

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**Caracterização e controle nanoestrutural da sílica  
para fotônica produzida pelo método de aerosol em  
chama**

Autor: **Rodrigo Guevara Tomazi**  
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

02/06

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

# **Caracterização e controle nanoestrutural da sílica para fotônica produzida pelo método de aerosol em chama**

Autor: **Rodrigo Guevara Tomazi**  
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

Curso: Engenharia Mecânica  
Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à Comissão de Pós-Graduação de Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 22 de fevereiro de 2006  
S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

T591c Tomazi, Rodrigo Guevara  
Caracterização e controle nanoestrutural da sílica para fotônica produzida pelo método de aerosol em chama / Rodrigo Guevara Tomazi. --Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Sílica. 2. Porosidade. 3. Nanopartículas. 4. Materiais nanoestruturados. 5. Comunicações óticas. 6. Raios X – Espalhamento a baixo ângulo. I. Suzuki, Carlos Kenichi. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Titulo em Inglês: Characterization and nanostructural control of silica made by flame aerosol synthesis

Palavras-chave em Inglês: Sílica nanoparticles, Nanoporosity, Flame aerosol synthesis, SAXS, Photonics, Thermal treatment

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Armando Hideki Shinohara e Célia Marina de Alvarenga Freire

Data da defesa: 22/02/2006

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**Dissertação de Mestrado Acadêmico**

# **Caracterização e controle nanoestrutural da sílica para fotônica produzida pelo método de aerosol em chama**

Autor: **Rodrigo Guevara Tomazi**  
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

---

**Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente**  
**Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP**

---

**Prof. Dr. Armando Hideki Shinohara**  
**Departamento de Engenharia Mecânica - UFPE**

---

**Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire**  
**Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP**

Campinas, 22 de fevereiro de 2006

## Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, pela escolha do tema e pela orientação segura durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Edmílton Gusken, pela amizade, pela incansável ajuda nas análises e na revisão deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório Ciclo Integrado de Quartzo (LIQC), Allan Caro Mercado, Danilo Leite Dalmon, Fábio Barbosa Pinho, Eduardo Ono, Eric Fugiwara, Juliana Santiago dos Santos, Nadia Marcuz e Robinson Luiz Braga, pelos momentos agradáveis e pelo apoio.

Ao colega Cláudio Roberto da Silveira pelo apoio técnico laboratorial.

À colega Rita Helena Buso Jacon pela ajuda na condução de medidas de FRX e MEV.

Ao Prof. Dr. Armando Hideki Shinohara por possibilitar a realização de medidas de ARX no LNLS, e ao Dr. Raul Fernando Cuevas Rojas pelas valorosas discussões.

A todos os professores e funcionários do departamento que de forma direta ou indireta contribuíram para a minha formação.

Ao Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP pela disponibilização de equipamentos e infra-estrutura para as medidas de BET.

Ao LNLS pela oportunidade de realizar medidas de absorção de raios-X

À CAPES pela ajuda imprescindível através da bolsa de Mestrado.

Às instituições CAPES, CNPq, FAPESP e FINEP/PADCT pelo suporte financeiro ao laboratório, o que permitiu a realização deste trabalho.

“Seja você a mudança que quer no mundo.”

**(Mahatma Gandhi)**

## Resumo

TOMAZI, Rodrigo Guevara. *Caracterização e controle nanoestrutural da sílica para fotônica produzida pelo método de aerosol em chama*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

As preformas nanoestruturadas de sílica produzidas pelo método de aerosol em chama constituem-se em precursores estratégico para aplicações tecnológicas em fotônica, tais como fibras óticas especiais e lentes com elevada transmissividade ótica na região ultravioleta. Para conseguir tais propriedades torna-se de fundamental importância o controle das características nanoestruturais nas preformas de sílica, tais como a distribuição de tamanho de partículas e a nanoporosidade. Neste sentido, a técnica de SAXS foi utilizada no presente trabalho para a caracterização nanoestrutural das preformas de sílica, com o auxílio das técnicas de ARX, BET, MEV e FRX. Com o tratamento matemático dos dados de SAXS pelo método GNOM, foram obtidas curvas de distribuição de tamanhos de heterogeneidades com dimensões entre 1 e 100 nm e, através dos efeitos observados nestas heterogeneidades com: (i) variação da carga em amostras de preformas prensadas uniaxialmente, (ii) variação das condições de temperatura em preformas tratadas termicamente e (iii) incorporação de íons de érbio foi possível estabelecer um entendimento efetivo da nanoestrutura da sílica produzida por aerosol em chama sob o aspecto tanto quantitativo, quanto qualitativo. Este resultado possibilita a determinação e o controle da distribuição de tamanhos de nanopartículas e nanoporos, condições essenciais para o desenvolvimento e a produção de dispositivos avançados de sílica para fotônica.

Palavras-chave: Nanopartículas de sílica, nanoporosidade, aerosol em chama, SAXS, fotônica, tratamento térmico.

## **Abstract**

TOMAZI, Rodrigo Guevara. *Characterization and nanostructural control of silica made by flame aerosol synthesis.*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

The nanostructured silica preform made by the flame aerosol method represents a strategical precursor for technological applications in photonics, such as special optical fibers and high optical transmissivity lenses for ultraviolet radiation. In order to attain such a properties, it becomes particularly important to control the nanostructured characteristics of silica preforms, such as nanoporosity and particle size distribution. In this sense, SAXS technique has been used for the characterization of silica preforms in conjunction of several other techniques, ARX, BET, MEV and FRX. Using the mathematical treatment of SAXS data by the GNOM method, structural heterogeneities in the range 1-100 nm were measured. Additional nanoscale information was observed through various effects induced by: (i) impinging a mechanical stress, (ii) thermal treatment in controlled atmosphere and precise temperature control, (iii) erbium ions doping. It was then possible to attain an effective understanding of nanostructure properties of the high purity flame aerosol silica, both on qualitative and quantitative aspects. The present result allows the control of size and size distribution of nanoparticles and nanopores, that is essential for the development and the production of advanced silica devices for photonics.

Key words: Silica nanoparticles, nanoporosity, flame aerosol synthesis, SAXS, photonics, thermal treatment.

# Índice

|   |      |
|---|------|
| Agradecimentos .....  | iv   |
| Resumo .....  | vi   |
| Abstract .....  | vii  |
| Índice.....   | viii |
| Lista de Figuras .....  | x    |
| Lista de Tabelas .....  | xiii |
| Nomenclatura.....   | xiv  |
| Capítulo 1 .....  | 1    |
| Introdução .....  | 1    |
| Capítulo 2.....   | 5    |
| Fundamentos .....   | 5    |
| 2.1. Método de produção de nanopartículas por aerosol em chama.....                                     | 5    |
| 2.2. Tratamento térmico para a homogeneização .....   | 8    |
| 2.3. Caracterização .....   | 13   |
| Capítulo 3.....   | 15   |
| Materiais e Métodos.....  | 15   |
| 3.1. Processo de produção das preformas.....  | 17   |
| 3.1.1. Deposição da preforma porosa .....   | 17   |
| 3.1.2. Tratamento Térmico para homogeneização .....   | 20   |
| 3.1.3. Dopagem com érbio .....  | 22   |
| 3.2. Técnicas de Caracterização .....   | 23   |
| 3.2.1. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS) .....  | 23   |
| 3.2.2. Absorção de Raios-X (ARX).....   | 26   |
| 3.2.3. Espectrometria de fluorescência de raios-X.....  | 29   |
| 3.2.4. Adsorção de gás N <sub>2</sub> (BET) .....   | 30   |
| 3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....  | 32   |
| 3.3. Metodologias de preparação de amostras.....  | 32   |
| 3.3.1. Preparação de amostras para medidas de SAXS, ARX e FRX .....                                     | 32   |
| 3.3.2. Preparação de amostras para medidas de BET.....  | 33   |
| 3.3.3. Preparação de amostras para medidas de MEV.....  | 34   |
| Capítulo 4.....   | 35   |
| Resultados e Discussões .....   | 35   |
| 4.1. Efeitos dos parâmetros de deposição na nanoestrutura da preforma de sílica produzida por VAD ..... | 35   |
| 4.1.1. Controle dos parâmetros de deposição .....   | 35   |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.1.2. Caracterização de preformas depositadas por VAD.....   | 37        |
| 4.1.2.1. Determinação do perfil radial de densidade por ARX .....   | 37        |
| 4.1.2.2. Determinação das curvas de espalhamento das preformas “as-deposited”<br>por SAXS.....  | 38        |
| 4.1.2.3. Determinação das variações na intensidade de espalhamento ao longo da<br>direção radial por SAXS.....  | 40        |
| 4.2. Efeitos da prensagem uniaxial de preformas nanoestruturadas de sílica produzidas<br>por VAD .....  | 41        |
| 4.2.1. Efeito da variação da carga na densidade das amostras, medida por ARX.....   | 41        |
| 4.2.2. Efeito da carga de prensagem no espalhamento .....   | 42        |
| 4.2.2.1. Tratamento dos dados obtidos por SAXS pelo método de Guinier.....  | 43        |
| 4.2.2.2. Determinação das curvas de distribuição de tamanho de heterogeneidades<br>pelo método GNOM .....   | 44        |
| 4.2.3. Efeito da variação da carga no volume relativo de nanoporos, determinado por<br>BET.....   | 49        |
| 4.2.4. Efeito da variação da carga na distribuição de tamanhos de partículas,<br>determinada pelo tratamento de imagens “Scion Image”/MEV.....                                | 50        |
| 4.2.5. Modelo simplificado para a curva de distribuição de tamanhos de<br>heterogeneidades obtida por GNOM em preformas nanoestruturadas de sílica<br>produzidas por VAD..... | 52        |
| 4.3. Efeito da variação da temperatura de tratamento térmico na nanoestrutura da sílica.....  | 53        |
| 4.3.1. Efeitos da variação da temperatura no perfil radial de densidade, determinada<br>por ARX .....   | 55        |
| 4.3.2.1. Efeito da temperatura no tamanho do raio de giro, determinado pelo método<br>de Guinier .....  | 57        |
| 4.3.2.1. Efeito da temperatura na distribuição de tamanho de heterogeneidades,<br>obtida pelo software SAXS/GNOM.....   | 58        |
| 4.3.3. Efeito da temperatura no volume relativo de nanoporos e na área superficial,<br>determinados por BET.....  | 63        |
| 4.3.4. Imagens MEV da evolução da nanoestrutura do “soot” com a variação na<br>temperatura de tratamento térmico .....  | 64        |
| 4.4. Incorporação de érbio na nanoestrutura da sílica via imersão em solução dopante ..   | 66        |
| 4.4.1. Efeito da concentração de érbio na intensidade de espalhamento.....  | 67        |
| 4.4.1.1. Efeito da dopagem com érbio na distribuição de tamanhos de<br>heterogeneidades .....   | 68        |
| 4.4.2. Correlação entre a densidade, o volume de nanoporos e a dopagem com érbio ..   | 71        |
| 4.5. Correlação entre os resultados obtidos com a prensagem mecânica, com o tratamento<br>térmico e com a incorporação de érbio.....  | 74        |
| 4.6. Modelos elaborados para descrever a nanoestrutura .....  | 76        |
| <b>Capítulo 5 .....</b>   | <b>77</b> |
| <b>Conclusões .....</b>   | <b>77</b> |
| 5.1. Sugestões para trabalhos futuros .....   | 78        |
| <b>Referências.....</b>   | <b>79</b> |

## Lista de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.1. Esquema da formação e crescimento das partículas no processo de aerosol em chama.....   | 7  |
| Figura 2.2. Estrutura de um material particulado durante o processo de consolidação (a); diagrama do modelo de Scherer (b).....   | 12 |
| Figura 3.1. Diagrama geral da metodologia utilizada no trabalho presente.....   | 17 |
| Figura 3.2. Maçarico VAD.....   | 18 |
| Figura 3.3. Diagrama esquemático da câmara de deposição para a produção de preformas de sílica nanoestruturada pelo método VAD.....                                     | 19 |
| Figura 3.4. Forno de Consolidação.....  | 21 |
| Figura 3.5. Perfil de temperatura no interior da mufla.....   | 22 |
| Figura 3.6. Representação esquemática da montagem experimental para medidas de SAXS.....  | 26 |
| Figura 3.7. Representação esquemática da atenuação da intensidade de um feixe de raios-X por absorção.....  | 27 |
| Figura 3.8. Montagem experimental para o posicionamento e deslocamento da amostra....   | 28 |
| Figura 3.9. Representação esquemática da montagem experimental para medidas de densidade pela técnica de ARX.....   | 29 |
| Figura 3.10. Espectrômetro de fluorescência de raios-X, RIX3100.....  | 30 |
| Figura 3.11. Equipamento de medida de adsorção de gás.....  | 31 |
| Figura 3.12. Microscópio Eletrônico de Varredura, JEOL JXA 840A.....  | 32 |
| Figura 3.13. Porta-amostras para medidas de BET.....  | 34 |
| Figura 4.1. Preforma de sílica nanoestruturada com diâmetro uniforme.....   | 37 |
| Figura 4.2. Perfil radial de densidade de preformas nanoestruturadas produzidas por VAD.....  | 38 |
| Figura 4.3. Curvas SAXS das preformas “as-deposited”.....   | 39 |
| Figura 4.4. Curvas SAXS em diversas regiões ao longo da posição radial da preforma.....   | 40 |
| Figura 4.5. Variação do volume e da densidade, obtida por ARX, de amostras prensadas de nanopartículas de sílica produzida por VAD em função da carga de prensagem..... | 42 |
| Figura 4.6. Variação na curva da intensidade de espalhamento com a variação da carga de prensagem.....  | 43 |
| Figura 4.7. Variação do raio de giro em função da variação da carga de prensagem, obtido por “Guinier-plot”.....  | 44 |
| Figura 4.8. Distribuição bimodal de tamanho de heterogeneidades.....  | 45 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 4.9. Distribuição de tamanhos de heterogeneidades: (a) da amostra da preforma “as-deposited”, (b) da amostra prensada com 5 MPa, e (c) da amostra Prensada com 30 MPa. Redução acentuada na intensidade de espalhamento integrada (área sob a curva) da Gaussiana associada às heterogeneidades de menores dimensões com o aumento da carga..... | 46 |
| Figura 4.10. Seqüência de curvas de distribuição de tamanho das heterogeneidades associadas à Gaussiana de maior tamanho médio com a variação da carga.....   | 47 |
| Figura 4.11. Evolução da curva de distribuição de tamanho das heterogeneidades associadas à Gaussiana de menor tamanho médio com a variação da carga.....   | 48 |
| Figura 4.12. Evolução do tamanho médio e da intensidade integrada para a Gaussiana de menor tamanho médio em função da variação da carga.....   | 48 |
| Figura 4.13. Variação do volume relativo de nanoporos com a variação da carga de prensagem.....   | 49 |
| Figura 4.14. Distribuição de tamanho de partículas: (a) amostra prensada com 5 MPa, (b) amostra prensada com 30 MPa.....  | 51 |
| Figura 4.15. Modelo elaborado para a distribuição polimodal de heterogeneidades, determinada pelo tratamento de dados SAXS/GNOM.....  | 53 |
| Figura 4.16. Variação dimensional em preformas de sílica produzidas pelo método VAD causadas pelo tratamento térmico com gradiente de temperatura ao longo de seu comprimento.....  | 54 |
| Figura 4.17. Variação no diâmetro da preforma em função da temperatura de tratamento térmico.....   | 55 |
| Figura 4.18. Evolução do perfil radial de densidade com a variação da temperatura de tratamento térmico.....  | 56 |
| Figura 4.19. Curvas de espalhamento para as amostras de sílica nanoestruturada tratadas a diferentes temperaturas.....  | 57 |
| Figura 4.20. Evolução do raio de giro em função da temperatura de tratamento térmico, obtido pelo tratamento dos dados de SAXS pelo método de Guinier.....  | 58 |
| Figura 4.21. Ajuste efetuado pela decomposição da curva de distribuição de tamanhos de heterogeneidades em duas Gaussianas.....   | 59 |
| Figura 4.22. Evolução da primeira (a) e da segunda Gaussiana (b) com o aumento da temperatura de tratamento.....  | 60 |
| Figura 4.23. Evolução da primeira Gaussiana com o aumento da temperatura de tratamento térmico quanto: (a) ao seu raio de giro, e (b) à sua intensidade integrada.....  | 61 |
| Figura 4.24. Evolução da segunda Gaussiana com o aumento da temperatura de tratamento térmico quanto (a) ao seu raio de giro, e (b) à sua intensidade integrada.....  | 62 |
| Figura 4.25. Variação do volume relativo de nanoporos com a variação da temperatura de tratamento térmico obtido pela técnica de BET.....   | 64 |
| Figura 4.26. Variação da área superficial da preforma em função da temperatura de tratamento térmico.....   | 64 |
| Figura 4.27. Alterações na nanoestrutura da preforma com a evolução do processo de densificação. Obtida por MEV. Magnificação de 30000 vezes.....   | 66 |
| Figura 4.28. Aumento na intensidade de espalhamento de amostras de preformas VAD decorrentes da incorporação de íons de érbio.....  | 67 |
| Figura 4.29. Curvas de distribuição de tamanhos de heterogeneidades em amostras de preformas VAD (a) antes e após a (b) dopagem.....  | 68 |

Figura 4.30. Alterações causadas pela incorporação de érbio na curva de distribuição de tamanho das heterogeneidades associadas à: (a) primeira e (b) segunda Gaussiana.....70

Figura 4.31. Variação da intensidade de espalhamento integrada com a dopagem em função da temperatura de tratamento térmico na região central e na região externa para: (a) primeira Gaussiana e (b) segunda Gaussiana.....71

Figura 4.32. Efeitos do tratamento térmico: (a) no perfil radial de densidade , (b) no volume de nanoporos, (c) e na concentração de érbio das preformas de sílica nanoestruturadas.....73

Figura 4.33. Modelos simplificados elaborados para: (a) a estrutura da sílica “as-deposited”, (b) a estrutura da sílica quando prensada, (c) a estrutura da sílica quando tratada termicamente, e (d) quando dopada com íons de érbio.....76

## Lista de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| Tabela 3.1. Programação de rampagem do forno.....   | 21 |
| Tabela 4.1. Condições do processo de deposição para as preformas.....   | 36 |
| Tabela 4.2. Variação do parâmetro $R^2$ em função do número de Gaussianas utilizadas no ajuste.....   | 45 |
| Tabela 4.3. Diâmetro médio de nanopartículas de sílica VAD, determinado através do tratamento de dados SAXS e do tratamento de imagens MEV.....                     | 51 |
| Tabela 4.4. Variações no tamanho médio das partículas, observadas pelo tratamento de imagens MEV e pelo tratamento de dados SAXS em função da razão $H_2/O_2$ ..... | 53 |
| Tabela 4.5. Efeito da prensagem mecânica, do tratamento térmico e da incorporação de érbio na nanoestrutura da sílica.....  | 75 |

## Nomenclatura

SAXS – Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (“Small Angle X-ray Scattering”)

ARX – Absorção de Raios-X

FRX – Espectrometria de fluorescência de Raios-X

BET- Adsorção de Gás N<sub>2</sub>, desenvolvida por Brunnauer, Emmett e Teller

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

VAD- Deposição Axial em Fase Vapor (“Vapor-phase Axial Deposition”)

Si – silício

SiO<sub>2</sub> – sílica ou óxido de silício

SiCl<sub>4</sub> – cloreto de silício

GNOM – Generis Nomenclator, software desenvolvido para o tratamento de dados SAXS

# Capítulo 1

## Introdução

A sílica nanoestruturada é um dos materiais utilizados para a fabricação de dispositivos para aplicações tecnológicas de alto desempenho, como por exemplo, as fibras óticas amplificadoras especiais (PAN, J. J., 2003), lentes especiais com elevada transmissividade ótica à radiação ultravioleta (KOPITKOVAS, G., 2004) e materiais de ultra-baixa expansão térmica para aplicações espaciais (site: [http://www.insaco.com/MatPages/corning\\_ule\\_glass.asp](http://www.insaco.com/MatPages/corning_ule_glass.asp)). Para estas aplicações, a sílica deve apresentar elevada homogeneidade radial na nanoestrutura de modo a garantir as propriedades especiais para cada aplicação, como por exemplo, uma elevada incorporação e homogeneização de átomos de érbio na estrutura da sílica para produção de fibras óticas amplificadoras de alto desempenho e uma ultra-alta homogeneidade radial no índice de refração em lentes UV e utilizadas na litografia (IKUSHIMA, A.J., 2000), na fabricação de “microchips” de elevada integração.

Desta forma, é necessário controlar as características nanoestruturais da sílica no processo de fabricação. Neste contexto, o método de aerosol em chama para a produção de sílica nanoestruturada apresenta uma série de vantagens para a fabricação destes dispositivos, por permitir o controle das características nanoestruturais da sílica através do controle de seus parâmetros de processo (WOOLDRIDGE, M. S., 1998). Após a produção da sílica nanoestruturada pelo método de aerosol em chama, pode-se submetê-la a um tratamento térmico para a homogeneização de sua nanoestrutura (OGATA, D., 2001).

Posteriormente, a sílica é submetida a um tratamento termoquímico para a remoção de impurezas, em especial, as hidroxilas (CHIDA, K., 184).

Como o tratamento térmico mostrou-se bastante efetivo na homogeneização da nanoestrutura da sílica, muitos esforços foram dirigidos no sentido de compreender os efeitos do tratamento térmico na nanoestrutura da sílica, assim como de desenvolver metodologias para caracterizar a evolução da nanoestrutura com a evolução do tratamento térmico.

No sentido de descrever os efeitos do tratamento térmico na nanoestrutura de sistemas de partículas, vários modelos foram elaborados, dentre os quais, destacam-se: o modelo de Frenkel (FRENKEL, J., 1945), o modelo de Mackenzie e Shuttleworth (MACKENZIE, J. K., 1949), o modelo de Scherer (SCHERER, G. W., 1977), e mais recentemente, o modelo de “clusters”, mais preciso em relação aos modelos anteriores para descrever a evolução da nanoestrutura de sistemas de partículas com a elevação da temperatura, desde o início do coalescimento das nanopartículas até o colapsamento total dos poros fechados (ZANOTTO, E. D., 2001).

Para avaliar a nanoestrutura de um sistema de partículas de sílica produzido por aerosol em chama, várias metodologias de análise foram desenvolvidas. Beaucage determinou a distribuição de tamanho de partículas, a área superficial e o tamanho médio dos poros, utilizando as técnicas de adsorção de gás N<sub>2</sub>, desenvolvida por Brunnauer, Emmett e Teller (BET) e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) (BEAUCAGE G., 2004). Tomiyama determinou como varia a distribuição de tamanhos de heterogeneidades com a variação da razão da mistura dos gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> na chama durante o processo de síntese e nucleação das partículas (TOMIYAMA, M., 2002). Cho determinou a distribuição de tamanhos e a morfologia de agregados por espalhamento de luz (CHO, J., 2000). Hyeong-Lee, utilizando a técnica de SAXS, obteve a distribuição de tamanhos de partículas e de aglomerados (HYEON-LEE, J., 1998), enquanto que Green, determinou o tamanho, a fração volumétrica e a taxa de nucleação das partículas (GREEN D. L., 2003). Gelb, utilizando a técnica de BET, estimou a distribuição de tamanhos de poros e de

partículas por BET (GELB, L. D., 1998). Em geral, a estimativa da dimensão média das nanopartículas era feita através de análises de imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), porém nestas análises, o diâmetro das partículas analisadas era medido uma a uma separadamente, tornando-as muito demoradas mesmo com a aquisição de um número relativamente baixo de dados (inferior a 1000 contagens), além da dificuldade para analisar aglomerados e partículas não-esféricas. Outra técnica bastante utilizada é a técnica de BET, capaz de determinar o volume relativo de nanoporos e a área superficial destes sistemas de partículas. Porém, esta técnica apresenta limitações no sentido de não ser capaz de detectar poros fechados, não sendo adequada para caracterizar sistemas em estágios mais avançados de consolidação, onde os vazios não estão todos interconectados e não há possibilidade do gás penetrar nos poros internos. Desta forma, as técnicas de caracterização que utilizam a incidência de uma radiação sobre a amostra, como a técnica de absorção de raios-X (ARX), para a determinação da densidade (GLANTSCHNING, W., 1987), e principalmente a técnica de SAXS, para a determinação da distribuição de tamanhos de poros e de partículas, da área superficial (KRANOLD, R., 1985), (LONG G. G., 1990), (MULATO, M., 1996), tornam-se bastante vantajosas em relação às técnicas de BET e de análise de imagens, por permitir uma caracterização mais completa da estrutura da amostra, pois seus resultados trazem informações de todo o volume da região da amostra atravessada pelo feixe de raios-X, independente do fator de forma das partículas e dos poros, e se os vazios estão interconectados ou fechados, além de serem mais rápidas, comparadas às técnicas de BET e de análise de imagens.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar e controlar a nanoestrutura da sílica produzida por aerosol em chama utilizando tratamentos térmicos para obter maior homogeneização estrutural, ou seja, avaliar como evoluem os efeitos de coalescimento das partículas e fechamento dos nanoporos na nanoestrutura com o aumento da temperatura de tratamento térmico, além dos efeitos da variação de temperatura nas características nanoestruturais ao longo da direção radial das preformas de sílica produzidas por aerosol em chama.

Assim, no presente trabalho foi possível determinar a distribuição de tamanhos de nanoporos e de nanopartículas pelo tratamento matemático da curva de intensidade de espalhamento obtida por SAXS pelo método GNOM, distinguindo o espalhamento causado pelos nanoporos do espalhamento causado pelas nanopartículas através da correlação entre a curva de distribuição de tamanhos de heterogeneidades obtida por GNOM com os resultados obtidos pelas técnicas de ARX e BET e pelo tratamento de imagens MEV pelo Scion Image, tanto em amostras prensadas mecanicamente variando-se a carga, quanto em amostras tratadas termicamente variando-se a temperatura de tratamento. Para verificar os resultados obtidos através desta metodologia, as amostras foram dopadas com érbio e analisadas por FRX e SAXS. Através da relação diretamente proporcional entre a concentração de érbio e as variações na intensidade de espalhamento e conseqüentemente, das variações na curva de distribuição de tamanhos de heterogeneidades, pode-se notar a adequação da metodologia desenvolvida neste trabalho para a caracterização de preformas de sílica produzidas por aerosol em chama.

A metodologia utilizada neste trabalho mostrou-se muito útil na caracterização de preformas nanoestruturadas, permitindo um controle efetivo de suas características nanoestruturais, condição essencial para desenvolver dispositivos fotônicos para aplicações de vanguarda.

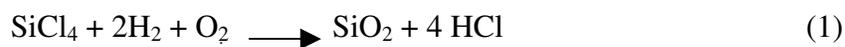
## Capítulo 2

### Fundamentos

#### *2.1. Método de produção de nanopartículas por aerosol em chama*

O método de aerosol em chama é versátil e bastante útil na fabricação de dispositivos de sílica nanoestruturada para fotônica porque apresenta a vantagem de permitir controlar a dimensão e a distribuição de tamanho das partículas produzidas através do controle dos parâmetros de processo (SUZUKI, C.K., 1998). Nestes métodos, os parâmetros de processo influenciam fortemente na formação da nanoestrutura do material, parâmetros tais como a temperatura e o tempo de residência das partículas na chama (KAMMLER, H. K., 2001).

O método de aerosol em chama produz nanopartículas de sílica através de reações de hidrólise e oxidação de haletos metálicos de silício injetados por um maçarico em chama de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (SANADA, K., 1995), conforme descreve a equação (1). As partículas formadas são depositadas em um substrato de sílica em rotação, formando assim o material poroso.



A formação das nanopartículas envolve os estágios de nucleação, de crescimento das partículas e de aglomeração de partículas primárias (ULRICH, G. D., 1984). No estágio de nucleação, ocorre uma mudança de fase, do estado gasoso para o estado condensado, formando as partículas primárias, que são relativamente estáveis, pois uma vez formadas, não sofrem re-evaporação (ULRICH, G. D., 1971). Como as taxas de reação e nucleação são instantâneas em comparação à taxa de crescimento das partículas, deduz-se que o estágio de nucleação é determinante nas características finais das partículas formadas (ULRICH, G. D., 1977).

Os estágios de crescimento das partículas primárias e de formação dos agregados ocorrem devido às colisões entre partículas durante o desenvolvimento dos particulados (ULRICH, G. D., 1982), sendo que a taxa de colisões entre as partículas é determinante para o tamanho das partículas e agregados formados. Os fatores dos quais depende a taxa de colisão entre partículas em chama são: a temperatura, a concentração e o tempo de permanência das nanopartículas em chama, que podem ser controlados através do controle dos parâmetros de processo (SUZUKI, C. K., 2000), (ONO, E., 2003), tais como, a vazão e a razão das misturas dos gases  $H_2$  e  $O_2$ , a geometria do maçarico, o fluxo do gás de arraste e o posicionamento do maçarico em relação à superfície de deposição das partículas produzidas.

Em chama, as colisões entre as partículas primárias causam o coalescimento, formando partículas esféricas maiores, porém, devido à alta viscosidade da sílica, colisões envolvendo estas partículas maiores e partículas primárias podem fazer com que estas venham a se unir sem que ocorra o coalescimento, formando assim agregados de partículas (IZAWA, T., 1987). Na figura 2.1, se observa a formação e o crescimento de partículas em chama através de uma representação esquemática.

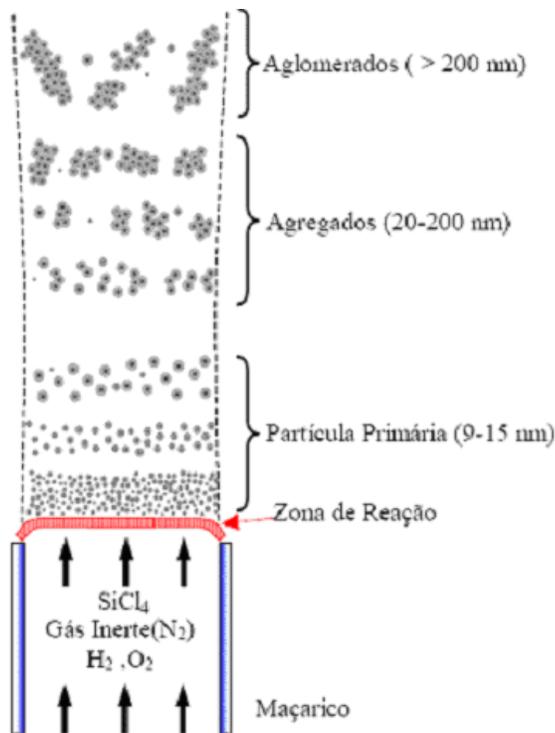


Figura 2.1. Esquema da formação e crescimento das partículas no processo de aerosol em chama, de acordo com Ulrich (ULRICH, G. D., 1977).

A deposição das finas partículas de sílica no substrato ocorre pelo efeito “thermophoresis”, pois este é conduzido em chama em direção à superfície relativamente mais fria do substrato, devido ao gradiente de temperatura com a região de síntese e nucleação das partículas, dando origem à formação do corpo poroso, denominado preforma (KAMMLER, H. K., 2001).

Dentre os métodos de produção de partículas por aerosol em chama, destaca-se o método de deposição axial em fase vapor (VAD), que, além de permitir controlar a nanoestrutura através de seus parâmetros de processo, apresenta-se flexível quanto às dimensões da preforma a ser produzida, com a vantagem adicional de não ter limite quanto à dimensão da preforma (“soot”) por este método (IZAWA, T., 1987).

## **2.2. Tratamento térmico para a homogeneização**

O processo de tratamento térmico para a consolidação de preformas de sílica produzidas por aerosol em chama é de fundamental importância no sentido de homogeneizar sua nanoestrutura, diminuindo a quantidade de centros espalhadores de raios-X a baixo ângulo (OGATA, D., 2001).

O processo de consolidação de sistemas de partículas, como os sistemas de sílica nanoestruturada produzidos por métodos de aerosol em chama, compreende dois estágios: a transição de poros interconectados para o estado de poros fechados e o colapsamento dos poros fechados (SEKIYA, E., 2001). Geralmente, o processo de consolidação pode ser considerado apenas como um fenômeno físico, onde mecanismos de transporte de massa, difusão e fluxo viscoso, reduzem a área superficial do corpo.

O processo físico que controla a cinética de densificação de corpos vítreos porosos através da redução da área superficial é bem conhecido. Geralmente, a energia superficial das partículas é a força motriz para o processo, enquanto o mecanismo de fluxo viscoso é o mecanismo pelo qual a área superficial é minimizada. Neste sentido, diferentes modelos foram desenvolvidos para explicar a cinética de consolidação de sistemas de partículas vítreas, sendo que os principais são: (a) o modelo de Frenkel, (b) o modelo de Mackenzie e Shuttleworth, (c) o modelo de Scherer e o mais recente, (d) o modelo de “clusters”. O modelo da sinterização viscosa, de Frenkel (FRENKEL, J., 1945), o pioneiro na descrição da evolução da nanoestrutura com o tratamento térmico, consegue somente boas aproximações para os estágios iniciais do processo de consolidação de sistemas de partículas esféricas. Mackenzie e Shuttleworth (M. S.) (MACKENZIE, J. K., 1949) desenvolveram um modelo para explicar o último estágio de consolidação, onde a densidade relativa (razão entre a densidade do corpo e a densidade teórica de seu(s) componente(s)) é superior a 0,9 e o sistema é composto por poros fechados. Scherer (SCHERER, G. W., 1977) desenvolveu um modelo considerando um vetor geométrico para representar a sinterização das partículas. Assim como Frenkel, em seus cálculos considerava que a energia dissipada no fluxo viscoso se estabilizava com a variação de

energia resultando na redução da área superficial. Seu modelo pode descrever o processo de consolidação de amostras vítreas a partir de baixos valores de densidade relativa, 0,15 até 0,94. Seu modelo também pode ser aplicado para o estudo do processo de consolidação de amostras com alta densidade relativa. Os modelos de Scherer e Frenkel se equivalem para o início do processo de consolidação. O modelo de Scherer foi aplicado com muito sucesso para descrever o processo de sinterização de sistemas porosos de nanopartículas de sílica produzidos por aerosol em chama. Nestes casos, a distribuição de tamanho de poros era necessária para os cálculos (ZANOTTO, E. D., 2001).

O modelo de “clusters” (ZANOTTO, E. D., 2001), mais recente, é o que melhor descreve a evolução da nanoestrutura com o tratamento térmico, pois considera que o estágio inicial (estágio de Frenkel) e o estágio final (estágio de M. S.) do processo de consolidação ocorrem simultaneamente, e foi desenvolvido para trabalhar com sistemas de partículas, tanto com distribuição de tamanhos monodispersa, quanto polidispersa. O modelo considera a retração total da amostra como a somatória das retrações de cada aglomerado de partículas. Os dados necessários para calcular a cinética de sinterização são: a viscosidade em função da temperatura, a energia superficial do vidro e a distribuição de tamanhos de partículas (CUTLER, I. B., 1989). Através deste modelo, o fator de forma das partículas e o fator de forma dos poros não são necessários para descrever a cinética de sinterização.

#### a) Modelo de Frenkel

O modelo de Frenkel oferece a descrição para o princípio do processo de sinterização em sistemas monodispersos de partículas esféricas (FRENKEL, J., 1945). A expressão (2) é usada para descrever a retração do material, enquanto que a expressão (3) descreve a variação na densidade durante o processo de sinterização:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8\eta(T)r} t, \quad (2)$$

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\rho_g} \left( 1 - \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r} \right)^{-3}, \quad (3)$$

onde,  $L_0$  é o diâmetro inicial do corpo,  $\Delta L$  é a retração linear do corpo após um tempo  $t$  de tratamento térmico,  $\eta(T)$  é a viscosidade do material em função da temperatura,  $\gamma$  é a energia superficial do material,  $r$  é o raio da partícula,  $\rho_0$  é a densidade do corpo antes do início do tratamento térmico e  $\rho_g$  é a densidade teórica do material.

A equação utilizada para prever a retração apresenta desvios para sistemas de partículas não esféricas (AGARWAL, A., 1997), portanto, para contabilizar o efeito do fator de forma na cinética de sinterização se utiliza uma constante de fator de forma, que varia de 1,8 a 3, segundo a literatura. Quando a cinética de sinterização de partículas esféricas é comparada à cinética de sinterização de partículas com outros formatos de mesma distribuição de tamanhos, não se leva em conta apenas o formato, mas sim o empacotamento, que é diferente. Deste modo, o real efeito da forma das partículas na sinterização ainda não pode ser descrito.

O modelo de Frenkel considera que o processo de sinterização é isotrópico em 3 coordenadas espaciais, aproximando as partículas a cubos. Deste modo, cada partícula teria 6 partículas vizinhas, podendo desenvolver 6 “necks” no início do processo. Entretanto, dados experimentais para sistemas de partículas esféricas de sílica vítrea com estreita faixa de distribuição de tamanho, apontam que a quantidade de “necks” desenvolvidos por partículas no início do processo de sinterização é, em médio, de 5 (SCHERER, G. W., 2001).

#### b) Modelo de Mackenzie e Shuttleworth

No caso de materiais com elevada densidade relativa ( $\rho_0 > 0,9 \rho_g$ ), onde os poros já não estão interconectados, o modelo de M. S. é utilizado para prever a taxa de

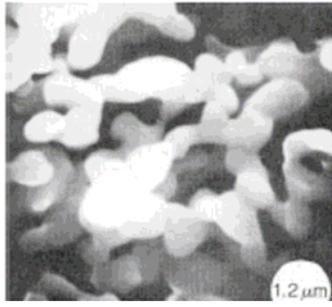
densificação (MACKENZIE, J. K., 1949). A cinética original descrita pelo modelo M. S., sem aproximações, é expressa como:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2a(\rho,t)\eta(T)}(1-\rho), \quad (4)$$

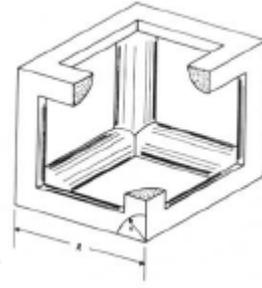
onde  $a$  é o raio dos poros esféricos. Embora o modelo descrito por M. S. trabalhe em um estágio de sinterização avançado, onde os contornos das partículas já tenham desaparecido, a distribuição de tamanho dos poros é dependente da distribuição inicial de tamanhos de partículas.

#### c) Modelo de Scherer

O modelo de Scherer (SCHERER, G. W., 1977), para representar um material particulado durante a evolução do processo de consolidação de um material particulado (Figura 2.2.a) utiliza como diagrama uma célula cúbica com cilindros interconectados (Figura 2.2.b), que representam uma série de partículas, que neste caso, estão alinhadas ao longo de uma aresta desta célula cúbica e, por isso, cada partícula possui poucas partículas vizinhas, tendo assim um baixo número de contatos. Este modelo é excelente para prever a cinética de sinterização de materiais compostos por nanopartículas produzidas por meio de aerosol em chama. Embora este modelo possa ser aplicado em sistemas de alta densidade relativa, a geometria da célula unitária considerada é muito diferente da geometria dos agregados. Entretanto, desde que o equacionamento utilizado seja independente do fator de forma das partículas, diferentemente de outros modelos, o modelo de Scherer pode ser aplicado para materiais particulados produzidos por aerosol em chamas sob diferentes estágios de sinterização, obtendo ótimos resultados (SCHERER, G. W., 2001).



(a)



(b)

Figura 2.2. Estrutura de um material particulado durante o processo de consolidação (a); diagrama do modelo de Scherer (b) (SCHERER, G. W., 1977).

#### d) Modelo de “clusters”

O modelo de “clusters” é o que melhor explica as alterações na nanoestrutura com a evolução do processo de consolidação, aponta que o modelo M. S. não descreve de modo preciso o estágio final de sinterização de sistemas polidispersos de partículas amorfas (GUTZOW, I., 1995), sugerindo que as partículas menores sinterizam preferencialmente no início do processo de tratamento térmico nos vazios entre as partículas maiores, que sinterizam apenas no final do processo, assumindo assim que os estágios de Frenkel e de M. S. ocorrem simultaneamente para partículas de diferentes tamanhos (ZANOTTO, E. D., 2001). Deste modo, para um sistema polidisperso de distribuição de partículas cuja fração volumétrica de partículas de raio  $r$  é de  $v_r$ , a cinética de densificação pode ser descrita pela seguinte expressão:

$$\rho(r,t) = \frac{\sum_r [\rho_F(r,t)\xi_r\theta_F(t_{0,8}-t) + \rho_{MS}(r,t)\theta_{MS}(t_{0,8}-t)]v_r}{\sum_r [v_r\xi_r\theta_F(t_{0,8}-t) + \rho_{MS}(r,t)\theta_{MS}(t_{0,8}-t)]}, \quad (5)$$

onde  $\rho(r,t)$  é a densidade relativa para cada partícula, em função de seu raio e do tempo de tratamento  $t$ ,  $t_{0,8}$  é o tempo de tratamento térmico onde  $\rho(r,t) = 0,8$ , as funções  $\theta_F$  e  $\theta_{MS}$  alternam valores entre 0 e 1, sendo que  $\theta_F$  é igual a 1 e  $\theta_{MS}$  é igual a 0, quando  $t < t_{0,8}$  e os valores são invertidos quando  $t > t_{0,8}$ ,  $v_r$  é a fração volumétrica de partículas de raio  $r$ ,  $\xi$  é

a capacidade de cada partícula em formar “necks”, e pode ser calculada a partir da distribuição de tamanhos de partícula a partir da expressão  $\xi = 1/r^c$ , onde  $c$  é uma constante dependente da distribuição de tamanhos de partículas.

Para o caso de materiais particulados em estágios avançados de sinterização, os raios dos poros em função da densidade e da temperatura,  $a(\rho, T)$ , na equação (4) são ajustados para assegurar a continuidade da função  $\rho(r,t)$  quando o processo de sinterização evolui do estágio de Frenkel para o estágio de M. S., e a expressão (5) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\rho(r,t) = \sum_r \left[ \frac{\rho_0}{\rho_g \left(1 - \frac{3\gamma}{8\eta(T)r}\right)^3} \theta(t_{0,8} - t) + \left(1 - \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_g}\right) e^{\left(\frac{-3\gamma}{2a(r,\rho,t)\eta(T)}\right)}\right) \theta(t - t_{0,8}) \right] v_r. \quad (6)$$

### 2.3. Caracterização

Os modelos desenvolvidos ajudam a estimar os efeitos do tratamento térmico na nanoestrutura do material e explicá-los, porém se faz necessário o uso de técnicas de caracterização para avaliar seus efeitos.

Geralmente, a caracterização nanoestrutural das amostras se dava pela análise de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), por onde era possível obter informações sobre o tamanho de partículas e de poros ou o grau de aglomeração, porém, nestas análises, o diâmetro das partículas analisadas era medido um a um separadamente, portando a aquisição de dados era demorada mesmo para uma quantidade de dados inferior a 1000. Além disso, a caracterização da nanoestrutura por análise de imagens trazia certas dificuldades quando partículas não-esféricas e aglomerados eram encontrados (LEE, B.W., 2001).

Utilizando-se outras técnicas de caracterização, como por exemplo, a técnica de adsorção de gás nitrogênio (BET), podem-se quantificar os nanoporos e sua distribuição de tamanhos, medir a área superficial e determinar do tamanho médio de partículas (SING, K. S. W., 1998). Entretanto, esta técnica é destrutiva, necessita trabalhar a baixas temperaturas, além do problema do gás nitrogênio não penetrar em poros fechados, impossibilitando sua detecção por esta técnica. A técnica de espalhamento de luz também pode ser usada para a análise da estrutura da sílica, porém, através desta técnica torna-se muito difícil a análise de estruturas com dimensões inferiores a 50 nm (SHU, J., 2005).

A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) é bastante apropriada para a caracterização de preformas de sílica nanoestruturadas produzidas pelo método de aerosol em chama, pois se apresenta muito vantajosa em relação às demais técnicas, possibilitando obter informações de um número de eventos muitas ordens de magnitude superior as outras técnicas correspondente à região da amostra atravessada pelo feixe de raios-X. Também por detectar heterogeneidades presentes no interior de aglomerados e de regiões densas não-detectadas por BET, além de permitir uma análise bastante precisa de heterogeneidades com dimensões na faixa de 1-100 nm, esta é amplamente utilizada na caracterização de sistemas de nanopartículas e nanoporos.

A técnica de SAXS pode ser utilizada tanto na caracterização de sistemas monodispersos de distribuição de heterogeneidades, quanto em polidispersos, independente da geometria dos centros espalhadores, permitindo analisar a homogeneidade da estrutura em escala de 1-100 nm e determinar a distribuição de tamanhos de partículas e de poros.

## Capítulo 3

### Materiais e Métodos

As preformas de sílica nanoestruturadas foram sintetizadas em uma câmara de deposição instalada no Laboratório Ciclo Integrado de Quartzo (LIQC) da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da Unicamp, variando-se seus parâmetros de processo, tais como: o maçarico VAD, tanto a sua geometria quanto o seu posicionamento (ângulo e distância em relação ao substrato), o fluxo de  $\text{SiCl}_4$  e o fluxo dos gases reagentes, para estudar seus efeitos na nanoestrutura da preforma. Na etapa de consolidação, os principais parâmetros, tais como o tempo, a temperatura e a atmosfera foram controlados de acordo com as condições “standart” do LIQC. Após a deposição, usinaram-se quatro preformas e prepararam-se amostras através da prensagem uniaxial das partículas variando-se a sua carga. Duas preformas, foram conduzidas a um tratamento térmico para a densificação sob um gradiente de temperatura ao longo do comprimento. Tanto nas amostras prensadas mecanicamente, quanto nas amostras tratadas termicamente, foram feitas as seguintes caracterizações: a morfologia do “soot” com microscopia eletrônica de varredura (MEV); medidas de densidade através da técnica de absorção de raios-X (ARX); determinação do volume relativo de nanoporos através da técnica de adsorção de gás nitrogênio (BET) e a distribuição de tamanhos de heterogeneidades através do espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS). As mesmas técnicas de caracterização foram aplicadas na preforma consolidada. As amostras de preformas consolidadas ainda foram submetidas a dopagem

com érbio via imersão, de modo a causar diferenças na curva de intensidade de espalhamento medida por SAXS e permitir identificar a origem do espalhamento. As amostras dopadas com érbio também foram analisadas pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), para determinar a concentração de érbio. Na figura 3.1, é representado o diagrama geral da metodologia experimental utilizada neste trabalho. As preformas foram depositadas de acordo com diversas condições de deposição padronizadas no LIQC. Antes de serem submetidas a qualquer tipo de tratamento, as preformas foram analisadas por SAXS e por ARX, para avaliar a influência dos parâmetros de deposição na homogeneização de sua nanoestrutura. Posteriormente a estas análises, cada preforma foi submetida à prensagem mecânica uniaxial ou a um tratamento térmico, e foram analisadas pelas técnicas de SAXS, ARX, BET e MEV, sendo que as preformas tratadas termicamente foram dopadas com érbio e analisadas por SAXS e FRX, no sentido de determinar a distribuição de tamanhos de nanoporos e de nanopartículas nestas preformas.

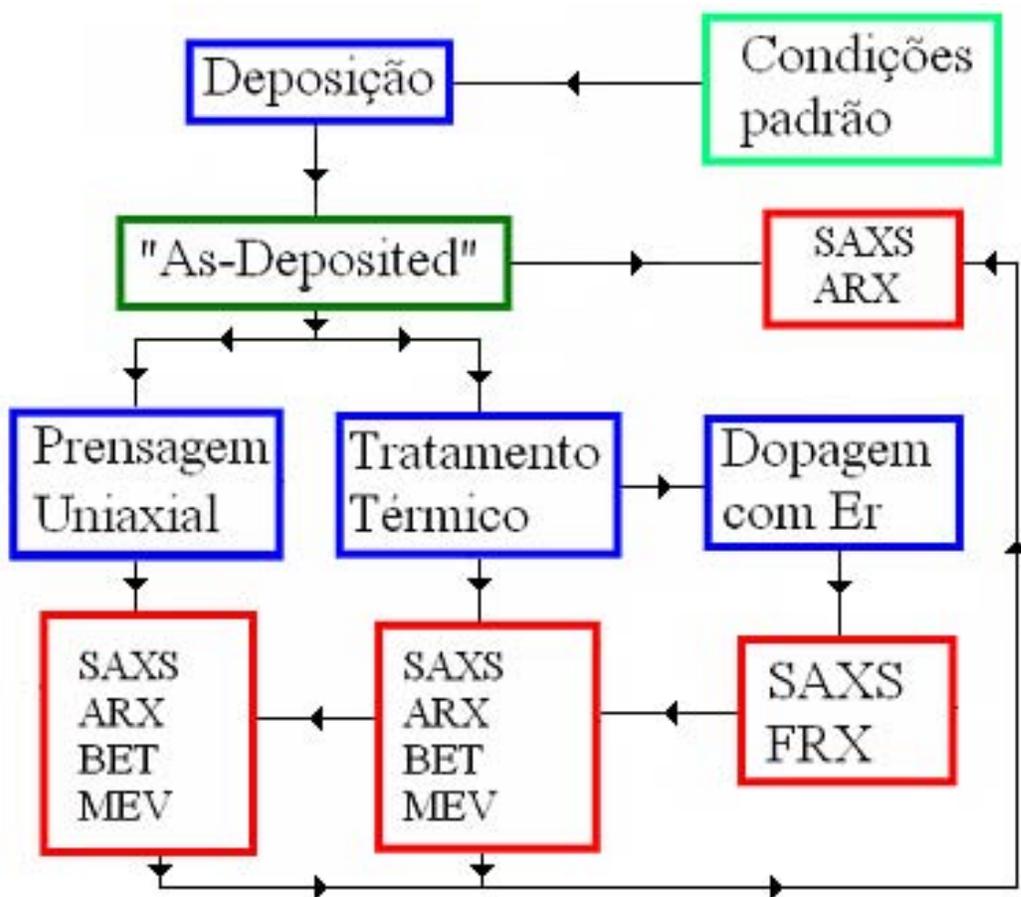


Figura 3.1. Diagrama geral da metodologia utilizada no trabalho presente.

### **3.1. Processo de produção das preformas**

#### **3.1.1. Deposição da preforma porosa**

As preformas nanoestruturadas foram produzidas através da síntese de nanopartículas por aerosol em chama e deposição em forma de preformas cilíndricas, utilizando-se a tecnologia VAD.

No processo VAD, os gases reagentes, o gás de proteção e o  $\text{SiCl}_4$  são injetados através de um maçarico constituído de tubos concêntricos de sílica vítrea dispostos com alta precisão (Figura 3.2), formando vias pelas quais cada insumo é injetado separadamente (SHIMIZU, H., 1998).



Figura 3.2. Maçarico VAD.

A deposição das preformas é feita em uma câmara instalada no Laboratório Ciclo Integrado de Quartzo (LIQC) (Figura 3.3), composta por: (i) um sistema de fixação e deslocamento do alvo, onde são depositadas as nanopartículas e formadas as preformas, acoplado a um controlador de movimentos de rotação e de translação, (ii) um sistema para fixação e posicionamento do maçarico, (iii) câmara digital CCD, (iv) pirômetros ópticos digitais, (v) um sistema de alimentação de  $\text{SiCl}_4$ , (vi) um sistema de controle do fluxo de gases e (vii) um sistema de exaustão e tratamento de efluentes gasosos. Inicialmente, são definidos parâmetros geométricos de processo, tais como o ângulo do maçarico em relação ao alvo e a distância entre o alvo e o maçarico, e assim, o alvo, um substrato de sílica vítrea, é acoplado ao seu sistema de fixação e deslocamento no interior da câmara. O maçarico também é acoplado ao seu sistema de fixação, e posicionado de acordo com as condições definidas. Deste modo, o processo se inicia, com o fluxo dos gases reagentes,

aumentando gradativamente até o valor definido, para aquecer a câmara e posteriormente, dá-se início à vazão do  $\text{SiCl}_4$ . Uma câmara CCD é utilizada no monitoramento do processo de deposição, adquirindo imagens em tempo real do perfil de deposição da preforma, onde as partículas formadas em chama são depositadas. Com o auxílio da imagem obtida pela câmara CCD, através de um sistema automatizado utilizando-se uma plataforma Labview [32], foi efetuado o controle do movimento de translação do substrato em deposição, de forma a manter a distância alvo-maçarico constante. Com o auxílio de dois pirômetros digitais foi possível efetuar a leitura das temperaturas da superfície de deposição da preforma em duas regiões durante o processo de deposição.

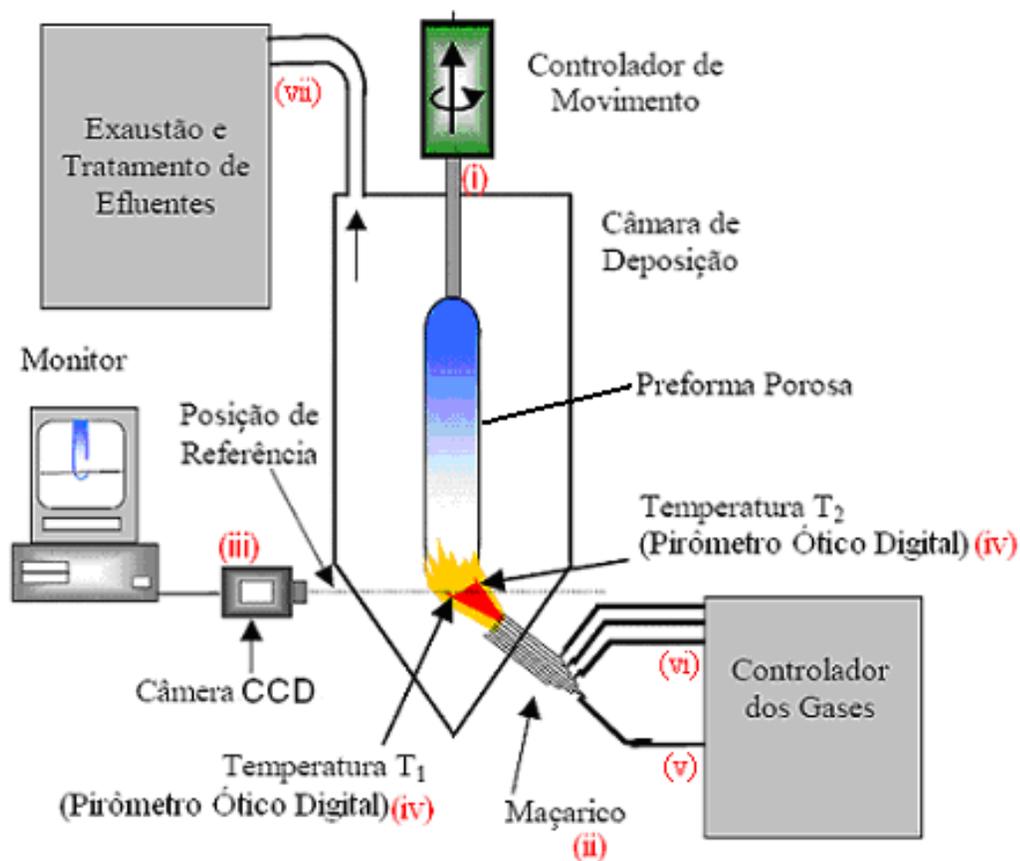
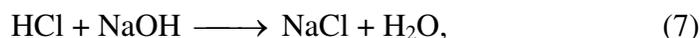


Figura 3.3. Diagrama esquemático da câmara de deposição para a produção de preformas de sílica nanoestruturada pelo método VAD.

As reações de síntese (Equação 1) das nanopartículas têm como subproduto o ácido clorídrico, que é retirado da câmara de deposição pelo sistema de exaustão e conduzido a um sistema de tratamento de efluentes (ONO, E., 2004). Neste sistema os efluentes são neutralizados através da reação com hidróxido de sódio, como descreve a expressão:



### **3.1.2. Tratamento Térmico para homogeneização**

As preformas foram tratadas termicamente em um forno elétrico, o que permite controlar o tempo de residência, a temperatura e a atmosfera de tratamento térmico. O forno elétrico é composto por uma câmara refrataria com elementos de aquecimento de carvão de silício, que são capazes de elevar a temperatura do forno até 1500 °C, uma mufla de sílica e um sistema de rotação e translação da preforma, que permite o deslocamento da amostra pela zona quente, conforme observado na figura 3.4. A zona quente do forno constitui na região de maior uniformidade da temperatura. A temperatura máxima utilizada de programação do forno elétrico foi de 1460°C. O ciclo térmico durante o processo de tratamento térmico foi programado através do sistema PID do controlador de temperatura. Na tabela 3.1 é apresentado o ciclo térmico utilizado durante o processo de tratamento térmico.

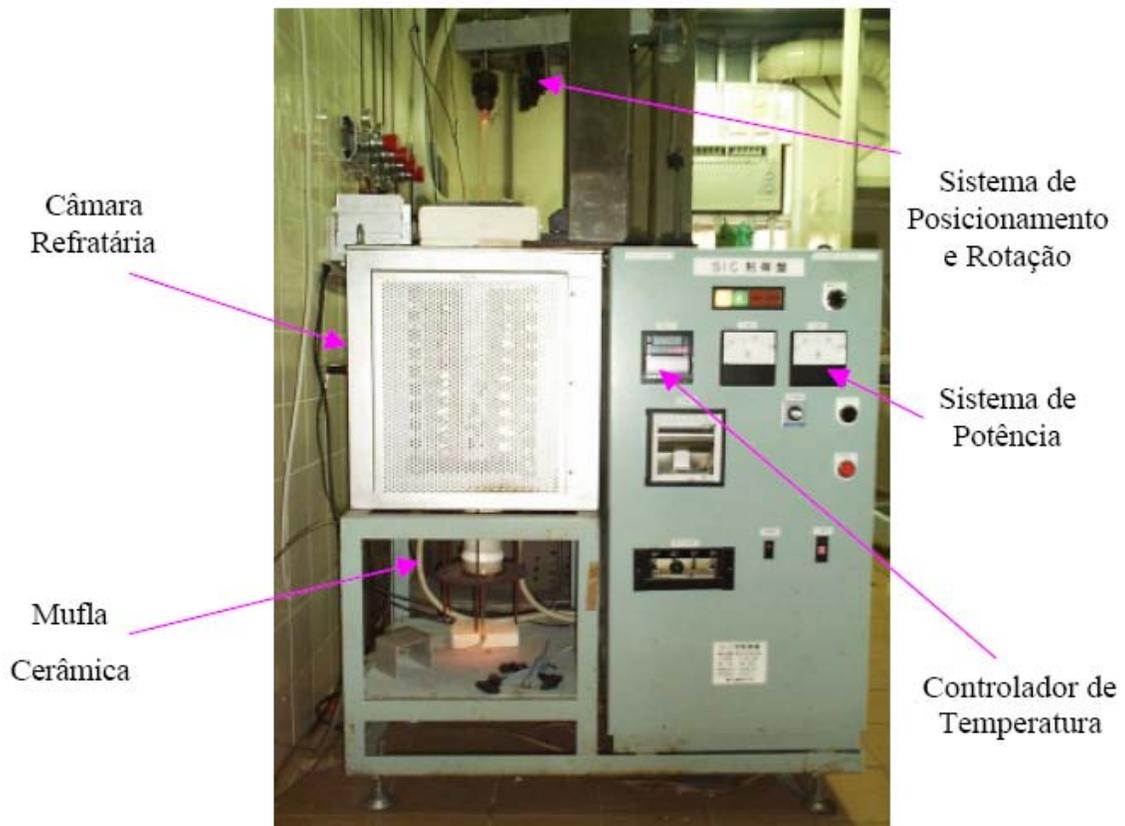


Figura 3.4. Forno de Consolidação das preformas nanoestruturadas.

Tabela 3.1. Programação de rampagem do forno.

| $\theta$ (°C) | Tempo (min) | $\Delta\theta/t$ (°C/min) |
|---------------|-------------|---------------------------|
| 0-45          | 5           | 9                         |
| 45-60         | 2           | 5                         |
| 55-1100       | 105         | 10                        |
| 1100-1350     | 50          | 5                         |
| 1350-1460     | 37          | 3                         |
| 1460-1460     | 180         | 0                         |
| 1460-650      | 162         | 3                         |
| 650-0         | 20          | 5                         |

Através do mapeamento térmico, realizado com o auxílio de um termopar de platina/platina-ródio tipo S, foi possível observar o gradiente de temperatura no interior do forno e de determinar a zona quente do forno (região de máxima temperatura com variação de 10 °C), conforme pode ser observado na figura 3.5 (SEKIYA, E., 2001). Com base no perfil interno de temperatura do forno, as preformas foram posicionadas de modo a manter um gradiente de temperatura ao longo de seu comprimento, sendo que sua região inferior permaneceu no início da zona quente pelo tempo de duas horas.

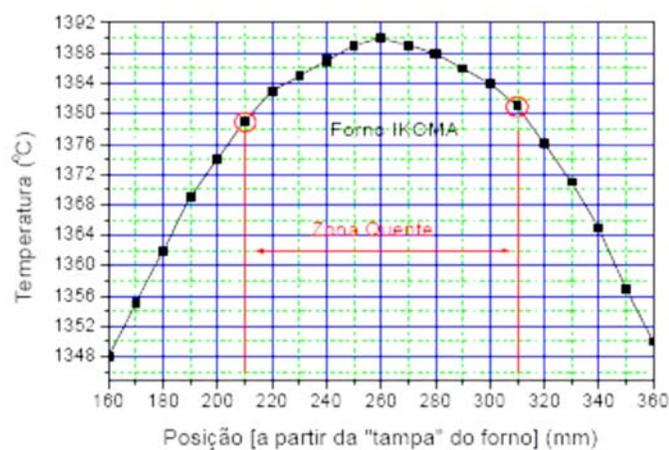


Figura 3.5. Perfil de temperatura no interior da mufla (SEKIYA, E., 2001).

### 3.1.3. Dopagem com érbio

Amostras de preformas tratadas termicamente foram imersas a uma solução alcoólica saturada de érbio (40 g de  $\text{ErCl}_3$  por litro de álcool) por 40 minutos, para a incorporação deste elemento em sua nanoestrutura. A incorporação de érbio tem como finalidade neste trabalho causar variações na intensidade espalhada pelas amostras quando analisadas por SAXS e permitir identificar a origem do espalhamento em termos da localização na nanoestrutura da sílica.

## 3.2. Técnicas de Caracterização

### 3.2.1. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

O espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) é uma técnica de caracterização estrutural muito utilizada a atualidade para na análise de materiais. O comprimento de onda usado para análise estrutural foi da ordem de 1 a 2 Å. No sistema SAXS utilizado no presente trabalho, o tamanho da heterogeneidade está contido no intervalo de 10 a 1000 Å. Pela técnica de SAXS, a análise estrutural é feita a partir da intensidade espalhada por uma amostra quando nela incide um feixe de raios-X. A intensidade espalhada  $I(q)$  pode ser descrita através da expressão (GUINIER, A., 1955):

$$I(q) = I_0 \cdot N \cdot (\rho - \rho_0)^2 \cdot F^2(q), \quad (8)$$

onde  $q$  é o vetor de onda,  $I_0$  é a intensidade espalhada por cada uma de suas heterogeneidades,  $N$  é a quantidade de heterogeneidades,  $\rho$  é a densidade eletrônica da heterogeneidade,  $\rho_0$  é a densidade eletrônica do meio em que esta se encontra e  $F(q)$  esta relacionado ao seu fator de forma. O vetor de onda é um parâmetro associado ao ângulo de espalhamento ( $2\theta$ ) e ao comprimento de onda da radiação utilizada na medida ( $\lambda$ ), conforme descreve a expressão abaixo:

$$q = 4 \cdot \pi \cdot \sin(\theta) / \lambda. \quad (9)$$

Guinier formulou uma aproximação para a intensidade de espalhamento de raios-X a baixo ângulo da seguinte função exponencial em termos do “raio de giro” ( $R_g$ ), raio da partícula em torno de seu centro de massa eletrônico:

$$I(q) = N \cdot I_0 \cdot \exp \left( (-R_g^2 \cdot q^2) / 3 \right). \quad (10)$$

Entretanto, ao formular esta aproximação, Guinier considerou as heterogeneidades como esféricas. Linearizando a equação (10), obtém-se a seguinte relação:

$$\ln I(q) = \ln N \cdot I_0 - (R_g^2/3) \cdot q^2. \quad (11)$$

Em sistemas de distribuição polidispersa de heterogeneidades, como as preformas de sílica produzida por esta técnica, a relação entre  $\ln I(q)$  e  $q^2$  apresenta-se linear em apenas algumas regiões da curva, dentre elas, as regiões de Guinier, onde se encontram os menores valores de  $q$ , que correspondem aos maiores tamanhos de flutuações de densidade eletrônica. A partir destas regiões são realizados os cálculos para a determinação do raio de giro.

O método GNOM (Generis Nomenclator) foi desenvolvido no início da década de 1990 por Semenyuk e Svergun na ex-União Soviética (SEMEMNYUK A.V., 1991), baseado no método de regularização de Tikhonov, e pode ser utilizado para determinar características estruturais tanto de sistemas monodispersos quanto de sistemas polidispersos, para como a distribuição de tamanhos de heterogeneidades, sendo estável a efeitos de ruído e de terminação da curva. Para um sistema polidisperso de distribuição de tamanhos, o método utiliza a seguinte expressão:

$$I(q) = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} D(r) \cdot F(q, r) \cdot dr, \quad (12)$$

onde  $D(r) = m^2(r) \cdot N(r)$ , sendo que  $m(r)$  é o comprimento do espalhamento e  $N(r)$  é a quantidade de heterogeneidades de tamanho  $r$ , e  $I(q)$  é a intensidade espalhada em função do vetor de onda.

Após determinar o valor do raio de giro, pode-se determinar parâmetros estruturais, tais como o tamanho de heterogeneidades. No caso de sistemas de heterogeneidades esféricas, o raio das partículas pode ser determinado através da seguinte relação (GUINIER, A., 1968):

$$R_g^2 = (4/5).R_H^2, \quad (13)$$

onde  $R_H$  é o raio das heterogeneidades.

Para a determinação da intensidade de espalhamento de cada amostra, além da intensidade de espalhamento medida experimentalmente, devem ser considerados as intensidades de espalhamento do meio (ar) e o fator de absorção da amostra, que pode ser obtido através da razão entre a intensidade transmitida e a intensidade incidente na amostra. A seguinte expressão correlaciona estes fatores, corrigindo os dados obtidos experimentalmente e determinando a intensidade de espalhamento:

$$I_{SAXS} = I_{MED} \cdot (I_0/I_T) - I_{PAR}, \quad (14)$$

onde  $I_{SAXS}$  é o valor corrigido da intensidade de espalhamento,  $I_{MED}$  é a intensidade medida experimentalmente,  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente na amostra,  $I_T$  é a intensidade do feixe transmitido e,  $I_{PAR}$ , a intensidade parasítica ou intensidade espalhada pelo meio.

As medidas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) foram realizadas no LIQC, em um equipamento DMAX-2200 da Rigaku International Corporation, utilizando-se um feixe de raios-X com radiação  $CuK_\alpha$  (1,54 Å), filtrada com níquel (Ni), que passa por um conjunto de fendas, que permite controlar suas dimensões com área de secção transversal de aproximadamente  $1\text{mm}^2$ . Após passar pela amostra, onde sofre espalhamento, a radiação segue em direção ao detector, onde esta intensidade espalhada é medida. Utilizou-se o detector proporcional sensível à posição (PSPC), composto por 4096 canais, para medir simultaneamente a intensidade espalhada para várias posições angulares (canais).

Como o feixe direto e a intensidade transmitida pela amostra, em alguns casos, podem ser muito intensos de modo a saturar o detector, utiliza-se um “beam stopper” de

chumbo, com espessura de 1mm, colocado junto ao detector nos canais que receberiam a intensidade transmitida, bloqueando-a, portanto, medindo somente a intensidade espalhada ao longo dos demais canais, justamente o que é de interesse para esta técnica. A figura 3.6 apresenta uma representação esquemática da montagem experimental para medidas de SAXS.

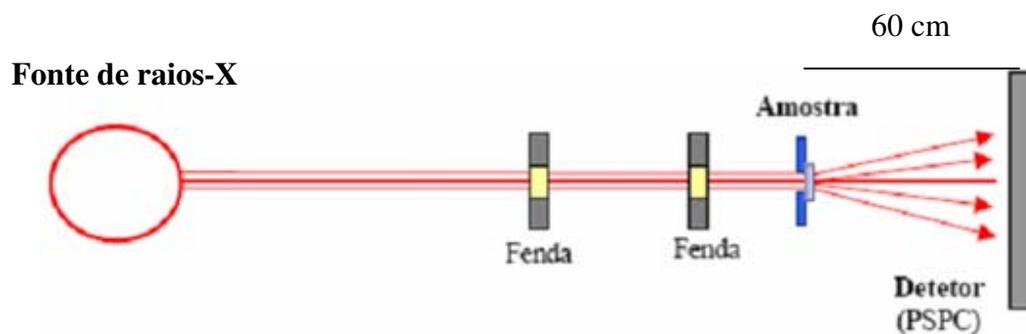


Figura 3.6. Representação esquemática da montagem experimental para medidas de SAXS.

Partindo das curvas de espalhamento SAXS, que relacionam a intensidade e o vetor de onda, existem diversos métodos de tratamentos matemáticos para determinar o valor do raio de giro, associado às heterogeneidades presentes no material. Neste trabalho, foram utilizadas duas destas metodologias: a equação de Guinier, pioneira neste tipo de análise e o método GNOM, que fornece uma distribuição de tamanhos de heterogeneidades através do tratamento dos dados obtidos por SAXS.

### 3.2.2. Absorção de Raios-X (ARX)

Quando um feixe de raios-X incide sobre um corpo qualquer, sofre atenuação, já que parte de sua intensidade é absorvida e também refletida pelo corpo (Figura 3.7) (CULLITY, B. D., 1967).

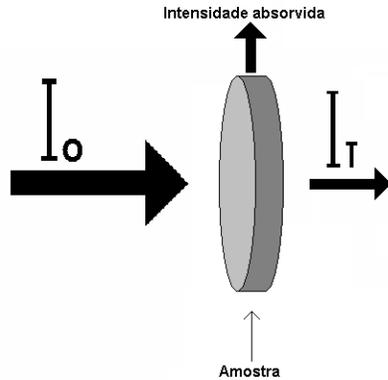


Figura 3.7. Representação esquemática da atenuação da intensidade de um feixe de raios-X por absorção.

A capacidade de um corpo em absorver a radiação, em função da razão entre a intensidades transmitida ( $I_T$ ) e incidente ( $I_0$ ) pode ser descrita pela seguinte expressão:

$$I_T = I_0 \cdot e^{-(\mu/\rho) \cdot \rho \cdot t}, \quad (15)$$

onde  $(\mu/\rho)$  é o coeficiente de absorção de massa, uma constante do material dependente de sua composição elementar e do comprimento de onda utilizado, independente do estado físico em que o corpo atravessado se encontra;  $\rho$  é a densidade do corpo; e  $t$  a espessura. Linearizando a equação (15), é possível determinar diretamente a densidade da amostra através da equação (CULLITY, B. D., 1967):

$$\rho = \frac{1}{t} \left( \frac{\mu}{\rho} \right)^{-1} \cdot \ln \left( \frac{I_0}{I_T} \right), \quad (16)$$

A técnica de ARX é bastante apropriada para a caracterização de “soot” por se tratar de uma técnica de simples instrumentação, de medidas rápidas e não-destrutivas, o que permite o mapeamento radial completo de sua densidade, relacionada ao volume relativo de nanoporos em sua estrutura (GUSKEN, E., 2005).

A técnica de absorção de raios-X (ARX) foi aplicada na determinação da densidade das amostras obtidas de preformas porosas. No LIQC, utilizou-se radiação de cobre e monocromador de silício (111), o que assegurou um feixe monocromático com grau de paralelismo com divergência  $\sim 1$  segundo de arco. Para a detecção dos raios-X transmitido na amostra, fez-se uso de um detector de cintilação. A secção da amostra a ser analisada é fixada sobre um sistema composto por um motor de passo e por dois guias lineares (um guia para movimentar a preforma horizontalmente e outro utilizado para movimentar a amostra verticalmente) (Figura 3.8). A amostra é posicionada de forma que o feixe, cuja área de secção transversal de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ , incida a  $90^\circ$  em relação à superfície da mesma, que é movimentada automaticamente pelo sistema com velocidade constante ( $\sim 0,1 \text{ mm/s}$ ), permitindo determinar, através de uma análise rápida e contínua, o perfil radial da intensidade do feixe transmitido pela amostra. Uma representação esquemática da montagem experimental para medidas de densidade pela técnica de ARX é apresentada na figura 3.9.

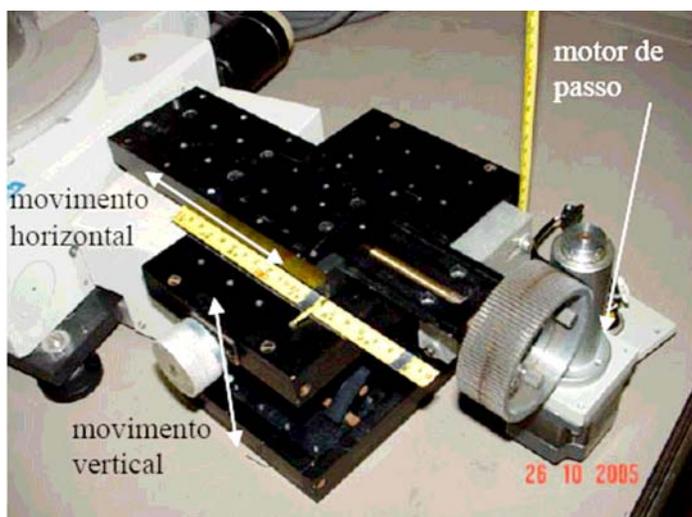


Figura 3.8. Montagem experimental para o posicionamento e deslocamento da amostra na técnica de ARX.

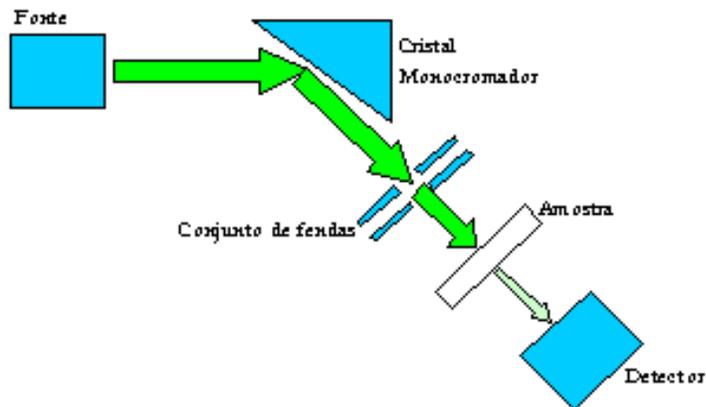


Figura 3.9. Representação esquemática da montagem experimental para medidas de densidade pela técnica de ARX.

### 3.2.3. Espectrometria de fluorescência de raios-X

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) foi utilizada para análises de concentrações de érbio.

O princípio básico da espectrometria de raios-X, é que todo elemento atômico emite um espectro de radiação fluorescente característica, na região de raios-X, quando excitado por uma radiação eletromagnética de alta energia. Através da energia da radiação fluorescente pode-se identificar cada elemento contido no material e quantificar suas concentrações, para isso utilizando as linhas espectrais  $K\alpha$ ,  $K\beta$  e  $L\alpha$ .

Foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios-X da Rigaku Corporation, modelo RIX3100 (Figura 3.10) com tubo de ródio (Rh), e detectores de cintilação e proporcional, e cristais analisadores (LiF, Ge, RX...), de acordo com o comprimento de onda a ser analisado.



Figura 3.10. Espectrômetro de fluorescência de raios-X, RIX3100.

#### 3.2.4. Adsorção de gás N<sub>2</sub> (BET)

O nome BET, da técnica de adsorção de gás, foi designado em homenagem aos três pesquisadores que desenvolveram a teoria de adsorção de gás para efetuarem medidas de área superficial específica, Brunauer, Emmett e Teller, que trabalharam com a isoterma de absorção de multicamadas de gás de forma similar a Langmuir, que equacionou a monocamada adsorvida (BRUNAUER, S., 1938). A isoterma é a relação entre a quantidade de gás adsorvido e a pressão do gás a uma certa temperatura.

A adsorção de gás ocorre em qualquer sólido, sendo dependente da temperatura, pressão e superfície. A adsorção física dos gases é promovida por forças do tipo Van der Waals. O equilíbrio da adsorção física do gás é rápido, pois não envolve energia de ativação e é um processo reversível. O fenômeno de adsorção e a área superficial específica podem ser representados pelas seguintes expressões:

$$\frac{P}{V_{ads} \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c-1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad (17)$$

onde:

P, representa a pressão aplicada;

P<sub>0</sub>, é a pressão de saturação (para o caso do nitrogênio, próximo a 75 Kelvin)

$V_{ads}$ , representa o volume de gás adsorvido a  $P/P_0$ ;

$V_m$ , representa o volume adsorvido em uma camada;

$c$ , representa a constante de adsorção entre as camadas adsorvidas;

$$A_s = \frac{V_m}{V_{molec}} \cdot A_{molec} , \quad (18)$$

onde:

$V_{molec}$ , representa o volume da molécula adsorvida;

$A_{molec}$ , representa a área da secção transversal da molécula adsorvida;

$A_s$ , representa a área superficial da amostra.

Utilizando-se de métodos computacionais, tais como B.J.H. (Barrett, Joyner e Halenda) (BARRETT, E. P., 1951) é possível determinar o tamanho dos poros das amostras através das curvas de isotermas, que correlacionam o volume do gás adsorvido com a pressão relativa de saturação no equilíbrio, desta forma, obtendo a distribuição dos tamanhos de poros.

Para a realização das medidas foi utilizado o equipamento de adsorção de gás Gemini 2375 da Mocromeritics (Figura 3.11) pertencente à Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Termo-Fluídos, UNICAMP.

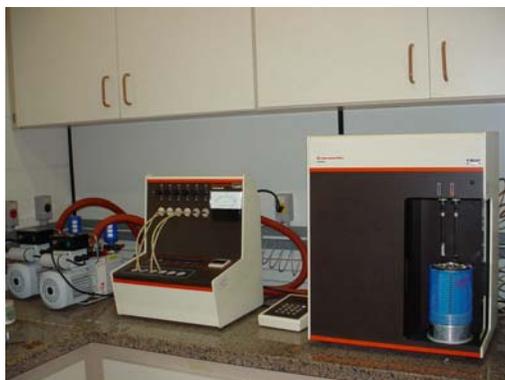


Figura 3.11. Equipamento de medida de adsorção de gás.

### **3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento muito utilizado na caracterização de superfícies, segregações de fases, tamanho e morfologia de partículas, e nas análises de materiais orgânicos e inorgânicos. As imagens obtidas por MEV podem possuir ampliações de 10 a 100.000 vezes. O microscópio eletrônico de varredura utilizado no trabalho foi o JEOL JXA 840A (Figura 2). As imagens obtidas pela técnica de MEV foram tratadas pelo software Scion Image (site: <http://www.scioncorp.com>), a partir do qual foi possível determinar a distribuição de tamanhos de partículas das amostras, medindo o tamanho de cada partícula uma a uma separadamente.



Figura 3.12. Microscópio Eletrônico de Varredura, JEOL JXA 840A.

## **3.3. Metodologias de preparação de amostras**

### **3.3.1. Preparação de amostras para medidas de SAXS, ARX e FRX**

Para este trabalho, foram adotados dois procedimentos distintos de preparação de amostras de preformas de sílica: (a) através da prensagem uniaxial da preforma nanoestruturada produzida pelo método VAD e (b) através do seccionamento transversal da preforma em forma de disco.

### **a) Prensagem uniaxial da preforma nanoestruturada de sílica**

As amostras foram produzidas pela prensagem uniaxial de nanopartículas de sílica VAD. Para cada uma das amostras, foi usado 0,5 g de material (pó de sílica VAD) em um porta-amostras plástico e em seguida este foi prensado uniaxialmente, por aproximadamente 1 minuto, em uma prensa hidráulica, da Maekawa Ltda. A pressão aplicada foi crescente para cada uma das amostras, variando de 5 em 5 MPa no intervalo de 5 a 30 MPa.

### **b) Seccionamento transversal da preforma VAD**

Para a preparação destas amostras, as preformas foram posicionadas em uma serra de fio e cortadas em seções de 1 mm de espessura cada, por um fio de aço, movimentando-se perpendicularmente ao eixo da preforma com velocidade controlada. As regiões mais densas da preforma foram cortadas em uma serra diamantada usando o equipamento Isomet 2000, da Buehler.

### **3.3.2. Preparação de amostras para medidas de BET**

Para a análise de adsorção de gás, técnica conhecida como BET, o material é coletado das mesmas preformas utilizadas para medidas de ARX e SAXS, em pedaços, sendo secados em estufa (para retirada de umidade) e pesados. Posteriormente, coloca-se o material no porta-amostras (Figura 3.13), que é acoplado ao equipamento de medida de BET, sendo realizada as medidas de área específica superficial e de porosidade da amostra.



Figura 3.13. Porta-amostras para medidas de BET.

### **3.3.3. Preparação de amostras para medidas de MEV**

A amostra utilizada nas medidas de ARX e SAXS é desbastada, coletando-se o material da região de interesse. O material coletado é colocado em um béquer contendo acetona, homogeneizado, e com o auxílio de um conta-gotas, adiciona-se algumas gotas desta solução contendo a amostra à superfície de um “stub” (porta amostra do MEV). Após a evaporação da acetona, esta é submetida a um processo de metalização com ouro, para evitar o efeito de estática de cargas elétricas.

## Capítulo 4

### Resultados e Discussões

#### ***4.1. Efeitos dos parâmetros de deposição na nanoestrutura da preforma de sílica produzida por VAD***

##### **4.1.1. Controle dos parâmetros de deposição**

As preformas de sílica nanoestruturada foram sintetizadas pelo método VAD no LIQC, variando-se parâmetros de processo, tais como o fluxo de  $\text{SiCl}_4$ , o gás inerte e seu fluxo (F.G.-1 e F.G.-2), a razão da mistura dos gases  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , a distância (d) e o ângulo ( $\alpha$ ) do eixo do maçarico em relação ao alvo, que causam interferência na temperatura da superfície de deposição (T), como pode ser observado na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Condições do processo de deposição para as preformas.

| Preformas | Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm) | Fluxo de O <sub>2</sub> (sccm) | F.G.-1 (sccm) | F.G.-2 (sccm) | Gás inerte     | Fluxo de SiCl <sub>4</sub> (sccm) | d (mm) | $\alpha$ | T (°C) |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|---------------|----------------|-----------------------------------|--------|----------|--------|
| S-1       | 7000                           | 3500                           | 1200          | 500           | Ar             | 360                               | 40     | 50°      | 960    |
| S-2       | 4000                           | 4000                           | 200           | 1000          | Ar             | 360                               | 40     | 50°      | 820    |
| S-3       | 6000                           | 4000                           | 1500          | 650           | Ar             | 360                               | 40     | 50°      | 950    |
| S-4       | 8000                           | 4000                           | 1200          | 400           | Ar             | 360                               | 40     | 50°      | 1010   |
| S-5       | 6000                           | 2400                           | 1500          | 650           | Ar             | 360                               | 40     | 50°      | 960    |
| S-6       | 3600                           | 5200                           | 800           | 660           | N <sub>2</sub> | 150                               | 20     | 42°      | 1020   |
| S-7       | 3800                           | 5200                           | 700           | 850           | N <sub>2</sub> | 250                               | 20     | 42°      | 1040   |

As preformas apresentaram uma uniformidade no diâmetro ao longo do comprimento, o que se deve ao controle em tempo real de sua uniformidade geométrica através do controle dos parâmetros do processo de deposição por um sistema de automação utilizando a plataforma Labview (ONO, E., 2004). Na figura 4.1, observa-se uma típica preforma de sílica nanoestruturada produzida por VAD.

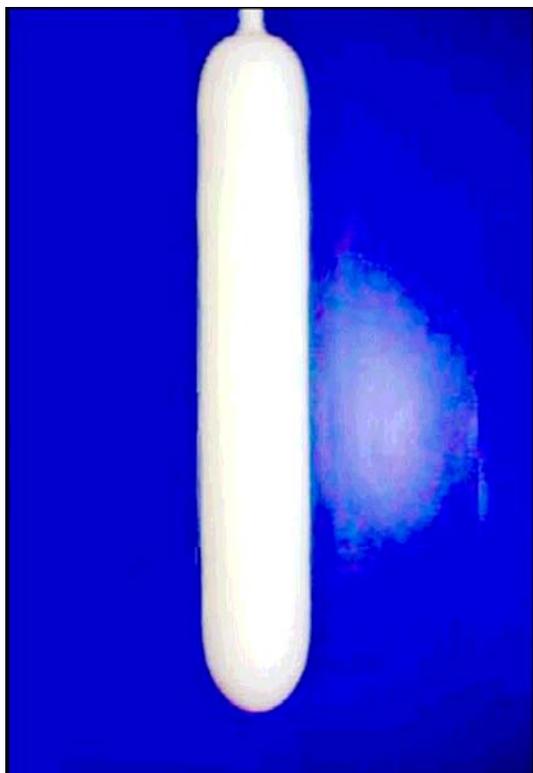


Figura 4.1. Preforma de sílica nanoestruturada com diâmetro uniforme.

#### **4.1.2. Caracterização de preformas depositadas por VAD**

##### **4.1.2.1. Determinação do perfil radial de densidade por ARX**

Após a síntese pelo método VAD, as preformas foram conduzidas a análises pela técnica de ARX para a determinação da densidade. Os resultados obtidos mostram que a densidade é maior na região central da preforma e decai suavemente ao longo da direção radial. Valores típicos da densidade ao longo da direção radial de uma preforma nanoestruturada, que variam de  $\sim 0,35 \text{ g/cm}^3$  no centro a  $\sim 0,1 \text{ g/cm}^3$  na região externa, são apresentados na figura 4.2. As variações observadas no valor da densidade, ao longo da direção radial, podem ser explicados pelo fato da superfície de deposição da região central apresentar uma maior temperatura. Mesmo que a chama apresente uma temperatura máxima quando incide na superfície de uma amostra em uma região distante do centro, esta

região é submetida a constantes variações de temperatura devido à rotação do alvo durante o processo VAD, com ciclos de aquecimento (quando exposta à chama) e de resfriamento (quando está fora da região da chama), enquanto que a região central permanece exposta à chama durante todo o processo de deposição (SEKIYA, E. H., 2000), (CUEVAS, R. F., 2000), (TOMIYAMA, M., 2001).

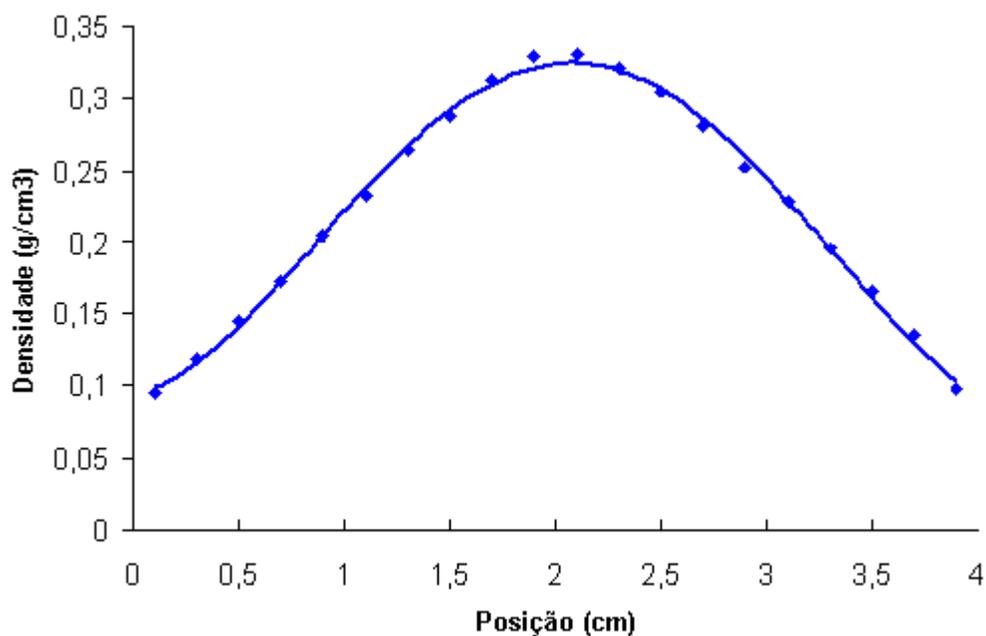


Figura 4.2. Perfil radial de densidade de preformas nanoestruturadas produzidas por VAD.

#### 4.1.2.2. Determinação das curvas de espalhamento das preformas “as-deposited” por SAXS

As preformas utilizadas como amostras no presente trabalho foram analisadas pela técnica de SAXS, para determinar a intensidade de espalhamento, após a deposição (“as-deposited”), sem que sofresse qualquer tipo de tratamento, tanto mecânico quanto térmico. Foi analisada a região central de cada preforma, cuja curva de espalhamento pode ser

observada na figura 4.3. Comparando as amostras S1, S2, S3, S4 e S5, as quais foram depositadas sob as mesmas condições, exceto a razão da mistura dos gases  $H_2/O_2$  que variou entre elas, conforme pode ser observado na tabela 4.1, observa-se um espalhamento maior para a preforma S5 que apresenta o maior valor na razão da mistura dos gases (2,5). Este resultado pode ser explicado pela característica mais redutora da chama, que leva a formação de aglomerados de partículas de sílica com centros deficientes de oxigênio ou variações na distância de ligação entre o silício e o oxigênio (GUSKEN, E., 2005). As amostras S1 e S4 foram depositadas sob a mesma razão na mistura dos gases ( $H_2/O_2 = 2,0$ ), entretanto, observou-se um espalhamento menor para a amostra S4, que pode ser atribuída à maior vazão dos gases, o que levou a uma temperatura maior na chama, tornando o ambiente mais propício ao coalescimento das partículas e ao colapsamento dos poros, reduzindo a quantidade de centros espalhadores e conseqüentemente, a intensidade espalhada. Dentre as duas amostras depositadas na condição de distância entre o alvo e o maçarico igual a 20 mm, a S6 e a S7, observa-se um espalhamento menor na estrutura da amostra S7, o que pode ser explicado pela maior vazão de gás hidrogênio, causando uma maior temperatura na superfície de deposição e tornando o ambiente mais propício à formação de uma estrutura mais homogênea.

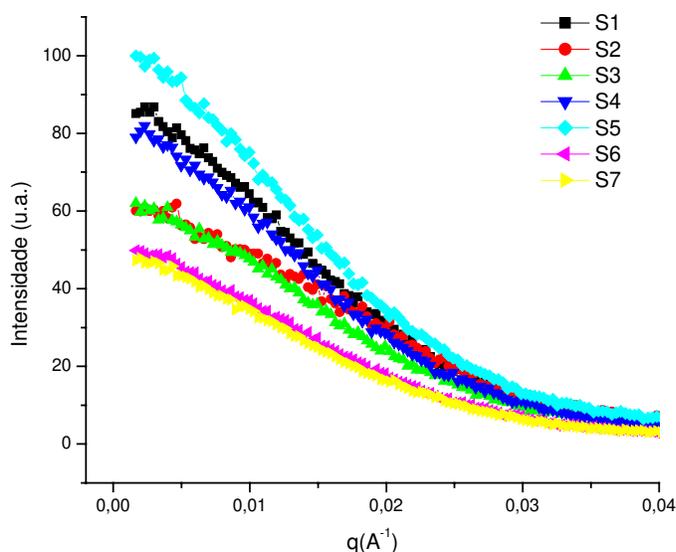


Figura 4.3. Curvas SAXS das preformas “as-deposited”.

### 4.1.2.3. Determinação das variações na intensidade de espalhamento ao longo da direção radial por SAXS

Análises por SAXS foram conduzidas, para o estudo da homogeneidade nanoestrutural das preformas ao longo da direção radial das preformas. Foram analisadas quatro regiões ao longo da direção radial e verificou-se que a intensidade espalhada aumenta do centro para a região mais externa ao longo da direção radial da preforma. Observa-se um aumento significativo da intensidade de espalhamento na região mais próxima à superfície lateral (Figura 4.4). Estes resultados podem ser explicados pelo fato de que a região de deposição próxima à superfície lateral está sujeita a constantes variações na temperatura, alternando ciclos de aquecimento e de resfriamento, devido ao movimento de rotação do alvo, favorecendo assim a formação de uma região menos homogênea, enquanto que nas regiões mais próximas do centro, a superfície de deposição esta exposta a uma maior temperatura sem variações significativas durante o processo, levando ao efeito de coalescência e a uma menor variação no tamanho das partículas, apresentando assim, uma estrutura mais homogênea.

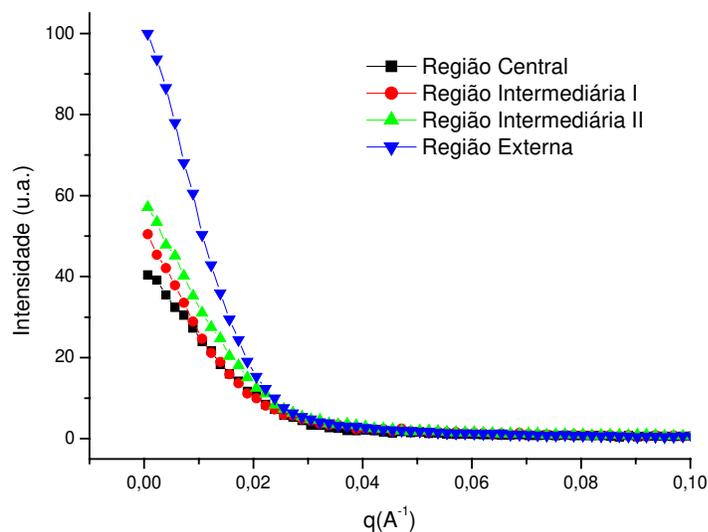


Figura 4.4. Curvas SAXS em diversas regiões ao longo da posição radial da preforma S1.

## **4.2. Efeitos da prensagem uniaxial de preformas nanoestruturadas de sílica produzidas por VAD**

Embora a técnica de SAXS seja bastante efetiva para a caracterização nanoestrutural da sílica VAD, fornecendo informações a respeito de heterogeneidades, não se pode afirmar a quais tipos de heterogeneidades se referem estes centros espalhadores, se aos poros ou às partículas, causada na interface entre os poros e partículas. Sabe-se, apenas que o espalhamento em sistemas de distribuição polidispersa de partículas esféricas é causado pela interface entre dois meios distintos, já que o efeito da interação interpartículas no espalhamento é minimizado pela polidispersividade da distribuição (VAN BUERTER, P., 1981). No sentido de esclarecer a natureza da heterogeneidade observada por SAXS, foram preparados lotes de amostras de preformas de sílica VAD por meio de prensagem uniaxial, variando a carga de prensagem, de 5 em 5 MPa, dentro de um intervalo de 5 a 30 MPa.

### **4.2.1. Efeito da variação da carga na densidade das amostras, medida por ARX**

Nas amostras preparadas através da prensagem uniaxial de preformas nanoestruturadas, verificou-se que a prensagem causa uma redução de 40% no volume conforme o aumento da carga aplicada, indicando o aumento da densidade. Estas observações foram confirmadas através de análises pela técnica de ARX para a determinação da densidade, que aumentou no mesmo percentual (~40%), conforme pode ser observado na figura 4.5. O aumento na densidade com a elevação da carga pode ser explicado através da redução da porosidade interpartículas.

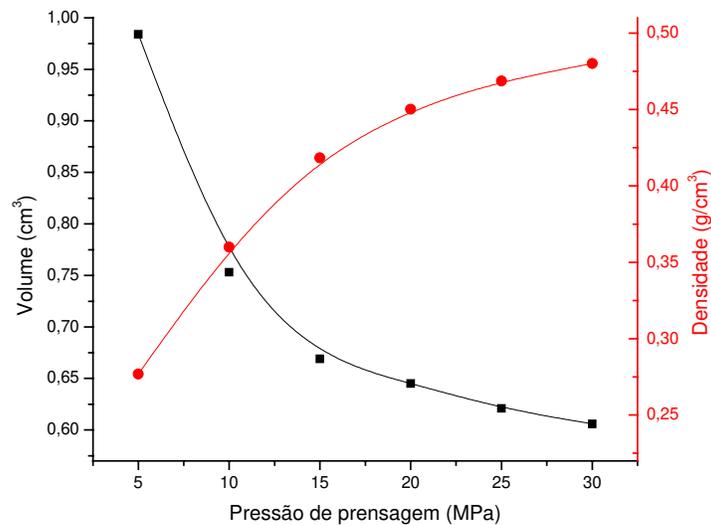


Figura 4.5. Variação do volume e da densidade, obtida por ARX, de amostras prensadas de nanopartículas de sílica produzida por VAD em função da carga de prensagem.

#### 4.2.2. Efeito da carga de prensagem no espalhamento

As amostras foram submetidas a análises por SAXS para observar a evolução da curva de espalhamento com o aumento da carga de prensagem. Observa-se que o aumento na carga de prensagem reduz a intensidade espalhada pela amostra (Figura 4.6). Verifica-se que as reduções nas curvas de espalhamento são mais acentuadas para valores de vetor de onda na faixa entre  $0,02$  e  $0,07 \text{ \AA}^{-1}$ , cujos raios de giro variam de  $304$  a  $90 \text{ \AA}$ .

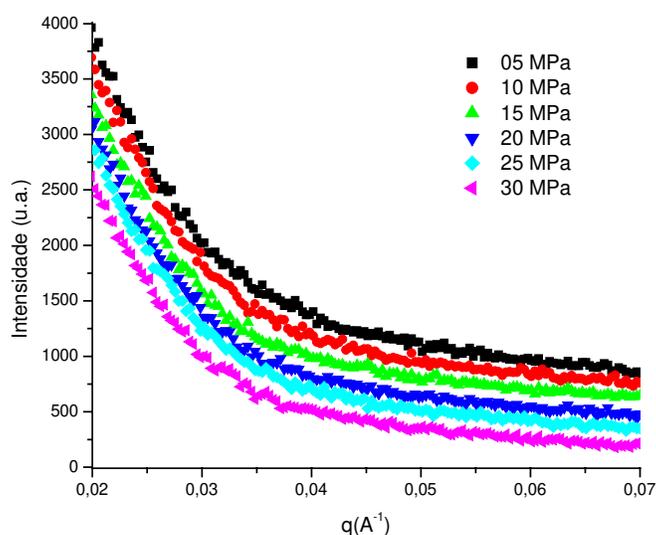


Figura 4.6. Variação na curva da intensidade de espalhamento com a variação da carga de prensagem.

#### 4.2.2.1. Tratamento dos dados obtidos por SAXS pelo método de Guinier

As curvas de intensidade de espalhamento obtidas por SAXS foram tratadas pelo método de Guinier, conhecido como “Guinier Plot”. Por este método, observou-se uma variação no raio de giro com o aumento da carga de prensagem (Figura 4.7), com uma ligeira redução de 273 Å para 260 Å com a variação da carga de 5 MPa para 30 MPa. Estes resultados indicam que o raio de giro obtido por Guinier está associado a uma heterogeneidade que reduz em tamanho com o aumento da carga de prensagem.

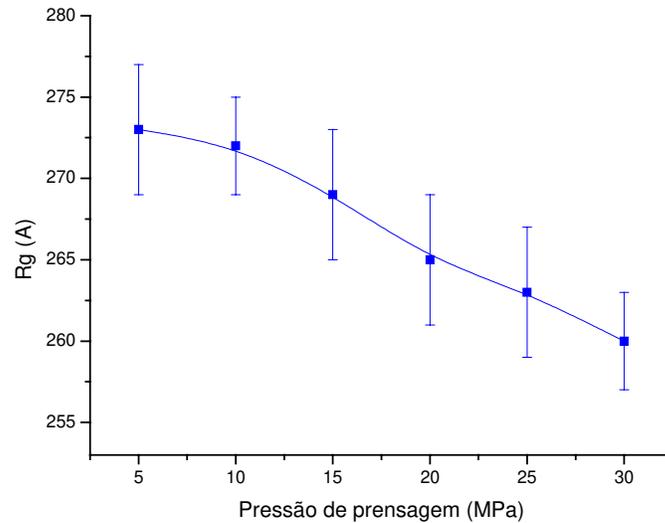


Figura 4.7. Variação no raio de giro em função da variação da carga de prensagem, obtido por “Guinier-plot”.

#### 4.2.2.2. Determinação das curvas de distribuição de tamanho de heterogeneidades pelo método GNOM

Os dados obtidos por SAXS também foram tratados pelo método GNOM, através do qual foram obtidas curvas de distribuição de tamanho de heterogeneidades. Para estudar mais detalhadamente estas curvas de distribuição, realizou-se uma decomposição usando curvas Gaussianas para as mesmas. Quanto maior o número de curvas Gaussianas utilizadas para o ajuste, melhor o resultado, entretanto o inconveniente de um número elevado de Gaussianas é a dificuldade na interpretação dos resultados. Uma maneira de “justificar” o número de Gaussianas a serem utilizadas foi através do parâmetro de aproximação  $R^2$  entre ajustes com diferentes quantidades de Gaussianas, sendo que este parâmetro é mais próximo do valor 1 quanto melhor for o ajuste. Na tabela 4.2, os valores do parâmetro  $R^2$  são expressos quando o ajuste é feito com diferentes quantidades de Gaussianas. Através deste parâmetro, concluiu-se que para o tipo de distribuição observada, o uso de duas curvas Gaussianas é suficiente para efetuar o ajuste, pelo fato de já trazer uma ótima aproximação de  $R^2$  superior a 0,998. Na figura 4.8, observa-se uma curva de distribuição obtida por GNOM, ajustada com duas Gaussianas.

Tabela 4.2. Variação do parâmetro  $R^2$  em função do número de Gaussianas utilizadas no ajuste.

| Nº. de gaussianas | Parâmetro $R^2$ |
|-------------------|-----------------|
| 1                 | 0,97638         |
| 2                 | 0,99844         |
| 3                 | 0,99853         |
| 5                 | 0,99875         |
| 8                 | 0,99901         |
| 10                | 0,99952         |

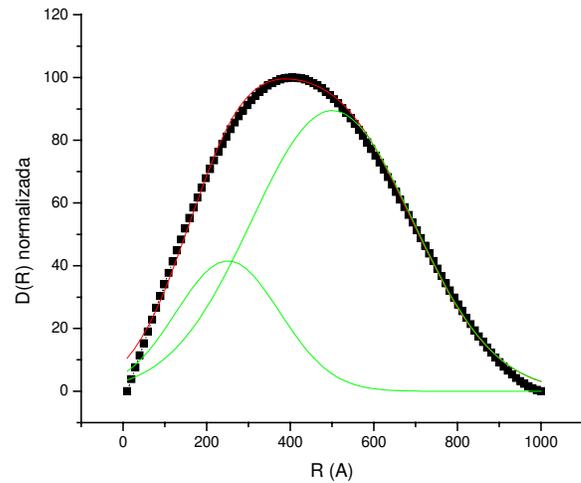


Figura 4.8. Distribuição bimodal de tamanho de heterogeneidades.

Após a determinação da utilização de duas Gaussianas, foram analisadas as curvas de distribuição de tamanhos de heterogeneidades das amostras prensadas uniaxialmente com diferentes cargas. Ao se comparar a amostra da preforma “as-deposited” (a) com amostras prensadas uniaxialmente com uma carga de 5 MPa (b) e de 30 MPa (c), conforme observado na figura 4.9, verifica-se que uma maior redução na intensidade de espalhamento integrada (área sob a curva da Gaussiana) correspondente às heterogeneidades de menor dimensão com à aplicação e com o aumento da carga, indicando que as variações na carga afetam apenas nestas heterogeneidades.

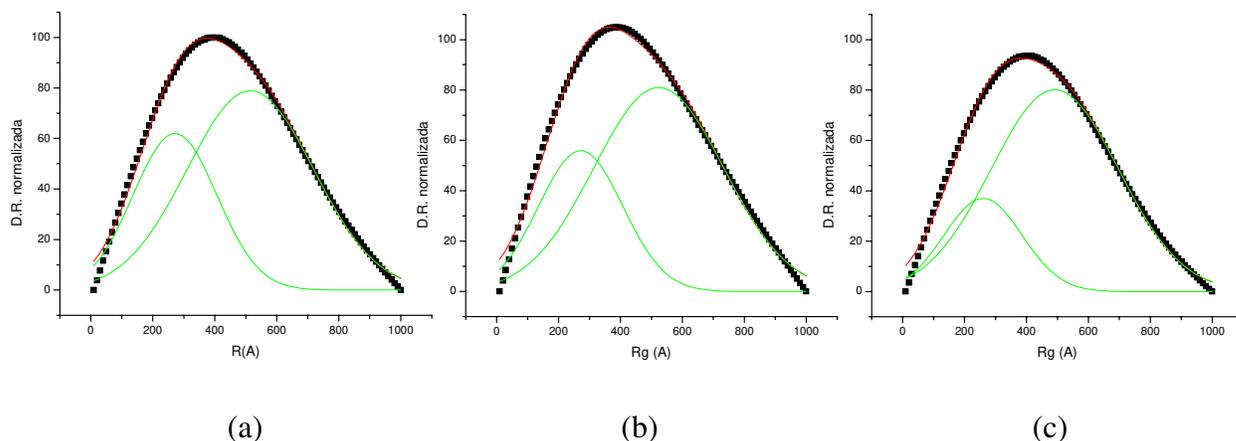


Figura 4.9. Distribuição de tamanhos de heterogeneidades: (a) da amostra da preforma “as-deposited”, (b) da amostra prensada com 5 MPa, e (c) da amostra prensada com 30 MPa. Redução acentuada na intensidade de espalhamento integrada (área sob a curva) da Gaussiana associada às heterogeneidades de menores dimensões com o aumento da carga.

Partindo deste indicativo, foi estudado o efeito da elevação da pressão de prensagem na nanoestrutura da sílica. Primeiramente foi analisado o comportamento das heterogeneidades de maior tamanho médio. Foi observado nos lotes de amostras prensadas que não houveram variações nas Gaussianas associadas a estas heterogeneidades com o aumento da carga (Figura 4.10). Verifica-se que mesmo com o aumento da carga, tanto o valor médio do raio de giro, próximo a 500 Å, quanto a área sob a curva do gráfico, não sofreram variações. Estes resultados indicam que esta Gaussiana representa um tipo de heterogeneidade que não sofre variação com o aumento da carga de prensagem, fornecendo uma forte evidência de tratar-se de aglomerados sólidos que podem estar associados à nanopartículas de sílica.

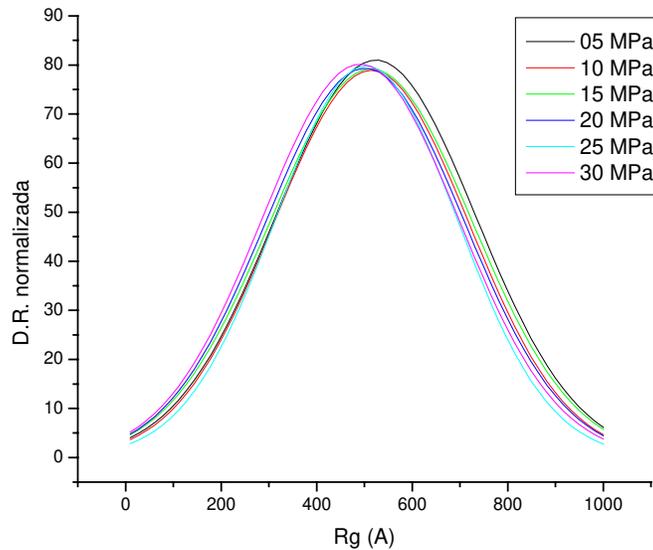


Figura 4.10. Seqüência de curvas de distribuição de tamanho das heterogeneidades associadas à Gaussiana de maior tamanho médio com a variação da carga.

Por outro lado, o comportamento das heterogeneidades da distribuição Gaussiana de menor dimensão, em função do aumento da pressão de prensagem mostrou variações na curva de distribuição de tamanho destas heterogeneidades (Figura 4.11). Verificou-se uma acentuada redução na intensidade integrada e uma ligeira redução em seu tamanho médio, de 271 Å para 258 Å com a variação da carga de 5 MPa para 30 MPa. Pelo fato de que esta curva de distribuição de tamanhos esteja associada a um tipo de heterogeneidade que varia com o efeito de prensagem, podendo deduzir que se tratem de poros interpartículas. Outro fator a ser considerado foi a redução da área sob a curva ser de aproximadamente 40 % com a variação da carga de 5 MPa para 30 MPa. Este mesmo percentual (~40%) foi observado para a redução no volume (Figura 4.12) e, conseqüentemente, para o aumento da densidade, conforme pode ser observado na figura 4.5. Como a prensagem em sistemas de partículas reduz o volume através do colapsamento dos poros, esta é uma evidência de que esta Gaussiana esteja associada à porosidade. Nota-se que os resultados obtidos por GNOM e por Guinier (Figura 4.7) são equivalentes, indicando que a heterogeneidade observada por Guinier esteja associada aos vazios interpartículas.

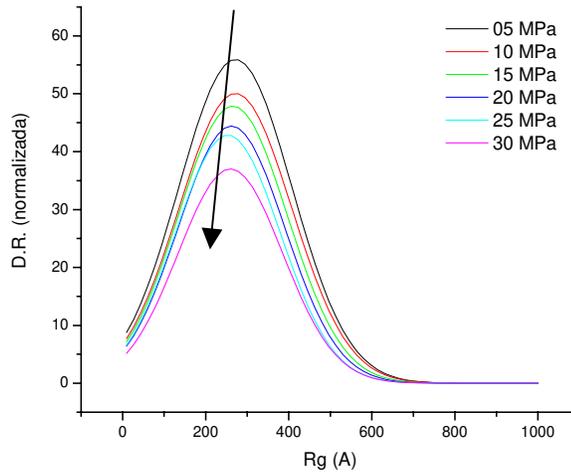


Figura 4.11. Evolução da curva de distribuição de tamanho das heterogeneidades associadas à Gaussiana de menor tamanho médio com a variação da carga.

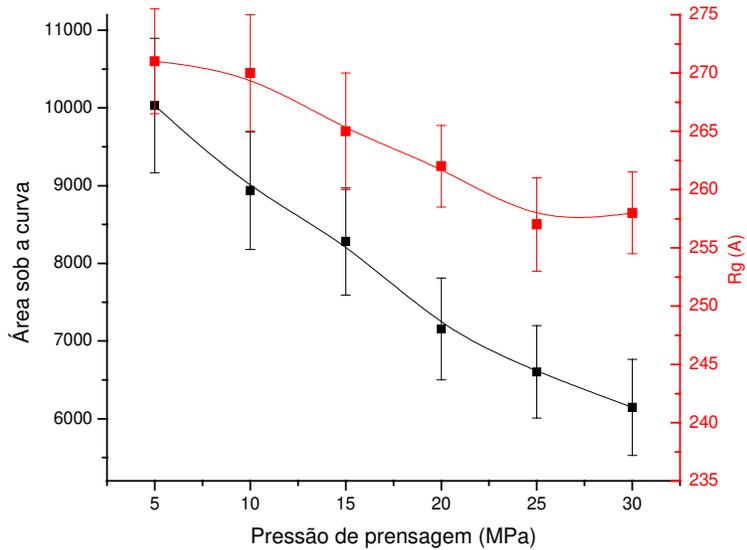


Figura 4.12. Evolução do tamanho médio e da intensidade integrada para a Gaussiana de menor tamanho médio em função da variação da carga.

### 4.2.3. Efeito da variação da carga no volume relativo de nanoporos, determinado por BET

Foram conduzidas análises pela técnica de adsorção de gás  $N_2$ , para estudar a evolução da nanoporosidade com a elevação da carga de prensagem. Pode-se observar a variação no volume relativo de nanoporos com o aumento da carga (Figura 4.13). Verifica-se uma redução na concentração de nanoporos com o aumento de suas dimensões e que, com o aumento da carga, há uma redução no volume relativo de nanoporos com dimensões superiores a 50 nm. No caso de poros com diâmetros inferiores a 50 Å, não se observam variações. Nota-se a redução no volume relativo foi mais acentuada para poros cujos valores correspondem aos valores observados para a Gaussiana de menor tamanho médio da curva de GNOM, fornecendo mais uma evidência de que este tipo de heterogeneidade esteja associada aos nanoporos interpartículas. Quanto aos resultados observados para os poros com dimensões inferiores a 50 Å, deduz-se que estes poros de menor dimensão estão presentes dentro das partículas e, como não houve um tratamento térmico na preparação destas amostras, não houve variações intrapartículas, não ocorrendo assim, variações nestes nanoporos.

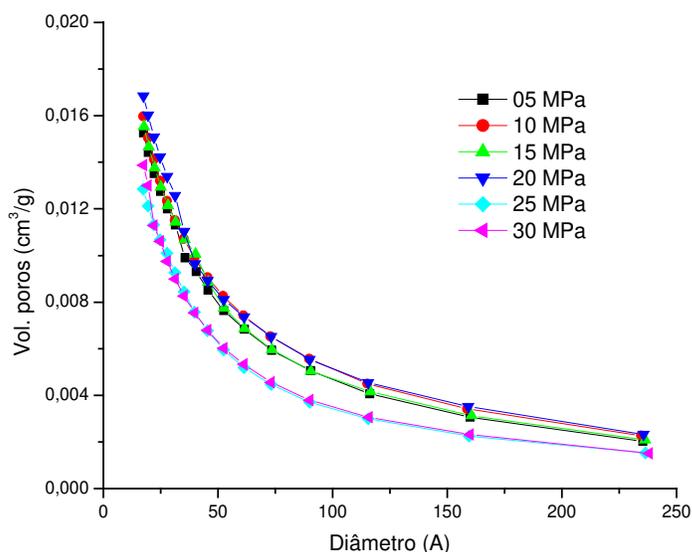


Figura 4.13. Variação do volume relativo de nanoporos com a variação da carga de prensagem observados por BET.

#### **4.2.4. Efeito da variação da carga na distribuição de tamanhos de partículas, determinada pelo tratamento de imagens “Scion Image”/MEV**

Outra técnica utilizada na caracterização da sílica nanoestruturada foi a microscopia eletrônica de varredura. Através das imagens obtidas por esta técnica, foi possível efetuar um tratamento de imagem para obter a distribuição de tamanho de partículas através do software Scion Image, (figura 4.14). Os resultados obtidos pelo tratamento de imagens MEV para as amostras prensadas apresentam valores médios de raios de partículas semelhantes aos observados para a Gaussiana de maior tamanho médio ( $\sim 500 \text{ \AA}$ ) obtida pela decomposição das curvas de GNOM, sem que ocorressem variações no tamanho médio das partículas com a variação da carga. Diferentemente do método GNOM, os resultados do tratamento de imagens MEV pelo “Scion Image” não é possível prever a variação na quantidade de centros de espalhamento. Por outro lado, a estatística dos resultados obtidos por GNOM em relação à estatística do “Scion Image” é bastante superior, pois envolve informações a respeito de uma quantidade muito grande de eventos, já que seus resultados são obtidos partindo da intensidade que é espalhada por todas as heterogeneidades na região em que o feixe de raios-X atravessa a amostra, enquanto que pelo tratamento de imagens, os diâmetros das partículas analisadas são medidos um a um separadamente. O fato de não ocorrer variações no tamanho médio das partículas com a variação na carga de prensagem, pode ser explicado pela ausência de tratamentos térmicos, que causariam mudanças mais significativas nas nanopartículas, dando mais um indicativo da associação da segunda Gaussiana às partículas, conforme pode ser observado na tabela 4.3.

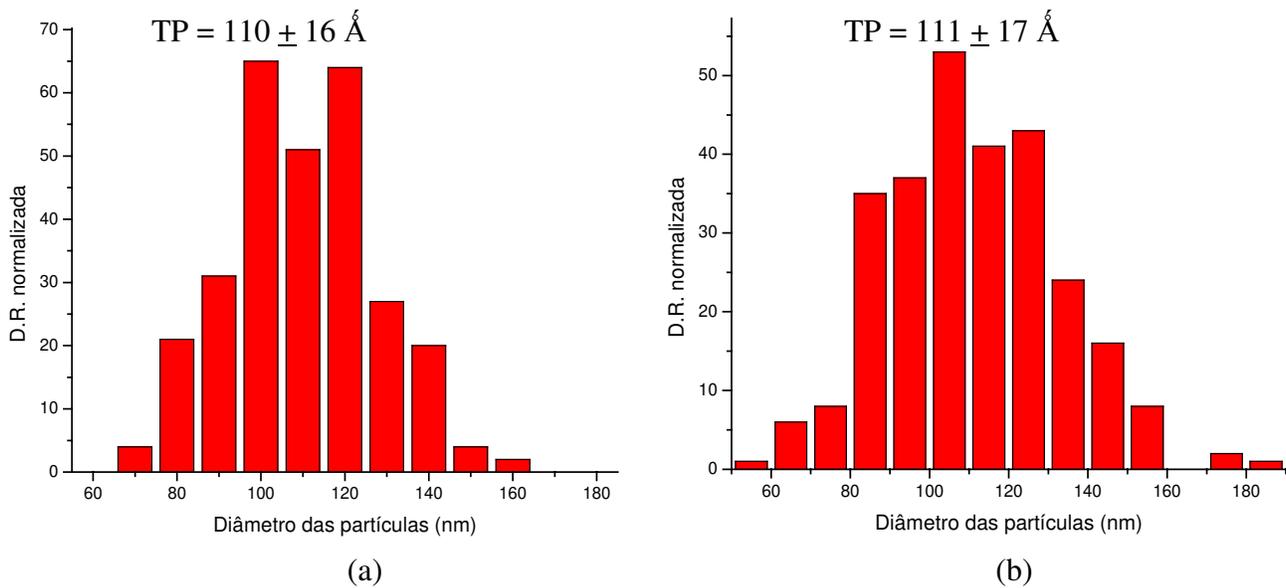


Figura 4.14. Distribuição de tamanho de partículas: (a) amostra prensada com 5 MPa, (b) amostra prensada com 30 MPa.

Tabela 4.3. Diâmetro médio de nanopartículas de sílica VAD, determinado através do tratamento de dados SAXS/GNOM e do tratamento de imagens MEV/Scion Image.

| Pressão | SAXS/GNOM           |             | MEV/Scion Image     |             |
|---------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|
|         | Diâmetro médio (nm) | Desvio (nm) | Diâmetro médio (nm) | Desvio (nm) |
| 05 MPa  | 114                 | 6           | 110                 | 16          |
| 10 MPa  | 110                 | 5           | 111                 | 15          |
| 15 MPa  | 111                 | 6           | 113                 | 17          |
| 20 MPa  | 112                 | 4           | 112                 | 16          |
| 25 MPa  | 110                 | 5           | 112                 | 18          |
| 30 MPa  | 111                 | 5           | 111                 | 17          |

Pelo fato dos valores do diâmetro médio de partículas obtido pelo GNOM apresentarem semelhanças, utilizou-se da mesma metodologia para estudar a variação do diâmetro médio das partículas em função da variação da razão  $H_2/O_2$  na chama. Na produção das preformas S-2, S-3, S-4 e S-5, o valor da razão  $H_2/O_2$  foi variada e os demais parâmetros foram fixos (tabela 4.4). Os resultados mostram que a preforma depositada com razão  $H_2/O_2$  igual a 2 apresenta um maior tamanho médio de partículas, sendo que este tamanho diminui progressivamente tanto para valores superiores, quanto para valores inferiores da razão  $H_2/O_2 = 2$ . Estes resultados podem ser explicado pelo fato deste valor corresponder à razão estequiométrica entre o hidrogênio e o oxigênio, da qual foi observada a maior temperatura na chama e, conseqüentemente na superfície de deposição, favorecendo assim, a formação de partículas maiores.

Tabela 4.4. Variação no tamanho médio das partículas, observadas pelos métodos SAXS/GNOM e MEV/Scion Image em função da razão  $H_2/O_2$ .

| Amostra | Razão $H_2/O_2$ | SAXS/GNOM     |             | MEV/Scion Image |             |
|---------|-----------------|---------------|-------------|-----------------|-------------|
|         |                 | Diâmetro (nm) | Desvio (nm) | Diâmetro (nm)   | Desvio (nm) |
| S-2     | 1,0             | 103           | 2           | 104             | 17          |
| S-3     | 1,5             | 112           | 3           | 112             | 16          |
| S-4     | 2,0             | 122           | 2           | 121             | 19          |
| S-5     | 2,5             | 114           | 3           | 115             | 15          |

#### **4.2.5. Modelo simplificado para a curva de distribuição de tamanhos de heterogeneidades obtida por GNOM em preformas nanoestruturadas de sílica produzidas por VAD**

Através da correlação entre os resultados obtidos por BET, SAXS, MEV e ARX na caracterização das amostras de nanopartículas de sílica produzidas por VAD prensadas uniaxialmente, foi possível desenvolver um modelo simplificado da sílica nanoestruturada

em termos das nanopartículas e da nanoporosidade (Figura 4.15). Devido aos efeitos ocasionados pelo aumento da carga na distribuição de heterogeneidades, verificou-se que a primeira Gaussiana, relacionada a heterogeneidades de menor tamanho médio, está relacionada aos poros interpartículas, enquanto que a segunda Gaussiana, está relacionada diretamente à distribuição de tamanho das nanopartículas de sílica.

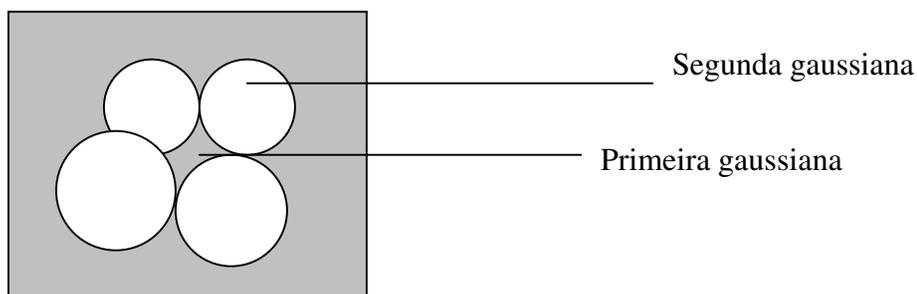


Figura 4.15. Modelo elaborado para a distribuição polimodal de heterogeneidades, determinada pelo tratamento de dados SAXS pelo software GNOM.

### **4.3. Efeito da variação da temperatura de tratamento térmico na nanoestrutura da sílica**

Com base no modelo simplificado elaborado através do estudo de amostras de preformas nanoestruturadas prensadas, foram estudados os efeitos do tratamento térmico para a densificação na nanoestrutura destas preformas. Preformas de sílica produzidas pelo método VAD, foram submetidas a um tratamento térmico com gradiente de temperatura ao longo de seu comprimento, provocando uma redução no diâmetro com o aumento da temperatura, que se deve ao coalescimento das partículas, colapsamento dos poros, que reduz o volume de vazios, forma regiões densas, e diminui o volume da preforma, conforme pode ser observado na figura 4.16. O processo de densificação inicia-se a temperaturas próximas a 1200 °C, causando uma redução no diâmetro da preforma, sendo que esta redução é mais acentuada na faixa de 1280 °C a 1340 °C. Neste processo, observa-se que acima de 1350 °C, a taxa de encolhimento da preforma torna-se bem mais suave. Este comportamento pode ser atribuído ao início da ocorrência dos fenômenos de coalescimento das partículas e do colapsamento dos poros a temperaturas próximas a 1200 °C, que se acentuam a temperaturas superiores a 1280 °C, onde se verifica um processo de

formação de aglomerados de partículas com maior intensidade, até que em 1330 °C já se tem a formação de grandes regiões densas, reduzindo drasticamente a quantidade de poros abertos e acima de 1350 °C existem apenas poros fechados, inicialmente em formatos alongados na estrutura do material, que com a evolução no processo de sinterização, se tornam esféricos devido à pressão feita pelos gases aprisionados em sua superfície. A medida que tais gases se difundem pela estrutura a porosidade da sílica vai sendo eliminada por completo da preforma [32]. Na figura 4.17, se observa a variação no diâmetro da preforma em função do aumento da temperatura.

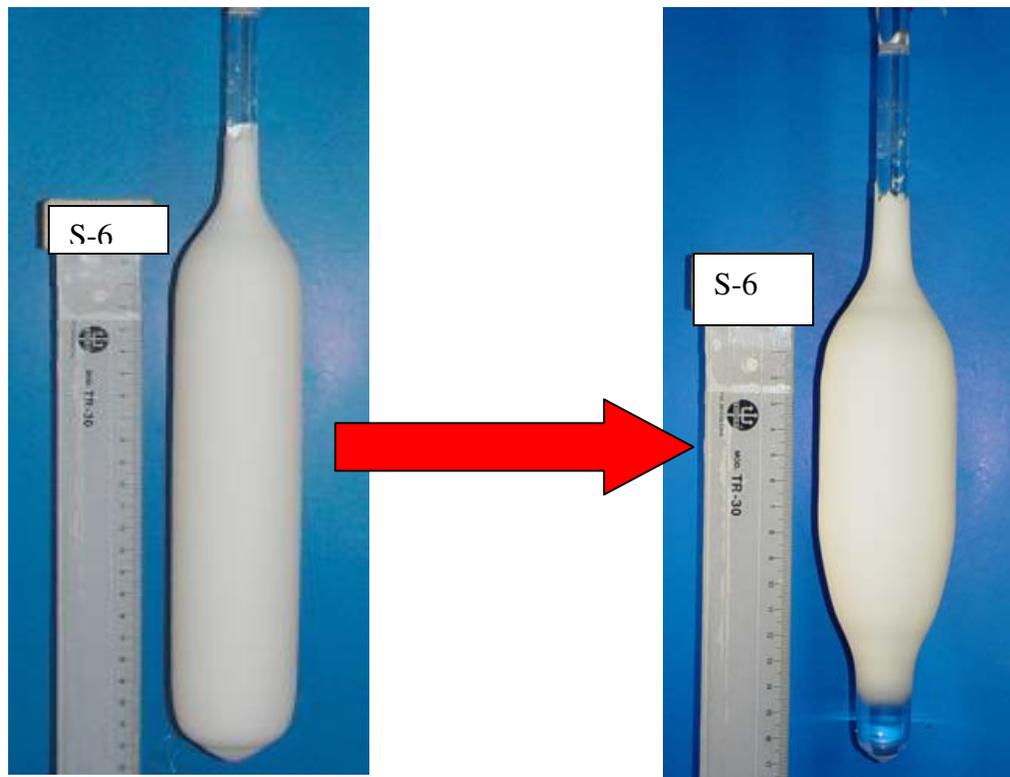


Figura 4.16. Variação dimensional em preformas de sílica produzidas pelo método VAD causadas pelo tratamento térmico com gradiente de temperatura ao longo de seu comprimento.

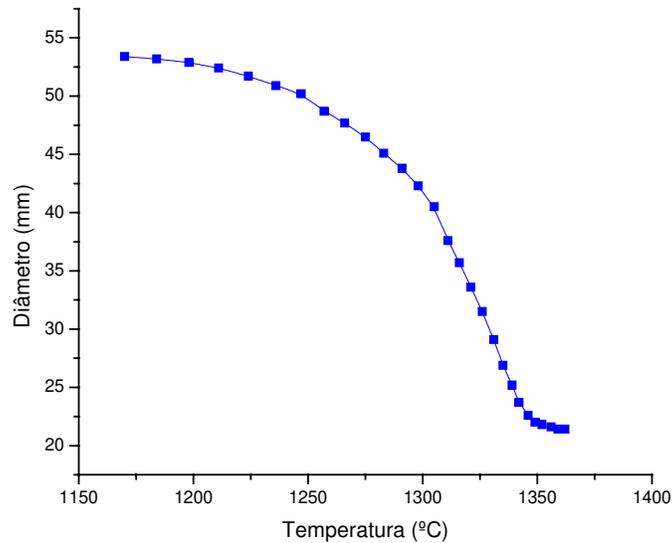


Figura 4.17. Variação no diâmetro da preforma em função da temperatura de tratamento térmico.

#### 4.3.1. Efeitos da variação da temperatura no perfil radial de densidade, determinada por ARX

Foram conduzidas análises através da técnica de ARX em secções transversais de regiões da preforma S-6, tratada com diferentes temperaturas ao longo de seu comprimento, para o estudo da evolução do perfil radial de densidade com o aumento da temperatura (Figura 4.18). Observa-se que o aumento na temperatura de tratamento térmico aumenta a densidade média da preforma, sendo que a preforma é mais densa na região central e que o aumento na densidade ocorre de maneira mais acentuada nas regiões mais externas, tornando o perfil de densidade relativamente uniforme ao longo da direção radial a temperaturas próximas a 1280 °C (DALMON, D.L., 2005). Quando a preforma é tratada a temperaturas na faixa de 1280 °C a 1340 °C, observa-se que a densidade se torna maior nas regiões externas em relação ao centro da preforma e que em temperaturas superiores a 1350 °C, o perfil de densidade torna-se relativamente uniforme. Estes resultados podem ser

explicados pelo fato da região externa da preforma estar diretamente exposta a atmosfera do forno, o que torna esta região mais favorável ao processo de densificação. A temperaturas superiores a 1340 °C, o aumento mais acentuado na região central da preforma pode ser atribuído ao fato da região externa já se apresentar muito densa e que sua porosidade já não esteja interconectada, o que torna o colapsamento dos nanoporos um processo mais lento.

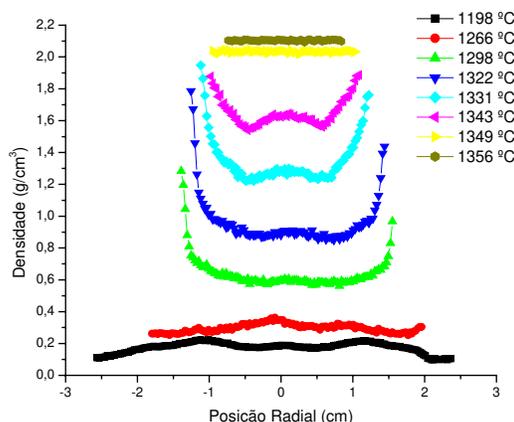


Figura 4.18. Evolução do perfil radial de densidade da preforma S-6 com a variação da temperatura de tratamento térmico.

#### 4.3.2. Efeito da variação da temperatura na intensidade de espalhamento, determinada por SAXS

As amostras foram submetidas a análises por SAXS para o estudo da homogeneização da estrutura com a variação da temperatura. Estas análises mostraram que o aumento da temperatura reduz a intensidade espalhada conforme pode ser observado na figura 4.19. Os resultados podem ser explicados pelo fato do aumento da temperatura de tratamento térmico favorecer a homogeneização da preforma pois reduz a quantidade de centros de espalhamento (DALMON, D.L., 2005), devido à ação de mecanismos de transporte de massa na nanoestrutura do material, que age no sentido de colapsar os poros e levar ao coalescimento as partículas, formando particulados e regiões densas com dimensões superiores às observadas por SAXS.

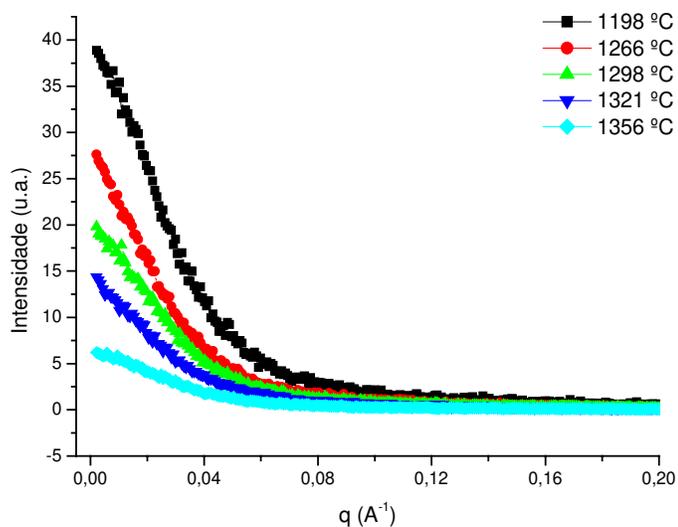


Figura 4.19. Curvas de espalhamento para as amostras de sílica nanoestruturada tratadas a diferentes temperaturas.

#### 4.3.2.1. Efeito da temperatura no tamanho do raio de giro, determinado pelo método de Guinier

Nas curvas de SAXS, foi aplicado o método de Guinier para determinar o raio de giro da sílica nanoporosa tratada termicamente. A variação no tamanho do raio de giro com o aumento da temperatura pode ser observada na figura 4.20. Verificou-se uma redução no raio de giro com o aumento da temperatura, de 272 Å em amostras tratadas a 1200 °C para 89 Å em amostras tratadas a temperaturas superiores a 1350 °C, sendo que na faixa entre 1280 °C a 1330 °C a inclinação da curva do gráfico é maior. A redução no tamanho do raio de giro pode ser atribuída ao colapsamento dos vazios, reduzindo seu tamanho médio. A maior inclinação na faixa entre 1280 °C a 1330 °C pode ser atribuída ao colapsamento de nanoporos e à formação de grandes regiões densas nesta faixa, enquanto que em temperaturas maiores, a redução do raio de giro não é tão acentuada em função da variação

da temperatura pelo fato de sua porosidade já não ser interconectada, sendo mais difícil a difusão dos gases presentes no interior dos poros para fora da preforma.

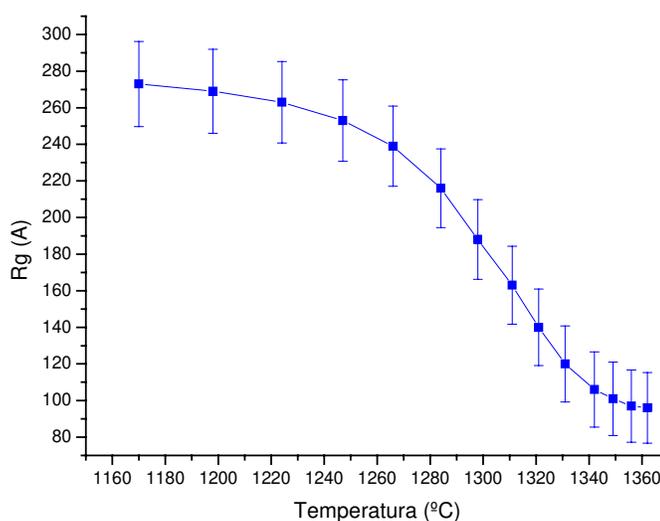


Figura 4.20. Evolução do raio de giro em função da temperatura de tratamento térmico, obtido pelo tratamento dos dados de SAXS pelo método de Guinier.

#### **4.3.2.1. Efeito da temperatura na distribuição de tamanho de heterogeneidades, obtida pelo software SAXS/GNOM**

Os dados obtidos por SAXS também foram tratados pelo método GNOM para a determinação da distribuição de tamanhos de heterogeneidades. Novamente foram feitos ajustes das curvas de distribuição de heterogeneidades por meio de decomposições destas em duas Gaussianas, conforme mostra a figura 4.21.

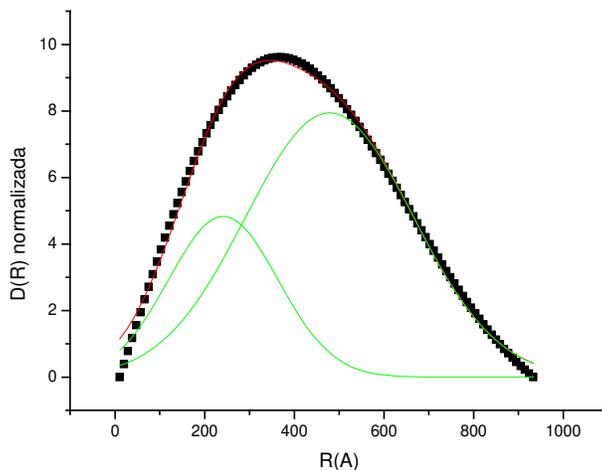


Figura 4.21. Ajuste efetuado pela decomposição da curva de distribuição de tamanhos de heterogeneidades em duas Gaussianas.

Inicialmente, foi analisada apenas a primeira curva Gaussiana, correspondente aos tamanhos médios inferiores a  $280 \text{ \AA}$  devido aos efeitos da variação de temperatura (Figura 4.22). Verifica-se que para a primeira Gaussiana, houve uma acentuada redução no tamanho de raio de giro e na intensidade de espalhamento integrada (a), enquanto que para a segunda Gaussiana houve apenas uma redução na intensidade integrada, sem variação no tamanho de raio de giro (b). Estes resultados podem ser associados aos efeitos do colapsamento dos poros, já que o tratamento térmico reduz a porosidade, tanto em quantidade, quanto em tamanho, pois fecha totalmente uma parcela dos poros e reduz o tamanho de outros. Os resultados observados na segunda curva Gaussiana, podem ser atribuídos às nanopartículas não-coalescidas, seu resultado mostra que o tratamento térmico favorece o coalescimento destas partículas, a formação de aglomerados e regiões densas, chegando a dimensões que já não são mais detectáveis por SAXS.

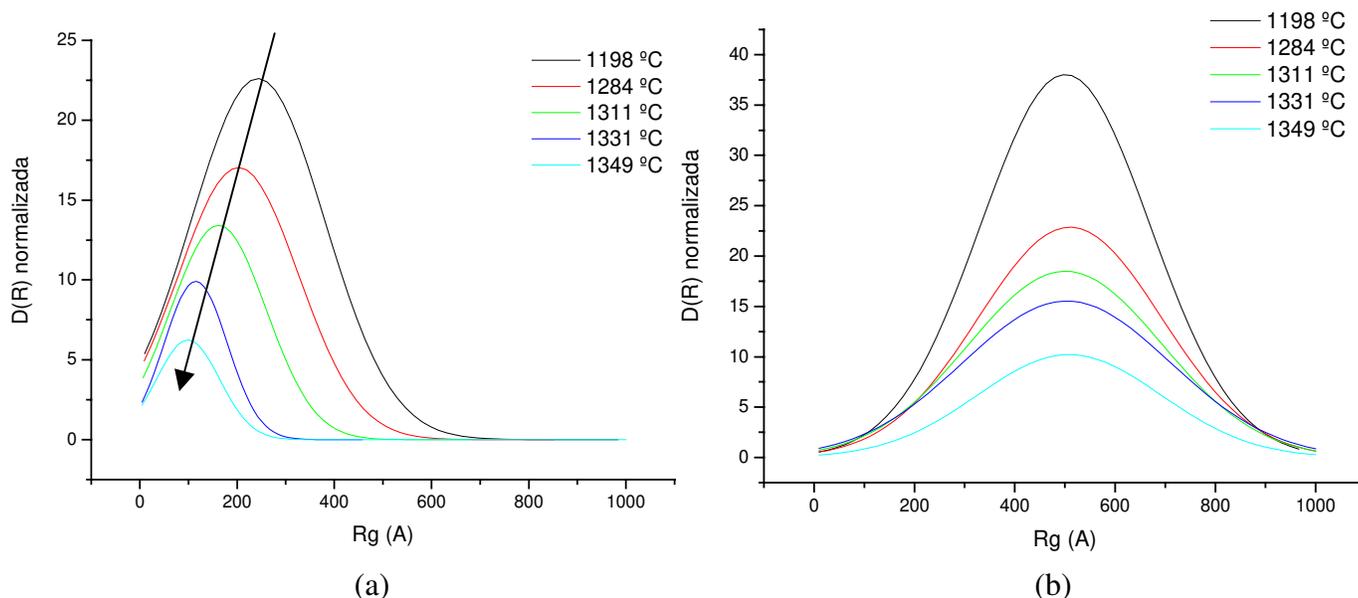


Figura 4.22. Evolução da primeira Gaussiana (a) e da segunda Gaussiana (b) com o aumento da temperatura de tratamento.

Para avaliar os resultados obtidos pelo tratamento dos dados de SAXS, por GNOM, das amostras de sílica tratadas termicamente, foram determinados para cada curva Gaussiana, os raios de giro (Figura 4.23.a) e as intensidades de espalhamento integradas (Figura 4.23.b). Observa-se a redução na dimensão média do raio de giro e na área sob a curva, relacionada à quantidade, das heterogeneidades correspondes à primeira Gaussiana, além da redução na diferença entre o valor da intensidade de espalhamento integrada de amostras referentes à região externa da preforma e o valor observado nas amostras referentes à região central com o aumento da temperatura. Verifica-se que o raio de giro decresce de 270 Å a 90 Å, e que a redução da intensidade de espalhamento integrada e do tamanho médio são mais acentuadas na faixa de temperatura entre 1280 °C e 1340 °C, mesma faixa de temperatura onde o aumento da densidade (Figura 4.18) também é mais acentuado e que as diferenças entre a intensidade integrada observadas na região externa e no centro diminuem até que em amostras tratadas a temperaturas próximas a 1290 °C, estas diferenças praticamente desaparecem. Estes resultados fornecem mais evidências de que

esta Gaussiana esteja associada aos poros interpartículas, devido à redução no tamanho de raio de giro e na intensidade integrada que pode ser explicada pelo efeito do colapsamento dos poros, além do fato da redução na intensidade de espalhamento integrada ser mais acentuada na mesma faixa de temperatura em que o aumento da densidade, apresentando assim, uma correlação entre a densidade e a porosidade. Nota-se também que na temperatura de 1290 °C, os valores da intensidade integrada na região externa e no centro são muito próximos, e nesta temperatura o perfil de densidade é relativamente uniforme. Nota-se que os resultados obtidos pelo método de GNOM novamente são semelhantes aos resultados obtidos por Guinier, fornecendo evidências de que o raio de giro obtido por Guinier esteja associado aos vazios interpartículas e comprovando a eficácia do método de GNOM para o tratamento de dados SAXS.

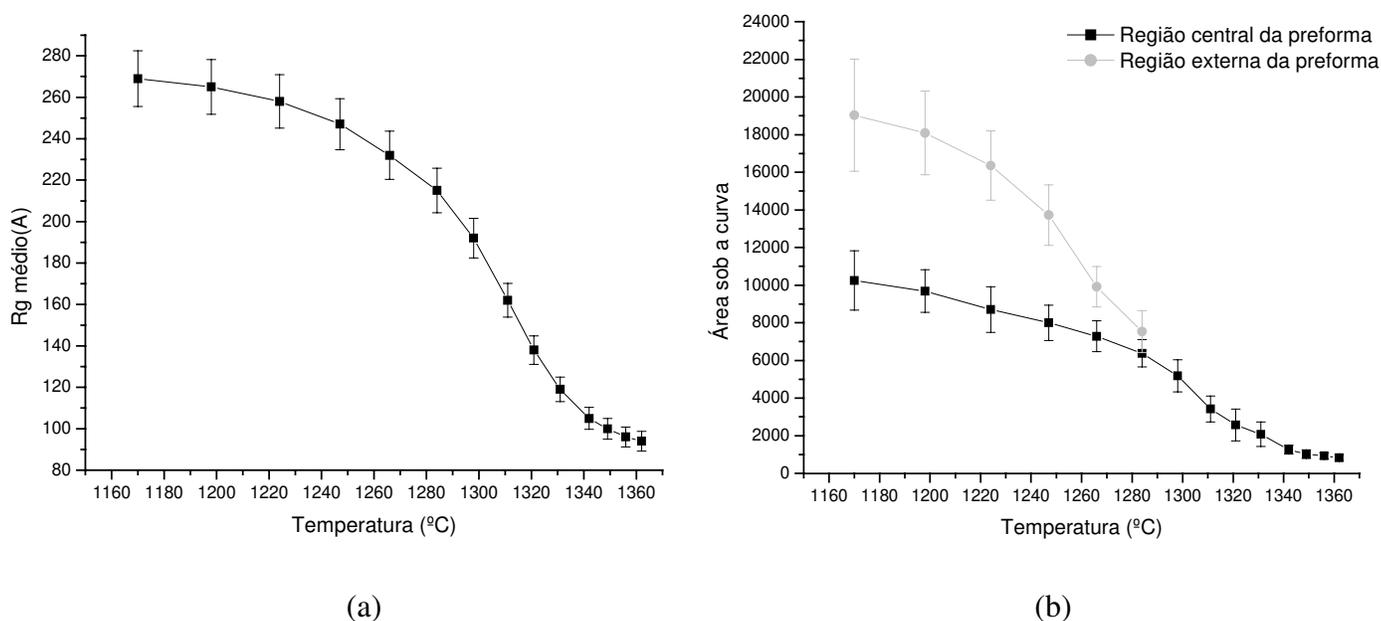


Figura 4.23. Evolução da primeira Gaussiana com o aumento da temperatura de tratamento térmico quanto (a) ao seu raio de giro, e (b) à sua intensidade integrada.

Já para a segunda Gaussiana, associada às nanopartículas, de acordo com o modelo discutido anteriormente, não são observadas variações no tamanho do raio de giro (Figura 4.24.a), mas apenas uma redução na intensidade integrada com o aumento da

temperatura (Figura 4.24.b). Com a elevação da temperatura, as partículas se unem por coalescência, formando particulados maiores e regiões densas. Estas regiões são formadas pela união de partículas que apresentam dimensões superiores ao limite de detecção da técnica de SAXS, explicando a não ocorrência de variações na segunda Gaussiana, que estaria associada às partículas não coalescidas, que reduzem em quantidade com a elevação da temperatura. Este fato pode explicar a redução na área sob sua curva de distribuição de tamanhos. Analisando a redução na intensidade de espalhamento integrada, verifica-se que o efeito de coalescência é mais acentuado nas regiões externas, o que pode ser explicado pela exposição destas regiões à atmosfera do forno. Observa-se também que a redução na área sob a curva é mais acentuada na faixa de temperaturas entre 1280 °C e 1330 °C, o que pode ser explicado pelo fato de o aumento na densidade também ser mais pronunciado na mesma faixa

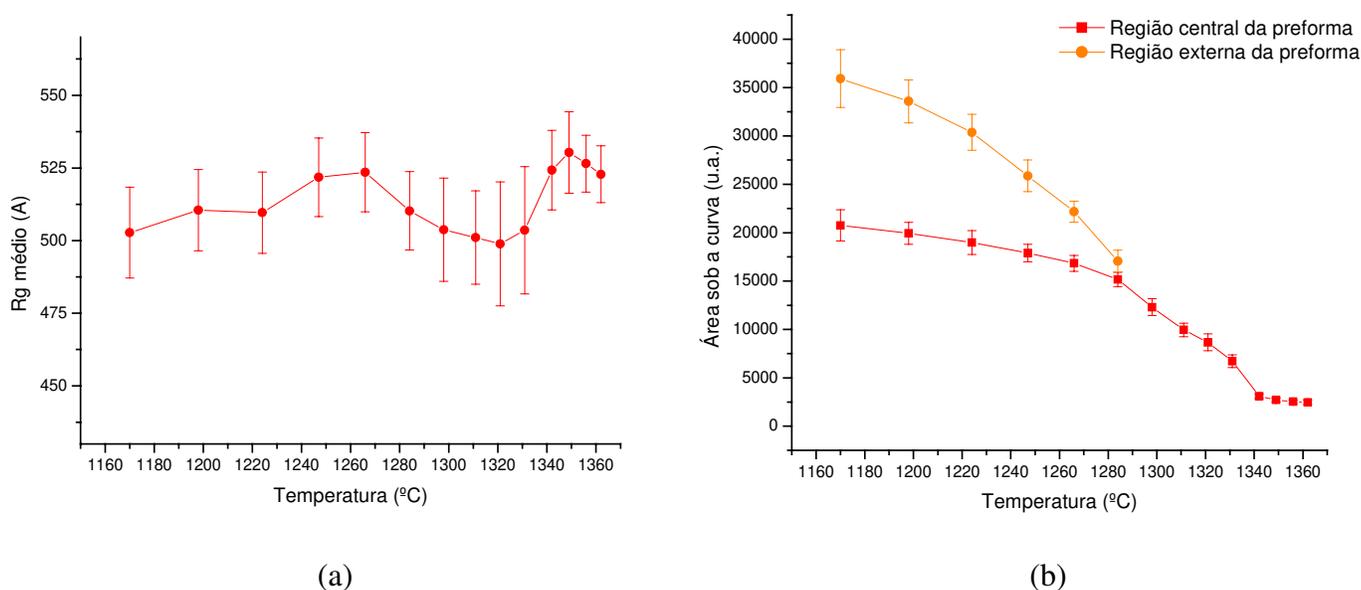


Figura 4.24. Evolução da segunda Gaussiana com o aumento da temperatura de tratamento térmico quanto (a) ao seu raio de giro, e (b) à sua intensidade integrada.

### **4.3.3. Efeito da temperatura no volume relativo de nanoporos e na área superficial, determinados por BET**

As amostras foram submetidas a análises por BET, onde foram observadas as variações na quantidade de nanoporos e na área superficial das preformas de sílica com a elevação da temperatura (Figura 4.25). Observam-se nanoporos cujas dimensões são inferiores a 200 Å, sendo que a concentração de nanoporos diminui a medida em que suas dimensões tornam-se maiores. Verificou-se uma brusca redução na quantidade de nanoporos com raios inferiores a 50 Å com a elevação da temperatura, além do fato de que em tratamentos térmicos com temperaturas superiores a 1330 °C, já não foi possível observar a presença de nanoporos na amostras. A grande variação na quantidade de nanoporos de dimensões inferiores a 50 Å, diferente do foi observado na análise das amostras onde o material foi apenas prensado, reforça o indicativo de que estes resultados estejam associados aos poros intrapartículas, já que ao se trabalhar com tratamentos térmicos, o aumento da temperatura pode favorecer o colapsamento de nanoporos nesta faixa de tamanhos. No caso de preformas tratadas a temperaturas superiores a 1330 °C, não foi possível obter informações a respeito da quantidade de nanoporos por BET, pelo fato da concentração ser muito baixa e pelo fato dos poros já se encontrarem fechados. Com relação à área superficial específica, verificou-se uma redução desta com o aumento da temperatura, que pode ser explicada como consequência da redução da quantidade de nanoporos, devido à sinterização das nanopartículas (LI, Z. J., 2000), (SCHERER, G. W., 1998) como pode ser observada na figura 4.26.

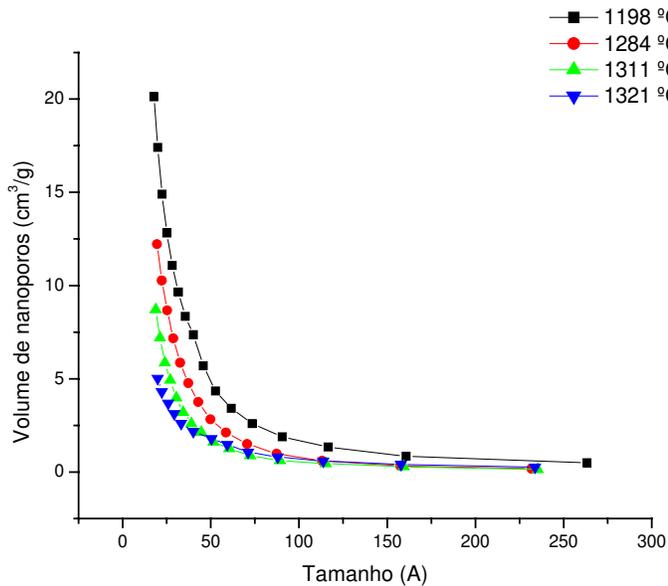


Figura 4.25. Variação do volume relativo de nanoporos com a variação da temperatura de tratamento térmico obtido pela técnica de BET.

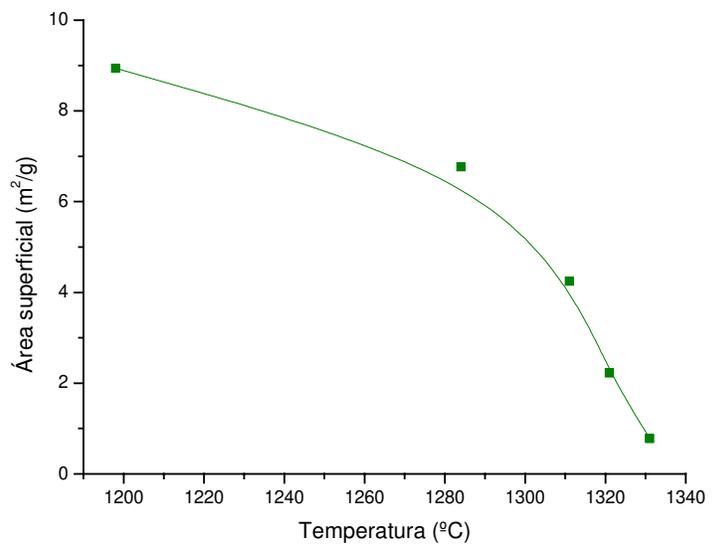


Figura 4.26. Variação da área superficial da preforma em função da temperatura de tratamento térmico.

#### 4.3.4. Imagens MEV da evolução da nanoestrutura do “soot” com a variação na temperatura de tratamento térmico

As amostras também foram analisadas por MEV, para observar as mudanças na nanoestrutura da sílica VAD com o aumento da temperatura de tratamento térmico (Figura 4.27). Observa-se, em amostras quando tratadas a temperaturas próximas a 1200 °C, a presença de particulados esféricos, ainda sem uma forte união. Quando a temperatura é elevada a temperaturas próximas a 1280 °C, são observadas mudanças na estrutura da sílica, quando os particulados, começam a se unir por coalescência, formando aglomerados. Ao elevar a temperatura a valores acima de 1300 °C, verifica-se que os aglomerados vizinhos vão se conectando, formando uma matriz contínua, reduzindo progressivamente a porosidade (RABINOVICH, E. M., 1985). Em amostras de regiões tratadas a temperaturas próximas a 1330 °C, são observadas grandes regiões densas, através da união de agregados conectados e do fechamento dos vazios entre estes. Em regiões onde a temperatura de

tratamento foi de aproximadamente 1350 °C, observa-se uma matriz densa, com a presença de poros fechados em pequena quantidade. O resultado obtido para a amostra da região tratada a 1200 °C pode ser explicado pelo fato de o diâmetro da preforma não ter sofrido alterações em regiões tratadas a temperaturas próximas a este valor. O coalescimento das partículas e a formação de aglomerados observada na amostra da região tratada a 1280 °C, podem ser diretamente relacionados ao aumento na densidade e refletem em uma redução no diâmetro da preforma quando tratada a temperaturas próximas a este valor. Em regiões tratadas a temperaturas superiores a 1300 °C, a formação de regiões densas pode ser associada aos resultados observados pelas demais técnicas, como o aumento na densidade observado por ARX, as reduções na intensidade integrada e no tamanho do raio de giro observadas por SAXS, e a redução no volume relativo de nanoporos observado por BET. Nota-se que a 1330 °C, quando observa-se a presença de grandes regiões densas na preforma, é perfeitamente justificável que os nanoporos já não são detectados por BET. A temperaturas superiores a 1350°C, observa-se a presença de nanoporos fechados na estrutura, dos quais é mais lento o colapsamento, já que os gases estão aprisionados e é mais difícil sua difusão pela estrutura. Estes poros desaparecem por completo a temperaturas próximas a 1400 °C, formando um corpo totalmente denso e transparente.

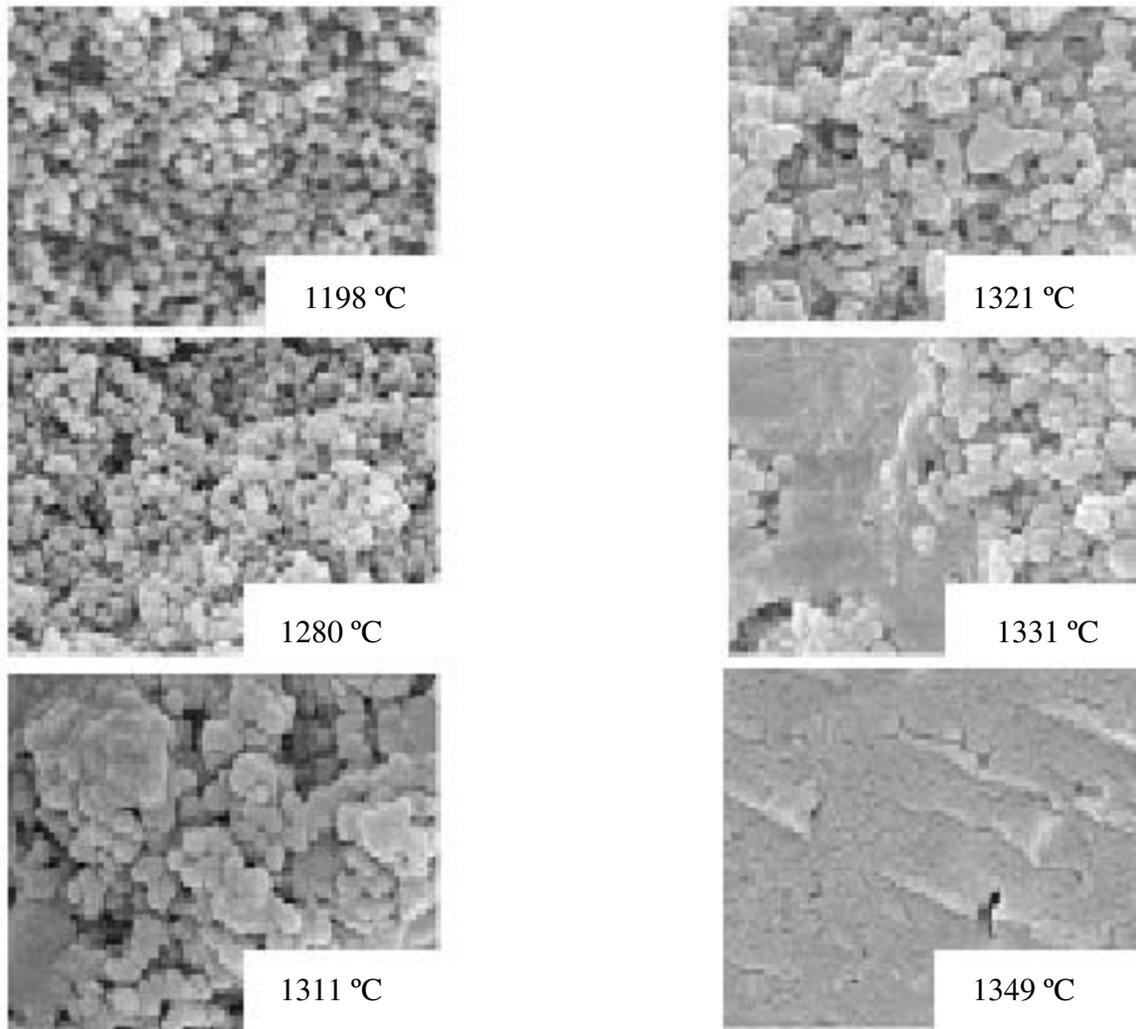


Figura 4.27. Alterações na nanoestrutura da preforma com a evolução do processo de densificação observada por MEV. Magnificação de 30000 vezes.

#### ***4.4. Incorporação de érbio na nanoestrutura da sílica via imersão em solução dopante***

Os resultados da caracterização da nanoestrutura da sílica VAD mostram que seu controle é bastante efetivo por meio de tratamento térmico. Como o controle da nanoporosidade em preformas de sílica é de fundamental importância para controlar uma série de processos para aplicações tecnológicas, tal como a dopagem com érbio via imersão a uma solução dopante, secções transversais de preformas tratadas termicamente com gradiente de temperatura foram imersas a uma solução dopante para verificar os resultados

anteriores e entender como a nanoporosidade evolui com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

#### 4.4.1. Efeito da concentração de érbio na intensidade de espalhamento

As amostras dopadas com érbio foram conduzidas a análises por SAXS, onde foram observadas variações na intensidade espalhada em relação aos resultados observados por SAXS nas amostras de preformas antes de se realizar a dopagem (Figura 4.28). Embora a concentração de érbio tenha sido de ~1% em peso, observou-se um aumento significativo na intensidade de espalhamento, principalmente nas regiões onde os valores de vetor de onda são inferiores a  $0,015 \text{ \AA}^{-1}$ , correspondentes a heterogeneidades cujas dimensões são superiores a  $400 \text{ \AA}$ . Estes resultados podem ser explicados pelo fato da densidade do érbio ser muito superior em relação à densidade da sílica e indicam que a incorporação de érbio se processa de forma localizada nas heterogeneidades de maior tamanho médio.

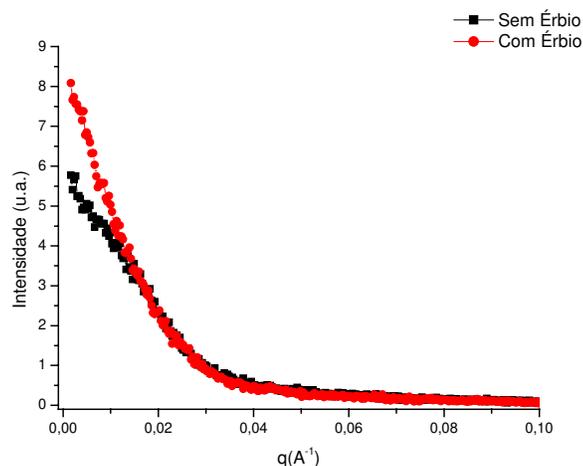


Figura 4.28. Aumento na intensidade de espalhamento de amostras de preformas VAD decorrentes da incorporação de íons de érbio.

#### 4.4.1.1. Efeito da dopagem com érbio na distribuição de tamanhos de heterogeneidades

Igualmente aos itens anteriores, dados obtidos por SAXS foram tratados pelo método GNOM, que forneceu as curvas de distribuição de heterogeneidades, as quais foram submetidas a um ajuste com duas Gaussianas. Através da comparação entre as curvas de distribuição de tamanhos de heterogeneidades, (a) antes e (b) após a dopagem, observou-se um aumento na intensidade de espalhamento integrada na segunda Gaussiana com a dopagem (Figura 4.29). Este resultado indica que a incorporação de érbio na estrutura ocorre nas nanoesferas de sílica, associadas à segunda Gaussiana.

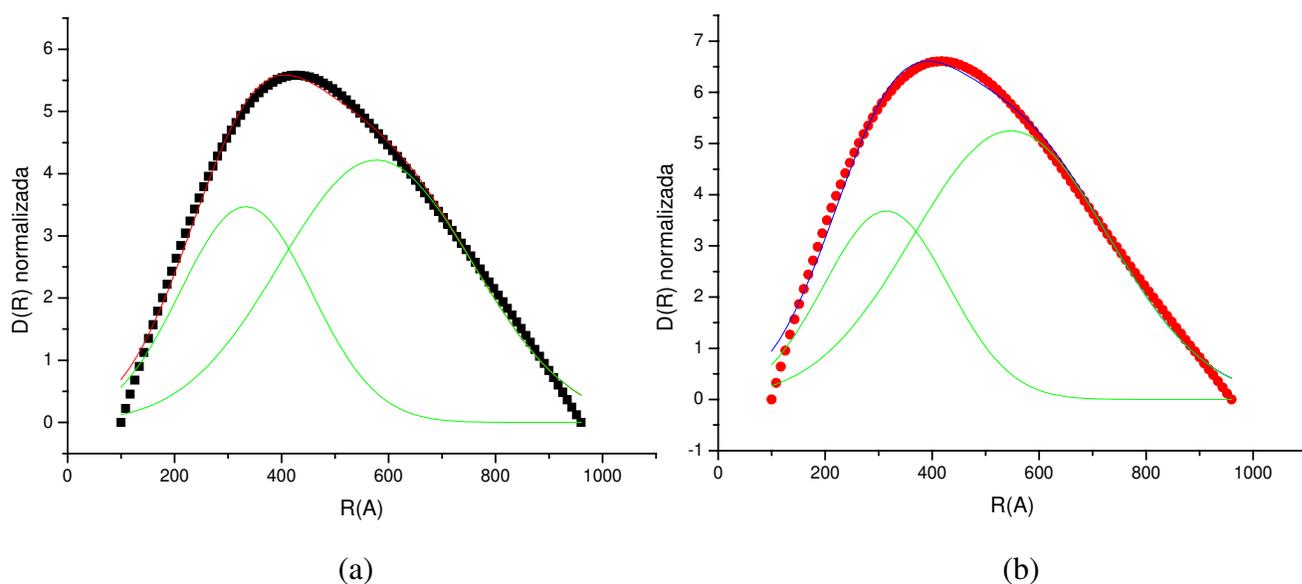


Figura 4.29. Curvas de distribuição de tamanhos de heterogeneidades em amostras de preformas VAD (a) antes e (b) após a dopagem.

Foi comparado separadamente o efeito da dopagem de érbio para cada uma das Gaussianas em duas regiões de cada amostra analisada. Podem ser observadas as variações (a) na primeira e (b) na segunda Gaussiana na Figura 4.30, onde verificou-se que a dopagem causa efeitos muito mais significativos na segunda Gaussiana, que corresponde às heterogeneidades de maior tamanho médio. Foi observado um aumento acentuado na área

sob a curva de distribuição de tamanhos de heterogeneidades, enquanto que na primeira Gaussiana observou-se que a dopagem causa apenas uma ligeira redução no tamanho médio do raio de giro e na área sob a curva. A ocorrência de variações mais significativas na segunda Gaussiana, já esperada devido aos efeitos observados na curva de espalhamento, onde o efeito é significativo na faixa de valores de vetor de onda correspondentes aos maiores tamanhos de heterogeneidades, indicando que a incorporação dos íons de érbio ocorre preferencialmente na superfície das nanopartículas, revestindo-as. O aumento na intensidade de espalhamento integrada pode ser explicado pelo fato de o érbio apresentar uma densidade eletrônica superior em relação à sílica e, revestindo as partículas, aumenta a intensidade de espalhamento que estas causam. Já as variações observadas na primeira Gaussiana, indicam que a quantidade de érbio que no interior destes vazios seja menor que a quantidade incorporada à superfície das partículas, fazendo com que a intensidade de espalhamento atribuído aos poros interpartículas aumente de forma menos acentuada em comparação à intensidade de espalhamento causado pelas partículas e, assim como acontece com a área sob sua curva de distribuição de tamanhos. A redução no tamanho médio do raio de giro das heterogeneidades associadas à primeira Gaussiana, pode ser explicada pela presença de íons de érbio na superfície das partículas, ou seja, na interface desta com os vazios, diminuindo ligeiramente o tamanho dos vazios.

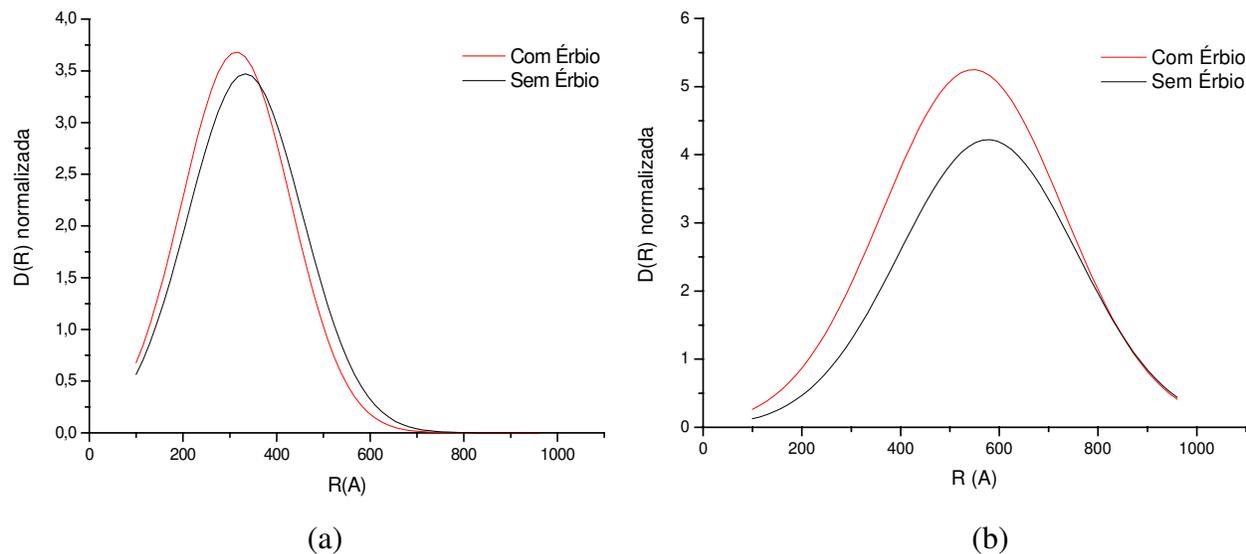


Figura 4.30. Alterações causadas pela incorporação de érbio na curva de distribuição de tamanho das heterogeneidades associadas à: (a) primeira e (b) segunda Gaussiana.

#### 4.4.1.2. Efeito da dopagem com érbio na distribuição de tamanhos de poros e de partículas

A quantidade de érbio incorporado à estrutura está diretamente relacionada ao aumento verificado na área sob a curva de distribuição de tamanhos de heterogeneidades com a dopagem. A variação na intensidade de espalhamento integrada com a dopagem nas regiões analisadas pode ser observada na Figura 4.31, onde ocorre um aumento menos significativo na intensidade integrada na primeira Gaussiana (Figura 4.31.a) em relação à segunda Gaussiana (Figura 4.31.b). Observa-se que o aumento na intensidade de espalhamento integrada é mais acentuado nas regiões externas, tanto para a primeira quanto para a segunda Gaussiana. Estes resultados fornecem evidências de que a incorporação do érbio ocorra preferencialmente na superfície das nanopartículas e as maiores variações na intensidade de espalhamento integrada observadas nas regiões externas podem ser

atribuídos ao fato da densidade ser menor nestas regiões e conseqüentemente, a porosidade e a área superficial serem maiores.

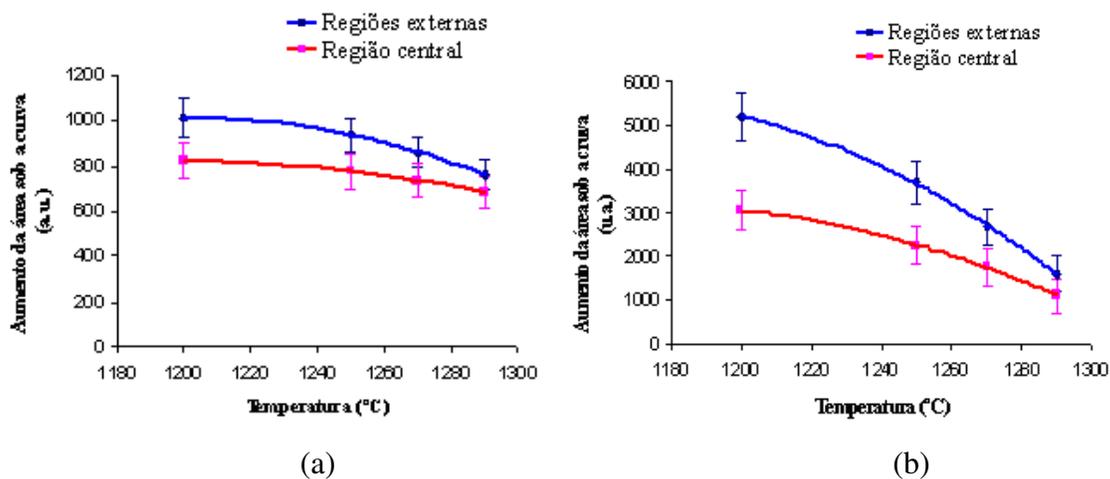


Figura 4.31. Variação na intensidade de espalhamento integrada com a dopagem em função da temperatura de tratamento térmico pré-dopagem, na região central e na região externa para: (a) primeira Gaussiana (b) para a segunda Gaussiana.

#### 4.4.2. Correlação entre a densidade, o volume de nanoporos e a dopagem com érbio

As amostras foram submetidas a análises pelas técnicas de ARX, BET e FRX para a determinação do perfil radial de densidade, volume relativo de nanoporos e concentração de érbio (Figura 4.32), respectivamente. Foram observados os seguintes efeitos: (a) um aumento e uma homogeneização do perfil radial de densidade, (b) uma redução no volume relativo de nanoporos, principalmente dos nanoporos de dimensões inferiores a 90 Å, e (c) uma redução e uma homogeneização no perfil radial de concentração de érbio com o

aumento na temperatura de tratamento térmico. Os resultados obtidos por ARX, BET e FRX podem ser atribuídos a correlação entre densidade, volume de nanoporos e concentração de érbio incorporada e explicam os efeitos observados por SAXS, de que regiões como a amostra tratada a 1200 °C, apresentando uma densidade em torno de 0,3 g/cm<sup>3</sup> na região central, apresentam um maior volume relativo de nanoporos e assim, uma maior quantidade de érbio, neste caso, 5000 ppm, é adsorvida à sua superfície, enquanto que amostras mais densas, como a amostra da região tratada a 1290 °C, cuja densidade é de 0,9 g/cm<sup>3</sup>, apresentam um menor volume relativo de nanoporos e assim, a concentração de érbio nesta amostra após a dopagem via imersão é menor, de 1000 ppm. Assim, o efeito do érbio no espalhamento é maior para as preformas de menor densidade.

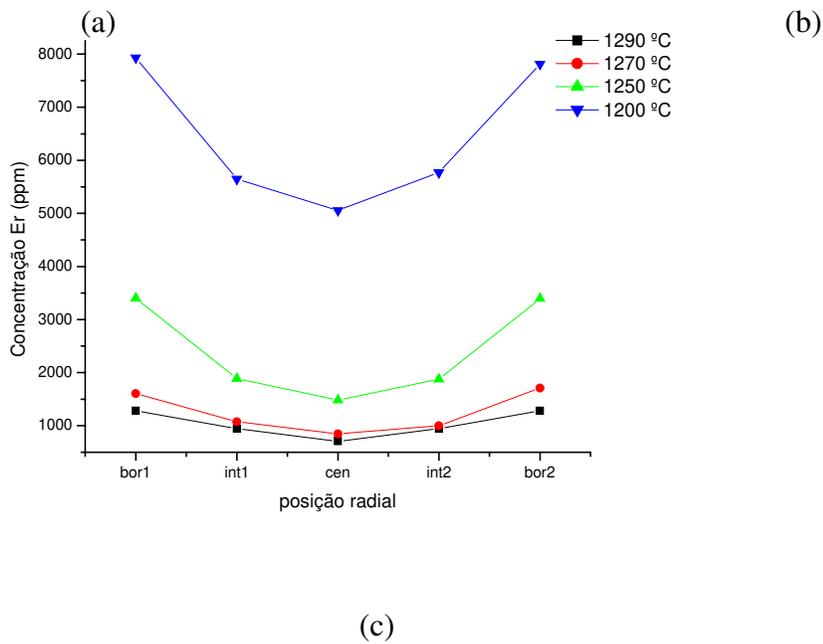
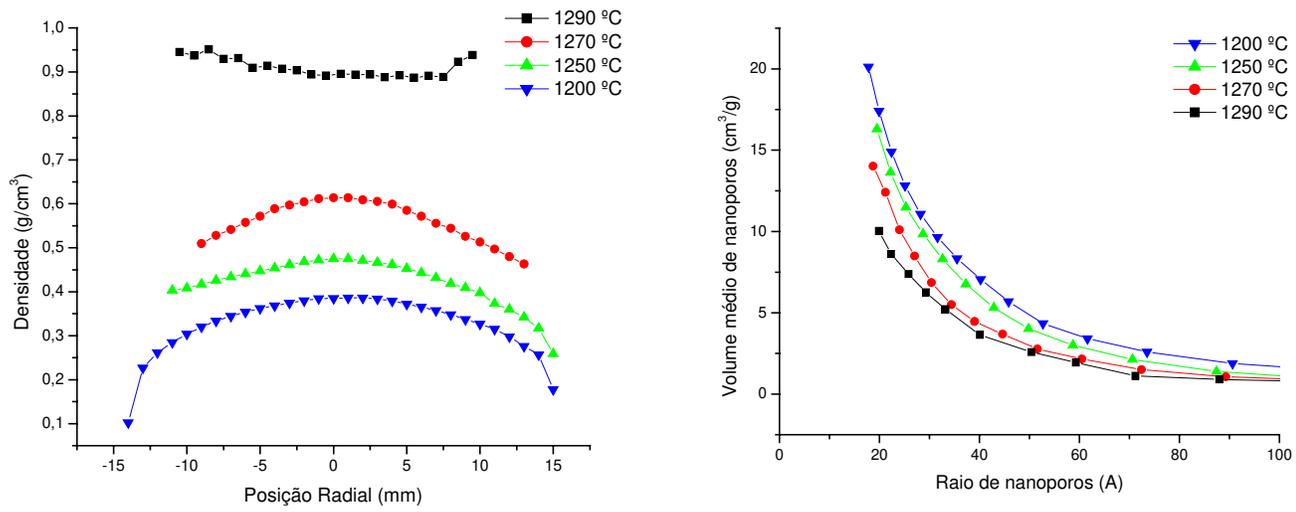


Figura 4.32. Efeitos do tratamento térmico: (a) no perfil radial de densidade , (b) no volume de nanoporos, (c) e na concentração de érbio das preformas de sílica nanoestruturadas.

#### **4.5. Correlação entre os resultados obtidos com a prensagem mecânica, com o tratamento térmico e com a incorporação de érbio**

Foram comparadas as medidas de densidade por ARX, os resultados obtidos por SAXS e a nanoporosidade obtida por BET para as amostras “as-deposited”, prensadas mecanicamente, tratadas termicamente e dopadas com érbio. A redução no volume das amostras é diretamente proporcional ao aumento na densidade, tanto nas amostras prensadas, quanto nas amostras tratadas termicamente. A redução no diâmetro dos poros observados por SAXS é mais acentuada para as amostras tratadas termicamente, reduzindo de 50 nm na preformas as-deposited para 40 nm na preforma tratada a 1290 °C e para 18 nm nas preformas tratadas a 1350 °C, enquanto que nas amostras prensadas, a redução observada com a carga máxima utilizada (30 MPa), foi de 50 para 40 nm. Com relação à intensidade de espalhamento integrada dos poros, observa-se também uma redução mais acentuada para as amostras tratadas termicamente. Quanto aos nanoporos de diâmetros inferiores a 40 nm, as reduções na quantidade são significativas nas amostras tratadas termicamente, tanto que a 1350 °C os nanoporos já não são mais observados por BET, enquanto que nas amostras prensadas, as variações são mínimas para nanoporos com dimensões na faixa entre 10 e 40 nm (de 2,8 cm<sup>3</sup>/g para 2,1 cm<sup>3</sup>/g em amostras prensadas a 30 MPa) e para nanoporos com dimensões inferiores a 10 nm não são observadas variações. Com relação às partículas, não são observadas variações no tamanho médio independente do tratamento a que a preforma foi submetida. Observam-se variações na intensidade de espalhamento integrada das partículas apenas nas amostras tratadas termicamente, reduzindo progressivamente com o aumento da temperatura. Com relação à amostra dopada com érbio, observou-se apenas um aumento significativo na intensidade de espalhamento integrada (de 15000 para 19000) (Tabela 4.5). Com a aplicação da carga de 5 MPa, a redução na intensidade de espalhamento dos poros não foi tão acentuada quanto à redução no volume da amostra, indicando que a compactação afeta preferencialmente vazios maiores, entre aglomerados, que são preenchidos pelas partículas. Entretanto a redução na intensidade integrada ao comparar as amostras prensadas com 5 e com 30 MPa, verifica-se que esta redução foi proporcional ao aumento na densidade, o que pode ser atribuído ao fato dos vazios inicialmente presentes entre os aglomerados já estarem fechados, assim, a compactação afeta os poros nas dimensões detectadas por SAXS. Com relação aos

nanoporos com diâmetro inferior a 40 nm, verifica-se que quanto menor for a dimensão dos poros, mais dificilmente eles são afetados pela compactação, pois mais dificilmente este será preenchido por partículas. Os efeitos mais significativos observados nas amostras tratadas termicamente, em relação às amostras prensadas, são explicados pelo fato da nanoestrutura, quando tratada termicamente, ficar sujeita a ação do mecanismo de fluxo viscoso, que age no sentido de coalescer as partículas e aglomerados e colapsar os poros, reduzindo o tamanho médio e a quantidade de nanoporos, além de formar grandes regiões densas e fechar vazios inicialmente interconectados. O fato de não ser detectada a nanoporosidade por BET, está relacionado ao fato dos vazios já estarem fechados e assim, não serem penetrados pelo gás N<sub>2</sub>. Com relação às nanopartículas, observa-se uma redução no número de eventos, que pode ser explicada pelo efeito do coalescimento. O efeito observado com a dopagem com érbio, indica que a incorporação é feita sobre a superfície das nanopartículas exposta aos vazios interconectados, aumentando significativamente o espalhamento proveniente destas partículas pelo fato do érbio apresentar uma maior densidade eletrônica em relação à sílica.

Tabela 4.5. Efeito da prensagem mecânica, do tratamento térmico e da incorporação de érbio na nanoestrutura da sílica.

| Amostras | Volume relativo da amostra | ARX                            | SAXS/GNOM          |                     |                          |                           | BET                                  |                                       |
|----------|----------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
|          |                            | densidade (g/cm <sup>3</sup> ) | $\Phi_{part}$ (nm) | $\Phi_{poros}$ (nm) | I <sub>part</sub> (u.a.) | I <sub>poros</sub> (u.a.) | $\Phi_{0-10nm}$ (cm <sup>3</sup> /g) | $\Phi_{10-40nm}$ (cm <sup>3</sup> /g) |
| AD       | Vo                         | 0,2                            | 110                | 50                  | 22000                    | 15000                     | 15                                   | 2,8                                   |
| PM-05    | Vo/3                       | 0,6                            | 110                | 47                  | 22000                    | 10000                     | 14,86                                | 2,75                                  |
| PM-30    | Vo/5                       | 1                              | 110                | 40                  | 22000                    | 6000                      | 14,78                                | 2,1                                   |
| T-1350   | Vo/10                      | 2,1                            | 110                | 18                  | 2000                     | 1500                      | ~0                                   | ~0                                    |
| T-1290   | Vo/5                       | 1                              | 110                | 40                  | 15000                    | 5500                      | 10                                   | 1,5                                   |
| T-1290dE | Vo/5                       | N.M.                           | 110                | 40                  | 19000                    | 5700                      | N.M.                                 | N.M.                                  |

Legenda: AD: preforma “as-deposited”; PM-05: preforma prensada com 5 MPa; PM-30: preforma prensada com 30 MPa; T-1350: preforma tratada a 1350 °C; T-1290: preforma tratada a 1290 °C; T-1290dE: preforma tratada a 1290 °C após a dopagem com érbio; Vo: volume da amostra “as-deposited”; N.M.: valor não medido;  $\Phi_{part}$  e  $\Phi_{poros}$ : diâmetro médio das nanopartículas e de nanoporos, respectivamente, determinados por SAXS/GNOM. I<sub>part</sub> e I<sub>poros</sub>: intensidades de espalhamento integradas de partículas e de poros, respectivamente, determinadas por SAXS,  $\Phi_{0-10nm}$  e  $\Phi_{10-40nm}$ : volume relativo de nanoporos com diâmetros inferiores a 10 nm e com diâmetro na faixa entre 10 e 40 nm, respectivamente, determinados por BET.

#### 4.6. Modelos elaborados para descrever a nanoestrutura

Com base na comparação entre os resultados obtidos pelas técnicas utilizadas no presente trabalho, foi possível sugerir modelos simplificados do efeito da prensagem mecânica e do tratamento térmico na nanoestrutura da sílica produzida pelo método de aerosol em chama, além de como ocorre a incorporação do érbio em sua nanoestrutura.

A nanoestrutura da sílica “as-deposited” é constituída por aglomerados de nanopartículas formando uma rede de vazios interconectados entre si (Figura 4.33.a). Ao prensar a amostras “as-deposited”, estas são compactadas, fechando preferencialmente estes vazios interconectados, por estes apresentarem dimensões maiores em relação aos vazios entre as partículas dentro de um aglomerado, sendo mais facilmente ocupados pelas partículas (Figura 4.33.b). Quando a preforma é tratada termicamente, ocorrem os efeitos de coalescimento de partículas e aglomerados e colapsamento dos poros, formando “necks”, grandes regiões densas e fechando vazios interconectados (Figura 4.33.c) e estas preformas tratadas termicamente, quando imersas a uma solução dopante para a dopagem com íons de érbio, têm os íons adsorvidos à superfície de suas partículas e regiões densas expostas a vazios interconectados (Figura 4.33.d)

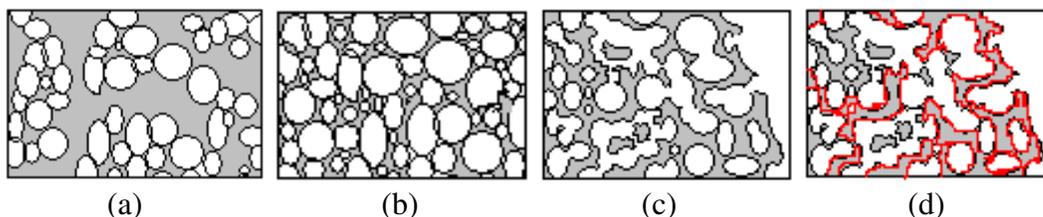


Figura 4.33. Modelos simplificados elaborados para: (a) a estrutura da sílica “as-deposited”, (b) a estrutura da sílica quando prensada, (c) a estrutura da sílica quando tratada termicamente, e (d) quando dopada com íons de érbio.

## Capítulo 5

### Conclusões

- A técnica de SAXS mostrou-se bastante adequada para a caracterização da sílica nanoestruturada, permitindo determinar o tamanho médio e a distribuição de tamanhos de nanopartículas e de nanoporos, inclusive poros fechados, não detectados por BET, através de medidas rápidas, com uma estatística bastante superior à utilizada na análise de imagens MEV, com um número de eventos muito maior;
- Quando uma preforma é submetida a uma prensagem mecânica, sua nanoestrutura é compactada, pois os vazios são ocupados por partículas e aglomerados. A redução do volume é atribuída à redução nos vazios interconectados, de maior dimensão, situados entre os aglomerados, pois são facilmente ocupados pelas partículas. Os nanoporos interpartículas, cujas dimensões situam-se no intervalo de 20 a 80 nm são reduzidas em quantidade e tamanho. Nos nanoporos cujas dimensões são inferiores a 5 nm não ocorrem variações;
- Com o tratamento térmico, ocorre o coalescimento das partículas e o fechamento dos vazios interconectados (estágio de Frenkel) e o coalescimento dos poros fechados (estágio de Mackenzie e Shuttleworth). No início do processo de

densificação prevalece o estágio de Frenkel, enquanto que no final, quando a preforma encontra-se bastante densa, prevalece o estágio de Mackenzie e Shuttleworth. Em uma etapa intermediária do processo, como por exemplo em preformas tratadas a temperaturas entre 1280 °C e 1330 °C, os dois estágios, o de Frenkel e o de Mackenzie e Shuttleworth, ocorrem simultaneamente;

- O processo de densificação ocorre mais intensamente a temperaturas entre 1280 °C e 1330 °C, com o colapsamento de vazios interconectados e a formação de regiões densas na estrutura. A temperaturas próximas a 1330 °C, ocorre o colapsamento total dos nanoporos intrapartículas, cujos raios são inferiores a 50 Å, e a formação de grandes regiões densas no material. Já a temperaturas superiores a 1350 °C, a estrutura apresenta-se com pequenos poros fechados em seu interior e com densidade ( $\rho = 2,1 \text{ g/cm}^3$ ) próxima a do material consolidado;
- A incorporação de érbio ocorre preferencialmente na superfície das nanopartículas, revestindo-as, sendo que em estágios mais avançados do processo de consolidação, com a formação de grandes regiões densas e o fechamento de poros interconectados, a capacidade da preforma em absorver íons de érbio é reduzida.

### **5.1. Sugestões para trabalhos futuros**

- Para trabalhos futuros, sugere-se um estudo sistemático do efeito dos parâmetros de processo nas características nanoestruturais no sentido de reduzir a dimensão média das heterogeneidades através da diminuição do tamanho médio das partículas e, conseqüentemente, dos nanoporos.

## Referências

- AGARWAL, A., TOMOZAWA, M., “*Surface and bulk structural relaxation kinetics of silica glass*”, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 209, p. 264-272, 1997;
- BARRETT, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, Journal of American Chemical Society, v. 73, p. 373-380, 1951;
- BEAUCAGE G., KAMMLER H. K., PRATSINIS S. E., “*Particle size distributions from Small-Angle Scattering using global scattering functions*”, Journal of Applied Crystallography, v. 37, p. 523-535, 2004;
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLET, E., “*Adsorption of gases in multimolecular layers*”, Journal of American Chemistry Society, v. 60, p. 309, 1938;
- CHIDA, K., HANAWA, F., AND NAKAHARA, M., “VAD graded-index optical fiber fabrication”. Review of the Electrical Communication Laboratories, v.32, n.3, p.404-410, 1984;
- CHO, J., CHOI, M., “*Determination of number density, size and morphology of aggregates in cowflow diffusion flames using Light Scattering and local sampling*”, Journal of Aerosol Science, v. 31, n. 9, p. 1077-1095, 2000;
- CUEVAS, R. F., GUSKEN, E., SEKIYA, E. H., OGATA, D. Y., TORIKAI, D., SUZUKI, C. K., “*Effect of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ratio on the GeO<sub>2</sub> concentration profile in SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> glass preforms prepared by vapor-phase axial deposition*”, Journal of Non Crystalline Solids, v. 273, p. 252-256, 2000;
- CULLITY, B. D., “*Elements of X-Ray Diffraction*”, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., California, Estados Unidos, cap. 1, 1967;
- CUTLER, I. B., “*Sintering of glass powders during constant rates of heating*”, Journal of American Ceramic Society, v. 52, n. 1, p. 14-17, 1989;
- DALMON, D.L., GUSKEN, E., TOMAZI, R. G., SUZUKI, C.K., “*Determinação da densidade de preformas de sílica nanoestruturada para fibras óticas por Absorção de Raios-X*”, Anais Do 49º Congresso Brasileiro De Cerâmica, 2005;
- FRENKEL, J., “*Viscous flow of crystalline bodies under action of surface tension*”, Journal of Physics of Moscow, v. 5, p. 385-391, 1945;

- GELB, L. D., GUBBINS K. E., “*Characterization of porous glass: Simulations models, adsorptions isotherms and BET analysis method*”, *Langmuir*, v .14, p. 2097-2111, 1998;
- GLANTSCHNING, W., HOLLIDAY, A., “*Mass fraction profiling based on X-ray Tomography and its application to characterizing porous silica boules*”, *Applied Optics*, v. 26, n. 6, p. 983-993, 1987;
- GREEN D. L., LIN, J. S., HARRIS M. T., “*Size, volume fraction and nucleation of stober silica nanoparticles*”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 266, p. 346-358, 2003;
- GUINIER, A., “*Texture and line-broadening analysis –SAS*”, *Internatioan Tables for X-ray, Crystallography*, The Kynoch Press, England, v. 3, cap. 5, 1968;
- GUINIER, A., FOURNET, G., “*Small Angle Scattering of X-ray*”, Nova Iorque, John Wiley & Sons, 267 p., 1955;
- GUSKEN, E., “*Processo de dopagem com érbio em preforma nanoestruturada de sílica para fibras ópticas*”, Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005;
- GUTZOW, I., SCHMELZER, J., “*The viscosity of glass-forming melts. The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization*”, Ed. Springer, Berlin, p. 32-40, 1995;
- [http://www.insaco.com/MatPages/corning\\_ule\\_glass.asp](http://www.insaco.com/MatPages/corning_ule_glass.asp)
- HYEON-LEE, J., BEAUCAGE, G., PRATSINIS, S. E., VERMURY, S., “*Fractal analisys of flame-sinthesized nanostructured silica and titania powders using SAXS*”, *Langmuir*, v. 14, p. 5751-5756, 1998;
- IKUSHIMA, A.J., FUJIWARA, T., SAITO, K., "Sílica glass: A material for photonics", *Journal of Applied Physics*, v. 88, n. 3, pp. 1201-1213, 2000;
- IZAWA, T., SUDO, S., “*Optcal Fiber: Materials and fabrication*”, KTK Scientific Publishers, Tóquio, 186 p., 1987;
- KOPITKOVAS, G., LIPPERT, T., DAVID, C., WOKAUN, A., GOBRECHT, J., “*Surface micromachining of UV transparent materials*”, *Thin Solid Films*, v. 453, p. 31-35, 2004;

- KAMMLER, H. K., MÄDLER, L., PRATSINIS, S. E., “*Flame synthesis of nanoparticles*”, Chemical Engineering and Technology, v. 24, p. 583-596, 2001;
- KRANOLD, R., WALTER, G., DALDRIAN, J., STEINHART, M., “*Particle size distribution from Small-Angle X-ray Scattering data*”, Journal of Applied Crystallography, v. 18, p. 205-213, 1985;
- LEE, B.W, JEONG, J.I, ET AL., “*Analysis of growth on non-spherical silica particles in a counterflow diffusion flame considering chemical reactions*”, Coagulation and Coalescence, Journal of Aerosol Science, v. 32, p. 165-185, 2001;
- LI, Z .J., LIU Z. R., ZHAO, Q. S., “*Effect of treatment on the pore structure proprieties on silica gels derived from water glass*”, Journal of Non Crystalline Solids, v. 265, n. 1-2, p. 189-192, 2000;
- LONG G. G., KRUEGER, S., “*Small-Angle-Scattering determination of the microstructure of porous silica precursor bodies*”, Journal of Applied Crystallography, v. 23, p. 535-544, 1990;
- MACKENZIE, J. K., SHUTTLEWORTH, R., “*A phenomenological theory of sintering*”, Proceedings of the Physics Society, v. 62, p. 833-868, 1949;
- MULATO, M., CHAMBOULEYRON, I., “*Small-Angle X-ray and Neutron Scattering of polydisperse systems: Determination of the scattering-particle-size distribution*”, Journal of Applied Crystallography, v. 29, p. 29-36, 1996;
- OGATA, D., “*Síntese e caracterização de preformas de sílica-germânia obtidas por Deposição Fase Vapor (VAD)*”, Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 119 p., 2001;
- ONO, E., “*Automação e controle para fabricação de preformas VAD para fibras óticas de alta uniformidade geométrica*”, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004;
- ONO, E., SEKIYA, E. H., TORIKAI, D., GUSKEN, E., SUZUKI, C. K., “*Sistema de automação e controle da uniformidade geométrica de preformas para fibras óticas*”, anais do II COBEF, Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 18 – 21/05/2003, Uberlândia, 2003;

- PAN, J. J., GUAN, K. J., QIU, X. D., WANG, W., ZHANG, M. J., JIANG, J., ZHANG, E., ZHOU, F. Q., “*Advantages of low-cost, miniature, intelligent EDFAs for next-generation dynamic metro/access networks*”, *Optical Fiber Technology*, v. 9, n. 2, p. 80-94, 2003;
- RABINOVICH, E. M., “*Review: Preparation of glass by sintering*”, *Journal of Materials Science*, v. 20, p. 4259-4297, 1985.
- SANADA, K., SHIOTA, T., INADA, K., “*Studies of the chemical kinetics on the vapor phase axial deposition method*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 188, p. 275-284, 1995;
- Scion Corporation, Inside Scion Image for Windows, <http://www.scioncorp.com>, 2002;
- SCHERER, G. W., “*Sintering of gels*”, *Proc. Winter School on Glass and Ceramics from Gels*, São Carlos, 14-19 de agosto de 1989, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., London, 2001;
- SCHERER, G. W., “*Sintering of low-density glasses: Part I*”, *Journal of American Ceramic Society*, v. 60, n. 5-6, p. 36-46, 1977;
- SCHERER, G. W., SEMPERE, R., “*Adsorption in spheres networks II – Silica aerogels*”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 202, p. 411-416, 1998;
- SEMEMNYUK A.V., SVERGUN D.I., “*GNOM – A program packed for Small-Angle Scattering processing*”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 24 p. 537-540, 1991;
- SEKIYA, E., “*Estudo do processo de deposição e consolidação da preforma de sílica vítrea pelo método VAD*”, Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 104 p., 2001;
- SEKIYA, E. H., TORIKAI, D., E.GUSKEN, OGATA, D. Y., CUEVAS, R. F., SUZUKI, C. K., “*Crystalline and amorphous phases of GeO<sub>2</sub> in VAD silica-germania soot preforms*”, *Journal of Non Crystalline Solids*, v. 273, p. 228-232, 2000;
- SING, K. S. W., “*Adsorption methods for the characterization of porous materials*”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 76, p. 3-11, 1998;
- SHIMIZU, H., TORIKAI, D., SUZUKI, C. K., “*VPD burner technology for optical fiber preform deposition*”. *Proceedings of the First Workshop on QITS: Materials Life-*

- cycle and Sustainable Development, Tokyo ISBN: 4-906686-03-6C, p. 79-84, 1998;
- SHU, J., WILSON, K. R., ARROWSMITH, A. N., AHMED, M., LEONE, S. R., “*Light Scattering of ultrafine silica particles by VUV synchrotron radiation*”, Nano Letters, v. 5, n. 6, p. 1009-1015, 2005;
- SUZUKI, C.K., TORIKAI, D., “Vitreous silica processing by vapor-phase deposition for optical fiber preform”, Radiation Effects and Defects in Solids, v. 147, p.55-63, 1998.
- SUZUKI, C. K., TORIKAI, D., SEKIYA, E., OGATA, D. Y., TOMIYAMA, M., ONO, E., GUSKEN, E., CUEVAS, R. F., “Fibras óticas no Brasil: Inovação tecnológica usando o método VAD”, Anais do Sulmat 2000, Congresso de Ciência de Materiais, 12 a 16/09/2000, Joinville, p. 172-179, CD-ROM, 2000;
- TOMIYAMA, M., CUEVAS, R. F., SEKIYA, E. H., SUZUKI, C. K., “*Morphological analysis of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> flame-synthesized nanostructured silica glass*”. 1st Brazil-MRS Meeting- Current Trends in Nanostructured Materials and Systems, Julho, 2002;
- TOMIYAMA, M., CUEVAS, R., GUSKEN, E., ONO, E., GUZZO, P., SHINOHARA, A. H., SEKIYA, E., KELLERMANN, G., TORRIANI, I., SUZUKI, C.K., “*Study of heterogeneities in SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> preforms by SAXS*”, LNL Activity Report, p. 309-310, 2001;
- ULRICH, G. D., “*Flame synthesis of fine particles*”. Chemical & Engineering News, v .68, n. 8, p. 22-29, 1984;
- ULRICH, G. D., “*Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flames*”. Combustion Science and Technology, v. 4, p. 47-57, 1971;
- ULRICH, G. D., RIEHL, J. W., “*Aggregation and growth of sub-micron oxide particles in flame*”. Journal of Colloid and Interface Science, v. 87, p. 257-265, 1982;
- ULRICH, G. D., SUBRAMANIAN, N. S., “*Particle growth in flames III: Coalescence as a rate-controlling process*”. Combustion Science and Technology, v. 17, p. 119-126, 1977;
- VAN BUERTER, P., VRIJ, A., “*Polidispersity effects in SAS of concentrated solutions of colloidal spheres*”, Journal of Chemical Physics, v. 74, p. 2744-2748, 1981;
- WOOLDRIDGE, M. S., “*Gas-phase combustion synthesis of particles*”, Prog. Energy Combust. Science, v. 24, p. 63-87, 1998;

- ZANOTTO, E. D., PRADO, M. O., “*Bioactive glass compositions suitable for repeated heat treatments*”, *Physical Chemistry of Glasses*, v. 42, n. 3, p. 191, 2001;
- ZANOTTO, E. D., PRADO, M. O., MULLER, R., “*Model for sintering polydispersed glass particles*”. *Journal of Non Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 279, n. 2-3, p. 169-178, 2001;