

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

**Obtenção e Caracterização de Materiais Dopados  
SiO<sub>2</sub>-CdSe a partir de Sonogéis de Sílica.**

por

Daniele Cristina Almeida Hummel Pimenta Santos

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica como requisito para  
obtenção do título de Doutorado em Engenharia Mecânica.

Orientação de  
Iris C. L. Torriani

Campinas-São Paulo

1994

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Daniele C. A. Hummel  
Pimenta Santos E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 23/06/94.

I. Torriani  
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

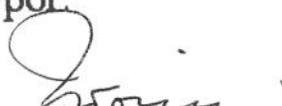
Tese de Doutorado

Título : OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
DOPADOS SiO<sub>2</sub>-CdSe A PARTIR DE SONOGÉIS DE  
SÍLICA

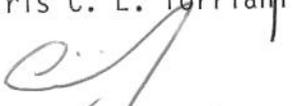
Autor: Daniele Cristina Almeida Hummel Pimenta Santos <sup>n</sup>/sa. 59/<sup>n.c</sup>

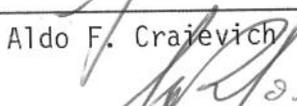
Orientador: Iris Concepción Linares <sup>c.</sup> <sup>b.</sup> Torriani <sup>n</sup>/t.c.

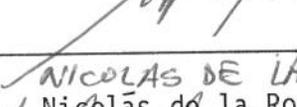
Aprovado por:

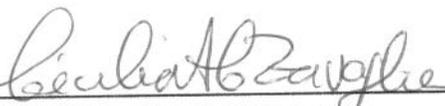
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Iris C. L. Torriani

Presidente

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Aldo F. Crajevich

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. NICOLAS DE LA ROSA FOX  
Nicolás de la Rosa-Fox

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Celso V. Santilli

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Cecília A. C. Zavaglia

Campinas, 23 de junho de 1994.

**A Deus**

**A Genivaldo  
e Marina  
Erê, meus  
olhinhos  
verdes  
amorosos.**

## AGRADECIMENTOS

*Dentre as várias pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho agradeço de maneira especial a*

*Prof. Dra. Iris C. L. Torriani por aceitar-me como orientada e pelo acompanhamento constante e dedicado. Pela vivência e experiência transmitidas através das inúmeras discussões e sugestões.*

*Prof. Dr. Aldo F. Craievich IFUSP-USP/ Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela sugestão do tema sol-gel e discussões.*

*Prof. Dr. Nicolás de la Rosa-Fox do Laboratório de Geles da Universidad de Cádiz - Espanha, pela sugestão do tema e pelo valioso acompanhamento durante a fase experimental e discussões.*

*Prof. Dr. Luis Esquivias chefe do Laboratório de Geles da Universidad de Cádiz - Espanha pela estada em seu Laboratório e facilidades concedidas para realização do trabalho e orientação.*

*Prof. Dr. Carlos Luengo do Laboratório de Energia e Combustíveis Alternativos-IFGW-UNICAMP pelo uso do forno com temperatura controlada para realização de tratamentos de densificação dos sonogéis.*

*Prof. Dr. Celso Santilli do Instituto de Química-UNESP-Araraquara pela realização de medidas de adsorção gasosa nos sonogéis.*

*Profa Dra. Aline Ramos do CNRS-França e profa. visitante no Lab Cristalografia Aplicada- IFGW-UNICAMP pelas discussões e sugestões sobre caracterização de propriedades ópticas dos sonogéis dopados.*

*Prof. Dr. Paulo Roberto Mei, Profa. Dra. Cecilia A. Zavaglia e Prof. Dr. Ricardo Medrano do Departamento de Materiais e Processos da Faculdade de Engenharia Mecânica -UNICAMP.*

*Colegas e integrantes do Laboratório de Geles - Universidad de Cádiz-Espanha Prof. Dr. Eduardo Blanco, Profa. Dra. Milagrosa Ramirez del Solar aos mestres Carmen Barreira Solano, Constanza Jimenez Solis, Rocio Litran Ramos e demais pela acolhida, apoio técnico e científico e discussões.*

*Amigos e colegas do Laboratório de Cristalografia Aplicada IFGW-UNICAMP Denise Ribeiro dos Santos, Leide Passos Cavalcanti, Eduardo Granado pela interação, apoio e discussões. Aos técnicos Carlos Alberto Paula Leite e Ana Carolina Ramalho e funcionários*

*Agradeço também às instituições e laboratórios envolvidos neste trabalho;*

*Instituto de Cooperacion Iberoamericana da Agencia Española de Cooperación Internacional do Ministério de Asuntos Exteriores-España.*

*Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq*

*FAEP-UNICAMP*

*Minérios Gerais Ltda.*

*DEMA-FEC-UNICAMP pelo uso do microscópio eletrônico de varredura (SEM).*

*Laboratoire pour L'Utilisation de la Radiation Electromagnétique-LURE - Orsay-França.*

*E aos que colaboraram com um incondicional apoio ,*

*Genivaldo por ser o equilíbrio.*

*Marina Frê por ser a luz.*

*Meus pais e irmãos por serem a raiz.*

*MUITO OBRIGADO.*

## RESUMO

O processo de obtenção de materiais pela via sol-gel tem-se mostrado muito interessante na obtenção de novos materiais como atesta o grande número de trabalhos desenvolvidos na última década. A possibilidade de obter materiais sólidos monolíticos assim como pós, filmes e fibras a partir de uma mistura no estado líquido à temperatura ambiente através de reações de agregação e polimerização é particularmente interessante. A fácil manipulação da composição química precursora permite criar materiais compósitos com propriedades ópticas, eletrônicas, químicas, mecânicas especiais para aplicações em alta tecnologia. Em particular, os materiais compostos de uma matriz vítrea com inclusão de nanocristais semicondutores apresentam propriedades ópticas não-lineares e são considerados de grande importância tecnológica em aplicações estratégicas, como comunicação e processamento de informações. Neste trabalho apresentamos os resultados da obtenção de materiais compostos por partículas semicondutoras imersas numa matriz de sílica gel. As matrizes hospedeiras foram preparadas por hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) com adição de nitrato de cádmio. Como agente controlador da cinética de secagem (drying control chemical additive - DCCA) foram usadas a formamida e a N-N-dimetilformamida. O processo de preparação incluiu a aplicação de doses pré-determinadas de ultrassom de alta potência. As matrizes foram caracterizadas através de técnicas de análise térmica (ADT e ATG), adsorção de gases (BET), picnometria de mercúrio, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS). A impregnação do "sonogel" seco com uma solução de KSeCN realizada em condições de vácuo, permitiu a formação de nanocristais de seleneto de cádmio (CdSe) e melhorou as propriedades mecânicas da matriz. Xerogéis vermelhos e transparentes foram obtidos e caracterizados por espectroscopia óptica de absorção, microscopia eletrônica por transmissão (TEM) e SAXS. Os resultados desses estudos levam a propor um modelo estrutural para estes materiais consistente em uma matriz porosa contendo nanocristais de seleneto de cádmio, apresentando uma distribuição de tamanhos bimodal que depende da concentração de selênio na solução usada para a difusão líquida. O deslocamento das bandas de absorção óptica para grandes energias ("blue shift") revela o confinamento quântico nos nanocristais de seleneto de cádmio.

## ABSTRACT

The sol-gel process has proved to be extremely interesting in the production of new materials. This is clearly indicated by the great number of publications in this area in the last decade. The possibility of obtaining monolithic solid materials and also powders, films and fibers from a liquid mixture of components at room temperature via aggregation and polymerization reactions is particularly interesting. The easy way in which chemical composition can be modified allows the preparation of composite materials with specific optical, electronic, chemical or mechanical properties designed for special applications in modern technology. In particular, materials consisting in a vitreous matrix with embedded nanocrystals of semiconductor compounds are known to present non-linear optical properties which makes them very important in strategic technological applications, such as communications and data processing. In this work we present the results of the preparation of materials consisting of semiconducting nanoparticles embedded in a silica gel matrix. The host matrices were prepared by hydrolysis of tetraethylortosilicate (TEOS) with the addition of cadmium nitrate. Two different additives were used as a drying control agent (DCCA) : formamide and N-N-dimethylformamide. The preparation process included the use of pre-determined doses of high power ultrasound. The matrices were characterized by thermal analyses (TGA and DTA), gas adsorption techniques (BET), mercury picnometry, scanning electron microscopy (SEM) and small angle X ray scattering (SAXS). The impregnation of the dry "sonogels" using a KSeCN solution under vacuum, led to the formation of CdSe nanocrystals and improved the mechanical properties of the matrix. Typically red, transparent xerogels were obtained and characterized by optical absorption spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), and SAXS. The results of this study lead to propose a structural model for these materials, consisting of a porous matrix containing CdSe nanocrystals with a bimodal size distribution that depends on the selenium content in the solution used for the liquid diffusion. The shift in the optical absorption band towards higher energies (blue shift) reveals the quantum confinement in the nanosized particles of cadmium selenide.

## ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
ÍNDICE	viii
INTRODUÇÃO	xvii
Referências.	xxiii
CAPÍTULO 1 PROCESSAMENTO DE GÉIS DE SÍLICA	1
1.1.O Processo Sol-Gel.	2
1.2. Obtenção do Sol	2
1.3. Síntese de Géis	4
1.3.1.Géis Coloidais	4
1.3.2. Géis Poliméricos	5
1.4. Parâmetros que Afetam a Transição Sol-Gel	7
1.4.1. Efeito da catálise	7
1.4.2. Efeito da Temperatura.	8
1.4.3. Efeito da Quantidade de Água	8
1.5. O Envelhecimento dos Géis	9
1.6. Secagem dos Géis	10
1.6.1.Obtenção de Géis Monolíticos	11
1.6.2. Uso de Aditivos Químicos na Secagem dos Géis	12
1.7. Densificação de Xerogéis de Sílica	14
1.8. Propriedades dos Géis	16

1.8.1. Estrutura dos Géis	16
1.8.2. Textura dos Géis de Sílica	17
Referências	19

## CAPÍTULO 2 MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE ANÁLISE 23

2.1. Picnometria de Mercúrio	24
2.2. Medidas de Adsorção-Dessorção Gasosa (Nitrogênio).	24
2.2.1 Cálculo da Área Específica	26
2.2.2. Cálculo da Distribuição de Tamanhos de Poros	28
2.3. Técnicas de Análise Térmica	32
2.3.1. Análise Termo-Gravimétrica (ATG)	32
2.3.2. Análise Termo Diferencial (ATD).	33
2.4. Microscopia Eletrônica	34
2.5. Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos (SAXS)	34
2.5.1. Espalhamento por um conjunto de partículas	37
2.5.2. Sistemas Polidispersos (Distribuição de Tamanhos)	40
2.5.3. Superfícies Fractais	44
2.5.4. Medidas Experimentais (SAXS)	45
2.5.5. Preparação de Amostras	46
2.5.6. Tratamento de Dados	47
Referências	49

## CAPÍTULO 3 OBTENÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA MATRIZ (SONOGEL DE SÍLICA) 51

3.1. Sonocatálise	53
3.2. Efeitos do Agente de Secagem e Solventes	54
3.3. Adição de Sais de Nitrato de Cádmio à Matriz Pura	58
3.4. Resultados Experimentais	61
3.4.1. Otimização da Dose de Energia Ultrasônica Aplicada a Sonogéis	61
3.4.2. Otimização da Concentração de Sais de Nitrato de Cádmio Adicionados a Sonogéis com DCCA.	64
3.4.3. Características Texturais da Matriz	66
3.5. Secagem dos Sonogéis com DCCA e Nitrato de Cádmio.	69
3.6. Densificação de Sonogéis com DCCA e Nitrato de Cádmio	70
Referências	74

## CAPÍTULO 4 INTRODUÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CdSe EM SONOGÉIS DE SÍLICA 77

4.1 Preparação de Amostras	79
4.1.1. Obtenção da Matriz de Sílica	79
4.1.2. Formação de Nanocristais de CdSe	80
4.1.3. Tratamentos de Estabilização	81
4.2. Caracterização dos Sonogéis de Sílica Dopados com Nanocristais de CdSe.	82
4.2.1 Transições Ópticas em Nanocristais Semicondutores	82
4.2.1. Espectros de Absorção	86
4.4.2. Microscopia Eletrônica	87
4.4.3. Estimativa das Frações Porosas	89
4.4.3. Estimativa dos Tamanhos dos Nanocristais	90

4.4.4 Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos (SAXS)	92
Referências	98
CAPÍTULO 5 DISCUSSÃO, CONCLUSÕES E ESTUDOS FUTUROS	100
5.1 Discussão	101
5.2. Conclusões	106
5.3. Estudos Futuros	108
APÊNDICE	109
A.1.Referências	111

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. Esquema das aplicações tecnológicas dos materiais na óptica não-linear [3]. xix
- Figura 1.2. Esquema do processo sol-gel combinado com método de substituição ou difusão. xx
- Figura 1.1 Região de miscibilidade do sistema TEOS-EtOH-H<sub>2</sub>O (0,3HNO<sub>3</sub>) em %mol . a - b :curva limite entre soluções miscíveis e não miscíveis, H: região miscível, M: região imiscível e sem precipitação e P: região imiscível e com formação de partículas. 3
- Figura 1.2 Representação esquemática da formação da rede tridimensional através da policondensação hidrolítica dos alcóxidos. 5
- Figura 1.3 Diagrama esquemático dos mecanismos de reação e a estrutura dos géis sobre condições de preparação ácidas ou básicas 7
- Figura 1.4 Efeito da quantidade de água vs os tempos de gelificação. (a) R moderados e (b) R excessivos. 9
- Figura 1.5 Reforço das cadeias de sílica pela deposição desta nas regiões entre partículas. 10
- Figura 1.6 Esquema da fratura dos géis por efeitos das forças capilares nos poros (a) início da secagem (b) término da secagem. 11
- Figura 2.1 a) Classificação de isotermas de adsorção em sólidos contendo poros de raios (r) e energia de adsorção  $E_1$  no intervalo indicado, b) Tipos de ciclos de histerese de adsorção-dessorção em sólidos com poros de morfologia distinta[8]. 25
- Figura 2.2 .Diagrama V-t , típicos de sólidos porosos (curvas a e c) e sólidos não-porosos (curva b). 31

Figura 2.3 Desvio da lei de Porod na curva de espalhamento experimental.	43
Figura 2.4 a) Superfície construída a partir de uma linha de Koch após a segunda aplicação da regra de recorrência. Em escala menor: b) Superfície inicial c) Após a primeira recorrência.	44
Figura 3.1 Ilustração esquemática da formação de partículas durante a transição sol-gel. (a) sem catalizador, (b). com formamida e (c) com N-N-dimetilformamida.	58
Figura 3.2. Esquema da camada dupla de Stern-Gouy para o caso da sílica.	59
Figura 3.3. Curvas de calibração da potência ultrasônica aplicada a um volume determinado (V), para diferentes posições do seletor de potência.	62
Figura 3.4. Tempos de gelificação (min) vs energia ultrasônica aplicada (kJ/cm <sup>3</sup> ) para géis com F7 e DMF1.	64
Figura 3.5. Tempos de gelificação vs concentração de Cd (% em peso) para sonogéis com formamida (SF7) e N-N-dimetilformamida (SDMF1) e géis clássicas com formamida (CF7) e N-N-dimetilformamida (CDMF1).	66
Figura 3.6. Isotermas de adsorção de sonogéis obtidos com DCCA. (a) DMF1 e (b) F e com adição de Cd 1% em peso (c) DMF1 e (d) F7.	67
Figura 3.7. a) Diagramas V-t, sonogéis com DMF1, (i) com Cd, (ii) sem Cd; sonogéis com F7, (iii) com Cd e (iv) sem Cd. b) Curvas de distribuição da área específica em função do raio de poros. i) sonogéis com DMF1, com e sem Cd, ii) sonogéis com F7, com e sem Cd.	68
Figura 3.8. Esquema de ocorrência de fraturas em géis.	69
Figura 3.9. Micrografia (SEM) de um padrão de fratura da superfície do sonogel com formamida (escala de 10 mm = 1,5 μm).	70

Figura 3.10. Diagramas DTA, ATG com derivada DTG para os sonogéis com aditivos: (a) DMF1, (b) DMF3, (c) DMF7 e (d) F7.	71
Figura 3.11. Etapas do tratamento térmico utilizadas na densificação dos géis.	72
Figura 4.1. Esquema de preparação de amostras.	79
Figura 4.2. Xerogéis dopados com nanocristais de CdSe.	81
Figura 4.3. Espectros de absorção óptica da série F7. a) água b) etanol.	86
Figura 4.4. Espectros de absorção óptica da série DMF1.	87
Figura 4.5. Micrografias (TEM) dos sonogéis dopados com CdSe série DMF1 (10 mm = 350 Å). (a) água (DAM) , (b) série etanol (DEM).	88
Figura 4.6. Micrografias (TEM) dos sonogéis dopados com CdSe série F7-água.(a) FAB (10 mm = 1050 Å), (b) FAM (10 mm = 90 Å), (c) FAM (10 mm = 270 Å).	88
Figura 4.7. Diagramas de difração eletrônica e micrografia FEM. (a) matriz pura (DP) (10 mm = 96 Å), (b) matriz dopada com cádmio (DC) (10 mm = 350 Å) e (c) sonogel dopado com CdSe (FAB) (10 mm = 350 Å).	88
Figura 4.8. Evolução da fração porosa antes e após o processo de dopagem dos sonogéis (a) série F7, (b) série DMF1.	90
Figura 4.9. Esquema de seleção de valores de comprimentos de onda (nm) para as primeiras transições.	91
Figura 4.10. Curvas de espalhamento $I(q)$ vs $q$ em escala logarítmica para série F7.	93
Figura 4.11. Curvas de espalhamento $I(q)$ vs $q$ em escala logarítmica para série DMF1.	94
Figura 4.12. Curvas de Guinier $\ln I(q)$ vs $q^2$ para a série F7. (a) F7-água, (b) F7-etanol.	95
Figura 4.13. Curvas de Guinier $\ln I(q)$ vs $q^2$ para a série DMF1.	95

Figura 4.14. Distribuições de tamanhos de espalhadores para amostras da série F7. (a) matrizes (FP, FC), (b) série água (FAB, FAM, FAA) e (c) série etanol (FEB, FEM, FEA).	97
Figura 4.15. Distribuições de tamanhos de espalhadores para amostras da série DMF1. (a) matrizes (DP, DC), (b) série água (DAM) e (c) série etanol (DEM).	99
Figura A.1. Espectro de absorção de raios X da amostra FEM	112
Figura A.2. Espectro de absorção de raios X; (a) CdSe puro, (b) FEM.	112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades Físicas dos solventes.	55
Tabela 3.2. Energias ultrasônicas aplicadas: máximas ( $E_{\max}$ ) e mínimas ( $E_{\min}$ ).	63
Tabela 3.3. Energias ultrasônicas em sóis com adição de nitrato de cádmio.	65
Tabela 3.4. Parâmetros texturas medidos por adsorção de $N_2$ .	69
Tabela 3.5. Densidade aparente ( $a$ ) e volume de contração (VC %) em sonogéis com F7 e DMF1.	70
Tabela 3.6 Perda de peso (%) em diferentes intervalos de temperatura.	72
Tabela 3.7. Densidades aparentes ( $g/cm^3$ ) durante a densificação da matriz.	73
Tabela 4.1. Dados obtidos na literatura (JCPDF).	88
Tabela 4.2. Densidade aparente ( $a$ ) e frações sólido/poro (FS/P).	89
Tabela 4.3. Valores que descrevem o CdSe (raio de Bohr $r_B$ ), massa efetiva do elétron e buraco ( $m_e^*$ e $m_b^*$ ) e energia de gap ( $E_g$ ).	91
Tabela 4.4. Valores de comprimento de onda ( $\lambda$ -nm) das primeiras transições para duas populações P1 e P2 e valores de raios estimados, $a(\text{Å})$ , para as partículas de CdSe.	92
Tabela 4.5. Parâmetros estruturais obtidos por SAXS.	96
Tabela 4.6. Parâmetros estruturais obtidos a partir das curvas de espalhamento experimentais ( $Q_0$ , $Q_1$ , $Q$ , $I(0)$ ), os raios $R_i$ (Å) calculados e $\mu$ e $\sigma$ .	99

## INTRODUÇÃO

O processo sol-gel de obtenção de materiais está baseado na formação de estruturas sólidas a partir de uma mistura de líquidos. Este processo ocorre geralmente a temperatura ambiente por reações de polimerização e permite a manipulação estrutural a nível molecular possibilitando a obtenção do material em várias formas: sólidos, pós, fibras e filmes. A pureza dos reagentes utilizados garante a pureza dos materiais obtidos. Uma série de possibilidades de combinações de precursores aliado ao controle dos parâmetros envolvidos no processo têm proporcionado várias alternativas para a obtenção de novos materiais através do processo sol-gel em diversos segmentos da ciência dos materiais e engenharia. Inicialmente o processo sol-gel foi aplicado com sucesso na obtenção de vidros, e atualmente estende-se aos materiais cerâmicos e compósitos [1].

De especial interesse são os materiais compósitos destinados a aplicação em óptica não-linear [2,3]. A introdução de microcristais semicondutores em matrizes dielétricas vitreas é uma área muito explorada e com grande chance para aplicações tecnológicas futuras que utilizam as propriedades ópticas proporcionadas por efeitos de confinamento quântico dos microcristais, como mostrado no esquema da figura 1.1. A principal aplicação tecnológica no presente são os filtros ópticos de frequência de corte abrupto, onde o controle da frequência pode ser obtido através da variação estequiométrica dos componentes da liga ternária  $CdS_xSe_{1-x}$ . Estes filtros foram estudados inicialmente por Jain e Lind em 1983 [5] em vidros comercialmente disponíveis e deram origem a inúmeros trabalhos envolvendo esta liga. Os compostos semicondutores II-VI (CdS, CdSe e CdTe) têm apresentado resultados interessantes [3]. Entre estes, o CdSe que recebeu um primeiro destaque no trabalho de Borrelli et. al. em vidros comerciais e alguns vidros experimentais [6]. O processo de preparação destes

LUZ → Efeito Óptico Não-Linear → Fenômeno Óptico Não-Linear

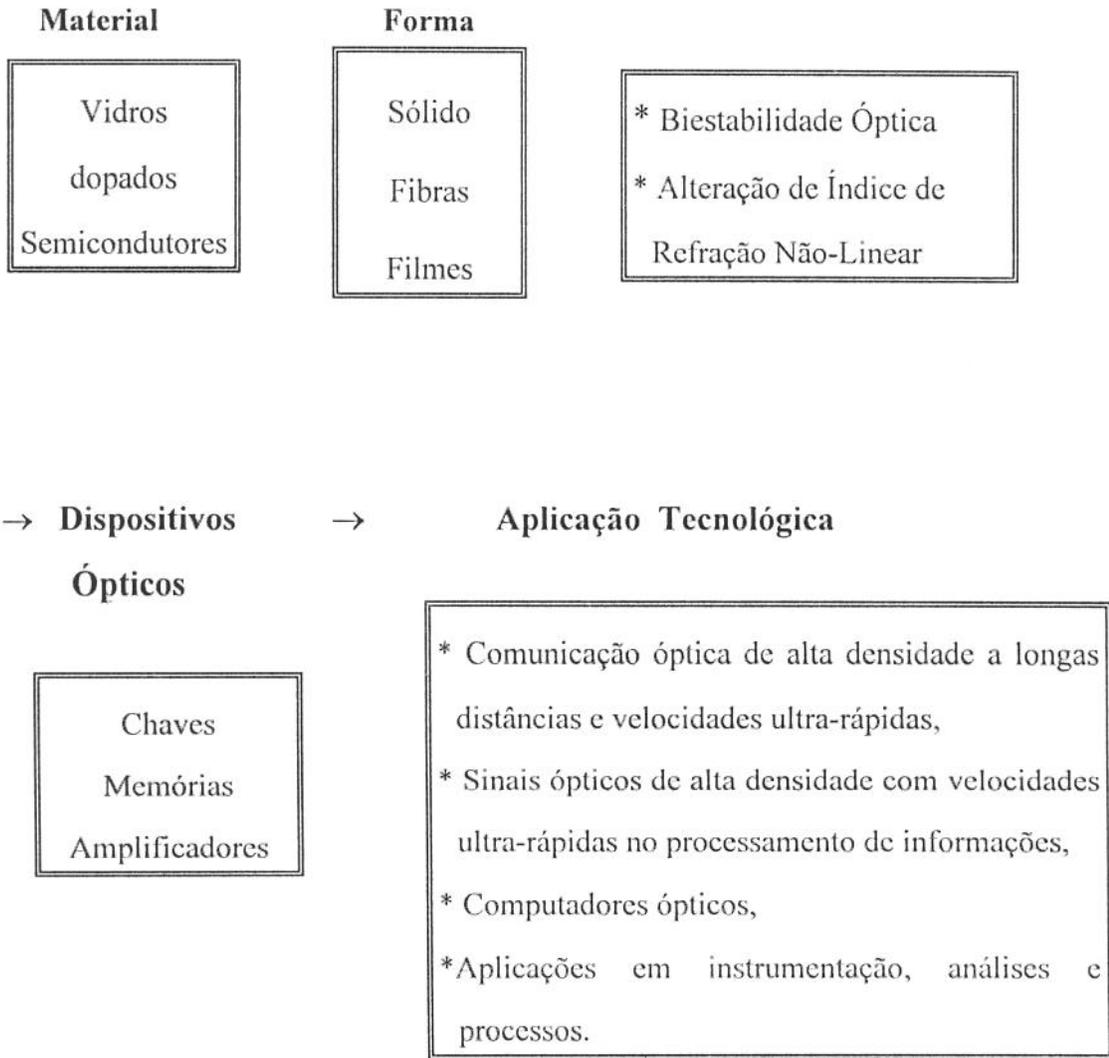


Figura 1.1. Esquema das aplicações tecnológicas dos materiais na óptica não-linear [3].

filtros e vidros empregado atualmente ainda é a difusão controlada, onde as altas temperaturas de fusão tornam a separação de fases bastante complexa. Nem todos os compostos podem ser crescidos por esta técnica, pois dependendo de fatores relacionados com a afinidade química dos componentes resulta difícil o controle da distribuição de tamanhos dos microcristais crescidos [2,4].

Neste sentido, o processo sol-gel tem apresentado vantagens significativas sobre os processos tradicionais de obtenção de vidros dopados através da fusão [7]. Uma vez que um gel é essencialmente um sistema constituído de duas fases : um "esqueleto" sólido poroso imerso num líquido intersticial, a possibilidade de alterar a segunda fase através de várias formas, como mostra a figura 1.2., permite variações do processo sol-gel usual de obtenção de vidros. A secagem do líquido intersticial pode ser feita em condições normais ou por tratamentos hipercríticos levando à formação de xerogéis ou aerogéis, respectivamente. Após a sinterização estes dão origem ao vidro. A substituição do líquido intersticial, ou a difusão de reagentes (líquidos ou gasosos) via líquido intersticial na estrutura porosa podem produzir uma terceira fase que através de reações químicas ou precipitação preenche os poros. Portanto, dependendo da configuração do esqueleto sólido poroso do gel uma grande variedade de vidros dopados podem ser obtidos utilizando-se este processo [8].

Muitos pesquisadores têm adotado a técnica sol-gel para obtenção destes materiais, por ser um processo particularmente atrativo devido a vários fatores :

- i) não necessita de altas temperaturas,
- ii) permite um maior controle das características da matriz vítrea como por exemplo: pureza e homogeneidade, fundamentais para obter qualidade óptica. A porosidade da matriz, assim como, a distribuição de tamanhos dos poros na faixa

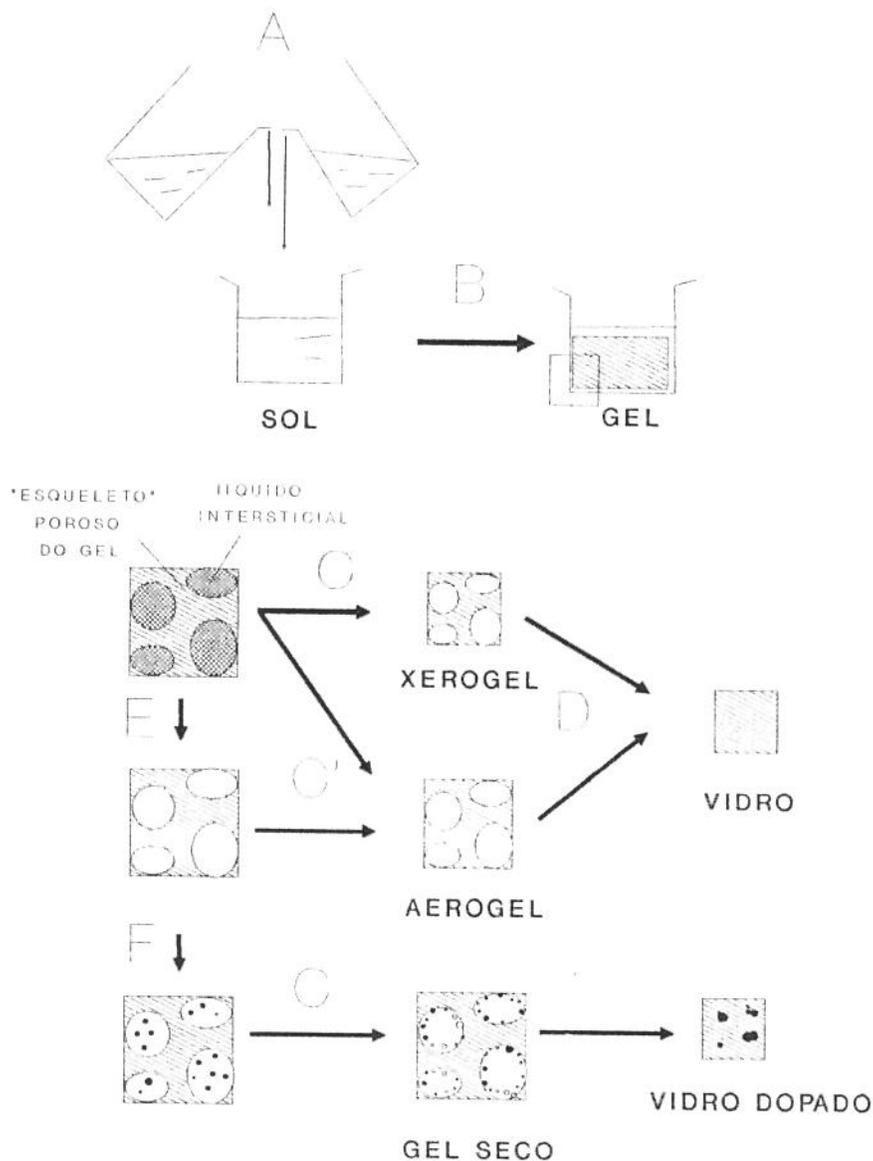


Figura 1.2. Esquema do processo sol-gel combinado com método de substituição ou difusão "via líquido intersticial" para obtenção de vidros dopados. A-mistura líquida, B-gelificação e envelhecimento, C-secagem, C'-secagem em condições hiper-críticas, D-densificação, E-substituição do líquido intersticial e F-reação.

de até alguns nanômetros podem ser controladas. Conseqüentemente, os tamanhos do nanocristais introduzidos podem ser especificados a priori.

iii) facilita a introdução de compostos não permitidos por outros processos.

A maioria dos trabalhos está baseado na obtenção de uma matriz vítrea de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) [9,10,11]. Há alguns estudos recentes envolvendo matrizes de sódioborosilicato ( $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) com densificação a temperaturas menores que  $600^\circ\text{C}$  [12,13,14]. Atualmente surgem estudos com matrizes obtidas através de ormosils (organically modified silicates) e nanocristais de CdS [15]. Os ormosils são materiais híbridos nos quais a técnica sol-gel permite a reação de alcóxidos metálicos (precursores) com compostos orgânicos em solução formando ligações entre a fase orgânica e a inorgânica diminuindo a fragilidade da matriz. Outra tendência é o estudo de matrizes obtidas através dos sonogéis. Os sonogéis são obtidos pela aplicação de ultrassom de alta potência na etapa de homogeneização da fase líquida inicial do processo sol-gel. As matrizes sonogéis de sílica com a introdução de nanocristais semicondutores de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  [9] e ZnS, CdS e PbS [16] primeiramente foram estudados por Bagnall e Zarzycki. Recentemente, as matrizes sonogéis de sílica com adição de formamida como agente de secagem (DCCA- Dry Chemical Control Agent), foram estudadas por Blanco [17] obtendo-se vidros monolíticos dopados com nanocristais de CdS. A vantagem apresentada pelo uso dos sonogéis como matrizes é a de que eles apresentam alta porosidade com estreita distribuição de tamanhos de poros [18], fatos que contribuem para o crescimento controlado dos nanocristais fundamental para o estudo de efeitos de confinamento quântico.

Este trabalho de tese reúne resultados da fase de investigação e otimização de um processo para obtenção de uma matriz de sílica utilizando a sonocatálise e o uso de agentes de secagem como base da técnica sol-gel e posterior dopagem com

nanocristais de CdSe, via difusão líquida. Partes experimentais do trabalho foram realizadas no Laboratório de Geles na Universidade de Cádiz - Espanha, inseridas dentro dos estudos em desenvolvimento nesse laboratório na área de sonogéis. A caracterização e análise foram desenvolvidos no Laboratório de Cristalografia Aplicada do Instituto de Física - UNICAMP e as medidas com radiação síncrotron foram realizadas no LURE ( Laboratoire pour L'Utilisation de la Radiation Electromagnétique) - Paris - França.

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos como segue :

- ♦ Capítulo 1 - Breve introdução sobre a obtenção de materiais pelo processo sol-gel.

- ♦ Capítulo 2 -Técnicas de caracterização e análise utilizadas no trabalho, como picnometria, adsorção gasosa, técnicas de análise térmicas (ATD e ATG), espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS), microscopia eletrônica (SEM e TEM) e espectroscopia óptica (absorção na região do visível).

- ♦ Capítulo 3 - Resultados e análise da obtenção e otimização da matriz de sílica envolvendo a sonocatálise, e os efeitos de agentes químicos controladores de secagem (DCCA) formamida e N-N-dimetilformamida e da introdução na matriz de sílica de sais de nitrato de cádmio sobre a estrutura do material.

- ♦ Capítulo 4 - Resultados e análise do processo de dopagem da matriz de sílica com nanocristais de CdSe via difusão líquida, identificação e caracterização de efeitos de confinamento quântico dos nanocristais através de medidas de absorção

óptica na região do visível e um estudo da evolução das propriedades estruturais das amostras antes e após o processo de dopagem.

♦ Capítulo 5- Discussão, conclusões deste trabalho e perspectivas futuras.

## Referências.

1. Brinker, J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science (Acad. Press, San Diego, 1990)
2. Flytzanis, C., Hache, F., Klein, M.C., Richard, D., Roussignol, PH. in Progress in Optics XXIX ed. E. Wolf (Elsevier, N.Y., 1990).
3. Sudo, S., Nonlinear Optics, 1, 213 (1991)
4. Yoffe, A.D., Advances in Physics, 42 (2), 173 (1993)
5. Jain, R. K., Lind, R.C., J. Opt. Soc. Am., 73, 647 (1983).
6. Borrelli, N., Hall, D., Holland, H., Smith, D., J. Appl. Phys., 61, 5399 (1987).
7. Mackenzie, J. D., J. Sol-Gel Science and Technology, 1, 7 (1993).
8. Zarzycki, J. in Glasses and Amorphous Material (V.9) ed. J. Zarzycki in Material Science and Technology: a comprehensive treatment ed. R.W. Cahn (VH, N.Y., 1991)
9. Bagnall, C. M., Zarzycki, J., S. P. I. E., 1328, 108 (1990)
10. Nogami, M., Watanabe, M. e Nagasaka, K., S. P. I. E., 1328, 119 (1990)
11. Tohge, N., Asuke, M. e Minami, T., S. P. I. E., 1328, 125 (1990)
12. Yamane, M., Takada, T., Mackenzie, J. D. e Lie C.Y., S. P. I. E., 1758, 577 (1992)
13. Takada, T., Yano, T., Ysumori, A., Yamane, M., Mackenzie, J. D., J. Non-Crystalline Solids, 147, 631 (1992)
14. Mackenzie, J. D., J. Ceram. Soc. Japan, 101, 1 (1993)
15. Li, C. Y., Tseng, J. Y., Morita, K., Lechner, C., Hu, Y., Mackenzie J. D., S. P. I. E., 1758, 140 (1992)
16. Bagnall, C. M., Zarzycki, J., J. Non-Crystalline Solids, 121, 221 (1990)
17. Blanco, E., Tese de doutorado, Universidad de Cádiz (1993)
18. De la Rosa-Fox, N., Esquivias, L. e Zarzycki, J., J. Material Science Letters, 10, 1237 (1991).

## CAPÍTULO 1

### PROCESSAMENTO DE GÉIS DE SÍLICA

## 1.1.O Processo Sol-Gel.

Um dos principais objetivos da pesquisa sobre o processo sol-gel é o de produzir materiais com novas propriedades ópticas, eletrônicas, químicas, mecânicas e térmicas para aplicações tecnológicas de ponta. Estas aplicações compreendem desde a cerâmica, como fibras resistentes de sílica, alumina e compostos, alumina reforçada para abrasivos até a óptica, onde há revestimentos refletivos da luz solar em janelas, revestimentos de sílica e titânio para refletivos em automóveis, revestimentos contendo pigmentos orgânicos para tela de televisão aumentando a resolução colorida e obtenção de partículas de sílica de submicron e micron como preenchimento para painéis de cristais líquidos. Na mecânica, desenvolvem-se filmes anticorrosivos em chapas de aço. No campo médico, próteses, lentes de contato e pós com base de sílica para tratamento de pele. Nos últimos anos, a importância do material é evidenciada por sua performance em alta tecnologia como telecomunicações, processamento de informações, eletrônica, além da fotônica, e ainda catálise e ciência biomédica [1,2]. Introduziremos a seguir um resumo dos aspectos que envolvem o processo sol-gel, detalhes do processo, propriedades e aplicações podem ser encontradas na recente publicação de Brinker e Scherer [3].

## 1.2. Obtenção do Sol

Os colóides são encontrados na natureza como suspensões em que a fase dispersada tem dimensões de 1 a 1000 nm. Nestas suspensões as forças gravitacionais que atuam sobre as partículas são desprezíveis devido à agitação browniana. As interações entre partículas são dominadas por forças do tipo Van

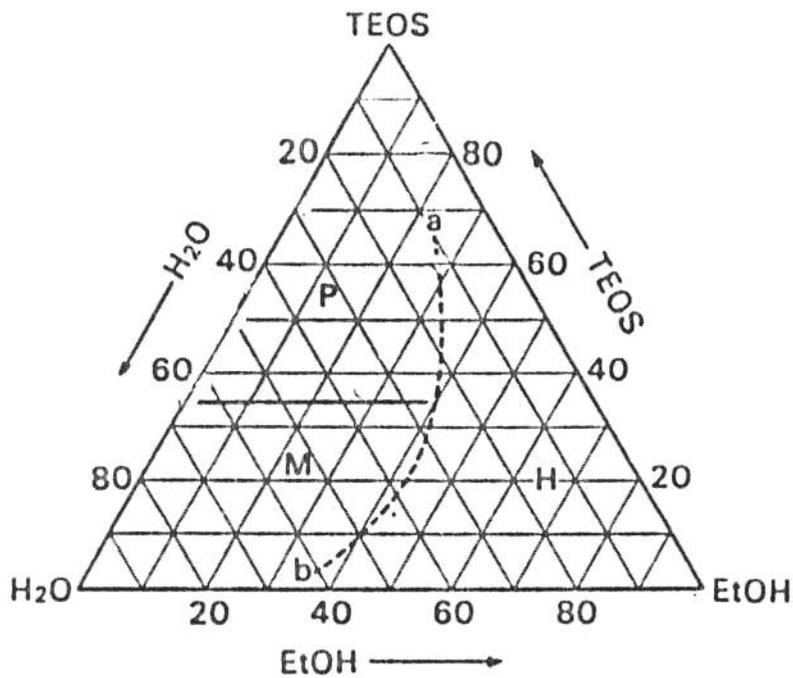


Figura 1.1 Região de miscibilidade do sistema TEOS-EtOH-H<sub>2</sub>O (0,3HNO<sub>3</sub>) em %mol .a - b: curva limite entre soluções miscíveis e não miscíveis, H: região miscível, M: região imiscível e sem precipitação e P: região imiscível e com formação de partículas.

der Walls. Exemplos são aerosóis (partículas líquidas ou sólidas em gás), as emulssões (líquido em líquido) e o sóis (partículas sólidas em líquido) [4].

Os sóis de sílica são hidrosóis minerais. Estes sóis são microsuspensões que podem ser obtidas por dispersão em estado massivo (pulverização) ou por reações químicas formando aglomeração de moléculas de alguns silicatos solúveis [5].

Outro método para obtenção do sol consiste na hidrólise de compostos organometálicos  $M(OR)_n$ . M é um cátion metálico de valência n e R é um grupo alquil. Os mais utilizados são os alcóxidos metálicos [6]. Neste trabalho utilizamos o tetraetilortosilicato (TEOS),  $(CH_3CH_2O)_4Si$ . Os alcóxidos são imissíveis em água, portanto, na mistura faz-se necessário a presença de um solvente comum como o álcool correspondente a cada alcóxido. Este método de obtenção do sol é chamado **método clássico**. As composições de mistura etanol-TEOS-água em regiões de miscibilidade estão representadas no diagrama da figura 1.1 [7].

Os alcóxidos de silício são rapidamente hidrolizados em soluções alcoólicas, como por exemplo , no caso em que R é o radical alquil ( $C_2H_5$ ) [8]. Adicionando o volume de água adequado ocorre a reação completa. A reação de hidrólise é freqüentemente representada por :



Neste trabalho foi utilizada uma rota alternativa de preparação dos sóis em que a reação de hidrólise do alcóxido metálico é promovida pela ação de ultrasom de alta potência sem a necessidade da presença de solvente. O emprego da radiação ultrasônica, que permite ativar as reações químicas, é conhecido como sonocatálise. A energia ultrasônica promove um fenômeno conhecido por cavitação no seio da mistura bifásica . Há a implosão de pequenas bolhas

acompanhada de grandes aumentos locais de temperatura e pressão [9]. A presença ou não do solvente, assim como o emprego de ultrassom promovem variações importantes na textura do gel obtido como será detalhado no Capítulo 3 [10]. Com este método obtém-se os sonosóis que dão origem aos **sonogéis**.

### 1.3. Síntese de Géis

A definição mais simples atribuída a géis é expressa por Iler [4]:

"O gel é um material bifásico no qual a fase sólida forma uma rede tridimensional impregnada por uma fase líquida e o tempo necessário para a formação da rede é denominado tempo de gelificação".

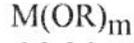
Geralmente a síntese dos géis pode ser feita de duas maneiras:

- desestabilização dos sóis (géis coloidais) ou
- hidrólise seguida de policondensação de alcóxidos metálicos (géis poliméricos).

#### 1.3.1. Géis Coloidais

A ruptura do equilíbrio de forças de um sol estável pode ser promovida por ação térmica (elevação da temperatura) ou elétrica (adição de um eletrodo). A desestabilização ocorrida proporciona a redução das forças de repulsão entre partículas tornando possível a agregação. As partículas vizinhas se agrupam através de hidroxilas de superfície. Os agregados vão crescendo progressivamente até formarem um gel. O efeito de coalescência parcial das partículas favorecem as propriedades mecânicas do gel [11]. No caso da sílica o controle do crescimento das partículas é tipicamente obtido pela variação do pH. A pH baixo há inibição do

**Precusores:**



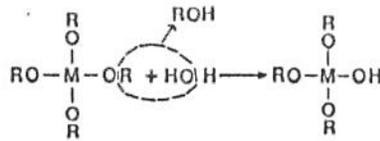
M: Metal Si

m: Valência de M

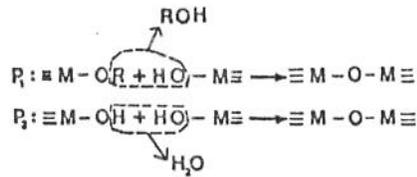
R: Alquil (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, etc.)

**Policondensação:**

**Hidrólise:**



**Polimerização:**



**Produtos:**

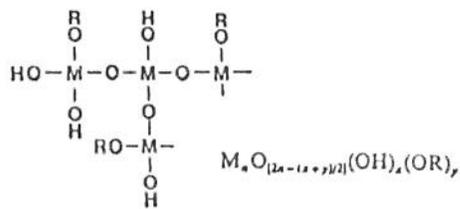
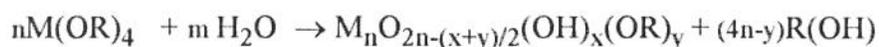


Figura 1.2 Representação esquemática da formação da rede tridimensional através da policondensação hidrolítica dos alcóxidos.

crescimento e as partículas atingem de 2 a 4 nm. Para pH aproximadamente 7, atingem de 5 a 10 nm. A pH maiores as partículas de sílica estão carregadas negativamente, portanto, produzem sóis estáveis [4]. Comercialmente o LUDOX<sup>®</sup> é uma suspensão contendo 20% a 60% de sílica. O diâmetro médio das partículas está entre 7 a 21 nm. o pH varia entre 9 e 10 [11].

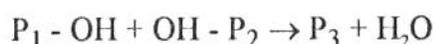
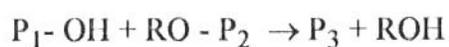
### 1.3.2. Géis Poliméricos

Na obtenção de géis poliméricos em realidade não podemos dizer que há uma separação entre os processos de formação do sol (hidrólise) e a transição sol → gel (policondensação ou polimerização). Num processo dinâmico as moléculas de alcóxido começam a hidrolizar-se, podendo unir-se uma as outras através da polimerização ou policondensação formando macromoléculas que constituem uma rede tridimensional contínua. Esta rede dá origem a fase sólida do gel. Na figura 1.2 podemos observar esquematicamente a policondensação hidrolítica que levam a formação da rede. Este processo é bastante complexo e extremamente sensível às condições experimentais tais como a presença de catalisadores ácidos ou básicos, solventes, temperatura, quantidade de água disponível e até mesmo do radical alquil utilizado. Durante o processo a composição química das macromoléculas poliméricas muda continuamente com a variação do tamanho molecular (extensão da rede), a topologia da rede (linear, cíclica) ou a natureza das terminações (OH e OR). Levando em consideração as variações da composição química e a natureza polimérica das macromoléculas pode-se representar a reação total por:



onde  $n$  é o número de íons metálicos polimerizados na rede do óxido e  $x$ ,  $y$  números de terminações OH e OR respectivamente na rede [12].

A extensão da rede e sua topologia são importantes para o processamento de géis na forma de filmes e fibras. Entretanto, a natureza das terminações é fundamental, pois quando as terminações são grupos alquil (OR), as moléculas param de crescer. Entretanto, enquanto houver terminações grupo hidroxila (OH), a expansão da rede continua. Isto ocorre freqüentemente durante o envelhecimento dos géis onde,



sendo que  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$  são oligômeros ou espécies poliméricas com  $P_3 > P_1, P_2$ .

A transição sol→gel ocorre de tal forma que as macromoléculas poliméricas (1-2 nm) originais crescem ocupando progressivamente o volume total. Este processo é conhecido como "maturação de Ostwald", onde as macromoléculas pequenas se dissolvem e as maiores crescem, diminuindo o número total de macromoléculas nos géis [13]. O tamanho dos aglomerados formados pelas macromoléculas dependem diretamente do pH do meio e da temperatura. No caso da sílica com pH alcalino de 6 a 10 as macromoléculas tem cargas negativas, portanto há crescimento, mas sem ocorrer a agregação. Para pH ácido as macromoléculas se agregam formando uma rede contínua. Quando aproximadamente metade da sílica esta agrupada na fase gel ocorre um grande aumento na viscosidade. O **ponto de gelificação** é definido como o instante em que se forma o último enlace na rede contínua que constitui o gel. O tempo

	ÁCIDO	BÁSICO
REAÇÃO	<p style="text-align: center;">HIDRÓLISE</p> $H^+ + \text{>Si-OR} \rightleftharpoons \text{>Si-O}^+ \begin{matrix} H \\ \diagup \\ R \end{matrix}$ $H_2O + \text{>Si-O}^+ \begin{matrix} H \\ \diagup \\ R \end{matrix} \longrightarrow \text{>Si-OH} + ROH + H^+$ <p style="text-align: center;">POLICONDENSAÇÃO</p> $H^+ + \text{>Si-OR} \rightleftharpoons \text{>Si-O}^+ \begin{matrix} H \\ \diagup \\ R \end{matrix}$ $\text{>Si-OH} + \text{>Si-O}^+ \begin{matrix} H \\ \diagup \\ R \end{matrix} \longrightarrow \text{>Si-O-Si} \leftarrow + ROH$	<p style="text-align: center;">HIDRÓLISE</p> $OH^- + \text{>Si-OR} \longrightarrow \text{>Si-OH} + OR^-$ $OR^- + H_2O \longrightarrow ROH + OH^-$ <p style="text-align: center;">POLICONDENSAÇÃO</p> $\text{>Si-OH} + OH^- \longrightarrow \text{>Si-O}^- + H_2O$ $\text{>Si-O}^- + \text{>Si-OR} \longrightarrow \text{>Si-O-Si} \leftarrow + RO^-$
ESTRUTURA		

Figura 1.3 Diagrama esquemático dos mecanismos de reação e a estrutura dos géis sobre condições de preparação ácidas ou básicas

necessário para atingir o ponto de gelificação,  $t_g$  (**tempo de gelificação**) assim como as propriedades texturais dos géis dependem de fatores como a relação molar de água na hidrólise, pH do meio e temperatura a que se desenvolve a gelificação [4].

#### 1.4. Parâmetros que Afetam a Transição Sol-Gel

##### 1.4.1. Efeito da catálise

Muitos trabalhos tem investigado o efeito da catálise nos géis [4,14-24]. Os resultados mais evidentes demonstram que o pH das soluções afetam o processo sol-gel através da modificação das velocidades de hidrólise e condensação, controlando os mecanismos de reação e dando origem a géis com estruturas completamente distintas apresentadas esquematicamente na Figura 1.3 [24]. Sob condições de catálise ácida, a hidrólise é rápida, produzindo um rápido aumento de espécies Si-OH ligadas aos monômeros. Estes monômeros são polimerizados lentamente por mecanismos de interação agregado-agregado em cadeias ligeiramente ramificadas que entrelaçam-se formando uma rede contínua do gel [19]. Sob condições de catálise básica, a condensação é muito mais rápida que a reação de hidrólise. As reações ocorrem por polimerização rápida, gerando novamente monômeros pelo mecanismo de monomero-agregado [19]. Nestas condições, uma estrutura fortemente ramificada é produzida. Conseqüentemente os tempos de gelificação também são afetados pelo tipo de catálise utilizada.

A catálise ácida ou básica não são os únicos meios de aumentar a reatividade química dos alcóxidos de silício. Espécies nucleofílicas como Bu<sub>4</sub>Nf, NaF ou DMAP (dimetilaminopiridina) formam uma base de Lewis e aumentam

significativamente os tempos de gelificação [3]. Agentes tensoativos e sais inorgânicos também afetam os tempos de gelificação e a textura dos géis [25].

#### 1.4.2. Efeito da Temperatura.

A temperatura altera os tempos de gelificação e conseqüentemente as propriedades dos géis obtidos [26-28].

Quanto mais alta é a temperatura, menores são os tempos de gelificação. As variações podem ser descritas pela relação de Arrhenius :

$$\frac{1}{t_g} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1.1.)$$

onde  $A$  = constante,  $R$  = constante dos gases ideais,  $T$  = temperatura e  $E$  = energia de ativação.  $E$  é uma grandeza global que inclui a hidrólise e a policondensação e assume valores de aproximadamente 12 kcal/mol no caso de sonogéis (TEOS) [10] e 14,6 kcal/mol para géis clássicos (TEOS-Etanol) [26] ambos com catálise ácida.

#### 1.4.3. Efeito da Quantidade de Água.

A proporção estequiométrica ( $R$ ) para obtenção de um gel de sílica corresponde a quatro moléculas de água para uma molécula do alcóxido. Entretanto a simultaneidade da hidrólise e policondensação faz com que não seja possível uma hidrólise completa das moléculas. Os tempos de gelificação,  $t_g$ , também são sensíveis às variações de  $R$ . Se a quantidade de água é superior a quantidade estequiométrica ( $R > 4$ ),  $t_g$  permanece constante, como mostra a

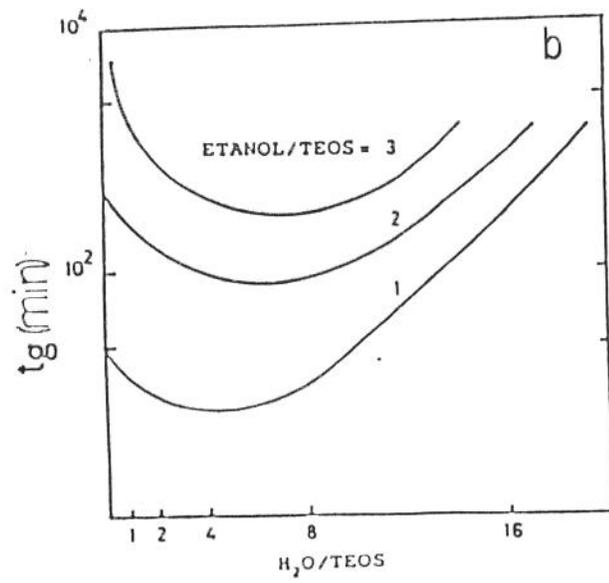
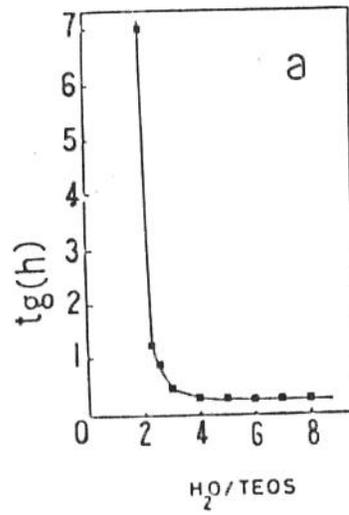


Figura 1.4 Efeito da quantidade de água vs os tempos de gelificação. (a) R moderados e (b) R excessivos.

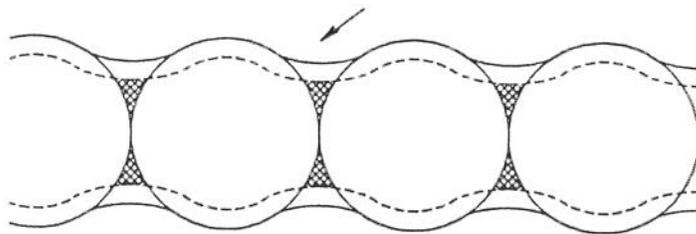
figura 1.4.a. O que indica que para este caso a cinética de gelificação é limitada pela policondensação [3].

Para valores excessivos de  $R$ , os tempos de gelificação aumentam, figura 1.4.b. Fato explicado pela diluição dos monômeros [29].

Os mecanismos de reação são extremamente afetados pelo valor de  $R$ . Estudos por RMN do silício  $^{29}$  da evolução de um sol TEOS [30,31] mostrou que para  $R < 4$  a hidrólise consome totalmente a água distribuindo-se entre os grupos hidroxilas e alcóxidos. Para  $R > 4$  a condensação se faz a partir de espécies parcialmente hidrolizadas e principalmente ligadas por grupos hidroxilas.

### 1.5. O Envelhecimento dos Géis

O envelhecimento dos géis consiste na evolução do material entre a gelificação e a secagem. Após a gelificação, ainda persiste uma parcela de macromoléculas hidrolizadas que continuam entrelaçando-se na rede tridimensional já formada através de reações de policondensação. Ocorrem então dois fenômenos: a retração do volume do gel e a expulsão de um líquido intersticial basicamente composto de água e álcool [3]. Durante o envelhecimento ocorre o reforço da rede produzido pela coalescência parcial entre as partículas. O raio de curvatura negativo entre mais de duas partículas implica em que a solubilidade local, naquela região, é menor que na superfície de uma partícula. Sendo assim, o transporte e deposição de partículas menores ocorre preferencialmente nesta região de maneira a engrossar o "pescoço" formado como mostra esquematicamente a figura 1.5 [4]. Portanto, o processo de envelhecimento transforma, por coalescência, cadeias de partículas em estruturas fibrilares. As reações acompanham o processo de polimerização e continuam com menor



*Figura 1.5 Reforço das cadeias de sílica pela deposição desta nas regiões entre partículas.*

intensidade, até que os reagentes componentes esgotem-se gradualmente. Em geral a composição do líquido intersticial e a estrutura dos géis de sílica são bastante modificados pelo envelhecimento, especialmente em excesso de água [33,34].

#### 1.6. Secagem dos Géis.

A obtenção de um material sólido, seco, e poroso implica na eliminação da fase líquida intersticial do gel. De maneira geral, a retirada do líquido intersticial é acompanhada pela contração do volume do gel, desenvolvimento de tensões e fragmentação do material .

O processo de secagem dos géis compreende uma fase inicial onde a velocidade de evaporação é constante. Se os poros do gel contém um líquido puro, por exemplo a água, esta fase prolonga-se até um ponto crítico onde o gel para de se contrair. Entretanto, a maioria dos géis derivados de alcóxidos tem uma mistura de água e álcool como solvente. Neste caso, a composição do líquido intersticial não é constante, portanto surgem variações em sua velocidade de evaporação do solvente. As forças capilares no líquido intersticial aumentam durante a evaporação, e são contrabalançadas por forças de compressão na fase sólida, o que acarreta a contração da rede do gel. Como o gel sofre contração há um aumento de sua rigidez e resistência às forças de compressão exercida pelo solvente nos poros. Em silicatos este comportamento depende principalmente da condensação e da forma de agregação ocorridas na rede. A contração do gel para num ponto crítico onde a rede torna-se rígida o necessário para resistir às forças de compressão impostas pelas forças de capilaridade adicionadas as forças de evaporação da interface líquido-vapor movendo-se nos poros do gel. Em escala

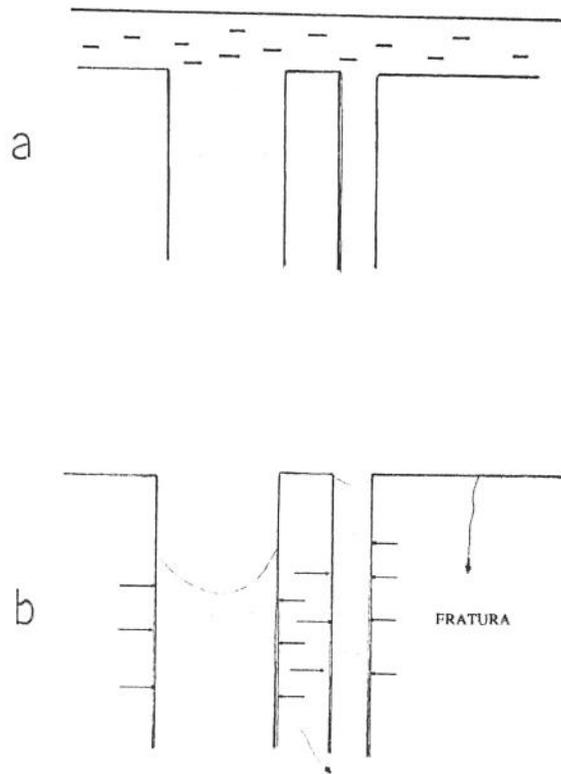


Figura 1.6 Esquema da fratura dos géis por efeitos das forças capilares nos poros (a) início da secagem (b) término da secagem.

macroscópica, a interface (ou frente de secagem) pode ser lisa ou com rugosidade fractal, dependendo da estrutura dos poros ou da velocidade de secagem [35,36].

As tensões que levam a fratura dos géis devem-se também a ação das forças capilares que aparecem nos poros quando começam a ser esvaziados. A tensão de capilaridade máxima atinge um ponto crítico, quando o menisco líquido-gás entra nos poros, e o raio de curvatura do menisco ( $r_m$ ) é relacionado ao raio do poro ( $r_p$ ) por  $r_m = r_p/\cos\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de molhamento. Então considerando-se poros cilíndricos a tensão na superfície de secagem é dada pela equação de Laplace:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}}{r_m} = \frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{r_p} \quad (1.2)$$

onde  $\gamma_{LV}$  é a tensão superficial do líquido.

Com o movimento do menisco no interior do poro durante a secagem as paredes dos poros de raios diferentes são submetidas a forças cisalhantes de contração

que podem conduzir a fraturas se estas forças forem superiores a resistência mecânica da fase sólida, figura 1.6.

O controle da monoliticidade dos géis depende principalmente da competição entre as forças capilares, que comprimem a rede, e da policondensação, que forma a rede, de forma a permitir ou não a resistência à compressão.

### 1.6.1. Obtenção de Géis Monolíticos

Define-se um gel **monolítico** como um sólido de volume maior que  $1\text{mm}^3$  que possa ser moldado ou processado sem que sofra fraturas.

As tensões de secagem são proporcionais às velocidades de evaporação, tal que velocidades de evaporação seguras para obtenção de sólidos maiores que  $1\text{mm}^3$  sem fraturas seriam tão lentas a ponto de inviabilizar economicamente o processo [11]. Entretanto vários procedimentos para obter sólidos monolíticos tem sido empregados baseando-se no uso de estratégias como :

- manter o controle da evaporação em velocidades baixas a temperatura e pressão normais (xerogéis).
- aumentar o tamanho dos poros, já que poros pequenos cria uma baixa permeabilidade e alta pressão capilar que resulta na fratura do gel.
- reforçar a estrutura por envelhecimento.
- reduzir a tensão superficial do líquido .
- obter uma superfície hidrófoba interna de gel .
- retirar o solvente a baixas temperaturas (criogéis).
- aplicar condições hipercríticas (aerogéis) .
- obter géis híbridos (rede orgânica/inorgânica)
- introduzir aditivos químicos para controle da cinética de secagem como DCCA (Drying Control Chemical Additives) .

Os métodos mais empregados atualmente são a evaporação lenta formando os **xerogéis** a introdução de aditivos DCCA e a secagem em condições hipercríticas que levam a formação dos **aerogéis**. Neste trabalho obteve-se xerogéis com a introdução formamida e N-N-dimetil-formamida como aditivos DCCA. No Capítulo 3 estão descritos os resultados do estudo usando os aditivos DCCA nos xerogéis obtidos.

#### 1.6.2. Uso de Aditivos Químicos na Secagem dos Géis

O uso de certos compostos orgânicos (glicerol, amidas) como agentes de secagem conhecidos como DCCA (Drying Control Chemical Additives) [37] tem atraído considerável interesse, devido ao fato que géis com espessura maior que 10 mm podem ser secados a menos de um dia (24 horas). O comportamento exato deste compostos durante a secagem ainda não está claro, mas sabe-se que há um aumento na dureza do gel úmido [38]. Infelizmente reporta-se que é de difícil remoção e tende a causar esfumaçamento no gel quando densificado [39]. Glycerol tem sido utilizado para prevenir fraturas em géis de alumina [40]. Em sílica, com a adição de 5-10 % de glycerol foram obtidos géis em forma de discos (68 mm x 13mm) com tempos de secagem de 3 a 4 dias, mas um inchamento dos géis foram observados durante a densificação, provavelmente devido a decomposição do glicerol [41]. No caso das amidas, em especial a formamida e N-N-dimetilformamida muitos trabalhos tem sido realizados [42-48] e mostram que ao adicionar estes aditivos ao sol, o gel resultante apresenta maior dureza, com alta porosidade o que contribui para evitar fraturas.

Os efeitos mais importantes notados com a adição de formamida durante o processo de obtenção de xerogéis monolíticos é a redução das tensões no esqueleto do gel durante a secagem e portanto maior probabilidade de êxito quando deseja-se a manter a monoliticidade. Observa-se um aumento no pH das soluções o que altera a cinética da hidrólise e policondensação. Observa-se também uma redução nos tempos de gelificação [48]. As propriedades texturais também são afetadas. Há um aumento na porosidade com conseqüente diminuição da densidade após a secagem [46]. Recentemente surgem trabalhos combinando a homogeneização do sol utilizando a sonocatálise e a adição de formamida,

resultando em géis com uma estrutura bastante compacta e alta porosidade [49-51]. Apesar das vantagens apresentadas pelo uso de formamida como redutor dos tempos de gelificação e a monoliticidade obtida nos géis resultantes, resta a preocupação da remoção da formamida residual, o que pode prejudicar a qualidade óptica dos géis densificados. Hayashi, et. al. [52] sugere a imersão do gel em uma mistura de água e etanol por 1 dia, entretanto os tempos de secagem observados por ele, atingem os dez dias. Neste trabalho estudamos os efeitos da adição de formamida e N-N-dimetilformamida em concentrações diferentes na preparação de sonogéis de sílica. Os aspectos que se referem à cinética das reações através dos tempos de hidrólise e gelificação e as propriedades texturais dos xerogéis resultantes como desenvolvido no Capítulo 3.

### 1.7. Densificação de Xerogéis de Sílica

O tratamento térmico de densificação ou sinterização consiste em transformar um material poroso de superfície específica elevada e baixa densidade aparente em um material denso de porosidade nula. Este procedimento é empregado para transformação de géis em vidros [53].

A transformação da estrutura porosa do gel numa estrutura contínua característica do vidro é obtida por um aquecimento lento onde o processo de densificação é governado pela energia interfacial. O material move-se por fluxo viscoso ou difusão no qual a porosidade é eliminada e a área interfacial sólido/vapor é reduzida drasticamente.

Os géis de sílica contêm sob forma estrutural ou adsorvida, uma grande quantidade de radicais orgânicos e de água. Por outro lado, os vidros de sílica são densos e contêm baixo teor de radicais hidroxila. Durante o tratamento térmico os grupos residuais tenderão a ser eliminados em forma de H<sub>2</sub>O e ROH e o processo é acompanhado por uma polimerização adicional



O processo de densificação dos géis a partir da temperatura ambiente envolve muitos fenômenos como a eliminação de água e álcool retidos na estrutura, oxidação de resíduos orgânicos, relaxação do esqueleto de sílica e ainda condensação de grupos hidroxilas adjacentes e segregados que continuam ocorrendo mesmo a altas temperaturas. Durante o tratamento pode ainda ocorrer a devitrificação favorecida pela alta superfície específica dos géis. Nesta fase mais uma vez há a possibilidade de fratura do material quando verifica-se um gradiente de temperatura no volume do gel.

Alguns parâmetros da preparação dos géis aparecem como muito importantes na densificação principalmente os que afetam diretamente a textura e a composição dos géis, uma vez que viscosidade e resistência mecânica são propriedades intimamente ligadas a parâmetros estruturais como conectividade dos poros e distribuição de tensões na rede. Por exemplo, um gel preparado em meio ácido tem hidrólise relativamente completa e poucos carbonatos deverão ser eliminados. Por outro lado, sua textura é constituída de microporos, dificultando a eliminação destes compostos. Para um gel preparado em meio ligeiramente básico a hidrólise é incompleta, mas a velocidade de policondensação é elevada. Assim

tem-se grande quantidade de resíduos orgânicos a serem eliminados, mas a retirada será facilitada pela estrutura macroporosa.

A taxa de aquecimento durante o processo de densificação é também um parâmetro fundamental. Se a taxa é rápida demais os compostos orgânicos não podem ser oxidados e o gel carboniza tornando-se preto. Dependendo do tratamento térmico escolhido, ions  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$  podem ficar aprisionados dentro da estrutura e conduzir a um fenômeno de "turvação". Para evitar tal ocorrência tem-se utilizado tratamentos a temperaturas intermediárias sob fluxo de cloro ou fluor [54] que são utilizados para eliminar os ions hidroxilas.

As análises termogravimétricas (TGA) e termodiferencial (ATD) associadas a medidas de densidade aparente podem fornecer interessantes informações sobre processo de densificação do géis.

Do ponto de vista estrutural dois modelos basicamente descrevem a transformação dos géis durante a densificação: modelo de poros fechados proposto por Mackenzie e Shuttleworth [55] e o modelo de poros abertos elaborado por Scherer [54] para estudo de texturas menos densas.

## 1.8. Propriedades dos Géis

### 1.8.1. Estrutura dos Géis

Um primeiro modelo adotado para a rede contínua da estrutura dos géis são um conjunto de partículas esféricas [4]. As partículas são densas próximo a densidade da sílica fundida. Elas constituem uma rede de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e não apresentam uma ordem a grande distância.

A presença de poros de diferentes tamanhos é então explicada por um conjunto hierárquico de partículas [59]. Himmel [60] representou a estrutura das partículas primárias (raio da ordem de 10 Å) por um poliedro característico de cristobalita. O modelo de empacotamento de esferas densas é utilizado para a representação da rede da estrutura de géis coloidais [61].

O conceito de rede polimérica mais ou menos ramificada é introduzido para representar a estrutura de géis derivados de compostos organometálicos [58]. O grau de ramificação da rede depende das condições experimentais. A catálise ácida em excesso de água favorece a formação de cadeias lineares. A catálise básica em quantidades suficientes de água produzem cadeias bastante ramificadas, figura 1.3.

Atualmente os géis são considerados como um meio onde a organização é aleatória. As estruturas são descritas por uma cadeia de geometria fractal [62].

### 1.8.2. Textura dos Géis de Silica

A textura de um material poroso é caracterizada por três parâmetros: a) *superfície específica*, a superfície contida em uma grama de gel. Está relacionada ao tamanho das partículas na rede; b) *densidade aparente*, a densidade do volume total do gel envolvendo vazios (poros) e rede; e c) *volume poroso*, caracteriza a

compacticidade do gel através da distribuição do tamanho dos poros. Estas propriedades são definitivamente influenciadas pelos processos de formação do gel e o processo de secagem. Um estudo comparativo é bastante penoso de ser realizado devido a química envolvida que é de difícil controle. Mas, de maneira geral são observados comportamentos distintos entre os géis secados a pressão ambiente (xerogéis) e comparando-se aos observados em géis secados a pressão hipercrítica (aerogéis) [53]. Nos xerogéis as forças capilares comprimem a rede durante a secagem, proporcionando um volume poroso menor e densidade aparente maior (aproximadamente 50% da densidade de vidros de mesma composição). A superfície específica é elevada (superior a 200 m<sup>2</sup>/g) mas bastante inferior a dos aerogéis. Os aerogéis são caracterizados também por um elevado volume poroso e por superfícies específicas superiores a 200 m<sup>2</sup>/g podendo chegar a 1000 m<sup>2</sup>/g e densidades da ordem de 0,1 a 0,6 g/cm<sup>3</sup> dependendo da composição inicial [63].

## Referências

1. Sakka, S., *J. Sol-Gel Science*, 1, 5 (1993)
2. Mackenzie, J. D., *J. Non-Crystalline Solids*, 100, 162 (1988).
3. Brinker, J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science* (Acad. Press, San Diego, 1990)
4. Iler, R. K., *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, (Wiley, N.Y., 1979)
5. Livage, J., Lemerle, J., *Am. Rev. Mater. Sci*, 12, 103 (1982)
6. Schmidt, H., Scholze, H. e Kaiser A., *J. Non-Crystalline Solids*, 63, 1 (1984)
7. Kamaguchi, T., Ono, K., *J. Non-Crystalline Solids*, 121, 383 (1990)
8. Yoldas B. E., *J. Non-Crystalline Solids*, 82, 11, (1986)
9. Lorimer, J. P. in *Sonochemistry : The Uses of Ultrasound in Chemistry*, ed. J. J. Mason, Royal Society of Chem. (1989)
10. De la Rosa-Fox N., Esquivias, L. e Zarzycki, J., *Glasses from Sonogels*, Proc. of Sec. Int. Conf. on the Effect of Modes of Formation on the Structures of Glass. Nashville USA, Junho (1987)
11. Zarzycki, J. in *Glasses and Amorphous Material (V.9)* ed. J. Zarzycki in *Material Science and Technology: a comprehensive treatment* ed. R.W. Cahn (VH,N.Y.,1991)
12. Yoldas, B. E., *J. Sol-Gel Science & Tecnology*, 1, 65 (1993)
13. Mulder, C. A. M., Van Lierop, J. G., Frensz, G., *J. Non-Crystalline Solids*, 82, 92 (1986).
14. Nogami, M., Morita Y., *J. Non-Crystalline Solids*, 37, 191 (1980)
15. Yamane M., Kozima, T., *J. Non-Crystalline Solids*, 44 181 (1981).
16. Brinker, C. J., Keefer, R. D., Schefer, D. W. , Asheley, C. S., *J. Non-Crystalline Solids*, 48, 47 (1982)
17. Zarzycki J., Prassa, M., Phalippou, J., *J. Material Science*, 17, 337(1982)

18. Brinker R. J. P., Scherer C. W., *J. Non-Crystalline Solids*, 70, 221 (1985)
19. Pope, E. J. A., Mackenzie, J. D., *J. Non-Crystalline Solids*, 87, 185 (1986)
20. Chul Ro, J., Chung, I. J., *J. Non-Crystalline Solids*, 130, 8 (1991)
21. Harris M. T., Brunson, R. R. e Byers C. H., *J. Non-Crystalline Solids*, 121, 397 (1990).
22. Gadalla, A. M. e Yun, Su Jin, *J. Non-Crystalline Solids*, 143, 121 (1992)
23. Chang, S. Y., Ring, T. A., *J. Non-Crystalline Solids*, 147, 8148, 52 (1992)
24. Brinker, J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science* (Acad. Press, San Diego, 1990)
25. Murakata, T., Sato, S., Ohgawara, T., Watanabe, T., Suzuki, T., *J. Material Science* 27, 1567 (1992)
26. Colby, M. W., Osaka, A., Mackenzie J. D., *J. Non-Crystalline Solids*, 82, 37 (1986)
27. Colby, M. W., Osaka A., Mackenzie J. D., *J. Non-Crystalline Solids*, 99, 129 (1988)
28. Kinouchi, O., Aegerter, M. A., *J. Non-Crystalline Solids*, 105, 191 (1988)
29. Klein, L. C., *Ann. Mater. Sci.*, 15, 265 (1985)
30. Pouxiel, J. C., Boitot, J. P., *J. Non-Crystalline Solids*, 94, 374 (1987)
31. Pouxiel, J. C., Boitot, J. P., Belocil, J. C., Lallemand, J. Y., *J. Non-Crystalline Solids*, 89, 345 (1986)
32. Kamiyama T., Mikami M. e Suzuki K., *J. Non-Crystalline Solids*, 150, 157 (1990)
33. Yoldas B. E., *J. Material Science* 23, 1895 (1984)
34. Kawaguchi, T., Hishikura, H., Iura, J., *J. Non-Crystalline Solids*, 100, 220 (1988)
35. Scherer, G. W. in *Proc. of European Sol-Gel Summer School, Château Biervillie - France*, 47 (1993)
36. Scherer, G.W., *J. Non-Crystalline Solids*, 87, 199 (1986)
37. Hench, L. L. e Ortel, G. F., *Manufacture of Large Sodium Borosilicate Glass Monoliths by Sol-Gel Using Drying Control Additive US Patent n° 4, 851, 150* (1989)
38. Wany, S. H., Hench, L. L. in *Better Ceramic Through Chemistry*, 71-77, ed. C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, *J. Mat Res. Soc.*, Pittsburgh, P. A. (1984)

39. Hench, L.L., Environmental Effects in Gel Derived Silicates, 101-110 in Better Ceramic Though Chemistry, ed. C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, J. Mat Res. Soc., Pittsburgh, P. A. (1984)
40. Wolfrum, S. M., J. Mater. Sci. Lett, 6, 706 (1987)
41. Siquiang L., Kairong T., J. Non-Crystalline Solids, 700, 254 (1988)
42. Orceel G., Hench L., J. Non-Crystalline Solids, 79, 177 (1986)
43. Orceel G., Hench, L., Artaki I., Jonas J., Zerda, T. W., J. Non-Crystalline Solids, 105, 223 (1988)
44. Adachi T., Sakka S., J. Non-Crystalline Solids, 99, 118 (1988)
45. Yosumori A., Yamane M., Physics and Chemistry of Glasses, 301, 193 (1989)
46. Broonstra, A. H., Bernards, T. N. M., J. Non-Crystalline Solids, 109, 141 (1989)
47. Chan, J. B., Jonas J., J. Non-Crystalline Solids, 126, 79 (1990)
48. Hourichi, T., J. Non-Crystalline Solids, 144, 277 (1992).
49. De la Rosa-Fox, N., Esquivias, L., Zarzycki, J., J. Mat. Sci. Lett., 10, 1237 (1991)
50. Blanco E., de la Rosa-Fox N., Esquivias, L., J. Non-Crystalline Solids, 147 & 148, 296 (1992).
51. Blanco E., Ramirez-del-Solar, M., de la Rosa-Fox, N., Craievich A. F., J. Non-Crystalline Solids, 147 & 148, 238 (1992)
52. Hayashi, F., Koichi, T., Sol-Gel Manufacturing of Silica Glasses Jap. Patent n° 63, 288, 921, Showa (1988)
53. Aegerter M. A., J. Non-Crystalline Solids, 121, 1, (1990)
54. Scherer, G. W., J. Am. Ceram. Soc., 60 [5-6], 236 (1970)
55. Mackenzie, J. K., Shuttleworth, R., Proc. Phys Soc., 62, [12-B], 838 (1949)
56. Frenkel, J., J. Phys (Moscow), 9 [5], 385 (1945)
57. Phalippou, J., Waigner T., Zarzycki J. in Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses and Composites ed L.L. Hench, D. R. Ulrich (Wiley N. T.), 70-87, (1984)

58. Brinker, C.J., Scherer, G. W., J. Non-Crystalline Solids, 70, 301 (1985)
59. Yamane, M., Yogy-Kyokaishi, J. Non-Crystalline Solids, 88, 589 (1980)
60. Himmel, B., Gerber T., Büniger, H J. Non-Crystalline Solids, 70, 122 (1987)
61. Zarzycki J., J. Non-Crystalline Solids, 147&148, 176 (1992)
62. Zarzycki J., J. Non-Crystalline Solids, 121, 110 (1990)
63. Aegerter, M., Tese de Livre Docência, USP (1987).

O estudo da evolução estrutural dos sistemas foi realizado através da determinação da densidade por picnometria de mercúrio, superfície específica (BET), volume poroso e distribuição de poros por adsorção gasosa e por análise de técnicas térmicas ATG e ATD em função da temperatura e do tempo. Parâmetros estruturais como raio de giro dos poros, e distribuição porosa média dos poros foram determinados a partir das curvas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS). Nos xerogéis dopados, além dos poros, temos a presença de nanocristais do dopante e podemos obter também informação sobre estas partículas (dimensão, natureza da interface e distribuição de tamanho). A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) complementa as informações obtidas pelas técnicas já mencionadas.

## 2.1. Picnometria de Mercúrio

A densidade aparente dos géis foi medida através de um picnômetro de mercúrio. O picnômetro foi construído na oficina de vidros do IFGW. Consiste em dois bulbos interligados por um capilar graduado, no caso 1ml/100, sendo que um dos bulbos é aberto para introdução da amostra a ser medida. A densidade aparente é determinada através da medida do volume aparente da amostra. O volume aparente é obtido pela diferença lida no capilar entre o volume de mercúrio inicial e o volume final. O volume final correspondente ao volume de mercúrio inicial somado ao volume aparente ( $V_a$ ) da amostra. Sendo a massa ( $m$ ) da amostra determinada previamente, obtém-se a densidade aparente ( $\rho_a$ ) por:

$$\rho_a = \frac{m}{V_a} \quad (2.1)$$

O erro envolvido nas medidas atinge 5%.

## 2.2. Medidas de Adsorção-Dessorção Gasosa (Nitrogênio).

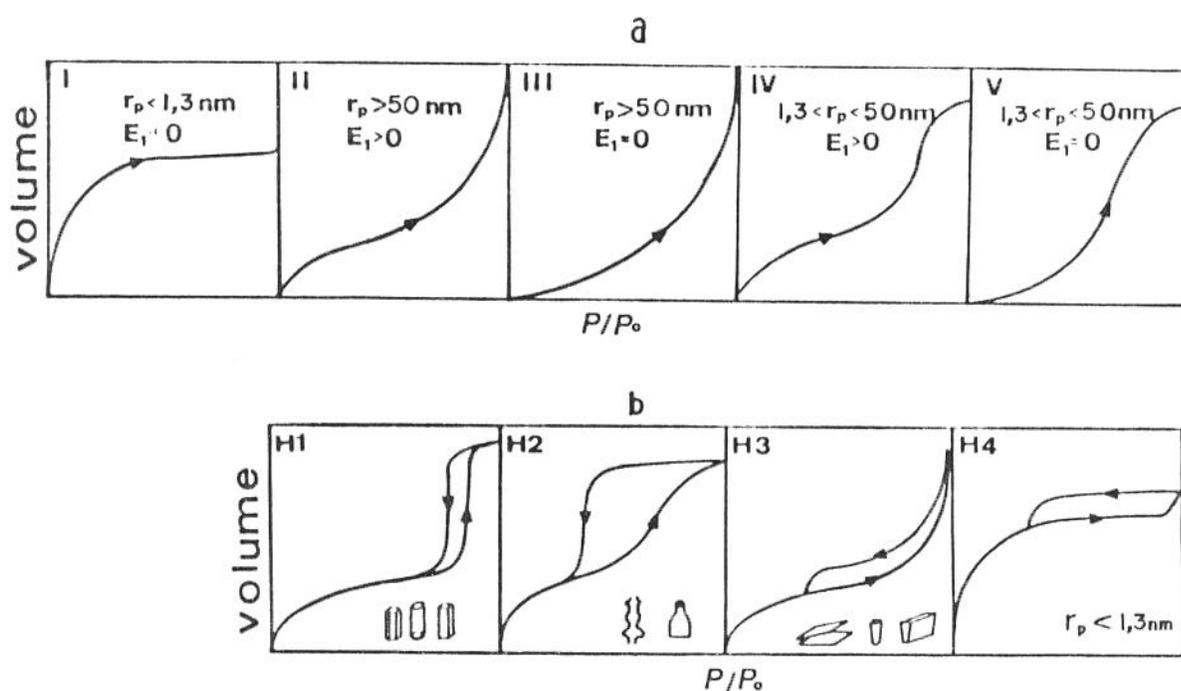


Figura 2.1 a) Classificação de isotermas de adsorção em sólidos contendo poros de raios ( $r_p$ ) e energia de adsorção  $E_1$  no intervalo indicado, b) Tipos de ciclos de histerese de adsorção-dessorção em sólidos com poros de morfologias distintas [8].

O processo de adsorção ocorre pela interação de forças de carácter físico ou químico entre o sólido e as moléculas do gás dando origem aos fenómenos de fisisorção e quimisorção respectivamente. Na fisisorção as interações sólido-gás ocorrem por forças de Van der Waals devido às propriedades eletrônicas e geométricas do sólido e do gás, e o equilíbrio é reversível. Na quimisorção ocorrem reações químicas tornando o processo de adsorção irreversível.

O volume de gás (V) adsorvido a temperatura constante (T) depende somente da pressão de equilíbrio (P), de tal forma que:

$$V = f(P / P_0)_{T, \text{gás}, \text{sólido}} \quad (2.2.)$$

sendo  $P_0$  a pressão de saturação do gás. A equação (2.2) representa uma isoterma de adsorção, que pode ser obtida experimentalmente medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a saturação ( $P/P_0 = 1$ ), onde todo o gás é condensado. Fazendo-se o caminho inverso, a partir de  $P_0$ , obtêm-se a isoterma de dessorção [1].

Brunauer, Deming e Deming Teller [2] propuseram uma classificação-BDDT, ilustrada na figura 2.1.a, que associa a forma das isotermas de adsorção ao calor de adsorção e à dimensão característica dos poros presentes no sólido. Em muitos casos as curvas de adsorção e dessorção não são coincidentes, resultando em um ciclo de histerese. Se as interações sólido-gás são exclusivamente de natureza física, a forma da histerese será determinada pela textura do sólido. A IUPAC [3] propõe que os ciclos de histerese usualmente observadas nos sólidos enquadram-se em um dos quatro tipos ilustrados na figura 2.1.b. O ciclo de histerese resulta de diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação, sendo sua forma determinada principalmente pela geometria dos poros. Na figura 2.1.b o tipo H1 de histerese está associado à presença de poros cilíndricos. O tipo H2 aparece em sólidos com poros de duas dimensões diferentes, como "tipo tinteiro" com pescoços estreitos ou poros interconectados. O tipo H3 não apresenta um limite para valores altos de  $P/P_0$  que são observados em sólidos absorventes constituídos por agregados de partículas em forma de disco dando origem a poros em forma de cunha. O tipo IV também está associado a poros em forma de cunha, porém estreitos, tal como no caso da isoterma tipo I é indicativo da existência de microporosidade [1].

A análise das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio permite o cálculo de importantes parâmetros texturais dos sólidos porosos como área específica, volume de poros e distribuição de tamanhos de poros. As medidas experimentais neste trabalho foram realizadas utilizando o equipamento comercial Micromeritics ASAP2000 do laboratório de caracterização nanoestrutural do Instituto de Química da UNESP.

O tratamento dos dados foi realizado por um programa desenvolvido pela Micromeritics emprega o método BET [4] para cálculo de superfície específica dos sólidos, o método BJH, Barret, Joyer e Halenda [5] para o cálculo da distribuição de tamanhos de poros no caso de mesoporos e através de diagramas V-t [6], para microporos.

Vários textos estão disponíveis na literatura com os diversos modelos propostos para descrever os fenômenos de adsorção [1,7]. Um exemplo aplicativo da análise de texturas de xerogéis a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio é encontrado de forma didaticamente compreensível no texto de Santilli e Pulcinelli [8]. Portanto, baseados neste texto citamos a seguir apenas alguns tópicos dos principais modelos empregados para a análise e tratamento de dados das isotermas de adsorção-dessorção.

### 2.2.1 Cálculo da Área Específica

Brunauer, Emmett e Teller - BET [4] propuseram um modelo para determinação da área específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção onde a equação 2.2 pode ser descrita por:

$$\left(\frac{1}{V}\right)\left[\frac{P}{(P_0 - P)}\right] = \left[1 / (V_M \cdot C)\right] + [(C - 1) / (V_M \cdot C)] \cdot (P / P_0) \quad (2.3)$$

onde  $V_M$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) é o volume de gás necessário para recobrir inteiramente a superfície de uma grama de sólido com uma monocamada molecular. A constante  $C$  é função exponencial da diferença entre o calor de adsorção e o calor latente de liquefação do gás. A equação 2.3 é válida para o intervalo de pressão relativa de 0,5 a 3,5, pois no modelo de BET as hipóteses desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão e as interações entre as moléculas adsorvidas, que modificam as isotermas a altas pressões. Neste domínio de pressão, a variação linear de  $(1/V) [P/(P_0-P)]$  em função de  $(P/P_0)$  permite determinar os valores de  $V_M$  e  $C$  a partir dos coeficientes angular  $b$ , e linear,  $a$ , da reta resultante:

$$V_M = 1/(a + b) \quad (2.4)$$

$$C = (a/b + 1) \quad (2.5)$$

A área específica  $S_{\text{BET}}$  é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um sólido. É definida como a área superficial recoberta por cada molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em  $V_M$ . Então em condições normais de temperatura (273K) e pressão (760 mmHg), e considerando-se a adsorção de nitrogênio a 77K tem-se:

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 / \text{g}) = 4,37 \cdot V_M \quad (2.6)$$

A determinação da área específica a partir do modelo de BET é válida somente para isotermas do tipo II e IV. O valor de  $S_{\text{BET}}$  não representa a área da superfície real dos sólidos, no caso de isotermas do tipo I, II e V.

As isotermas do tipo I são características de sólidos contendo poros com dimensões inferiores a 2,5 nm, chamados microporos e portanto, com tamanho muito próximo ao das moléculas dos gases usuais. Nestas condições, o

recobrimento total da superfície por monocamada é questionável assim, a determinação de  $V_M$  é conceitualmente incoerente.

Para o cálculo de área específica no caso de sólidos microporosos verifica-se que a adsorção é governada exclusivamente pelo fenômeno de condensação capilar e somente o conceito de volume de microporos  $V_O$  é válido.  $V_O$  pode ser determinado a partir da equação proposta por Dubinin [9]:

$$\log V = \log V_O + D[\log(P_O / P)]^m \quad (2.7)$$

onde  $V$  é o volume de gás adsorvido e condensado nos microporos sob pressão  $P$ ,  $D$  é a função do potencial de adsorção e do diâmetro médio dos poros e o fator  $m$  depende do tipo da distribuição de tamanhos dos microporos. Valores de  $m = 3$  ou  $2$  são adotados, respectivamente, nos casos de distribuições de Weibull ou Gaussiana.

A equação de Dubinin representa rigorosamente as isotermas do tipo I, nas quais observa-se uma dependência linear entre  $\log V$  e  $[\log(P_O/P)]^m$ . Desse modo,  $V_O$  é obtido a partir do coeficiente linear da reta definida pela equação 2.7. A área específica  $S_O$  do sólido microporoso pode ser calculada a partir da equação 2.6, empregando-se o valor de  $V_O$ .

### 2.2.2. Cálculo da Distribuição de Tamanhos de Poros

#### a) Sólidos contendo Mesoporos

Entre os métodos propostos para cálculo da distribuição de tamanhos dos poros, o método BJH - Barret, Joyer e Halenda [5] é o mais geral. O método considera várias geometrias de poros e pode ser aplicado tanto à isoterma de adsorção como à de dessorção a partir dos valores de volume de gás adsorvido

(V) e pressão relativa (P/P<sub>0</sub>), obtidos experimentalmente e do diâmetro de poros calculado pela equação de Kelvin [8].

A equação de Kelvin descreve um fenômeno que ocorre nos mesoporos (2,5 a 100 nm), onde a condensação capilar de um vapor (gás) acontece a uma pressão (P) inferior a pressão de saturação (P<sub>0</sub>), devido ao raio de curvatura (r) do capilar:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2 \cdot f \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos\phi}{r \cdot R \cdot T} \quad (2.8)$$

onde V<sub>L</sub> é o volume molar do líquido (gás condensado no capilar), γ a tensão superficial, φ representa o ângulo de contato líquido-sólido, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e f é um fator que depende da forma do menisco formado pelo líquido. A condensação capilar ocorre após a adsorção de uma camada de gás de espessura t que pode ser calculada [1]. Assim é aconselhável calcular o raio dos poros r<sub>p</sub> a partir da equação de Kelvin modificada:

$$r_p = t + \frac{2 \cdot f \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos\phi}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (2.9)$$

O método BJH consiste basicamente em dividir a isoterma em k intervalos enumerados a partir das pressões mais elevadas, no caso da dessorção. Assim, um intervalo k qualquer terá como pressões limites P<sub>k-1</sub> e P<sub>k</sub> e a evaporação de um volume V<sub>k</sub> de gás. O valor médio de pressão [P<sub>k</sub>=( P<sub>k-1</sub> + P<sub>k</sub>)/2] permite calcular a espesura da camada adsorvida t<sub>p<sub>k</sub></sub> e o raio médio dos poro r<sub>p<sub>k</sub></sub> (equação 2.9).

Com auxílio destes valores, determina-se a área específica (S<sub>k</sub>) e o volume (V<sub>k</sub>) dos poros de raio superior a r<sub>p<sub>k</sub></sub> aplicando as seguintes relações:

$$S_k = \frac{2f(r_{pk})^{2f-1}}{r_p - t_{k,k}} \cdot \rho \cdot \Delta V_k - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{S_i}{2f(r_{pi})^{2f-1}} \left[ (r_{pi} - t_{i,k})^{2f} - (r_p - t_{i,k-1})^{2f} \right] \quad (2.10)$$

$$V_k = \frac{S_k \cdot r_{pk}}{2f} \quad (2.11)$$

onde  $\rho$  é o quociente entre os volumes molares do líquido e do gás ( $\rho = 0,0015$  para o nitrogênio a 77 K) e o coeficiente  $f$  pode ser estimado pela forma da histerese obtida. No caso de histerese tipo H2,  $f$  é igual a 1 [8]. Os gráficos de  $S_k$  e de  $V_k$  em função de  $r_p$  fornecem as curvas de distribuição de tamanhos de poros.

#### b) Sólidos contendo Microporos

Os modelos de BET e de Dubinin são válidos para baixos valores de pressão relativa, entretanto, não permitem calcular a distribuição de tamanho de poros. Essa dificuldade foi contornada por De Boer [6], a partir do conceito de "isoterma padrão", que estabelece uma relação entre a espessura da camada adsorvida ( $t$ ) e a pressão relativa ( $P/P_0$ ), para sólidos não porosos. Esta relação pode ser descrita para  $t < 5.5 \text{ \AA}$  [7]:

$$\log_{10}(P/P_0) = D/t^n + E \exp(-Ft) \quad (2.12)$$

onde os coeficientes  $D$ ,  $E$ ,  $F$  e  $n$  são puramente empíricos sem nenhum significado físico em particular, entretanto dependem do calor de adsorção, e portanto da constante  $C$  da equação de BET. Experimentalmente, a relação entre  $t$  e  $P/P_0$  também pode ser representada pela relação empírica de Harkins-Jura para  $t < 10 \text{ \AA}$  [10]:

$$\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = 0.034 - \frac{13.99}{t^2} \quad (2.13)$$

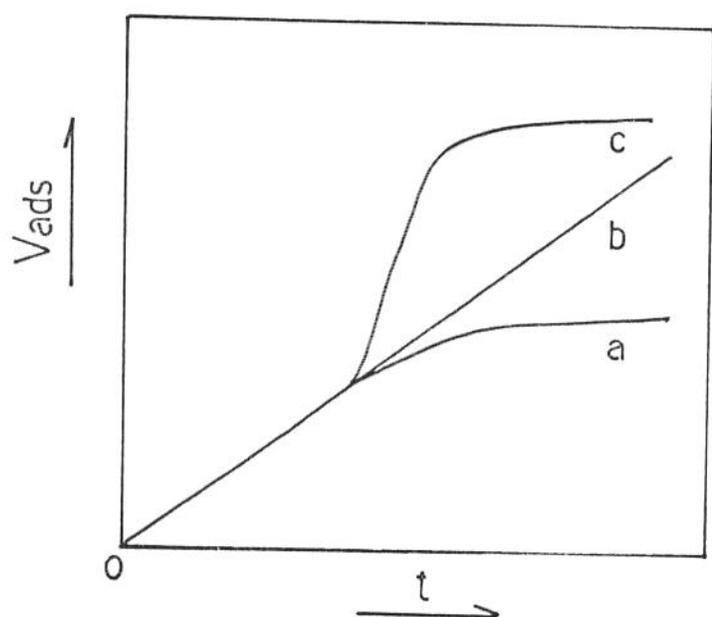


Figura 2.2 Diagramas  $V-t$ , típicos de sólidos porosos (curvas  $a$  e  $c$ ) e sólidos não-porosos (curva  $b$ ).

Na ausência de condensação capilar (sólido não poroso) deve-se observar uma variação linear de  $t$  com o volume,  $V$ , de gás adsorvido:

$$t = e \cdot V/V_M \quad (2.14)$$

onde  $e$  é o valor da espessura estatística de uma camada molecular que para a adsorção de nitrogênio a 77K, é da ordem de 0,354 nm.

A curva  $V$ - $t$ , denominada diagrama  $t$ , pode assumir as três formas representadas na figura 2.2. A curva  $b$  representa o comportamento de um sólido não poroso, onde as equações 2.8 ou 2.9 podem ser verificadas para todo intervalo de pressão, é a "isoterma padrão". Os desvios verificados nas curvas  $a$  e  $c$  são típicos de materiais porosos, onde além de adsorção ocorre condensação capilar do gás. O desvio negativo observado na curva  $a$  é associado a diminuição da superfície acessível ao gás devido ao fechamento dos microporos ou de poros tipo fenda. Na curva  $c$ , o sólido adsorve um volume de gás superior ao previsto pela isoterma padrão, o que é atribuído à condensação capilar nos mesoporos.

A partir das equações 2.6 e 2.10, pode-se chegar à seguinte relação:

$$S_{BET} = 1,547 V/t = S_t \quad (2.15)$$

A razão  $V/t$  é igual à inclinação dos segmentos de reta verificados no diagrama- $t$ , o que permite calcular  $S_t = S_{BET}$ . Em alguns casos, os poros são preenchidos completamente com o aumento da pressão relativa, resultando um segundo segmento de reta, do qual pode-se obter a área específica externa  $S_w$ , isto é, da região onde não ocorre condensação capilar.

A grande vantagem do diagrama- $t$  é a de que ele permite determinar a distribuição de tamanhos de poros de amostras contendo microporos, ou seja, com dimensões entre 0,5 e 2,5 nm. Isso é possível graças ao conceito de raio hidráulico ( $r_h$ ) proposto por Brunauer [11], onde os poros de raios hidráulicos  $r_h$  serão preenchidos completamente pela camada de espessura  $t$  do gás adsorvido, então:

$$r_p = V / S = t \quad (2.16)$$

O método de determinação da distribuição de tamanhos dos microporos a partir do diagrama-t consiste em traçar um certo número de tangentes à curva V-t. Devido à sua forma (curva a), para pontos crescentes  $t_1, t_2, \dots, t_n$ , obtém-se valores decrescentes de  $S_1, S_2, \dots, S_n$ . Assim, a diferença  $(S_k - S_{k+1})$  corresponde à superfície dos poros com raios entre  $r_{h,k}$  e  $r_{h,k+1}$ , cujo volume é dado pela equação 2.16, ou seja:

$$V_k = (S_k - S_{k+1}) \cdot (t_k + t_{k+1}) / 2 \quad (2.17)$$

$V_k$  é o volume dos poros de raio  $r_h = (t_k + t_{k+1}) / 2$ . Por outro lado, o volume de poros cilíndricos, o valor do raio do poro é o dobro do raio hidráulico ( $r_p = 2r_h$ ). Os valores assim calculados permitem traçar as curvas de distribuição de tamanhos dos poros.

### 2.3. Técnicas de Análise Térmica

As propriedades físicas de uma substância e ou de seus produtos de reação podem ser medidas em função da variação controlada da temperatura [12].

#### 2.3.1. Análise Termo-Gravimétrica (ATG)

Esta técnica mede as variações de massa sofridas por uma substância em função da temperatura e tempo. Os experimentos podem ser feitos em regime isotérmico ou por um programa de aquecimento que varia a temperatura linearmente com o tempo. A curva resultante representa a variação da massa em relação à temperatura (termograma) informando sobre a estabilidade térmica das amostras, assim como de substâncias que são produzidas sucessivamente durante o tratamento térmico.

As medidas foram realizadas em equipamento Perkin-Elmer modelo TGA7 que permite a medida de variações de massa de um material em função de temperatura e tempo. O equipamento TGA7 é composto por uma ultramicrotermobalança capaz de determinar variações da ordem de 0,1 µg com capacidade máxima de 130g e um forno para resfriamento e aquecimento rápidos (200°C/min) numa faixa de temperatura de 25°C a 1000°C, com velocidades que variam de 0.1°C/min a 200°C/min. A calibração é feita através da temperatura de Curie dos padrões. A posição do forno é ajustada até que se alcancem temperaturas muito próximas as de referência. O sistema que compõe o forno e microbalança é envolvido em gás inerte. A aquisição e tratamento dos dados é automatizada e controlada por um programa utilizável em PC. Num termograma um pico máximo representa uma perda de peso com maior velocidade, enquanto que altura do pico esta relacionada com o valor da velocidade da perda de massa, o que pode ser útil como informação sobre a cinética do tratamento.

### 2.3.2. Análise Termo Diferencial (ATD).

Esta técnica compara a temperatura de uma amostra com a de um material termicamente inerte e se representa esta diferença versus a temperatura da amostra em cada instante durante o aquecimento ou resfriamento uniforme. As variações de temperatura da amostra em relação a referência são devidas às transições de fase ou reações endotérmicas (desidratação, reduções, etc.) ou exotérmicas (oxidações, cristalizações etc.). O número, forma e posição dos diferentes picos (exotérmicos e endotérmicos) em relação à temperatura podem identificar

qualitativamente uma substância. A área sob um pico tem informação semiquantitativa do calor da reação.

O equipamento utilizado foi Perkin-Elmer , modelo ATD 1700 com sistema de controle térmico 7/4. A faixa de temperatura utilizada é de 25°C a 1500°C. A aquisição e tratamento dos dados é realizada por um programa utilizável em PC.

#### 2.4. Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada na observação das superfícies de fratura em xerogéis com e sem aditivos DCCA. Devido a natureza não condutora das amostras foi necessário um recobrimento com material condutor, no caso ouro, realizado por vaporização. Estas medidas foram realizadas no microscópio Cambridge Steroscan S4190 a 20kV pertencente ao DEMA-FEC-UNICAMP.

Nos materiais dopados com nanocristais as micrografias apresentadas foram obtidas utilizando-se o microscópio JEOL JEM-1200 EX com voltagem de operação de 120 kV localizado no Serviço Centralizado de Microscopia da Universidade de Cádiz.

Para a observação, as amostras foram pulverizadas e dispersadas em benzeno sob ultrassom. Então, colocadas em redes de cobre , preparadas com uma película plástica e cobertas com carvão. Os nanocristais podem ser observados nas micrografias. A distribuição de tamanhos dos nanocristais nas amostras pode ser determinada a partir das micrografias.

#### 2.5. Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos (SAXS)

O espalhamento de raios-X a baixos ângulos é produzido por regiões microscópicas com densidade eletrônica diferente dentro de um material (heterogeneidades). O espalhamento não depende da estrutura interna

(cristalina/amorfa) do centro espalhador, e tanto pode ser consequência de partículas mais densas dispersas numa matriz menos densa ou de poros numa matriz de densidade eletrônica uniforme.

A intensidade de espalhamento de raios-X a pequenos ângulos por um material de densidade eletrônica  $\rho$ , é definida em termos de um vetor de espalhamento  $\vec{q}$ , cujo módulo é dado por:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.18)$$

onde  $\theta$  é o ângulo de espalhamento com relação ao feixe de raios-X incidente e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada. O termo "baixos ângulos" se aplica a valores de ângulos de espalhamento  $\theta \leq 3^\circ$ . O espalhamento é caracterizado por uma lei de reciprocidade, obedecendo uma relação inversa entre o tamanho do espalhadores e ângulo de espalhamento [13]. A técnica permite a determinação de parâmetros

dimensionais dos centros espalhadores na região de 10 Å a 1000 Å dependendo das condições experimentais.

A seguir apenas introduziremos a teoria do espalhamento de raios-X a baixos ângulos necessária a nossa interpretação. A teoria detalhada encontra-se na literatura Guinier e Fournet [13] e Glatter e Kratky [14].

Quando um feixe de raios-X monocromático incide sobre uma partícula, cada elétron emite uma onda secundária. Somando-se as ondas emitidas por todos os elétrons e introduzindo um fator de fase temos a amplitude total dada por :

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) dV \quad (2.19)$$

onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade eletrônica e  $\vec{q}$  é o vetor de espalhamento descrito na expressão (2.18). Consequentemente, a intensidade será :

$$I(\vec{q}) = \langle A(\vec{q}) \cdot A^*(\vec{q}) \rangle \quad (2.20)$$

a partir da equação (2.3) utilizando o complexo conjugado:

$$I(\vec{q}) = \iint_V \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \exp[i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] dV_1 dV_2 \quad (2.21)$$

Introduzindo uma função de autocorrelação:

$$\tilde{\rho}^2(\vec{r}) = \int_V \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) dV \quad (2.22)$$

A intensidade pode ser expressada como a transformada de Fourier dessa função:

$$I(\vec{q}) = \int_V \tilde{\rho}^2(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) dV \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad (2.23)$$

Para simplificar o tratamento matemático das expressões acima são necessárias duas aproximações:

(a) Considera-se o sistema estatisticamente isotrópico, o que permite admitir usar a média do fator de fase (Debye):

$$\langle \exp(i\vec{q}\vec{r}) \rangle = \frac{\text{sen } qr}{qr} \quad (2.24)$$

(b) Supomos que não haja ordem de longo alcance não há correlação entre dois pontos separados de distância suficientemente grande, o que implica que a partir de um certo  $r$  grande, a densidade eletrônica pode ser considerada com um valor médio constante  $\bar{\rho}$ . Como as flutuações da densidade eletrônica são a origem do espalhamento, passa a ser conveniente utilizar a flutuação de densidade eletrônica  $\eta = \rho - \bar{\rho}$  no lugar da própria densidade  $\rho$ .

Definimos então uma função correlação  $\gamma(r)$  interpretada como o valor médio dos produtos da flutuações :

$$\gamma(r) = \langle \eta(r_1) \eta(r_2) \rangle \quad \text{com} \quad r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \text{cte} \quad (2.25)$$

Deste modo supondo simetria esférica a partir de (2.23) obtém-se:

$$I(q) = v \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\text{sen } qr}{qr} dr \quad (2.26)$$

e  $\gamma(r)$  é obtido através da transformada de Fourier inversa:

$$v\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\text{sen } qr}{qr} dr \quad (2.27)$$

Para  $q \rightarrow 0$  ou  $r \rightarrow 0$  o fator de Debye é igual a 1, portanto, simplificando (2.26) e (2.27) :

$$I(0) = v \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) dr \quad (2.28)$$

$$v\gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) dq = \overline{\Delta\rho^2} \quad (2.29)$$

Uma vez que exatamente em  $q = 0$  todas as ondas secundárias estão em fase, devemos interpretar  $I(0)$  como igual ao quadrado do número total de elétrons do volume irradiado  $V$ .

A integral da intensidade em (2.29) está diretamente relacionada com a flutuação quadrática média da densidade eletrônica e é independente das características estruturais da amostra. Portanto, esta integral é chamada invariante da estrutura e é representada por  $Q_0$  sendo utilizada como fator de normalização no cálculo dos parâmetros estruturais:

$$Q_0 = \int_0^\infty q^2 I(q) dq \quad (2.30)$$

### 2.5.1. Espalhamento por um conjunto de partículas

Consideramos uma solução diluída de partículas idênticas de densidade eletrônica constante  $\rho$  em um meio de densidade  $\rho_0$ . Somente a diferença  $\Delta\rho = \rho - \rho_0$  é relevante para o espalhamento. Se as partículas estão relativamente separadas assume-se que suas contribuições para a intensidade espalhada serão independentes, de maneira que a intensidade total espalhada é a soma das intensidades individuais calculada para todas as orientações possíveis.

Para o caso mais simples de partículas esféricas de raio  $r$ , a intensidade é proporcional ao quadrado da amplitude, tomando a forma deduzida por Rayleigh [15]:

$$I(q) = NV^2(\rho - \rho_0)^2 \left[ 3 \frac{\text{sen}(qr) - (qr) \cos(qr)}{(qr)^3} \right]^2 \quad (2.31)$$

(a) Aproximação de Guinier ( $q \rightarrow 0 \ll 1$ )

Tratando-se de sistemas diluídos monodispersos, Guinier [16] desenvolve a uma expressão aproximando a parte da curva correspondente a baixos valores de  $q$  com uma função exponencial:

$$I(q) = N V^2 \Delta \rho^2 \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (2.32)$$

onde o *raio de giro* ( $R_g$ ) tem conceito equivalente ao da mecânica, definido como a distância quadrática média entre os centros de gravidade das partículas. A representação gráfica de  $\ln I(q)$  vs  $q^2$  é uma reta cuja inclinação na região de  $q \rightarrow 0$  conduz ao valor de  $R_g$ . Destaca-se que quando o raio de giro é determinado para um conjunto de partículas com tamanhos variados, um peso maior é dado às partículas maiores [13].

Para o caso de partículas esféricas de raio  $R_0$ :

$$R_g = \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} R_0 \quad (2.33)$$

Um afastamento da lei de Guinier sempre ocorre quando as partículas não são idênticas, não estão orientadas ao acaso, ou ainda, não estão suficientemente afastadas umas das outras (sistema não diluído). No último caso, ocorre interferência entre as ondas espalhadas pelas partículas individuais, acentuada para  $q \rightarrow 0$ . Neste caso, a lei de Guinier não é mais verificada.

Para uma distribuição de partículas de tamanhos diferentes, a intensidade espalhada total será a soma das intensidades correspondentes a cada partícula, portanto os parâmetros geométricos como  $R_g$  corresponderão a valores médios.

(b) Região de Porod ( $q \rightarrow \infty$ )

A curva de espalhamento na região para  $q \rightarrow \infty$  depende fundamentalmente da natureza das superfícies de descontinuidades de  $\rho(r)$ . Através da transformada de Fourier, pode-se demonstrar a existência de um comportamento assintótico em  $q^{-4}$  de  $I(q)$  quando  $q \rightarrow \infty$ :

$$I(q) \approx \frac{2\pi N(\Delta\rho)^2 S}{q^4} \quad (2.34)$$

onde  $S$  é a superfície da partícula espalhadora.

A relação é generalizada por Porod [17] da seguinte forma:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} [I(q)q^4] = \frac{S}{V} \frac{Q_0}{\pi} \quad (2.35)$$

onde  $S/V$  é a superfície por unidade de volume das partículas e  $Q_0$  é invariante definido anteriormente.

A lei de Porod é válida para partículas de quaisquer formas, tamanhos dissimilares e também para sistemas com alta concentração de partículas, desde que orientadas ao acaso e que  $qR \gg 1$  para dimensões  $R$  da partícula. Na prática é encontrado o valor  $qR_{\min} \geq 3,5$  onde  $R_{\min}$  é a menor dimensão do sistema de

partículas [18]. Evidentemente, o gráfico  $I(q)q^4$  vs  $q^4$ , tende a um valor constante na região de Porod que conduz ao valor de  $S$ , superfície específica.

Desvios sistemáticos da lei de Porod podem ocorrer quando existem flutuações de densidade eletrônica na superfície das partículas ou da matriz (desvio positivo) ou quando a interface não é bem definida (desvio negativo) [19]. No caso de desvios, são consideradas correções da equação (2.35) que permitem identificar as flutuações como:

$$\text{tridimensionais } \lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = \frac{A}{q^4} + B_t \quad (2.36)$$

$$\text{bidimensionais } \lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = \frac{A}{q^4} + \frac{B_b}{q} \quad (2.37)$$

$$\text{unidimensionais } \lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = \frac{A}{q^4} + \frac{B_u}{q^2} \quad (2.38)$$

onde  $A = 2\pi(\Delta\rho)^2 S$  e  $B$  é parâmetro relacionado às magnitudes das flutuações.

As flutuações tridimensionais e unidimensionais são observadas em sistemas reais e podem ser estudadas através da representação gráfica de  $I(q)q^4$  vs  $q^4$  ou  $q^2$ , respectivamente. Nos dois casos uma relação linear é esperada na região de Porod, cuja inclinação é igual a  $B$  e o intercepto em  $q^4 = 0$  conduz ao valor de  $A$  (parâmetro de superfície).

### 2.5.2. Sistemas Polidispersos (Distribuição de Tamanhos)

As curvas de SAXS fornecem uma série de detalhes, como tamanho e forma dos espalhadores em sistemas contendo partículas idênticas não interativas. Raramente, entretanto, sistemas polidispersos de partículas de forma diferentes podem ser estudados. Neste caso, muitas vezes estes sistemas podem ser considerados como composto por partículas de mesma forma, mas tamanhos diferentes

A intensidade de espalhamento  $I(q)$  para um sistema polidisperso de partículas de mesma forma pode ser obtida por [13]:

$$I(q) = \int_0^{\infty} N(R) R^6 I_0(q, R) dR \quad (2.39)$$

A função  $I_0(q, R)$  representa o fator de forma de uma partícula de dimensão característica  $R$ ;  $N(R)$  é uma função de distribuição de tamanhos e  $q$  é o vetor de espalhamento.

$N(R) dR$  é a fração de partículas que tem raios entre  $R$  e  $R+dR$  e  $N(R)$  é normalizada tal que  $\int N(R) dR = 1$ .

Várias técnicas podem ser empregadas para determinar  $N(R)$  a partir dos dados experimentais de SAXS. Os diversos métodos estão baseados na resolução da equação (2.39) por métodos numéricos ou por métodos de solução de transformadas [20,21], onde são frequentes problemas de terminações da curva, uma vez que os dados experimentais são limitados ( $q_{\max}$ ,  $q_{\min}$ ). Outros métodos consideram uma forma pré-definida para  $N(R)$ . Neste caso, a distribuição log-normal é interessante por conter poucos parâmetros que podem ser determinados facilmente a partir dos dados experimentais [22-24]. Este método é de aplicação relativamente simples, mas a desvantagem que apresenta é a escolha a priori da forma da função distribuição  $N(R)$ , entretanto, foi usado com sucesso em estudos de nanocristais em vidros [25].

Então assumindo uma distribuição log-normal para a função distribuição de tamanhos  $N(R)$  temos:

$$N(R) = \frac{1}{R \ln s \sqrt{2p}} \exp - \left[ \frac{(\ln R - \ln m)^2}{2 \ln^2 s} \right] \quad (2.40)$$

onde  $\mu$  é a média geométrica da distribuição e  $\sigma$  é o desvio padrão.

Diversos parâmetros médios que podem ser definidos a partir da curva experimental através das relações:

$$\langle d \rangle = (4\pi) \frac{Q_0}{A} \quad (2.41)$$

$$\langle l \rangle = \pi \frac{Q_1}{Q_0} \quad (2.42)$$

$$\langle f \rangle = 2\pi \frac{Q}{Q_0} \quad (2.43)$$

$$\langle v \rangle = 2\pi^2 \frac{I(0)}{Q_0} \quad (2.44)$$

onde  $\langle d \rangle$  = comprimento de intersecção;  $\langle l \rangle$  = comprimento de correlação;  $\langle f \rangle$  = superfície de correlação;  $\langle v \rangle$  = volume de correlação e  $\langle R_g \rangle$  = raio de giro, sendo  $A = \lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4$ , onde:

$$Q_0 = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq \quad (2.45)$$

$$Q_1 = \int_0^{\infty} q I(q) dq \quad (2.46)$$

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) dq \quad (2.47)$$

e o raio de giro médio  $\langle R_g \rangle$  é obtido diretamente usando a lei de Guinier ( $q \rightarrow 0$ ) [13].

Por outro lado, foi demonstrado que estes parâmetros estão relacionados aos diversos momentos da distribuição de tamanhos mediante as relações:

$$R_d = \frac{3}{4} \langle d \rangle = \frac{\langle R^3 \rangle}{\langle R^2 \rangle} \quad (2.48)$$

$$R_l = \frac{2}{3} \langle l \rangle = \frac{\langle R^4 \rangle}{\langle R^3 \rangle} \quad (2.49)$$

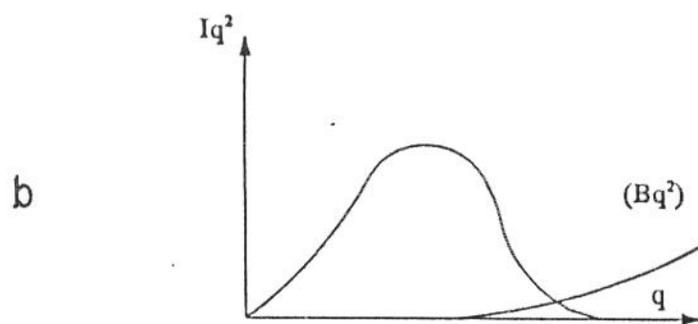
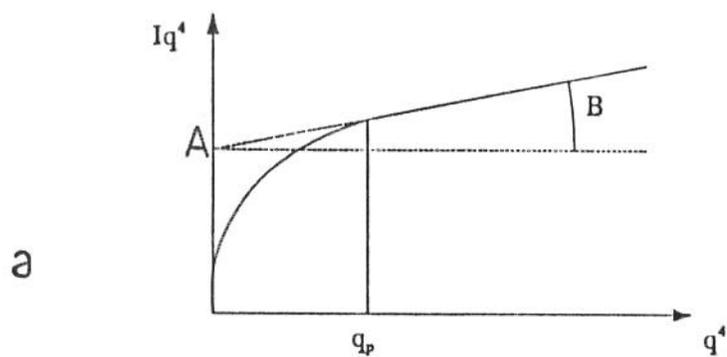


Figura 2.3 Desvio da lei de Porod na curva de espalhamento experimental.

$$R_f^2 = \frac{5}{4\pi} \langle f \rangle = \langle R^5 \rangle / \langle R^3 \rangle \quad (2.50)$$

$$R_v^3 = \frac{3}{4\pi} \langle v \rangle = \langle R^6 \rangle / \langle R^3 \rangle \quad (2.51)$$

$$R_g^2 = \frac{5}{3} \langle Rg \rangle^2 = \langle R^8 \rangle / \langle R^6 \rangle \quad (2.52)$$

Dado que os  $n$  momentos de  $R$  são definidos por:

$$\langle R^n \rangle = \int_0^\infty R^n N(R) dR \quad (2.53)$$

Para a distribuição log-normal substituindo a equação em  $R^n$  resulta:

$$\langle R^n \rangle = \exp[\ln \mu] + \left(\frac{1}{2}\right) \ln^2 \sigma \quad (2.54)$$

e obtendo-se as razões de  $n$  momentos para  $k$  momentos de  $R$ ,

$$\langle R^n \rangle / \langle R^k \rangle = \exp \frac{1}{2} [2(n-k) \ln \mu + (n^2 - k^2) \ln^2 \sigma] \quad (2.55)$$

Com a equação (2.55) e os parâmetros experimentais dados pela relações (2.48 a 2.52) temos para  $R_i$ :

$$\ln R_i = k_i \ln^2 \sigma + \ln \mu \quad (2.56)$$

onde  $k_i$  é 2.5 ( $i = d$ ), 3.5 ( $i = l$ ), 4.0 ( $i = f$ ), 4.5 ( $i = v$ ) e 7.0 ( $i = g$ ).

Então graficando  $\ln R_i$  vs  $k_i$  podemos obter um comportamento linear da curva onde o intercepto  $\ln R_i$  em  $k_i = 0$  dá o valor de  $\mu$  e a inclinação dá o valor de  $\sigma$ .

A aplicação do método exige que seja realizada uma correção da curva experimental, pois a faixa de dados experimentais de  $q$  ( $q_{\min}$ ,  $q_{\max}$ ) deve ser extrapolada em  $q \rightarrow 0$  e  $q \rightarrow \infty$ . Se o sistema cumpre a lei de Porod pode-se utilizar o valor assintótico de  $lq^4$ , quando  $q \rightarrow \infty$ . Entretanto, os sistemas estudados apresentam desvios da lei de Porod, figura 2.3.a, o qual se traduz em uma

componente adicional de intensidade  $I_2 = B$  que superpõe a  $I_1 = A/q_4$  que será necessário eliminar (figura 2.3.b). O procedimento seguido consiste em estimar a partir da representação de Porod  $Iq^4$  vs  $q^4$  o valor de  $A$  por extrapolação de  $Iq^4$  para  $q^4$  nulo e o valor do parâmetro de flutuação  $B$  a partir da inclinação limite para os valores mais altos de  $q$ . Deste modo pode-se calcular :

$$Q_o = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq = \int_0^{q_p} [I(q) - B]q^2 dq + \int_0^{\infty} \frac{A}{q_p} q^2 dq \quad (2.57)$$

onde  $q_p$  é o valor de  $q$  onde começamos a observar o comportamento linear. Em definitivo:

$$Q_o = \int_0^{q_p} I(q)q^2 dq - B \frac{q_p^3}{3} + \frac{A}{q_p} \quad (2.58)$$

onde a integral no intervalo  $(0, q_{\min})$  é realizada por extrapolação matemática.

Analogamente,

$$Q_1 = \int_0^{q_p} I(q)q dq - B \frac{q_p^2}{2} + \frac{A}{2q_p} \quad (2.59)$$

$$Q = \int_0^{q_p} I(q) dq - Bq_p + \frac{A}{3q_p^2} \quad (2.60)$$

### 2.5.3. Superfícies Fractais

Para descrever o conceito de estrutura fractal, deve-se introduzir um exemplo simples de superfície geométrica fractal baseada na curva de Koch [26]. Esta curva é obtida mediante a divisão do segmento que constitui uma das arestas de um quadrado, de comprimento  $a$ , em três partes de comprimento  $a/3$ , sendo o segmento central substituído por dois segmentos de comprimento  $a/3$ , como indicado na figura 2.4. Este processo repete-se indefinidamente seguindo a mesma regra de recorrência. Chega-se assim a uma superfície altamente rugosa que tem como principal característica a propriedade de autosimilaridade. Esta propriedade

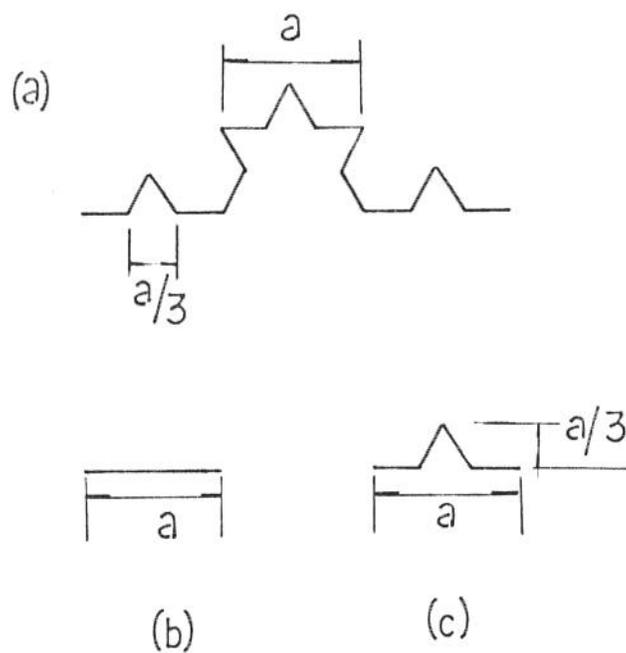


Figura 2.4 a) Superfície construída a partir de uma linha de Koch após a segunda aplicação da regra de recorrência. Em escala menor: b) Superfície inicial c) Após a primeira recorrência.

significa que a estrutura fractal é invariante ante as transformações de escala. Portanto um fractal é um objeto autosimilar que possui uma homotécia interna que permite definir a dimensão fractal que o caracteriza como:

$$D = \lim_{l \rightarrow \infty} \frac{\ln N(l)}{\ln l} \quad (2.61)$$

onde  $N(l)$  é o número de partes do sistema obtido por uma homotécia de razão  $l/l$ . Na curva de Koch, como em sua construção se criam quatro partes iguais cujo comprimento é  $1/3$  do inicial, sua dimensão fractal é  $D = \frac{\ln 4}{\ln 3} = 1,2618$ .

Os agregados poliméricos formados aleatoriamente a partir das reações de policondensação no processo sol-gel podem ser considerados como objetos fractais. Estes objetos, dependendo do grau de resolução em que são observados, podem ser classificados em fractais de massa ou fractais de superfície [27].

Uma estrutura é um *fractal de massa* quando sua massa aumenta com o raio segundo a expressão :  $m \propto r^{d_f}$ , onde  $d_f$  é a dimensão fractal do objeto que coincide com a dimensão de Hausdorff-Besicovich [28]. Para um objeto euclidiano  $m \propto r^3$  ocupa todo o volume, enquanto que para um objeto fractal  $d_f < 3$ , logo sua densidade diminui ao aumentar em volume.  $d_f$  expressa uma medida da eficiência com que os agregados ocupam os espaços [29].

Um objeto *fractal de superfície* tem uma área superficial que cresce mais rapidamente que  $r^2$ , sendo  $S \propto r^{d_s}$ , onde  $d_s$  é a dimensão fractal de superfície.

A dimensão fractal de um sistema de partículas (poros) pode ser determinada a partir do espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS), sendo  $d_f$  a inclinação da reta resultante da representação em escala logarítmica da intensidade espalhada,  $I(q)$ , em função do vetor de espalhamento,  $q$ . Se a inclinação é mais negativa que  $-3$  não há objetos fractais de massa, mas podem existir fractais de superfície. Partículas densas não rugosas tem uma inclinação de  $-4$  segundo a lei de Porod. A inclinação entre  $-3$  e  $-4$  é característica de um sol particulado [29], e portanto, não fractal.

#### 2.5.4. Medidas Experimentais (SAXS)

As experiências foram realizadas no laboratório LURE ( Laboratoire pour l'Utilization der Rayonnement Electromagnetique) posto D-24. A energia da radiação síncrotron selecionada corresponde ao comprimento de onda de 1.488 Å. O feixe é colimado e incide pontualmente sobre a amostra. O feixe espalhado passa por uma câmara de ionização que permite obter a intensidade após atravessar o porta amostra. A intensidade espalhada atinge o detector sensível a posição situado a uma distância  $D = 1174$  mm da amostra. Por definição o vetor espalhamento,  $q$ , é proporcional a  $x$ , a distância medida nos canais do detector a partir da posição do feixe direto (canal zero).

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen} \frac{\theta}{2} = \frac{2\pi x}{\lambda D} \quad (2.62)$$

$x$  se expressa através do fator  $k$  que é a constante do detector em mm/canal para a configuração geométrica escolhida e do número de canais ( $\Delta n$ ). Então:

$$q = \frac{2\pi k \Delta n}{\lambda D} \quad (2.63)$$

As medidas foram realizadas com uma configuração do detector de 512 canais e  $k = 0.417$  mm/canal. Com estes valores  $q$  foi obtido na faixa de  $4,2 \times 10^{-3} \text{Å}^{-1}$  a  $0,55 \text{Å}^{-1}$  dando uma resolução dentro da faixa de 10 a 1000 Å.

### 2.5.5. Preparação de Amostras

Devido aos efeitos de absorção a intensidade espalhada apresenta uma dependência da espessura  $t$  na forma :

$$I = I_0 e^{-\mu \rho \frac{t}{a}} \quad (2.64)$$

onde  $\rho_a$  é a densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ) e  $\mu$  é o coeficiente de absorção mássico ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ). Para uma espessura de  $t_{op} = \frac{1}{\rho_a \mu}$  encontra-se um máximo na função intensidade. Portanto para reduzir-se ao máximo os efeitos de absorção a espessura das amostras devem ser próximas ou menores que o valor de  $t_{op}$ . Considerando-se que as amostras de xerogéis sejam basicamente formadas por sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e desprezando-se as contribuições dos grupos orgânicos calcula-se  $\mu$ , por  $\mu = \sum \mu_i c_i$ , sendo  $\mu_i$  e  $c_i$ , respectivamente, o coeficiente de absorção mássico para o comprimento de onda escolhido e a fração em peso do constituinte  $i$ . Portanto as amostras foram cortadas e polidas com 1 mm atendendo a espessura  $t_{op}$ , calculada de 3 mm.

#### 2.5.6. Tratamento de Dados

A correção dos dados de SAXS é necessária para a eliminação de efeitos de radiação parasita ou flutuações na resposta do detector ambas contidas na intensidade de fundo ("background") ou efeitos devido a própria amostra como a absorção do feixe incidente. Portanto a intensidade total medida pelo detector deve ser corrigida por:

$$I_{corr} = AI_a - I_b \quad , \quad (A > 1) \quad (2.65)$$

onde  $I_a$  é a intensidade total medida com amostra,  $I_b$  é a intensidade total medida sem amostra.  $A$  é um fator de correção devido à absorção do feixe incidente pela amostra.

A corrente do eletrônica mantida no anel diminui com o tempo. Isto é, a intensidade  $I_0$  incidente sobre a amostra decai ao longo do tempo. Como as intensidades  $I_a$  e  $I_b$  são medidas em diferentes tempos, antes de compará-las entre si elas devem ser normalizadas pela corrente do anel no instante correspondente, ou melhor, pela média  $\langle i_e \rangle$  no intervalo de tempo correspondente a contagem de cada medida. Portanto:

$$I_{corr} = A \frac{I_a}{\langle i_e \rangle} - \frac{I_b}{\langle i_e \rangle} \quad (2.66)$$

O fator A é obtido pela razão entre a intensidade inicial sem amostra ( $I_{CI}$ ) e a intensidade com a amostra ( $I_{CIA}$ ) medidas pela câmara de ionização e corrigidas pelas médias das correntes eletrônicas do anel ( $\langle i_e \rangle$  e  $\langle i'_e \rangle$ ). A é expressa por:

$$A = \frac{I_0}{I_T} = \frac{(I_{CI} / \langle i'_e \rangle)}{(I_{CIA} / \langle i_e \rangle)} \quad (2.67)$$

Ainda é necessário uma normalização da intensidade por um fator  $x$  proporcional a espessura da amostra. Sendo que a fração transmitida da intensidade incidente dada por  $I_T = I_0 e^{-\mu t}$  e  $A$  é um fator determinado pelo inverso da intensidade transmitida, então,  $\ln A = \mu t$ , que pode ser escrito por;  $x = k \ln A$ , onde  $k$  é um fator de proporcionalidade, igual a 1, caso as amostras apresentem o mesmo coeficiente linear de absorção mássica  $\mu$ . Então:

$$I_{corr} = \frac{1}{x} \left( A \frac{I_a}{\langle i_e \rangle} - \frac{I_b}{\langle i_e \rangle} \right) \quad (2.68)$$

## Referências

1. Gregg, S. J., Sing, K. S. W. in Adsorption Surface Area and Porosity II. (Academic Press, N. Y. 1982)
2. Brunauer, S., Deming, W. S. and Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 62 1723 (1940)
3. Sing, K. S. W., Pure and Appl. Chem. 54 (11), 2201 (1982)
4. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
5. Barret, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P.P., J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951)
6. De Boer, J. H., Lindesen, B. G., Osinga, T. J., J. Catalysis, 4, 643 (1965)
7. Allen, T., Particle Size Measurement in Powder Technology Series ed. B. Scarletto (Chapman and Hall, N.Y., 1981)
8. Santilli, C.V. and Pulcinelli, S.H., Cerâmica, 39 (259), 11 (1993)
9. Dubinin, M. M., J. Colloid Interface Sci, 23 (4), 487 (1967)
10. Harkins, W. D., Jura, G., J. Chem. Phys. 11, 430 (1943)
9. Wendlandt, W. WM., Thermal Analysis, (Wiley, N.Y., 1986)
11. Mikhail, R. S. H., Brunauer, S., Bordor E. E. J. Colloid and Interface Sci 26, 45 (1968)
12. Wendlandt, W. M., Thermal Analysis (Wiley, N.Y., 1986)
13. Guinier, A., Fournet, Small Angle Scattering of X-Rays (Wiley, N.Y., 1955)
14. Glatter, O., Kratky, O., Small Angle X-Ray Scattering, (Academic Press, London, 1982)
15. Rayleigh, L., Proc. Roy. Soc., A-84,25 (1911)
16. Guinier, A., Ann. Phys. 12, 161 (1939)
17. Porod, G., Kolloid - Z., 12483 (1951)
18. Kalliat, M., Kwak, Y., Schmidh, P.W., Small Angle X-Ray Investigation of the Porosity in Coals. Report Mo. 65211 USA, University of Missouri, Columbia, 1982
19. Ruland, W., J. Appl. Cryst., 4, 70 (1971)
20. Glatter, O., J. Appl. Cryst. 13, 7 (1980)

21. Schmidt, P.W. in *Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances*, ed. I. Hargittai & W.J. Orville-Thomas, (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1981)
22. Pléstil, J., Baldrian, J. *Czech. J. Phys.* B26, 514 (1976)
23. Neilson, G. F., *J. Appl. Cryst.*, 6, 388 (1973)
24. Walter, G., Kranold, R., Gerber, TH., Baldrian, J., Steinhart, M., *J. Appl. Cryst.* 18, 205 (1985)
25. Ramos, A., Tchoubari, P., Pons, C. H., *J. de Physique* (no prelo)
26. Mandelbrot, B.B., *The Fractal Geometry of Nature*, (Freeman, N.Y., 1982)
27. Schaefer, D. W., Keefer, K. D., *Physical Review Letters*, 53(14), 1383 (1984)
28. Hausdorff, F., *Mathematische Annalen* 79, 157 (1919)
29. Brinker, C. J., Sherer, C.W., in *Sol-Gel Science* (Academic Press, San Diego, 1990)

## CAPÍTULO 3

### OBTENÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA MATRIZ (SONOGEL DE SÍLICA)

O processo de preparação dos géis dopados com CdSe, objetivo deste estudo, envolve uma etapa fundamental que é a *preparação da matriz*.

Definimos uma *matriz* como o gel que apresenta as seguintes propriedades: estabilidade química, porosidade, alta transparência óptica, resistência mecânica e afinidade química aos agentes dopantes.

O processo sol-gel envolve condições de síntese dos géis extremamente sensíveis às variações como quantidade de água, pH, tipo de solvente, temperatura, etc...e até do próprio precursor, sendo que cada variação em alguma condição implica em mudanças na estrutura e ou propriedades dos géis obtidos. Portanto, a preparação da matriz envolve todo um estudo detalhado dos fatores que possam influenciar o gel obtido .

Uma vez que todo o processo é quimicamente sensível fixando-se algumas condições já detalhadamente estudadas e descritas na literatura nos concentramos principalmente na **otimização** de alguns fatores de interesse no processo de obtenção da matriz de sílica:

- i. Homogeneização da mistura inicial (sonocatálise),
- ii. O agente de secagem (DCCA) na matriz pura,
- iii. Adição de sais de cádmio à matriz pura .

Os efeitos destes fatores por ação individual ou combinada foram estudados sob o ponto de vista da cinética de hidrólise e policondensação e a influência na estrutura dos géis através de medidas de densidade aparente, adsorção de

nitrogênio (BET), e espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS), estes últimos resultados que serão apresentados no Capítulo 4.

### 3.1. Sonocatálise

Os géis preparados neste estudo foram obtidos através da hidrólise e policondensação de alcóxido de silício promovidas pelo uso de sonocatálise. O uso da *sonoquímica* tem apresentado vantagem substanciais na preparação de materiais através da sonocatálise que por uma ação energética aumenta as velocidades e o rendimento das reações .

O mecanismo exato de ação do ultrassom não é claramente definido. Entretanto, apresentam-se como possíveis ações: i) reações nas bolhas de cavitação, ii) reações devidas a processos secundários na interface líquido-gás e iii) reações devidas às altas pressões durante o colapso de bolhas. O principal fenômeno envolvido é o da *cavitação* que produz pressões extremas e "pontos quentes" durante o colapso de bolhas de vapor no líquido submetido a ação das ondas ultrasônicas [1]. Duas teorias foram propostas: uma baseada na presença de bolhas ressonantes [2] e outra no colapso transiente de bolhas [3,4]. Basicamente com a propagação da onda ultrasônica, microcavidades são formadas em pontos de pressão negativa que podem ser , por exemplo, bolhas de gás, chamadas *bolhas de cavitação*. Estas cavidades expandem-se quase-isotermicamente e são preenchidas pelo vapor dos reagentes. Ao alcançar altas pressões as cavidades subitamente colapsam adiabaticamente promovendo grandes aumentos de

temperatura ("pontos quentes"). Neste ponto a reação ocorre na fase gasosa no interior da bolha colapsante. O conceito de "temperatura" deve ser considerado com cuidado, *pontualmente* temperaturas nos pontos quentes atingem, por exemplo, 4200 K a pressões de 1000 atm no caso de bolhas de nitrogênio em água [5].

Em sistemas imiscíveis a sonocatálise propõe uma vantagem adicional pois o uso de ultrassom promove a formação de emulsões extremamente finas, produzindo um aumento significativo na superfície de contato entre líquidos imiscíveis, facilitando as reações e dispensando o uso de solvente. Resultados obtidos em relação a hidrólise de alcóxidos mostram a efetividade do uso de ultrassom em ambos os aspectos: aceleração do processo e gelificação homogênea com ausência de solvente [6].

### 3.2. Efeitos do Agente de Secagem e Solventes

Tradicionalmente, os solventes são adicionados para evitar a separação líquido-líquido durante os estágios iniciais da hidrólise (figura 1.1) e controlar a concentração de silicatos e água, o que influencia a cinética de gelificação. Mais recentemente, solventes como DCCA (Dry Control Chemical Additives) tem sido utilizados como cosolventes com álcool no caso de géis clássicos e puros no caso de sonogéis. A principal vantagem é a de facilitar a secagem rápida de géis monolíticos sem fraturas, efeito obtido através das alterações da tensão superficial e pressão de vapor da fase líquida do gel [7]. Além destes efeitos há uma forte

Tabela 3.1. Propriedades Físicas dos solventes.

	PM	PE	$\rho$	$\epsilon$	$\eta$	$\mu$
Água H <sub>2</sub> O	18,01	100,0	1,000	78,5	10,1	1,84
Metanol CH <sub>3</sub> OH	32,4	64,5	0,791	32,6	5,4	1,70
Etanol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	78,3	0,785	24,3	10,8	1,69
N-N-Dimetil Formamida C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73,10	152	0,945	36,7	7,96	3,86
Formamida CH <sub>3</sub> NO	45,04	193	1,129	110	33	3,7

PM-peso molecular	$\rho$ -densidade (g/cm <sup>3</sup> )	$\epsilon$ -cte dielétrica a 25C
PE-ponto de ebulição	$\eta$ -viscosidade, milipoise	$\mu$ -momento dipolar, debyes

interação química entre os solventes DCCA e a cinética de hidrólise e policondensação dos géis. Neste estudo utilizamos a formamida, ( $\text{CH}_3\text{NO}$ ) e N-N-dimetilformamida ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ) como solventes e agentes de secagem . Algumas propriedades físicas dos solventes DCCA, água e etanol podem ser vistas na tabela 3.1. Muitos trabalhos depreendem a atuação da formamida como DCCA [ex. 7-11], assim como, a N-N-dimetilformamida [ex. 12-14]. Através de técnicas como Si RMN e espectroscopia Ramam, os efeitos cinéticos da formamida sob condições neutras mostraram que a constante cinética da hidrólise diminui enquanto que a policondensação aumenta em comparação aos valores obtidos no caso sem aditivos [7-11]. Em condições ácidas, entretanto Hench [7] observou que para a razão de 50% de formamida e metanol no sistema TMOS - Etanol- Formamida observa-se o contrário, onde aumenta a velocidade de hidrólise e diminui a de policondensação. Os efeitos da formamida são explicados com base na formação de ligações por pontes de hidrogênio e a viscosidade do solvente [8,10,11]. Embora ambos os solventes metanol e formamida podem agir como doadores ou aceitadores de ponte de hidrogênio (prótico ou ácido), a formamida tem maior valor de momento dipolar e de constante dielétrica que o metanol formando, portanto, pontes de hidrogênio mais fortes com os prótons em condições ácidas, ou com os hidroxilas sob condições básicas, reduzindo a ação catalítica [5]. Da mesma forma, efeitos similares foram observados para o sistema TEOS-etanol-formamida [11].

O mecanismo de hidrólise requer uma orientação dos ligantes ao redor do núcleo para produzir uma máxima separação de cargas entre os grupos que entram ou saem . Dado que a viscosidade da formamida é três vezes maior que a do etanol , considera-se que um aumento na viscosidade reduz a facilidade dos núcleos para

se reorientarem [10], a presença de formamida diminui assim o coeficiente de difusão das espécies no meio, e portanto, diminui a velocidade de hidrólise.

Considerando que a polaridade da N-N-dimetilformamida é da mesma ordem que da formamida seus efeitos também podem ser explicados com base na formação de fortes pontes de hidrogênio [12]. Entretanto, a molécula de N-N-dimetilformamida apresenta dois radicais metil que dificultam a interação com outras moléculas. Este fato, interfere na reorientação dos núcleos diminuindo ainda mais a velocidade de policondensação [13]. Apesar da viscosidade inicial da N-N-dimetilformamida ser inferior a do etanol ou da formamida, esta sofre sensíveis aumentos durante a polimerização atribuídos a fatores que incluem o próprio tamanho da molécula de N-N-dimetilformamida e o tamanho dos poros na rede [12]. A presença dos dois radicais metil também causam um retardo na velocidade de policondensação [13].

Rosenberger et. al. [15] conclui que a formamida é hidrolizada produzindo amoníaco e ácido fórmico em sistemas TEOS-etanol-água, o que conduz a um aumento progressivo de pH da solução com o tempo devido ao consumo de íons hidrogênio. A velocidade com que aumenta o pH das soluções depende da velocidade de hidrólise dos DCCA sendo que a formamida se hidrolisa mais rapidamente que a N-N-dimetilformamida [16]. Brinker [17] demonstrou que os tempos de gelificação do sol de sílica preparado a partir de TEOS com vários catalizadores ácidos são mais lentos na faixa de pH de 1 a 3 do que nas demais. Sendo que a N-N-dimetilformamida é lentamente hidrolizada, o pH da solução permanece um longo período na faixa de pH 1 a 3, resultando em longos tempos de gelificação [16]. Devido a reação de hidrólise ser geralmente mais rápida e completa em condições ácidas, enquanto que a velocidade média da reação de

policondensação é alta a pH próximos a 4, a adição de formamida em pH ácido promove uma eficiente hidrólise seguida de uma rápida condensação (pH = 4) [14]. No geral o pH no líquido intersticial continua aumentando durante a fase de envelhecimento dos géis chegando a pH = 6 para formamida e pH = 4,7 para N-N-dimetilformamida enquanto que o pH do líquido intersticial do sistema TEOS-etanol-H<sub>2</sub>O sem DCCA é menor que 1 [16].

Está provado que a estrutura do gel é diretamente dependente do processo sequencial de gelificação [17,18]. Na transição sol-gel o crescimento das partículas e a formação da estrutura da rede do gel formado é determinada pela competição entre hidrólise e policondensação. Geralmente é aceito que se a razão entre as taxas de hidrólise e de policondensação é alta, há pequenos centros de nucleação em grande número no sol quando a condensação ocorre. Isto leva a uma situação na qual estes pequenos nucleos irão consumir a maior parte dos monômeros e agregam-se lentamente para formar a estrutura compacta do gel com pequenos agregados [19]. Estas são as características encontradas nos géis com N-N-dimetilformamida [13]. Ao contrário, com a presença de formamida a reação de condensação é acelerada a alto pH (superior a 4) [13,15,16], e numa hidrólise rápida ocorrem poucos centros nucleadores no sol, pois partículas pequenas se dissolvem e partículas grandes crescem pelo efeito de Thompson-Gibbs [19], o que permite a formação de uma rede mais livre (aberta) com agregados maiores [11,12]. A figura 3.1 mostra esquematicamente a formação das partículas durante a transição sol-gel de soluções catalizadas por formamida e N-N-dimetilformamida comparada à transição sem catalizador (DCCA) [13].

Estudos recentes investigando o efeito da sonocatálise associada ao uso de formamida como DCCA mostram que a alta dosagem de energia ultrasônica

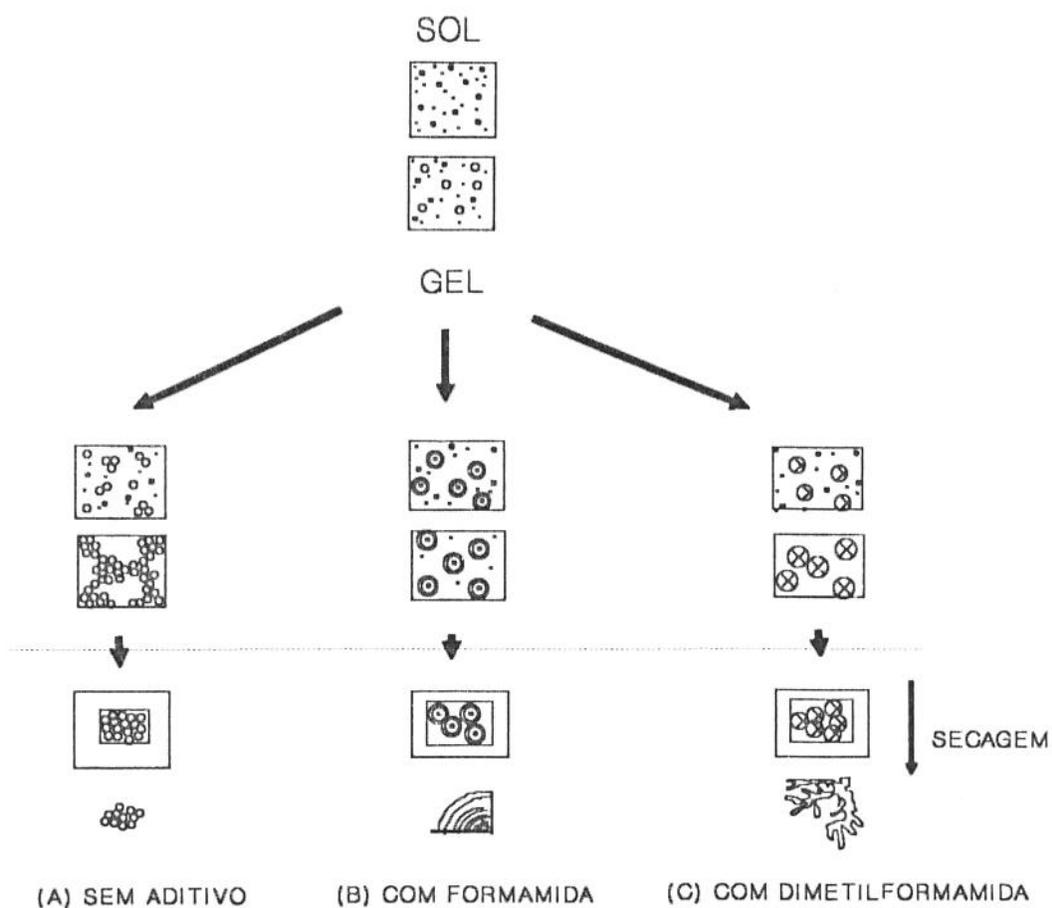


Figura 3.1 Ilustração esquemática da formação de partículas durante a transição sol-gel. (a) sem catalizador, (b) com formamida e (c) com N-N-dimetilformamida.

aumenta o número de partículas elementares que formam os agregados [20,21]. O efeito sobre o tamanho dos agregados não é muito pronunciado [21]. Entretanto, o aumento da concentração de formamida em sonogéis decresce o tamanho dos agregados levando a uma estrutura coesa por empacotamento denso dos agregados e interfaces de poros melhor definidas em sonogéis envelhecidos e secos [22].

### 3.3. Adição de Sais de Nitrato de Cádmio à Matriz Pura

A estabilidade e coagulação dos sóis é estudada sob os aspectos da química coloidal [23]. Desde que os elétrons que rodeiam um núcleo não constituem um arranjo espacial e temporal uniforme, cada átomo é um dipolo flutuante. Este efeito cria uma atração entre átomos, conhecidas como *van der Waals* ou *energia de dispersão*, que é proporcional a capacidade de polarização dos átomos e inversamente proporcional a sexta potência de sua separação [24]. Portanto, estas forças atrativas tendem a causar a floculação das partículas de natureza coloidal no sol. O potencial de atração é dado, no caso de átomos, por :

$$V_a = -\frac{A}{12\pi h^6} \quad (3.1)$$

onde  $A$  é a *constante de Hamaker* que depende do material e  $h$  é a separação entre as partículas.

A estabilidade do sol superando as interações atrativas deve-se a fatores como: a repulsão eletrostática e a energia de solvatação.

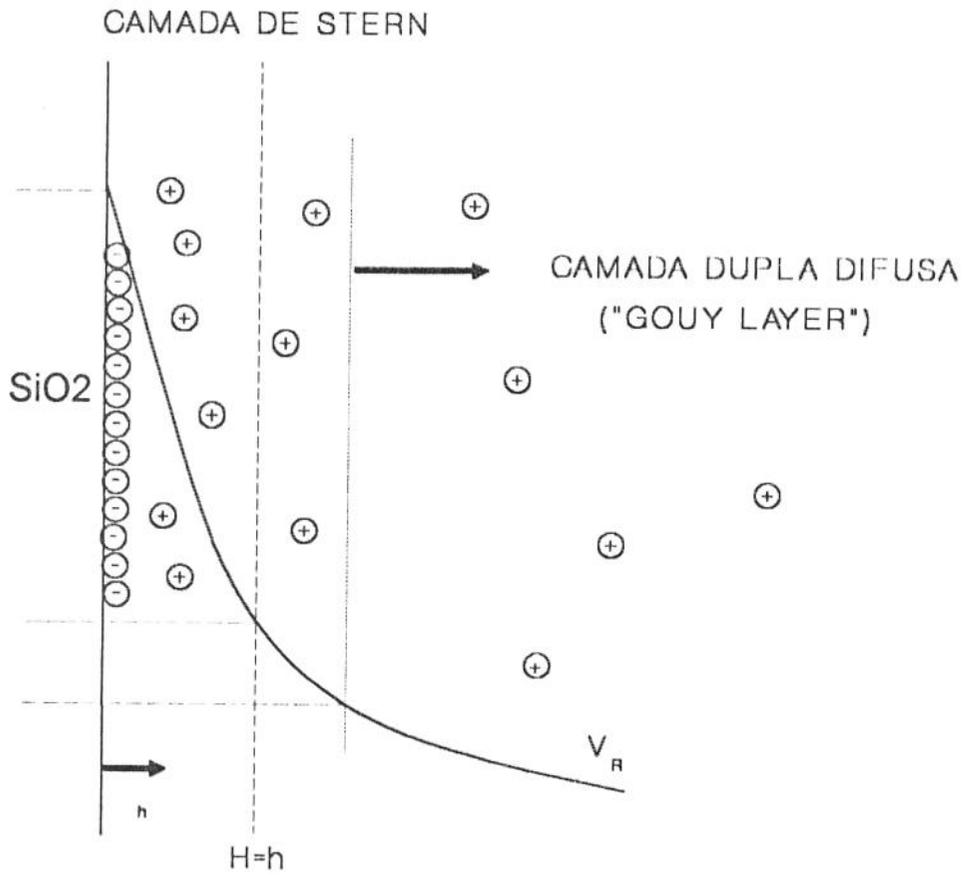


Figura 3.2. Esquema da camada dupla de Stern-Gouy para o caso da sílica.

### a ) A repulsão eletrostática

A estabilização dos colóides por repulsão eletrostática é descrita pela teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek). A força resultante entre as partículas é assumida como a soma das forças atrativas de van der Waals e a "barreira" de repulsão eletrostática criada pelas cargas adsorvidas pelas partículas. A barreira repulsiva depende de dois tipos de ions que formam a *camada dupla* : os *ions determinantes de carga* , os que definem (controlam) a carga na superfície das partículas e os *ions livres* em solução, os que em regiões próximas às partículas agem como um anteparo para os ions determinantes de carga.

A camada dupla está ilustrada esquematicamente na figura 3.2. De acordo com a teoria , o potencial eletrostático de repulsão ( $V_R$ ) decresce linearmente através da camada comprimida de água e os ions livres chamada *camada de Stern* . Além do *plano de Helmholtz* (a  $h = H$ ) , na *camada de Gouy*, os contra ions difundem-se livremente. Nesta região o potencial ( $V_R$ ) da camada dupla varia com a distância entre as partículas, ( $h$ ), segundo uma lei exponencial negativa.

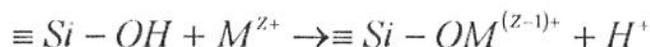
Na teoria DLVO , a coagulação resulta da redução da dupla camada de repulsão, que ocorre pela diminuição do potencial de superfície (pela mudança do pH) ou pelo aumento da concentração de eletrólitos (ions livres) .

No processo de obtenção da matriz de sílica ao adicionarmos um sal de nitrato de cádmio à mistura TEOS-água destinada a hidrólise promovemos a destabilização do sol através da introdução de eletrólitos. Ou seja, com o aumento da concentração de ions livres, no caso ions positivos ( $Cd^{+2}$ ), a camada dupla é comprimida pois faz-se necessário um mesmo número de ions para compensar o

balanço de carga superficial (para sílica, negativos), e estes estão disponíveis agora em um volume menor ao redor da partícula. Portanto, faz-se com que os agregados aproximem-se de modo que a policondensação e a reação de hidrólise são rápidas. A estrutura resultante conterá poros maiores.

#### b) A energia de solvatação

A solvatação é uma interação que tende a estabilizar o colóide. Para a coagulação ocorrer necessário reduzir a superfície de interface, portanto diminuir a energia de solvatação. A sílica é estabilizada por uma camada de água adsorvida que evita a sua coagulação. Esta forma de estabilização é possível devido ao baixo valor da constante de Hamaker da sílica. Para desestabilizar um sol aquoso de sílica é necessário reduzir o grau de hidratação. Allen e Matijević [25] mostraram que com a adição de sal (eletrólitos) os ions tendem a solvatar-se e competem com as moléculas de água promovendo uma substituição iônica.



onde  $M^{Z+}$  é um cátion não hidrolizado de carga Z, no caso,  $Cd^{+2}$ .

Desde que os grupos silanois sofrem adsorção da água, a remoção de SiOH pela substituição iônica reduz a hidratação e altera a estabilidade do colóide. Schulze-Hardy [26] indicam que a concentração de eletrólitos necessária para causar a floculação é inversamente proporcional a sexta potência da carga do ion. Portanto, quanto maior a carga de um ion, menor é a quantidade de eletrólito necessária para a desestabilização. Observa-se que esta regra não é aplicada para ions quimisorvidos ou que causam reações químicas [27].

A adição de sais de nitrato de cádmio ao sol inicial introduz também anions  $\text{NO}_3^-$ . A influência do anion  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$ , sobre a área superficial dos géis foi observada, entretanto o mecanismo de ação dos anions não é claro [5].

### 3.4. Resultados Experimentais

Para obter-se uma matriz (sonogel de sílica) adequada aos objetivos deste trabalho foram desenvolvidas etapas de otimização dos parâmetros que influenciam a transição sol-gel como a dose de energia ultrasônica aplicada, a concentração de formamida e ou N-N- dimetilformamida e a introdução de sais de nitrato de cádmio. Foi possível estabelecer uma correlação com fatores texturais através da análise por adsorção de  $\text{N}_2$  e medidas de densidade aparente. O comportamento na secagem e densificação das matrizes obtidas foram estudados através das técnicas de análise térmica ATD e ATG e medidas de densidade aparente.

#### 3.4.1. Otimização da Dose de Energia Ultrasônica Aplicada a Sonogéis com DCCA.

As amostras preparadas correspondem à hidrólise do tetraetilortossilicato (TEOS),  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$ , com adição de água acidificada com ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  a  $\text{pH} = 1$ , a razão molar (moles  $\text{H}_2\text{O}/\text{mol}$  de TEOS),  $R_w=10$ . Formamida (F) e N-

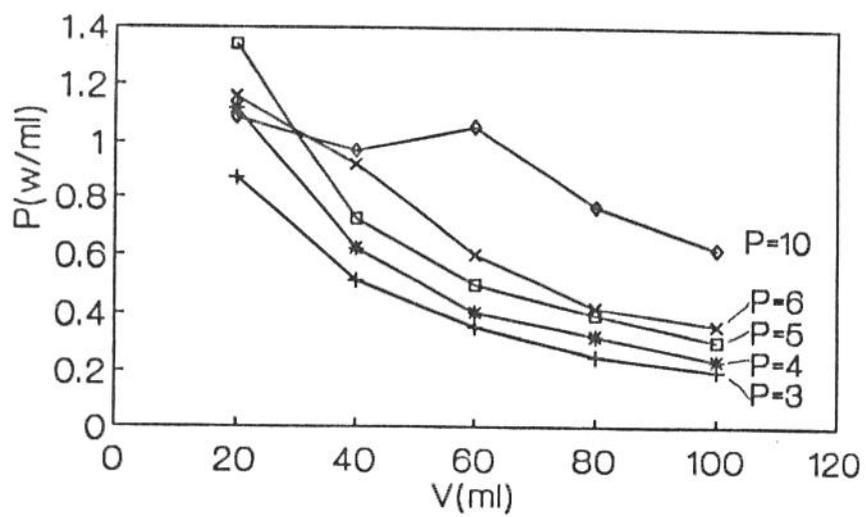


Figura 3.3. Curvas de calibração da potência ultrasônica aplicada a um volume determinado (V), para diferentes posições do seletor de potência.

N-dimetilformamida (DMF) foram adicionadas em razões (moles DCCA/mol TEOS), na proporção de  $R_f = 7$  e  $R_d = 1, 3$  ou  $7$  respectivamente. Os sonogéis foram preparados através da aplicação de uma sonda que permite transmitir energia ultrasônica à reação por imersão direta na solução. O gerador utilizado converte a frequência da corrente alternada da alimentação a energia de alta frequência (20kHz) transmitida a um transdutor piezoelétrico que converte sinal elétrico em vibrações mecânicas, estas são amplificadas pela sonda criando ondas de pressão no líquido. Para quantificar a energia aplicada é necessário realizar a calibração do gerador medindo-se o aumento de temperatura ( $\Delta T$ ) de um determinado volume de água em um certo tempo (t). O gerador permite selecionar diferentes amplitudes de vibração da sonda. Construindo-se o gráfico da variação de temperatura ( $\Delta T$ ) e o tempo (t) para volumes distintos, através da inclinação relativa à região linear da curva podemos obter a potência aplicada a cada volume utilizado. Portanto, para calcular a energia aplicada ( $J/cm^3$ ) a um determinado volume basta multiplicar pelo tempo (s) de exposição tal que:

$$E_s (J/cm^3) = t_s (s) \cdot P (W/cm^3)$$

Para esta sonda foram construídas as curvas de calibração mostradas na figura 3.3. Neste estudo mantivemos as mesmas condições de preparo das amostras utilizados por Blanco [28]. Através das curvas de calibração para volumes de 40 ml de sol preparado aplicamos a potência de 0.75 W/ml ( $P=5$ ) variando-se o tempo de exposição das amostras.

*Tabela 3.2. Energias ultrasônicas aplicadas: máximas ( $E_{max}$ ) e mínimas ( $E_{min}$ ).*

	$E_{min}(kJ/cm^3)$	$E_{max}(kJ/cm^3)$
<b>SOL+DMF7</b>	0,005	4,80
<b>SOL+DMF3</b>	0,010	3,10
<b>SOL+DMF1</b>	0,010	2,80
<b>SOL+F7</b>	0,075	0,36
<b>SOL*</b>	0,080	1,36

SOL= TEOS+água

\* dados Ref [28]

O efeito combinado da energia ultrasônica e a presença de DCCA foi estudado através da determinação das energias mínimas e máximas envolvidas na cinética do processo de gelificação atribuídas respectivamente às reações de hidrólise e policondensação.

A energia mínima ( $E_{\min}$ ) é definida como a energia necessária para ocorrer a hidrólise. Na prática, o "ponto" de energia mínima é identificado através do instante inicial em que observa-se o aparecimento de uma espuma na superfície da solução líquida. O "ponto" de energia máxima ( $E_{\max}$ ) é caracterizado pelo instante em que a gelificação do sol ocorre "in situ", ou seja, durante a exposição a sonda ultrasônica no próprio recipiente.

Observa-se que a introdução dos agentes DCCA influe tanto a hidrólise como a policondensação como mostra a tabela 3.2. No caso da N-N-dimetilformamida aumentando-se a concentração verifica-se um favorecimento da hidrólise indicado pela diminuição da energia mínima, entretanto a policondensação é dificultada sendo necessárias altas energias para promover a gelificação. Isto pode ser entendido pelo aumento do pH do sol na proporção  $DMF7 > DMF3 > DMF1$  o que promove a aceleração da hidrólise. Sendo que o aumento de concentração se reflete num aumento de moléculas com radicais metil entrelaçando-se aliado ao aumento de viscosidade, isto pode retardar a policondensação como descrito anteriormente [13].

Com a presença de formamida a hidrólise e policondensação do sol são aceleradas em relação ao sol sem DCCA. A energia  $E_{\max}$  necessária para a gelificação "in situ" do sol com formamida é três vezes menor comparando-se com a  $E_{\max}$  necessária para a gelificação "in situ" do sol sem DCCA de doze vezes

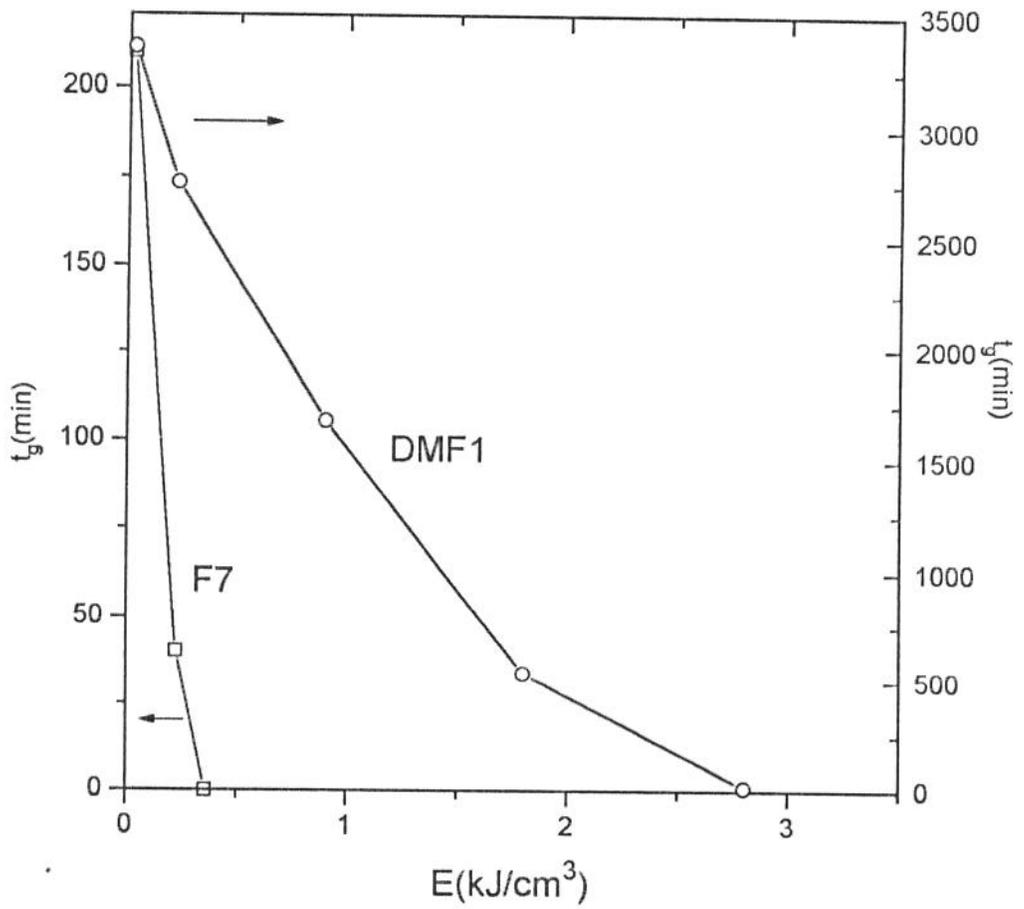


Figura 3.4. Tempos de gelificação (min) vs energia ultrasônica aplicada ( $\text{kJ/cm}^3$ ) para géis com F7 e DMF1.

menor comparando-se ao sol com DMF7, tabela 3.2. Isto demonstra que o efeito de aceleração da policondensação é bastante significativo nos géis com formamida. O efeito da adição da F7 comparados à adição de DMF1 pode ser comprovada através das medidas de tempos de gelificação em relação a energia aplicada mostrada na figura 3.4. O tempo de gelificação,  $t_g$ , é o intervalo de tempo transcorrido a partir do término do tratamento com ultrassom até que o gel tenha a sua fluidez diminuída a ponto de não se mover no recipiente em que foi colocado para a gelificação. Uma vez terminado o tratamento com ultrassom, volumes iguais das amostras foram introduzidos em recipientes fechados de polietileno e colocados em estufa para gelificar a 40°C, onde foram determinados os tempos de gelificação. Observa-se na figura 3.4 que a aplicação de ultrassom produz uma aceleração no processo de gelificação concordando com resultados anteriores [6,21], sendo que na presença de F7 este efeito é mais pronunciado que no caso de DMF1. O pH em sol com formamida atinge o valor de 4 imediatamente, enquanto que no sol com a N-N-dimetilformamida o pH permanece algum tempo na faixa de 1 a 3 resultando em longos tempos de gelificação [14,16].

#### 3.4.2. Otimização da Concentração de Sais de Nitrato de Cádmio Adicionados a Sonogéis com DCCA.

As amostras foram preparadas segundo a descrição da seção anterior. Foram escolhidas a formamida,  $R_f = 7$  (moles/mol TEOS) e N-N-dimetilformamida,  $R_d = 1$  (mol/mol TEOS) como agentes DCCA, pois essas proporções necessitam de menores energias para a transição sol-gel. Volumes

*Tabela 3.3. Energias ultrasônicas em sóis com adição de nitrato de cádmio.*

%pesoCd	SOL+F7		SOL+DMF1	
	$E_{\min}(\text{kJ/cm}^3)$	$E_{\max}(\text{kJ/cm}^3)$	$E_{\min}(\text{kJ/cm}^3)$	$E_{\max}(\text{kJ/cm}^3)$
1	0,075	0,45	0,084	3,15
5	0,075	0,49	0,086	2,07
10	0,056	0,63	0,084	1,98
15	0,056	0,58	0,077	1,98

SOL = TEOS + água

iguais de sol foram preparados realizando-se a adição de ions  $Cd^{+2}$  através da diluição de nitrato de cádmio no volume de água acidulada utilizada para a hidrólise. O sal foi adicionado em concentrações correspondentes a 1, 5, 10 e 15 % moles em peso de Cd em relação a sílica inicial, supondo-se uma reação completa e um rendimento de 100% de sílica. A homogeneização do sol ocorreu em recipiente aberto a temperatura ambiente. Para cada sol foram determinados a energia mínima e a energia máxima correspondente ao gel formado. Os resultados estão mostrados na tabela 3.3. Observa-se que o aumento da concentração molar de Cd no caso da F7 promove uma leve aceleração da hidrólise. Entretanto, a policondensação é retardada exigindo maior energia ( $E_{max}$ ). Nas amostras com DMF1 a aceleração da hidrólise é mais efetiva e o mesmo acontece com a policondensação onde as  $E_{max}$  requeridas são reduzidas aproximadamente em 40% com aumento da concentração de cádmio. A adição de ions  $Cd^{+2}$  desestabiliza o equilíbrio eletrônico por causa da redução da camada dupla [5], o que promove a aproximação dos agregados acelerando a policondensação .

Com relação à influência da concentração de cádmio nos tempos de gelificação foram preparadas amostras do mesmo sistema descrito anteriormente com homogeneização através da aplicação de energia ultrasônica de alta potência ( $22.5 J/cm^3$ ). Também utilizou-se o método clássico mencionado na seção 1.2 do Capítulo 1, onde o etanol foi escolhido como solvente na proporção de 1 mol etanol/mol TEOS com homogeneização realizada com agitação magnética durante 10 min. O sol foi então distribuído em volumes iguais em recipientes fechados de polietileno, de mesmo formato e levados a estufa a  $40^{\circ}C$  onde foram anotados os tempos de gelificação , tg. Observa-se na figura 3.5 que os tempos de gelificação, tg, tanto nos sonogéis ou clássicos são menores para as amostras contendo F7 do

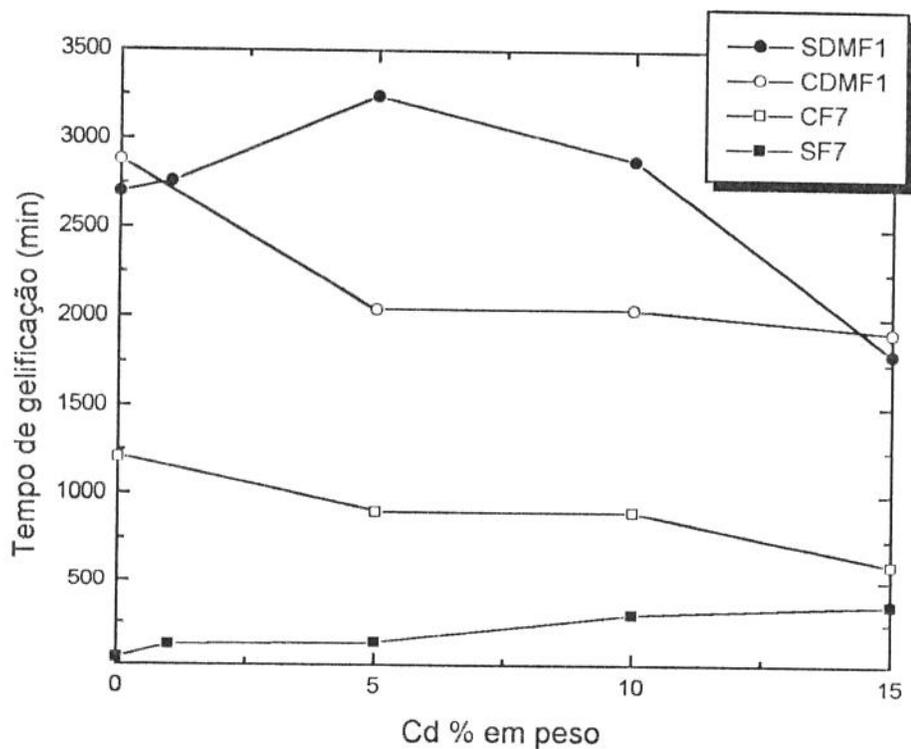


Figura 3.5. Tempos de gelificação vs concentração de Cd (% em peso) para sonogéis com formamida (SF7) e N-N-dimetilformamida (SDMF1) e géis clássicas com formamida (CF7) e N-N-dimetilformamida (CDMF1).

que para as amostras com DMF1. O aumento da concentração de nitrato de cádmio promove a aceleração da gelificação (que não é muito pronunciada no caso dos géis clássicos), entretanto, nos sonogéis com F7 há um ligeiro retardo na gelificação para o sol com alta concentração de cádmio. Isto pode ser interpretado pela ação eletrostática dos ions de cádmio. A formamida por si só eleva o pH do sol e associado à presença do sal em altas concentrações, podem elevar o pH a níveis bastante altos inibindo a gelificação [29]. Em casos extremos, a pH muito básicos a policondensação pode ocorrer, mas a gelificação não, nesta região são formadas as partículas de Stöber [30].

### 3.4.3. Características Texturais da Matriz

Nas etapas seguintes de secagem e densificação a característica textural dos géis é um fator bastante importante, em especial para o nosso estudo é primordial conhecer e controlar a característica textural dos géis para a realização da posterior dopagem.

A característica textural de um material poroso como os géis pode ser avaliada através do método de adsorção-dessorção de nitrogênio. O método permitiu obter informações sobre área específica  $S_{BET}$ , o volume de poros e a distribuição da área específica em função do tamanho de poros utilizando-se os modelos apresentados na seção 2.2. do capítulo 2.

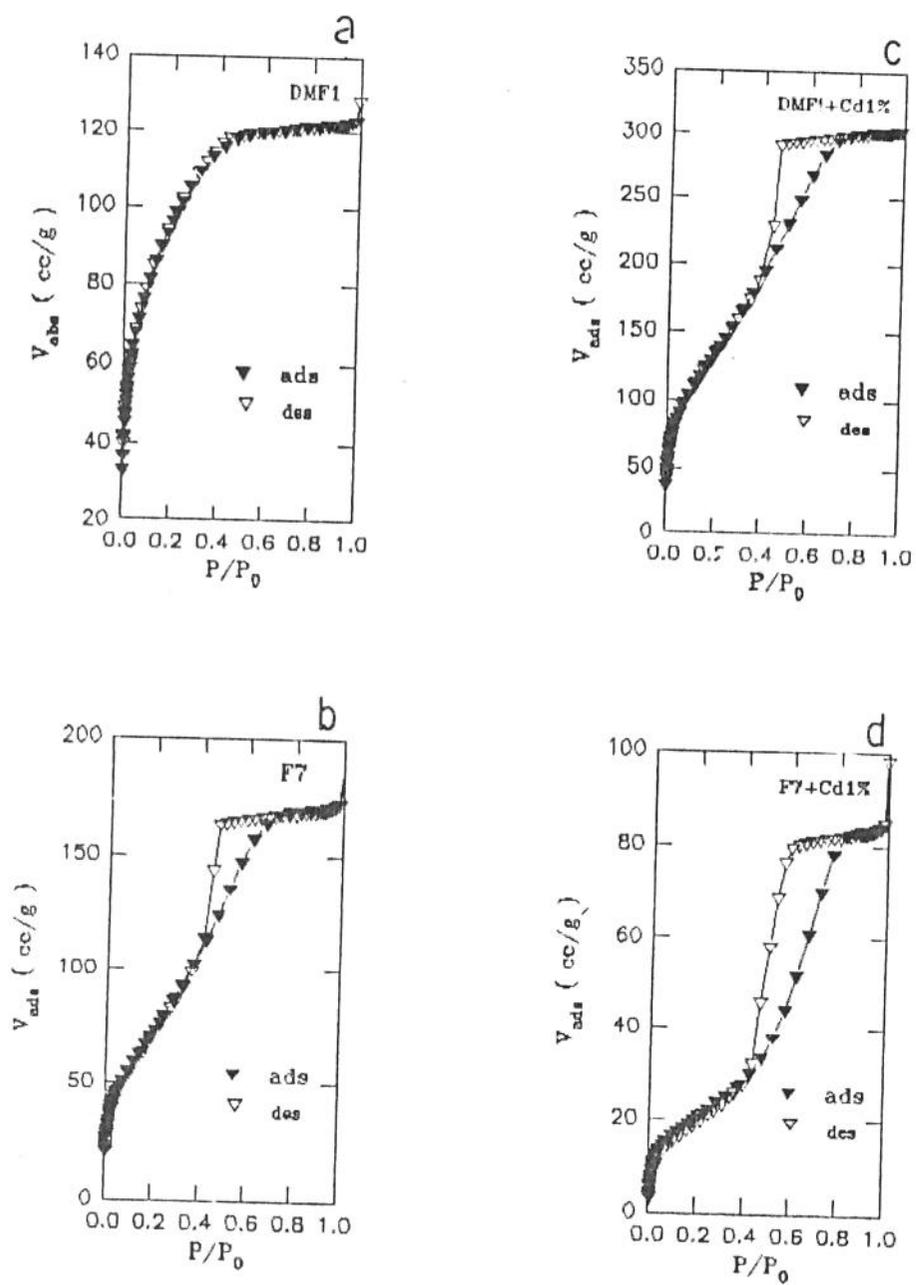


Figura 3.6. Isothermas de adsorção de sonogéis obtidos com DCCA. (a) DMF1 e (b) F7, com adição de Cd 1% em peso (c) DMF1 e (d) F7.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio de sonogéis obtidos com DCCA ( DMF1 e F7), com e sem a presença de nitrato de cádmio são mostradas nas figuras 3.6.

A isoterma do sonogel com DMF1 sem cádmio apresentou uma grande quantidade de gás adsorvido para pressões relativas próximo a zero, na figura 3.6, que é freqüentemente encontrada em materiais contendo microporos (isoterma do tipo I). Entretanto, a discreta diferença entre as curvas de adsorção-dessorção pode ser caracterizada por um ciclo de histerese misto entre H2 e H4, indicando também a presença de mesoporos.

O sonogel com F7 sem cádmio apresentou uma isoterma característica do tipo IV, figura 3.6.b. com a forma do ciclo de histerese correspondente ao tipo H2, típico de estruturas com mesoporos de geometria irregular formando poros interligados [31].

Após a adição de cádmio a 1% peso observa-se que os sonogéis sofreram alguma evolução textural, pois a isoterma correspondente ao sonogel de DMF1 com cádmio apresentou uma forma de isoterma do tipo IV, figura 3.6.c., indicando uma maior ocorrência de mesoporos. No caso dos sonogéis com F7 as isotermas com e sem cádmio apresentadas nas figuras 3.6.b e 3.6.d, respectivamente, conservaram o mesmo formato (isoterma tipo IV), a histerese aparece mais pronunciada para o sonogel F7 com cádmio tendendo a uma mistura entre o tipo H1 e H2 caracterizando a presença de mesoporos cilíndricos e irregulares ( tipo "garrafa").

A partir das curvas calculou-se  $S_{BET}$  e a constante C da equação de BET.

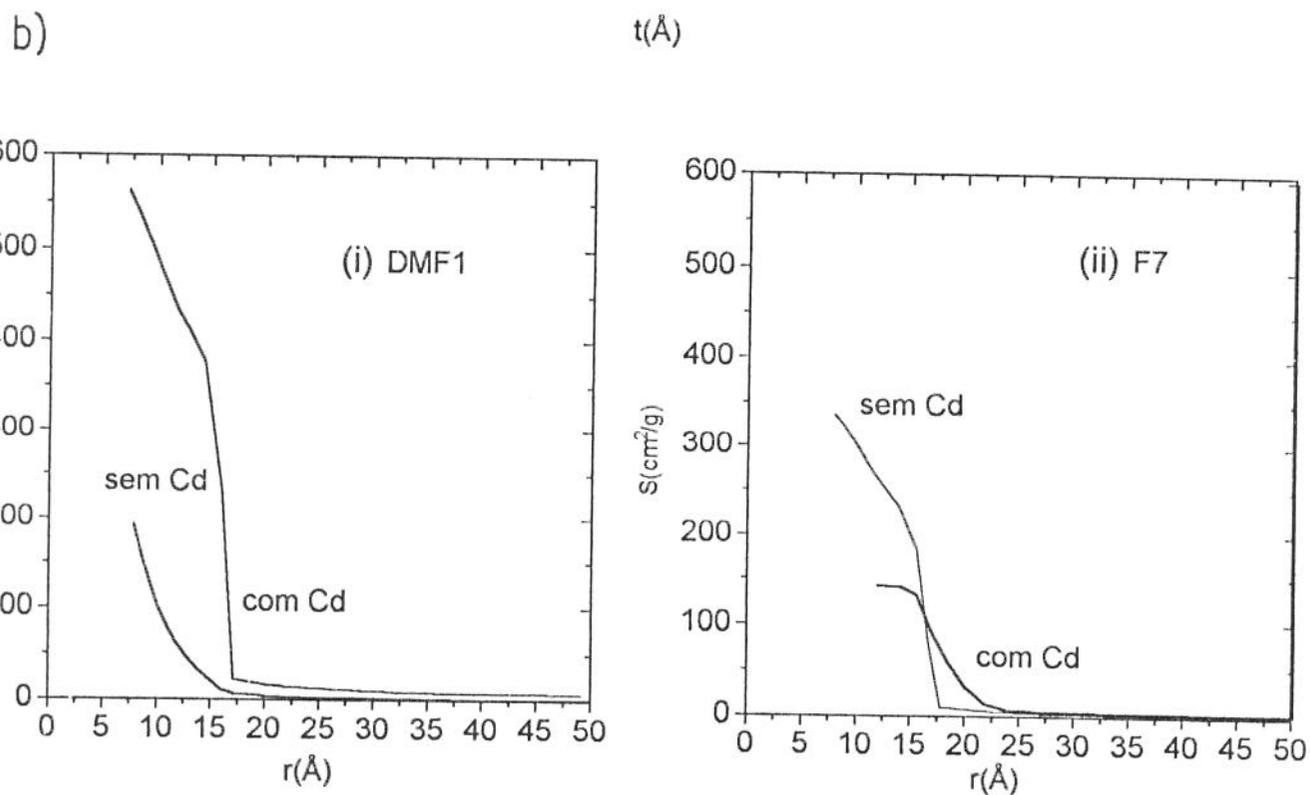
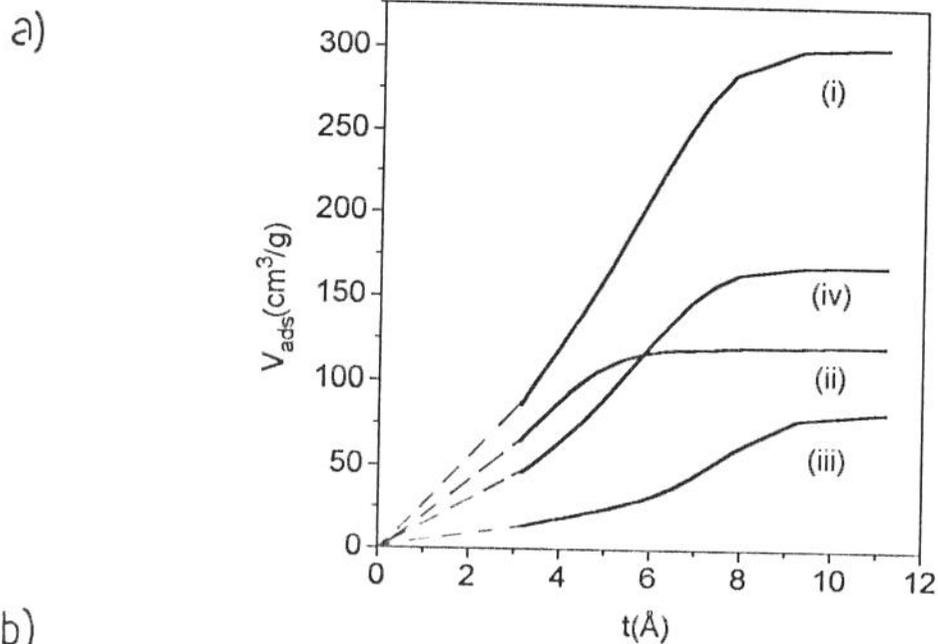


Figura 3.7. a) Diagramas  $V-t$ , sonogéis com DMF1, (i) com Cd, (ii) sem Cd; sonogéis com F7, (iii) com Cd e (iv) sem Cd. b) Curvas de distribuição da área específica em função do raio de poros. i) sonogéis com DMF1, com e sem Cd, ii) sonogéis com F7, com e sem Cd.

Os diagrama V-t apresentados na figura 3.7.a. foram traçados a partir das isotermas experimentais e o cálculo de t realizado através da relação de Harkins-Jura. A presença de microporos através das curvas obtidas no diagrama V-t não foi observada, entretanto estas curvas mostram que o sólido absorve um volume de gás superior ao previsto pela "isoterma padrão", próprio da presença de condensação capilar nos mesoporos.

As curvas de distribuição de área específica em função do raio dos poros foram calculadas a partir do método BJH empregado para amostras com mesoporos considerando poros de geometria cilíndrica e os dados da isoterma de dessorção. As curvas obtidas estão representadas na figura 3.7.b. Em ambos os casos (DMF1 e F7) observou-se que a adição de cádmio favoreceu o alargamento da distribuição e o aumento do raio médio dos poros. O método BJH forneceu também a área específica ( $S_{BJH}$ ), o volume poroso total ( $V_{BJH}$ ) e raio médio de poro ( $r_p$ ). Os principais resultados de  $S_{BET}$ ,  $S_{BJH}$ ,  $V_{BJH}$  e  $r_p$  encontram-se na tabela 3.4.

O volume total de poros  $V_{tot}$  é definido como o volume de nitrogênio "absorvido" nas condições de saturação ( $P/P_0$ ).  $V_{tot}$  é muito próximo de  $V_{BJH}$ , o que demonstram a validade da hipótese de geometria cilíndrica de poros usada nos cálculos da distribuição de tamanhos. Portanto, observa-se que os valores de área específica ( $S_{BET}$ ), volume total de poros ( $V_{tot}$ ) e raio médio de poro ( $r_p$ ), na tabela 3.4, seguem a relação para poros cilíndricos [32]:

$$S_{BET} = \frac{2V_{tot}}{r_p} \quad (3.2)$$

Tabela 3.4. Parâmetros texturas medidos por adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>

	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	C	S <sub>BJH</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>BJH</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>tot</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	r <sub>p</sub> (Å)
<b>DMF1</b>	354	65	227	0,10	0,19	11
<b>DMF1+Cd 1%peso</b>	504	44	509	0,45	0,48	19
<b>F7</b>	276	36	336	0,25	0,28	22
<b>F7+Cd 1%peso</b>	76	55	141	0,12	0,15	38

SOL+	Cd%peso	E(kJ/cm <sup>3</sup> )		
		22.5	225	450
	1	n	s	s
<b>DMF1</b>	5	n	n	n
	10	n	n	n
	15	n	n	n
	1	n	n	-
<b>F7</b>	5	n	n	-
	10	n	n	-
	15	n	n	-

s=sim n=não

Figura 3.8. Esquema de ocorrência de fraturas em géis .

Sendo que a presença de formamida favorece o crescimento de maiores agregados comparando com a N-N-dimetilformamida espera-se um valor maior para o raio médio dos poros tal como foi observado, tabela 3.4. Observa-se também que os valores de  $S_{BET}$  obtidos são menores que  $S_{BJH}$  para sonogéis com F7 com e sem cádmio o que sugere que o conceito de monocamada molecular não possa ser aplicado a estes casos devido uma possível presença de microporos, que não foi identificada nos diagramas V-t.

### 3.5. Secagem dos Sonogéis com DCCA e Nitrato de Cádmio.

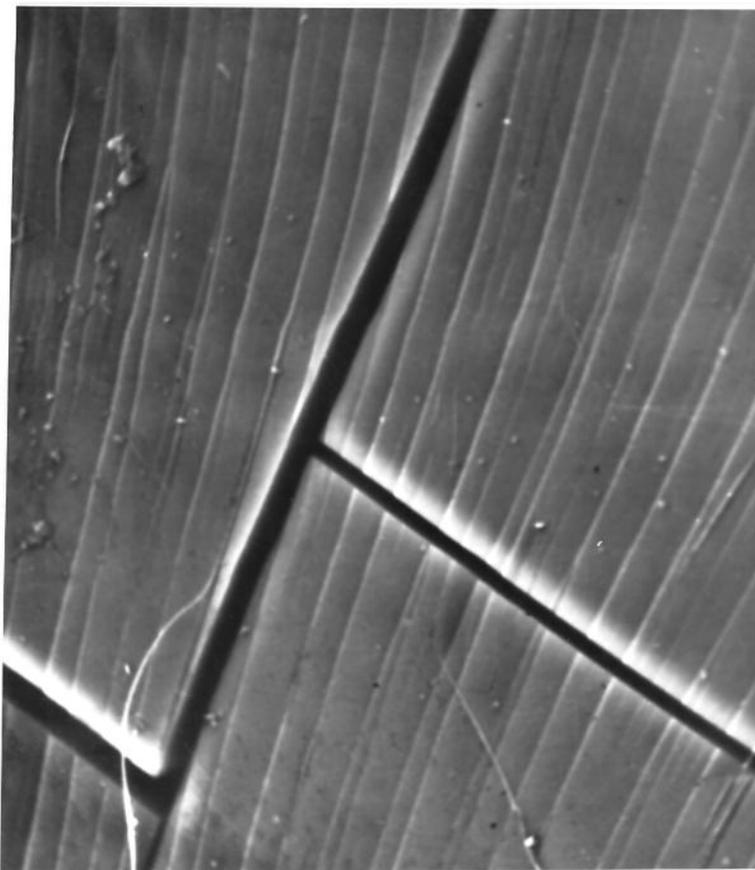
Os fenômenos envolvidos na etapa de secagem são originários das variações da velocidade de aquecimento e de gradientes térmicos nas amostras. Um exemplo é a contração não uniforme das estruturas, que pode gerar fraturas. Após gelificadas, as amostras preparadas como descrito na seção 3.4.2 foram mantidas nos recipientes fechados em estufa a 40°C para envelhecimento por três dias. E então, os recipientes foram abertos promovendo a evaporação do líquido intersticial e conseqüente secagem dos géis a 40°C por 15 dias. Ao final , foram obtidos os xerogéis.

O esquema da figura 3.8 mostra a ocorrência de fraturas em géis obtidos em diferentes condições iniciais de preparo, variando-se a dose de energia aplicada, o agente de secagem (formamida e N-N-dimetilformamida) e a concentração de cádmio.

*Tabela 3.5. Densidade aparente ( $\rho_a$ ) e volume de contração (VC %) em sonogéis com F7 e DMF1.*

%pesoCd	SOL+F7		SOL+DMF1	
	$\rho_a(\text{g/cm}^3)$	VC(%)	$\rho_a(\text{g/cm}^3)$	VC(%)
<b>1</b>	1,16	20	1,60	50
<b>5</b>	1,20	21	1,55	50
<b>10</b>	1,31	21	1,60	42
<b>15</b>	1,30	18	1,62	39

**SOL= TEOS + água**



*Figura 3.9. Micrografia (SEM) de um padrão de fratura da superfície do sonogel com formamida (escala de 10 mm = 1,5  $\mu$ m).*

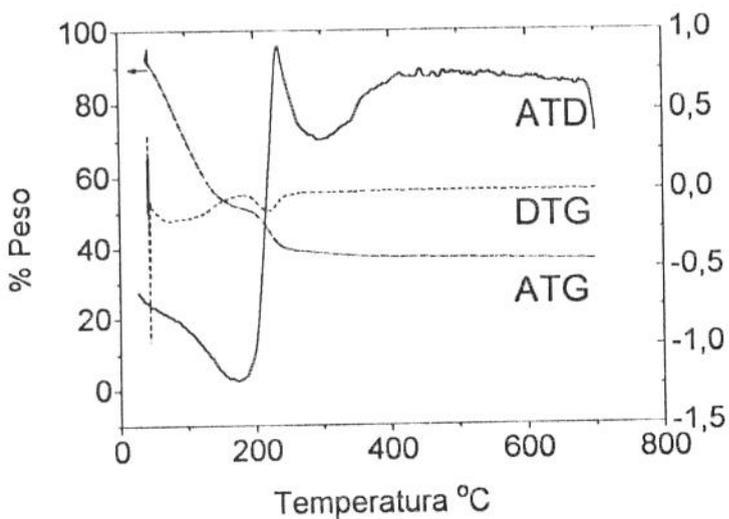
Observa-se a ocorrência de fraturas em amostras com DMF1 com baixa concentração de cádmio e mais alta energia aplicada. Nas demais amostras com DMF1 e F7, não se verificou a presença de fraturas. Isto demonstra a eficácia dos agentes de secagem em promover géis monolíticos. A ocorrência das fraturas observadas em DMF1 deve-se provavelmente a ação da N-N-dimetilformamida que promove estruturas com microporosidade aumentando a tensão capilar. O efeito é minimizado pela presença de cádmio que com o aumento da concentração aumenta o volume poroso e o tamanho dos poros evitando a ocorrência de fraturas. As micrografias (SEM) mostram um padrão de fratura dos géis, figura 3.9. bastante semelhante ao observados em vidros.

Na tabela 3.5. encontram-se os valores da contração em volume (%), densidade aparente e concentração de cádmio (%peso) de sonogéis preparados com DMF1 e F7. Os sonogéis com DMF1 apresentam densidade aparentes maiores as dos sonogéis com F7 e estruturas bastante contraídas. O aumento da concentração de cádmio reflete-se em uma menor contração em sonogéis de DMF1, sendo que nos sonogéis com F7 esta diferença não é muito pronunciada. Isto mostra que a presença de sais na estrutura em altas concentrações a deixa mais densa com um aumento de densidade aparente como mostra a tabela 3.5.

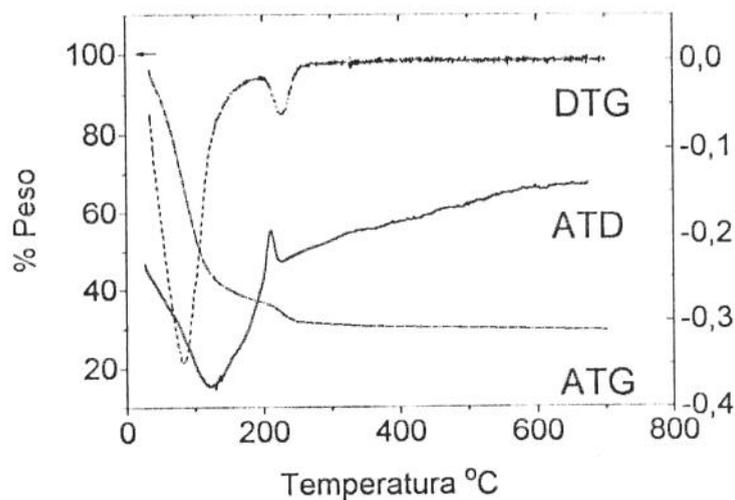
### 3.6. Densificação de Sonogéis com DCCA e Nitrato de Cádmio

A transformação de uma estrutura porosa do gel em uma estrutura contínua (vidro) é obtida através do aquecimento do gel a fim de promover a eliminação dos

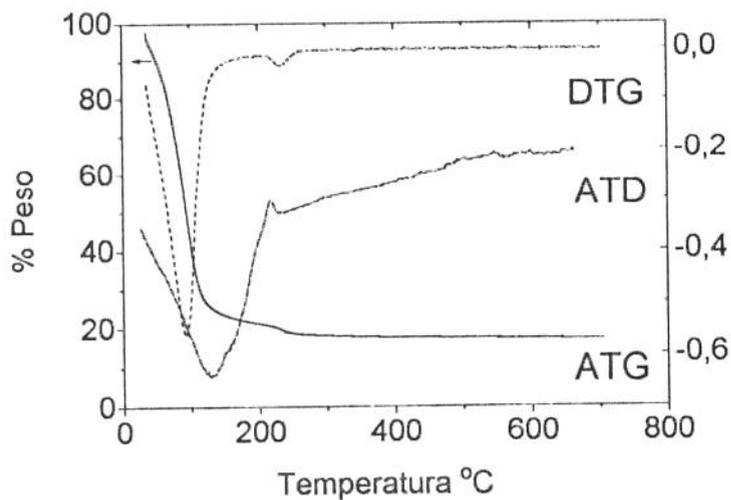
a) DMF1



b) DMF3



c) DMF7



d) F7

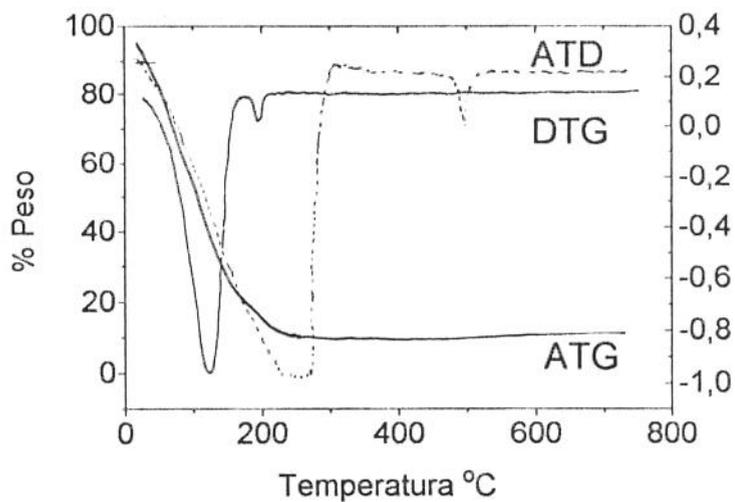


Figura 3.10. Diagramas DTA, ATG com derivada DTG para os sonogéis com aditivos: (a) DMF1, (b) DMF3, (c) DMF7 e (d) F7.

poros através do mecanismo de difusão e fluxo viscoso. Durante o tratamento térmico os grupos residuais OH e OR tenderão a ser eliminados em forma de água e ROH e o processo é acompanhado de uma polimerização adicional.

Devido a que a principal aplicação tecnológica destes materiais necessita de uma matriz de sílica vítrea pura para garantir sua qualidade óptica, é fundamental a eliminação destes produtos residuais, e ou outros que estejam presentes na matriz (Formamida e N-N-dimetilformamida). Assim as amostras foram estudadas através de técnicas de análise térmica.

Algumas considerações devem ser feitas na interpretação dos resultados desta análise como: um gel elaborado em meio ácido tem hidrólise completa e poucos resíduos carbonatos deverão ser eliminados. Outro ponto importante é que uma estrutura microporosa dificulta a eliminação destes compostos em relação a uma estrutura macroporosa. A taxa de aquecimento durante o processo de densificação deve ser lenta o bastante para evitar a oxidação dos compostos orgânicos, o que pode carbonizar o gel tornando-o preto. A eliminação de resíduos aparece como um problema específico de cada gel. Neste estudo a análise por ATD e ATG nos fornece informações sobre a eliminação dos resíduos durante o tratamento térmico realizado a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Os diagramas térmicos obtidos de sonogéis preparados com DMF1, DMF3, DMF7 e F7 são mostrados na figura 3.10. A tabela 3.6 apresenta a perda de peso (%) nos diferentes intervalos de temperatura  $\Delta T$ . Nas curvas ATD, no primeiro intervalo  $\Delta T$  para todas as amostras observa-se um primeiro pico endotérmico e um ombro diferenciando a perda de água-etanol. Para as amostras com N-N-dimetilformamida este pico aparece em temperaturas mais baixas do que no caso

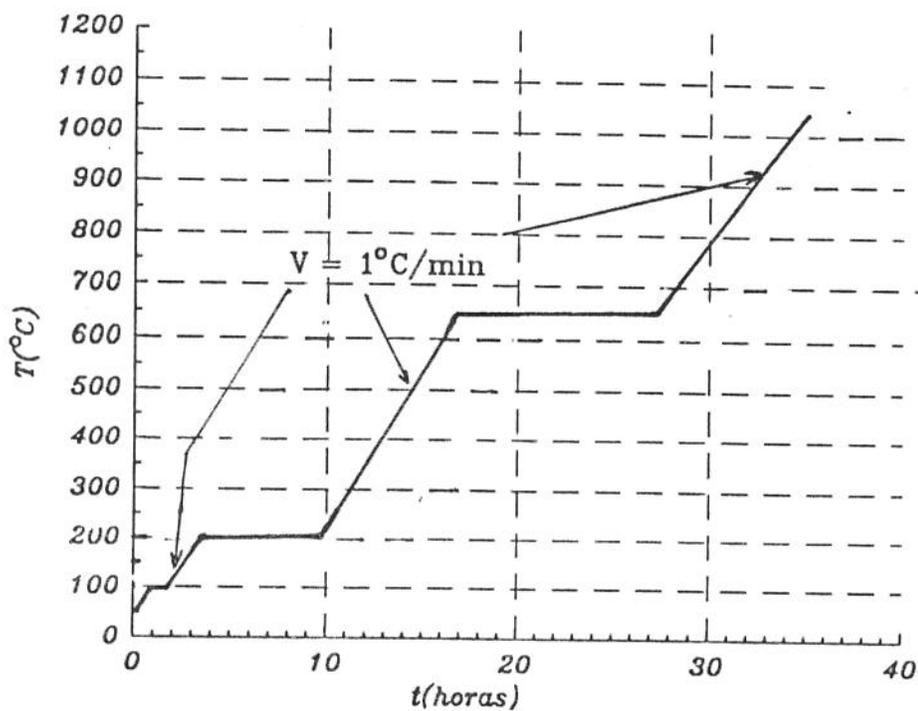


Figura 3.11. Etapas do tratamento térmico utilizadas na densificação dos géis.

Tabela 3.6 Perda de peso (%) em diferentes intervalos de temperatura.

$\Delta T$	Perda de Peso (%)			
	DMF1	DMF3	DMF7	F7
50-150°C	46,2	61,6	78,0	69,5
200-250°C	10,2	3,9	2,5	4,3

das amostras com formamida. A maior quantidade de DMF implica numa maior perda, sendo que esta não reaciona. Entretanto, a amostra F7 perde 8.5% a menos, indicando que intervem nas reações e ou tem mais facilidade de permanecer aderida à superfície por pontes de hidrogênio.

No segundo intervalo  $\Delta T$ , um segundo pico corresponde à combustão de restos orgânicos (exotérmico em ATD). Nas DMFs o segundo pico tem o sentido inverso do pico anterior. Entre DMF7 e F7 existe uma diferença de 1.8% na perda de massa que indica uma maior efetividade da formamida para eliminar da superfície dos poros de restos orgânicos e sobre tudo radicais OH.

Finalmente o pico endotérmico de F7 em torno de 550°C sem correspondência com a perda de peso, pode corresponder a uma estruturação interna da rede sólida por mecanismos de elasticidade (cadeias poliméricas).

As amostras preparadas para densificação foram obtidas segundo o procedimento descrito na seção 3.4.1 e secadas segundo o procedimento da seção 1.6 no Capítulo 1. Baseando-se nas faixas de temperatura determinadas pelas técnicas de análise térmica as amostras foram o tratadas térmicamente. Em forno de temperatura controlável foram definidos as etapas de aquecimento descritas na figura 3.11. A taxa de aquecimento entre os patamares foi mantida a 1°C/min.

Numa primeira etapa eleva-se os géis a temperatura de 100°C, onde são estabilizados por uma hora, com a evaporação dos solventes adsorvidos na superfície. Em seguida eleva-se a temperatura a 200°C, onde é realizado um tratamento isotérmico de 6 horas. Com base nos resultados de ATG nesta etapa espera-se eliminar a maior parte dos restos orgânicos na estrutura. Novamente há a elevação de temperatura até 650°C . Neste ponto é realizado um terceiro

Tabela 3.7. Densidades aparentes ( $\text{g/cm}^3$ ) durante a densificação da matriz.

Temperatura( $^{\circ}\text{C}$ )	Densidade aparente da matriz sem Cd ( $\text{g/cm}^3$ )		Densidade aparente da matriz com Cd 1% em peso( $\text{g/cm}^3$ )	
	DMF1	F7	DMF1	F7
40	1,38	1,31	1,89	1,12
200	1,26	1,07	1,23	1,12
650	1,10	1,07	1,08	1,11
800	1,68	1,66	1,60	1,50

tratamento isotérmico de 10 horas visando a eliminação de todos os restos que possam ainda estar na estrutura do gel antes que comece a densificação da estrutura. Finalmente é realizado um aquecimento a  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $1150^{\circ}\text{C}$ , onde espera-se alcançar a densidade da sílica vítrea,  $2,2 \text{ g}/\text{cm}^3$ . As densidades aparentes das amostras foram medidas através da picnometria de mercúrio. Os resultados são apresentados na tabela 3.7. Observa-se que os géis começam a sofrer modificações importantes a partir de  $800^{\circ}\text{C}$ , sendo que nas primeiras etapas a redução das densidades podem ser associadas a perdas dos solventes e resíduos orgânicos presentes na estrutura. A adição de cádmio parece não alterar o processo de densificação, uma vez que, ele atua com bastante eficácia durante a transição sol-gel. Os valores correspondentes à temperatura de  $1150^{\circ}\text{C}$  não foram mostrados devido a que as amostras fraturaram e não permitiram a determinação da densidade pelo método utilizado. A monoliticidade dos géis a temperatura acima de  $1100^{\circ}\text{C}$  é frequentemente comprometida pelo aprisionamento de ions  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em poros fechados que induzem tensões na rede vítrea levando-a à fratura.

## Referências

1. Lorimer, J.P., in *Sonochemistry : The Uses of Ultrasound in Chemistry*, ed. Mason, J.J., Royal Society of Chemistry (1989).
2. Fitzgerald, M.E., Griffing, V. e Sullivan J., *J. Chem. Phys.*, 25, 926 (1974)
3. Noltink B. E., Nepiras, E.A., *Proc. Phys. Soc.*, B63, 674 (1950)
4. Donaldson, D. J. Fanington, M.D., Kruus, P., *J. Phy. Chem.* 83, 3130 (1979)
5. Murakata, T., Sato, S., Ohgawara, T., Watanabe, T., Suzuki, T., *J. Material Science* 27, 1567 (1992)
6. Ramirez-Del-Solar, M., De la Rosa-Fox, N., Esquivias, L. e Zarzycki, J., *J. Non-Crystalline Solids* , 121, 40 (1990)
7. Orcel, G. e Hench, L.L., *J. Non-Crystalline Solids* ,79, 177 (1986)
8. Hench, L.L., in *Science of Ceramic Chemical Procceding* , ed. L.L. Hench e D. Ulrich Wiley, N.Y., 52-64 (1986)
9. Jonas, J. in *Science of Ceramic Chemical Procceding* , ed. L.L. Hench e D. Ulrich Wiley, N. Y., 65 (1986)
10. Artaki, I., Bradley, M., Zerda, T.W., Jonas, J., Orcel, G., Hench, L.L. in *Science of Ceramic Chemical Procceding* , ed. L.L. Hench e D. Ulrich Wiley, N.Y., 73-80 (1986)
11. Boonstra, A.H., Bernardes T.N.M., Smits, J.J., *J. Non-Crystalline Solids*, 109, 141 (1989)

12. Chan, J.B., Jonas, J., *J. Non-Crystalline Solids* 126, 79 (1990)
13. Yasumori, A., Anna, M. e Yamane, M. *Physics and Chemistry of Glasses*, 30 (5), 193 (1989)
14. Adachi, T. e Sakka, S., *J. Non-Crystalline Solids*, 99, 118 (1988)
15. Rosenberger, H., Benger, H., Schutz, H., Scherer, G. e Macng, G., *Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge*, 153, 27 (1987)
16. Houruchi, T., *J. Non-Crystalline Solids*, 144, 277 (1992)
17. Brinker, C.J., Hurd, A.J., Frye G.C., Schunk, P.R. e Ashley C.S., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 99, 862 (1991)
18. Brinker, C.J., *J. Non-Crystalline Solids*, 100, 31 (1988)
19. Iler, R.K., *The Chemistry of Silica* (Wiley, N.Y.), 49 (1979)
20. De la Rosa-Fox, N., Esquivias, L., Zarzycki, J., *J. Material Science Letter*, 10, 1237 (1991)
21. Blanco, E., De la Rosa-Fox, N., Esquivias, L. *J. Non-Crystalline Solids* 147 & 148, 296 (1992)
22. Blanco, E., Ramirez Del-Solar, M., De la Rosa-Fox, N., Craievich, A.F., *J. Non-Crystalline Solids*, 147 & 148, 238 (1992)
23. Hullet, A. *Solubility Size and Particles*, ed. J. Alexander (Colloid Chemistry, NY) (1926)
24. Mahenty, J. e Ninham, B.W., *Dispersion Forces* (Academic Press, NY) (1981)
25. Allen, L.H. e Malijević, J. *Colloid and Interface Sci*, 31(3), 287 (1969); 33(3), 420 (1970); 35(1), 66 (1971)

26. Voyutsky, S., Colloid Chemistry (Mir Publisher, Moscow) (1978)
27. Overbick, J.T.G., in Emergent Process Methods for High Tecnology Ceramics, ed. R.F. Davis, H. Palmor III e R.L. Porter (Plenium, N.Y.), 45-47 (1984)
28. Blanco, E., tese de doutorado, Universidad de Cádiz
29. Brinker, J., Scherer, G. W., Sol-Gel Science (Acad. Press, San Diego, (1990)
30. Stöber, W., Fink, A. e Bohm, E., J. Colloid and Interface Sci., 26, 62 (1968)
31. Everett, D. H., in The Solid- Gas Interface, v. 2, Ed. E. A. Flood (Dekler, N. Y. 1967)
32. Hench, L.L. e Orceel, G., J. Non-Crystalline Solids, 82 , 1 (1986)

## CAPÍTULO 4

### INTRODUÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CdSe EM SONOGÉIS DE SÍLICA

O estudo de materiais compostos por partículas semicondutoras imersas numa matriz dielétrica vem sendo desenvolvido em larga escala na última década. Iniciou-se com a investigação de soluções coloidais aquosas de partículas semicondutoras, onde o sistema apresentava-se eficiente para estudar a transição molécula-bulk em agregados de poucos milhares de angstroms. As primeiras evidências experimentais de efeitos de tamanho quântico de éxcitons confinados em três dimensões foram obtidas por Ekimov através do crescimento de partículas semicondutoras de CuCl em matriz vítrea por difusão controlada [1]. Éfros e Éfros [2] propuseram um modelo teórico de confinamento quântico de portadores nos microcristais visando explicar a caracterização experimental realizada por Ekimov, onde foi observado um deslocamento para o azul ("blue shift") da principal transição excitônica no espectro de absorção óptica. Ao mesmo tempo, Brus utilizou estes resultados para explicar o crescimento de pequenos cristalitos em coloides [3]. Ambos destacavam a importância do tamanho das partículas crescidas quando comparadas ao raio de Bohr do éxciton característico do material massivo ("bulk").

Atualmente entre as técnicas de obtenção de nanocristais a que mais tem evoluído é a difusão controlada em matrizes de vidro, o que permite o crescimento de cristalitos semicondutores com reprodutibilidade e interfaces bem definidas. Entretanto, nem todos os compostos podem ser crescidos por esta técnica dependendo de vários fatores relacionados com a afinidade química dos compostos e a matriz. No presente apenas os compostos II-VI e em menor escala I-VII foram obtidos por esta técnica com sucesso. Em média o crescimento dos cristalitos envolve uma faixa de tamanhos de alguns microns a alguns angstroms, mas com uma distribuição de tamanhos e qualidade da interface, diferente para cada caso. Neste sentido a técnica sol-gel aparece como uma técnica alternativa para o crescimento de

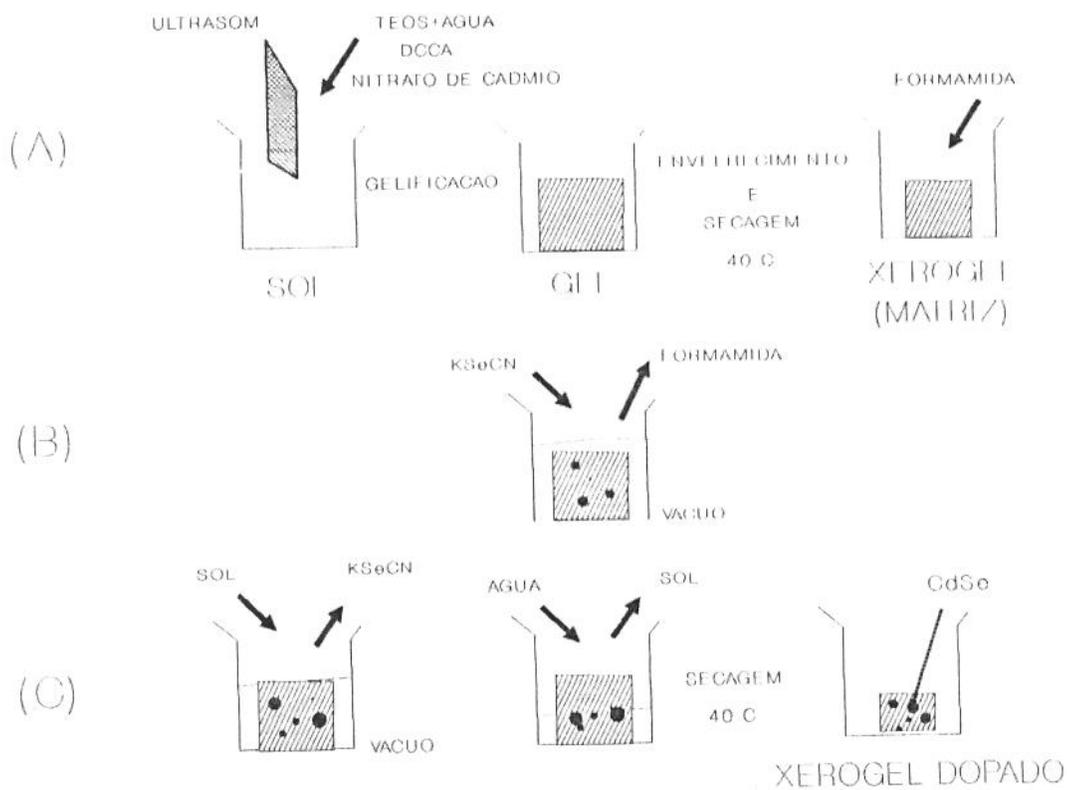


Figura 4.1. Esquema de preparação de amostras. (A) Preparação da Matriz, (B) Formação de CdSe (Difusão Líquida) e (C) Tratamento de Estabilização (Impregnação).

alguns compostos semicondutores. Esta técnica permite a obtenção de uma matriz com porosidade controlada, tal como descrito no capítulo anterior e o crescimento de cristalitos a temperaturas próximas a ambiente. Portanto, vários trabalhos têm utilizado a técnica sol-gel para obtenção de nanocristais de CdSeS [4], CdS [5,6], CdTe [7], CdSe [6,8,9] e recentemente com a obtenção de nanocristais de CdS em matrizes de mesopóros de sílica [10].

Neste capítulo descrevemos o processo desenvolvido para obtenção de nanocristais de CdSe em matriz de sílica via sol-gel. A caracterização dos nanocristais realizada a partir da microscopia eletrônica de transmissão e de espectroscopia de absorção óptica do material, onde foram observados efeitos de confinamento quântico. Medidas de densidade aparente proporcionaram informações sobre a fração porosa do material obtido. Detalhamos também o estudo da evolução estrutural da matriz com a introdução dos nanocristais realizado por espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS).

#### 4.1 Preparação de Amostras

A preparação das amostras envolve várias etapas, obtenção da matriz, dopagem e tratamentos de estabilização. No fluxograma da figura 4.1 descrevemos o processo sequencial da preparação.

##### 4.1.1. Obtenção da Matriz de Sílica

As condições iniciais de preparação da matriz foram definidos com base nos resultados das etapas de otimização dos parâmetros como dose de energia ultrasônica, agente de secagem e concentração de cádmio descritos no capítulo anterior. Portanto, os sonogéis foram preparados através da hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS),  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$ , com adição de água acidificada com ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , a  $\text{pH}=1$ , a razão molar (moles  $\text{H}_2\text{O}$ /mol de TEOs),  $R_w=10$ . A energia ultrasônica aplicada foi de  $22.5 \text{ J/cm}^3$ . Dois agentes de secagem foram adotados para duas séries de amostras distintas: a formamida a 7 moles/mol TEOs (F7) e N-N-dimetilformamida a 1 mol/mol TEOs (DMF1). Nitrato de cádmio em concentração correspondente a 1% em peso de cádmio no gel final foi adicionado em ambas séries de amostras, como descrito na seção 3.4.2 do Capítulo 3. As amostras foram gelificadas e envelhecidas em recipientes fechados a  $40^\circ\text{C}$ . Então, os recipientes foram abertos promovendo a evaporação do líquido intersticial e consequente secagem, dando origem aos xerogéis.

#### 4.1.2. Formação de Nanocristais de CdSe

A formação dos nanocristais de CdSe foi promovida a partir da técnica de difusão líquida "via líquido intersticial". Basicamente esta técnica consiste em introduzir na matriz porosa dos géis soluções de reagentes que possam formar os nanocristais dentro dos poros por reação própria ou com componentes presentes na matriz, figura 1.2. [11]. Então, dando sequência ao procedimento descrito na seção anterior 4.1.1., os xerogéis preparados utilizando F7 e DMF1, ambos com 1% em

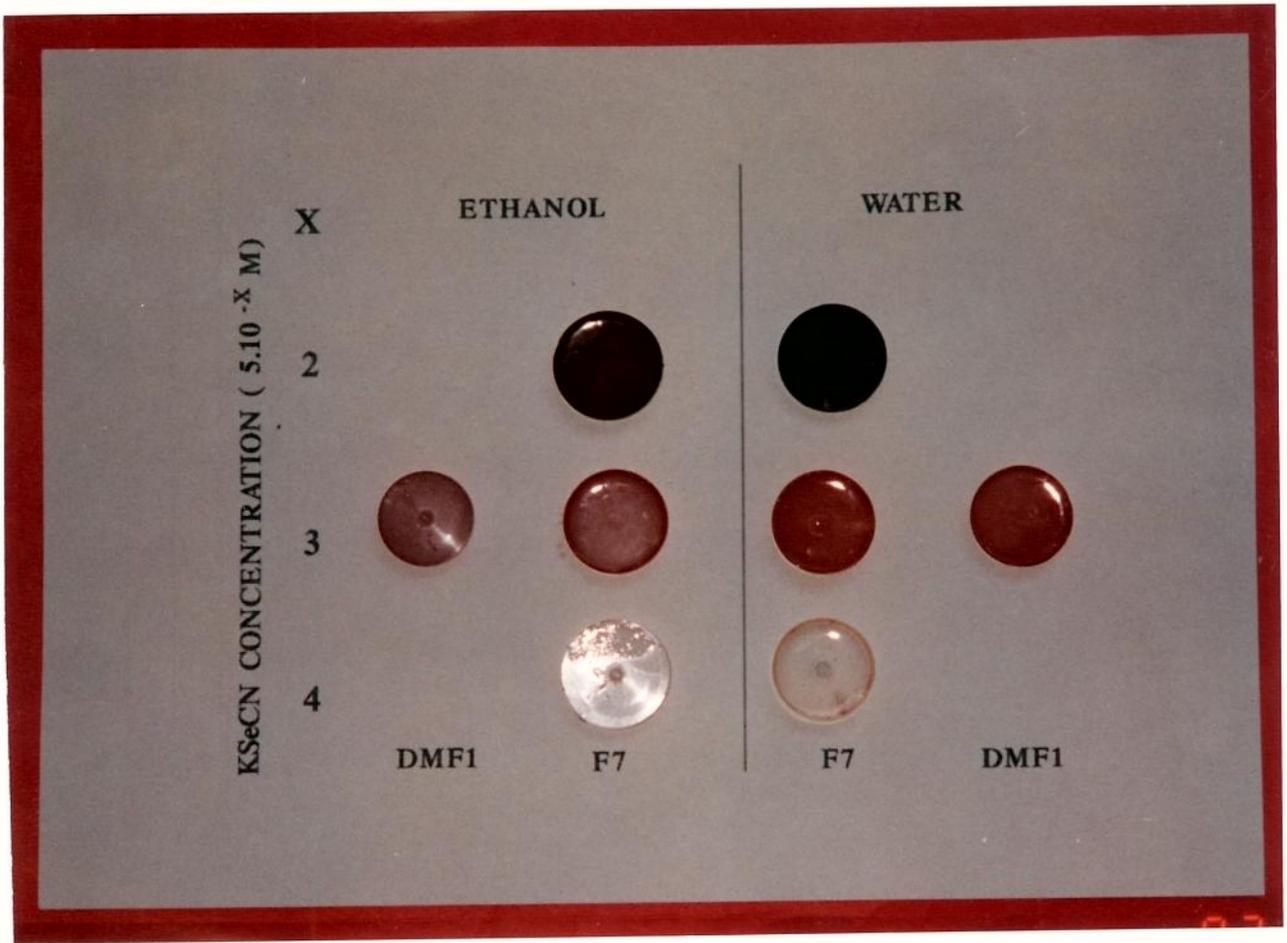


Figura 4.2. Xerogéis dopados com nanocristais de CdSe.

peso de cádmio na matriz foram retirados da estufa após uma semana a temperatura de 40°C e submergidos em formamida a temperatura ambiente (~ 25 °C).

Em seguida foram colocadas em dessecador e evacuados por 15 min a  $10^{-3}$  torr. O vácuo foi promovido através de bomba mecânica rotatória. Nesta etapa a evacuação deve ser lenta e controlada para evitar a fratura dos géis.

A dopagem efetiva das matrizes xerogéis série F7 e DMF1 ocorreu através da substituição da formamida por uma solução de selenocianato de potássio (KSeCN). A partir de cada tipo de xerogel obtido com F7 e DMF1, duas novas séries de amostras foram preparadas utilizando-se as concentrações de  $5 \cdot 10^{-4}$  M (**baixa, B**),  $5 \cdot 10^{-3}$  M (**média, M**) e  $5 \cdot 10^{-2}$  M (**alta, A**) de KSeCN diluído em dois solventes diferentes, etanol (**E**) e água (**A**) nos xerogéis preparados com F7 e a concentração **média** para os xerogéis com DMF1. Todas as amostras foram submetidas novamente as mesmas condições de vácuo inicial já utilizadas por 1 h e mantidas em solução por 24 h.

Os ions  $\text{Se}^- - \text{C} \equiv \text{N}$  em solução acidificada ( $\text{HNO}_3$ ) sofrem substituição eletrofilica produzindo  $\text{H}_2\text{Se}_{(g)}$  no interior dos poros, que reage com os ions  $\text{Cd}^{+2}$  na matriz formando centros nucleadores para o crescimento dos cristais de CdSe. Os efeitos eletrostático dos ions  $\text{K}^+$  podem ser desprezados uma vez que a rede de sílica já está formada. Ao final do processo de dopagem os géis apresentaram coloração avermelhada segundo o aumento da concentração da solução de KSeCN utilizada, como mostra a figura 4.2. A concentração de Se presente na amostra FEM, série F7-etanol com concentração média de selênio inicial, foi avaliada ao final do tratamento de impregnação a partir da absorção de raios-X na borda do selênio e é da ordem de 4000 ppm (Anexo 1).

#### 4.1.3. Tratamentos de Estabilização

Com o objetivo de aumentar a estabilidade dos géis utilizamos um procedimento baseado no método de impregnação que tem demonstrado grande utilidade para aumentar a resistência mecânica dos géis a baixas temperaturas além de promover a estabilização [12].

Neste procedimento os xerogéis preparados na seção anterior foram retirados das respectivas soluções de dopagem e submergidas ao sol inicial utilizado para a preparação da matriz, descrito na seção 4.2.1. Todas as amostras foram submetidas a vácuo por 1h e mantidas em solução por 24h. A coloração avermelhada das amostras foi intensificada. Isto deve-se à reação de mais ions  $Cd^{+2}$  provenientes do sol inicial.

Após a impregnação as amostras foram lavadas com água destilada e submergidas em formamida. Então, os recipientes abertos foram colocados em estufa a 40 °C para secagem dos xerogéis dopados com nanocristais. Ao final as amostras são armazenadas a temperatura ambiente em atmosfera seca.

## 4.2. Caracterização dos Sonogéis de Sílica Dopados com Nanocristais de CdSe.

### 4.2.1 Transições Ópticas em Nanocristais Semicondutores

Com intuito de descrever os espectros de absorção que caracterizam os materiais nanocristalinos, nesta seção citaremos apenas alguns conceitos básicos sobre efeitos de confinamento quântico de nanocristais semicondutores numa matriz dielétrica vitrea. Detalhes podem ser encontrados em Flytzanis et. al. [13] e Yoffe [14].

Os nanocristais semicondutores podem ser considerados sistemas atômicos intermediários entre a molécula e o "bulk". Portanto, a escolha de um modelo aleatório que atenda a co-existência do comportamento dos dois extremos é bastante delicada. O uso de representações baseadas em orbitais moleculares é eficiente para um sistema constituído de poucos átomos em uma configuração arbitrária e torna-se intratável quando o número de átomos é superior a  $10^3$ .

O tratamento mais simples deste problema está baseado numa representação semelhante a do bulk, introduzindo condições de contorno para os portadores de carga, ou seja, um *confinamento quântico*. Neste método as funções de onda localizadas são consideradas como pacotes de onda construídos por funções de onda de Bloch num cristal infinito, onde o elétron é a única partícula do sistema. Então, o ponto de partida é a aproximação padrão de massa efetiva usada na física de semicondutores [15]. O Hamiltoniano da função envelope dos elétrons e buracos localizados é expresso por:

$$H = -\frac{\hbar}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar}{2m_b^*} \nabla_b^2 + V(r_e) + V(r_b) - \frac{e^2}{k|r_e - r_b|} \quad (4.1)$$

onde os índices  $e$  e  $b$  referem-se ao elétron e buraco, respectivamente,  $V(r_i)$  é o potencial ao que estão submetidos elétrons e buracos,  $m_i^*$  é a massa efetiva do elétron ou buraco,  $k$  é a constante dielétrica e o último termo representa a interação Coloumbiana entre elétron e buraco. Éfros e Éfros [2] consideraram a solução da equação de Schrödinger para o Hamiltoniano da equação (4.1) em duas situações extremas assumindo que a matriz vítrea ao redor do microcristalito pode ser modelada como um poço esférico de barreira infinita. No primeiro caso considerado como *confinamento forte*, a energia de confinamento de elétron e buraco ( $\sim \frac{\hbar^2}{m_i a^2}$ ) é assumida como relativamente dominante sobre a energia de interação Coloumbiana

( $\sim \frac{e^2}{ka}$ ), onde  $a$  é o raio do cristalito. Ou seja, nesta situação o raio do éxciton é maior que  $a$ . Isto resulta no desdobramento de ambas as bandas de valência e condução em uma série de sub-bandas discretas consistente com o que seria esperado para uma partícula em um poço infinito. O deslocamento da energia das sub-bandas de elétrons e buracos em relação à borda da banda de energia do cristal bulk é obtida através da expressão (4.1) em coordenadas esféricas. Ignorando o termo Coulombiano e impondo a condição de poço infinito, resulta a equação característica para as funções envelope de elétrons e buracos,

$$J_{l+1/2}\left(\frac{\sqrt{2m_l E_j}}{\hbar^2 a}\right) = 0 \quad (4.2)$$

onde os  $J_s$  são funções de Bessel,  $l$  é o número quântico correspondente ao momento angular orbital. Para cada valor de  $l$ , um conjunto infinito, mas discreto, de autovalores para os deslocamentos da energia de estados discretos é obtido, caracterizado pelo número quântico radial  $n$ . A energia da  $j$ -ésima transição óptica envolve deslocamento de ambas as sub-bandas do elétron e buraco dadas por :

$$E_j - E_g + \left(\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\right) X_j^2 \quad (4.3)$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida do elétron-buraco (éxciton), obtida através das massas efetivas do elétron ( $m_e^*$ ) e buraco ( $m_b^*$ ):

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \quad , \quad (4.4)$$

$E_g$  é a energia de gap do cristal bulk e  $X_j$  para as duas *transições de menor energia* assumem os valores de:

$$X_1 = 3,142 \quad \text{e} \quad X_2 = 4,493 \quad (4.5)$$

As transições de menor energia ocorrem entre  $n = 1, l = 0$  para o buraco e  $n = 1, l = 0$  para o elétron. A transição seguinte envolve os estados  $n = 1, l = 0$  e  $n = 1, l = 1$ . As regras de seleção de transições ópticas dipolo elétrico, proibidas entre os estados  $l = 0$  não se aplicam já que estamos considerando funções que representam um envelope de funções de onda de Bloch do elétron, nas quais as transições são permitidas.

No segundo caso tratado por Éfros e Éfros, *confinamento fraco*, a energia de Coulomb é assumida como dominante com o resultado de que o estado de mais baixa energia é um éxciton com energia deslocada devido ao confinamento. O raio do éxciton é considerado suficientemente pequeno em relação ao raio da partícula cristalina  $a$ , o que permite tratamento do elétron-buraco como partícula livre de massa, o que leva a substituição do uso da massa reduzida ( $\mu$ ) pela massa total ( $M$ ) que é igual a soma da massas efetivas do elétron ( $m_e^*$ ) e buraco ( $m_b^*$ ):

$$M = m_e^* + m_b^* \quad (4.6)$$

Ekimov et. al. [16] mostra que este tratamento é apropriado para vidros contendo microcristais de CuCl, nos quais o raio do éxciton é  $\sim 6\text{\AA}$ .

Brus [3] trata a equação (4.1) de maneira mais apropriada aos seus vidros com microcristais de CdSeS desde que o tamanho do cristalito pode ser comparável ao do tamanho do raio do éxciton, *confinamento intermediário*. Neste caso, o cálculo inclui a interação Coulombiana como uma perturbação e resulta que a transição de menor energia é deslocada da energia do gap do material de  $\Delta E$ :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} - \frac{1.8e^2}{ka} \quad (4.7)$$

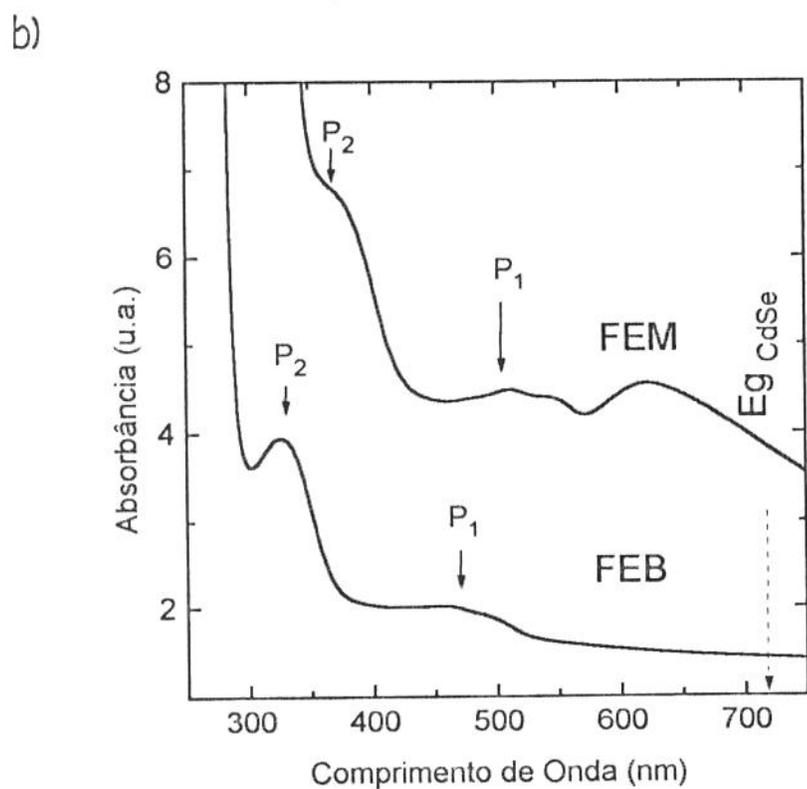
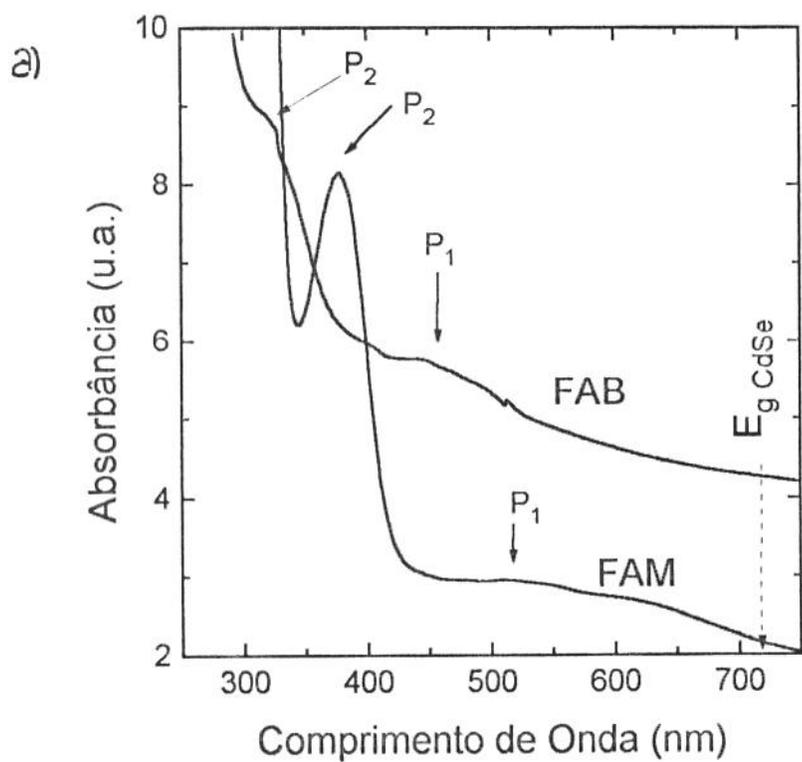


Figura 4.3. Espectros de absorção óptica da série F7. a) água b) etanol.

O primeiro termo é claramente o mesmo obtido por Éfros e Éfros, enquanto que o segundo é uma correção aplicada pelo termo Coulombiano.

#### 4.2.1. Espectros de Absorção

De acordo com os modelos apresentados espera-se encontrar indícios de que a densidade de estados nos nanocristais tende a ser discreta, refletindo-se em um espectro de absorção com estruturas e deslocamentos da borda de absorção para energias maiores que o gap do CdSe bulk, ou seja, acima de 1,74 eV ou comprimentos de onda menores que 712 nm.

Para realização das medidas de absorção linear as amostras foram polidas em vários estágios até atingir um grau óptico utilizando-se lixa fina de granulação 800 a 1200, e pasta diamante de 1  $\mu\text{m}$  e 0,25  $\mu\text{m}$ . As espessuras utilizadas foram de 2 a 3 mm. As medidas foram realizadas num Espectrofotômetro Perkin-Elmer UV/Vis/NIR ( $\lambda$ -19) na faixa de comprimentos de onda de 300 a 800 nm.

Os espectros de absorção óptica linear obtidos são mostrados nas figura 4.3 para a série F7-água (FAM, FAB) e F7-etanol (FEB, FEM) correspondendo aos solventes utilizado na difusão de selênio na matriz em duas concentrações baixa e média. Na figura 4.4. encontram-se os espectros relativos a série DMF1-água (DAM) e DMF1-etanol (DEM) com concentração média de selênio. Para as amostras com altas concentrações de selênio, no caso das séries F7, a absorção é muito alta e não foi possível registrar os espectros.

Observa-se que a borda de absorção em todos os casos encontra-se em energias bem maiores que o E-gap do CdSe bulk. Esse "blue shift", indica a presença de confinamento quântico das partículas. A diminuição do tamanho do éxciton

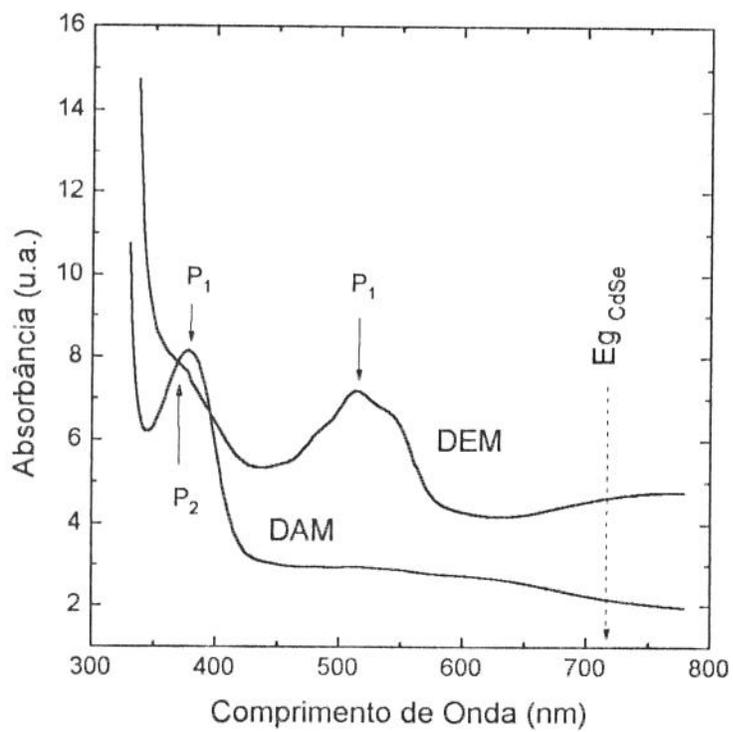


Figura 4.4. Espectros de absorção óptica da série DMI-1.

comparado ao que corresponderia a seu estado energético de nível mais baixo, é responsável pelo aumento da energia necessária para sua formação.

De forma mais evidente são observadas estruturas (picos  $P_1$  e  $P_2$ ) nos espectros de absorção linear nas figuras 4.3 e 4.4. A presença destas estruturas pode ser associada a algumas alterações nas densidades de estado do semicondutor fornecendo uma primeira indicação da presença de nanocristais de CdSe com características de confinamento tipicamente encontrados na literatura em matrizes vítreas [17,18].

Os picos mais definidos estão associados às primeiras transições, ou seja, localizam-se em energias menores [17]. Portanto, os picos  $P_1$  e  $P_2$  não podem ser atribuídos às transições de ordens diferentes da mesma população de nanocristais, uma vez que os picos  $P_2$  mais definidos nas amostras FAM, FAB (figura 4.3.a) e FEB, FEM (figura 4.3.b) localizam-se em energias maiores do que os picos  $P_1$ . Sendo que o espectro de absorção é a soma de várias contribuições, esses dois picos podem ser atribuídos as contribuições das primeiras transições de duas populações de nanocristais *distintas* em cada amostra.

Por outro lado, na amostra DEM observamos que os picos  $P_1$  e  $P_2$  da figura 4.4, não são muito bem definidos, entretanto consideramos também que neste caso eles sejam atribuídos à presença de duas populações distintas. Já a amostra DAM apresenta apenas um pico, atribuído a uma única população de nanocristais.

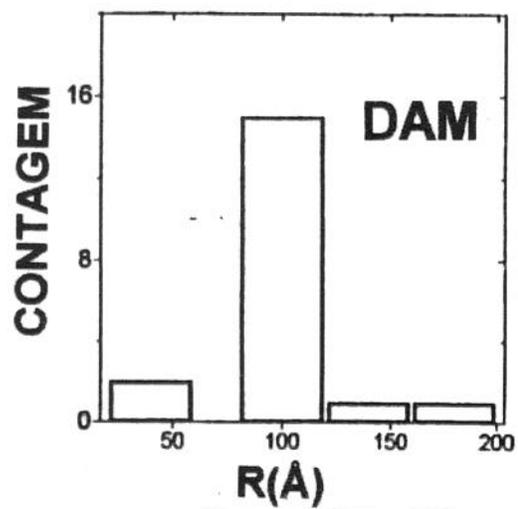
#### 4.4.2. Microscopia Eletrônica

*Tabela 4.1. Dados obtidos na literatura (JCPDF).*

CdSe (hexagonal)		CdO (Óxido de Cádmio)	
d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>
3.72	100	2.71	100
2.15	85	2.35	88
3.29	75	1.66	43
3.51	70	1.42	28
1.98	70	1.36	13
1.83	50	1.05	13

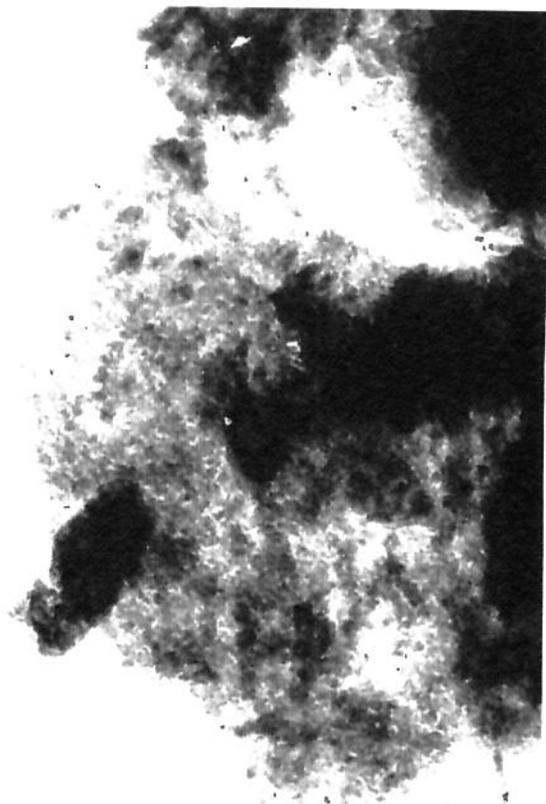
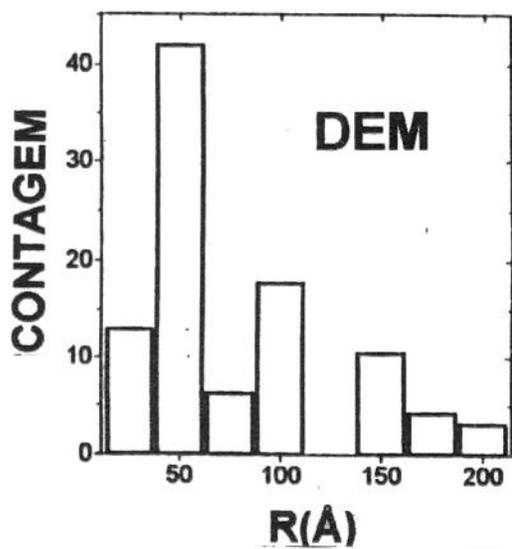
*Figura 4.5. Micrografias (TEM) dos sonogéis dopados com CdSe série DMF1 (10 mm = 350 Å). (a) água (DAM) , (b) série etanol (DEM).*

a



350 Å

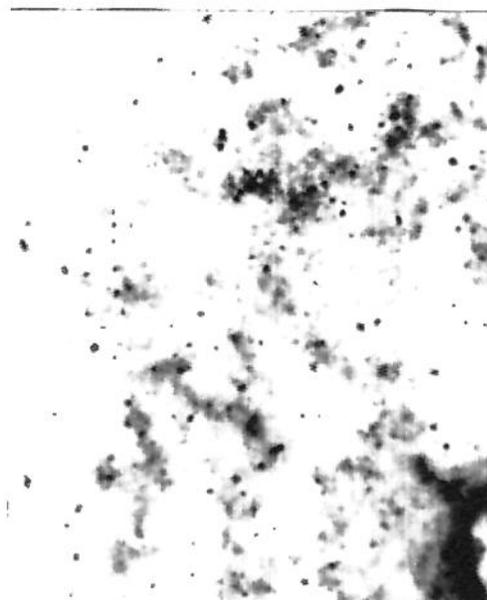
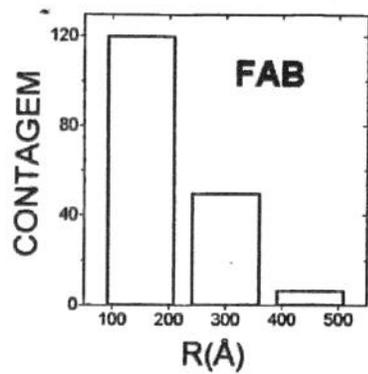
b



350 Å

*Figura 4.6. Micrografias (TEM) dos sonogéis dopados com CdSe série F7-  
água. (a) FAB (10 mm = 1050 Å), (b) FAM (10 mm = 90 Å), (c) FAM  
(10 mm = 270 Å).*

a



1050 Å

c



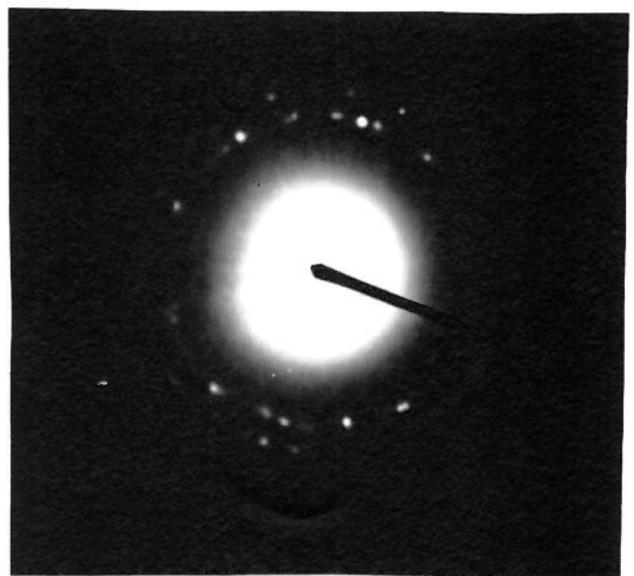
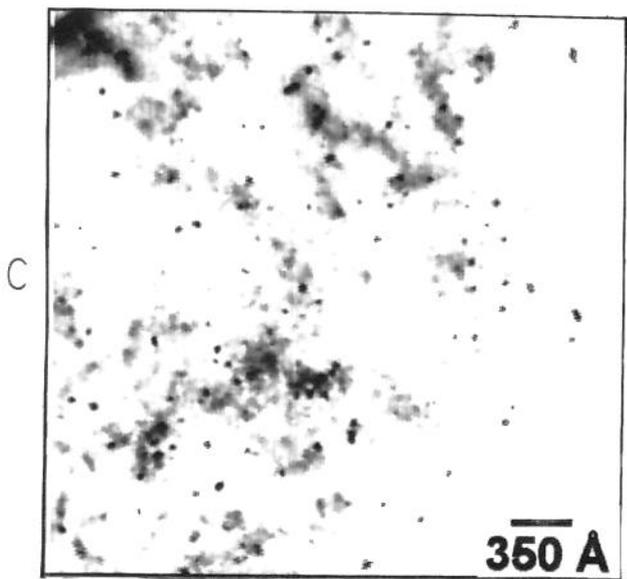
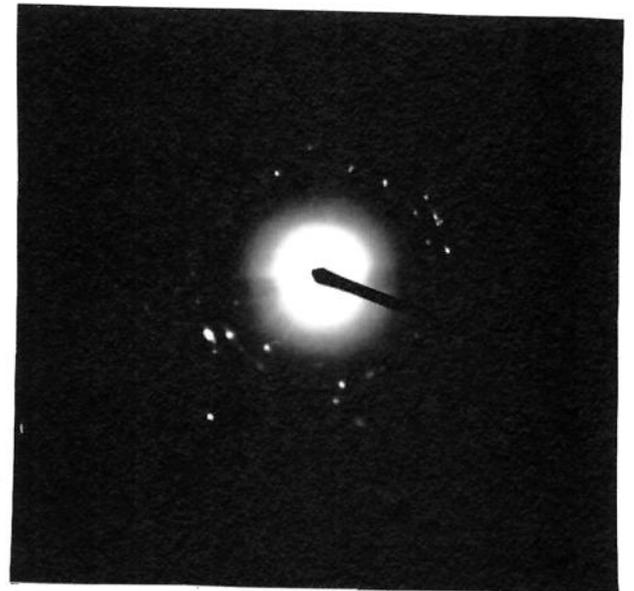
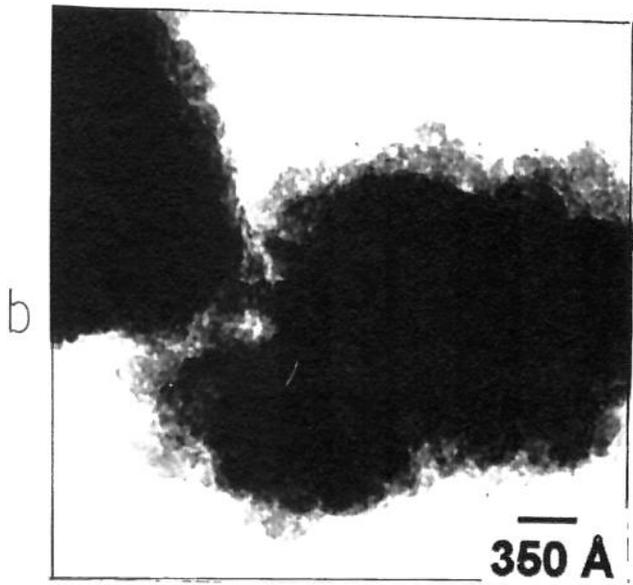
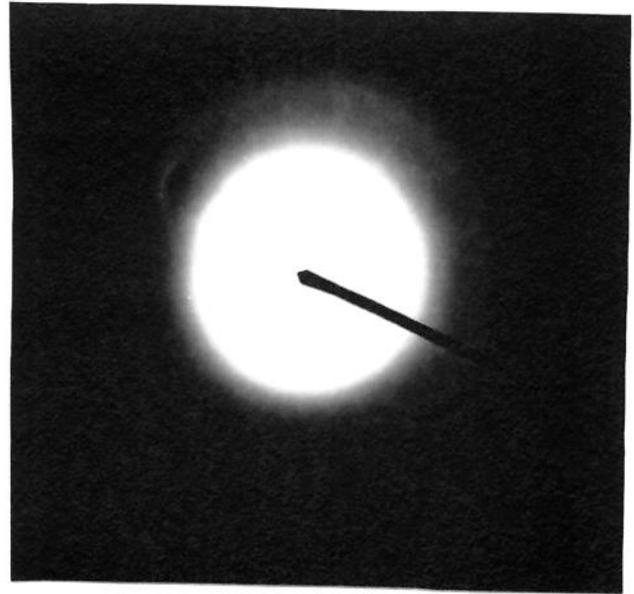
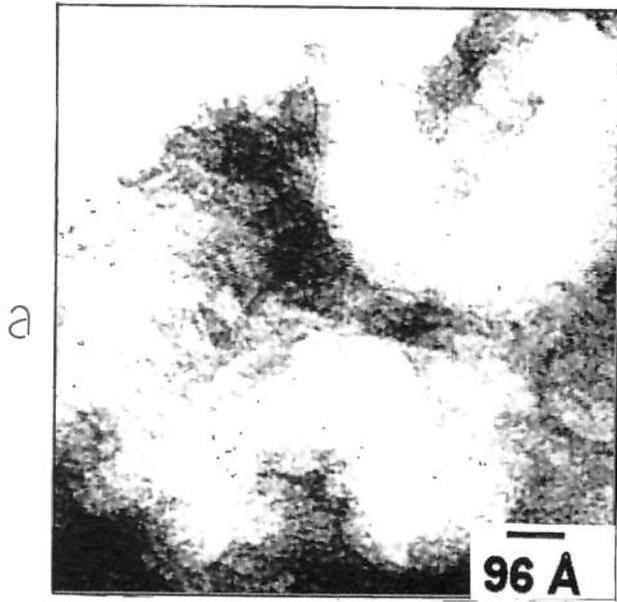
270 Å

b



90 Å

*Figura 4.7. Diagramas de difração eletrônica e micrografia TEM. (a) matriz pura (DP) (10 mm = 96 Å), (b) matriz dopada com cádmio (DC)(10 mm = 350 Å) e (c) sonogel dopado com CdSe (FAB)(10 mm = 350 Å).*



As micrografias obtidas com um microscópio JEOL JEM-1200 EX operando com voltagem de 120kV permitem distinguir os nanocristais semicondutores por apresentarem mais contraste que a matriz amorfa [19]. Como exemplo apresentamos imagens relativas as amostras DMF1 série água (DAM) e etanol (DEM) na figura 4.5 nas quais os pontos escuros são identificados como nanocristais de CdSe. A baixa estatística encontradas nas amostras não nos permitiu obter uma distribuição de tamanhos para os nanocristais, entretanto apresentamos o histograma de contagem dos mesmos em cada micrografia. As micrografias referentes às amostras da série F7-água, FAB e FAM são mostradas na figura 4.6. A micrografia da amostra FAB, figura 4.6.a, revela uma população de nanocristais de CdSe (pontos escuros) bastante densa e homogênea. A figura 4.6.b. mostra a micrografia da amostra FAM apresentada em duas escalas diferentes na mesma região. A geometria esférica dos poros (regiões claras) e nanocristais (pontos escuros) é evidenciada, sendo que os nanocristais aparecem frequentemente dentro dos poros. Este fato, demonstra a influência da porosidade da matriz no crescimento dos nanocristais.

Nas demais amostras não foi possível identificar os cristais talvez pela limitação da técnica, sugerindo que os nanocristais para a série F7-etanol sejam de tamanhos inferiores, uma vez que há o indício de sua presença nas amostras através das estruturas observadas nos espectros de absorção óptica.

Para confirmar a natureza cristalina dos nanocristais, assim como identificar sua forma (cúbica ou hexagonal) foram realizadas medidas de difração de elétrons. Os diagramas característicos mostrados na figura 4.7 foram obtidos a partir de : a) matriz amorfa de sílica pura , b) matriz dopada com cádmio e c) matriz dopada com cádmio após a difusão com selênio. Na tabela 4.1 encontram-se os valores obtidos na literatura (JCPDF - Joint Committee for Powder Diffraction Files) correspondente as

Tabela 4.2. Densidade aparente ( $\rho_a$ ) e frações sólido/poro ( $F_{S/P}$ )

AMOSTRA	$\rho_a(\text{g/cm}^3)$	$F_{S/P}$
FP	1,19	1,17
FC	1,04	0,89
FAB	0,87	0,65
FAM	1,20	1,20
FAA	1,80	4,50
FEB	1,02	0,86
FEM	1,73	3,86
FEA	1,87	5,66
DP	1,52	2,23
DC	0,79	1,58
DAM	1,85	5,28
DEM	0,91	0,70

fases hexagonal do CdSe e cúbica do CdO. Os valores obtidos experimentalmente identificam o CdO (cúbico) e CdSe (hexagonal-wurzite) para os casos citados em b e c, respectivamente. A presença de CdO foi identificada também em xerogéis do tipo c numa proporção menor que 10% da área observada. Isto pode ser uma indicação de que nem todo o cádmio presente na matriz está disponível para a formação de CdSe durante o processo de difusão líquida. E ainda, há a possibilidade de que o Cd<sup>2+</sup> provavelmente encontra-se em estado pendular o que ocasionaria a precipitação de CdO em diferentes zonas do gel antes de se iniciar a difusão líquida [10].

#### 4.4.3. Estimativa das Frações Porosas

Através das medidas experimentais de densidade aparente por picnometria de mercúrio foram estimados a relação sólido/poros nas amostras. Considerando o valor da densidade do "esqueleto" de sílica como 2,2 g.cm<sup>-3</sup>, calculamos a fração sólido/poro ( $F_{s/p}$ ) através da relação:

$$F_{s/p} = \frac{\rho_a}{2,2 - \rho_a} \quad (4.8)$$

As duas séries de amostras, F7 e DMF1, foram tratadas termicamente. As medidas de densidade aparente ( $\rho_a$ ) para as amostras (FEB, FEM e FEA), série F7-etanol, (FAB, FAM e FAA), série F7-água e (DAM, DEM) com DMF1, água e etanol respectivamente, e as matrizes (FP, FC) e (DP e DC) são mostradas na tabela 4.2. As frações sólido/poros ( $F_{s/n}$ ) calculadas estão apresentados também na tabela 4.2. O comportamento da evolução da fração sólido/poro nas amostras antes (matrizes) e

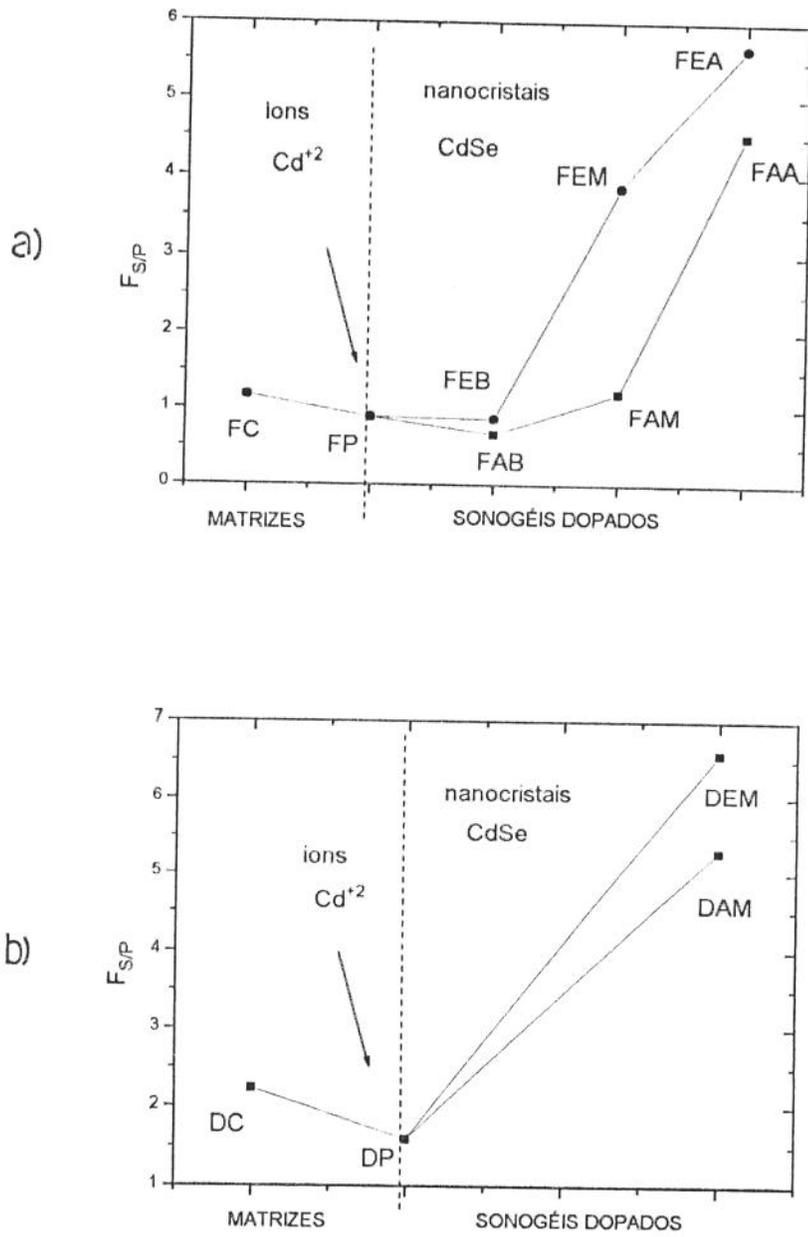


Figura 4.8. Evolução da fração porosa antes e após o processo de dopagem dos sonogéis (a) série F7, (b) série DMF1.

após o processo de dopagem em diferentes concentrações pode ser acompanhado na figura 4.8.a para a série F7 e na figura 4.8.b para a série DMF1.

Nas matrizes observamos os efeitos eletrostáticos dos ions de cádmio que tendem a abrir a estrutura, evidenciado através do decréscimo dos valores da fração sólido/poros da matriz pura e matriz com cádmio. Nos xerogéis dopados observamos que a fração sólido/poros apresenta-se menor nas séries água, para os dois tipos de amostras F7 e DMF1. Isto vem de encontro ao fato observado por Kawaguchi et al. [20] de que o esqueleto do gel quando imerso em água expande em maior escala do que quando imerso em álcool. As razões são atribuídas a liberação de tensões capilares aprisionadas na rede e ainda as possíveis reações químicas no caso da água [21]. No caso da amostras da série F7, figura 4.8.a, admitindo-se que a fração sólida contenha o esqueleto da matriz e a contribuição dos nanocristais formados, esta última passa a ser importante apenas para amostras com maiores concentrações de selênio (FAA, FEA).

#### 4.4.3. Estimativa dos Tamanhos dos Nanocristais

A partir dos resultados de absorção linear, temos forte indicação da presença de nanocristais confinados o que pode ser confirmado pelos resultados das micrografias, nas quais foi identificando o CdSe-cristalino. Entretanto, não foi possível obter uma distribuição de tamanhos significativa através das micrografias, e conseqüentemente, o valor dos raios médios para os nanocristais a fim de calcularmos a posição dos níveis de energia através de um modelo de confinamento. Então, seguindo o caminho

Tabela 4.3. Valores que descrevem o CdSe (raio de Bohr ( $r_B$ ) e massa efetiva do elétron e buraco ( $m_e^*$  e  $m_b^*$ ) e energia de gap ( $E_g$ ).

$r_B(\text{\AA})$	60
$m_e^*$	$0,13 m_e$
$m_b^*$	$0,59 m_e$
$E_g$ (eV)	1,74

$m_e$  = massa do elétron

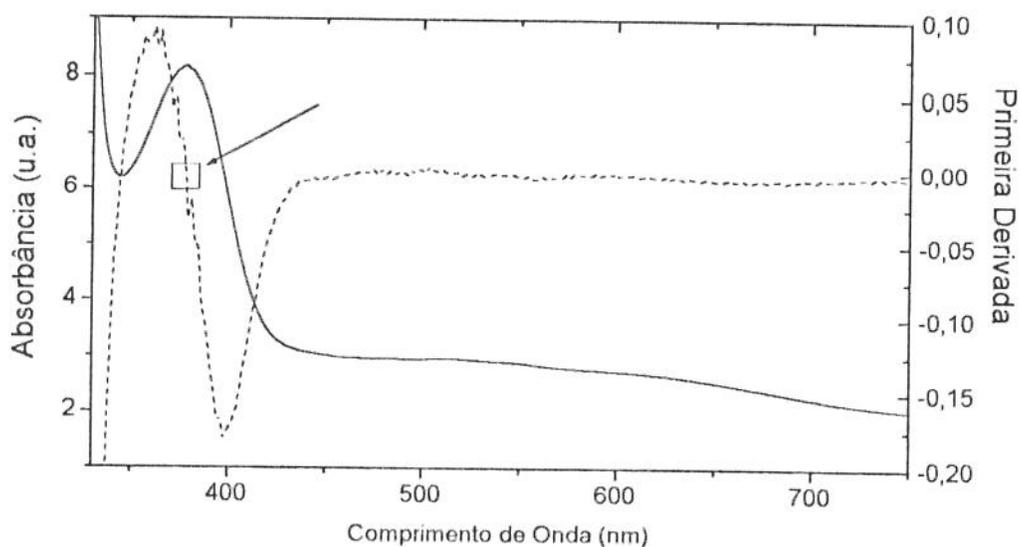


Figura 4.9. Esquema de seleção de valores de comprimentos de onda (nm) para as primeiras transições.

contrário, utilizamos a energia da primeira transição do espectro de absorção e assumindo o modelo de Éfros e Éfros, estimamos o raio necessário para o deslocamento da transição. Em nosso caso, a aplicação do modelo é possível dado que podemos considerar a existência de nanocristais de CdSe de tamanhos inferiores a 100 Å rodeados por matriz de sílica amorfa que atua como barreira de potencial. A tabela 4.3 apresenta os valores que descrevem o modelo (raio de Bohr, massa efetiva e energia de gap) para o CdSe.

O procedimento para estimativa dos tamanhos dos nanocristais utiliza os espectros de absorção onde a posição da primeira transição é determinada através do pico de absorção para amostras que apresentam estruturas (picos), ou seja, o ponto em que a derivada primeira do espectro de observação é nula ou ainda entre dois pontos de inflexão que a derivada apresenta no início do espectro de absorção linear sem estruturas. A figura 4.9 exemplifica a tomada de valores das primeiras transições.

A partir do modelo teórico proposto por Éfros e Éfros [2] onde a borda de absorção é dada equação (4.3) para a primeira transição ( $X_1$ );

$$\Delta E = E - E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} \quad (4.9)$$

construímos a curva linear entre energia da primeira transição ( $\Delta E$ ) e raio do cristalito ( $a$ ). Através deste curva, procuramos os raios dos nanocristalitos que apresentam as energias de transição obtidas a partir dos espectros de absorção das figuras 4.3 e 4.4. A tabela 4.4 apresenta os valores de energias das primeiras transições e os valores de raios estimados por Éfros e Éfros, onde foi verificado a validade do modelo de confinamento forte uma vez que os valores obtidos para o raio dos nanocristalitos são menores que o raio de Bohr  $r_B = 60 \text{ \AA}$

*Tabela 4.4. Valores de comprimento de onda ( $\lambda$ -nm) das primeiras transições para duas populações P1 e P2 e valores de raios estimados,  $a$ (Å), para as partículas de CdSe.*

<b>AMOSTRA</b>	<b><math>\lambda</math>P1(nm)</b>	<b><math>\lambda</math>P2(nm)</b>	<b><math>a</math>1 (Å)</b>	<b><math>a</math>2 (Å)</b>
<b>FAB</b>	519	375	58	37,5
<b>FAM</b>	*	376	-	38
<b>FEB</b>	529	376	60	38
<b>FEM</b>	*	385	-	38,5
<b>DAM</b>	-	376	-	38
<b>DEM</b>	514	378	57	38

(\*) Pico não definido

#### 4.4.4 Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos (SAXS)

A técnica de espalhamento de raios X é frequentemente aplicada para o estudo de parâmetros estruturais em géis [22, 23]. Em geral a técnica pode ser aplicada na investigação de heterogeneidades na amostra como: poros, partículas ou flutuações de composição, bastando apenas, que haja contrastes de densidade eletrônica entre as fases (heterogeneidades e matriz). Portanto, utilizamos SAXS neste estudo para uma avaliação da evolução estrutural sofrida pelos géis de sílica partindo-se da matriz pura, sonogel de sílica, passando pela etapa de dopagem da matriz pura com nitrato de cádmio, e finalmente investigando as amostras com nanocristais de CdSe obtidos após a difusão de selênio nas matrizes dopadas com cádmio nas concentrações utilizadas na seção 4.3.2. Duas séries de amostras foram medidas correspondendo às amostras com N-N-dimetilformamida-TEOS-água com razão molar de 1:1:10 (**DMF1**), e as amostras com formamida-TEOS-água a razão molar de 7:1:10 (**F7**), respectivamente. Os conjuntos de amostras **F7-água (FAB, FAM e FAA)** e **F7-etanol (FEB, FEM e FEA)** foram obtidas através da difusão de selênio na matriz dopada com cádmio (1% em peso) utilizando-se água e etanol como solvente respectivamente. As amostras com **DMF1 (DAM e DEM)** foram preparadas de maneira equivalente utilizando-se respectivamente água e etanol como solvente.

A utilização de radiação síncrotron nos fornece vantagens de alta intensidade e colimação de feixe pontual. Portanto, os dados foram corrigidos apenas por efeitos de espalhamento de fundo ("background") e absorção, esta última realizada por uma câmara de ionização como foi detalhado na seção 2.5.6 do Capítulo 2. Para a

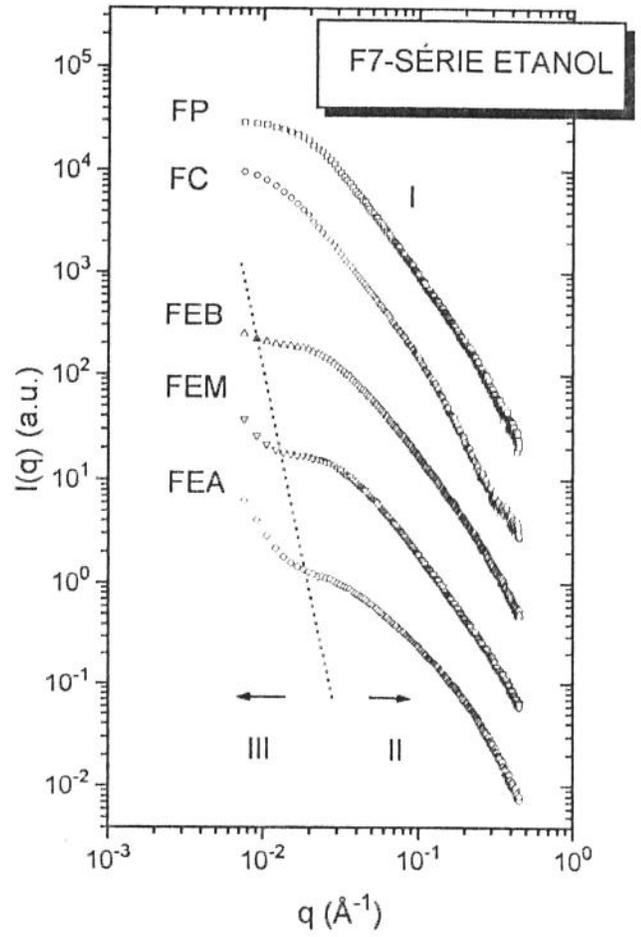
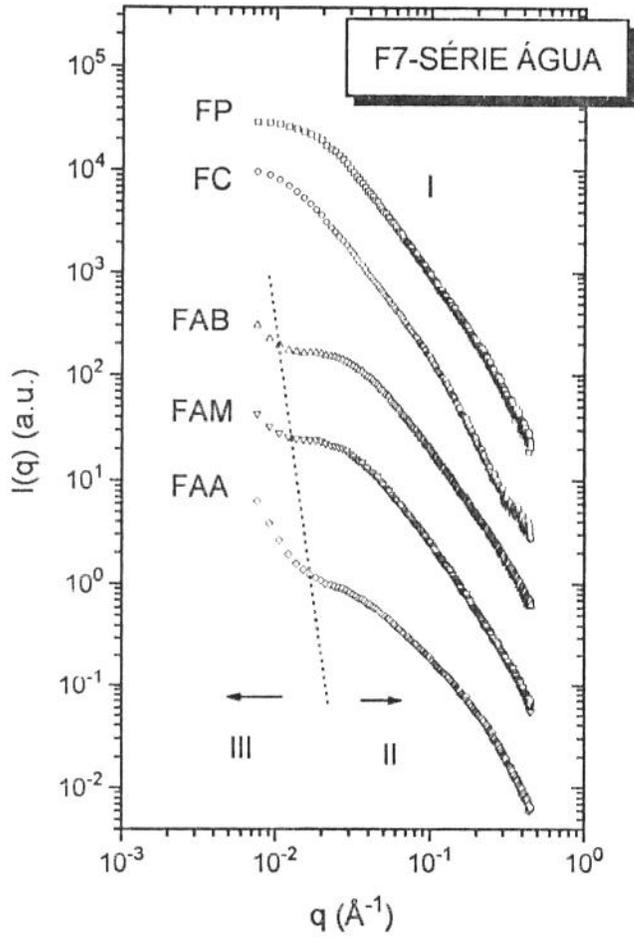


Figura 4.10. Curvas de espalhamento  $I(q)$  vs  $q$  em escala logarítmica para série F7.

realização das medidas as amostras foram cortadas e polidas até atingirem a espessura de 1mm. Os tempos de contagem em cada exposição foram de 300s. Os dados foram obtidos através de curvas de espalhamento que descrevem a intensidade de espalhamento  $I(q)$  em função do vetor de espalhamento  $q$ , dado por  $q = (4\pi/\lambda)\text{sen } \theta$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios-X e  $\theta$  é a metade do ângulo de espalhamento.

As curvas de espalhamento  $I(q)$  vs  $q$  são mostradas em escala logarítmica nas figuras 4.10 e 4.11. A figura 4.10 contém as curvas referentes a série F7 da matriz pura (FP), matriz dopada com cádmio (FC) e dos conjuntos de amostras F7-água (a) e F7-etanol (b).

As curvas FP e FC apresentam um mesmo comportamento como um platô inicial a baixos ângulos e uma descida monotônica (região I). A introdução de cádmio não modifica o comportamento geral da curva de espalhamento, mas nota-se um platô reduzido em FC. Esta redução do platô inicial indica a presença de distâncias de correlação maiores. As curvas do conjunto F7-água (FAB, FAM e FAA), figura 4.10.a, apresentam um comportamento geral distinto. Nota-se duas regiões (II e III) que indicam a presença de novas entidades espalhadoras de tamanhos maiores, que contribuem para uma subida íngreme no sentido de baixos valores de  $q$  (região III).

Para altos  $q$  em geral todas as curvas do conjunto F7-água afastam-se do comportamento linear, excluindo a possibilidade de existência de interfaces totalmente abruptas (lei de potência em  $q^{-4}$ ), tanto quanto, o comportamento fractal ou de autosimilaridade (lei de potência em  $q^{d_f}$ ,  $d_f < 3$ ). Entretanto, a inclinação final da curva ( $x$ ) pode ser usada, junto com o raio de Guinier, para a caracterização da estrutura porosa.

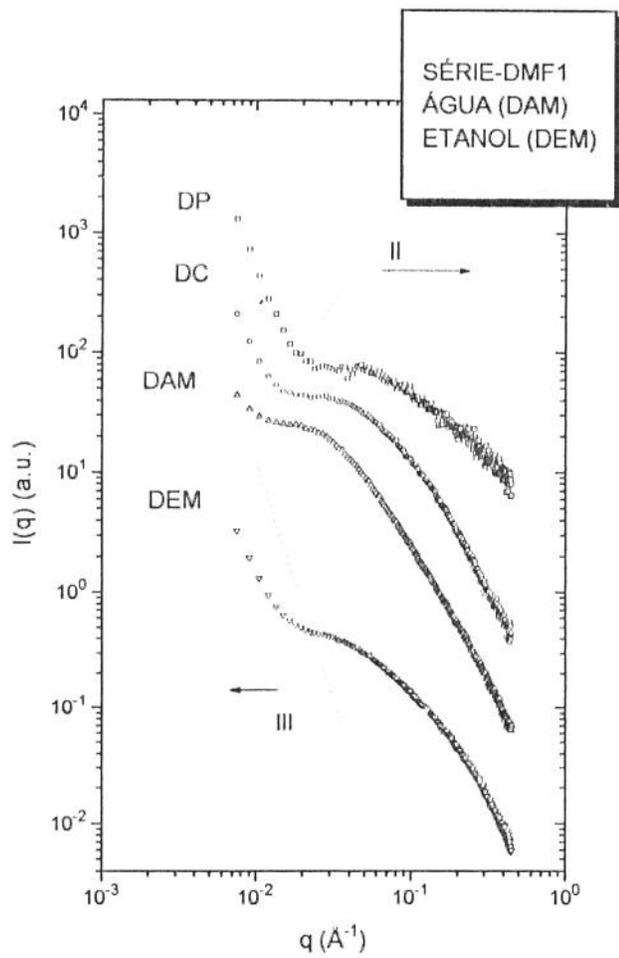


Figura 4.11. Curvas de espalhamento  $I(q)$  vs  $q$  em escala logarítmica para série DMF1.

Na figura 4.11.b as curvas FC e FP, as quais já foram apresentadas e descritas no caso da série F7-água, aparecem aqui apenas para efeitos de observação da evolução geral das amostras. No conjunto F7-etanol para as curvas (FEB, FEM e FEA) observamos o mesmo comportamento encontrado nas curvas do conjunto F7-água. Entretanto, a curva FEB neste caso apresenta uma subida a muito baixos  $q$  (região III) menos pronunciada. Disto infere-se que para uma mesma concentração de selênio as modificações estruturais no sentido do aumento de espalhadores de tamanhos maiores não são tão importantes. Para médias e altas concentrações de selênio (FEM e FEA) nos conjuntos F7-água e F7-etanol o comportamento das curvas é idêntico evidenciando um material com estrutura similar.

A figura 4.11 mostra as curvas de  $I(q)$  vs  $q$  para a série DMF1. Tal como no caso anterior da série F7 as duas primeiras curvas referem-se à matriz pura (DP) e matriz com cádmio (DC) seguidas pelas curvas para amostras preparadas com difusão em água (DAM) e etanol (DEM) para concentrações média de selênio em solução.

As curvas DP e DC não apresentam apenas um platô e uma descida monotônica como observado nas matrizes da série F7. Mas, verifica-se uma subida a muito baixos  $q$  que é atribuída à presença de espalhadores maiores (região III). Na evolução da matriz DP a DC observamos que a introdução de cádmio desloca o platô no sentido de baixos  $q$  indicando distâncias de correlação menores para DC quando comparadas com DP. A introdução de selênio na amostra (curvas DAM e DEM) numa mesma concentração parece não modificar o comportamento geral observado na matriz DC. A presença do platô inicial na curva DAM (região II) indica distâncias de correlação mais definidas do que as encontradas para a curva DEM. Neste caso o platô quase desaparece e dá lugar a uma inflexão na curva, que se desloca para  $q$  maiores. Em

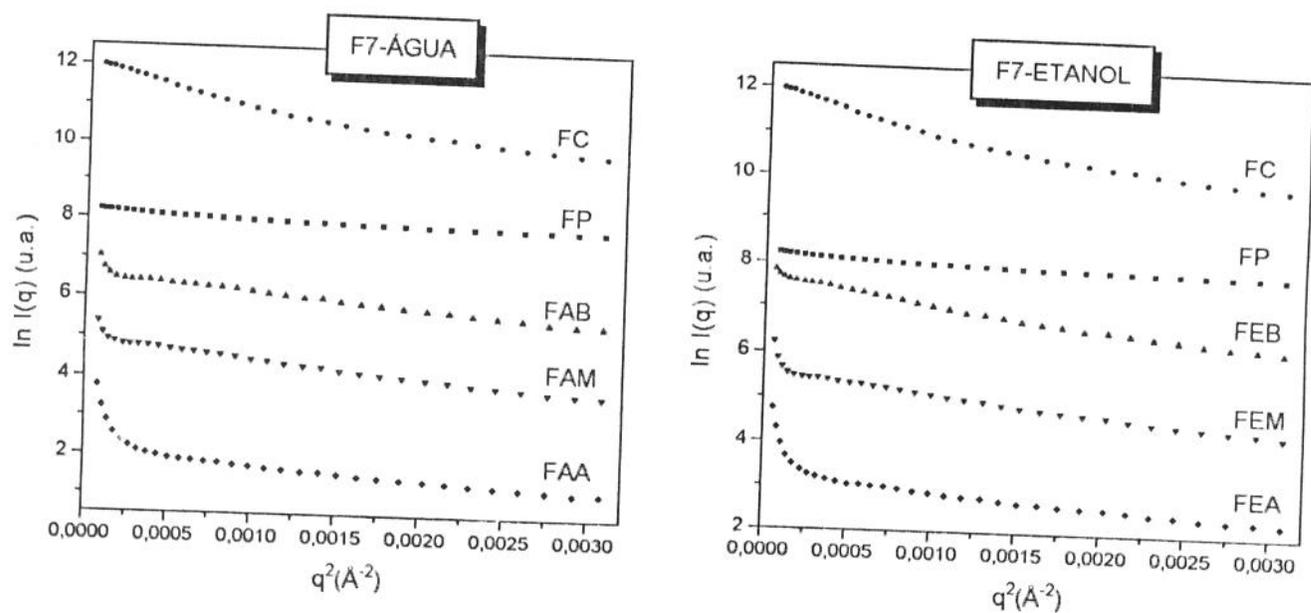


Figura 4.12. Curvas de Guinier  $\ln I(q)$  vs  $q^2$  para a série F7. (a) F7-água, (b) F7-etanol.

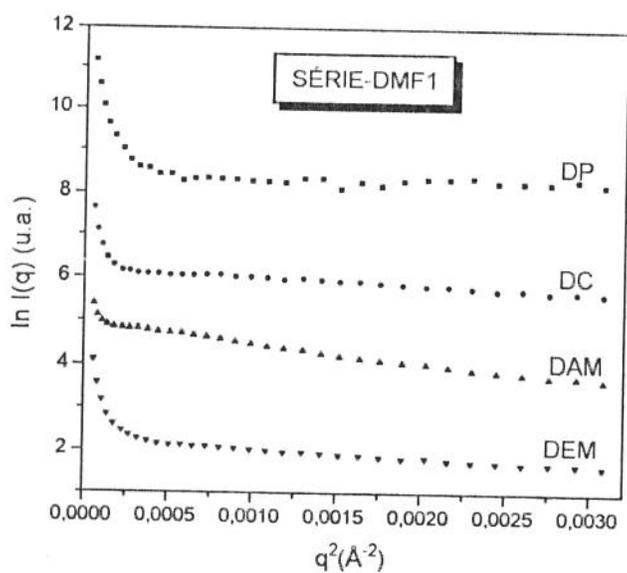


Figura 4.13. Curvas de Guinier  $\ln I(q)$  vs  $q^2$  para a série DMF1.

termos de espalhadores este fato indica que a curva DEM apresenta uma distribuição de tamanhos mais heterogênea.

O comportamento para altos  $q$  é bastante similar ao encontrado nas amostras da série F7, em termos da ausência de interface totalmente abruptas e fractalidade.

#### a) Evolução do Raio de Giro

Nas matrizes estudadas as entidades espalhadoras a que nos referimos são os poros. Portanto a diferença de contraste é aquela devida à fase sólida e a fase de poros (parcialmente preenchida por líquido intersticial). Nas demais amostras os espalhadores podem ser tanto os poros como os nanocristais.

A análise das curvas de espalhamento a pequenos valores de  $q$  permite calcular o raio de giro de das entidades espalhadoras. Para espalhadores esféricos de igual tamanho e sem interação (ou seja sistemas diluídos) a lei de Guinier prediz um comportamento linear para o gráfico  $\ln I(q)$  vs  $q^2$  seção 2.5.1. do Capítulo 2.

Apresentamos nas figuras 4.12 os gráficos de Guinier para as séries F7-água e F7-etanol, e na figura 4.13 a série DMF1. Observa-se que as curvas que correspondem às matrizes FP e FC, figura 4.10, apresentam uma região linear a pequenos  $q$ . As curvas das séries F7-água (FAB, FAM e FAA) e F7-etanol (FEB, FEM e FEA), entretanto, apresentam duas regiões lineares no gráfico de Guinier. Diante da evidência de que os poros e as partículas de CdSe são esféricas tal como mostram as micrografias de transmissão descartamos a possibilidade de que a forma das curvas  $\ln I(q)$  vs  $q^2$  seja devida à forma dos espalhadores. Consideramos portanto, que se trata de um sistema com duas populações de espalhadores com tamanhos diferentes [24]. Então a partir de cada região linear no gráfico de Guinier foram

Tabela 4.5. Parâmetros estruturais obtidos por SAXS.

TIPO DO GEL		$R_{p1}$ (Å)	$\Delta q$ (Å <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-2}$	$R_{p2}$ (Å)	$\Delta q$ (Å <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-2}$	x
F7-ÁGUA	FP	61	0.42-1.8	-	-	-2.10
	FC	101	0.42-1.10	-	-	-2.10
	FAB	272*	0.42-0.80	37	0.80-4.40	-2.06
	FAM	277*	0.42-0.80	34	0.80-4.46	-1.99
	FAA	292*	0.42-0.90	31	1.00-5.40	-1.71
F7-ETANOL	FEB	252*	0.42-0.89	37	1.18-3.00	-2.55
	FEM	121*	0.42-1.00	37	1.18-2.50	-2.75
	FEA	168	0.42-1.30	43	1.78-3.00	-2.84
DMF1	DP	192	0.42-1.41	25	2.70-3.40	-1.20
	DC	200	0.42-1.14	25	2.00-3.30	-2.48
	DAM	148*	0.42-0.80	37	1.60-3.60	-2.56
	DEM	204	0.42-1.14	27	1.78-4.43	-2.51

(\*) Valores de  $R_g$  obtidos a partir de uma faixa muito pequena de  $q$ , que representam os maiores valores que podem ser calculados para os dados experimentais disponíveis. O cálculo de valores confiáveis de  $R_g$  requer uma região linear bem definida. O erro estimado para os valores de  $R_g$  é 10%.

calculados valores de raio de giro,  $R_{g1}$  e  $R_{g2}$ . O mesmo acontece na série DMF1, figura 4.13, onde todas as curvas de Guinier mostram duas regiões lineares a pequenos  $q$  e permitem também calcular os raios de giro  $R_{g1}$  e  $R_{g2}$ . Os valores dos raios de giro  $R_{g1}$  e  $R_{g2}$  foram calculados nas faixas de  $\Delta q$  mostradas na tabela 4.5. Para  $q$  maiores a inclinação final da curva  $x$  (lei de potência em  $q^x$ ) foram obtidas através dos gráficos das figuras 4.10 e 4.11 e também são encontradas na tabela 4.5.

#### b) Distribuição de Tamanhos

Evidenciada a polidispersidade das amostras estudadas através da forma das curvas de espalhamento, procuramos determinar uma distribuição de tamanhos para os espalhadores que permitisse decrever o sistema. Para isso decidiu-se desprezar a contribuição dos espalhadores maiores (região III) e tratar os dados a partir do início da região II assumindo uma distribuição log-normal e utilizando o método da análise dos momentos [25], descrito na seção 2.5.2 do Capítulo 2.

Na prática as curvas foram extrapoladas aos extremos através da lei de Guinier para  $q \rightarrow 0$  e da lei de Porod para  $q \rightarrow \infty$ . Os parâmetros estruturais obtidos das curvas experimentais permitem calcular diferentes raios ( $R_i$ , com  $i = d, l, f, v, g$ ) relacionados a momentos representados pelo comprimento médio de intersecção  $\langle d \rangle$ , o comprimento de correlação  $\langle l \rangle$ , a superfície de correlação  $\langle f \rangle$ , o volume de correlação  $\langle v \rangle$  e o raio de giro  $\langle R_g \rangle$ . Os valores de  $R_i$  são mostrados na tabela 4.6. Através do gráfico  $\ln R_i$  vs  $k_i$  para a função log-normal de distribuição de tamanhos  $N(R)$ , obteve-se os parâmetros  $\mu$  (média geométrica) e  $\sigma$  (desvio padrão) que também foram incluídos na tabela 4.6. Desta forma foram estimadas as distribuições de tamanho de raios dos espalhadores presentes nas séries de amostras F7-água, F7-etanol e DMF1, figuras 4.14 e 4.15 respectivamente.

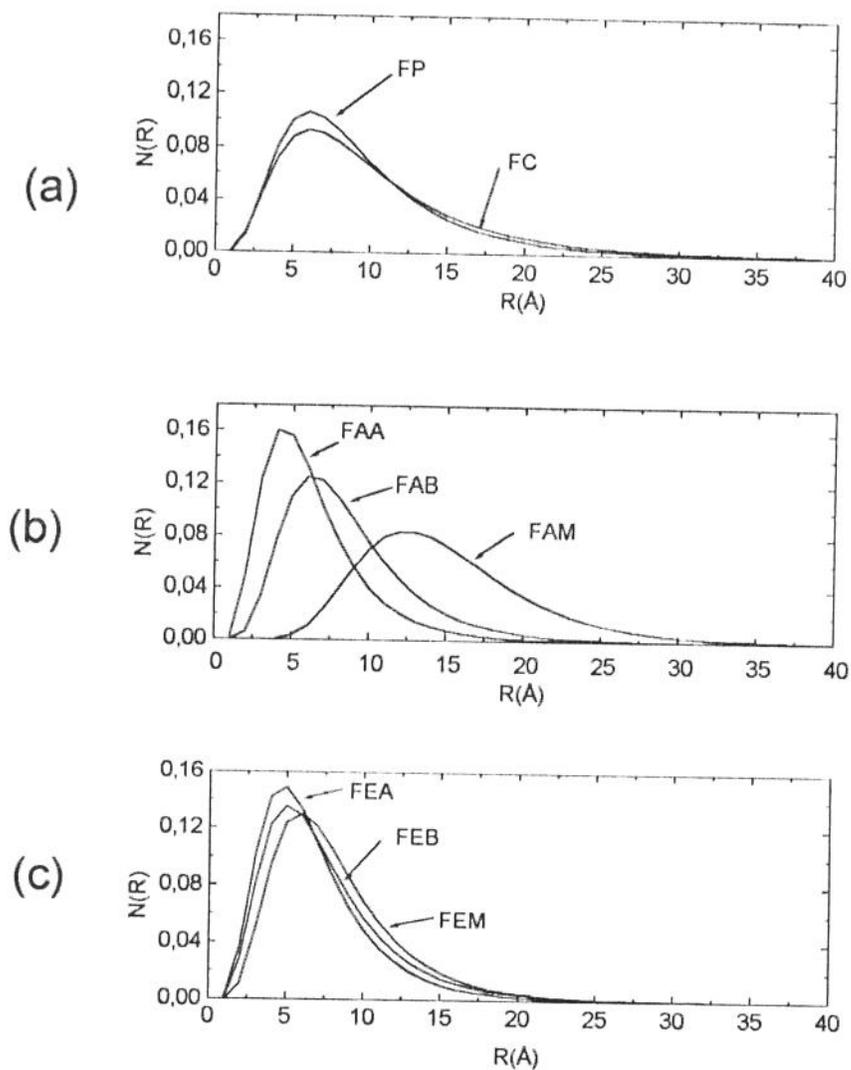


Figura 4.14. Distribuições de tamanhos de espalhadores para amostras da série F7. (a) matrizes (FP, FC), (b) série água (FAB, FAM, FAA) e (c) série etanol (FEB, FEM, FEA).

As funções  $N(R)$  obtidas tem um máximo para valores de  $R$  (menores que 30 Å) e corresponderiam a uma população de espalhadores com uma distribuição bastante larga. Entretanto, os resultados das outras técnicas experimentais utilizadas neste trabalho não levam a confirmar este cálculo. Apesar da densidade eletrônica do CdSe ( $1,6 \text{ e/cm}^3$ ) ser maior que a densidade eletrônica dos poros e o contraste nanocristais-matriz maior quando comparados ao contraste poro-matriz, a presença de nanocristais de CdSe não foi claramente evidenciada.

A partir dos dados de absorção óptica linear podemos identificar estruturas que nos levam a considerar que haja uma ou duas populações de nanocristais com uma distribuição muito estreita (calculada em aproximadamente 10%). Acreditamos então, que as largas distribuições dos espalhadores obtidas estejam dominadas pela contribuição dos poros em detrimento dos nanocristais.

Como a concentração de selênio encontrada na amostra foi de aproximadamente 4000 ppm (Anexo 1), admitimos o mesmo valor para a concentração de nanocristais de CdSe, supondo que todo selênio esteja na forma de CdSe. Por outro lado, as estimativas das frações porosas nas amostras, realizadas através das medidas de densidade, mostram-se bastante significativas. Portanto, o espalhamento de raios-X a baixos ângulos não resultou eficaz para estudar os nanocristais de CdSe nas concentrações utilizadas nas amostras deste trabalho.

Ainda em nossa opinião a escolha de uma distribuição log-normal pode não ter sido a mais adequada para descrever este sistema de matriz-nanocristais-poros por apresentar um máximo acentuado para valores menores de  $R$ .

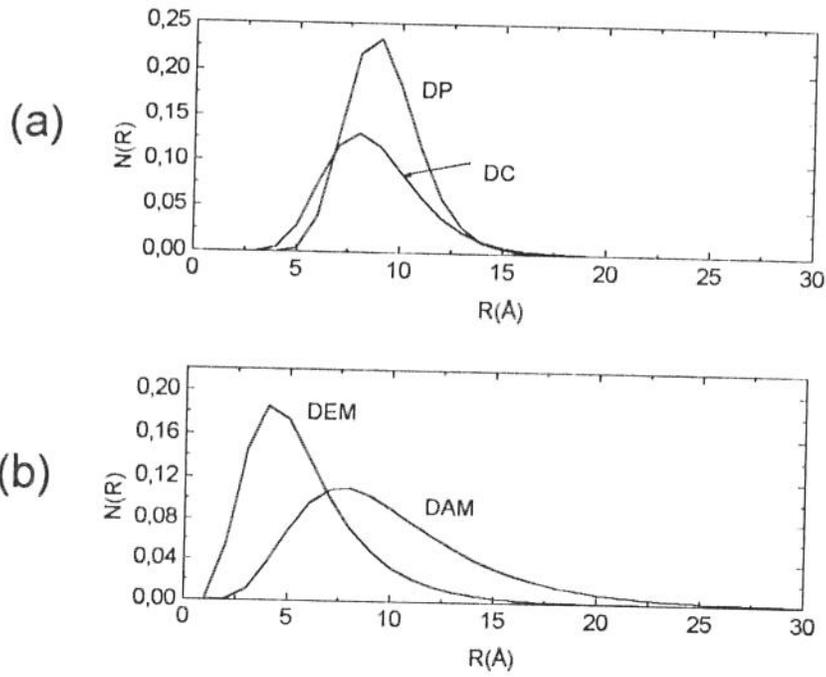


Figura 4.15. Distribuições de tamanhos de espalhadores para amostras da série DMFI. (a) matrizes (DP, DC), (b) série água (DAM) e série etanol (DEM).

Tabela 4. 6. Parâmetros estruturais obtidos a partir das curvas de espalhamento experimentais ( $Q_0, Q_1, Q, I(0)$ ), os raios  $R_i$  (Å) calculados e  $\mu$  e  $\sigma$ .

	$Q_0$	$Q_1$	$Q$	$I(0)$	$R_d$	$R_l$	$R_f$	$R_v$	$R_g$	$\mu$	$\sigma$
<b>FP</b>	0.33	3.12	97	3086	7.7	19.8	27.0	35.3	61	8.0	1.71
<b>FC</b>	0.39	4.96	226	11498	11.0	26.0	38.0	51.0	101	8.0	1.80
<b>FAB</b>	0.71	5.26	102	1881	6.9	15.5	19.0	23.0	37	7.8	1.56
<b>FAM</b>	0.54	5.57	134	2724	11.5	21.0	25.0	27.0	34	14.2	1.43
<b>FAA</b>	0.78	4.86	75	1176	6.2	13.0	15.5	19.2	31	5.6	1.64
<b>FEB</b>	0.62	4.70	100	2208	7.0	15.8	20.0	25.0	37	6.6	1.66
<b>FEM</b>	0.69	5.07	101	1958	6.5	15.4	19.0	23.7	37	7.3	1.64
<b>FEA</b>	0.87	5.82	95	1287	6.8	15.2	16.5	20.5	43	6.0	1.64
<b>DP</b>	0.82	6.41	139	2815	8.2	16.2	20.5	25.4	25	9.0	1.20
<b>DC</b>	0.44	2.85	40	482	7.0	13.5	15.0	17.3	25	8.5	1.44
<b>DAM</b>	0.81	6.55	139	2724	7.7	17.0	20.0	25.0	37	9.2	1.53
<b>DEM</b>	0.68	3.62	44	510	5.4	11.0	13.0	15.0	27	5.2	1.58

## Referências

1. Ekimov, A., Orushchenko, A.A., Sov. Phys. Semicond., 16, 775 (1982)
2. Éfros, A., Éfros, A., Sov. Phys. Semicond., 16, 772 (1982)
3. Brus, L., J. Chem. Phys., 80, 4403 (1984)
4. Bagnall, C. M., Zarzycki, J., S.P.I.E., 1328, 108 (1990)
5. Nogami, M., Katsumi, N., Takata, M., J. Non-Crystalline of Solids, 122, 101 (1990)
6. Tohge, N., Asuka, M., Minami, T., J. Non-Crystalline of Solids, 147&148, 652 (1992)
7. Nogami, M., Katsumi, Nagasaka, Suzuki, T., J. Am. Ceram. Soc., 75 (1), 220 (1992)
8. Nogami, M., Suzuki, S., Nagasaka, K., J. Non-Crystalline of Solids, 135, 182 (1991)
9. Coffler, J. L., Beauclamp, G., Zerda, T. W., J. Non-Crystalline of Solids, 142, 208 (1992)
10. Blanco, E., Tese de Doutorado, Universidad de Cádiz (1993)
11. Zarzycki, J. in Glasses and Amorphos Material (V.9) e. J. Zarzycki in Material Science and Tecnology : a comprehensive treatment ed. R.W. Cahan (VH,N.Y., 1991)
12. Bagnall, C. M., Zarzycki, J., J. Non-Crystalline of Solids, 121, 221 (1990)
13. Flytzanis, C., Hoche, F., Klim, M. C., Richard, D., Roussignol, PH., Non Linear Optics in Composite Materials. I. Semiconductor and Metal Crystallites in Dielectrics in Progress on Optics XXIX ed. E. Wolf (Elsevier, N. Y. 1991)
14. Yoffe, A.D., Advances in Physics, 42(2), 173 (1993)

15. Harrison, W. A., *Electronic Structure and Properties of Solids* (Freeman, London) (1980)
16. Ekimov, A. I., Orushchenko, A. A., *JETP Lett.*, 40, 1136 (1984)
17. Borrelli, N. F., Hall, D. W., Holland, H. J., Smith, D. W., *J. Appl. Phys.*, 61(12) 5393 (1987)
18. Ekimov, A., Hoche, F., Schanne-Kein, M. C., Richard, D., Flytzanis, C., *J. Opt. Soc. Am. B* 10 (1), 100 (1993)
19. Liu, L., Risbud, H., *Philosophical Magazine Letters*, 61 (6), 327, (1990)
20. Kawasaki, H., Hishikawa, H., Iura J., *J. Non-Crystalline of Solids*, 100, 220 (1988)
21. Sherer, G.W. in *Proc. of European Sol-Gel Summer School, Château Bierville-France*, 47 (1993).
22. De La Rosa-Fox, N., Esquivias, L., *J. Non-Crystalline of Solids*, 121, 211 (1990)
23. Craievich, A., Santos, D. I., Aegerter, M.A., Lours, T., Zarzycki, J., *J. Non-Crystalline of Solids*, 100, 424 (1988)
24. Guinier, A., Fournet, G., *Small-Angle Scattering of X-Rays* (Wiley, N.Y.1955)
25. Walter, G., Kranold, R., Baldrian, Steihhart, M., *J. Appl. Cryst.*, 18, 205 (1985)

## CAPÍTULO 5

### DISCUSSÃO, CONCLUSÕES E ESTUDOS FUTUROS

## 5.1 Discussão

Neste trabalho foi possível desenvolver um processo para obtenção de matrizes sonogéis de sílica com diferentes agentes de secagem (DCCA) e a posterior introdução de nanocristais de CdSe. Discutiremos os pontos conclusivos.

Sob o ponto de vista da otimização da matriz verificamos que os muitos fatores envolvidos no processo tornam difícil a análise da ação dos agentes DCCA em combinação com o uso de ultrassom. Entretanto, observa-se que a presença de cada agente DCCA influi tanto na hidrólise como na policondensação de maneira distinta. Os sonogéis com N-N-dimetilformamida (DMF) favorecem a hidrólise, mas a policondensação é prejudicada, exigindo tempos maiores para ocorrer a gelificação. Isto pode ser entendido pela própria configuração das moléculas e o aumento de viscosidade observados na DMF. Quanto maior a concentração de N-N-dimetilformamida esses efeitos são acentuados. A configuração estrutural dos sonogéis obtidos com DMF apresenta uma superfície específica elevada, microporosidade (poros menores que 10 Å) e uma estrutura bastante densa. Uma distribuição bimodal de poros é evidenciada pelos resultados de SAXS.

Em contrapartida, o uso de formamida como agente de secagem proporcionou tempos de gelificação menores, resultado da aceleração da hidrólise e policondensação. A gelificação é favorecida com o uso de doses maiores de energias ultrasônicas em sonogéis com formamida. Estes efeitos refletem uma estrutura dos sonogéis com poros bastante abertos e característica de

mesoporosidade, a superfície específica é menor do que a encontrada em sonogéis com DMF e os poros são em média maiores. Os resultados de SAXS mostram apenas uma distribuição de poros e os sonogéis apresentam-se menos densos.

Do ponto de vista de processo a formamida (F) tem uma ação mais moderada do que a DMF pois durante a secagem dos sonogéis com DMF, estes fraturam-se mais facilmente que os sonogéis com formamida. Nos sonogéis aditivados com DMF, a contração alcança até 50% de seu volume inicial. Nos sonogéis com a formamida a contração é bem menor (20%). Durante o tratamento térmico, nos sonogéis com formamida, a perda de peso é menor do que nos sonogéis com DMF indicando que este agente intervém nas reações e/ou tem facilidade de permanecer aderido às superfícies por pontes de hidrogênio e apresentando maior efetividade para eliminar desta superfície os compostos orgânicos residuais e radicais OH. Em ambos os casos (DMF e F) foram obtidos sonogéis monolíticos que sofreram um processo de densificação iniciada na faixa de 650 a 800°C.

Concluimos que a ação da formamida nos sonogéis parece mais interessante do que a ação da DMF quando o objetivo é obter xerogéis sólidos na forma de "bulk" e monolíticos. Já quando o interesse é direcionado para a obtenção de filmes ou películas a ação da N-N-dimetilformamida nos parece bastante adequada, uma vez que as espessuras são menores e a DMF promove algumas propriedades interessantes no gel, como por exemplo microporosidade e uma estrutura bastante densa.

Foi estudada a ação do nitrato de cádmio através da introdução de eletrólitos nos sonogéis e sua otimização para o uso nas matrizes. Os efeitos da concentração de cádmio na cinética de reação (hidrólise e policondensação) não foram muito evidenciados. Se por um lado a baixa concentração de cádmio pôde alterar o equilíbrio iônico e favorecer a formação de agregados, por outro uma alta concentração de cádmio inibe a gelificação possivelmente por elevar o pH do sol. A desestabilização promove uma aceleração na policondensação, bastante efetiva no caso de sonogéis com DMI<sup>+</sup> e moderada em sonogéis com formamida. Portanto o ponto ideal da concentração de cádmio a ser adotado sob o ponto de vista cinético não é muito claro. Os efeitos do cádmio são mais evidentes quando estudamos texturalmente os sonogéis. Evoluções na estrutura porosa da matriz com cádmio foram observadas quando comparadas com matrizes sem cádmio. Os resultados de adsorção-dessorção de nitrogênio mostraram que a ocorrência mais evidente é um alargamento da distribuição de poros aliado ao aumento na dimensão média dos poros atribuída aos efeitos eletrostáticos dos ions Cd<sup>+2</sup>. Portanto o uso de sais parece ser bastante conveniente para obtenção de matrizes inonolíticas, uma vez que a estrutura porosa ampliada reduz as tensões capilares diminuindo a ocorrência de fraturas durante a secagem. Os xerogéis obtidos com maior concentração de cádmio apresentam densidades maiores.

Através do processo de impregnação os nanocristais de CdSe foram obtidos na matriz de sonogéis de sílica a partir de soluções com selenocianato de potássio (KSeCN). Os resultados de SAXS mostraram que embora a dopagem inicial das matrizes com nitrato de cádmio não tenha alterado significativamente suas estruturas, quando passamos a análise das amostras dopadas ao final da

etapa de difusão líquida (quando já ocorreu a formação dos nanocristais) observamos uma configuração estrutural completamente distinta. No caso dos sonogéis com formamida as alterações são mais pronunciadas do que nos sonogéis com DMF. Isto pode ser devido a uma maior rigidez do "esqueleto" dos sonogéis de DMF que dificultam alterações na estrutura.

Entre as amostras dopadas, as diferentes concentrações da solução KSeCN levaram a pequenas alterações estruturais. Entretanto, para as concentrações utilizadas foram observados aumentos nas densidades dos materiais dopados. Isto pode ser atribuído ao fato que com o crescimento dos nanocristais, na estrutura há um aumento da fração sólido/poros nas amostras. A fração sólido/poros em ambos os casos (adição de DMF ou F) é maior para os sonogéis dopados, nos quais a impregnação foi feita usando-se o solvente etanol. Isto deve-se principalmente a que a estrutura dos sonogéis expande-se mais facilmente quando submergida em água do que em etanol.

Os nanocristais de CdSe obtidos mostraram-se suficiente pequenos para promoverem efeitos de confinamento quântico. O deslocamento para grandes energias ("blue shift") da banda de absorção do material "bulk" foi observado nos espectros de absorção óptica. Nesses espectros a presença de dois picos, os quais são atribuídos às transições de primeira ordem, revela contribuições de duas populações distintas de nanocristais.

Os tamanhos dos nanocristais estimados através da determinação das primeiras transições nos espectros de absorção, da ordem de 3 nm são bastante próximos das dimensões dos poros obtidas por SAXS e adsorção-dessorção

gasosa. Isto demonstra o compromisso entre a porosidade da matriz e o tamanho dos nanocristais crescidos. Fato este também evidenciado pela microscopia de transmissão.

A análise das amostras por espalhamento de raios-X a baixos ângulos não permitiu diferenciar as contribuições dos poros e nanocristais embora estas entidades espalhadoras apresentem diferentes contrastes de densidade eletrônica (nanocristais-matriz, poros-matriz). A concentração de selênio (aproximadamente 4000 ppm) é evidentemente muito menor que a fração de poros (30%). Então, para um melhor entendimento do sistema faz-se necessário estudar seletivamente as contribuições dos poros e nanocristais.

Em linhas gerais o processo adotado para introdução de nanocristais semicondutores na matriz de xerogéis mostrou-se bastante eficiente. Conseguimos apontar uma série de fatores que devem ser levados em conta na obtenção destes materiais. Principalmente, propiciar a afinidade química dos componentes e evitar alterações "bruscas" das condições físico-químicas durante o processo. Os tempos totais de preparação das amostras ainda nos parecem longos (aproximadamente dez dias) para aplicações tecnológicas emergentes. Apesar do custo elevado, a pureza dos materiais obtidos, e sua aplicação visando alta tecnologia nos fazem acreditar na viabilidade do uso deste processo em áreas restritas.

## 5.2. Conclusões

Os tempos de gelificação indicam que na obtenção de sonogéis de sílica a partir de TEOS, a utilização da N-N-dimetilformamida e formamida como agentes controladores de secagem (DCCA) modifica a cinética de gelificação e produz um aumento na reação de policondensação, em maior grau para a formamida. A gelificação é favorecida com o uso de doses maiores de energia ultrasônica em sonogéis de formamida.

As medidas de adsorção-dessorção gasosa, SAXS e densidade aparente mostram que a dimetilformamida produz sonogéis densos com uma distribuição larga de poros tornando os sonogéis bastante frágeis.

O registro dos tempos de gelificação e medidas de adsorção-dessorção gasosa demonstram que a formamida aumenta a velocidade de agregação e provoca a formação de sonogéis com alta porosidade, com poros de tamanhos maiores que a dimetilformamida. Facilita assim a possibilidade de obter xerogéis monolíticos. Os resultados de adsorção-dessorção gasosa e SAXS também indicam que a distribuição de tamanhos nas estruturas é mais estreitas que as dos géis com DMF. Logo, os sonogéis com formamida são mais a indicados para serem usados como matrizes para obtenção de materiais dopados.

Os resultados obtidos da análise de técnicas térmicas indicam que a formamida apresenta-se também mais efetiva na eliminação de compostos residuais da estrutura de sílica.

As medidas de adsorção gasosa (BET) e SAXS mostram que os sais de cádmio contribuem para uma expansão dos poros. Os tempos de gelificação medidos para matrizes com adição de nitrato de cádmio mostram que a presença de cádmio acelera a cinética de gelificação para baixas concentrações e a retarda para altas concentrações, especialmente no caso da formamida.

Nos tratamentos de densificação realizados em fornos com temperatura controlada os xerogéis monolíticos densificados foram obtidos a partir da faixa de 650 a 800 °C atingindo densidades de 1,7 g/cm<sup>3</sup>.

Através do processo de impregnação das matrizes com cádmio foram obtidos sonogéis de sílica dopados com nanocristais de CdSe por métodos de difusão simples via líquida a temperatura ambiente. As frações sólido/poros são maiores para os sonogéis dopados usando etanol como solvente na impregnação e aumentam proporcionalmente à concentração de KSeCN.

Os nanocristais de CdSe foram identificados por difração de elétrons. CdSe hexagonal e CdO (cúbico) foram encontrados nas matrizes dopadas com nitrato de cádmio.

Nos espectros de absorção foram observados confinamento quântico nos nanocristais de CdSe, evidenciado pelo deslocamento para grandes energias ("blue shift") da banda de absorção do material "bulk". Duas populações distintas de nanocristais foram identificadas através de dois picos no espectro de absorção óptica atribuídos às transições de primeira ordem de cada população de nanocristais.

### 5.3. Estudos Futuros

Os resultados obtidos neste trabalho são bastante animadores para sugerirmos novas linhas de pesquisa

- Otimização de parâmetros físico-químicos no sentido de aprimorar-se a distribuição porosa além de dar maior qualidade óptica à matriz.
- Otimização do processo de densificação dos xerogéis dopados e o estudo da evolução dos nanocristais dispersos na matriz.
- Estudo da distribuição de tamanhos de poros e nanocristais por espalhamento anômalo de raios X a baixos ângulos (ASAXS).
- Caracterização de propriedades ópticas não-lineares dos xerogéis dopados por exemplo, o índice de refração não linear e medidas de tempos de relaxação.
- A obtenção de outros compostos semicondutores em matrizes dielétricas utilizando-se o mesmo método empregado.

## APÊNDICE 1

O espectro de absorção dos raios X de um elemento apresenta descontinuidades correspondendo ao efeito fotoelétrico para camadas internas (K, L, M etc...).

Num material composto de várias espécies atômicas, a variação do coeficiente de absorção na borda de absorção de um elemento dado está relacionada com a percentagem em peso desse elemento no material.

$$\Delta = (\Delta\mu x) = \left[ \left( \frac{\mu}{\rho_a} \right)_A - \left( \frac{\mu}{\rho_a} \right)_D \right] \rho_a \frac{p}{100} x \quad (1)$$

onde :

p é a percentagem em peso do elemento na amostra,

$\left( \frac{\mu}{\rho_a} \right)_A$  é o valor do coeficiente de absorção linear antes da borda ( $\lambda > \lambda_B$ ),

$\left( \frac{\mu}{\rho_a} \right)_D$  é o valor do coeficiente de absorção linear depois da borda ( $\lambda < \lambda_B$ ),

x é a espessura da amostra e  $\rho_a$  é a densidade da amostra

O espectro de absorção de raios X da amostra x, foi registrado entre 12630 eV e 12680 eV, com um passo de 1eV, e tempo de aquisição de 1 min por ponto, conforme apresentado na figura 1. A variação da absorção na borda do selênio é muito pequena, assim como se espera para uma baixa percentagem de selênio na amostra. Essa contribuição do selênio se sobrepõe a uma forte absorção da matriz (inclinação da rede antes da borda), dificultando a medida exata da variação  $\Delta$ .

Subtraindo a rede correspondente encontra-se, no ponto de inflexão da borda, o valor  $\Delta \sim 0,06$ .

Os valores dos coeficientes lineares se encontram tabelados (ex: Tabelas Internacionais de Cristalografia, vol I).

$$\Delta \sim 0,06, \rho_a \sim 1,5 \text{ g/cm}^3, x = 0,087 \text{ cm e } \left( \frac{\mu}{\rho_a} \right)_A = \left( \frac{\mu}{\rho_a} \right)_D \pm 129 \text{ cm}^{-1}$$

$$p = \frac{100\Delta}{\left[ \left( \frac{\mu}{\rho_a} \right)_A - \left( \frac{\mu}{\rho_a} \right)_D \right] \rho_a x} \cong 4000 \text{ ppm}$$

O erro nesse resultado, é essencialmente devido a incerteza no valor da densidade. Consideramos então:

$$p \cong 4000 \text{ ppm} \pm 2000 \text{ ppm}$$

Foi também registrado nas mesmas condições o espectro de absorção de uma referência de CdSe puro em pó.

Os dois espectros foram normalizados a  $\Delta=1$  para que sejam comparáveis (figura 2).

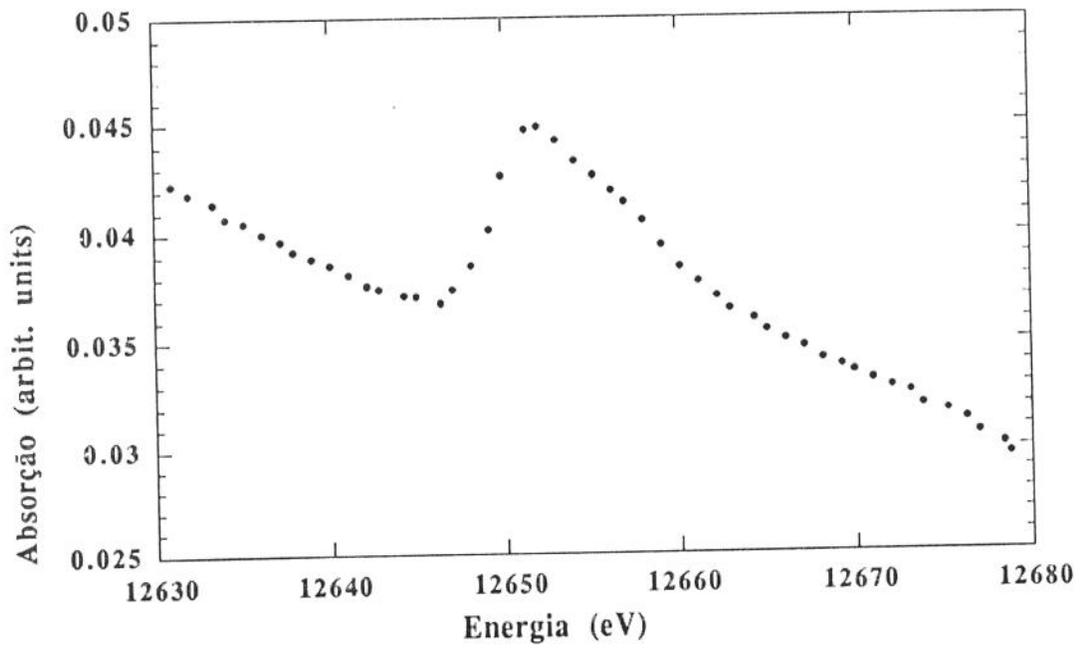
Devido à baixa taxa de selênio na amostra estudada, as estruturas acima da borda de absorção não estão bem definidas e não podem ser realmente comparadas às do espectro do CdSe puro, o que permitiria uma identificação por completo dessa fase na amostra.

Apenas a região da borda de absorção pode ser discutida. Essa região está relacionada com o grau de valência formal do selênio na amostra [1]. Nota-se uma variação de +5eV, por exemplo entre selênio em CdSe (valência formal - II) e

$\text{Na}_2\text{SeO}_4$  (valência formal + VI) [2]. Aqui a porção da borda de absorção do selênio na amostra permite excluir a presença de óxidos de selênio. Essa porção coincide com aquela do selênio em CdSe (o pequeno desvio, inferior ao passo de 1eV da medida, não é significativo) e permite identificação dessa fase.

#### A.1.Referências

1. Cartier, C. e Veralogner, M., J. Chim Phys. 86, 1607 (1989).
2. Ramos, A., Levelut, C. e Petiau, J., J. Non Cryst. Solids 151, 13 (1992).



*Figura A.1. Espectro de absorção de raios X da amostra FEM.*

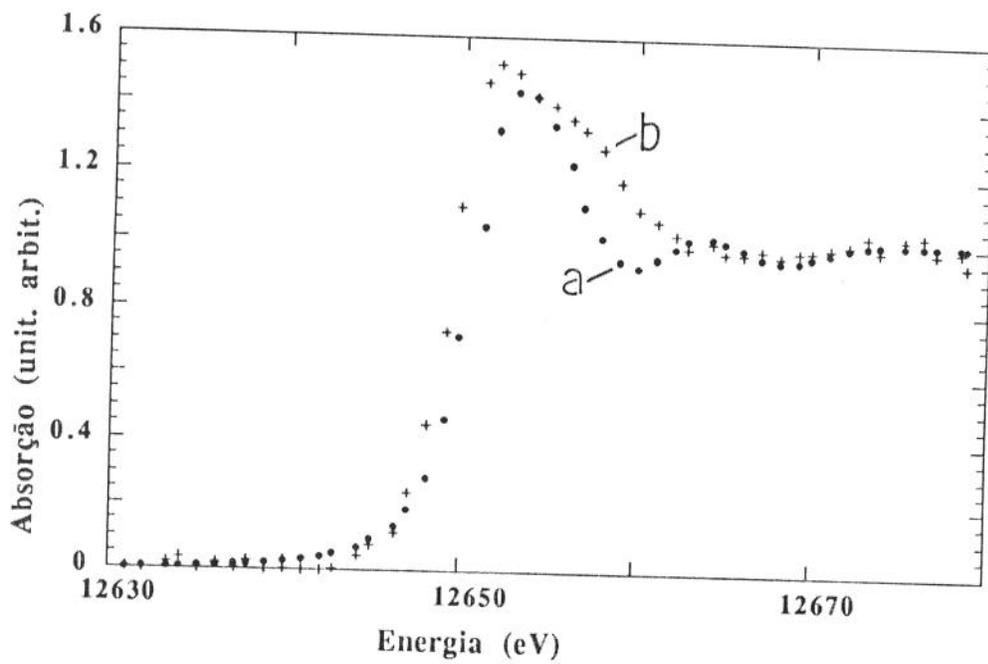


Figura A.2. Espectro de absorção de raios X; (a) CdSe puro, (b) FEM.