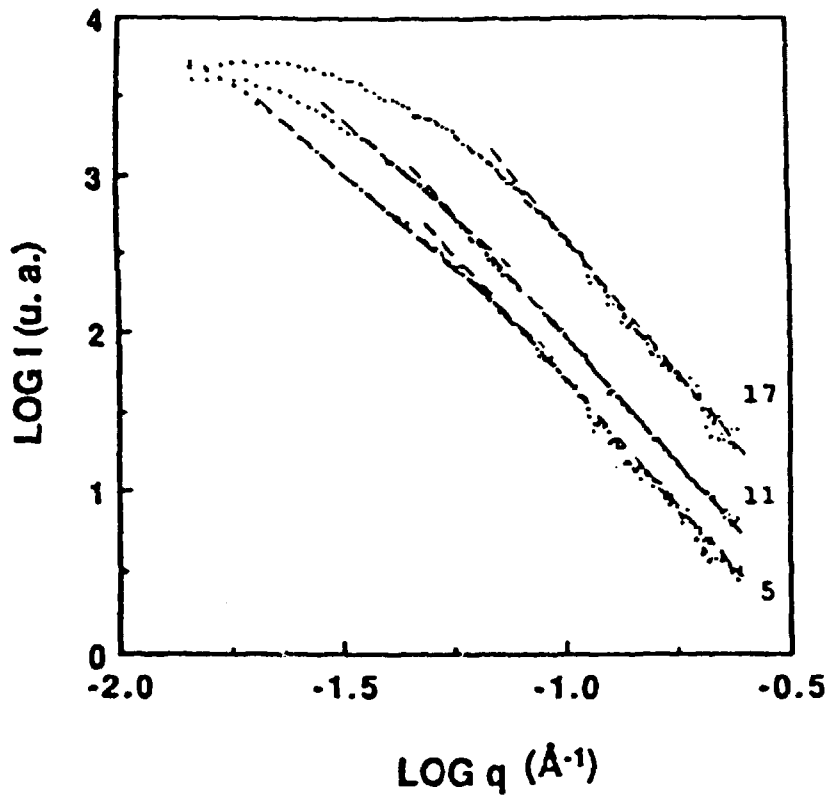


Figura 5 - Evolução no tempo (horas) do gel úmido básico com  $W=2$ . As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

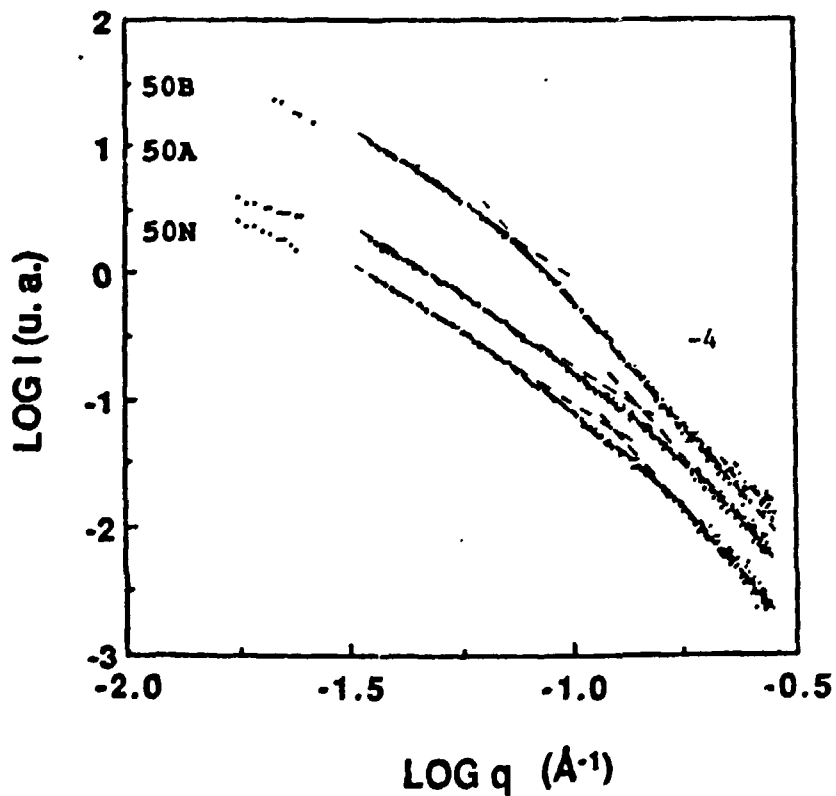


Figura 6 - Curvas de SAXS dos aerogéis com 50% vol. TMOS feitos em meio neutro (50N), ácido (50A) e básico (50B). As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.



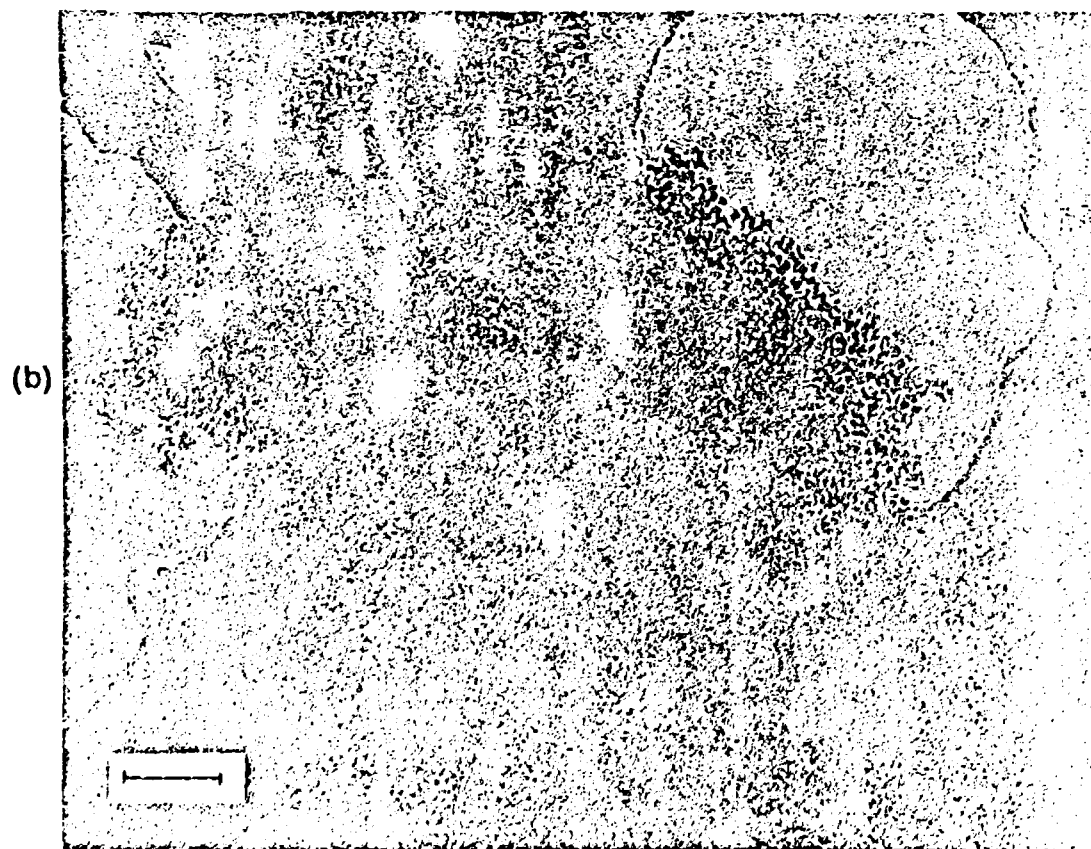
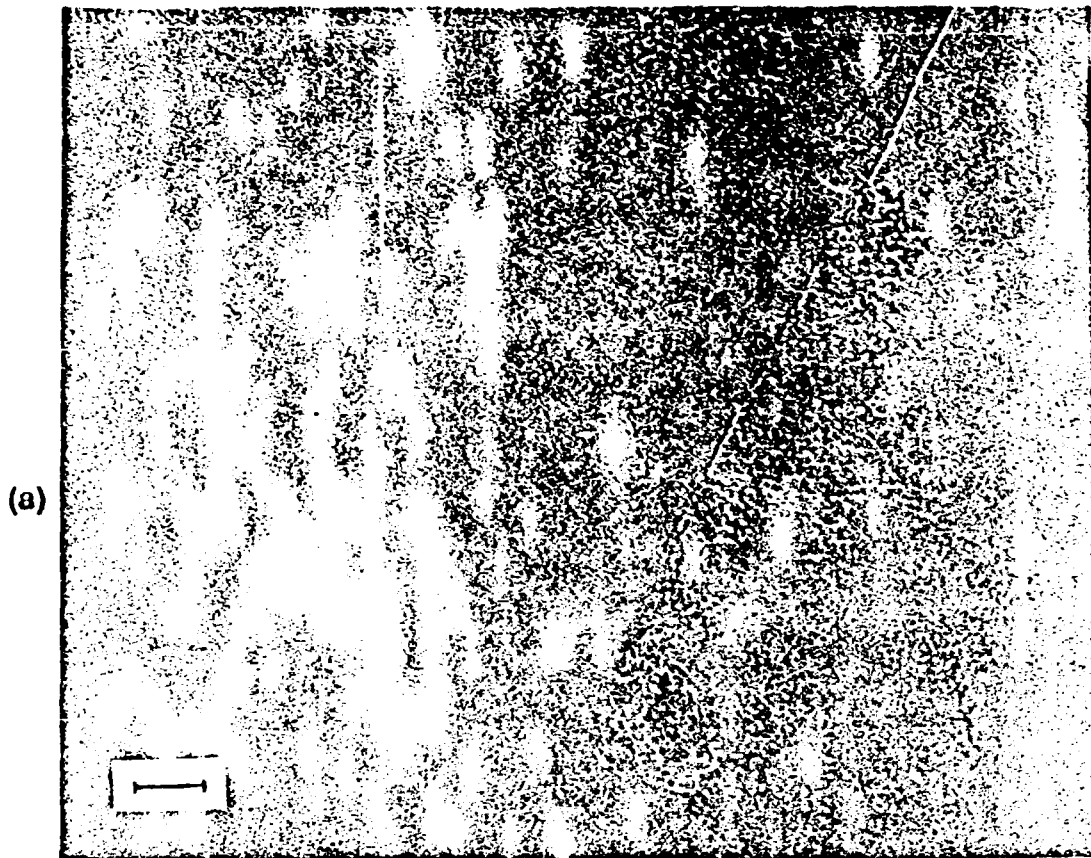


Figura 7 - Micrografias obtidas no MET para aerogéis com 40l vol. de TMDS feitos em meio (a) ácido, (a barra corresponde a 500Å) e (b) básico, (a barra corresponde a 1000Å).