



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Departamento de Físico-Química**

***Estudo do transporte de cargas elétricas por sílicas  
amorfas hidratadas sob campo elétrico de alta  
intensidade***

**CARLOS EDUARDO PERLES**

**TESE DE DOUTORADO**

**ORIENTADOR: PEDRO LUIZ ONÓFRIO VOLPE**

Campinas - agosto/ 2010.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

P421e Perles, Carlos Eduardo.  
Estudo do transporte de cargas elétricas por sílicas amorfas hidratadas sob campo elétrico de alta intensidade / Carlos Eduardo Perles. -- Campinas, SP: [s.n], 2010.

Orientador: Pedro Luiz Onófrio Volpe.

Tese - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Química.

1. Sílica gel. 2. Adsorção. 3. Elétron hidratado.  
4. Elétron aquoso. I. Volpe, Pedro Luiz Onófrio.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de  
Química. III. Título.

**Título em inglês:** Study of the electrical charge transporte by amorphous silica on high intensity electric field

**Palavras-chaves em inglês:** Silica gel, Adsorption, Hydrated electron, Aqueous electron

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:** Pedro Luiz Onófrio Volpe (orientador), Teresa Dib Zambon Atvars (IQ-UNICAMP), Paulo de Tarso Vieira e Rosa (IQ-UNICAMP), João Barros Valim (FFCL-USP-RP), Silvia Maria Leite Agostinho (IQ-USP-SP)

**Data de defesa:** 25/08/2010



*Aos meus pais, José e Aparecida, que me deram todas as oportunidades e incentivos para que eu chegasse até aqui.*

*Aos meus irmãos pelo apoio e incentivo.*

*À minha namorada Letícia pelo amor, companherismo e incentivos sem os quais o, certamente, meu caminho ao longo desses anos teria sido mais difícil. Obrigado por estar ao meu lado e compartilhar comigo todos os momentos, bons ou ruins, ao longo desses quatro anos.*

*Aos colegas de laboratório que passaram pelo nosso grupo ao longo desses quatro anos ou que ainda encontram-se por lá.*

*Aos amigos de turma, laboratório e de corredor os quais sempre me apoiaram e estiveram dispostos a ajudar no que fosse preciso. Em especial a Bio, Jean, Bob, Marcos, Marco Barbosa, Emerson, Clecio, Jucelio, Rafael e Heitor.*

**DEDICO ESTE TRABALHO.**



# ***AGRADECIMENTOS***

*Inicialmente gostaria de agradecer ao professor Pedro Volpe pela confiança que depositou em mim ao longo desses anos de amizade e convivência oferecendo-me total liberdade no desenvolvimento do trabalho apresentado nessa tese, característica que considero essencial na formação de profissionais criativos e com espírito crítico.*

*Ao professor José A. Fracassi sou enormemente grato pela amizade e pelos conselhos, dicas e discussões, sem as quais certamente esse trabalho não teria sido desenvolvido como foi. Agradeço, também, por me introduzir ao “mundo” da instrumentação e pela total disposição em nos ajudar no desenvolvimento desse trabalho.*

*Também gostaria de agradecer ao professor Antônio J. F. Bombard pela amizade que, mesmo distante, sempre esteve a disposição para nos ajudar com idéias, conversas e discussões.*



# *Curriculum vitae*

- **Formação acadêmica**

**Carlos Eduardo Perles**

Telefone celular: (19) 9168-5142

e-mail: [ceperles@gmail.com](mailto:ceperles@gmail.com)

- **Trabalhos apresentados em Congressos**

*Perles, C.E.; Volpe, P.L.O.; Estudo da atividade antibacteriana de uma série homóloga de n-alquilsulfatos utilizando microcalorimetria de fluxo. 27º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e 26º Congresso Latino Americano de Química - Salvador, Bahia, 2004.*

*Perles, C.E.; Volpe, P.L.O.; Efeito da micelização sobre a toxicidade de n-alquilsulfatos por microcalorimetria de fluxo. 28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Poços de Caldas, Minas Gerais, 2005.*

*Perles, C.E.; Volpe, P.L.O.; Estudo Microcalorimétrico de processos de biorredução por *Saccharomyces cerevisiae*. 28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Caldas, Minas Gerais, 2005.*

*Perles, C.E.; Basheer, M.M.; Volpe, P.L.O.; Estudos experimentais e teóricos sobre a influência biológica dos surfactantes n-alquilsulfatos frente à bactéria *Chromobacterium violaceum*. 28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Caldas, Minas Gerais, 2005.*

*Perles, C.E.; Volpe, P.L.O.; Real time flow microcalorimetric study of the antibacterial activity of anionic surfactants (sodium alkylsulfates) on the respiration of *Chromobacterium violaceum*. 29<sup>th</sup> International Conference on Solution Chemistry – Portoroz, Slovenia, 2005.*

*Perles, C.E.; Moran, P.J.S.; Volpe, P.L.O.; Bioreduction of Ethyl 3-oxobutyrate by *Saccharomyces cerevisiae*: A Metabolic View Based on Calorimetric Data. 8<sup>th</sup> International Symposium on Biocatalysis and Biotransformations – Biotrans - Oviedo, Espanha, 2007.*

Oliveira, H.F.N.; Perles, C.E.; Volpe, P.L.O.; *Estudo Cinético e Termodinâmico do Fenômeno da Mutarrotação da D-glicose*. 60º Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (RSBPC) - Campinas, São Paulo, **2008**.

Trinca, R.B.; Perles, C.E.; Volpe, P.L.O.; “*Desenvolvimento de Microcalorímetro Isotérmico Diferencial de Condução de Calor de Cella De Batelada e Aplicação na Determinação da Entalpia de Excesso de Misturas Binárias*”. XVI Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Campinas, São Paulo, **2008**.

Perles, C.E.; Volpe, P.L.O.; *Estudo do transporte de cargas pela água adsorvida sobre sílicas mesoporosas e sua relação com a estrutura da água adsorvida*. 33º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) – Águas de Lindóia, São Paulo, **2010**.

Perles, C.E.; Volpe, P.L.O.; *Study of Charge Transportation by Mesoporous Silica under Electrical Field*. 21<sup>st</sup> IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics - Tsukuba, Japão, **2010**.

- **Artigos científicos publicados ou submetidos para publicação**

Perles, C.E.; Volpe, P.L.O.; Evidence of hydrated electrons injected by a metallic electrode in a high voltage system, *J. Chem. Phys.* **2010**, *submetido*.

Perles, C.E.; Volpe, P.L.O.; Calorimetric Study of the Antibacterial Activity of Sodium n-Alkylsulfates on the Metabolism of *Chromobacterium violaceum*, *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 1085

Basheer, M.M.; Perles, C.E.; Volpe, P.L.O.; Theoretical and Calorimetric Investigations of the Bioactivity of a Homologous Series os Anionic Surfactants on the Metabolism of *Chromobacterium violaceum*, *J. Sol. Chem.* **2006**, 35, 625.

Perles, C.E.; Volpe, P.L.O.; An Experiment of Kinetics of Mutarotation of D-Glucose Using an Inexpensive Blood Glucose Meter, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 686.

*Perles, C.E.; Moran, P.J.S.; Volpe, P.L.O.;* Bioreduction of ethyl 3-oxobutyrate by *Saccharomyces cerevisiae*: A metabolic in vivo study, *J. Mol. Catal. B* **2008**, 52, 82.

*Perles, C.E.; Matheus, A.; Volpe, P.L.O.;* The effect of quaternary ammonium surfactants on the inhibition of the aerobic metabolism of *Saccharomyces cerevisiae* - A calorimetric study, *Thermochim. Acta* **2008**, 479, 28

*Perles, C.E.;* Physicochemical Properties Related to the Development of Nafion (R) Membranes for Application in Fuel Cells, *Polimeros-ciência e Tecnologia* **2008**, 18, 281.

*Perles, C.E.; Volpe, P.L.O.;* Thermodynamic and Kinetic Studies of Glucose Mutarotation by Using a Portable Personal Blood Glucose Meter, *Acta Chim. Slovenica* **2009**, 56, 209.

*Trinca, R.B.; Perles, C.E.; Volpe, P.L.O.;* Construction of a Differential Isothermal Calorimeter of High Sensitivity and Low Cost, *Química Nova* **2009**, 32, 1651.

*Perles, C.E.; Volpe, P.L.O.;* Evidence of hydrated electrons injected by a metallic electrode in a high voltage system, *Langmuir* **2010**, **submetido**.

- **Prêmios Recebidos**

\_ *Prêmio de Iniciação a Inovação da UNICAMP - 2008*, Agência de Inovação da UNICAMP.

\_ *Prêmio de melhor trabalho apresentado na área de Físico-Química na 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ)*, realizada em Águas de Lindóia, São Paulo, de **28 - 31/05/2010**.

- **Cursos**

*“Líquidos Iônicos”* (Carga horária: 6h). Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia - São Paulo, **2008**.

*“Microfabricação de Sistemas Analíticos e Microeletromecânicos”* (Carga horária: 6h). Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Campinas – São Paulo, **2008**.

*“Química Coloidal e de Superfície: o mundo fascinante da nanoestruturação da matéria”*. (Carga horária: 6h). Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia - São Paulo, **2010**.

- **Monitoria**

Curso QG-102, *“Química Geral Experimental”*, Turma J, 2º Semestre de 2003. Disciplina sob responsabilidade de Roberto Rinaldi Sobrinho (Instrutor Graduado), supervisionado por Prof. Dr. José de Alencar Simoni

- **Co-orientação**

Co-orientação no Projeto de Iniciação Científica desenvolvido por: Heitor Fernando N. Oliveira.

***Título do projeto:*** Estudo Cinético e Termodinâmico do Fenômeno de Mutarrotação da *D*-Glicose em Solução Aquosa, **2008**.

*Não há fatos eternos, como não há verdades absolutas.*

*Friedrich Nietzsche (1844-1900)*



## ***Resumo***

A idéia do trabalho desenvolvido surgiu da observação causal de um fenômeno, no qual partículas de sílicas amorfas eram arrastadas paralelamente às linhas de um campo elétrico DC ao qual esse material foi submetido. É um estudo inédito, não havendo nenhum relato na literatura, de forma que todo o instrumental foi exclusivamente projetado e montado em laboratório para possibilitar o desenvolvimento do trabalho proposto. Realizou-se um estudo científico completo do fenômeno observado, com a seguinte seqüência: observação do fenômeno → proposição de modelo → exploração do potencial de aplicação.

As primeiras observações permitiram concluir que o arraste das partículas de sílica gel ao longo do campo elétrico só ocorria quando as partículas estavam hidratadas e que cargas elétricas eram “armazenadas” sobre essas partículas até atingirem um valor crítico no qual a força eletrostática agindo sobre elas superava as forças opostas (gravitacional e capilar). O fluxo de partículas entre os dois eletrodos gerava uma corrente elétrica através do sistema. Observações posteriores indicaram que, embora o filme de água superficial fosse essencial para a ocorrência do fenômeno, a taxa de transporte de cargas aumentava até determinado ponto com a diminuição da camada de hidratação. Resultados indicaram que não havia evidências de processos faradaicos ocorrendo, sugerindo que o fenômeno ocorre por injeção de elétrons diretamente na banda de condução do filme de água organizado sobre a sílica, com a formação de hidratos eletrônicos. Observações experimentais sob desidratação gradual dessas partículas, permitiram o estabelecimento de relações quantitativas entre os parâmetros obtidos das curvas experimentais e propriedades superficiais da sílica, como área específica, sugerindo o potencial de aplicação do fenômeno numa possível técnica analítica.



## ***Abstract***

This work was developed based on a casual observation of an electrostatic phenomenon, in which particles of amorphous silica were dragged by a DC electric field in which that material was submitted. It is a study without absolutely any report in the literature and, thus, all the necessary instrumental was exclusively projected and assembled in the laboratory to make possible the development of this project. In this work a complete scientific study was performed to understand this phenomenon, following the sequence: phenomenon observation → proposal of model → exploration of the application potential.

The first experimental data allowed to conclude that only hydrated silica particles are dragged by the electric field and that electric charges were stored on those particles until a value in wich the electric force overcame the opposite forces acting on the particles (gravitational and capillary). This flow of particles between the two metallic electrodes generates, in the system, an electric current. Subsequent experimental experiments confirmed that the superficial water layer was essential for the occurrence of the phenomenon, however, but the capacity to transport the charges increased with the decrease of the hydration layer. It was also possible to conclude that there are no evidences of redox reactions happening, indicating that the phenomenon occurs due the injection of electrons in the conduction band of the structured water film on the silica surface, by forming hydrated electrons  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ . The obtained data of the curves of electric current vs. time during gradual dehydration (flow of dry air  $1 \text{ L min}^{-1}$ ) allowed to establish quantitative relationships between obtained parameters of the experimental curves and the silica surface properties, as specific area, indicating a strong potential of application of this phenomenon in analytical techniques.



## *Lista de Siglas e Abreviações*

- $\vec{a}$  – aceleração inicial da partícula.
- $A$  – área superficial específica, em  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .
- $A/D$  – analógico/ digital.
- $AE$  – afinidade eletrônica.
- $A_{H_2O}$  – área seccional da molécula de água. Trata-se de um valor médio estatístico que pode variar de acordo com a superfície de contato.
- $BC$  – banda de condução.
- $BV$  – banda de valência.
- $CE$  – campo elétrico.
- $d_A$  – densidade aparente. Trata-se da densidade da sílica porosa definida a partir da massa e do volume considerando o volume de poros (volume aparente).
- $DC$  – *Direct current*, corrente contínua.
- $DSC$  – calorimetria diferencial de varredura ou calorimetria exploratória diferencial.
- $d_{\text{poro}}$  – diâmetro médio de poro, em **nm**.
- $dq/dt$  – taxa de transferência de calor entre sistema e ambiente.
- $E_{BC}$  – energia inferior da banda de condução.
- $E_{BV}$  – energia superior da banda de valência.
- $EDS$  – *Energy Dispersion Spectroscopy*.
- $E_f$  – nível de *Fermi* dos eletrodos metálicos (energia dos elétrons).

- $\vec{F}_C$  – força capilar. Força de coesão entre duas partículas conectadas por uma ponte capilar, composta pelas componentes  $\vec{F}_S$  e  $\vec{F}_p$ .
- $\vec{F}_E$  – força eletrostática.
- $\vec{F}_{EC}$  – força eletrostática equivalente à  $\vec{F}_C$ .
- $\vec{F}_{EG}$  – força eletrostática equivalente à  $\vec{F}_g$ .
- $\vec{F}_g$  – força gravitacional.
- $\vec{F}_{op}$  – força oposta à  $\vec{F}_E$ .
- $\vec{F}_p$  – componente da força capilar relacionada à diferença de pressão na interface.
- $\vec{F}_S$  – componente da força capilar relacionada à tensão superficial do líquido constituinte da ponte capilar.
- $\vec{F}_{vdW}$  – força de *van der Waals*.
- $i$  – corrente elétrica.
- $ICE$  – Intensidade de Campo Elétrico, em  $\text{V mm}^{-1}$ .
- $I_{esp}$  – intensidade de espalhamento de luz em **volts**.
- $i_{pico}$  – corrente elétrica máxima atingida ao longo da desidratação gradual da sílica.
- $k_{GT}$  – coeficiente de *Gibbs-Thomson*. Relaciona propriedades de poro a temperatura de fusão de líquidos contidos nesses poros.
- $MEV$  – microscopia eletrônica de varredura.
- $m_{H_2O}$  – massa de água adsorvida sobre a sílica.

- *NTC* – *Negative Temperature Coefficient* ou termistor (sensor de temperatura).
- *PCA* – *Principal Components Analysis*.
- *PCR* – *Principal Components Regression*.
- *Peltier* – termopilha ou pastilha termoelétrica.
- *PLS* – *Partial Least Squares*, método quimiométrico de calibração baseado na decomposição de variáveis em componentes principais.
- *TGA* – análise termogravimétrica.
- $t_{max}$  – tempo referente ao  $i_{pico}$ .
- $q$  – carga elétrica.
- $q_{EC}$  – carga elétrica referente à  $\vec{F}_{EC}$ .
- $q_{EG}$  – carga elétrica referente à  $F_{EG}$ .
- $q_{total}$  – soma das cargas elétricas necessárias para anular as componentes de força opostas num dado campo elétrico.
- $r_m$  - raio de uma esfera idealizada de sílica.
- *UR* – umidade relativa.
- $UR_{cel}$  – umidade relativa na atmosfera dentro da célula de alta voltagem.
- $UR_{ext}$  – umidade relativa no entorno da célula de alta voltagem.
- *VDC* – tensão contínua, em **volts**.
- $x_m$  – tamanho médio de partículas, em  $\mu\text{m}$ .
- $V_p$  – volume específico de poro, em  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ .
- $\gamma$  - tensão superficial, em  $\text{mN m}^{-1}$ .
- $\delta_{\text{SiOH}}$  – densidade de grupo silanóis na superfície da sílica.

- $\Delta H_m$  – entalpia de imersão por unidade de massa, em  $\text{J g}^{-1}$ .
- $\Delta H_A$  – entalpia de imersão por unidade de área, em  $\text{J m}^{-2}$ .
- $\rho_{lh}$  – densidade do gelo com estrutura cristalina hexagonal.
- $\theta$  - ângulo de contato.

## **Índice de Tabelas**

|                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabela 1:</b> Características das amostras de sílica gel utilizadas nos estudos, obtidas por ajustes de modelos BET e BJH as isotermas de adsorção. ....                                                                                 | 77  |
| <b>Tabela 2:</b> Valores de tamanho médio ( $x_m$ ) e largura à meia altura ( $L_{1/2}$ ) das distribuições gaussianas de tamanho. ....                                                                                                     | 78  |
| <b>Tabela 3:</b> Dados da capacidade de adsorção de água ao equilíbrio em $UR=74\pm1$ % e $T=25\pm1$ °C, e os valores equivalentes de número de monocamadas e de moléculas por unidade de área. ....                                        | 80  |
| <b>Tabela 4:</b> Valores de entalpia de imersão por unidade de massa ( $\Delta H_m$ ) e por unidade de área ( $\Delta H_A$ ), para as amostras de sílica estudadas. ....                                                                    | 82  |
| <b>Tabela 5:</b> Dados das densidades de silanóis. ....                                                                                                                                                                                     | 88  |
| <b>Tabela 6:</b> Dados de densidade aparente ( $d_A$ ), massa da partícula ( $m_{SiO}$ ), carga ( $q$ ) e força eletrostática ( $\vec{F}_E$ ), aproximados para uma partícula de sílica gel perfeitamente esférica com $r_m = x_m/2$ . .... | 98  |
| <b>Tabela 7:</b> Tamanho médio de partículas em amostras coletadas em 250 e 375 $V\ mm^{-1}$ . ....                                                                                                                                         | 116 |
| <b>Tabela 8:</b> Estimativa do número de monocamadas no instante da transição (1), da transição (2) e do pico de corrente. ....                                                                                                             | 142 |



## **Índice de Figuras**

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FIGURA 1-</b> Representação dos processos envolvidos na síntese da sílica gel.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 4  |
| <b>FIGURA 2 -</b> Representação das curvas de potencial da equação de Lennard-Jones. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 11 |
| <b>FIGURA 3 -</b> Representação esquemática da adsorção de água sobre a superfície da sílica amorfa. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 13 |
| <b>FIGURA 4 -</b> Representação da estrutura eletrônica da água isolada e no estado condensado. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 21 |
| <b>FIGURA 5 -</b> Esquema representativo do sistema montado para estudos em alta voltagem: <b>a)</b> eletrodo de alumínio (positivo); <b>b)</b> saída do fluxo de ar seco; <b>c)</b> célula de PVC; <b>d)</b> câmara de isolamento ( $UR < 25\%$ ); <b>e)</b> eletrodo de alumínio (terra); <b>f)</b> amplificador de corrente (detector); <b>g)</b> entrada do fluxo de ar seco; <b>h)</b> termistor para monitoramento da temperatura do ar seco; <b>i)</b> elemento Peltier para controle da temperatura do ar seco; <b>j)</b> fonte de alta voltagem (Isbiotech, 0-30kV, 0,3mA); <b>k)</b> fluxômetro eletrônico; <b>l)</b> cilindro de ar comprimido medicinal (seco); <b>m)</b> microcomputador para controle e aquisição dos dados experimentais; <b>n)</b> válvula solenóide para abertura e fechamento do fluxo de ar seco via software; <b>o)</b> placa conversora A/D (USB-6009, National Instrumets) para controle do aparato e aquisição de dados. .... | 40 |
| <b>FIGURA 6 -</b> Esquema representativo das células desenvolvidas: <b>A)</b> célula para simples desidratação por fluxo de ar seco; <b>B)</b> célula de espalhamento de luz                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>para monitoramento da densidade relativa de partículas fluindo em campo elétrico. ....</i>                                                                                                                                                                                                                          | <i>42</i> |
| <b>FIGURA 7</b> - <i>Representação dos dois ambientes cujos valores de umidades relativas influenciam no valor de corrente elétrica registrada. ....</i>                                                                                                                                                               | <i>51</i> |
| <b>FIGURA 8</b> - <i>Representação esquemática do sistema elétrico utilizado nas observações iniciais: a) sistema para observação visual do fenômeno; b) sistema para detecção da corrente elétrica transportada pelas partículas de sílica. ....</i>                                                                  | <i>58</i> |
| <b>FIGURA 9</b> - <i>Circuito amplificador de corrente elétrica: a) Representação esquemática do circuito eletrônico; b) representação do circuito impresso (desenvolvido com o software Eagle PCB 5.8). ....</i>                                                                                                      | <i>59</i> |
| <b>FIGURA 10</b> - <i>Representação do esquema elétrico com a inclusão dos novos dispositivos: amplificador de corrente elétrica e conversor analógico/ digital, em destaque. Os componentes do sistema estão identificados por letras descritas na legenda da Figura 5. ....</i>                                      | <i>61</i> |
| <b>FIGURA 11</b> - <i>Representação do esquema elétrico do sistema, incluindo a nova fonte controlada via software e câmara de isolamento, em destaque. Os componentes do sistema estão identificados por letras descritas na legenda da Figura 5. ....</i>                                                            | <i>62</i> |
| <b>FIGURA 12</b> - <i>Representação detalhada da célula desenvolvida: A) corpo da célula; B) placa de vidro hemisférica (vidro de relógio); C) tampa da célula; D) eletrodo de alumínio; E) conexão de entrada para fluxo de ar seco; F) terminal de conexão do pólo de alta voltagem; G) anel de PVC para fixação</i> |           |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| do vidro de relógio; <b>H)</b> roscas de fixação da tampa e anel de PVC; <b>I)</b> conexão de saída do fluxo de ar.....                                                                                                                                                               | 62 |
| <b>FIGURA 13</b> - Representação da face frontal da fonte (Isbiotech, 30 kV, 0,3 mA).<br>.....                                                                                                                                                                                        | 64 |
| <b>FIGURA 14</b> - Circuito amplificador de voltagem: <b>a)</b> representação esquemática do circuito eletrônico; <b>b)</b> representação do circuito impresso (desenvolvido com o software Eagle PCB 5.8).....                                                                       | 64 |
| <b>FIGURA 15</b> - Representação do esquema elétrico do sistema incluindo uma linha de ar seco ligada diretamente à célula, em destaque. Os componentes do sistema estão identificados por letras descritas na legenda da <b>Figura 5</b> .....                                       | 65 |
| <b>FIGURA 16</b> - Representação do esquema elétrico incluindo a válvula solenóide e o sensor de temperatura do ar seco. Os componentes do sistema estão identificados por letras descritas na legenda da <b>Figura 5</b> . ....                                                      | 66 |
| <b>FIGURA 17</b> - Circuito atuador para abertura e fechamento da válvula solenóide: <b>a)</b> representação esquemática do circuito eletrônico; <b>b)</b> representação do circuito impresso (desenvolvido com o software Eagle PCB 5.8); <b>c)</b> esquema de montagem do NTC. .... | 68 |
| <b>FIGURA 18</b> - Representação da montagem para o sistema de controle de temperatura do ar seco, utilizando um elemento Peltier.....                                                                                                                                                | 70 |
| <b>FIGURA 19</b> - Representação do esquema elétrico incluindo o sistema de controle de temperatura do ar seco pelo sistema apresentado na <b>Figura 18</b> . Os componentes do sistema estão identificados por letras descritas na legenda da <b>Figura 5</b> .....                  | 70 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FIGURA 20</b> - Representação detalhada da célula de espalhamento de luz para estudo de densidade de partículas fluindo entre os eletrodos: <b>A)</b> discos de vidro para isolamento; <b>B)</b> laser vermelho de estado sólido (5mW); <b>C)</b> fotosensor (opt 101). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 72 |
| <b>FIGURA 21</b> - Circuito do fotodetector desenvolvido: <b>a)</b> Representação esquemática do circuito eletrônico; <b>b)</b> representação do circuito impresso (desenvolvido com o software Eagle PCB 5.8). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 73 |
| <b>FIGURA 22</b> - Imagem da tela do software desenvolvido em Labview® 8.2: <b>A)</b> parâmetros para varredura de voltagem; <b>B)</b> parâmetros para operação potencioestática e controle do início do experimento; <b>C)</b> condições do fluxo de ar seco; <b>D)</b> controle do registro de dados em arquivos; <b>E)</b> barra contendo indicador de temperatura do ar seco e parâmetros experimentais; <b>F)</b> abas alternáveis contendo curvas de correlação entre as variáveis experimentais; <b>G)</b> janela de configuração da interface A/D. .... | 74 |
| <b>FIGURA 23</b> - Curvas da cinética de adsorção de vapor de água (UR=74±1 %; T=25±1 °C ) por amostras de sílica gel secas. A seta em vermelho indica o tempo mínimo estipulado para hidratação das amostras utilizadas nos experimentos. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 79 |
| <b>FIGURA 24</b> - Gráficos de entalpia de imersão das amostras de sílica obtidos por calorimetria isoperibólica. <b>a)</b> entalpia de imersão por unidade de massa ( $\Delta H_m$ ) vs. área superficial (A); <b>b)</b> entalpia de imersão por unidade de área ( $\Delta H_A$ ) vs. área superficial (A). .....                                                                                                                                                                                                                                              | 83 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>FIGURA 25</b> - Curvas termogravimétricas evidenciando a perda de água adsorvida (até ~150 °C) e a perda de água correspondente a dehidroxilação superficial (>220 °C). .....                                                                                                                                                                                                                                    | 86  |
| <b>FIGURA 26</b> - Representação da dehidroxilação superficial. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 86  |
| <b>FIGURA 27</b> - Termogramas obtidos das amostras de sílica gel saturadas com água. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 90  |
| <b>FIGURA 28</b> - Curvas obtidas a partir de dados do DSC. <b>a)</b> relação entre diâmetro de poro e temperatura de fusão; <b>b)</b> relação de Gibbs-Thomson ( $T_f$ vs. $1/d_{\text{poro}}$ ). ....                                                                                                                                                                                                             | 91  |
| <b>FIGURA 29</b> - Curvas representativas da força eletrostática ( $\vec{F}_E$ ) necessária para anular a força gravitacional agindo sobre as partículas hidratadas até a capacidade máxima de cada amostra, conforme <b>Tabela 3</b> . ....                                                                                                                                                                        | 99  |
| <b>FIGURA 30</b> - Modelo utilizado na estimativa das forças de van der Waals e capilar. Condições do modelo: $R = x_m/2$ ; $\phi \sim 0$ ; $r_2 \gg r_1$ ; $D \ll R$ . ....                                                                                                                                                                                                                                        | 100 |
| <b>FIGURA 31</b> - Superfície representada pela variação de corrente em função dos valores de $UR_{\text{cel}}$ e $UR_{\text{ext}}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                          | 107 |
| <b>FIGURA 32</b> - Resposta do sistema composto por partículas de sílica gel hidratadas à intensidade de campo elétrico. <b>a)</b> corrente elétrica vs. campo elétrico; <b>b)</b> Intensidade de espalhamento de luz vs. campo elétrico; <b>c)</b> idem a <b>(a)</b> normalizado; <b>d)</b> idem a <b>(b)</b> normalizado; <b>e)</b> diferença entre corrente elétrica e intensidade de espalhamento vs. ICE. .... | 109 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>FIGURA 33</b> - Curvas de corrente vs. tempo para amostras de sílica com umidade superficial constante (hidratação por 24 h em $UR=74\pm1\%$ , $T=25\pm1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). ..                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 113 |
| <b>FIGURA 34</b> - Curvas de corrente vs. tempo sob desidratação gradual por fluxo de ar seco ( $1\text{ L min}^{-1}$ ) em ICE constante ( $375\text{ V mm}^{-1}$ ). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 118 |
| <b>FIGURA 35</b> - Representação esquemática das três etapas nas quais foi dividido o processo de carga e descarga do filme de água superficial adsorvido sobre as partículas de sílica. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 120 |
| <b>FIGURA 36</b> - Representação do mecanismo idealizado. <b>I)</b> Força eletrostática muito maior que as forças opostas; <b>II)</b> Com a admissão de mais cargas, a força elétrica aumenta; <b>III)</b> Força eletrostática aproximadamente igual às Forças opostas – partícula ainda recebe cargas pela estreitas pontes capilares até que, em <b>IV</b> a força eletrostática supera as forças opostas, rompendo as pontes capilares, migrando em direção ao eletrodo de alta voltagem (superior), onde será descarregada. .... | 122 |
| <b>FIGURA 37</b> - Curvas de intensidade de espalhamento e corrente em função do tempo de desidratação. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 130 |
| <b>FIGURA 38</b> - Transferência eletrônica entre eletrodos e filme de água superficial, considerando que a umidade superficial é mantida constante e a intensidade de campo elétrico cresce na direção do eixo x. <b>A)</b> eletrodo terra; <b>B)</b> eletrodo positivo; <b>C)</b> estrutura de bandas do filme de água com excesso de elétrons. ....                                                                                                                                                                               | 133 |
| <b>FIGURA 39</b> - Transferência eletrônica entre eletrodos e filme de água superficial, considerando que a umidade superficial é continuamente reduzida, reduzindo-se a espessura do filme de água. <b>A)</b> eletrodo terra; <b>B)</b> eletrodo positivo; <b>C)</b> estrutura de bandas do filme de água com excesso de elétrons. ....                                                                                                                                                                                             | 137 |

|                                                                                                                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>FIGURA 40:</b> Curvas de corrente elétrica e massa de água em função do tempo de desidratação por um fluxo de ar seco ( $1 \text{ L min}^{-1}$ , $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). ..... | 141 |
| <b>FIGURA 41 -</b> Relação entre corrente de pico e volume de poro para cada amostra de sílica gel estudada.....                                                                                 | 147 |
| <b>FIGURA 42 -</b> Curvas de corrente elétrica (–) e $UR_{cel}$ (■) em função do tempo de desidratação sob fluxo de ar seco de $1 \text{ L min}^{-1}$ . .....                                    | 150 |
| <b>FIGURA 44 -</b> Gráficos apresentando a correlação entre parâmetros das curvas $i$ x $t$ e propriedades das amostras de sílica estudadas. ....                                                | 155 |
| <b>FIGURA 45 -</b> Gráficos de Loadings, $PC1$ x $PC3$ , das variáveis $x$ .....                                                                                                                 | 156 |
| <b>FIGURA 46 -</b> Gráficos de Loadings, $PC1$ x $PC2$ , das variáveis $x$ .....                                                                                                                 | 156 |
| <b>FIGURA 47 -</b> Gráfico de Scores de $PC1$ x $PC2$ , mostrando a separação das amostras em grupos em função da área superficial, ao longo da $PC1$ .....                                      | 157 |
| <b>FIGURA 48 -</b> Curva de calibração mostrando a correlação entre valores medidos e preditos pelo modelo construído em PLS. A predição foi feita por validação cruzada. ....                   | 157 |



## *Índice*

|       |                                                                                                                                                             |    |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.    | INTRODUÇÃO .....                                                                                                                                            | 1  |
| 1.1   | SÍLICAS AMORFAS .....                                                                                                                                       | 3  |
| 1.2   | PROPRIEDADES SUPERFICIAIS.....                                                                                                                              | 6  |
| 1.3   | FENÔMENO DE ADSORÇÃO.....                                                                                                                                   | 6  |
| 1.3.1 | Adsorção Química.....                                                                                                                                       | 7  |
| 1.3.2 | Adsorção Física.....                                                                                                                                        | 8  |
| 1.4   | FÍSICO-QUÍMICA DA ADSORÇÃO FÍSICA .....                                                                                                                     | 8  |
| 1.5   | ADSORÇÃO DE ÁGUA.....                                                                                                                                       | 11 |
| 1.6   | ÁGUA CONFINADA EM POROS .....                                                                                                                               | 15 |
| 1.7   | ESTRUTURA ESPACIAL DA ÁGUA ADSORVIDA NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA .....                                                                                          | 17 |
| 1.8   | ESTRUTURA ELETRÔNICA DA ÁGUA.....                                                                                                                           | 20 |
| 1.9   | ELETROSTÁTICA.....                                                                                                                                          | 23 |
| 1.9.1 | Mecanismo Eletrônico .....                                                                                                                                  | 24 |
| 1.9.2 | Mecanismo Iônico.....                                                                                                                                       | 25 |
| 2.    | CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....                                                                                                                                | 27 |
| 3.    | OBJETIVOS .....                                                                                                                                             | 33 |
| 4.    | PARTE EXPERIMENTAL .....                                                                                                                                    | 37 |
| 4.1   | DESENVOLVIMENTO DO INSTRUMENTAL PARA O ESTUDO .....                                                                                                         | 39 |
| 4.1.1 | Sistema para geração do campo elétrico .....                                                                                                                | 39 |
| 4.1.2 | Desenvolvimento do Software de Controle e Aquisição em Labview.....                                                                                         | 42 |
| 4.1.3 | Confecção das placas de circuito impresso.....                                                                                                              | 43 |
| 4.2   | PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE SÍLICA .....                                                                                                                 | 44 |
| 4.3   | CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....                                                                                                                           | 45 |
| 4.3.1 | Cinética de adsorção de vapor de água .....                                                                                                                 | 45 |
| 4.3.2 | Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> .....                                                                                                               | 45 |
| 4.3.3 | Análises Térmicas .....                                                                                                                                     | 46 |
| 4.3.4 | Calorimetria de imersão .....                                                                                                                               | 47 |
| 4.3.5 | Análise de contaminantes por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).<br>.....                                                                                 | 48 |
| 4.3.6 | Distribuição de tamanhos em função da voltagem aplicada.....                                                                                                | 49 |
| 4.4   | CÂMARA ÚMIDA PARA HIDRATAÇÃO DA SÍLICA.....                                                                                                                 | 49 |
| 4.5   | ESTUDO DO EFEITO DOS VALORES DE UMIDADE RELATIVA EXTERNA (UR <sub>EXT</sub> )<br>E DENTRO DA CÉLULA (UR <sub>CÉLULA</sub> ) SOBRE A CORRENTE ELÉTRICA ..... | 50 |
| 4.6   | PROCEDIMENTO PARA OS EXPERIMENTOS DE DESIDRATAÇÃO DA SÍLICA EM<br>CAMPO ELÉTRICO.....                                                                       | 51 |

|        |                                                                                                                                    |     |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.7    | ACOMPANHAMENTO GRAVIMÉTRICO DA DESIDRATAÇÃO EM CAMPO ELÉTRICO .....                                                                | 52  |
| 4.8    | MODELAGEM QUIMIOMÉTRICA .....                                                                                                      | 52  |
| 5.     | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                                                       | 55  |
| 5.1    | DESENVOLVIMENTO DO APARATO INSTRUMENTAL UTILIZADO NO ESTUDO .                                                                      | 57  |
| 5.1.1  | Etapa 1: Observação do fenômeno.....                                                                                               | 57  |
| 5.1.2  | Etapa 2: Amplificador de corrente e célula.....                                                                                    | 59  |
| 5.1.3  | Etapa 3: Fonte de maior voltagem e câmara de isolamento.....                                                                       | 61  |
| 5.1.4  | Etapa 4: Fluxo de ar seco .....                                                                                                    | 64  |
| 5.1.5  | Etapa 5: Válvula solenóide e sensor de temperatura.....                                                                            | 66  |
| 5.1.6  | Etapa 6: Condicionamento térmico do ar seco.....                                                                                   | 68  |
| 5.1.7  | Etapa 7: Desenvolvimento da célula de espalhamento de luz .....                                                                    | 71  |
| 5.1.8  | Etapa 8: Desenvolvimento do software de controle e aquisição de dados .....                                                        | 73  |
| 5.2    | CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SÍLICA .....                                                                                        | 75  |
| 5.2.1  | Isotermas de adsorção de nitrogênio .....                                                                                          | 76  |
| 5.2.2  | Distribuição de tamanhos.....                                                                                                      | 78  |
| 5.2.3  | Cinética de adsorção de água .....                                                                                                 | 79  |
| 5.2.4  | Calorimetria de imersão .....                                                                                                      | 81  |
| 5.2.5  | Análises Térmicas .....                                                                                                            | 85  |
| 5.2.6  | Determinação de contaminantes por EDS .....                                                                                        | 92  |
| 5.3    | DESCRIÇÃO TEÓRICA SOBRE AS FORÇAS QUE AGEM SOBRE AS PARTÍCULAS DE SÍLICA .....                                                     | 93  |
| 5.3.1  | Descrição das forças que atuam sobre uma partícula de sílica .....                                                                 | 93  |
| 5.4    | ESTUDO DO EFEITO DAS UMIDADES RELATIVAS (UR'S) INTERNA E EXTERNA SOBRE A CORRENTE TOTAL .....                                      | 106 |
| 5.5    | EXPERIMENTOS DE CORRENTE VS. INTENSIDADE DE CAMPO ELÉTRICO.....                                                                    | 108 |
| 5.6    | CONSIDERAÇÕES SOBRE O MECANISMO DE CARREGAMENTO ELÉTRICO .....                                                                     | 111 |
| 5.7    | DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DE CAMPO ELÉTRICO.....                                              | 115 |
| 5.8    | DESIDRATAÇÃO POR FLUXO DE AR SECO .....                                                                                            | 117 |
| 5.9    | CURVAS DE CORRENTE E VARIAÇÃO DA UR INTERNA DURANTE A DESIDRATAÇÃO PARA DIFERENTES QUANTIDADES DE H <sub>2</sub> O ADSORVIDA ..... | 147 |
| 5.10   | RELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS EXTRAÍDOS DAS CURVAS I X T E PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DAS SÍLICAS .....                                  | 152 |
| 5.10.1 | Análise qualitativa .....                                                                                                          | 152 |
| 5.10.2 | Aplicações em análise .....                                                                                                        | 153 |
| 6.     | CONCLUSÕES .....                                                                                                                   | 161 |

|    |                                  |     |
|----|----------------------------------|-----|
| 7. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... | 165 |
|----|----------------------------------|-----|



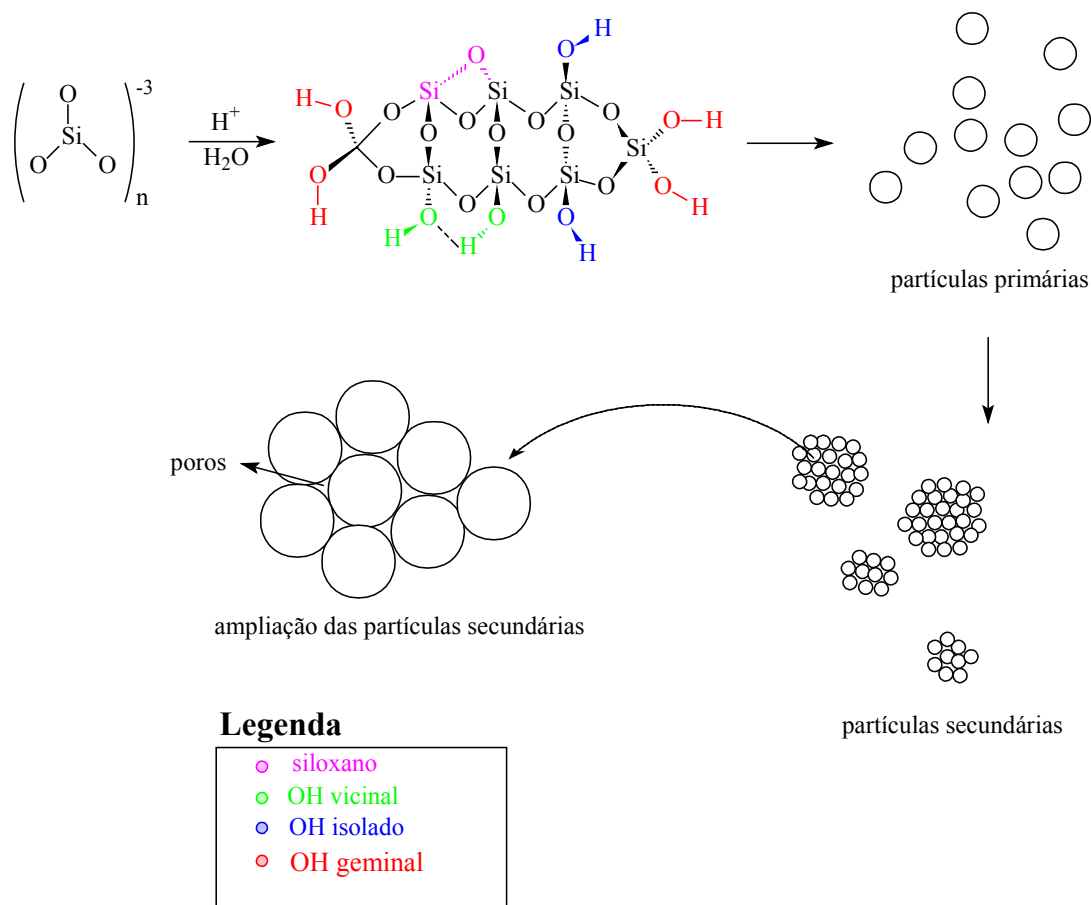
# ***1. INTRODUÇÃO***



## **1.1 Sílicas amorfas**

Materiais porosos de alta área superficial específica tornaram-se bastante conhecidos por suas importantes propriedades de adsorção e catálise; dentro desse grupo encontram-se as sílicas, em especial, as amorfas, como a sílica gel.

A sílica gel é um polímero de silicato descrito como um agregado de pequenas partículas, conhecidas como partículas primárias, originadas na primeira fase do processo sol-gel. A agregação ocorre na segunda fase do processo, conhecida como sinterização ou envelhecimento, na qual as partículas primárias ligam-se entre si através de pontes de siloxano interpartículas, dando origem aos grandes agregados porosos (partículas secundárias), conforme representado na **Figura 1**. Os poros resultam dos espaços intersticiais entre as partículas primárias nesse agregado e, portanto, suas dimensões e geometrias são consequência direta da morfologia das partículas primárias e da forma de agregação, características que podem ser controladas pelo método de síntese (RUTHVEN, 1984; ROUQUEROL *et al.*, 1999).



**FIGURA 1-** Representação dos processos envolvidos na síntese da sílica gel

A superfície das sílicas é constituída de grupos siloxano (Si-O-Si) e silanóis (Si-OH), cuja razão silanol/ siloxano confere à superfície um caráter mais hidrofílico ou mais hidrofóbico, característica que, também, pode ser definida pelo método de síntese empregado. Como exemplo, é possível citar as sílicas amorfas pirogênicas, que possuem razão silanol/ siloxano menor que as sílicas sintetizadas pelo processo sol-gel, pois as restrições impostas pela fase condensada impedem a estrutura polimérica de adquirir conformações que maximizem a condensação. Como consequência, as sílicas pirogênicas são relativamente hidrofóbicas em comparação àquelas obtidas pelo processo sol-gel (EL SHAFEI, 2000).

Os grupos silanóis são considerados “defeitos” estruturais numa rede tridimensional ideal cuja origem está na condensação incompleta da cadeia polimérica. Esses “defeitos” são responsáveis pelas propriedades químicas da sílica como, por exemplo, a hidrofiliabilidade característica desses materiais. Estudos espectroscópicos mostram que na superfície da sílica podem ser encontrados três tipos distintos de silanóis, os quais são classificados como vicinais, isolados e geminais. Além das diferenças espectroscópicas, que evidenciam interações entre esses grupos, a interação entre o silanol e adsorvatos pode ocorrer de forma distinta para cada um desses tipos de silanol (KLIER *et al.*, 1973; TAKEI & CHIKAZAWA, 1998).

Os grupos silanóis ***isolados*** são aqueles ligados a átomos de silício vizinhos que se encontram dispostos a uma distância superior a 3 Å e, portanto, não formam ligações de hidrogênio entre si. Quando a distância entre esses silanóis é diminuída, começam a surgir ligações de hidrogênio, as quais serão mais fortes quanto mais próximo de uma distância ótima estes grupos estiverem (2,4 - 2,8 Å); esses silanóis recebem o nome de ***vicinais*** e podem interagir simultaneamente com uma molécula de adsorvato (KJELLANDER & MARCELJA, 1985; RAMSAY & POINSIGNON, 1987; ISHIKIRIYAMA & TODOKI, 1995; EL SHAFEI, 2000).

Já os silanóis ligados ao mesmo átomo de silício são classificados como ***geminais*** e, por razões geométricas, não estabelecem ligações de hidrogênio entre si mas, assim como os silanóis vicinais, também podem interagir simultaneamente com uma molécula de adsorvato (EL SHAFEI, 2000).

## **1.2 Propriedades Superficiais**

De forma geral, o fenômeno de adsorção é essencialmente superficial e, portanto, a capacidade adsortiva de um material vai depender da extensão da área superficial e das características químicas da superfície, como tipo e concentração dos grupos químicos que compõem essa superfície além da distância entre esses grupos (ZHURAVLEV, 2000).

Materiais com alta capacidade adsortiva possuem como característica comum áreas superficiais específicas da ordem de dezenas ou mesmo centenas de  $\text{m}^2$  por grama e porosidade elevada, como é o caso da sílica gel. São classificados pela IUPAC de acordo com a faixa de tamanho de poros, como macroporosos ( $d_p > 50 \text{ nm}$ ), mesoporosos ( $2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$ ) e microporosos ( $d_p < 2 \text{ nm}$ ), onde  $d_p$  representa o diâmetro médio da distribuição de poros (EVERETT, 1972; SING, 1985).

Os tipos, concentração e distribuição dos grupos químicos superficiais são responsáveis diretos pela afinidade química, seletividade, energia e orientação com a qual o adsorvato interagirá com a superfície (STASZCZUK *et al.*, 1992; BALKÖSE *et al.*, 1998; KNEZ & NOVAK, 2001).

## **1.3 Fenômeno de adsorção**

A adsorção é um fenômeno que constitui o princípio básico de várias técnicas analíticas e industriais de separação e purificação por particionamento como, por exemplo, nas diversas classes de cromatografia. É definida como um processo físico-químico espontâneo onde moléculas presentes num fluido, líquido

ou gasoso, se acumulam espontaneamente numa região interfacial devido a um excesso de energia livre característico em superfícies e interfaces. Para compensar a redução da entropia do adsorvato devido à perda de, pelo menos, um grau de liberdade, o processo de adsorção é, geralmente, exotérmico. Em alguns casos específicos como o de adsorção de proteínas, o fenômeno é entropicamente dirigido e pode ser endotérmico (RUTHVEN, 1984; ROUQUEROL *et al.*, 1999; Lee e Ruckenstein, 1988).

Os processos adsorptivos são divididos em dois grupos: **a)** adsorção química (quimissorção) e **b)** adsorção física (fisissorção).

### **1.3.1 Adsorção Química**

A adsorção química, ou quimissorção é definida pela ocorrência de uma reação química entre o adsorvato e os grupos químicos presentes na superfície do adsorvente. Entre as principais características destacam-se a formação de monocamada na superfície sólida e irreversibilidade. Além disso, tanto o valor entalpia de adsorção, característica de ligações químicas covalentes, quanto a energia de ativação para o processo de quimissorção são relativamente altos quando comparados a um processo de fisissorção (RUTHVEN, 1984; ROQUEROL *et al.*, 1999).

### **1.3.2 Adsorção Física**

A adsorção física, ou fisissorção, ocorre pela ação de forças de coesão (forças de *London*, dipolo-dipolo e íon-dipolo) e caracteriza-se pela reversibilidade, baixos valores relativos de entalpias de adsorção e pode ocorrer em multicamadas. É princípio básico da maioria dos processos de purificação e separação (RUTHVEN, 1984; ROUQUEROL *et al.*, 1999).

No caso específico da adsorção de água em sílica, a principal força envolvida na adsorção é a ligação de hidrogênio, embora os outros tipos de interação também ocorram simultaneamente, como a interação dipolar. A energia de adsorção é semelhante à energia de liquefação da água, devido a grande similaridade química entre a superfície da sílica e as moléculas de água. Outra característica do sistema sílica/ água é o fato do processo ser reversível e não ativado, pois a energia liberada na adsorção é, praticamente, igual à energia necessária para ocorrência do processo inverso, a dessorção.

Considerando-se que o estudo desenvolvido baseou-se apenas nos processos de adsorção física e que a introdução tem como objetivo embasar a discussão do presente trabalho, apenas esse tipo de adsorção será abordado com detalhes nesse texto. Com isso, o termo ***adsorção*** será utilizado como sinônimo de ***fisissorção*** ou ***adsorção física***.

### **1.4 Físico-química da Adsorção física**

Dentre os adsorventes mais conhecidos e utilizados destacam-se a sílica, alumina, zeólitas (peneiras moleculares cristalinas) e carvão ativo, os quais

possuem as mais diversas aplicações, desde processos de separação e purificação até a manutenção de baixa umidade em ambientes e embalagens para preservar as características de produtos como, por exemplo, farmacêuticos e alimentícios (OHASHI et al., 1999; YAMAMOTO et al., 2000).

A propriedade adsortiva de um material é uma função direta do tipo, da concentração e da distribuição de grupos químicos na superfície do material, enquanto as características físicas dependem da estrutura porosa (tamanho e formato dos poros) e da área superficial (ROUQUEROL *et al.*, 1999; ZHURAVLEV, 2000).

A adsorção é “impulsionada” pela tendência do sistema em diminuir sua energia livre através de ligações e/ ou interações químicas com a superfície pois, como foi dito anteriormente, as superfícies são interrupções na rede tridimensional da matriz sólida, as quais provocam um desbalanceamento energético entre a superfície e o interior do sólido (*bulk*). A interação entre adsorvato e adsorvente pode ocorrer através de ligações de hidrogênio, forças de *van der Waals* (London, dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido) ou mesmo interações eletrostáticas (importantes quando os silanóis encontram-se ionizados). Em geral, dois ou mais desses tipos de interação atuam concomitantemente sendo o tipo dominante altamente dependente da similaridade química do par adsorvente/ adsorvato. Os tipos de interação são divididos em duas classes que diferem entre si não apenas pela energia associada à interação mas, também, pela especificidade:

- a) Específicas*: dipolares, quadrupolares, íon-dipolo, eletrostática, ligação de hidrogênio;
- b) não-específicas*: London.

Com isso, a energia de interação entre adsorvato e superfície ( $E_{ads}$ ) pode ser representada de forma generalizada pela **equação 1**:

$$E_{ads} = E_{es} + E_n \quad (1)$$

*onde:  $E_{es}$  é a soma das contribuições específicas*

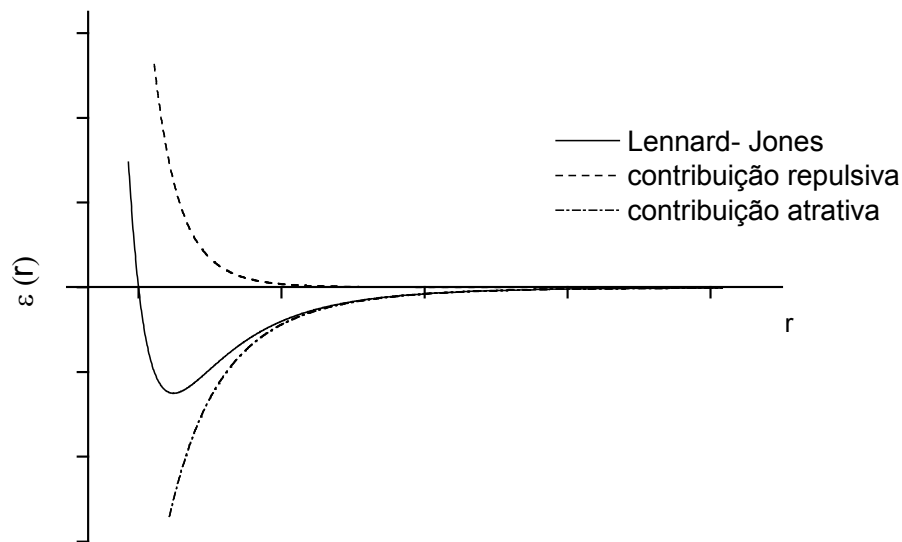
*$E_n$  é a soma das contribuições não específicas (dispersão e repulsão)*

Interações não-específicas (*London*) ocorrem devido a fracos momentos de dipolo gerados pelas distorções momentâneas da nuvem eletrônica dos átomos e, por isso, é de curto raio de ação. Forças de atração e repulsão atuam concomitantemente até que a força repulsiva, devido à sobreposição das nuvens eletrônicas, se iguale às forças atrativas, atingindo uma distância de equilíbrio (RUTHVEN, 1984; ROUQUEROL *et al.* 1999; ZHURAVLEV, 2000).

O perfil da energia potencial pela aproximação entre o adsorvato e um sítio superficial pode ser descrito pela equação de *Lennard-Jones (equação 2)*, a qual combina os termos repulsivo e atrativo em função da distância entre estas espécies, conforme representação na **Figura 2**.

$$\varepsilon(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (2)$$

*onde:  $B$  e  $C$  são constantes que descrevem a repulsão e a polarizabilidade, respectivamente.*



**FIGURA 2** - Representação das curvas de potencial da equação de Lennard-Jones.

Por outro lado, interações específicas (interações eletrostáticas, dipolares, quadrupolares e ligações de hidrogênio) são caracterizadas pela direcionalidade da interação, especificidade por sítios de interação, maiores raio de ação e energia de interação em comparação com as interações não-específicas. A interação entre sílica e água ocorre, principalmente, de forma específica, através de ligações de hidrogênio entre a molécula de água e a hidroxila do grupo silanol na superfície (RUTHVEN, 1984; ROUQUEROL *et al.*, 1999; ZHURAVLEV, 2000).

### **1.5 Adsorção de água**

A adsorção é um fenômeno razoavelmente complexo que envolve interações de diferentes tipos entre superfície e adsorvato, as quais possuem influência direta sobre as características estruturais do adsorvato, energia de

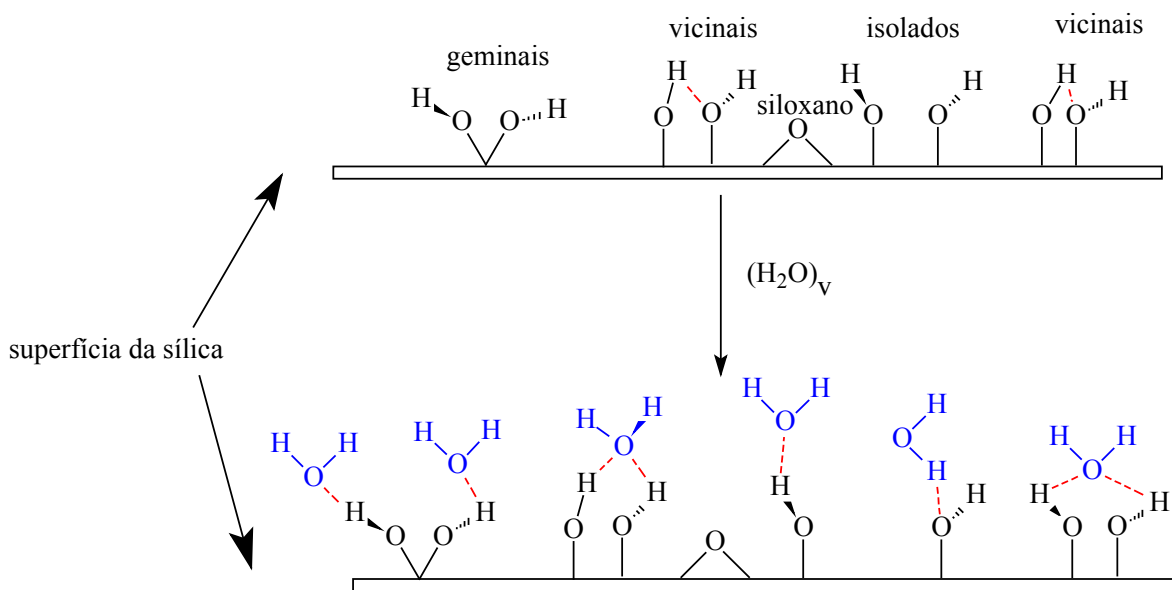
interação, etc. Dessa forma, a adsorção é um processo muito particular diretamente dependente das características químicas do par adsorvato/ adsorvente.

O caso específico de adsorção de água sobre sílica é de suma importância para o trabalho desenvolvido, de forma que será detalhadamente abordado neste tópico.

A água é composta por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio, conferindo-lhe propriedades como baixa polarizabilidade, alta polaridade e alto potencial para formar ligações de hidrogênio.

Quando em contato com a superfície da sílica, a água interage fortemente e de forma distinta com cada tipo de silanol, podendo estabelecer ligações de hidrogênio como doadora ou aceptora, além das interações eletrostáticas, no caso de ionização total ou parcial dos silanóis. Conforme demonstrado por *Du et al.* (1994) com a ionização dos grupos silanóis em valores de  $\text{pH} > 2$  a contribuição de interações eletrostáticas para a adsorção da água cresce devido ao aumento da razão  $\text{SiO}^-/\text{SiOH}$ .

A interação entre moléculas de água e os diferentes tipos de silanóis que compõem superfície da sílica é representada pela **Figura 3**, na qual ressaltam-se as diferenças na interação com cada tipo de silanol.



**FIGURA 3** - Representação esquemática da adsorção de água sobre a superfície da sílica amorfa.

Como consequência direta da forte interação entre a água e os grupos Si-OH superficiais, as propriedades físico-químicas dessa camada de água na interface são distintas daquelas da água *bulk*, como evidenciado por técnicas modernas de análise.

Estudos realizados por espalhamento de nêutrons e RMN sugeriram a existência de uma camada não congelável e mostraram a persistência da difusividade superficial mesmo em temperaturas muito abaixo da temperatura de congelamento da água. Outra característica peculiar desse filme interfacial é o abaixamento na temperatura de congelamento em relação à água *bulk* (PEARSON e DERBYSHIRE, 1974; RAMSAY e POISINGNON, 1987). Du *et al.* (1994) sugerem que a orientação da molécula de água adsorvida é uma função direta do estado de ionização dos grupos superficiais, permitindo uma interação eletrostática entre os grupos silanóxi ( $SiO^-$ ) e os hidrogênios da molécula de água, enquanto interage como doadores em uma ligação de hidrogênio com os silanóis (SiOH). O

grupo  $\text{SiO}^-$  é capaz de orientar várias monocamadas enquanto que sua forma neutra possui um raio de ação bastante inferior estimado em, aproximadamente, 3 monocamadas de hidratação ( $8 - 10 \text{ \AA}$ ), após a qual ela se comporta como água *bulk* (PLOOSTER e GITLIN, 1971; DU *et al.*, 1994; ASAY e KIM, 2005). Em seus trabalhos, Davydov e Kiselev (1980) e Hall *et al.* (1981) também mostraram que a estrutura adquirida pelo adsorvato na interface depende do par adsorvente/adsorvato de forma que, mesmo entre adsorvatos com características semelhantes, como água e etanol, as interações ocorrem de formas distintas com a superfície. Concluiu-se desses estudos que o etanol se liga exclusivamente sobre silanóis isolados enquanto a água se liga preferencialmente a silanóis vicinais, interagindo simultaneamente com os dois silanóis vizinhos (DAVYDOV, 2000). Um outro estudo realizado utilizando-se a técnica de espalhamento inelástico de nêutrons (RAMSAY e POINSIGNON, 1987) indicou que numa superfície altamente hidroxilada a água interage por ligações de hidrogênio com dois grupos silanóis. Essa constatação é reforçada pelo trabalho de Klier *et al.* (1973) e Takei e Chikazawa (1998) que mostraram, após estudos calorimétricos e espectroscópicos (infravermelho), que a interação entre grupos silanóis vicinais e uma molécula de água é mais exotérmica do que sua interação com um silanol isolado.

Esses resultados foram confirmados pelos trabalhos teóricos de Ugliengo *et al.* (1990) e Fubini *et al.* (1993), nos quais concluiu-se que a molécula de água participa como próton aceptora numa ligação de hidrogênio com um silanol isolado, mas participa simultaneamente como próton aceptora e doadora quando interage com dois grupos silanóis vicinais. Hassanali e Singer (2007), em outro estudo teórico, observaram a afinidade da água por regiões hidrofílicas da sílica amorfa (silanóis) e a baixa afinidade por regiões consideradas hidrofóbicas (siloxanos) e também que o filme superficial apresenta uma viscosidade

relativamente maior do que a água *bulk*, sugerindo uma maior organização espacial imposta pelos grupos silanóis superficiais (BOGDAN, 2000).

Embora ainda hoje não se conheça detalhadamente a interface sílica/água, há uma vasta quantidade de informações que permitem afirmar que os grupos silanóis induzem alterações na “estrutura” da água constituinte do filme superficial, em relação à água *bulk*. Essa perturbação na estrutura da água *bulk* foi observada por quase todas as técnicas utilizadas e, aparentemente, se estende por, aproximadamente, 2 - 3 monocamadas de água. Muitas vezes, essa camada é referida como “água não-congelável”, pois as restrições impostas pelas interações com a superfície impedem que essas moléculas sofram transição de fase água/gelo.

## **1.6 Água confinada em poros**

Quando o vapor de água entra em contato com a superfície da sílica porosa a adsorção ocorre de forma espontânea não somente na superfície externa mas, também, na superfície interna dos poros.

Em poros com dimensões dentro da faixa de microporosidade ( $2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$ ) a condensação pode ocorrer em pressão inferior a pressão de saturação, sendo seu valor proporcional ao raio do poro. A diferença de pressão estabelecida na interface curvada do menisco é a causa desse efeito conhecido como “condensação capilar”, cuja manifestação é descrita matematicamente pela equação de *Young-Laplace (equação 3)*, na qual se estabelece uma correlação entre a diferença de pressão agindo sobre a interface curvada e o seu raio de curvatura. A condensação do adsorvato nos poros está relacionada com sua pressão relativa, sendo descrita pela equação de *Kelvin (equação 4)*, derivada com base na equação

de *Young-Laplace*. A equação de *Kelvin* é capaz de explicar o perfil das isotermas de adsorção e a existência de histerese entre a adsorção e dessorção, permitindo inferir sobre a morfologia dos poros (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\gamma V_m}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (4)$$

**onde:**  $\Delta p$  = diferença de pressão na superfície/interface curvada;  $\gamma$  = tensão superficial;  $r$  = raio da curvatura da superfície/ interface;  $r_1$  e  $r_2$  = raios de curvatura do menisco;  $V_m$  = volume molar do fluido;  $R$  = constante dos gases;  $T$  = temperatura em Kelvin.

Até a o início da condensação dentro desses poros, as características do filme superficial são semelhantes àquela descrita para o filme adsorvido sobre a superfície externa.

Vários estudos realizados com o objetivo de compreender o comportamento físico-químico dessa água condensada no interior dos poros, utilizando técnicas de DSC, RMN e relaxação dielétrica, mostram que sua temperatura de fusão é diminuída de forma inversamente proporcional ao diâmetro do poro no qual está confinada, de acordo com a equação de *Gibbs-Thomson* (*Equação 5*) (ISHIZAKI *et al.*, 1996; SCHREIBER *et al.*, 2001).

$$T_f - T'_f = \frac{2\gamma T_f}{\rho_s \Delta H_f d_{poro}} \quad (5)$$

Observa-se nessa equação que a diminuição da temperatura de fusão do gelo confinado nos poros é uma função direta da tensão superficial ( $\gamma$ ) e do diâmetro do poro ( $d_{poro}$ ), ou seja, é uma função da característica química e da curvatura da superfície. Nessa equação, assume-se como constantes a temperatura de fusão da água externa ( $T_f$ ), densidade do gelo com estrutura cristalina hexagonal ( $\rho_{lh} = 0,9167 \text{ g cm}^3$ , (ISHIKIRIYAMA e TODOKI, 1995)) e a entalpia de fusão do gelo com estrutura hexagonal ( $\Delta H_f$ ), como foi apresentado por *Ishizaki et al.* (1996) em seu estudo com RMN (TAKEI *et al.*, 1995).

Além da alteração nas temperaturas de fusão e congelamento, outras propriedades da água sofrem influência do confinamento, como a redução na entalpia de fusão em relação à água *bulk* e a formação de gelo com estrutura cúbica, diferente do gelo *bulk* que é hexagonal. Em água *bulk*, a estrutura cúbica só é obtida abaixo de  $-120^\circ\text{C}$ .

### **1.7 Estrutura espacial da água adsorvida na superfície da sílica**

Como apresentado no *item 1.6*, a superfície da sílica, seja ela cristalina ou amorfa, é repleta de grupos silanóis ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) e siloxanos ( $\text{Si-O-Si}$ ), com o diferencial de que sílicas cristalinas apresentam esses grupos simetricamente distribuídos enquanto em sílicas amorfas, como a sílica gel, essa simetria translacional, característica de sistemas cristalinos, é inexistente, de forma que grupos silanóis de diferentes tipos encontram-se distribuídos aleatoriamente sobre a superfície (ZHURAVLEV, 2000; COLLINS *et al.*, 2005).

Quando moléculas de água em fase vapor se aproximam da superfície da sílica, elas interagem com os grupos químicos, presentes nessa superfície, para reduzir o excesso de energia livre de superfície, balanceando as forças superficiais. Dessa forma, as principais forças que agem no processo de adsorção são ligações de hidrogênio e interações dipolares, altamente específicas. O alto grau de direcionalidade dessas interações induz a orientação da molécula adsorvida e, como consequência, a organização espacial do filme de água sobre a superfície. A característica estrutural desse filme de hidratação ainda é alvo de vários estudos teóricos e experimentais mas, devido à complexidade dessa interface, ainda se conhece pouco sobre a sua organização espacial sob influência da superfície (SCOTT e TRAIMAN, 1980; HALL *et al.*, 1981; YAMAUCHI e KONDO, 1988; STASZCZUK *et al.*, 1996).

Uma característica dessa interface que parece bem estabelecida é a extensão do efeito de indução exercido pela superfície, estimado em, aproximadamente, três monocamadas, com intensidade de indução decaindo com o afastamento da superfície até que esta não exerça mais nenhum efeito sobre o arranjo espacial das moléculas de água, situação em que adquirem o arranjo da água *bulk*. Com isso, é possível definir três tipos de água superficial em função de suas propriedades físico-químicas: **a)** água diretamente ligada à superfície, sofre forte efeito de indução e tem suas propriedades físico-químicas, como coeficiente de difusão, transições de fase, atividade química, drasticamente alteradas; **b)** água na camada intermediária de adsorção não sofre alterações tão drásticas quanto a água diretamente ligada a superfície, mas também não possui características de água *bulk*; **c)** água na camada mais externa de adsorção, apresenta propriedades essencialmente da água *bulk* com desprezível influência da superfície sobre as propriedades do filme de água (HALL *et al.*, 1981; EWING, 2004; ASAY, 2005).

Quanto à estrutura espacial adquirida pelo filme interfacial, alguns modelos foram propostos a partir de estudos teóricos e experimentais. Em um estudo teórico sobre estruturas bidimensionais da água adsorvida sobre cristobalita (modelo de sílica cristalina), *Yang et al.* sugeriu que, numa condição de hidratação de 0,5 monocamada, a água se arranja na forma de filamentos, semelhantes a uma cadeia polimérica unidimensional. Ao atingir o equivalente a uma monocamada, a água se organiza numa estrutura denominada de “*ice tessellation*” composta de anéis quadrangulares ligados entre si e aderidos à superfície da sílica por ligações de hidrogênio (YANG *et al.*, 2004)

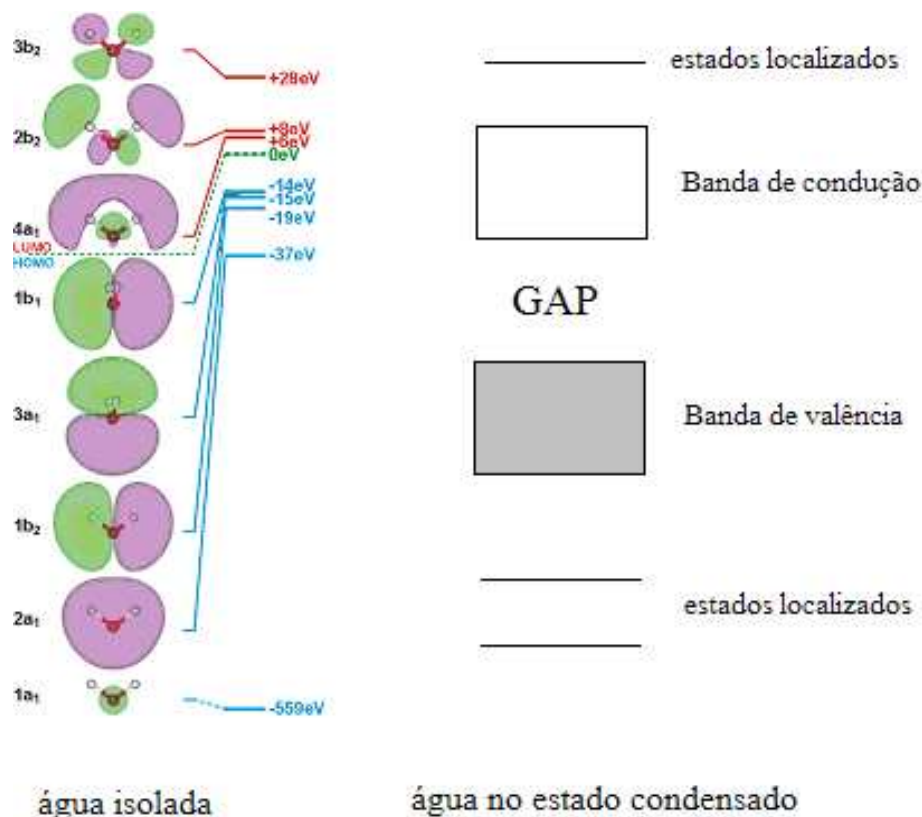
Estudos experimentais utilizando técnicas como infravermelho, relaxação dielétrica e espalhamento de nêutrons, permitiram concluir que as modificações na estrutura da água adsorvida sobre sílica estende-se por até 10 Å, região na qual desvios pronunciados das propriedades da água *bulk* são observados como, por exemplo, diminuição do ponto de congelamento e redução do coeficiente de difusão das moléculas de água (HALL *et al.*, 1981). Estudos do comportamento térmico (DSC e DTA) desses filmes superficiais indicam que a restrição de mobilidade imposta pelas forças de interação superficiais impedem que as camadas mais próximas a superfície adquiram uma estrutura cristalina (gelo hexagonal ou cúbico) sob resfriamento, mesmo em temperaturas inferiores a – 60 °C (SAKAMOTO *et al.*, 1989). Essa camada sob ação das forças superficiais recebe a denominação de “*icelike*”, por conta do alto grau de organização (ASAY e KIM, 2005).

Devido à imposição de uma orientação espacial por superfícies polares, a densidade de moléculas próximas à superfície é alterada, assim como a força e o número de ligações de hidrogênio (KJELLANDER e MARCELJA, 1985; BAILEY, 2007) o que, possivelmente, tem implicações sobre a estrutura eletrônica dessa água condensada.

## **1.8 Estrutura eletrônica da água**

É largamente reconhecido que a alta direcionalidade da ligação de hidrogênio em água *bulk* ou em clusters, com uma geometria aproximadamente tetraédrica, promove o alargamento da energia dos orbitais formados por essas ligações, adquirindo a estrutura de bandas eletrônicas de um isolante, com a banda de valência completamente preenchida e separada do fundo da banda de condução por um grande *gap de energia* (COE *et al.*, 1997; do COUTO *et. al*, 2006). Estudos mostram que a água em estado líquido perde apenas 10% da sua ordem espacial quando o gelo é fundido (WILLIAMS *et al.*, 1976; HIROFUMI e FUMIO, 1999).

A estrutura eletrônica da molécula de água isolada calculada usando a função de onda RHF (*Restricted Hartree-Fock*) com o conjunto base 6-31G\*\* é representada pelo diagrama na **Figura 4** juntamente com uma representação da estrutura de bandas em estado condensado (<http://www1.lsbu.ac.uk/water/h2oorb.html>, acessado em 10/07/2010).



**FIGURA 4** - Representação da estrutura eletrônica da água isolada e no estado condensado.

Com base nesse diagrama, a distribuição eletrônica da molécula de água é:  $(1a_1)^2$ ,  $(2a_1)^2$ ,  $(1b_2)^2$ ,  $(3a_1)^2$ ,  $(1b_1)^2$ . Os termos *a* e *b* caracterizam a simetria do orbital molecular formado. Os orbitais  $1a_1$  e  $2a_1$  são formados, principalmente, a partir dos orbitais 1s e 2s do átomo de oxigênio. Em fase condensada as interações intermoleculares são dominadas por ligações de hidrogênio estabelecidas entre os orbitais doadores  $1b_2$ ,  $3a_1$  e  $1b_1$ , e os aceptores  $4a_1$  e  $2b_2$  de densidade eletrônica (OHRWALL *et al.*, 2005).

Essa combinação entre os orbitais doadores e aceptores numa rede de ligações de hidrogênio dá origem a uma estrutura de bandas com um grande *gap de energia* (conforme representado pela **Figura 4**) separando as bandas de valência e

de condução (PRENDERGAST *et al.*, 2005). Os valores de energia dessas bandas, tanto relativos quanto absolutos, dependem de vários fatores sendo, os mais importantes, a energia da ligação de hidrogênio, diretamente dependente da estrutura tridimensional da água em fase condensada.

Ao longo de décadas foram realizados estudos, em sua grande maioria teóricos, sobre a estrutura eletrônica da água. Os estudos mais simples foram feitos com moléculas de água no vácuo; com a ampliação do poder de cálculo os estudos teóricos tornaram-se progressivamente mais complexos de forma que os trabalhos mais recentes trazem estudos realizados em fase condensada, líquida e sólida, utilizando-se clusters de diferentes tamanhos (CHIPMAN, 1978; CHIPMAN, 1979, COE *et al.*, 1997, do COUTO *et al.*, 2005).

Chipman (1978) fez um estudo teórico para avaliar o efeito da geometria molecular da molécula de água (isolada) sobre sua estrutura eletrônica concluindo que a geometria tem uma influência bastante significativa sobre a estrutura eletrônica, podendo tornar a afinidade eletrônica (*AE*) da água positiva em algumas configurações específicas, sugerindo a estabilidade da espécie  $\text{H}_2\text{O}^-$ . Mais tarde, Chipman (1979) explorou as propriedades dos dímeros de água observando, também, valores de *AE* positivos para todas as configurações de estruturas diméricas estudadas. Os estudos teóricos foram posteriormente expandidos por do Couto *et al.* (2005) através de estudos com clusters de água (1 - 8 moléculas), observando uma tendência de diminuição do *gap de energia* em função do número crescente de moléculas de água constituintes do cluster. Lee *et al.* (2005) mostrou que clusters de água aniônicos constituído de poucas unidades (2, 6, 7 e 11 moléculas) de água são estáveis em relação as espécies neutras. Também sugeriram que as estruturas aniônicas e neutras são diferentes e o favorecimento da estabilidade desses clusters aniônicos é decorrente das interações entre elétron-dipolo e “elétron-hidrogênio livre”.

Segundo Coe *et al.* (1997), o valor da  $AE$  torna-se mais positiva quanto maior for a organização estrutural a longa distância, de forma que um líquido mais organizado acomodará mais facilmente um elétron em sua banda de condução, num estado deslocalizado ou “*quasi-free*”.

O fato de água em estado condensado apresentar uma estrutura eletrônica com as características mostradas na **Figura 4** possibilita o estudo dos níveis de energia dessas bandas utilizando como sonda um *excesso de elétrons* adicionados à sua banda de condução. Esse *excesso de elétrons* pode ser injetado diretamente na banda de condução da água, através de irradiação de uma interface eletrodo/ água por ultravioleta, pelo bombardeamento da água por feixe de elétrons, através de eletrodos semicondutores e, também, pela fotoionização da própria água (GOULET *et al.*, 1990).

## **1.9 Eletrostática**

A eletrostática é uma área da física que estuda fenômenos relacionados à interação entre cargas elétricas estacionárias. Os primeiros relatos deste fenômeno foram encontrados em anotações que datam do século *VI AC*, atribuídas ao filósofo grego Thales de Mileto. Nessas anotações, Thales de Mileto descreveu que ao atritar um bastão de âmbar contra um pedaço de lã esse bastão adquiria uma interessante propriedade de atrair materiais pequenos e leves como cinzas, por exemplo.

A migração de sólidos em um campo elétrico só é possível através da interação entre cargas elétricas sobre esses materiais e o campo, de forma que um vetor de força elétrica supere forças contrárias como, por exemplo, a força

gravitacional. A transferência de cargas elétricas pode ocorrer por contato ou atrito pelos mesmos mecanismos; o atrito apenas amplia a área de contato e maximiza o fenômeno.

O tipo de trabalho mais encontrado na literatura relata processos eletrostáticos como filtragem, separação eletrostática de partículas e geração de íons em fase gasosa. (MIZUNO, 2000; PARK *et al.*, 2007; KANG e LI, 2005; DODBIBA *et al.*, 2005; CAMARA *et al.*, 2008).

Quando o assunto é transferência de cargas por contato, muitas dúvidas em relação aos mecanismos ainda persistem. Atualmente existem dois mecanismos básicos que explicam, parcialmente, as observações experimentais de transferência de cargas elétricas por contato: **a) eletrônico**, **b) iônico**.

O modelo mecanístico que melhor se adequa às observações parece depender da configuração experimental. A seguir, os dois modelos serão brevemente descritos.

### **1.9.1 Mecanismo Eletrônico**

No carregamento elétrico por contato/ atrito, quando dois materiais com diferentes energias entre seus níveis de *Fermi* são colocados em contato ou em colisão, uma diferença de potencial é gerada na superfície de contato, permitindo a transferência espontânea de elétrons do material com maior nível de *Fermi* ( $E_f$ ) para o de menor  $E_f$ , até que ocorra a equalização dos níveis de *Fermi* entre os dois sólidos, situação que depende do tempo de contato superficial (PARK *et al.*, 2007).

### ***1.9.2 Mecanismo Iônico***

No caso de um sólido iônico, um outro processo de carregamento, conhecido como mecanismo iônico, pode acontecer. Nesse caso, os contra-íons aderidos à superfície são transferidos no atrito ou colisão, deixando as superfícies eletricamente desbalanceadas (MCCARTY *et al.*, 2007).

Nos dois modelos mencionados acima, quando os materiais são separados adiabaticamente, uma carga global, seja ela de origem iônica ou eletrônica, é exposta, gerando superfícies carregadas.



## 2. *CONSIDERAÇÕES* *INICIAIS*



A idéia do estudo que foi desenvolvido nesta tese surgiu da observação casual, em nosso laboratório, de um fenômeno ainda inexplorado. Trata-se de um fenômeno eletrostático no qual partículas de sílica gel, quando introduzidas em campo elétrico vertical da ordem de algumas centenas de volts por milímetro, gerado entre dois discos metálicos paralelos (eletrodos), migravam através desse campo contra as forças opostas que agem sobre a partícula em repouso.

Após a observação do fenômeno, vários testes preliminares foram realizados e, o que mais intrigou e que, talvez, tenha sido a motivação responsável pela decisão de explorar o fenômeno, foi a constatação de que apenas alguns tipos de materiais apresentavam esse comportamento quando expostos ao campo elétrico. Entre os materiais considerados isolantes foram testados sólidos iônicos e moleculares, mas apenas a sílica gel e alumina apresentaram o fenômeno descrito. Por outro lado, dentre os materiais condutores testados, grafite, cobre em pó e aparas de alumínio, todos apresentaram o fenômeno. Nos testes iniciais constatou-se que, curiosamente, entre os materiais isolantes apenas os que possuíam alta área superficial e eram altamente hidrofílicos, migravam nesse campo elétrico.

O primeiro passo na tentativa de entender o fenômeno foi a constatação de que essas partículas, quando migravam através do campo elétrico estabelecido entre o eletrodo inferior (terra) e o eletrodo superior (+), carregavam consigo uma determinada quantidade de cargas elétricas. A taxa de cargas transportadas por essas partículas parecia depender de algumas variáveis das quais, a mais importante, era a umidade superficial da sílica. Essa constatação foi feita ao se observar uma grande dificuldade em conseguir reprodutibilidade entre experimentos realizados em dias diferentes ou mesmo em diferentes períodos do mesmo dia. A constatação desse fato levou-nos a pensar que o carregamento eletrostático dessas partículas deveria estar relacionado ao grau de hidratação, pois essas amostras ficavam expostas à atmosfera do laboratório, a qual sofre variações

bastante significativas entre dias ou mesmo períodos ao longo de um mesmo dia. Notou-se que a intensidade do fenômeno sempre acompanhava a tendência da umidade atmosférica. Definiu-se aqui a primeira e, talvez, a mais importante variável desse sistema, o grau de hidratação.

Ao se observar, inicialmente utilizando um galvanômetro simples, que as partículas de sílica ao migrarem entre os eletrodos transportavam consigo cargas elétricas, surgiram os primeiros questionamentos sobre que tipo de processo de carregamento estaria ocorrendo e como a água adsorvida participava desse processo.

Observações experimentais preliminares permitiram direcionar o estudo desenvolvido. Algumas delas são descritas a seguir:

- *Notou-se que a corrente elétrica transportada pelas partículas de sílica se mantém constante independente do tempo em que ficam sob ação do campo elétrico numa célula isolada, mantendo-se a umidade superficial constante;*
- *condutores elétricos, como grafite e cobre metálico em pó, conduzem eletricidade de maneira idêntica às sílicas hidratadas, mas a intensidade de reposta não é influenciada pela umidade ambiente;*
- *materiais isolantes, iônicos e moleculares, como NaCl, KCl, titanato de bário, glicose, não migravam entre os eletrodos quando submetidos a um campo elétrico até o limite imposto pelo instrumental montado ( $375 \text{ V mm}^{-1}$ );*
- *ao se desidratar gradualmente as partículas de sílica utilizando um fluxo de ar seco, sob campo elétrico, observou-se a variação da taxa de transporte de cargas elétricas.*

Desta forma, todas essas observações preliminares serviram de base, um ponto de partida, para o desenvolvimento de um estudo sistemático e aprofundado cujo objetivo principal foi compreender o fenômeno observado.

Embora as amostras de alumina, quando expostas ao campo elétrico, tenham apresentado comportamento similar às amostras de sílica gel, optou-se pela utilização da sílica gel nesse estudo pelos motivos listados a seguir:

- 1) para o desenvolvimento do estudo sistemático seria necessária a utilização de várias amostras com propriedades superficiais diferentes. Com isso, observou-se que a disponibilidade comercial de amostras de sílica abrangendo uma ampla faixa de área superficial, diâmetro e volume de poros é maior que a de aluminas;
- 2) diante da observação de que a água adsorvida está diretamente relacionada ao fenômeno observado, optou-se pela sílica gel que, geralmente, possui maior capacidade adsortiva do que alumina.

Por se tratar de um estudo inédito, totalmente baseado nas observações feitas em nosso laboratório, todo o instrumental foi gradualmente desenvolvido buscando, em cada nova etapa, informações que fundamentassem as idéias e dessem base às conclusões que serão apresentadas.



### **3. OBJETIVOS**



O objetivo primário foi compreender o fenômeno de transporte de cargas elétricas por partículas de sílica gel expostas a um campo elétrico de alta intensidade (até  $375 \text{ V mm}^{-1}$ ) através de um estudo sistemático. Avaliar o efeito da umidade superficial no fenômeno observado, assim como o efeito da “espessura” da camada de hidratação sobre a sílica. Propor e/ ou refutar hipóteses com fundamentação teórica que levem ao desenvolvimento de um modelo físico capaz de justificar total ou parcialmente as observações experimentais.

O objetivo secundário visou relacionar a capacidade de transporte de cargas pelas partículas de sílica hidratadas com as propriedades superficiais desses sólidos como, por exemplo, volume de poro, distribuição de tamanho de poros e área superficial.

O objetivo final foi apresentar as relações entre a capacidade de transporte de cargas e as propriedades superficiais, e demonstrar o potencial de aplicação do fenômeno observado em uma possível técnica de análise de propriedades superficiais.



## 4. *PARTE*

# *EXPERIMENTAL*



## **4.1 Desenvolvimento do instrumental para o estudo**

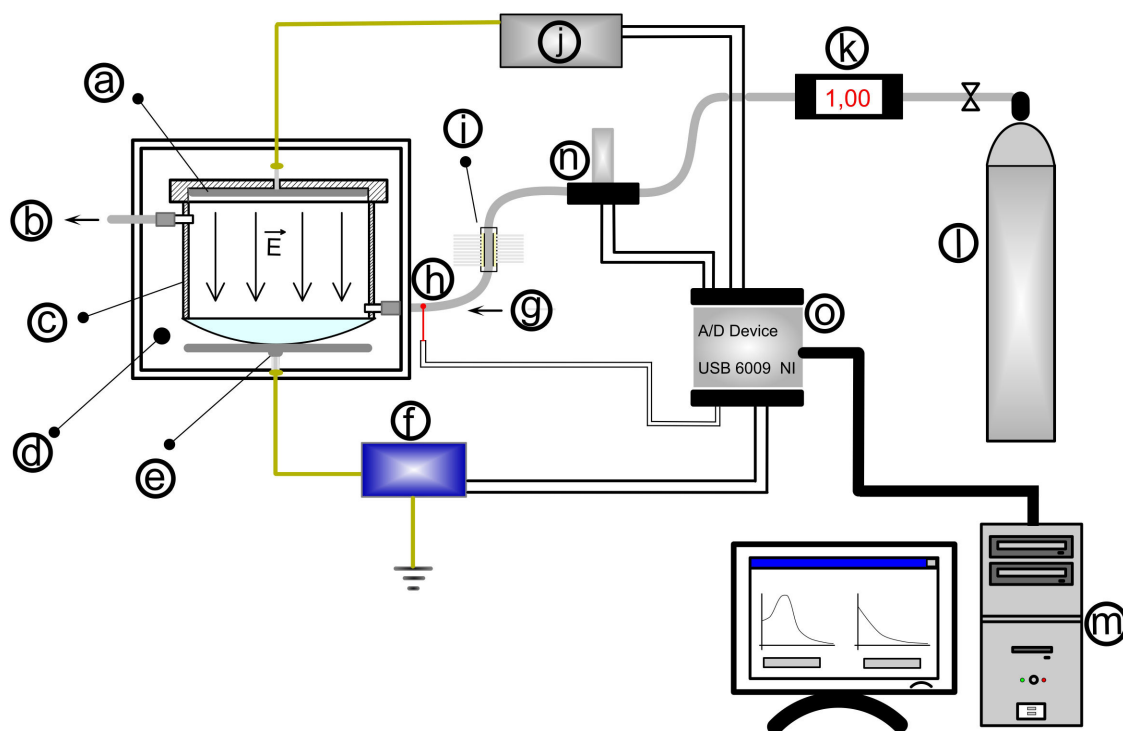
### **4.1.1 Sistema para geração do campo elétrico**

Conforme foi brevemente descrito no *item 2*, o trabalho foi totalmente desenvolvido com base num fenômeno eletrostático observado casualmente em nosso laboratório.

Por se tratar de um fenômeno ainda não descrito na literatura, foi necessário que todo o instrumental necessário ao estudo proposto fosse exclusivamente projetado e construído para a realização desse trabalho. O desenvolvimento do instrumental ocorreu de forma progressiva ao longo do estudo, impulsionado pela necessidade de melhorias e, também, para a obtenção de informações específicas sobre o sistema, as quais servirão de base para a discussão acerca do fenômeno.

A **Figura 5** apresenta um esquema detalhado da montagem experimental ao fim do desenvolvimento da pesquisa, com cada componente devidamente indicado e listado na respectiva legenda.

Nesse momento, será apresentada a composição do sistema em sua forma completa, porém, cada etapa do desenvolvimento será apresentada de forma detalhada no início da seção “*Resultados e Discussão*”.



**FIGURA 5** - Esquema representativo do sistema montado para estudos em alta voltagem: **a)** eletrodo de alumínio (positivo); **b)** saída do fluxo de ar seco; **c)** célula de PVC; **d)** câmara de isolamento ( $UR < 25\%$ ); **e)** eletrodo de alumínio (terra); **f)** amplificador de corrente (detector); **g)** entrada do fluxo de ar seco; **h)** termistor para monitoramento da temperatura do ar seco; **i)** elemento Peltier para controle da temperatura do ar seco; **j)** fonte de alta voltagem (Isbiotech, 0-30kV, 0,3mA); **k)** fluxômetro eletrônico; **l)** cilindro de ar comprimido medicinal (seco); **m)** microcomputador para controle e aquisição dos dados experimentais; **n)** válvula solenóide para abertura e fechamento do fluxo de ar seco via software; **o)** placa conversora A/D (USB-6009, National Instruments) para controle do aparato e aquisição de dados.

O controle de intensidade de campo elétrico (ICE), abertura/ fechamento da válvula solenóide, acionamento do elemento *Peltier*, assim como o monitoramento da temperatura do ar seco e da corrente elétrica que flui entre os eletrodos, foram realizados *via software* através da placa conversora A/D (USB - 6009, National Instruments). O *software*, a exemplo das demais partes do sistema, foi exclusivamente desenvolvido para o referido estudo, conforme será apresentado detalhadamente no *item 5.1*.

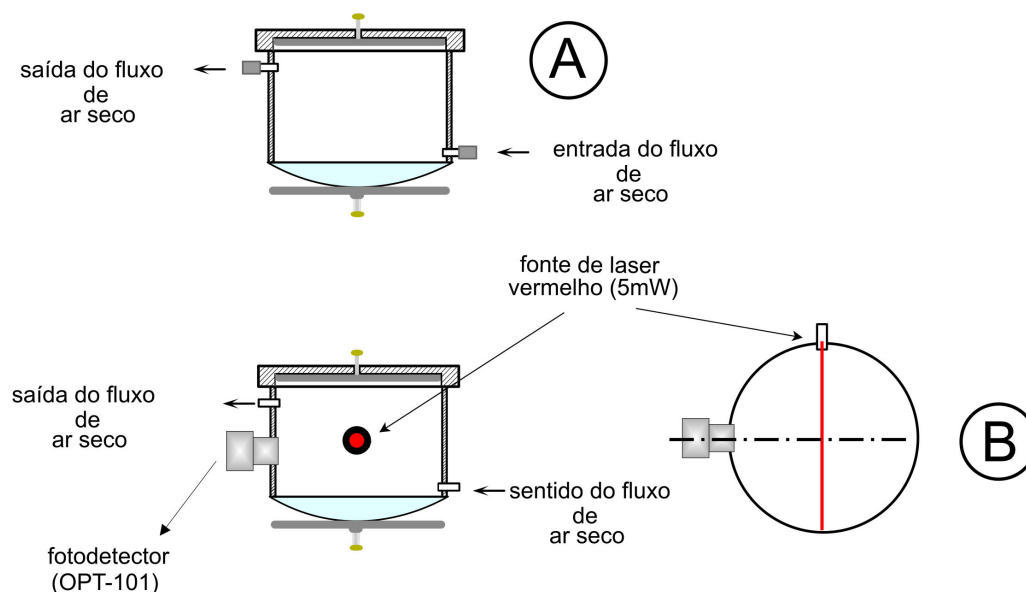
A célula, representada pela **Figura 5c**, possui formato cilíndrico e foi confeccionada em PVC com as seguintes dimensões:  $\phi_{\text{interno}} = 90 \text{ mm}$ ,  $\phi_{\text{externo}} = 110 \text{ mm}$ , altura = 80 mm, possuindo  $\sim 5 \text{ mm}$  de rosca nas extremidades da superfície externa do corpo. A exemplo da célula, a tampa também foi confeccionada em PVC, possuindo rosca na parte interna para fixação no corpo da célula. A vedação entre corpo e tampa foi feita por um *o-ring* encaixado na parte superior do corpo. Na parte inferior da célula, uma placa vidro hemisférica (vidro de relógio, 2 mm de espessura, 100 mm de diâmetro e 10 mm de altura) foi fixada por pressão contra um anel de PVC com rosca, permitindo, se necessário sua substituição (representação detalhada na **Figura 6A e 12**).

Todo o sistema de alta voltagem foi isolado em uma câmara de acrílico com porta frontal, possuindo conexões laterais para ligação da linha de ar seco à célula. A umidade relativa dentro dessa câmara ( $UR_{\text{ext}}$ ) foi mantida abaixo de 25 %, pela circulação do ar dessa câmara através de uma coluna secante contendo pérolas de sílica gel com indicador de umidade (Merck). O monitoramento do valor de  $UR_{\text{ext}}$  foi através de um termohigrômetro (TFA – Maxim II) fixado no interior da câmara.

O campo elétrico foi gerado entre o eletrodo de alumínio dentro da célula (+), encaixada na parte interna da tampa, e a placa de alumínio sobre a qual a célula foi apoiada (terra), do lado externo. A forma hemisférica do fundo da célula garante um pequeno ponto de contato com o eletrodo terra, permitindo alta reprodutibilidade da área de contato.

O monitoramento da densidade relativa de partículas fluindo entre os eletrodos foi feito através de espalhamento de luz. Para isso, foi construída uma célula na qual foi adaptado um fotodetector. Como fonte de luz, utilizou-se um laser de estado sólido (5 mW), emissor na região do vermelho, alinhado com a

janela do fotodetector e orientado a 90° deste, conforme representações na **Figura 6B**. Uma representação detalhada é apresentada no *item 5.1 (Figura 20)*.



**FIGURA 6** - Esquema representativo das células desenvolvidas: **A)** célula para simples desidratação por fluxo de ar seco; **B)** célula de espalhamento de luz para monitoramento da densidade relativa de partículas fluindo em campo elétrico.

#### 4.1.2 Desenvolvimento do Software de Controle e Aquisição em Labview

O aparato desenvolvido foi projetado para ser totalmente controlado por *software* através de uma interface conversora A/D, conectada ao microcomputador pela porta USB. Módulos eletrônicos, como amplificadores e detectores, foram projetados e construídos em laboratório. Informações detalhadas sobre a montagem do sistema serão apresentadas no *item 5.1*.

O *software* foi totalmente desenvolvido utilizando o ambiente *Labview* (versão 8.2) objetivando o controle de parâmetros experimentais assim como o registro de informações experimentais, continuamente monitoradas por sensores/detectores instalados no aparato.

O *Labview* é uma ferramenta de desenvolvimento baseada na linguagem G, uma alternativa gráfica à linguagem C, a qual permite implementar dos mesmos tipos de estruturas de programação das existentes em linguagem C. Mais detalhes serão apresentados no *item 5.1*.

#### **4.1.3    *Confecção das placas de circuito impresso***

Como mencionado anteriormente, todo o instrumental necessário foi exclusivamente desenvolvido para o estudo proposto, inclusive o projeto e a construção da parte eletrônica, necessária tanto para obtenção e amplificação de sinais analógicos quanto para o auxílio na interface entre o computador e o instrumental desenvolvido. A confecção das placas de circuito impresso utilizadas na montagem do sistema foram confeccionadas no laboratório, seguindo o procedimento que será apresentando a seguir.

Inicialmente, os circuitos foram projetados através do software *Eagle PCB*<sup>®</sup> (Cadsoft, versão 5.6) e, em seguida, impressos por uma impressora a laser na face lisa da folha de papel que é utilizada como suporte para etiquetas, comumente encontradas em papelarias. O circuito eletrônico impresso nessa folha de papel foi termicamente transferido, utilizando uma plastificadora de documentos, para uma placa de fenolite com recobrimento de cobre em uma das faces. A placa, estampada com o circuito desenvolvido, foi mergulhada numa solução de percloreto de ferro

até a completa corrosão da área exposta e, então, lavada com água corrente, furada nos locais desejados e os devidos componentes soldados.

Os esquemas e circuitos eletrônicos de cada placa confeccionada pelo método descrito estão disponíveis no *item 5.1*.

## **4.2 Pré-tratamento das amostras de sílica**

Uma vez que o objetivo principal do trabalho consiste, através de um estudo sistemático, na compreensão do fenômeno eletrostático descrito no *item 2*, foram adquiridas, da *Sigma-Aldrich*, oito amostras comerciais de sílica gel. Como critério para escolha optou-se, com base na disponibilidade comercial, por amostras de sílicas que possuíssem diferentes propriedades físicas superficiais porém, características químicas de superfície similares.

Antes dos experimentos, todas as amostras passaram por uma etapa de pré-tratamento, na qual foram peneiradas para restringir e igualar a faixa de distribuição do tamanho de partículas. Após a peneiração, a distribuição de tamanhos das sílicas foi confirmada através de imagens obtidas por um estereoscópio acoplado a uma câmera (Motic, SMZ 168) e as medidas de tamanho foram realizadas *via software* (ImageJ<sup>®</sup>, versão 1.42).

Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 130 °C por um período de, aproximadamente, 24 horas, após o qual foram retiradas e transferidas para um dessecador, onde foram mantidas sob vácuo durante o resfriamento.

A menos que discriminado de outra forma, o pré-tratamento descrito acima foi sempre realizado antes de todos os experimentos.

### **4.3      Caracterização das amostras**

Visando classificar as amostras de sílica em relação a suas características superficiais, as análises descritas a seguir foram realizadas.

#### **4.3.1      Cinética de adsorção de vapor de água**

A propriedade adsortiva das amostras foi caracterizada através do comportamento cinético e da capacidade de adsorção de água.

Nessa caracterização, as amostras, preparadas conforme descrito no *item 4.2*, foram retiradas do dessecador e 1,0000 g de cada amostra foi rapidamente pesada em balança analítica e, imediatamente, transferida para a câmara úmida para hidratação ( $UR = 74 \pm 1 \%$ ;  $T = 25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). A cinética de hidratação foi acompanhada gravimetricamente através de pesagens periódicas em balança analítica.

#### **4.3.2      Isotermas de adsorção de $N_2$**

As isotermas de adsorção de  $N_2$  permitem a caracterização das amostras com base em suas propriedades físicas superficiais como, porosidade, área superficial e diâmetro de poros. Para esse procedimento, as amostras foram secas em alto vácuo ( $10^{-4}$  mmHg) e introduzidas no aparelho (Micrometrics ASAP-2010). Pequenas quantidades de  $N_2$  foram admitidas no tubo de vidro contendo a amostra de sílica e o volume adsorvido foi registrado em função da pressão relativa

( $p/p_0$ ). Isotermas de BET e BJH foram ajustadas às isotermas experimentais para a obtenção de parâmetros com os quais foram calculadas as propriedades desejadas.

### 4.3.3 Análises Térmicas

As amostras de sílica foram caracterizadas através de técnicas de análise térmica, das quais importantes informações a respeito do caráter químico superficial foram obtidas.

#### 4.3.3.1 Termogravimetria

A termogravimetria permitiu a obtenção de uma estimativa da densidade de grupos silanóis existentes na superfície. Para essa análise, as amostras foram pesadas e, imediatamente, introduzidas na microbalança (TGA 2950, TA Instruments), configurada para as seguintes condições experimentais:

- $T_{inicial} = ambiente;$
- $T_{final} = 1100\text{ }^{\circ}C$
- $Taxa\ de\ varredura = 10\text{ }^{\circ}C/minuto$
- $vazão\ de\ argônio = 100\text{ mL min}^{-1}$

#### **4.3.3.2 Calorimetria exploratória diferencial**

A calorimetria exploratória diferencial, comumente conhecida como DSC, é uma técnica que permite demonstrar a existência de similaridade entre o caráter químico da superfície entre as amostras. Nessas análises, as amostras de sílica gel foram saturadas com água líquida e lacradas nos porta amostras (painéis).

O aparelho de DSC (DSC 2910, TA Instruments), foi configurado para as seguintes condições experimentais:

- $T_{inicial} = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $T_{final} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $Taxa\ de\ varredura = 10\text{ }^{\circ}\text{C}/minuto.$

#### **4.3.4 Calorimetria de imersão**

A entalpia de imersão das amostras de sílica foi medida utilizando-se um calorímetro isoperibólico de precisão (LKB 2225) e a técnica de quebra de ampolas, na qual ampolas contendo pequenas massas de sílica foram quebradas dentro do vaso calorimétrico contendo um volume conhecido de água destilada.

Para realização dos experimentos, as ampolas de vidro foram, inicialmente, pesadas vazias e, posteriormente, uma pequena massa de cada amostra de sílica (entre 20 - 50 mg) foi pesada dentro dessas ampolas, as quais foram aquecidas a 130 °C por, aproximadamente, 24 horas. Após esse período, foram retiradas da estufa, resfriadas em dessecador sob vácuo e, novamente, pesadas para a obtenção da massa real de sílica. Imediatamente após a pesagem, as

ampolas foram rapidamente seladas com cera de abelha fundida. Cada ampola selada foi afixada em uma pinça de ouro, conectada a um eixo rotatório do vaso calorimétrico. A ampola foi então mergulhada dentro do vaso contendo um volume de 25,00 mL de água destilada. Todo o sistema foi introduzido em um ambiente termostaticado a  $25,00 \pm 0,01$  °C. Após estabilização térmica do sistema, a ampola foi quebrada e seu conteúdo dispersado dentro da água, registrando o calor de imersão através de um sensor de temperatura (NTC) imerso no sistema. Os experimentos foram sempre realizados com uma calibração elétrica e linha base antes e depois da quebra da ampola.

#### **4.3.5 *Análise de contaminantes por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)***

Um pequeno pedaço de fita de carbono adesiva foi colada na superfície do porta-amostra para MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). As amostras de sílica gel foram cuidadosamente depositadas sobre a superfície exposta dessa fita.

Essa técnica permite avaliar a presença de traços de contaminantes da ordem de 100 ppm, ou seja, 100 mg por kg de sílica gel (<http://www.materialinterface.com/methods.html>).

#### **4.3.6 Distribuição de tamanhos em função da voltagem aplicada**

O perfil de distribuição de tamanhos das partículas de sílica em função da intensidade de campo elétrico (ICE) aplicada no sistema foi obtido pela amostragem do material entre os eletrodos com o campo elétrico ativo. A amostragem foi feita por um simples sistema de sucção utilizando-se um tubo de ensaio e uma pequena bomba de vácuo. A coleta foi realizada em diferentes valores de ICE e a medição de tamanhos das partículas foi realizada através do *software ImageJ<sup>®</sup>* (versão 1.42) a partir das imagens obtidas por um estereoscópio acoplado a uma câmera (Motic, SMZ 168).

#### **4.4 Câmara úmida para hidratação da sílica**

A hidratação das amostras foi realizada numa câmara de acrílico (55 cm x 25 cm x 30 cm) dentro da qual a umidade relativa foi mantida constante em  $74 \pm 1$  % utilizando uma solução saturada de NaCl (Synth) (*Handbook of Chemistry and Physics*, 2005). O equilíbrio entre essa solução saturada e a umidade da atmosfera dentro da câmara garantiu a manutenção da umidade no valor mencionado. A homogeneidade da umidade dentro da câmara foi mantida utilizando uma pequena ventoinha, responsável pela convecção forçada do ar. O monitoramento contínuo da umidade relativa foi feito através de um termo-higrômetro (TFA - Maxim II) instalado dentro da câmara.

#### **4.5 Estudo do efeito dos valores de Umidade relativa externa ( $UR_{ext}$ ) e dentro da célula ( $UR_{célula}$ ) sobre a corrente elétrica**

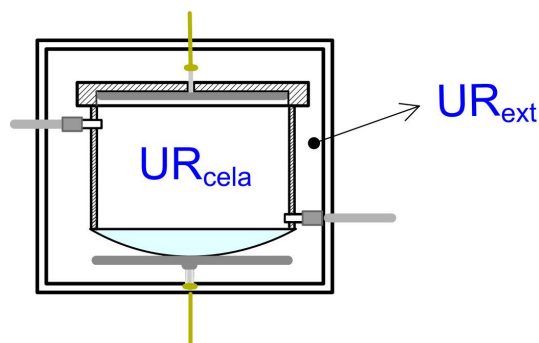
Como apresentado no item 4.1.1 e mostrado na **Figura 5**, a célula fechada foi introduzida numa câmara de isolamento cuja atmosfera teve sua umidade relativa condicionada. O sistema foi dividido em dois ambientes com valores de umidades relativas distintos, conforme demonstrado pela **Figura 7**. Essa divisão foi necessária pois tanto a umidade relativa dentro da célula ( $UR_{cel}$ ) quanto a umidade relativa no ambiente ao redor da mesma ( $UR_{ext}$ ) pode influenciar no valor de corrente elétrica que flui através do sistema. Por esse motivo, foi feito um estudo sistemático para avaliar as condições na qual a contribuição das umidades relativas para a corrente elétrica medida fosse desprezível.

Para verificar o efeito da umidade sobre a corrente elétrica medida, uma batelada de experimentos foi realizada fixando-se o valor de  $UR_{cel}$  e variando-se os valores da  $UR_{ext}$ , sempre com a célula vazia (sem sílica gel). Para cada par de valores  $UR_{cel}$ :  $UR_{ext}$ , a fonte de alta voltagem foi acionada, gerando um campo elétrico estático de  $375 \text{ V mm}^{-1}$ , e a corrente foi registrada em função do tempo.

O condicionamento do valor de  $UR_{cel}$  foi feito através do bombeamento de ar com valor de umidade relativa bem definido, por um período de 5 minutos com uma vazão de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$ . Esse tempo foi suficiente para que o ar dentro da célula fosse completamente substituído por, aproximadamente, 5 vezes. Já o valor de  $UR_{ext}$  foi ajustado através da secagem progressiva do ar dentro da caixa de isolamento, passando-o por uma coluna secante contendo sílica gel.

Os valores da corrente elétrica, utilizados na construção dos gráficos apresentados na discussão, foram coletados após sua estabilização, o que ocorreu em, aproximadamente, 30 – 50 s após a aplicação do campo elétrico.

Os valores de UR foram monitorados utilizando termo-higrômetros comerciais (TFA - Maxim II).



**FIGURA 7** - Representação dos dois ambientes cujos valores de umidades relativas influenciam no valor de corrente elétrica registrada.

#### **4.6 Procedimento para os experimentos de desidratação da sílica em campo elétrico**

As amostras de sílica foram pré-tratadas conforme procedimento apresentado no item 4.2, rapidamente pesadas (1,0000 g) e imediatamente transferidas para a câmara úmida ( $UR = 74 \pm 1 \%$ ), para hidratação por, no mínimo, 3 dias. A hidratação ocorreu à temperatura de  $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Após a hidratação, as amostras foram retiradas da câmara úmida, pesadas e, rapidamente, transferidas para a célula que foi, então, fechada, colocada dentro da câmara de isolamento e o eletrodo de alumínio, fixado na parte interna da tampa, foi conectado ao pólo positivo da fonte de alta voltagem. Antes do início do experimento, a  $UR_{ext}$  foi reduzida a um valor inferior a 25 %, através da recirculação do ar da câmara através de uma coluna secante contendo sílica.

A sílica gel hidratada, contida dentro da célula, foi então lentamente desidratada por um fluxo de ar seco (ar comprimido, White Martins) e a corrente elétrica, transportada pelas partículas de sílica, foi continuamente monitorada ao longo da desidratação.

#### **4.7      Acompanhamento gravimétrico da desidratação em Campo Elétrico**

Nos experimentos de desidratação gradual das amostras de sílica por um fluxo constante de ar seco, conforme procedimento descrito *item 4.6*, também foi monitorada a perda de massa de água ao longo da desidratação.

O procedimento consistiu em pesar a célula vazia e no instante inicial (após a introdução da amostra de sílica hidratada). Depois de iniciado o experimento, a pesagem foi feita em períodos de tempo definidos pela cinética de dessorção, característica de cada amostra. Para realização da pesagem, o campo elétrico foi desligado e a célula retirada da câmara de isolamento. Após a pesagem, a célula foi novamente introduzida na câmara e o campo elétrico religado. As curvas de corrente elétrica e perda de massa de água em função do tempo de desidratação foram apresentadas no mesmo sistema de eixos para efeito de comparação.

#### **4.8      Modelagem Quimiométrica**

A verificação da relação entre parâmetros obtidos das curvas de corrente elétrica, obtidas em função do tempo de desidratação por fluxo de ar seco, para cada amostra, e suas respectivas propriedades superficiais, foi feita através da construção de um modelo quimiométrico de calibração (PLS) utilizando quatro variáveis: massa de água adsorvida no equilíbrio em UR =  $74 \pm 1$  % e T =  $25 \pm 1$  °C ( $m_{H_2O}$ ), tempo de máximo da *curva i* vs.  $t$  ( $t_{max}$ ), carga elétrica transportada ao

longo da desidratação ( $q$ ), carga transportada na região do máximo ( $q_{pico}$ ). Para a modelagem quimiométrica foi utilizado o software *Unscrambler versão 9.7 (CAMO)*.

Devido ao pequeno número de amostras disponíveis (8 amostras), a validação do modelo construído foi feita pelo método de *validação cruzada*, no qual a validação é feita com as próprias amostras da calibração, retirando-se uma amostra por vez, construindo-se um modelo com ***(n-1)*** amostras e fazendo a predição para a amostra retirada do grupo de calibração.



## ***5. RESULTADOS***

***E***

***DISCUSSÃO***



## **5.1 Desenvolvimento do aparato instrumental utilizado no estudo**

Nesse primeiro tópico da discussão será apresentado, de forma detalhada, o desenvolvimento do aparato instrumental com o qual o presente trabalho foi totalmente realizado.

O desenvolvimento ocorreu de maneira gradual ao longo dos três anos de trabalho, buscando sempre a melhoria do sistema, com melhor reprodutibilidade, minimização de interferências e, também, atender às necessidades de obtenção de novas informações. O projeto e a montagem desse aparato foram feitos através de muitos testes e observações, consumindo mais da metade dos três anos de estudo e, por isso, constitui uma importante parte deste trabalho.

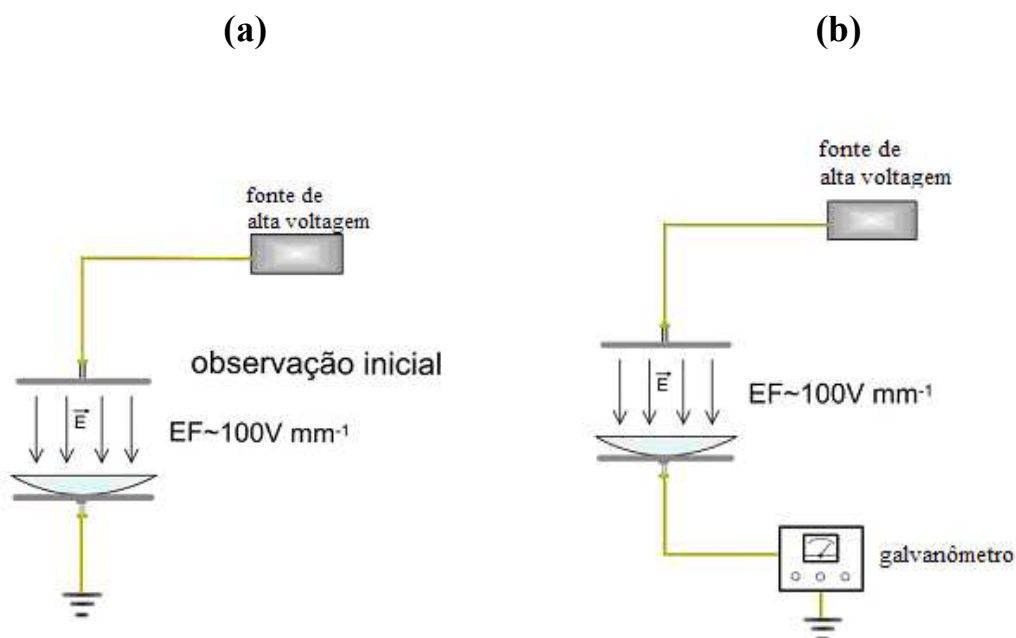
Para melhor compreensão, o desenvolvimento desse aparato será apresentado a seguir dividido em etapas, seguindo o mais fielmente possível a seqüência evolutiva, sempre destacando os detalhes assim como as idéias que levaram a cada incremento/ melhoria no sistema.

### **5.1.1 Etapa 1: Observação do fenômeno**

A primeira observação do fenômeno foi feita ao se introduzir um recipiente de vidro contendo sílica gel entre dois eletrodos, entre os quais era aplicada uma diferença de potencial gerando-se um campo elétrico da ordem de  $100 \text{ V mm}^{-1}$ . Na primeira montagem, **Figura 8a**, o fenômeno era observado visualmente através do fluxo de partículas entre os dois eletrodos. Foi utilizada uma fonte de tensão DC (Tectrol 1500-001) regulável entre 0 - 1,5 kV, e uma distância de 15 mm entre os eletrodos ( $CE \sim 100 \text{ V mm}^{-1}$ ). A primeira e mais óbvia conclusão a que se chegou é que, para migrar em campo elétrico uma partícula de

sílica deve adquirir uma determinada quantidade de carga elétrica para que a força exercida pelo campo elétrico sobre essa partícula anule as forças que atuam sobre ela em direção oposta.

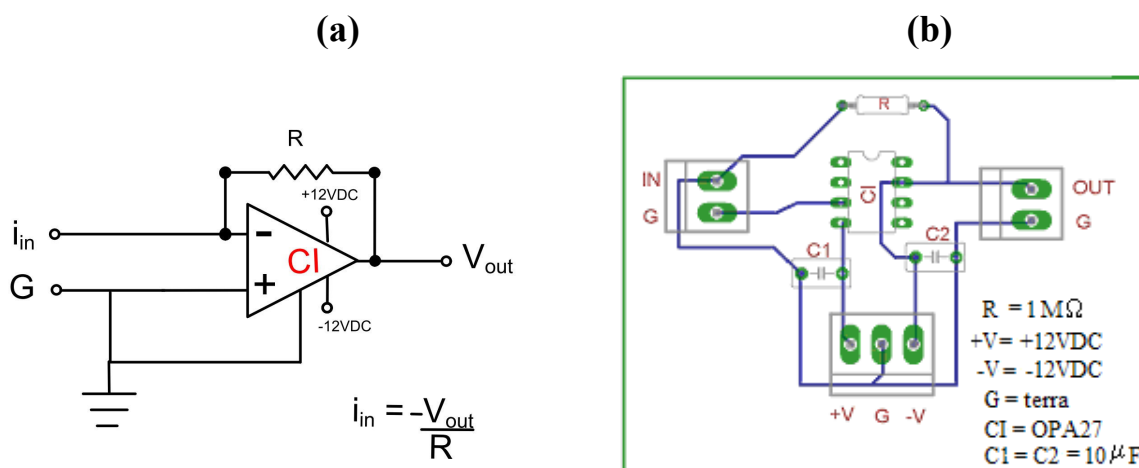
Nesse instante, surgiu então a idéia de medir a taxa com a qual essas partículas de sílica transportam cargas elétricas (corrente elétrica). A tentativa com multímetros convencionais foi frustrada pois o nível de corrente elétrica era inferior ao limite de detecção desses aparelhos. Para se obter uma estimativa da ordem de magnitude da corrente elétrica transportada por essas partículas de sílica, foi necessário recorrer a um antigo galvanômetro de alta sensibilidade (Leed & Nothrup, 2435, sensibilidade =  $25 \text{ nA mm}^{-1}$ ) com o qual se registrou valores da ordem de 50 - 100 nA (*Figura 8b*).



**FIGURA 8** - Representação esquemática do sistema elétrico utilizado nas observações iniciais: **a)** sistema para observação visual do fenômeno; **b)** sistema para detecção da corrente elétrica transportada pelas partículas de sílica.

### 5.1.2 Etapa 2: Amplificador de corrente e célula

De posse da informação sobre a ordem de magnitude da corrente elétrica transportada nesse sistema, projetou-se e construiu-se em laboratório um amplificador de corrente elétrica com fator de amplificação de  $10^6$ , conforme esquemas apresentados na **Figura 9a** e **b**. Nessa montagem, a corrente elétrica é proporcional a voltagem de saída ( $V_{out}$ ) do amplificador, conforme relação matemática contida na **Figura 9a**.



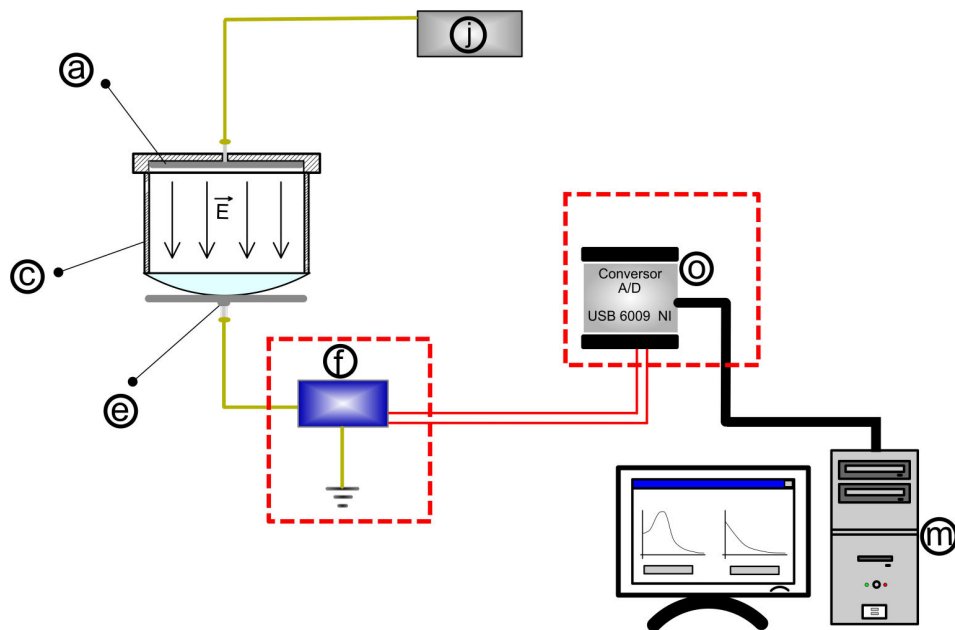
**FIGURA 9** - Circuito amplificador de corrente elétrica: **a)** Representação esquemática do circuito eletrônico; **b)** representação do circuito impresso (desenvolvido com o software Eagle PCB 5.8).

Outra novidade nessa etapa do desenvolvimento foi a aquisição de uma placa conversora A/D (USB - 6009, National Instruments) a qual possibilitou o monitoramento da corrente elétrica diretamente em um microcomputador, onde foi registrada na forma de tabela de dados e de gráficos em tempo real (esquema representado na **Figura 10**). Como será comentado nas próximas etapas, a aquisição desse conversor representou um imenso passo para o desenvolvimento desse sistema, possibilitando sua automação e a obtenção de dados com alta

reprodutibilidade, resultado do rigoroso controle de parâmetros experimentais possibilitado pelo software.

Nessa etapa, também foi improvisada uma célula utilizando um tubo de PVC com, aproximadamente, 50 mm de altura e 100 mm de diâmetro. Esse protótipo foi desenvolvido com o objetivo de minimizar a influência da umidade atmosférica sobre a corrente elétrica medida, separando os dois eletrodos, um dentro da célula e outro externo. Essa célula também teve como objetivo impedir que variações na umidade relativa do ambiente provocassem alterações no perfil das curvas de corrente elétrica ao longo do experimento.

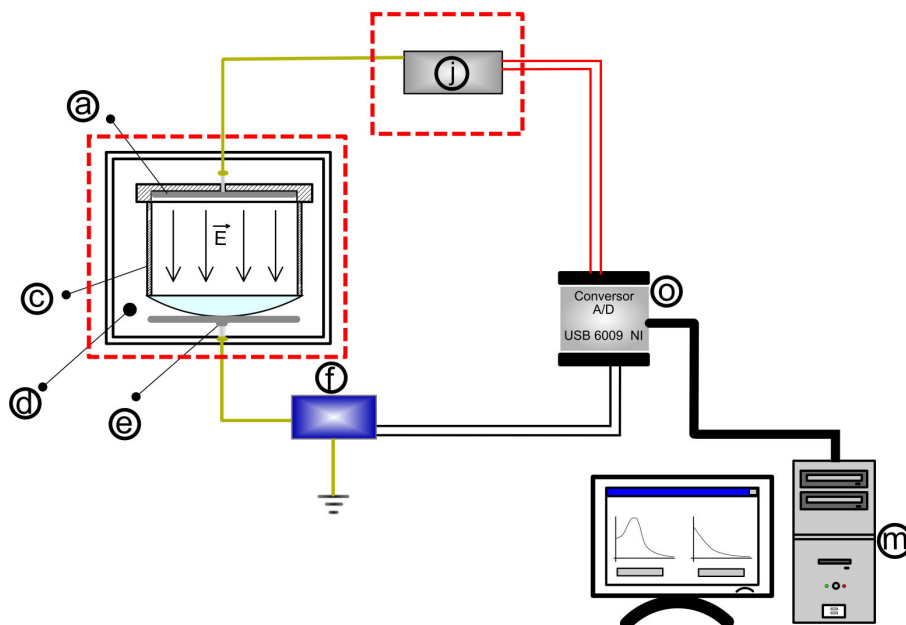
Porém, os objetivos foram parcialmente atingidos. A corrente elétrica conduzida pela umidade ambiente, assim como a influência da variação da umidade relativa sobre os perfis das curvas de corrente elétrica, diminuíram mas não a valores desprezíveis, como era desejado. Embora os eletrodos agora estejam dispostos em ambientes separados, o terminal de conexão do eletrodo de alta voltagem, do lado externo da tampa da célula, e o eletrodo terra ainda encontram-se expostos no mesmo ambiente e a corrente elétrica está sujeita a variações nos valores de umidade relativa do ambiente, conforme pode ser observado na representação na ***Figura 10***.



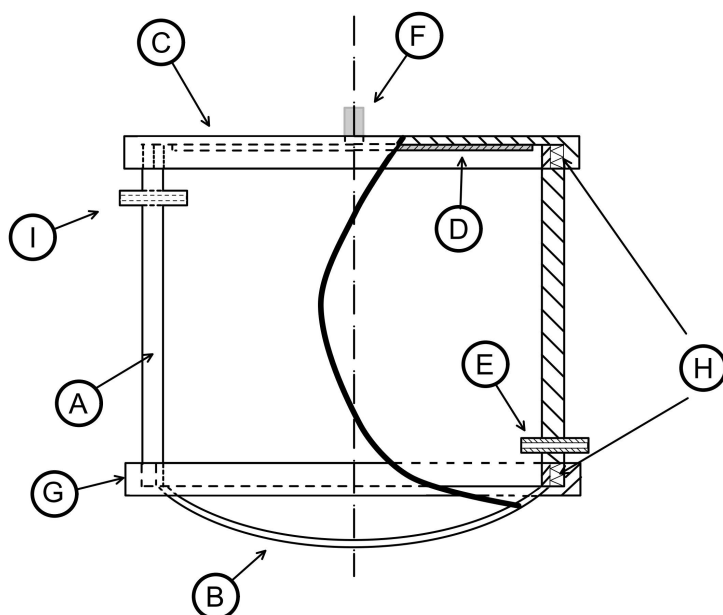
**FIGURA 10** - Representação do esquema elétrico com a inclusão dos novos dispositivos: amplificador de corrente elétrica e conversor analógico/ digital, em destaque. Os componentes do sistema estão identificados por letras descritas na legenda da **Figura 5**.

### 5.1.3 Etapa 3: Fonte de maior voltagem e câmara de isolamento

Para tentar eliminar o efeito da umidade relativa do ambiente sobre o valor da corrente elétrica registrada, uma câmara de isolamento condicionada em baixa umidade relativa foi construída em acrílico. Essa câmara foi idealizada com o objetivo de isolar a célula da atmosfera ambiente (**Figura 11**). Além dessa câmara de isolamento, uma célula baseada no protótipo desenvolvido foi projetada e construída em PVC, de acordo com a representação da **Figura 12**. Com essas melhorias implementadas no sistema, o efeito da umidade atmosférica sobre a corrente elétrica registrada tornou-se desprezível, de forma que, a partir de agora, apenas cargas elétricas transportadas pelas partículas de sílica eram registradas.



**FIGURA 11** - Representação do esquema elétrico do sistema, incluindo a nova fonte controlada via software e câmara de isolamento, em destaque. Os componentes do sistema estão identificados por letras descritas na legenda da **Figura 5**.

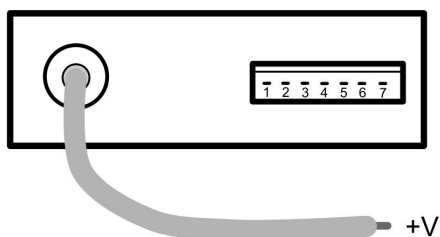


**FIGURA 12** - Representação detalhada da célula desenvolvida: **A)** corpo da célula; **B)** placa de vidro hemisférica (vidro de relógio); **C)** tampa da célula; **D)** eletrodo de alumínio; **E)** conexão de entrada para fluxo de ar seco; **F)** terminal de conexão do pólo de alta voltagem; **G)** anel de PVC para fixação do vidro de relógio; **H)** roscas de fixação da tampa e anel de PVC; **I)** conexão de saída do fluxo de ar.

Outra melhoria implementada nessa etapa foi a substituição da fonte de voltagem, descrita no *item 5.1.1*, por uma fonte compacta de maior tensão (Isbiotech, 30 kV, 0,3 mA), a qual permitiu o controle da tensão aplicada através do *software* desenvolvido, por intermédio do conversor A/D. Essa função da fonte possibilitou não apenas o seu acionamento através de um comando no *software* mas, também, permitiu ajustes de tensão mais precisos e reproduzíveis.

Nessa nova fonte de tensão, o ajuste da *ICE* é feita de forma proporcional a um sinal de voltagem (0 – 10 V) aplicado ao terminal de controle da fonte (ver esquema de pinagem da fonte na **Figura 13**), o qual foi produzido por uma saída analógica do conversor A/D. Como as saídas analógicas da placa USB-6009 estão limitadas entre 0 – 5 VDC, foi necessária a construção de um amplificador de voltagem com fator de amplificação de 2 vezes, conforme **Figura 14a e b**, tornando possível a obtenção de 0 – 30 kV.

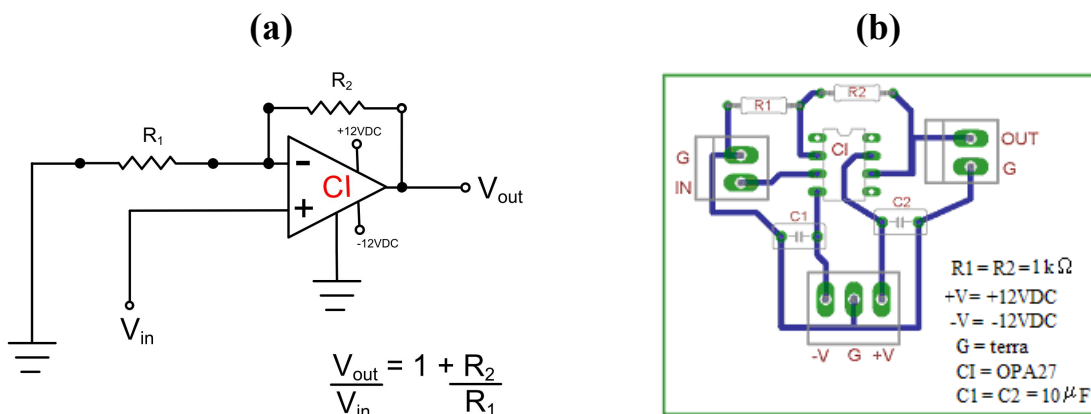
A aplicação de uma maior diferença de tensão entre os eletrodos possibilitou o afastamento entre os eletrodos e, mesmo assim, a obtenção de um campo elétrico de maior intensidade (0 – 375 V mm<sup>-1</sup>), garantindo um fluxo de partículas e taxa de transporte de cargas maiores. A partir desse momento, a distância entre os eletrodos foi fixada em 80 mm.



**Legenda conector:**

- pino 1** – liga/ desliga (0V liga; 5V desliga)
- pino 2** – terra
- pino 3** – alimentação (+24 VDC)
- pino 5** – controle da tensão de saída (0 -10VDC)
- pinos 4,6 e 7** – não usados

**FIGURA 13** - Representação da face frontal da fonte (Isbiotech, 30 kV, 0,3 mA).



**FIGURA 14** - Circuito amplificador de tensão: **a)** representação esquemática do circuito eletrônico; **b)** representação do circuito impresso (desenvolvido com o software Eagle PCB 5.8).

#### 5.1.4 Etapa 4: Fluxo de ar seco

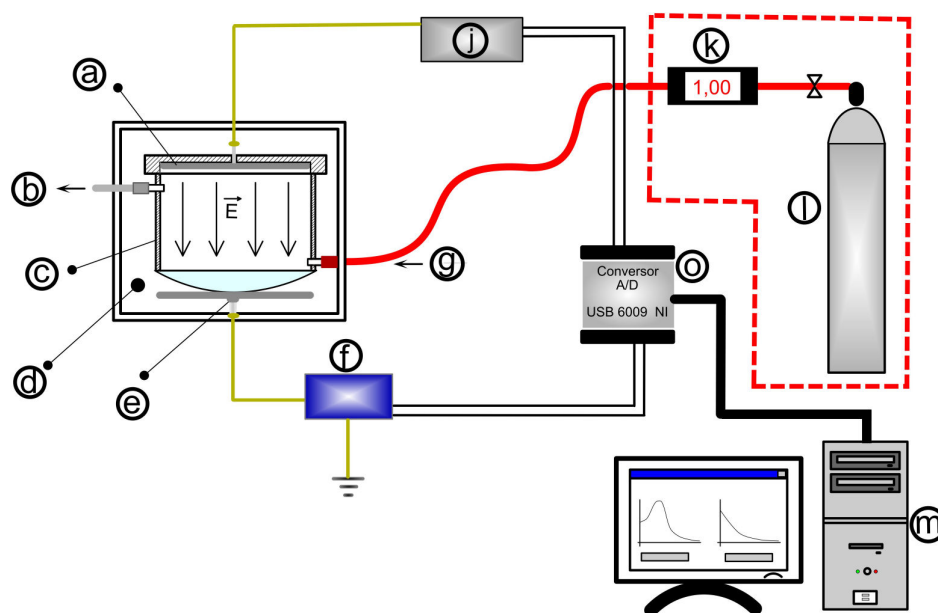
Com a constatação experimental de que a quantidade de água adsorvida sobre as partículas de sílica estava relacionada à taxa de transporte de cargas, surgiu a idéia de remover lentamente a água adsorvida sobre essas partículas e, concomitantemente, registrar o perfil de corrente elétrica. A maneira mais fácil de remover a água adsorvida nesse material, dentro da célula sob intenso campo elétrico, seria passar um fluxo constante de ar seco através do interior da célula.

Para aplicar essa idéia, foram implementadas duas conexões de PVC na parede da célula, uma para ligar uma mangueira de entrada do fluxo de ar seco e a

outra para conectar uma mangueira fazendo conexão com o ambiente externo da câmara de isolamento (saída do ar). O ar seco, ao passar pelo interior da célula, arrasta a umidade contida na atmosférica interna e desloca o equilíbrio, levando a uma lenta desidratação da sílica (**Figura 15**).

O fluxo de ar seco foi regulado e monitorado por um controlador de vazão, mantendo seu valor fixo em  $1,0 \text{ L min}^{-1}$  para todos os experimentos de desidratação.

Para evitar que o fluxo de ar arrastasse as partículas de sílica para fora do sistema, a saída de ar da cela foi protegida por um pequeno pedaço de tecido altamente poroso.

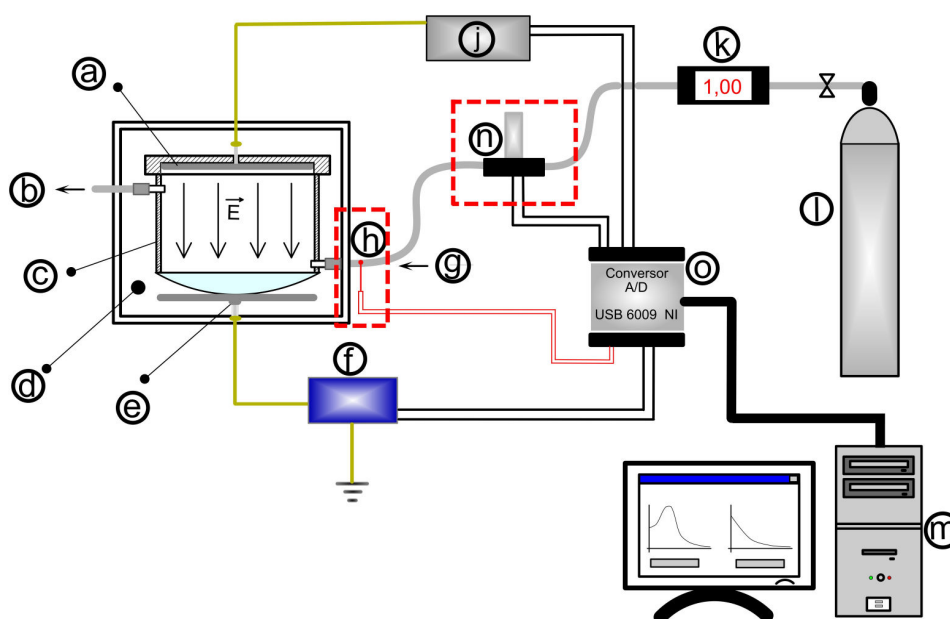


**FIGURA 15** - Representação do esquema elétrico do sistema incluindo uma linha de ar seco ligada diretamente à célula, em destaque. Os componentes do sistema estão identificados por letras descritas na legenda da **Figura 5**.

### 5.1.5 Etapa 5: Válvula solenóide e sensor de temperatura

Com o incremento do sistema apresentado na etapa anterior, surgiram duas novas variáveis a serem controladas: *a)* momento de abertura do fluxo de ar seco e *b)* temperatura do ar seco que está entrando na célula.

A primeira variável foi facilmente controlada instalando-se uma válvula solenóide cuja abertura e fechamento foi controlada através do *software*. Dessa forma, padronizou-se a abertura da válvula e o acionamento da fonte de alta voltagem para o mesmo instante, ao iniciar o experimento ( $t = 0$ ).



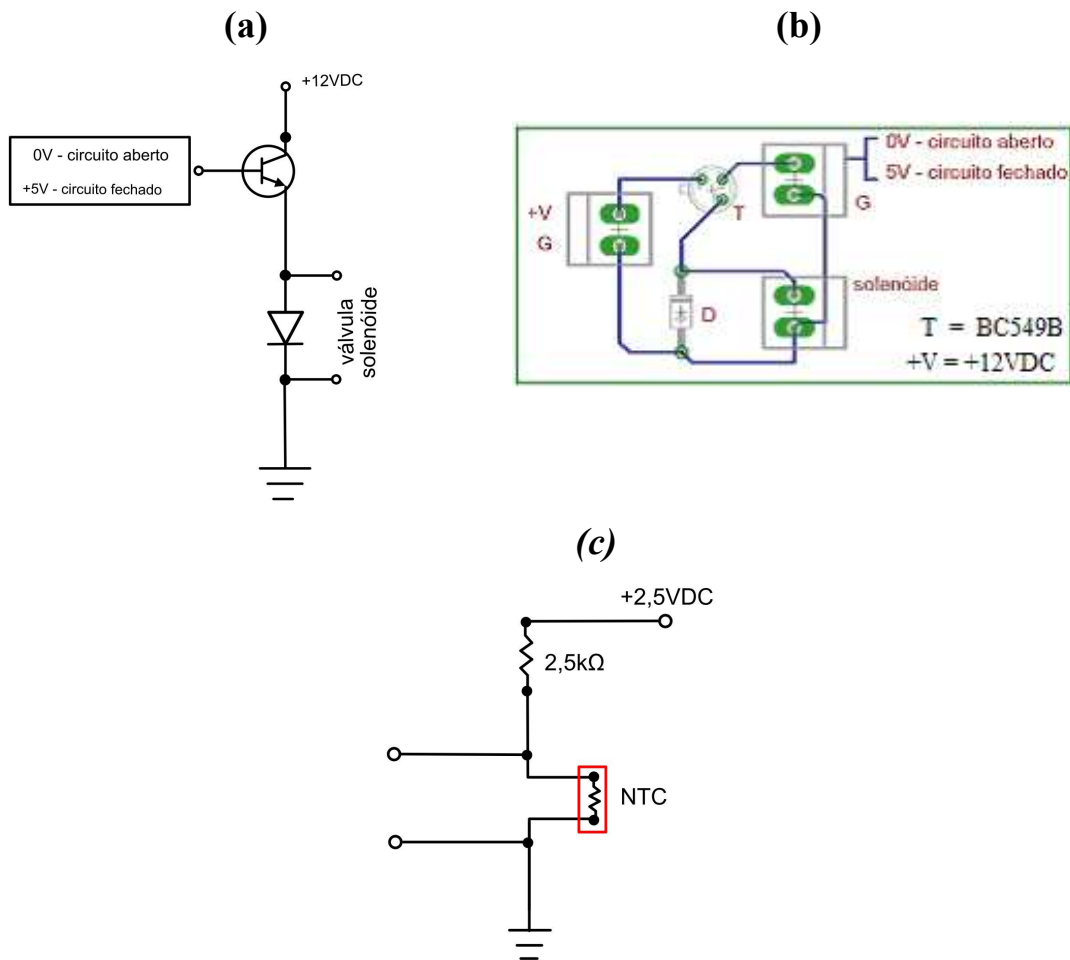
**FIGURA 16** - Representação do esquema elétrico incluindo a válvula solenóide e o sensor de temperatura do ar seco. Os componentes do sistema estão identificados por letras descritas na legenda da **Figura 5**.

A temperatura do ar seco foi, nessa fase, controlada pela temperatura do ambiente utilizando um condicionador de ar. Para monitorar a variação da temperatura do ar seco, foi implantado um sensor de temperatura (NTC) na mangueira próximo a entrada da célula, conforme representado na **Figura 16h**.

Verificou-se que a temperatura do ar seco entrando na célula oscilava com uma amplitude da ordem de 2 – 3 °C, portanto, razoavelmente alta.

A válvula solenóide utilizada atua apenas em duas situações extremas: aberta ou fechada, de forma que não é possível um controle proporcional com abertura e fechamento gradual. Por esse motivo, para o seu controle, foi utilizada uma saída digital do conversor A/D (nível baixo = 0 V e alto = +5 VDC). O controle desse dispositivo foi feito através de um simples circuito (**Figura 17a e b**) no qual um transistor foi utilizado como “interruptor”, fechando o circuito de alimentação da válvula quando um sinal de +5 VDC era aplicado, através do *software*, na *base* desse transistor.

O monitoramento da temperatura do ar pelo NTC foi possível através de uma montagem bastante simples, como apresentado na **Figura 17c**. Nesse sistema, o conversor A/D monitora a variação da resistência elétrica do NTC. A correlação matemática entre a resistência e a temperatura foi obtida através de calibração em água em diferentes temperaturas, utilizando um termômetro de mercúrio calibrado como referência.



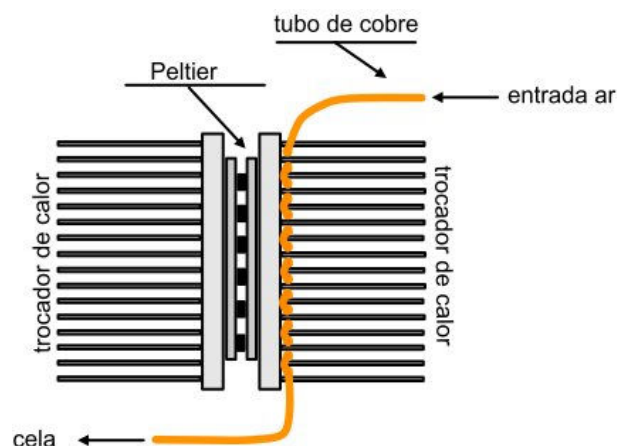
**FIGURA 17** - Circuito atuador para abertura e fechamento da válvula solenóide: **a)** representação esquemática do circuito eletrônico; **b)** representação do circuito impresso (desenvolvido com o software Eagle PCB 5.8); **c)** esquema de montagem do NTC.

### 5.1.6 Etapa 6: Condicionamento térmico do ar seco

Tendo em vista a amplitude térmica registrada no ar ambiente e, conseqüentemente, no ar seco fluindo para dentro da célula, foi necessário desenvolver um sistema que permitisse um controle mais rigoroso dessa variável. Para isso, utilizou-se um elemento *Peltier* “prensado” entre dois dissipadores de calor de alumínio, conforme representação na **Figura 18**. O ar seco passa por cerca

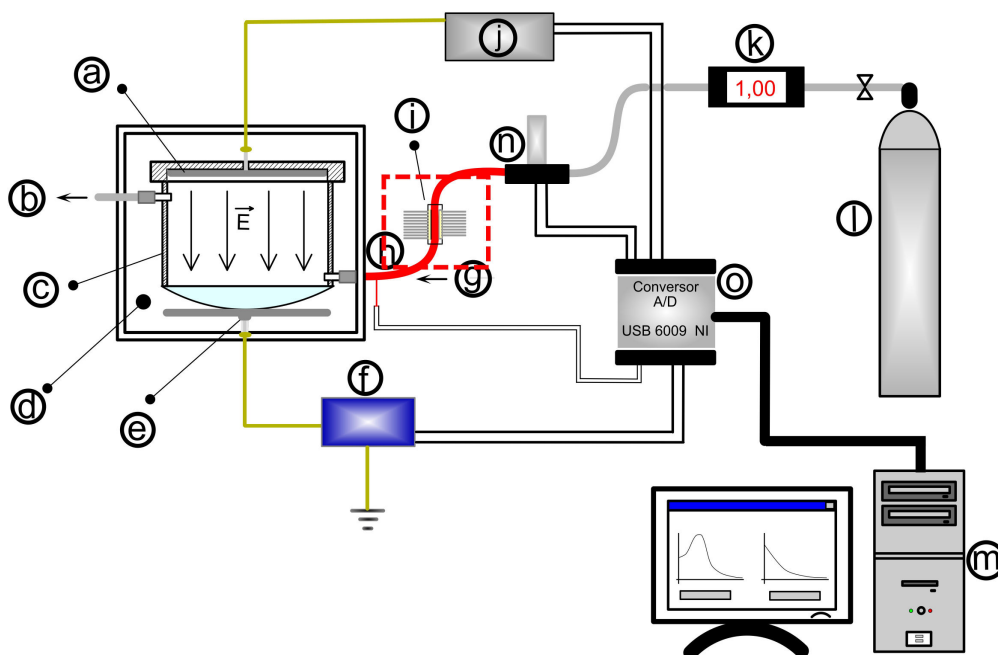
de 30 cm de tubo de cobre, diâmetro interno de 1 mm. Conforme demonstrado na **Figura 18**, esse tubo foi encaixado em *zigue-zague* entre as aletas do trocador de calor. O ajuste de temperatura é feito automaticamente pelo *software* desenvolvido através do acionamento do *Peltier* sempre que a temperatura atingir um valor abaixo do limite imposto. É necessário comentar que uma face do *Peltier* aquece enquanto a face oposta esfria e, também, que o sentido da corrente elétrica da alimentação do *Peltier* define qual face irá aquecer e qual irá esfriar de forma que, dependendo do sentido da corrente elétrica, uma determinada face do *Peltier* aquece mas, quando a polaridade é invertida, essa mesma face resfria (VOLPE, 1993). O sistema montado nesse trabalho não permite reversão de polaridade para alternar aquecimento e resfriamento. Com isso, trabalhou-se mantendo a temperatura do laboratório ligeiramente inferior a 25 °C e utilizou-se o *Peltier* como fonte de aquecimento para o ar seco, sendo acionado cada vez que a temperatura do ar, medida pelo sensor de temperatura instalado no interior da tubulação, registrasse um valor inferior a 25,00 °C, parâmetro que foi fixado para realização dos experimentos.

O circuito eletrônico utilizado para o acionamento do *Peltier* é semelhante ao apresentado para acionamento da válvula solenóide (**Figura 17a e b**), apenas foi substituído o transistor por um de alta potência (MOS-FET K1388).



**FIGURA 18** - Representação da montagem para o sistema de controle de temperatura do ar seco, utilizando um elemento Peltier.

A **Figura 19** mostra o esquema do sistema montado, indicando a posição de instalação do sistema de controle de temperatura apresentado na **Figura 18**.



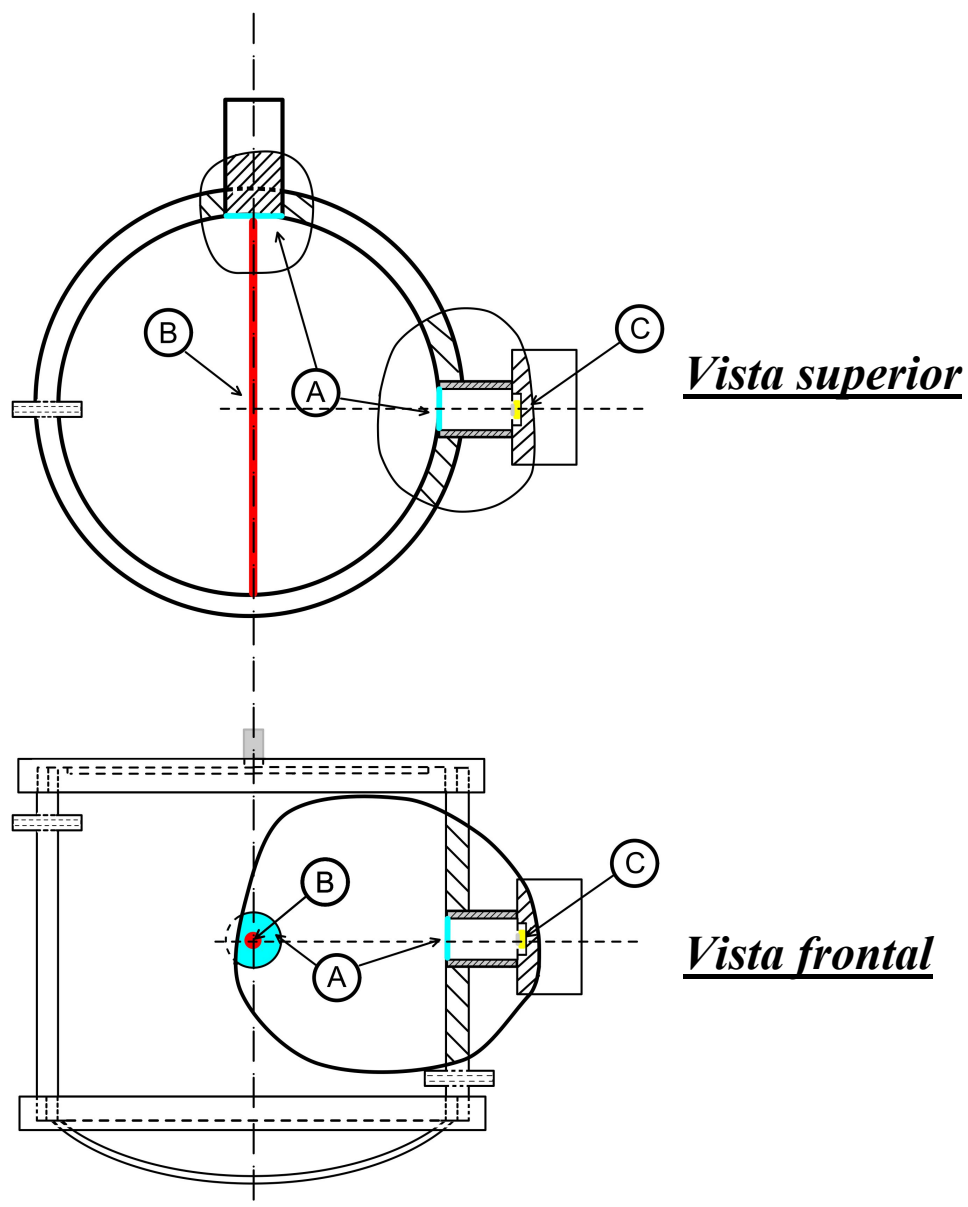
**FIGURA 19** - Representação do esquema elétrico incluindo o sistema de controle de temperatura do ar seco pelo sistema apresentado na **Figura 18**. Os componentes do sistema estão identificados por letras descritas na legenda da **Figura 5**.

### ***5.1.7 Etapa 7: Desenvolvimento da célula de espalhamento de luz***

Em uma determinada etapa do estudo foi necessário monitorar a variação da densidade de partículas fluindo entre os eletrodos. A maneira mais adequada de se fazer isso foi através de espalhamento de luz, pois a intensidade de radiação espalhada pelas partículas que atravessam o feixe de luz é proporcional a quantidade de partículas cruzando o caminho deste feixe.

Para isso, projetou-se e construiu-se em laboratório uma célula de espalhamento de luz, conforme representação na ***Figura 20***.

O fotodetector foi projetado e construído utilizando-se um fotodiodo (OPT-101), o qual foi montado num circuito de amplificação de sinal para detectar a intensidade de luz espalhada pelas partículas, conforme esquemas na ***Figura 21***. Como fonte de luz, utilizou-se um laser emissor na região do vermelho obtido do núcleo de apontadores a laser comerciais, de baixo custo e excelente estabilidade. Esse laser foi alimentado com +6 VDC pelo próprio circuito do fotodetector, através de um divisor de tensão da alimentação do circuito principal.



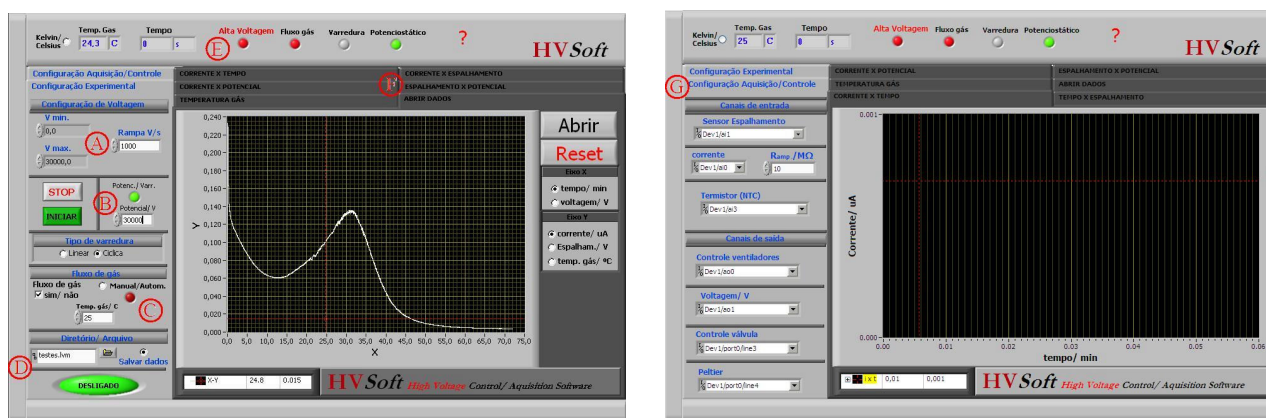
**FIGURA 20** - Representação detalhada da célula de espalhamento de luz para estudo de densidade de partículas fluindo entre os eletrodos: **A)** discos de vidro para isolamento; **B)** laser vermelho de estado sólido (5mW); **C)** fotosensor (opt 101).



conversora A/D, conectada ao microcomputador pela porta USB. O controle e aquisição de dados foram feitos por um *software* desenvolvido em *Labview* (versão 8.2), com funções de controle dos parâmetros experimentais, além do monitoramento e registro dos dados em tempo real.

Embora esteja descrito na última etapa da montagem do instrumental, o desenvolvimento do *software* ocorreu de forma gradual, acompanhando a evolução da parte física do sistema montado. A cada nova etapa este *software* foi devidamente incrementado para incluir novas funcionalidades, seja no controle e/ou na aquisição dos dados experimentais.

Na **Figura 22** são apresentadas duas imagens do *software* desenvolvido, que foi nomeado de *HVsoft*, destacando algumas de suas principais funcionalidades.



**FIGURA 22** - Imagem da tela do software desenvolvido em Labview® 8.2: **A)** parâmetros para varredura de voltagem; **B)** parâmetros para operação potencioestática e controle do início do experimento; **C)** condições do fluxo de ar seco; **D)** controle do registro de dados em arquivos; **E)** barra contendo indicador de temperatura do ar seco e parâmetros experimentais; **F)** abas alternáveis contendo curvas de correlação entre as variáveis experimentais; **G)** janela de configuração da interface A/D.

## 5.2 Caracterização das amostras de sílica

Antes de iniciar a discussão do estudo desenvolvido, foi necessário estudar as características das amostras de sílica utilizadas pois há uma grande possibilidade de existirem relações qualitativas e quantitativas entre essas características e as respostas oriundas do fenômeno eletrostático descrito no *item 2*. As características das amostras também servirão de base para o desenvolvimento de um modelo físico que justifique as observações experimentais.

As amostras de sílica gel foram escolhidas com base nos seguintes critérios:

- *resposta ao fenômeno objeto de estudo;*
- *disponibilidade comercial do material com ampla faixa de propriedades superficiais;*
- *facilidade de aquisição;*
- *baixo custo.*

Para caracterização, foram utilizadas diferentes técnicas como adsorção de N<sub>2</sub>, técnicas calorimétricas, microscopia, etc.

As informações obtidas por cada uma das técnicas serão apresentadas na seqüência, devidamente discutidas e fundamentadas.

### **5.2.1 Isotermas de adsorção de nitrogênio**

As amostras de sílica gel estudadas foram adquiridas da Sigma-Aldrich e os valores de área superficial específica ( $A$ ), diâmetro ( $d_{poro}$ ) e volume de poros ( $V_p$ ) foram determinados através de isotermas de adsorção de  $N_2$ , à 77K, cujos dados são apresentados na ***Tabela 1***.

As isotermas apresentam um perfil *Tipo - IV* (classificação IUPAC), característica de materiais mesoporosos. Em nenhuma das amostras foi detectado microporos através do método conhecido como *t-plot*, para avaliação de microporosidade. A histerese, observada entre os ramos de adsorção e dessorção, é classificada como sendo do ***tipo 1***, indicando poros com abertura do mesmo diâmetro da parte interna. A ampla faixa de pressão relativa de adsorção nos mesoporos, a qual depende de cada amostra, indica uma ampla distribuição de mesoporos (RUTHVEN, 1984; ROUQUEROL, 1999).

Os valores de área superficial foram obtidos pelo ajuste do modelo de BET (Brunauer, Emmett and Teller) e o diâmetro médio da distribuição de poros foi obtido pelo ramo de adsorção, aplicando-se o modelo de BJH (Barret, Joyner and Halenda) (RUTHVEN, 1984; ROQUEROL *et al.*, 1999).

***Tabela 1:*** Características das amostras de sílica gel utilizadas nos estudos, obtidas por ajustes de modelos BET e BJH as isotermas de adsorção.

| <b><i>amostra</i></b> | <b><i>A / m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></i></b> | <b><i>d<sub>poro</sub>/ nm</i></b> | <b><i>V<sub>p</sub>/ cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></i></b> |
|-----------------------|------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| <b><i>SG1</i></b>     | 616                                            | 3,7                                | 0,76                                                       |
| <b><i>SG2</i></b>     | 537                                            | 5,8                                | 0,79                                                       |
| <b><i>SG3</i></b>     | 455                                            | 2,8                                | 0,27                                                       |
| <b><i>SG4</i></b>     | 435                                            | 3,3                                | 0,35                                                       |
| <b><i>SG5</i></b>     | 396                                            | 6,5                                | 0,80                                                       |
| <b><i>SG6</i></b>     | 392                                            | 6,6                                | 0,88                                                       |
| <b><i>SG7</i></b>     | 319                                            | 9,6                                | 0,96                                                       |
| <b><i>SG8</i></b>     | 298                                            | 13,3                               | 1,20                                                       |

Os valores apresentados na ***Tabela 1*** estão em boa concordância com os valores de área superficial e diâmetro de poros especificados pelo fabricante.

Para facilitar a citação das amostras ao longo da discussão, foram designadas siglas compostas pelo número da amostra, atribuído pela ordem crescente de área superficial específica (A), acrescidos do prefixo “SG” (Sílica Gel).

### 5.2.2 Distribuição de tamanhos

Para minimizar efeitos relacionados à diferença de distribuição e tamanho médio de partículas sobre os resultados experimentais, as amostras foram peneiradas. A medida do tamanho das partículas foi feita através da análise das imagens obtidas por uma câmera acoplada a um estereoscópio, utilizando-se um *software* de análise de imagens (ImageJ). A **Tabela 2** apresenta os valores de tamanho médio ( $x_m$ ) e largura a meia altura ( $L_{1/2}$ ) obtidos das distribuições gaussianas de tamanho.

**Tabela 2:** Valores de tamanho médio ( $x_m$ ) e largura à meia altura ( $L_{1/2}$ ) das distribuições gaussianas de tamanho.

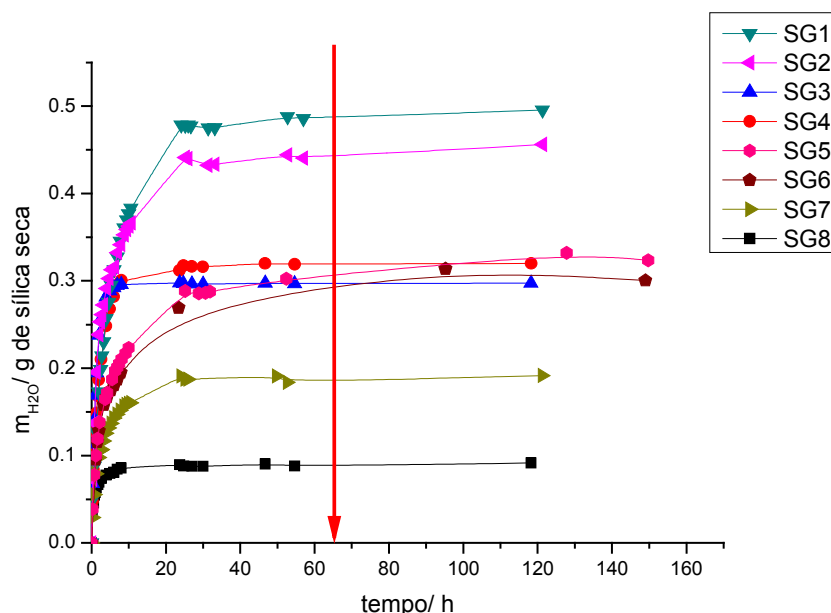
| <i>amostra</i> | <i><math>x_m / mm</math></i> | <i><math>L_{1/2} / mm</math></i> |
|----------------|------------------------------|----------------------------------|
| <b>SG1</b>     | 0,172                        | 0,060                            |
| <b>SG2</b>     | 0,170                        | 0,057                            |
| <b>SG3</b>     | 0,166                        | 0,047                            |
| <b>SG4</b>     | 0,158                        | 0,046                            |
| <b>SG5</b>     | 0,178                        | 0,071                            |
| <b>SG6</b>     | 0,156                        | 0,050                            |
| <b>SG7</b>     | 0,173                        | 0,070                            |
| <b>SG8</b>     | 0,172                        | 0,048                            |

Observa-se que todas as amostras, após a peneiração, possuem tamanho médio e distribuição de tamanhos bastante semelhantes.

### 5.2.3 Cinética de adsorção de água

O estudo do comportamento cinético da adsorção de vapor de água foi utilizado para caracterizar as amostras em relação ao tempo de equilíbrio e a capacidade de adsorção. O perfil das curvas de hidratação em função do tempo é um reflexo das propriedades superficiais das amostras, fornecendo informações qualitativas sobre o caráter químico relativo da superfície (polar/ apolar).

A capacidade adsortiva, quantidade de água adsorvida até o estabelecimento do equilíbrio, também é uma característica de cada amostra e reflete as propriedades superficiais desses materiais. A **Figura 23** apresenta as curvas cinéticas de hidratação e, a **Tabela 3**, contém as informações numéricas da capacidade de adsorção e densidade superficial de moléculas de água, para todas as amostras de sílica utilizadas nesse trabalho.



**FIGURA 23** - Curvas da cinética de adsorção de vapor de água ( $UR=74\pm 1\%$ ;  $T=25\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) por amostras de sílica gel seca. A seta em vermelho indica o tempo mínimo estipulado para hidratação das amostras utilizadas nos experimentos.

**Tabela 3:** Dados da capacidade de adsorção de água ao equilíbrio em  $UR=74\pm1\%$  e  $T=25\pm1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e os valores equivalentes de número de monocamadas e de moléculas por unidade de área.

| <i>Nº amostra</i> | <i><math>m_{H_2O}/m_{\text{sílica}}</math></i> | <i>nº de monocamadas*</i> | <i>Moléculas de <math>H_2O/\text{nm}^2</math></i> |
|-------------------|------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------|
| <b>SG1</b>        | 0,49                                           | 2,6                       | 25                                                |
| <b>SG2</b>        | 0,44                                           | 2,6                       | 25                                                |
| <b>SG3</b>        | 0,30                                           | 2,5                       | 24                                                |
| <b>SG4</b>        | 0,32                                           | 2,7                       | 25                                                |
| <b>SG5</b>        | 0,33                                           | 2,9                       | 28                                                |
| <b>SG6</b>        | 0,31                                           | 2,6                       | 25                                                |
| <b>SG7</b>        | 0,19                                           | 1,8                       | 18                                                |
| <b>SG8</b>        | 0,09                                           | 1,2                       | 12                                                |

\* massa de água adsorvida em  $UR=74\pm1\%$  e  $T=25\pm1\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $A_{H_2O} = 0,105\text{ nm}^2$ )

Este experimento permitiu caracterizar as amostras em relação à sua capacidade adsortiva, cinética de adsorção e tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio.

Uma vez que a quantidade de água adsorvida, antes do estabelecimento do equilíbrio, depende do tempo de exposição à atmosfera úmida, foi escolhido um período de tempo para hidratação que fosse comum para todas as amostras. Observa-se na **Figura 23** que esse período de hidratação foi definido como sendo de 65 horas em  $UR = 74\pm1\%$  e  $T = 25\pm1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para todos os experimentos que utilizem sílica hidratada, a menos que discriminado diferente.

A semelhança entre os perfis das curvas cinéticas apresentadas na **Figura 23** indica que as amostras possuem o caráter químico da superfície bastante semelhante mas, devido às diferenças entre as propriedades físicas (área, diâmetro

de poros e volume de poros), estas possuem capacidades de adsorção bastante distintas.

A **Tabela 3** mostra que, embora a massa de água adsorvida seja bastante diferente entre as amostras, a estimativa do número de monocamadas e de moléculas de água adsorvidas por unidade de área são bastante concordantes ( $\sim 2,6$  monocamadas e  $\sim 25$  moléculas  $\text{nm}^{-2}$ ), com exceção das amostras SG7 e SG8, que diferem razoavelmente desses valores. Observando as informações apresentadas na **Tabela 1**, nota-se que, curiosamente, essas duas amostras são as que possuem os menores valores de área superficial ( $319$  e  $298 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente), assim como possuem os maiores valores de diâmetro e volume médio de poro ( $0,96 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $13,3 \text{ nm}$  e  $1,20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ;  $9,6 \text{ nm}$ , respectivamente). Tais resultados são esperados pois é bastante conhecido que a capacidade adsortiva de materiais porosos diminui com o aumento do diâmetro de poro (ROUQUEROL *et al.*, 1999). Esse efeito é mais pronunciado em microporos e desprezível em macroporos.

É necessário ressaltar que, pelos resultados das isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$ , não se observa a existência de microporos em qualquer uma das amostras.

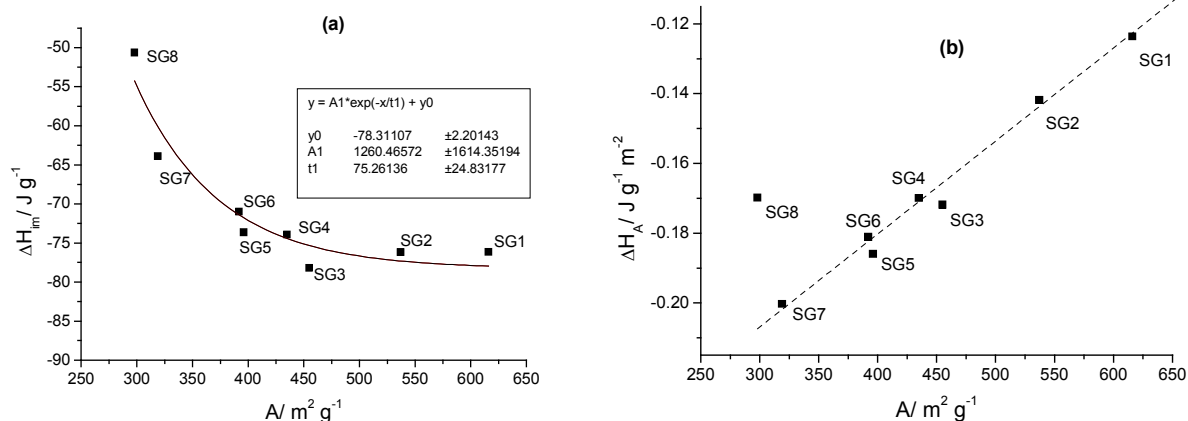
#### **5.2.4 Calorimetria de imersão**

A calorimetria isoperibólica é uma técnica bastante útil para medidas de calor relacionado a processos químicos e físicos rápidos. A principal vantagem dessa técnica, em relação à calorimetria isotérmica, é o curto tempo de análise. A principal desvantagem está na sensibilidade, razoavelmente inferior a da técnica isotérmica, característica relacionada ao tipo de sensor.

A calorimetria isoperibólica permitiu a obtenção da entalpia de imersão das amostras de sílica em água, propriedade diretamente relacionada ao caráter químico superficial. A finalidade desse estudo foi caracterizar a superfície de forma comparativa entre as amostras. Para todas as amostras de sílica gel estudadas o efeito térmico do processo de imersão em água é exotérmico. A **Tabela 4** traz os valores de entalpia por unidade de massa ( $\Delta H_m$ ) e por unidade de área ( $\Delta H_A$ ). Esses dados são representados graficamente em função da área superficial na **Figura 24**.

**Tabela 4:** Valores de entalpia de imersão por unidade de massa ( $\Delta H_m$ ) e por unidade de área ( $\Delta H_A$ ), para as amostras de sílica estudadas.

| <i>amostra</i> | $\Delta H_m / J\ g^{-1}$ | $\Delta H_A / J\ m^{-2}$ |
|----------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>SG1</b>     | -76,13                   | -0,12                    |
| <b>SG2</b>     | -76,18                   | -0,14                    |
| <b>SG3</b>     | -78,19                   | -0,17                    |
| <b>SG4</b>     | -73,93                   | -0,17                    |
| <b>SG5</b>     | -73,64                   | -0,19                    |
| <b>SG6</b>     | -71,00                   | -0,18                    |
| <b>SG7</b>     | -63,91                   | -0,20                    |
| <b>SG8</b>     | -50,61                   | -0,17                    |



**FIGURA 24** - Gráficos de entalpia de imersão das amostras de sílica obtidos por calorimetria isoperibólica. **a)** entalpia de imersão por unidade de massa ( $\Delta H_m$ ) vs. área superficial ( $A$ ); **b)** entalpia de imersão por unidade de área ( $\Delta H_A$ ) vs. área superficial ( $A$ ).

A partir da **Figura 24a** foi possível verificar a existência de uma relação exponencial direta entre  $\Delta H_m$  e área superficial, assim como nota-se a relação linear entre  $\Delta H_A$  e a área superficial.

Como era esperado, as amostras com menor área superficial específica apresentam menores valores de  $\Delta H_m$  o que, obviamente, se deve a menor superfície de contato entre água e sílica. Ao se constatar a existência de uma correlação entre área e entalpia de imersão, esses valores foram então divididos pela respectiva área superficial, dando origem ao parâmetro  $\Delta H_A$ , o qual traz mais informações em relação ao caráter da superfície.

Observa-se que as amostras possuem valores de  $\Delta H_A$  muito parecidos, com duas exceções, SG1 e SG7. Como discutido por Takei e Chikazawa (1998), a entalpia de imersão não é uma propriedade simples de ser analisada pois depende de várias características das amostras como, polaridade dos silanóis, hidrofilicidade da superfície, concentração e tipo de silanóis. Conforme apresentado por Zhuravlev (2000) observa-se uma tendência natural de diminuição da concentração de grupos

silanóis em função do aumento da área superficial, o que pode explicar a menor quantidade de calor liberada pela amostra SG1 e, também, a tendência de crescimento na quantidade de energia liberada proporcional à área superficial, conforme observado na **Figura 24**. Embora a amostra SG8 apresente um valor de  $\Delta H_A$  semelhante às demais amostras, esta se encontra fora da tendência observada na **Figura 24b**, apresentando um comportamento menos exotérmico do que seria esperado. Em parte, esse resultado é uma consequência direta da observação de que a amostra SG8 hidratada interage com uma menor quantidade de moléculas de água por unidade de área, em comparação com as demais amostras, conforme constatado experimentalmente (**Tabela 3**).

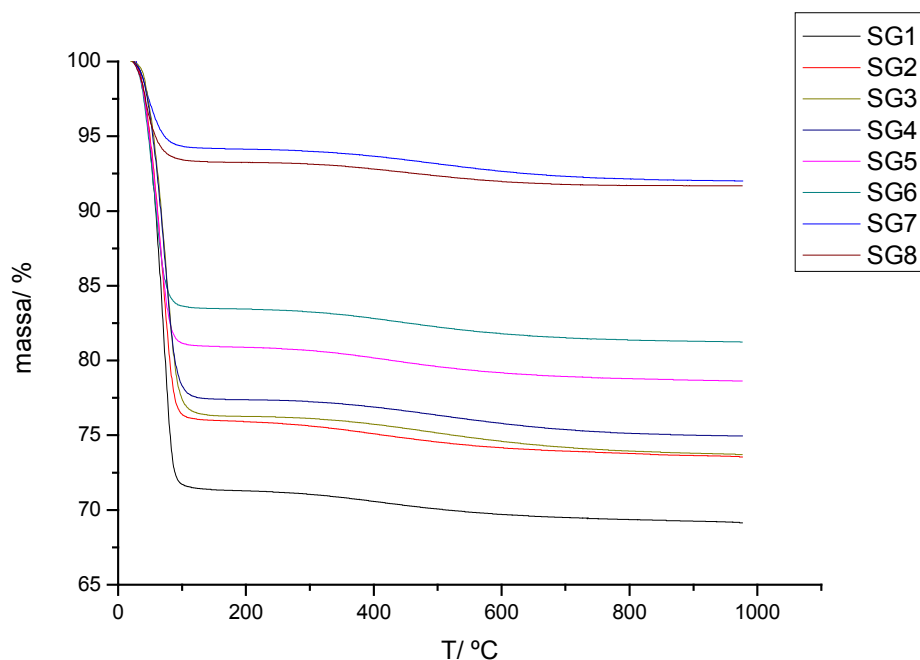
Ao se analisar informações calorimétricas para sistemas complexos, é necessário levar em consideração que a calorimetria é uma técnica inespecífica de análise que mede o calor liberado por todos os processos físicos e químicos que ocorrem concomitantemente no sistema. Dessa forma, o calor de imersão de materiais porosos, como a sílica gel, pode ser bastante complexo, pois depende diretamente de fatores como densidade superficial de silanóis, do grau de cristalinidade, distância entre os silanóis, do diâmetro e volume de poro e, até mesmo, da morfologia dos poros. Portanto, é quase impossível se atribuir à entalpia de imersão a uma característica isolada. Uma discussão complementar desses dados de entalpia de imersão apresentados na **Tabela 4** será realizada no *item 5.2.5.1*.

### **5.2.5 Análises Térmicas**

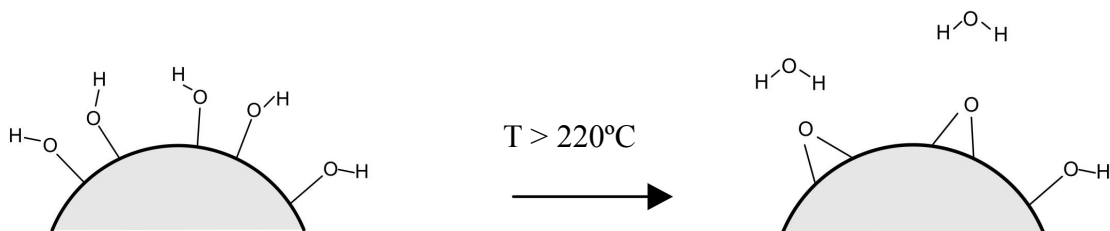
#### **5.2.5.1 Termogravimetria (TGA)**

A termogravimetria é uma técnica que permite o monitoramento contínuo da variação de massa de uma amostra em função de um programa de aquecimento. No caso específico das amostras utilizadas nesse estudo, sílica gel, a termogravimetria foi aplicada com o objetivo de caracterizar a superfície pela estimativa da concentração de grupos silanóis.

Nas curvas termogravimétricas apresentadas na **Figura 25**, destacam-se duas regiões distintas de perda de massa, entre 25 e 150 °C e entre ~ 220 e 1000 °C. A primeira região corresponde a perda, principalmente, da água adsorvida. Na segunda região ocorre a perda de água decorrente da dehidroxilação superficial, processo termicamente ativado no qual as hidroxilas superficiais sofrem condensação com liberação de água, conforme esquema mostrado na **Figura 26** (ZHURAVLEV, 2000).



**FIGURA 25** - Curvas termogravimétricas evidenciando a perda de água adsorvida (até ~150 °C) e a perda de água correspondente a dehidroxilação superficial (>220 °C).



**FIGURA 26** - Representação da dehidroxilação superficial.

A estimativa da densidade de silanóis na superfície da sílica é feita tomando-se como base a estequiometria representada na **Figura 26**, ou seja, para cada condensação entre duas hidroxilas, uma molécula de água da estrutura da

sílica é perdida. Dessa forma, a densidade de silanóis é facilmente calculada através da *equação 6*.

$$\delta_{SiOH} = \frac{(m_{H_2O})_{T_0-T_f} (6,02 \cdot 10^{23})}{9,01A} \quad (6)$$

*onde:*  $m_{H_2O}$  = massa de água perdida entre 220 – 1100°C

$A$  = área superficial da sílica

Ek et al. (2001) mostraram que há uma excelente concordância entre os valores de densidade de silanóis calculados através da técnica de TGA e aqueles obtidos por RMN  $^1H$ . Os valores de densidade de silanóis calculados pela *equação 6*, a partir das curvas de TGA (*Figura 25*), e apresentados na *Tabela 5*, mostram uma boa concordância com a literatura para a maioria das amostras ( $\sim 4 - 5 \text{ OH nm}^{-2}$ ) (EK *et al.*, 2001; ZHURAVLEV, 2000). No entanto, as amostras SG1, SG3 e SG8 possuem valores razoavelmente distantes dessa faixa (*Tabela 5*).

**Tabela 5:** Dados das densidades de silanóis

| <i>Nº amostra</i> | $\delta_{\text{SiOH}}/\text{nm}^2$ |
|-------------------|------------------------------------|
| <b>SG1</b>        | 3,3                                |
| <b>SG2</b>        | 3,8                                |
| <b>SG3</b>        | 7,8                                |
| <b>SG4</b>        | 5,0                                |
| <b>SG5</b>        | 4,8                                |
| <b>SG6</b>        | 4,6                                |
| <b>SG7</b>        | 4,8                                |
| <b>SG8</b>        | 2,3                                |

\* massa de água adsorvida em  $UR=74\pm1\%$   
e  $T=25\pm1\text{ }^\circ\text{C}$  ( $A_{\text{H}_2\text{O}} = 0,105\text{ nm}^2$ )

Comparando-se os dados de densidade de silanóis (**Tabela 5**) com os dados de  $\Delta H_A$  (**Tabela 4**) parece haver uma concordância com os valores de  $\delta_{\text{SiOH}}$ , seguindo uma tendência similar. Entretanto, a amostra SG8, mesmo apresentando a menor densidade de silanóis possui  $\Delta H_A$  semelhante ao das amostras com o dobro de grupos silanóis por unidade de área como, por exemplo, a SG5 e SG6. Considerando-se que o valor  $\Delta H_A$  está diretamente relacionado à área superficial acessível à interação com a água, é possível atribuir esse alto valor de  $\Delta H_A$  para a SG8 como resultado de uma maior superfície de contato acessível como uma consequência do maior diâmetro médio de poro (**Tabela 1**), o que facilita o acesso das moléculas de água à sua superfície interna. Esse efeito também pode ser visto, de forma menos pronunciada, para a amostra SG7 que possui o segundo maior valor

de diâmetro médio de poro (**Tabela 1**) e o  $\Delta H_A$  mais negativo entre todas as amostras.

Dessa forma, a não observação de linearidade entre valores de  $\Delta H_A$  e  $\delta_{SiOH}$  pode ser atribuída as diferenças na estrutura de poros da partícula, a qual pode facilitar ou dificultar o acesso da molécula de água a algumas regiões. O mesmo efeito pode explicar o fato da amostra SG3 que, mesmo possuindo valor de  $\delta_{SiOH}$  de cerca de 1,5 vezes ao das amostras SG4 e SG6, apresenta valor de  $\Delta H_A$  semelhante ao dessas amostras.

Talvez uma proporcionalidade entre  $\Delta H_A$  e  $\delta_{SiOH}$  poderia ser esperada se, na determinação da entalpia de imersão, fosse garantida a acessibilidade da água a toda superfície interna da sílica. Tal condição poderia ser garantida se fosse possível manter as amostras de sílica sob vácuo até o momento da sua imersão em água. A diferença de pressão “empurraria” a água para dentro dos poros, ocupando a máxima área possível. Porém, infelizmente, o calorímetro isoperibólico utilizado nesses experimentos (LKB 2225) não permite a realização de experimentos sob tais condições.

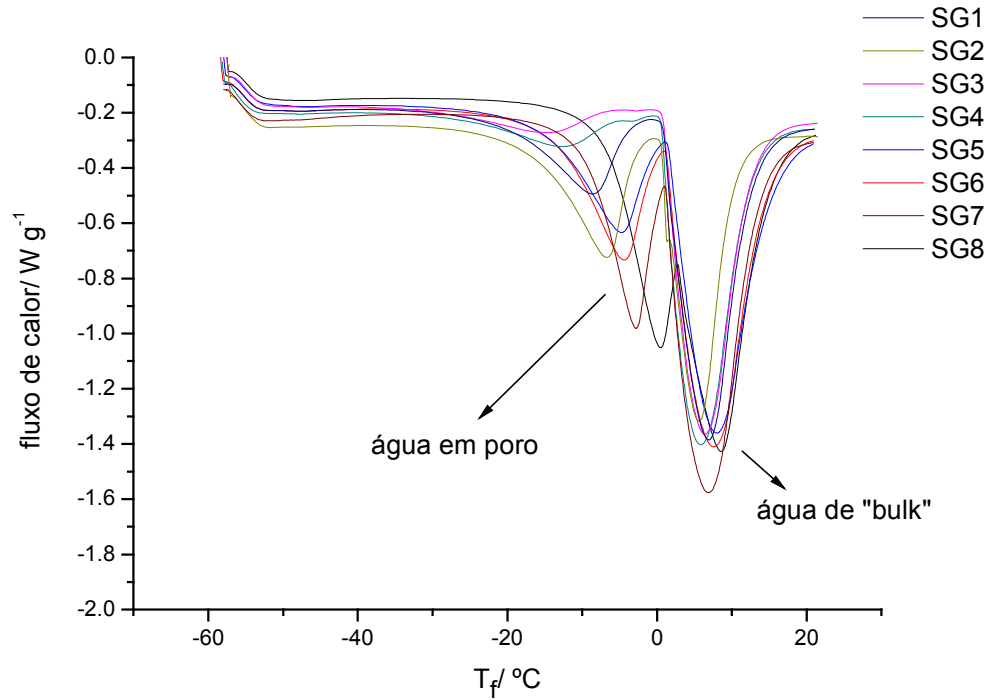
#### 5.2.5.2 *Calorimetria diferencial exploratória (DSC)*

A calorimetria diferencial exploratória, conhecida com DSC, foi também utilizada no estudo do caráter químico da superfície da sílica. A idéia de se utilizar essa técnica surgiu das informações existentes na literatura sobre o efeito que o diâmetro de poro exerce sobre a temperatura de fusão da água condensada em seu interior. Uma descrição matemática desse efeito pode ser obtida pela relação de *Gibbs-Thomson*, apresentada pela **equação 7** (ISHIZAKI, 1996; BOGDAN *et al.*, 1998; SCHREIBER *et al.*, 2001; JÄHNERTT, S. *et al.*, 2008; LEVY *et al.*, 2009).

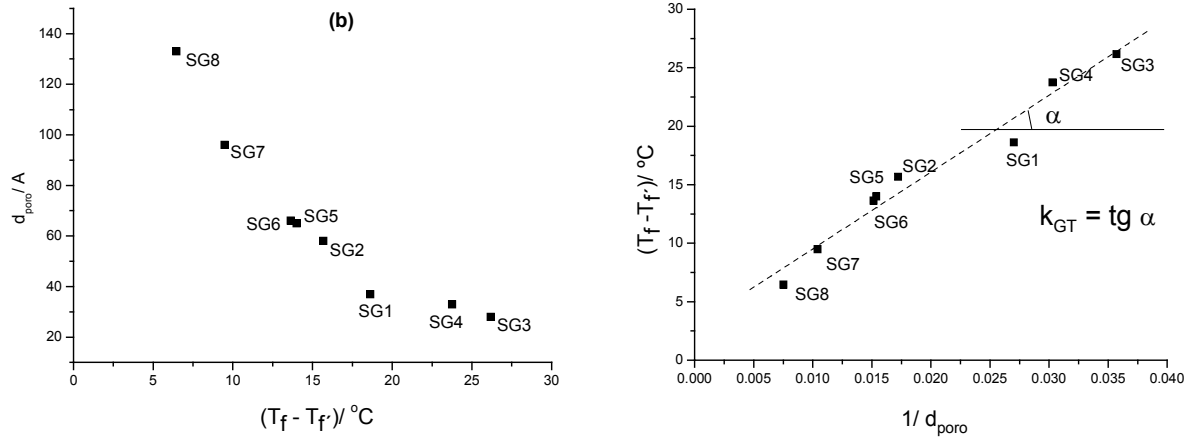
$$T_f - T'_f = \frac{2\gamma T_f}{\rho_s \Delta H_f d_{poro}} \quad (7)$$

Onde:  $T_f$  é a temperatura de fusão da água externa;  $T'_f$  é a temperatura de fusão da água no poro;  $\rho_{th}$  é a densidade do gelo hexagonal =  $0,9167 \text{ g cm}^3$ ;  $\gamma$  é a tensão interfacial sólido-líquido;  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão do gelo e  $d_{poro}$  é o diâmetro do poro.

Através dessa relação, observa-se que a diferença de temperatura é proporcional ao inverso do diâmetro de poro, exatamente como foi observado experimentalmente, conforme **Figuras 27 e 28**.



**FIGURA 27** - Termogramas obtidos das amostras de sílica gel saturadas com água.



**FIGURA 28** - Curvas obtidas a partir de dados do DSC. **a)** relação entre diâmetro de poro e temperatura de fusão; **b)** relação de Gibbs-Thomson ( $T_f$  vs.  $1/d_{\text{poro}}$ ).

Na literatura, o gráfico de  $(T_f - T_f')$  vs.  $1/d_{\text{poro}}$  é utilizado como uma alternativa simples de determinação direta do diâmetro médio de poros (JACKSON e MCKENNA, 1990). Os dados obtidos nesse trabalho e mostrado na curva da **Figura 28b** traz uma importante informação a respeito do caráter químico superficial, a tensão interfacial ( $\gamma$ ) entre a superfície da sílica e a água líquida. Observando-se a **equação 7**, o gráfico de  $(T_f - T_f')$  vs.  $1/d_{\text{poro}}$  (**Figura 28b**) é, aproximadamente, uma reta de forma que o coeficiente angular ( $k_{GT}$ , **equação 8**) é uma constante, ou seja, a diferença na temperatura de fusão depende apenas do diâmetro do poro.

$$k_{GT} = \frac{2\gamma T_f}{\rho_s \Delta H_f} \quad (8)$$

Assumindo-se que, na **equação 8**, os parâmetros  $T_f$ ,  $\rho_s$  e  $\Delta H_f$  são constantes, o coeficiente angular torna-se uma função direta de  $\gamma$ , propriedade que

depende da característica química da superfície. Como observado na **Figura 28b**,  $k_{GT}$  é uma constante de forma que se pode assumir, que  $\gamma$  é, aproximadamente, igual para todas as amostras estudadas. Podemos, com isso, afirmar que as amostras escolhidas para o desenvolvimento do estudo proposto possuem caráter químico superficial parecido, como já era sugerido pelos testes anteriores.

### **5.2.6 Determinação de contaminantes por EDS**

Devido ao fato do fabricante das amostras de sílica gel não indicar o grau de pureza, o teor de contaminantes foi testado pela técnica de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). O principal objetivo foi determinar a presença de contaminantes metálicos, cujos íons poderiam migrar pela estrutura da sílica gel e gerar uma espécie de polarização da partícula na presença de um campo elétrico de alta intensidade.

A técnica de EDS consiste no bombardeamento de uma área micrométrica da amostra por um feixe de elétrons de alta energia, o qual provoca a ejeção de elétrons de camadas internas dos átomos. O decaimento de elétrons de camadas mais externas, para ocupar os “espaços” gerados nos níveis mais internos, ocorre com a emissão de energia na forma de raios-X, a qual é característica de cada átomo. Essa técnica permite avaliar a presença de traços da ordem de 100 ppm, ou seja, 100 mg por kg de sílica, (<http://www.materialinterface.com/methods.html>).

Como resultado, observaram-se apenas picos referentes a átomos de silício e oxigênio, além de ouro e paládio, oriundos da metalização da superfície da amostra, necessária para a microscopia eletrônica. No espectro de algumas das

amostras surgiu um pico indicando a presença de carbono, possivelmente, devido à contaminação da superfície de algumas partículas pela fita de carbono sobre a qual foram aderidas à superfície do porta-amostra.

### **5.3 Descrição teórica sobre as forças que agem sobre as partículas de sílica**

Com base nas considerações acerca do fenômeno eletrostático descrito no *item 2*, é inquestionável que as partículas são eletricamente carregadas para que a força eletrostática ( $\vec{F}_E$ ) exercida pelo campo elétrico (**CE**) aplicado ao sistema fosse capaz de superar as forças opostas ( $\vec{F}_{op}$ ), mesmo que ainda não se conheça com detalhes o mecanismo por trás do carregamento elétrico dessas partículas. Considerando que o fenômeno eletrostático observado ocorre somente quando a  $\vec{F}_E$  atuando sobre uma partícula eletricamente carregada anula as forças opostas ( $\vec{F}_{op}$ ), é necessário explorar quais componentes de força atuam sobre as partículas em repouso e fazer considerações sobre a significância de cada componente na composição da  $\vec{F}_{op}$ .

#### **5.3.1 Descrição das forças que atuam sobre uma partícula de sílica**

Uma partícula de sílica em repouso sobre uma superfície ou sobre outras partículas similares está exposta a forças que as mantêm unidas.

Para que uma partícula de sílica eletricamente carregada migre por influência de um  $CE$ , a  $\vec{F}_E$  exercida por esse  $CE$  deve anular a  $\vec{F}_{op}$ , condição representada na **equação 9**.

$$\vec{F}_E = \vec{F}_{op} \quad (9)$$

Dentro do contexto do sistema estudado, define-se como *força oposta* a soma das forças que atuam sobre a partícula em direção oposta a  $\vec{F}_E$  exercida pelo  $CE$ , as quais devem ser anuladas para que a partícula migre ao longo do campo elétrico, conforme condição apresentada na **equação 9**.

A  $\vec{F}_{op}$ , por sua vez, é composta por várias componentes que atuam sobre uma determinada partícula mantendo-a em repouso. As possíveis componentes da  $\vec{F}_{op}$  são apresentadas na **equação 10**.

$$\vec{F}_{op} = \vec{F}_c + \vec{F}_{vdW} + \vec{F}_{elet} + \vec{F}_{lig} + \vec{F}_g \quad (10)$$

onde:  $\vec{F}_c$  = força capilar

$\vec{F}_{vdW}$  = força de van der Waals

$\vec{F}_{elet}$  = força eletrostática entre duas partículas

$\vec{F}_{lig}$  = forças de ligação (ligação covalente entre as partículas)

$\vec{F}_g$  = força gravitacional

Considerando-se que a superfície da sílica gel é saturada com ligações químicas e que não há grupos ionizados, as componentes  $\vec{F}_{lig}$  e  $\vec{F}_{elet}$  podem ser

desprezadas, pois não se estabelecem ligações e interações eletrostáticas significativas entre as superfícies de contato das duas partículas (XIAO, 2000).

As demais componentes da  $\vec{F}_{op}$ , descritas pela **equação 10**, atuam com diferentes intensidades, dependendo de fatores como a morfologia do grão, constante dielétrica do meio a que estão expostas, tensão superficial da substância condensada na superfície, etc. A seguir, cada uma dessas forças será apresentada, estimada e discutida com base em modelos de aproximação, dentro das condições do estudo realizado.

#### **5.3.1.1 Força gravitacional**

A força gravitacional ( $\vec{F}_g$ ) é a componente mais simples de ser calculada pois depende, exclusivamente, da ação do campo gravitacional terrestre sobre a massa da partícula. É pertinente comentar que as partículas de sílica gel são porosas, similares a esponjas, de forma que o cálculo da massa de uma partícula esférica foi realizado utilizando-se valores de densidade aparente ( $d_A$ ), os quais englobam o volume vazio interno (poros). Os valores de  $d_A$  dependem diretamente da porosidade e são razoavelmente inferiores à densidade real da sílica não porosa ( $\sim 2,2 \text{ g cm}^{-3}$ , Saito *et al.*, 2003). Com base nos valores de  $d_A$  (**Tabela 6**) e nos valores de volume aparente de uma esfera de sílica idealizada com raio médio ( $r_m$ ) igual à metade do tamanho médio de partícula ( $x_m$ ), apresentados na **Tabela 2**, calculou-se a massa média de uma partícula de sílica para cada amostra estudada utilizando-se a **equação 11**.

$$m_{SiO} = \frac{4\pi d_A r_m^3}{3} \quad (11)$$

onde:  $m_{SiO}$  = massa de sílica contida numa esfera de diâmetro  $D$   
 $d_A$  = densidade aparente da sílica

A componente de força gravitacional foi então calculada pela **equação 12** e os resultados referentes a cada amostra de sílica foram apresentados na **Tabela 6**.

$$\vec{F}_g = m\vec{g} \quad (\text{força gravitacional}) \quad (12)$$

Considerando, nesse momento, que a  $\vec{F}_g$  é a única componente de força que atua opostamente à  $\vec{F}_E$ , exercida pelo campo elétrico sobre a partícula eletricamente carregada, estimou-se a quantidade de cargas elétricas ( $q$ ) que uma partícula, com a massa calculada pela **equação 11**, deve receber para que a  $\vec{F}_E$  anule a  $\vec{F}_g$ . As estimativas de  $q$  e  $\vec{F}_E$  foram feitas com base em conceitos básicos de eletrostática clássica, igualando-se as **equações 12** e **13**. O tratamento apresentado é semelhante ao feito por *Millikan* em seus experimentos para determinar a carga do elétron, utilizando gotículas de óleo eletricamente carregadas.

$$\vec{F}_E = q\vec{E} \quad (\text{força eletrostática}) \quad (13)$$

Igualando-se as forças e substituindo a massa média representada pela **equação 11**, temos:

$$q = \frac{m\vec{g}}{\vec{E}} = \frac{4\pi r_m^3 \vec{g} d_A}{3\vec{E}} \quad (14)$$

$$\text{onde: } \vec{g} = 9,8 \text{ m s}^{-2}$$

$$r_m = x_m / 2$$

$$\vec{E} = \text{campo elétrico} = 375 \cdot 10^3 \text{ V m}^{-1}$$

Os valores de  $\vec{F}_E$  foram calculados substituindo os valores de carga elétrica ( $q$ ) na **equação 13** e apresentados na **Tabela 6**.

O objetivo de se estimar os dados contidos na **Tabela 6** é apresentar a ordem de magnitude da  $\vec{F}_g$  e da quantidade de carga ( $q$ ) sobre a partícula na condição descrita pela **equação 9**, considerando-se o caso especial em que  $\vec{F}_{op} = \vec{F}_g$ .

**Tabela 6:** Dados de densidade aparente ( $d_A$ ), massa da partícula ( $m_{SiO}$ ), carga ( $q$ ) e força eletrostática ( $\vec{F}_E$ ), aproximados para uma partícula de sílica gel perfeitamente esférica com  $r_m = x_m/2$ .

| amostra    | $d_A^*/g\ cm^{-3}$ | $m_{SiO}/10^{-6}\ g$ | Carga ( $q$ ) <sup>**</sup> / |           | $\vec{F}_E / 10^{-6}\ N$ |
|------------|--------------------|----------------------|-------------------------------|-----------|--------------------------|
|            |                    |                      | $10^{-11}\ C$                 | $10^8\ e$ |                          |
| <b>SG1</b> | 0,63               | 1,68                 | 4,39                          | 2,74      | 16,4                     |
| <b>SG2</b> | 0,54               | 1,39                 | 3,63                          | 2,27      | 13,6                     |
| <b>SG3</b> | 0,74               | 1,77                 | 4,63                          | 2,89      | 17,3                     |
| <b>SG4</b> | 0,68               | 1,40                 | 3,67                          | 2,29      | 13,8                     |
| <b>SG5</b> | 0,51               | 1,51                 | 3,94                          | 2,46      | 14,8                     |
| <b>SG6</b> | 0,51               | 1,01                 | 2,65                          | 1,66      | 9,9                      |
| <b>SG7</b> | 0,45               | 1,22                 | 3,19                          | 1,99      | 11,9                     |
| <b>SG8</b> | 0,38               | 1,01                 | 2,65                          | 1,65      | 9,9                      |

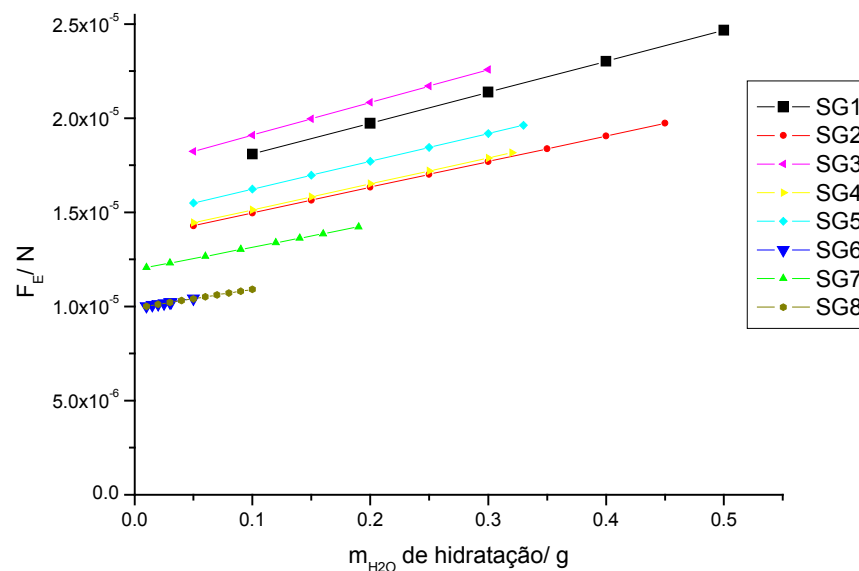
\*Valores de densidade aparente ( $d_A$ ) das amostras de sílica gel calculadas por interpolação com os dados fornecidos no site da empresa **Grace**, utilizando os valores de diâmetro de poro apresentados na **Tabela 1** ([http://www.discoverysciences.com/uploadedFiles/Home/MEDIA\\_Davisil.pdf](http://www.discoverysciences.com/uploadedFiles/Home/MEDIA_Davisil.pdf), acessado em 20/06/2010).

\*\* valores de carga e força elétrica foram calculados para um  $E = 375\ V\ mm^{-1}$

Nestas condições, verifica-se que, para todas as amostras, a carga elétrica estimada é da ordem de  $10^8$  elétrons e a  $\vec{F}_g$  da ordem de  $10^{-6}\ N$ . Essas informações servirão de base para a discussão dos resultados desse trabalho.

Como foi observado experimentalmente, a hidratação das amostras de sílica é essencial para a observação do fenômeno objeto do estudo deste trabalho e,

por isso, cálculos de estimativa de  $\vec{F}_g$  para as amostras hidratadas foram feitos com base no incremento de massa da partícula referente à massa de água adsorvida nas condições descritas no *item 4.5*, conforme dados da **Tabela 3**. Como é possível observar na **Figura 29**, a ordem de magnitude da  $\vec{F}_g$  não se altera com o incremento de massa decorrente da hidratação até a capacidade adsortiva característica de cada amostra, de acordo com os resultados apresentados na **Tabela 3**.



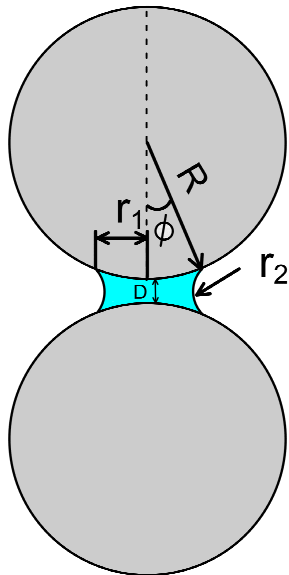
**FIGURA 29** - Curvas representativas da força eletrostática ( $\vec{F}_E$ ) necessária para anular a força gravitacional agindo sobre as partículas hidratadas até a capacidade máxima de cada amostra, conforme **Tabela 3**.

Verifica-se que a ordem de magnitude da  $\vec{F}_g$  se mantém, mas a hidratação tem implicações também sobre as outras componentes de força da  $\vec{F}_{op}$ .

### 5.3.1.2 Força de van der Waals

A Força de *van der Waals* ( $\vec{F}_{vdW}$ ) possui como características principais o pequeno raio de ação e intensidade relativamente inferior à força eletrostática que seria exercida entre grupos superficiais ionizados. Como a  $\vec{F}_{vdW}$  é sensível tanto à área de contato entre as superfícies quanto à constante dielétrica do meio em que estão imersas, foi necessário fazer uma avaliação da magnitude dessa força atuando no contato entre as partículas secas e, também, com uma camada de água entre as mesmas superfícies, simulando as partículas hidratadas.

Para tratar da  $\vec{F}_{vdW}$  atuando entre duas superfícies, foi utilizado um modelo composto por duas partículas esféricas em contato direto (condição de partículas secas) e conectadas entre si por uma ponte capilar de água, simulando a condição de hidratação, conforme representação na **Figura 30**. Nesse modelo, assume-se que  $R = r_m = x_m/2$ .



**FIGURA 30** - Modelo utilizado na estimativa das forças de van der Waals e capilar. Condições do modelo:  $R = x_m/2$ ;  $\phi \sim 0$ ;  $r_2 \gg r_1$ ;  $D \ll R$ .

Com base nesse modelo, a  $\vec{F}_{vdW}$  pode ser estimada pela **equação 15** (ISRAELACHVILI, 1985).

$$F_{vdW} = \frac{AR}{6D^2} \quad (15)$$

**onde:**  $R = r_m =$  raio médio de partícula ( $x_m/2$ )  
 $A =$  constante de Hamaker  $= 10,38 \cdot 10^{-20} J$  para ar e  $1,9 \cdot 10^{-20} J$  para água  
 $D =$  distância entre as superfícies  $= 2 \cdot 10^{-9} m$  (para superfície seca)  
 $D = 20 \cdot 10^{-9} m$ , (para superfície hidratada com  $\sim 3$  monocamadas na superfície de cada partícula.)

Como os raios médios das partículas são bastante parecidos e os demais parâmetros da **equação 15** são comuns, os valores de  $\vec{F}_{vdW}$  calculados são muito próximos entre todas as sílicas estudadas.

|                                             |                            |
|---------------------------------------------|----------------------------|
| $F_{vdW} = 0,34 - 0,38 \cdot 10^{-6} N$     | <i>(partículas secas)</i>  |
| $F_{vdW} = 0,0037 - 0,0042 \cdot 10^{-6} N$ | <i>(partículas úmidas)</i> |

Dessa forma, é possível concluir que a  $\vec{F}_{vdW}$  aumenta com a desidratação das partículas, atingindo a máxima intensidade quando estão secas ( $\sim 10^{-7} N$ ). Comparando-se com as estimativas de  $\vec{F}_g$ , a  $\vec{F}_{vdW}$  é da ordem de 50 – 4000 vezes inferior à  $\vec{F}_g$ , de forma que é pouco significativa na composição da  $\vec{F}_{op}$  e pode ser desprezada.

### 5.3.1.3 Força Capilar entre partículas hidratadas

A força capilar ( $\vec{F}_C$ ) é descrita como a composição de duas forças relacionadas à existência da ponte capilar formada entre duas partículas hidratadas, conforme modelo representado **Figura 30**. Uma das componentes está relacionada à tensão superficial ( $\vec{F}_S$ ), que se opõe ao aumento da área superficial do menisco entre as duas partículas, e outra componente tem origem na pressão capilar ( $\vec{F}_p$ ), decorrente da diferença de pressão na interface do menisco (XIAO e QIAN, 2000).

No entanto, no caso de partículas macroscópicas, pode-se considerar que o ângulo de preenchimento ( $\phi$ ) é muito baixo, em torno de  $1^\circ$ , de forma que ao aplicar a **equação 16**, a componente  $\vec{F}_S$  torna-se desprezível (XIAO e QIAN, 2000).

$$\vec{F}_S = 2\pi\gamma_L \text{sen}(\theta + \phi) \quad (16)$$

onde:  $\gamma_L$  = tensão superficial da água

$\theta$  = ângulo de contato

$\phi$  = ângulo de preenchimento

Se  $\vec{F}_S \approx 0$ ,  $\vec{F}_C = \vec{F}_p$  e, dessa forma, quando duas partículas esféricas hidratadas entram em contato, os filmes de água na superfície se fundem formando uma ponte capilar entre elas, conforme representado na **Figura 30**. Estabelece-se, então, uma diferença de pressão na superfície do menisco formado, atraindo as duas superfícies com uma força de intensidade  $\vec{F}_C$ . Para sistemas macroscópicos a

$\vec{F}_C$  é independente da unidade superficial e pode ser estimada pela **equação 17** (ISRAELACHVILI, 1985).

$$F_c = 4\pi\gamma_L R \cos\theta \quad (17)$$

**onde:**  $R = x_m/2$

$\gamma$  = tensão superficial da água

$\theta$  = ângulo de contato, aproximado para  $0^\circ$

Novamente, como as partículas possuem diâmetros parecidos e os demais parâmetros da **equação 17** são comuns a todas as amostras, os valores de  $\vec{F}_C$  calculados encontram-se dispersos dentro de uma pequena faixa de valores:

$$\boxed{\vec{F}_C = 71 - 81 \cdot 10^{-6} \text{ N}}$$

Como mostrado na **Equação 17**, a  $\vec{F}_C$  é independente da unidade superficial mas essa independência nem sempre é observada para partículas macroscópicas, ficando restrita a superfícies molecularmente lisas. O contato entre superfícies irregulares (rugosas) ocorre através de múltiplos micropontos de contato ao redor dos quais ocorre a condensação capilar, de forma que no contato entre duas partículas, inúmeros sistemas semelhantes ao representado pela **Figura 30** são formados e, a componente  $\vec{F}_C$  acaba sendo amplificada proporcionalmente ao número de micropontos de contato entre as superfícies e, conseqüentemente, de forma proporcional também à unidade superficial (JONES *et al.*, 2002; ISRAELACHVILI, 1985).

Em seus experimentos Jones *et al.* (2002) observaram que a  $\vec{F}_C$ , para superfícies microrugosas, aumenta consideravelmente com o aumento da umidade superficial. Seus resultados indicam que a adesão entre duas esferas de vidro hidrofílica de  $R = 100 \mu\text{m}$  e sílica hidrofílica  $R = 20 \mu\text{m}$  (mesma ordem de magnitude de tamanho das partículas de sílica constituintes das amostras utilizadas neste trabalho) a  $\vec{F}_C$  é da mesma ordem de grandeza das estimadas pela **equação 17** e aumenta em intensidade proporcionalmente com o aumento da umidade superficial, podendo até mesmo dobrar de valor entre 40 e 75 % de umidade relativa no ambiente em que as partículas estão expostas (JONES *et al.*, 2002).

#### **5.3.1.4 Considerações sobre as forças atuando sobre uma partícula de sílica**

As estimativas das forças que atuam sobre uma partícula idealizada foram feitas com base em aproximações utilizando um modelo de partículas perfeitamente esféricas. Devido a pouca semelhança entre a morfologia das partículas constituintes das amostras de sílica gel utilizadas nos estudos e as esferas idealizadas no modelo, não foi possível calcular com exatidão as intensidades das forças. Por isso, o tratamento teórico de forças ao qual o sistema foi submetido teve como objetivo estimar a ordem de magnitude de cada força que atua sobre essas partículas, além de avaliar como a umidade superficial, condição essencial à manifestação do fenômeno, afeta essas forças.

Com base nas estimativas feitas para as forças que compõem  $\vec{F}_{op}$ , das três forças consideradas no modelo apresentado, apenas duas delas possuem a mesma ordem de magnitude e contribuem significativamente para a  $\vec{F}_{op}$ .

Como apresentado, a única força significativa atuando sobre partículas secas é a  $\vec{F}_g$ , da ordem de 10 - 20  $\mu\text{N}$ , enquanto que em condições de máxima umidade superficial (com base nos dados da **Tabela 3**), a  $\vec{F}_{op}$  é composta pela soma de  $\vec{F}_g$  e  $\vec{F}_C$ , e possui intensidade da ordem de 80 - 100  $\mu\text{N}$ , no mínimo. Dessas duas componentes, é possível afirmar que a  $\vec{F}_C > \vec{F}_g$  em condições de máxima umidade superficial.

A estimativa da intensidade de cada componente de força permitiu definir quais delas atuam significativamente sobre uma partícula idealizada. No entanto, outra constatação importante é o aumento da intensidade de ambas as forças,  $\vec{F}_g$  e  $\vec{F}_C$ , proporcionalmente à umidade superficial. Infelizmente, não foi possível calcular a taxa de variação da  $\vec{F}_C$  em função da umidade mas, com base em dados da literatura, constata-se que seu valor pode dobrar entre 40 e 75 % de hidratação (JONES *et al.*, 2002).

Outra constatação interessante foi feita com a estimativa de que são necessários, no mínimo, cerca  $10^8$  elétrons sobre uma única partícula para que o campo eletrostático de 375  $\text{V mm}^{-1}$  anule a  $\vec{F}_g$  que age sobre uma partícula seca.

#### **5.4 Estudo do efeito das umidades relativas (UR's) interna e externa sobre a corrente total**

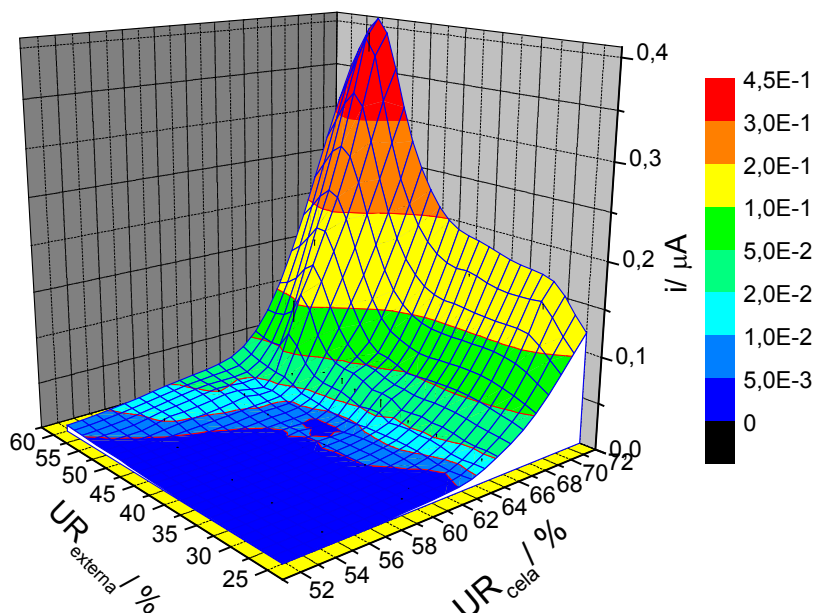
Um problema que deve ser considerado ao se trabalhar sob campo elétrico de alta intensidade é a possibilidade de fuga de corrente, definida no contexto desse trabalho como sendo um caminho indesejável de condução de eletricidade através do sistema. Nesse caso em particular, a fuga de corrente pode ocorrer devido à ionização de gases ou do vapor de água entre os eletrodos, sendo que o caminho desejável é o transporte de cargas elétricas pelas partículas de sílica. Analisando o sistema montado, a fuga de corrente pode ocorrer por dois caminhos:

- 1) entre o terminal de alta voltagem, externo à célula, e o eletrodo terra*
- 2) entre o eletrodo de alta voltagem, dentro da célula, e o eletrodo terra.*

Assumindo que a composição de gases na atmosfera é constante e que, na intensidade de campo elétrico em que os estudos foram realizados (máximo de  $375 \text{ V mm}^{-1}$ ), não há condutividade mensurável, a principal causa de fuga de corrente nesse sistema é o vapor de água presente nessa atmosfera. Dessa forma, foi necessário um estudo para definir as condições experimentais de umidade relativa nas quais a corrente elétrica medida fosse, exclusivamente, proveniente das cargas elétricas transportadas pelas partículas de sílica hidratadas.

Para avaliação do efeito da umidade relativa nas medidas experimentais, o sistema montado conforme a representação na **Figura 5**, foi dividido em dois ambientes, um interno e outro externo à célula. O ambiente interno é limitado pelas paredes da célula e a umidade relativa na atmosfera contida nesse espaço será

denominada de  $UR_{cel}$ . O ambiente externo é definido pela atmosfera em torno da célula, limitada pelo espaço interno da câmara de isolamento, e sua umidade relativa será denominada de  $UR_{ext}$ . Com base nessa subdivisão, o estudo do efeito da umidade foi realizado através do ajuste de pares de valores de umidade relativa ( $UR_{cel}$ ,  $UR_{ext}$ ), com a célula vazia, e medição da corrente elétrica referente a cada par de valores de  $UR$  ajustados. O resultado obtido foi representado por um gráfico de superfície na **Figura 31**.



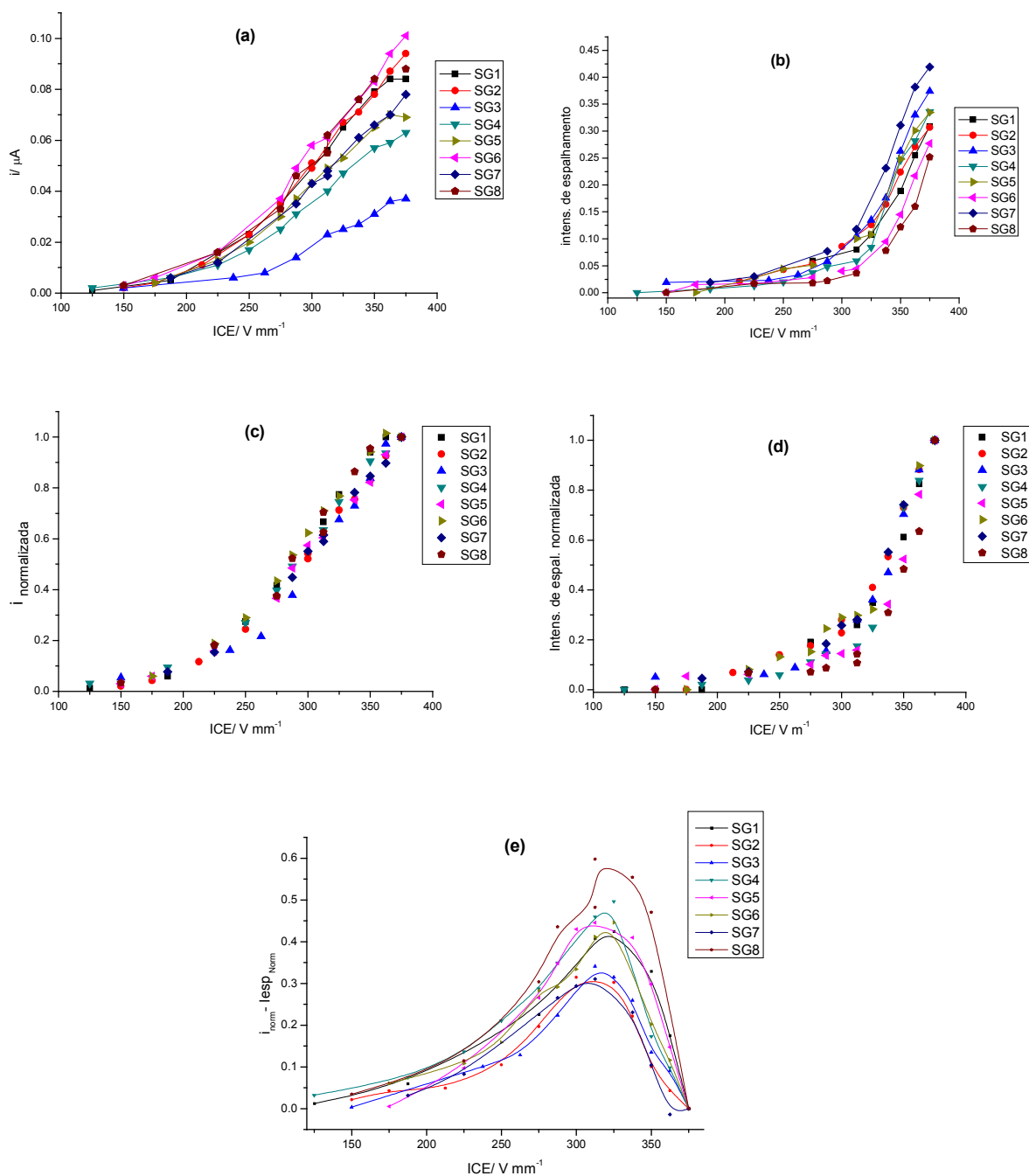
**FIGURA 31** - Superfície representada pela variação de corrente em função dos valores de  $UR_{cel}$  e  $UR_{ext}$ .

Verifica-se, pela superfície na **Figura 31**, que a corrente elétrica conduzida pela umidade cresce de forma não linear com os valores de  $UR_{ext}$  e  $UR_{cel}$ . Com base nos resultados apresentados nessa figura, definiu-se como condição experimental ideal, em termos de umidade relativa, valores de  $UR_{cel} < 64 \pm 1 \%$  e

$UR_{ext} < 25 \pm 1$  %, de forma a garantir que a corrente elétrica transportada pela umidade presente tanto no interior quanto no exterior da célula fosse desprezível ( $< 0,010 \mu A$ ) e, com isso, garantir que o transporte de cargas elétricas observado experimentalmente fosse realizado apenas pelas partículas de sílica.

### **5.5 Experimentos de corrente vs. Intensidade de campo elétrico**

Como já descrito no *item 2*, as partículas de sílica hidratadas transportam cargas elétricas entre os eletrodos metálicos. Inicialmente, foi necessário estudar a relação entre a taxa de transporte de cargas elétricas, registrada na forma de corrente elétrica, e a *ICE*. Para isso, amostras de sílica hidratadas segundo as condições descritas no *item 4.7*, foram submetidas a um campo elétrico de intensidade crescente e foram monitoradas a corrente elétrica e a densidade de partículas fluindo entre os eletrodos. Os resultados são apresentados na ***Figura 32a - e***.



**FIGURA 32** - Resposta do sistema composto por partículas de sílica gel hidratadas à intensidade de campo elétrico. **a)** corrente elétrica vs. campo elétrico; **b)** Intensidade de espalhamento de luz vs. campo elétrico; **c)** idem a **(a)** normalizado; **d)** idem a **(b)** normalizado; **e)** diferença entre corrente elétrica e intensidade de espalhamento vs. ICE.

As curvas da **Figura 32a** mostram que todas as amostras de sílica respondem da mesma maneira ao campo elétrico, como fica mais evidente pelas curvas normalizadas pelo máximo de corrente elétrica (**Figura 32c**). Uma característica bastante interessante é que a taxa de transporte de cargas não cresce linearmente com a  $ICE$ , mas nota-se uma brusca transição em  $\sim 225 \text{ V mm}^{-1}$ , aumentando a taxa de transporte acima desse valor de  $ICE$ . Com essas observações, duas hipóteses podem ser levantadas para justificar esse crescimento na taxa de transporte de cargas:

***Hipótese 1:** aumento do número de partículas fluindo no campo elétrico.*

***Hipótese 2:** aumento no número de cargas transportadas por cada partícula.*

Na **Figura 32b** se nota que a quantidade de partículas fluindo no campo elétrico cresce com o aumento da intensidade de campo mas, a uma taxa menor do que a de transporte de cargas, característica mais facilmente visualizada comparando-se as curvas normalizadas, **Figura 32b e d**. Para tornar mais evidente essa característica, foi construído um gráfico com a diferença entre corrente elétrica ( $i$ ) e intensidade de espalhamento de luz ( $I_{esp}$ ) normalizados, em função do campo elétrico (**Figura 32e**), onde nota-se que a máxima diferença entre essas duas propriedades medidas ocorre em  $\sim 310 \text{ V mm}^{-1}$ .

Com as informações contidas na **Figura 32** é possível concluir que o crescimento da taxa de transporte de cargas é composta por uma pequena contribuição do aumento do número de partículas fluindo em campo mas, a maior

contribuição, se deve ao aumento do número de cargas transportadas por partícula de sílica.

Como apresentado no *item 5.3*, uma partícula recebe cargas elétricas do eletrodo terra, seja por injeção de elétrons ou através de processos *redox*, até o momento em que a  $\vec{F}_E$  anula as  $\vec{F}_{op}$ . Visto que os dados na **Figura 32** foram obtidos em condição de umidade superficial constante, conforme discutido no *item 5.3*, as  $\vec{F}_{op}$  mantêm-se constantes e, a princípio, a carga elétrica sobre a partícula para que a  $\vec{F}_E$  anule a  $\vec{F}_{op}$  deveria diminuir com o aumento da *ICE*, conforme a relação apresentada na **equação 14**. No entanto, esse comportamento seria observado para uma partícula isolada porém, no sistema em estudo, o transporte de cargas é mais complexo dependendo, também, de outras variáveis e, por esse motivo, esse comportamento não é observado nas **Figuras 32a e c**.

Ao longo da discussão desse trabalho serão levantadas hipóteses na tentativa de elucidar o mecanismo por trás do fenômeno observado e, com isso, novas considerações em relação ao comportamento das curvas apresentadas na **Figura 32** serão feitas.

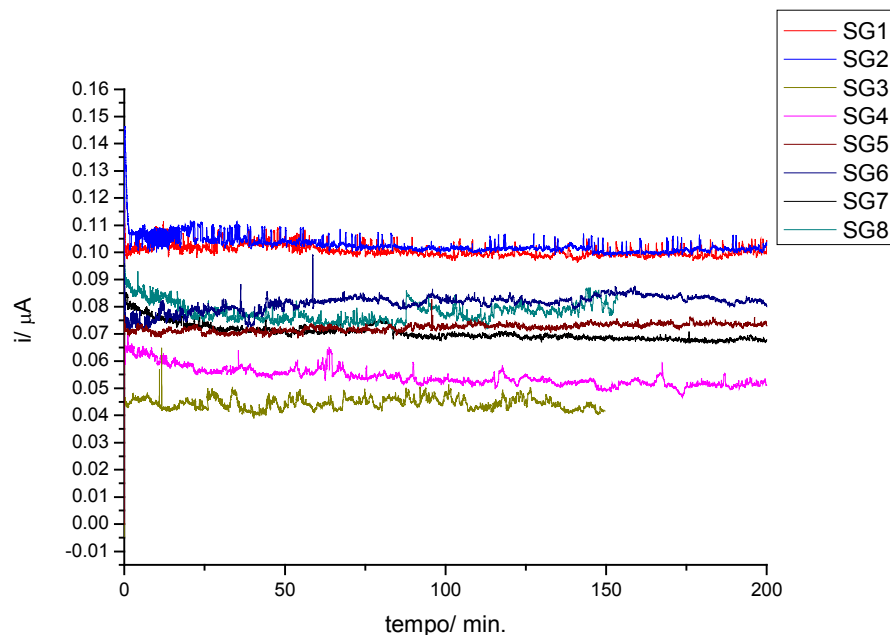
## **5.6 Considerações sobre o mecanismo de carregamento elétrico**

Os efeitos práticos de fenômenos eletrostáticos são razoavelmente conhecidos tanto em aplicações industriais, como em filtros e fotocopiadoras, quanto no dia-a-dia de qualquer pessoa, se manifestando na forma de descargas elétricas de alta tensão que, devido à baixa corrente, não provocam mais do que um

mero incômodo mas são capazes de danificar equipamentos eletrônicos mais sensíveis.

No entanto, quando se trata do mecanismo pelo qual esse carregamento eletrostático ocorre, muitas dúvidas ainda persistem. Como apresentado na introdução (*item 1.9*), há dois mecanismos mais aceitos atualmente, o *iônico* e o *eletrônico*. A atribuição de um ou outro mecanismo é feita com base nas observações experimentais.

No caso do presente trabalho, os resultados apresentados no *item 5.5* não permitem a atribuição de um desses modelos ao fenômeno observado pois tais resultados mostram apenas que a quantidade de carga superficial aumenta numa taxa maior do que o número de partículas fluindo até  $ICE \sim 310 \text{ V mm}^{-1}$ , em função da intensidade do campo elétrico. Essas cargas poderiam ter origem tanto num processo *redox*, ocorrendo na superfície das partículas, quanto na transferência de elétrons para estados eletrônicos, estendidos ou localizados, da água condensada nessa superfície. Para provar a ocorrência ou não de um possível processo *redox* ocorrendo no filme de água superficial, a sílica hidratada, conforme as condições descritas na seção experimental (*item 4.6*), foi fechada dentro da célula e exposta ao campo elétrico de  $375 \text{ V mm}^{-1}$  por períodos superiores a três horas, cujos resultados são apresentados na ***Figura 33***.



**FIGURA 33** - Curvas de corrente vs. tempo para amostras de sílica com umidade superficial constante (hidratação por 24 h em  $UR=74\pm1\%$ ,  $T=25\pm1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

O fato de não haver uma diminuição na taxa de transporte de cargas elétricas em função do tempo de exposição ao campo de  $375\text{ V mm}^{-1}$  indica que a água superficial não está sendo consumida num processo *redox* (eletrólise), no qual seriam produzidos íons que ficariam aderidos à superfície da sílica. A manutenção da corrente elétrica em função do tempo indica que o processo de carga e descarga ocorre sem afetar a capacidade de transporte de cargas ao longo dos ciclos.

Com isso, o mecanismo de carregamento elétrico parece ser um pouco mais complexo, pois apresenta características de transferência de elétrons para estados eletrônicos, localizados e deslocalizados não ocupados da água organizada na superfície, mas não há indícios da participação de reações *redox*. Observando o fenômeno, nota-se que as partículas que estão na superfície, separadas do eletrodo

por outras partículas, são as primeiras a serem arremessadas pela  $\vec{F}_E$  exercida pelo CE. Esse comportamento sugere que os elétrons injetados no filme de água superficial encontram-se em estados estendidos deslocalizados por toda a superfície composta pelo filme de água que interconecta as partículas através de pontes capilares. Embora o carregamento eletrostático ocorra, aparentemente, pela injeção de elétrons na estrutura eletrônica da água, o fenômeno deve ser descrito como *iônico* devido a suposta geração de estruturas aniônicas conhecidas como *elétrons hidratados* ou *elétrons aquosos*, as quais são geralmente representadas por  $(H_2O)_n^-$ . Elétrons solvatados foram primeiramente observados em amônia líquida em 1863 (HAMMER, 2004) e, somente em 1962 (HART e BOAG, 1962) em água condensada.

Estas espécies foram extensivamente estudadas devido à sua importância no entendimento de processos de transferência de elétrons em água e, também, pelo fato de que elétrons hidratados podem ser usados como sondas para obtenção de informações estruturais e eletrônicas da água condensada (BRAGG, 2004).

Estudos fotofísicos sugerem que esses elétrons podem ser adicionados em estados eletrônicos localizados (um elétron num estado *tipo s* ou um elétrons num estado *tipo p* aproximadamente degenerado) ou diretamente na banda de condução da água ficando deslocalizados sobre centenas de moléculas interconectadas em fase condensada (*network*), conforme representação feita por Bragg (BRAGG, 2004).

Elétrons hidratados são geralmente obtidos por fotoexcitação ou fotoionização das próprias moléculas de água constituintes da fase condensada ou de solutos dispersos nessa fase. Estudos de relaxação da estrutura de solvatação em torno do elétron forneceram importantes informações sobre a estrutura desses hidratos. Os  $e_{aq}^-$  também podem ser obtidos pela fotoionização de uma interface

eletrodo/ água, introduzindo elétrons do eletrodo metálico diretamente nos estados eletrônicos da água (BRAGG, 2004; PAIK, 2004; ONDA, 2004).

As considerações apresentadas acerca do mecanismo foram baseadas nos resultados experimentais e, certamente, não são incontestáveis, assim como nos demais trabalhos relatados na literatura. Fenômenos eletrostáticos foram razoavelmente explorados do ponto de vista aplicado mas estudos que visem sua compreensão são relativamente escassos. Felizmente, recentemente houve um crescimento significativo no número de trabalhos que abordam aspectos mecanísticos dos processos de carga e descarga de materiais isolantes e semicondutores através de interfaces de contato.

### **5.7 Distribuição de tamanho de partículas em função da intensidade de campo elétrico**

Ao se observar que as partículas de sílica hidratadas migravam ao longo do *CE* impulsionadas por uma força eletrostática surgiu, intuitivamente, a idéia de que o tamanho médio e a distribuição de tamanho de partículas fluindo nesse campo poderia sofrer variações em função da intensidade do campo aplicado.

A verificação de tal efeito foi feita através de amostragens da sílica fluindo ao longo do campo elétrico, utilizando um sistema de sucção. Os tamanhos médios das partículas coletadas em dois diferentes valores de *ICE* são apresentadas na ***Tabela 7***.

**Tabela 7:** *Tamanho médio de partículas em amostras coletadas em 250 e 375 V mm<sup>-1</sup>.*

| <i>Nº amostra</i> | <i>Tamanho médio de partícula em função da intensidade de campo elétrico</i> |                              |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
|                   | <i>250 V mm<sup>-1</sup></i>                                                 | <i>375 V mm<sup>-1</sup></i> |
| <b><i>SG1</i></b> | 137                                                                          | 145                          |
| <b><i>SG2</i></b> | 152                                                                          | 169                          |
| <b><i>SG3</i></b> | 146                                                                          | 150                          |
| <b><i>SG4</i></b> | 143                                                                          | 155                          |
| <b><i>SG5</i></b> | 155                                                                          | 171                          |
| <b><i>SG6</i></b> | 155                                                                          | 169                          |
| <b><i>SG7</i></b> | 145                                                                          | 156                          |
| <b><i>SG8</i></b> | 153                                                                          | 174                          |

Observa-se que, realmente, há um deslocamento do tamanho proporcionalmente à intensidade do campo elétrico aplicado.

Com base nas constatações experimentais feitas nos *itens 5.5 e 5.6*, é possível justificar esse deslocamento considerando-se uma situação na qual todas as partículas de sílica gel encontram-se recobertas e conectadas entre si por um fino filme de água contínuo e que parte das cargas elétricas, na forma de elétrons, são transferidas do eletrodo terra diretamente para estados eletrônicos desocupados desse filme. Com base nesse modelo, pode-se supor que esse excesso de cargas deve estar uniformemente distribuído nesse filme e que a quantidade de elétrons injetados nessa banda de condução é proporcional ao nível de *Fermi* ( $E_f$ ) do eletrodo terra, a qual cresce proporcionalmente à intensidade do campo elétrico.

Visto que, nessa suposição, parte das cargas está deslocalizada sobre as moléculas de água constituintes desse filme adsorvido, a quantidade de carga sobre cada partícula torna-se proporcional à extensão do filme de água que a recobre e, conseqüentemente, proporcional ao seu tamanho. Com isso, pode-se imaginar que ao elevar a *ICE*, a  $E_f$  do eletrodo terra cresce injetando mais cargas nesse filme de água. Conforme a condição descrita pela **equação 9**, quando a carga sobre cada partícula atinge um valor no qual a  $\vec{F}_E$  anula as  $\vec{F}_{op}$ , essa partícula se desprende desse filme interrompendo o contato elétrico indireto com o eletrodo terra e é arremessada em direção ao eletrodo positivo (alta voltagem). Assim, com o aumento da *ICE*, partículas maiores podem ser arremessadas em direção ao eletrodo positivo, justificando os resultados apresentados na **Tabela 7**.

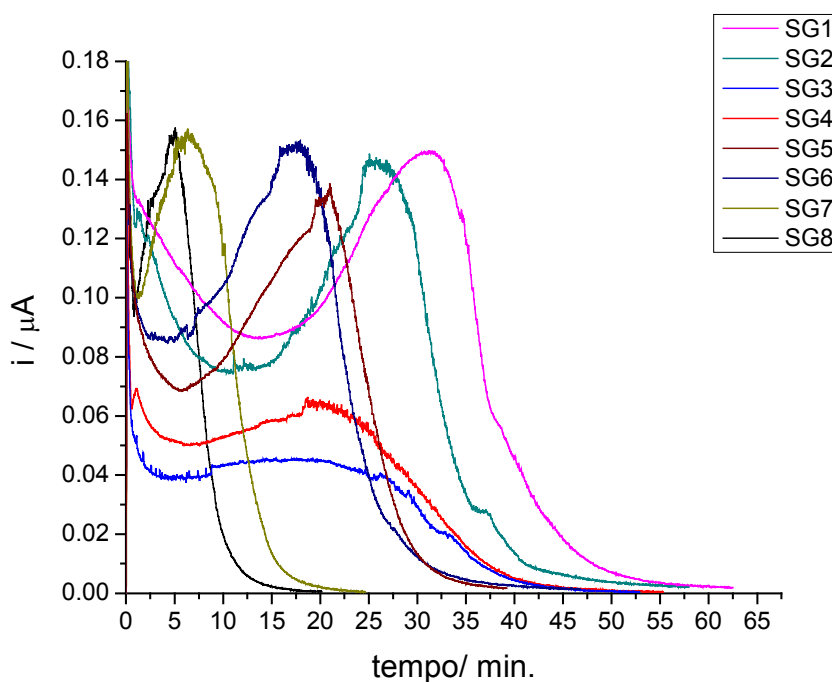
A exemplo do *item 5.6*, o deslocamento do tamanho médio de partículas pode ser explicado a partir do modelo de transferência de elétrons entre eletrodo e filme de água. No próximo tópico dessa discussão esse modelo será abordado de forma mais detalhada.

## **5.8 Desidratação por fluxo de ar seco**

Conforme já apresentado e discutido nos tópicos anteriores, o carregamento eletrostático da superfície da sílica mostrou ocorrer, principalmente, pela injeção de elétrons em estados eletrônicos do filme de água superficial. A estrutura da sílica não é capaz de receber quantidades significativas de cargas elétricas, pelo menos até a máxima *ICE* possibilitada pela fonte de alta voltagem utilizada no estudo ( $375 \text{ V mm}^{-1}$ ).

Com a constatação de que a umidade superficial era a responsável pelo carregamento eletrostático das partículas, conforme descrito no *item 2*, surgiu a

idéia de se promover uma lenta desidratação da sílica gel, removendo de forma gradual a água adsorvida sobre as partículas. A dessorção foi realizada por deslocamento do equilíbrio líquido/ vapor pela passagem de um fluxo constante de ar seco por dentro da célula, monitorando-se a variação da taxa de transporte de cargas em função da redução da umidade superficial. Os experimentos foram sempre realizados dentro das condições de umidade relativa fixadas no *item 5.4*. Os resultados obtidos nesses experimentos são apresentados na **Figura 34**. Cada experimento foi realizado pelo menos três vezes com desvios inferiores à 5% tanto na corrente elétrica quanto no tempo.



**FIGURA 34** - Curvas de corrente vs. tempo sob desidratação gradual por fluxo de ar seco ( $1\text{L min}^{-1}$ ) em ICE constante ( $375\text{ V mm}^{-1}$ ).

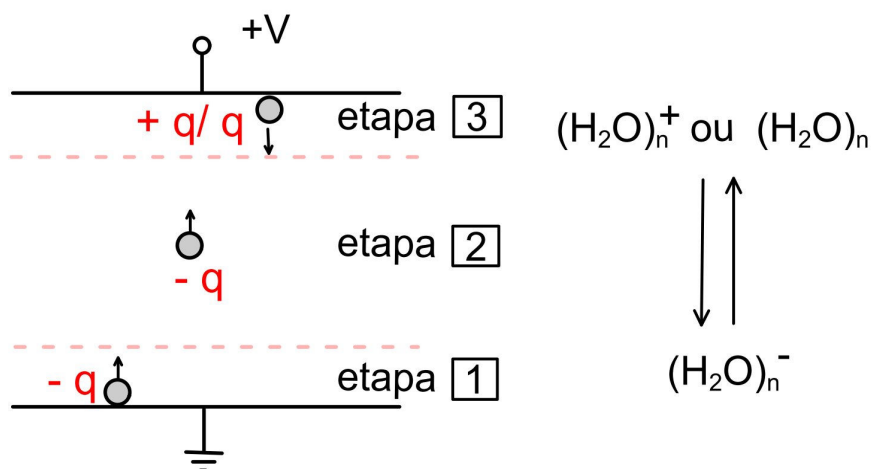
Os resultados obtidos apresentam uma característica bastante interessante. Com a constatação de que a umidade superficial era a componente do

sistema que possibilitava o carregamento eletrostático, esperava-se que a taxa de transporte de cargas elétricas diminuísse proporcionalmente à redução da umidade superficial. Entretanto, como se observa nas curvas apresentadas na **Figura 34**, durante a remoção da água fisissorvida a taxa de transporte de cargas elétricas cresce por um determinado tempo, atinge um valor de máximo, denominado de corrente de pico ( $i_{pico}$ ), e decai a, aproximadamente, zero no fim da dessorção. Embora a curva para cada amostra de sílica estudada tenha suas características peculiares, todas elas apresentam um perfil similar.

Apenas para complementar a discussão do *item 5.6*, o aumento na taxa de transporte de cargas com a redução da umidade superficial também afasta a possibilidade de um mecanismo *redox* ser o responsável pelo carregamento eletrostático, através da geração de íons num processo faradaico (eletrólise da água).

Devido à complexidade do processo global de transporte de cargas, com base nos resultados e conclusões apresentados nos itens anteriores dessa discussão, o processo de transferência de cargas foi dividido em três etapas elementares, as quais serão apresentadas a seguir, conforme representação na **Figura 35**.

- 1) *carregamento eletrostático no eletrodo terra;*
- 2) *migração no campo elétrico;*
- 3) *remoção de elétrons da partícula no eletrodo positivo (alta voltagem).*



**FIGURA 35** - Representação esquemática das três etapas nas quais foi dividido o processo de carga e descarga do filme de água superficial adsorvido sobre as partículas de sílica.

Quaisquer alterações que afetem diretamente cada uma dessas etapas podem, a princípio, influir diretamente sobre a taxa de transporte de cargas. Por isso, cada etapa será tratada de forma detalhada, buscando a compreensão dos resultados experimentais e à proposição de modelos qualitativos.

### **Etapa 1: Carregamento no eletrodo terra**

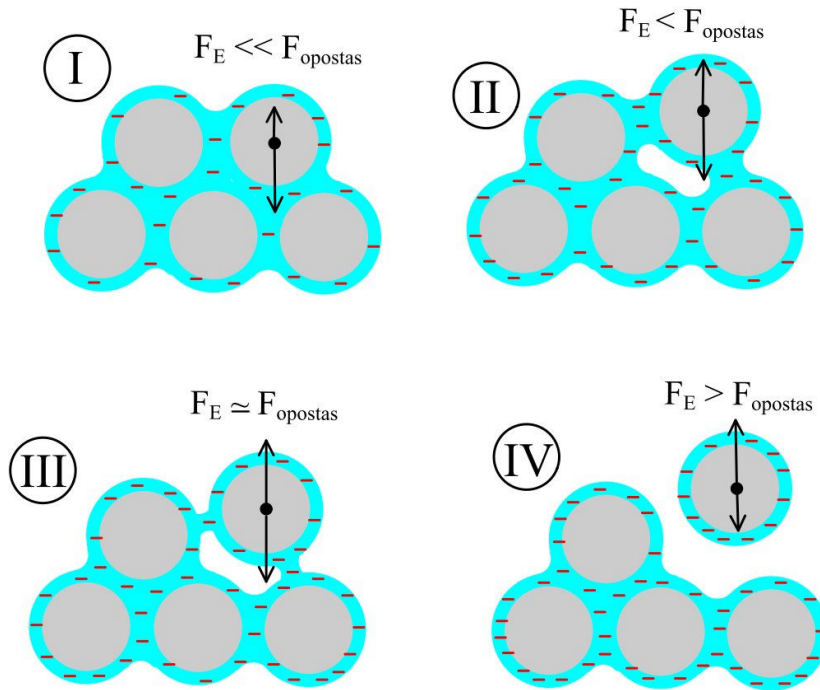
Pode-se atribuir o crescimento na taxa de transporte de cargas até o  $i_{pico}$  (**Figura 34**), durante a dessorção de água, ao aumento do número de cargas injetadas pelo eletrodo terra nos estados eletrônicos do filme de água, sejam eles localizados ou deslocalizados, tornando a partícula negativamente carregada. Da mesma forma, o crescimento na taxa de transporte de cargas observado quando a *ICE* é aumentada e a umidade superficial é mantida constante (**Figura 32**) pode ser

atribuída ao aumento da quantidade de cargas injetadas nesse filme de água quando a *ICE* e, conseqüentemente, o  $E_f$  é aumentado.

Os elétrons adicionados a esses estados eletrônicos da água condensada são denominados de *excesso de elétrons*, pois são adicionados a um sistema originalmente eletricamente neutro. Como foi apresentado na introdução, o *excesso de elétrons* pode ocupar dois diferentes tipos de estados eletrônicos, dois estados localizados em cavidades geradas pela solvatação, denominados como *tipo s* e *tipo p*, e um estado deslocalizado representado pela banda de condução (*BC*). Na discussão desse trabalho essa distinção é desnecessária, pois não é possível garantir a existência de estados eletrônicos localizados nesse filme interfacial, pois estes são descritos na literatura (PAIK, 2004; HAMMER, 2004; BRAGG, 2004) para água *bulk*, a qual encontra-se isenta das restrições espaciais e de mobilidade impostas pela interação com a superfície da sílica. Dessa forma, para simplificar a discussão a seguir, será considerado que todo o *excesso de elétrons* é adicionado a um único estado eletrônico denominado banda de condução (*BC*).

No caso dos dados apresentados na **Figura 32**, o nível de *Fermi* ( $E_f$ ) do eletrodo terra cresce proporcionalmente à diferença de potencial aplicada e, no momento em que o  $E_f$  do eletrodo terra ultrapassa a energia correspondente ao nível inferior da banda de condução ( $E_{BC}$ ), os elétrons são espontaneamente transferidos para esse estado eletrônico do filme de água tornando-o negativamente carregado. A partir desse ponto, aumentando-se ainda mais a *ICE*, mais elétrons são transferidos até o instante em que a quantidade de carga sobre as partículas seja suficiente para que a  $\vec{F}_E$  exercida pelo campo elétrico anule a  $\vec{F}_{op}$  e as partículas sejam arremessadas em direção ao eletrodo positivo. Com isso, a quantidade de cargas transferidas para o filme de água torna-se independente de  $E_f$  pois, a partir do momento em que a  $\vec{F}_E$  anula a  $\vec{F}_{op}$ , o carregamento elétrico é instantaneamente

interrompido. Nos *estágios* de *I – IV*, representados na **Figura 36**, apresenta-se uma visão “microscópica” do sistema ao longo do aumento da *ICE*.



**FIGURA 36** - Representação do mecanismo idealizado. **I)** Força eletrostática muito maior que as forças opostas; **II)** Com a admissão de mais cargas, a força elétrica aumenta; **III)** Força eletrostática aproximadamente igual às Forças opostas – partícula ainda recebe cargas pela estreitas pontes capilares até que, em **IV** a força eletrostática supera as forças opostas, rompendo as pontes capilares, migrando em direção ao eletrodo de alta voltagem (superior), onde será descarregada.

Para discutir detalhadamente a representação da **Figura 36** e tratar dos possíveis efeitos da umidade superficial sobre a carga total adquirida pela partícula hidratada, será considerado que o filme de água adsorvido sobre a superfície da sílica age como um condutor elétrico a partir do momento em que o  $E_f$  do eletrodo torna-se maior que a  $E_{BC}$  do filme de água e, com isso, as cargas elétricas transferidas do eletrodo terra para esse filme superficial encontram-se distribuídas

de forma homogênea sobre toda a extensão do filme que recobre todas as partículas em contato.

Além da consideração acima, também foi necessário decompor a  $\vec{F}_E$  em suas duas componentes equivalentes àquelas que integram a  $\vec{F}_{op}$  atuando sobre uma partícula:

- 1)  $\vec{F}_{EG}$  - *força eletrostática para superar a força gravitacional, associada à carga  $q_{EG}$ ;*
- 2)  $\vec{F}_{EC}$  - *força eletrostática para superar a força capilar, associada à carga  $q_{EC}$*

Conforme representado no *estágio I* da **Figura 36**, a partícula encontra-se fortemente presa à superfície de outras partículas pela  $\vec{F}_g$  e  $\vec{F}_C$  (*item 5.3*), numa condição em que a  $\vec{F}_E$  ainda é muito inferior à soma dessas duas forças. No **estágio II**, a *ICE* é aumentada e a quantidade de carga injetada na *BC* do filme superficial aumenta e, conseqüentemente, a  $\vec{F}_E$  também, de forma que a partícula começa a se desprender das demais mas, ainda, mantém-se conectada pelo filme de água. No **estágio III**, com o aumento da *ICE* em relação ao **estágio II**, representa-se uma situação em que a  $\vec{F}_E$  atuando sobre a partícula encontra-se próximo ao limiar no qual as forças opostas estão próximas de serem anuladas, mas a partícula ainda encontra-se ligada por estreitas pontes capilares. A descrição das forças atuando sobre uma partícula nesses três estágios é feita pela **equação 18**.

$$\vec{F}_C + \vec{F}_g > \vec{F}_{EG} + \vec{F}_{EC} \quad (18)$$

Ao se aumentar a  $ICE$ , a  $\vec{F}_E$  cresce proporcionalmente até anular as forças opostas,  $\vec{F}_g$  e  $\vec{F}_C$ , conforme condição descrita pela **equação 19** e representada no *estágio IV* da **Figura 36**.

$$\vec{F}_C + \vec{F}_g = \vec{F}_{EG} + \vec{F}_{EC} \quad (19)$$

No entanto, quando a  $\vec{F}_{op}$  é anulada, o filme se rompe e o carregamento eletrostático do filme superficial é instantaneamente interrompido, de forma que o total de *excesso de carga* ( $q_{total}$ ) sobre a partícula nesse instante é descrita pela **equação 20**.

$$q_{total} = q_{EG} + q_{EC} \quad (20)$$

No *estágio IV*, da representação na **Figura 36**, no instante em que as  $\vec{F}_E$  e  $\vec{F}_{op}$  se anulam, a partícula se desprende do filme superficial e, nesse instante, a  $\vec{F}_C$  extingue-se. Com isso, a partir do momento em que a partícula é arremessada em direção ao eletrodo positivo, a única força oposta atuando sobre a partícula é a  $\vec{F}_g$  que, como visto no *item 5.3*, é de 5 a 10 vezes inferior à força capilar. Considerando-se que nos experimentos cujos resultados são apresentados na **Figura 32** a umidade superficial da sílica foi mantida constante, a  $\vec{F}_{op}$  é constante

mas a *ICE* é continuamente aumentada. Dessa forma, a quantidade de carga que uma partícula precisa receber para que a  $\vec{F}_E$  anule a  $\vec{F}_{op}$  deve diminuir de forma inversamente proporcional a *ICE* (*equação 14*) e, com isso, esperar-se-ia que a taxa de transporte de cargas diminuísse continuamente com o aumento da *ICE*, com base apenas nessa *etapa* do transporte global.

Por outro lado, os dados experimentais apresentados na **Figura 34** foram obtidos em *ICE* constante mas com a umidade superficial sendo gradualmente reduzida. Dessa forma, conforme discutido no *item 5.3*, estima-se que tanto a  $\vec{F}_C$  quanto a  $\vec{F}_g$  diminuem proporcionalmente com a redução da umidade superficial da sílica e, conseqüentemente, espera-se que o *excesso de carga* sobre essa partícula seja reduzido proporcionalmente a redução dessas componentes de forças opostas, conforme *equação 20*, seguindo uma tendência contrária àquela observada experimentalmente na **Figura 34**. Conseqüentemente, com base nesse tratamento da *primeira etapa* do processo de transporte de cargas (carregamento eletrostático no eletrodo terra), não é possível justificar o crescimento na taxa de transporte de cargas até o  $i_{pico}$  com a redução da umidade superficial, conforme resultados apresentados na **Figura 34**.

Como será visto na discussão da etapa de migração (*etapa 2*), a  $\vec{F}_{EC}$  está diretamente relacionada à aceleração com a qual a partícula é arremessada e, conseqüentemente, com a velocidade com a qual ela percorre o trajeto entre os dois eletrodos.

## ***Etapa 2: Velocidade de migração no campo elétrico***

Na **etapa 1**, transferência de cargas do eletrodo terra para o filme de água superficial, concluiu-se que deveria ser observada uma diminuição na taxa de transferência de cargas proporcional à redução da umidade superficial. Na **etapa 2**, mostrada na **Figura 35**, serão estudadas como as condições experimentais poderiam influenciar a migração da partícula até o eletrodo positivo, no processo global de transferência de cargas.

Partindo-se das considerações previamente feitas na **etapa 1** e nas **equações 19 e 20**, quando a partícula de sílica se desprende do filme superficial, a  $\vec{F}_{op}$  torna-se igual a  $\vec{F}_g$ , pois a  $\vec{F}_C$  se extingue nesse instante, conforme representado no *estágio IV* da **Figura 36**.

Nessas condições, a força resultante ( $\vec{F}_r$ ) atuando sobre a partícula é representada pela **equação 21**.

$$\vec{F}_r = \vec{F}_{EC} \quad (21)$$

Conforme estimativas realizadas no tratamento teórico aproximado das forças, apresentado no *item 5.3*, a  $\vec{F}_{EC} > \vec{F}_{EG}$ .

De acordo com a consideração feita na **equação 21**, a aceleração ( $\vec{a}$ ) com a qual a partícula é arremessada no instante em que a ponte capilar se rompe e o carregamento eletrostático dessa partícula é interrompido, é proporcional a  $\vec{F}_{EC}$ , conforme demonstrado nas **equações 22 e 23**.

$$\vec{F}_r = \vec{F}_{EC} = q_{EC}\vec{E} = m\vec{a} \quad (22)$$

$$\vec{a} = \frac{\vec{F}_{EC}}{m} = \frac{q_{EC}\vec{E}}{m} \quad (23)$$

Sendo a distância entre eletrodos constante, a velocidade média com a qual a partícula percorre o trajeto entre os dois eletrodos deve ser proporcional à aceleração inicial ( $\vec{a}$ ).

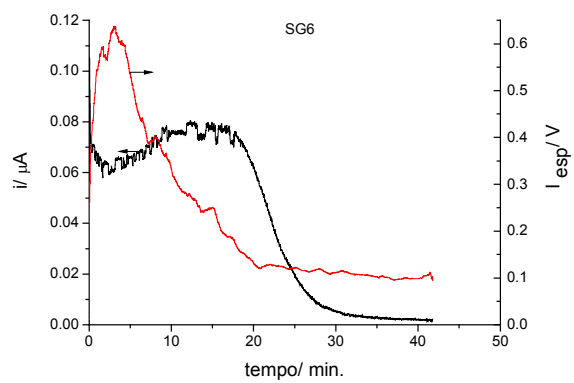
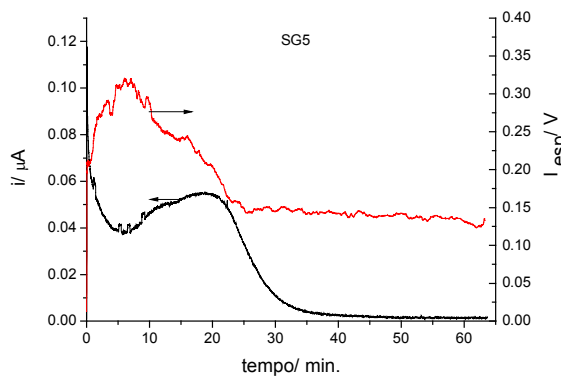
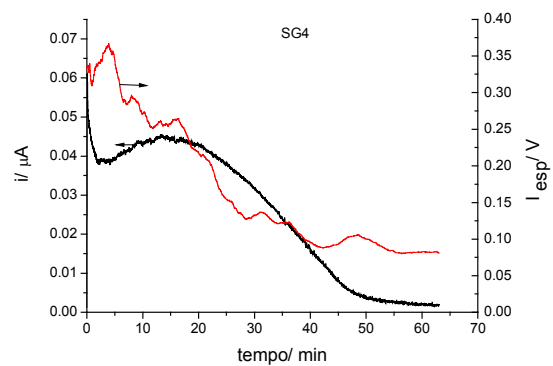
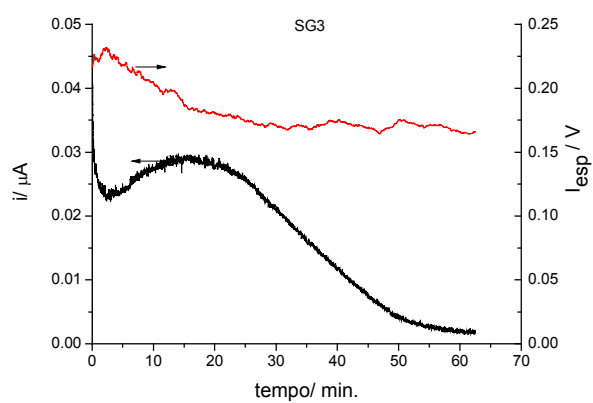
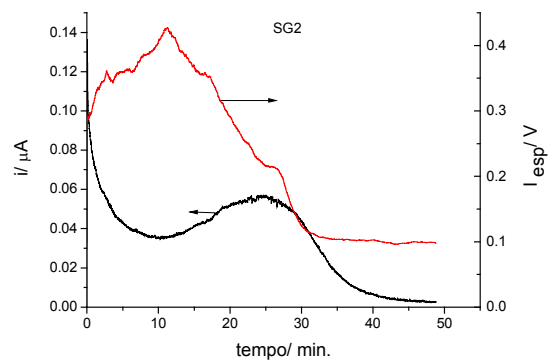
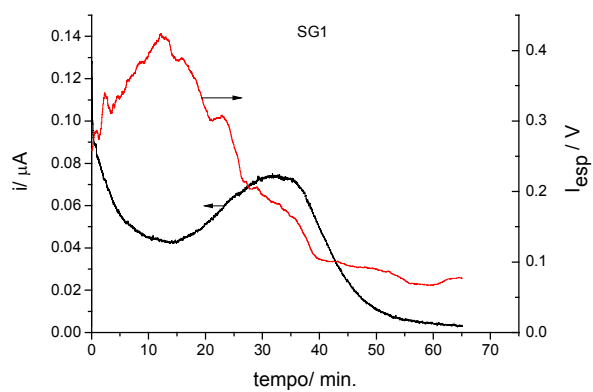
Com base nas condições experimentais nas quais os resultados da **Figura 32** foram obtidos, pode-se assumir que tanto a  $\vec{F}_{EC}$  quanto  $m$  mantêm-se constantes e, com base na relação apresentada pela **equação 23**, verifica-se que a aceleração inicial não pode ser a responsável pelo aumento da corrente elétrica ao longo do aumento da *ICE*, uma vez que permanece constante. No entanto, o perfil das curvas de espalhamento de luz indica que a densidade de partículas fluindo no campo elétrico cresce com o aumento da *ICE*, contrariando a previsão da **equação 23**. Nesse caso, a aceleração inicial não é a única responsável pelo aumento da densidade de partículas fluindo mas a quantidade e o tamanho médio de partículas em fluxo também podem aumentar proporcionalmente à *ICE*, conforme demonstrado experimentalmente no **item 5.7**, justificando o crescimento na densidade de partículas em função da intensidade de campo aplicado.

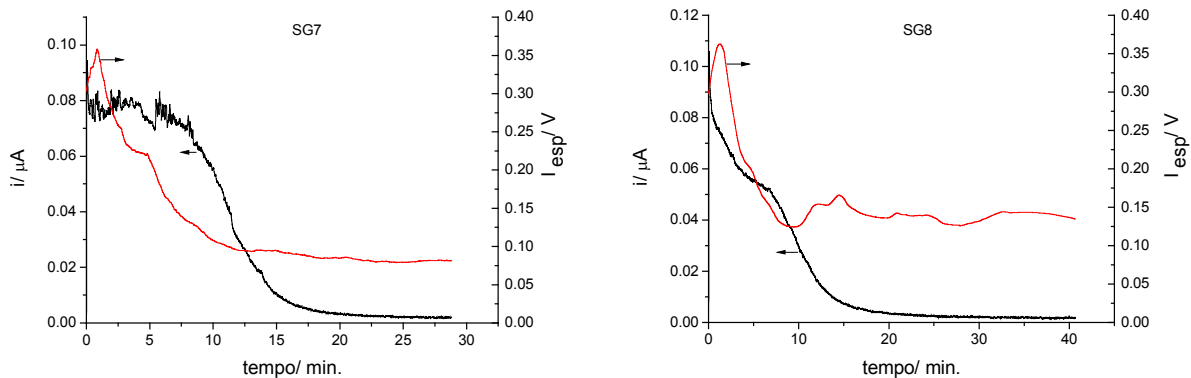
Por outro lado, os resultados apresentados na **Figura 34** foram obtidos com *ICE* constante mas com a massa ( $m$ ) das partículas e a  $\vec{F}_{EC}$  decaindo proporcionalmente à desidratação dessas partículas. Analisando-se as curvas da **Figura 34** com base na relação apresentada na **equação 23** verifica-se que um crescimento na taxa de transporte de cargas até  $i_{pico}$  não seria justificado pela

aceleração inicial pois se prevê que a  $\vec{F}_{EC}$  diminua proporcionalmente à desidratação e, com isso, a carga transportada por partícula ( $q_{EC}$ ) também.

No entanto, a massa da partícula também reduz com a desidratação de forma que o aumento na taxa de transporte de cargas até  $i_{pico}$  durante a desidratação seria justificável se a razão  $\vec{F}_{EC}/m$  aumentasse. Com isso, pode-se esperar que a aceleração inicial e, conseqüentemente, a velocidade de migração será maior quanto maior for a razão  $\vec{F}_{EC}/m$ , de forma que uma partícula realizaria um ciclo completo de transporte de cargas em menos tempo e, dessa forma, mais ciclos de transporte em um dado período de tempo. Esse aumento da frequência de colisão com o eletrodo positivo pode, teoricamente, acarretar num aumento proporcional na taxa de transporte de cargas.

Dessa forma, para confirmar ou refutar a hipótese acerca do possível aumento da densidade de partículas foi necessário avaliar como a densidade de partículas fluindo entre os dois eletrodos variava e qual a sua relação com as mudanças na taxa de transporte de cargas. Para isso, foram feitos experimentos de espalhamento de luz onde se monitorou a variação da densidade de partículas fluindo entre os eletrodos. Os resultados desses experimentos são apresentados na ***Figura 37***.





**FIGURA 37** - Curvas de intensidade de espalhamento e corrente em função do tempo de desidratação.

Nos experimentos de espalhamento de luz (**Figura 37**), a densidade de partículas fluindo entre os dois eletrodos foi monitorada pela intensidade da luz espalhada à 90° (ver esquemas nas **Figuras 6 e 20**). Os resultados são apresentados em *volts*, sinal proporcional ao número de partículas fluindo, uma vez que é impossível estabelecer uma correlação entre o valor medido e o número absoluto de partículas fluindo entre os eletrodos.

Os resultados contidos na **Figura 37** mostram uma proximidade muito grande com a tendência prevista pelas observações feitas no *item 5.3*. Como se estima que a  $\vec{F}_{EC}$  diminui com a dessorção de água, a velocidade média com qual a partícula migra no campo elétrico deve diminuir assim como a frequência do ciclo de carga e descarga e, conseqüentemente, o número de partículas fluindo num dado instante de tempo. No entanto, deve-se considerar que a massa da partícula também diminui e o perfil da curva de espalhamento de luz deve refletir as variações na razão  $\vec{F}_{EC} / m$ . Com isso, o crescimento da densidade de partículas fluindo em

campo elétrico indicaria que a  $\vec{F}_{EC}$  decai numa taxa menor que a massa da partícula e uma diminuição na densidade de partículas indicaria o oposto.

### ***Etapa 3: Remoção de elétrons***

O tratamento teórico realizado nas duas etapas anteriores indica uma tendência de redução contínua da taxa de transporte de cargas, acompanhando a redução da massa de água adsorvida na superfície da sílica. Com isso, a justificativa para as observações feitas nas **Figuras 32 e 34**, provavelmente, encontra-se na etapa de transferência de elétrons do filme de água superficial para o eletrodo positivo, no instante em que a partícula colide com este eletrodo, definida como **etapa 3** do processo de transporte de cargas.

Como discutido até o momento, o *excesso de cargas* que uma partícula recebe ( $q_{total}$ ) enquanto está em contato com o eletrodo terra é definida pelas **equações 20 e 21**. Dessa forma, assumindo que uma partícula eletrostaticamente carregada é arremessada e, ao encontrar o eletrodo positivo, descarrega apenas o  $q_{total}$  (**equação 20**) que foi adquirida no eletrodo terra, a taxa de transporte de carga não deveria aumentar tanto nas condições experimentais em que os dados apresentados na **Figura 32** foram obtidos quanto nas condições da **Figura 34**.

Dependendo das energias tanto dos elétrons no eletrodo metálico ( $E_f$ ) quanto das bandas do filme de água, é provável que não apenas o *excesso de carga* injetada na  $BC$  da água seja removida no momento do contato com o eletrodo positivo mas, também, parte dos elétrons presentes na  $BV$  desse filme de água. Com essa suposição, a partícula de sílica se tornaria positivamente carregada após o contato com o eletrodo positivo, conforme a representação na **Figura 35**.

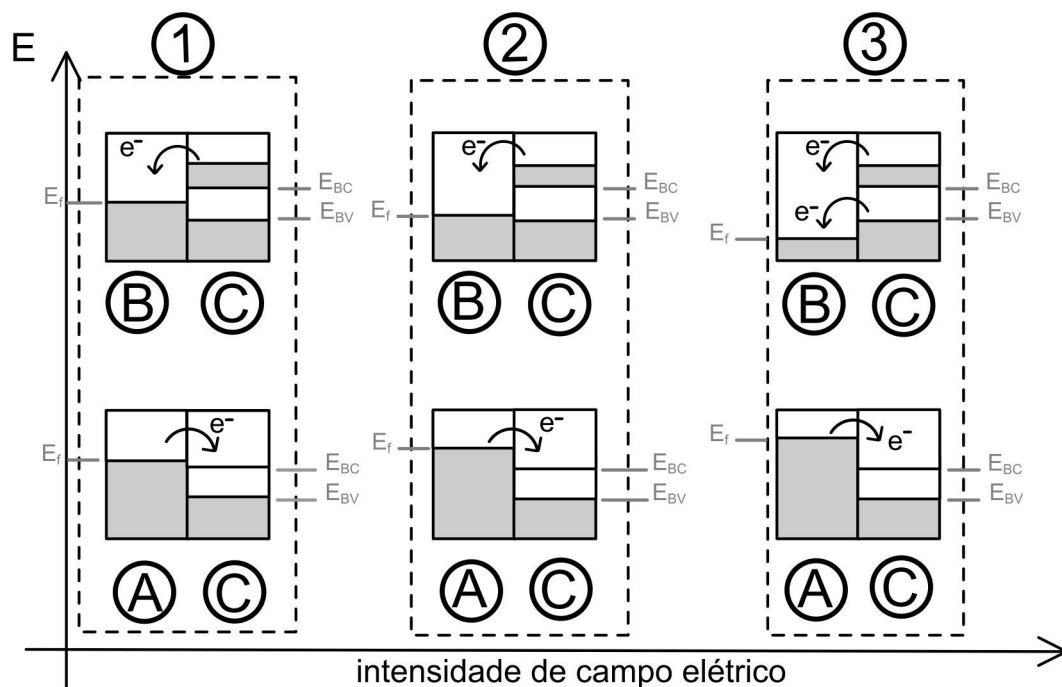
Assim, ao colidir com o eletrodo positivo, arremessada por uma força eletrostática igual à  $\vec{F}_{EC}$  (**equação 21**) e com uma aceleração inicial dada pela **equação 23**, a remoção de elétrons do filme de água superficial pelo eletrodo positivo (alta voltagem) pode acontecer de acordo com as duas hipóteses definidas abaixo:

**Hipótese 1:** apenas o excesso de elétrons adicionados à banda de condução da água são removidos;

**Hipótese 2:** além do excesso de elétrons adicionados à banda de condução, parte dos elétrons da banda de valência também são removidos, deixando a partícula com excesso de cargas positivas.

A remoção apenas da  $q_{total}$  adicionada à  $BC$  ou a remoção, também, dos elétrons da  $BV$ , depende da relação entre os valores de  $E_f$  do eletrodo positivo e energia das bandas eletrônicas da água condensada.

No esquema da **Figura 38** são representadas as energias das bandas eletrônicas do filme de água e o  $E_f$  dos eletrodos em função do aumento da  $ICE$ . Nessa representação, assume-se que a umidade adsorvida é mantida constante e, com isso, não ocorrem alterações na energia de suas bandas eletrônicas. Entretanto, a  $ICE$  é aumentada do **esquema 1** para o **3**, simulando as condições experimentais das curvas apresentadas na **Figura 32**.



**FIGURA 38** - Transferência eletrônica entre eletrodos e filme de água superficial, considerando que a umidade superficial é mantida constante e a intensidade de campo elétrico cresce na direção do eixo x. **A)** eletrodo terra; **B)** eletrodo positivo; **C)** estrutura de bandas do filme de água com excesso de elétrons.

Os esquemas que compõem a **Figura 38** foram criados para representar, qualitativamente, a variação da energia dos elétrons nos eletrodos metálicos (**A** = eletrodo terra; **B** = eletrodo positivo) e os níveis de energia das bandas eletrônicas da água adsorvida, representado por **C**. O  $E_f$  dos eletrodos metálicos foi modificada pela *ICE* aplicada entre os eletrodos, de forma que **três estágios** distintos podem ser definidos, os quais são apresentados na **Figura 38**, listados e discutidos na sequência.

**1º estágio:** descreve a situação em que o  $E_f$  do eletrodo terra é maior que a energia da banda de condução, não se observando transporte de cargas (**esquema 1, Figura 38**).

**2º estágio:** o  $E_f$  do eletrodo encontra-se abaixo da  $E_{BC}$  e acima da  $E_{BV}$ , de forma que são removidos apenas os elétrons em excesso adicionados ao filme de água pelo eletrodo terra (*esquema 2, Figura 38*).

**3º estágio:** quando o  $E_f$  do eletrodo positivo torna-se inferior à  $E_{BV}$  do filme de água também são removidos parte dos elétrons da  $BV$ , deixando essa estrutura de água positivamente carregada (*esquema 3, Figura 38*).

Nos *esquemas* apresentados na parte inferior da **Figura 38**, são representados o  $E_f$  do eletrodo terra. Nessas representações, o  $E_f$  é superior ao limite inferior da banda de condução ( $E_{BC}$ ) do filme de água, permitindo a transferência espontânea de elétrons desse eletrodo para a  $BC$  do filme de água superficial, tornando a partícula eletrostaticamente carregada. Ao atingir a quantidade de carga na qual a  $\vec{F}_E$  supera as  $\vec{F}_{op}$ , essa partícula é arremessada e colide contra o eletrodo positivo, representado por  $C$  na parte superior dos esquemas apresentados na **Figura 38**.

Desse ponto em diante a discussão será focada na remoção dos elétrons das partículas pelo eletrodo positivo pois a quantidade de carga injetada pelo eletrodo terra na  $BC$  do filme de água de uma partícula é limitada pela  $\vec{F}_{op}$ . Como visto no *item 5.3*, as componentes dessa força mantêm-se constantes quando a umidade superficial também é mantida constante, o que não justifica os resultados apresentados na **Figura 32**.

Iniciando-se a discussão pelo *esquema 1*, verifica-se, na parte superior desse esquema, que o  $E_f$  do eletrodo positivo encontra-se abaixo do nível de energia da  $BC$  do filme de água, de forma que apenas o *excesso de elétrons* que foi

adicionado pelo eletrodo terra é transferido para o eletrodo positivo, completando o ciclo constituído pelas *três etapas* do transporte de cargas.

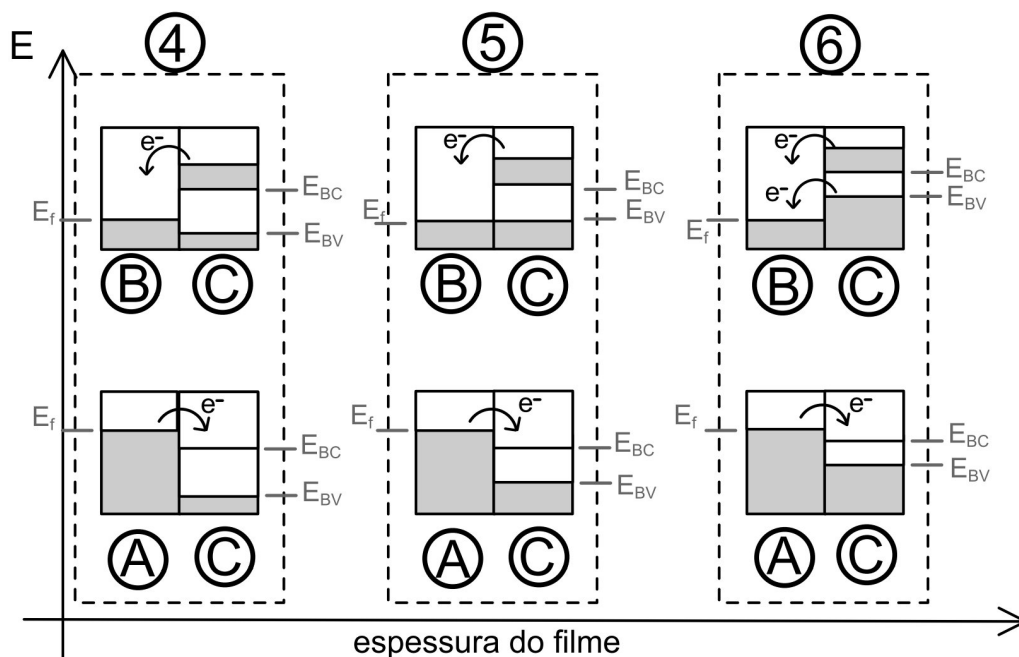
Aumentando-se a *ICE*, o  $E_f$  do eletrodo positivo diminui passando pelo *segundo estágio (esquema 2)* até atingir o *terceiro estágio*, condição representada pelo *esquema (3)* da **Figura 38**. A redução contínua do  $E_f$  do eletrodo positivo com o aumento da *ICE* ocorre sem influenciar, do ponto de vista desse tratamento, a taxa de transporte de cargas, até que a situação representada pelo *esquema (3)* seja atingida. Nesse *esquema*, o  $E_f$  encontra-se abaixo do limite superior da energia da banda de valência ( $E_{BV}$ ), condição em que ocorre, também, a remoção de parte dos elétrons presentes na *BV*, além do *excesso de elétrons* injetados pelo eletrodo terra na *BC*. A quantidade de carga que será removida da *BV* deve depender, nesse caso, do  $E_f$  desse eletrodo e estima-se que aumente proporcionalmente com a *ICE*.

Nos resultados experimentais apresentados na **Figura 32**, verifica-se a manifestação desses estágios descritos, reforçando a validade do modelo proposto. Como é possível notar, a taxa de transporte de cargas é nula abaixo de  $100 \text{ V mm}^{-1}$ , cresce numa taxa pequena e constante até  $310 \text{ V mm}^{-1}$  e, a partir daí sofre uma brusca elevação, crescendo proporcionalmente à *ICE* aplicado, conforme previsto pelas considerações apresentadas no diagrama da **Figura 38**. Essa brusca transição na taxa de transporte de cargas corresponde, provavelmente, ao momento em que o *gap de energia* seria superado pelo  $E_f$  do eletrodo positivo e, dessa forma, a instrumentação e a técnica desenvolvida nesse estudo poderia permitir a obtenção de informações referentes à banda *gap* da fase condensada e os possíveis efeitos da superfície sobre sua magnitude.

Por outro lado, os experimentos cujos resultados são apresentados na **Figura 34** foram realizados em condições experimentais opostas àquelas dos experimentos apresentados na **Figura 32**, ou seja, foi fixada a *ICE* e a umidade superficial da sílica foi gradualmente removida.

Como se constatou na discussão das *etapas 1 e 2*, a quantidade de carga adquirida no eletrodo terra é proporcional a soma da  $\vec{F}_C$  e  $\vec{F}_g$  e, portanto, a previsão feita com base nas considerações apresentadas é que a taxa de transporte de cargas deveria diminuir proporcionalmente à dessorção de água, contrariando os dados experimentais (**Figura 34**), os quais apresentam uma elevação da corrente elétrica até  $i_{pico}$  ao longo da desidratação. Com isso, descartando-se as *etapas 1 e 2* como responsáveis pelos perfis das curvas apresentadas na **Figura 34** destaca-se, novamente, a *etapa 3* a qual depende tanto do  $E_f$  do eletrodo positivo quanto da energia das bandas eletrônicas do filme de água. No entanto, diferente dos dados da **Figura 32** o  $E_f$  dos eletrodos é mantida constante restando apenas a possibilidade de alteração nas energias da  $BV$  e  $BC$  do filme de água adsorvido sobre a sílica.

Com isso, para tentar justificar essas observações experimentais, será utilizado um novo diagrama (**Figura 39**) no qual simula-se, qualitativamente, as condições o perfil das curvas apresentadas na **Figura 34** fossem obtidas.



**FIGURA 39** - Transferência eletrônica entre eletrodos e filme de água superficial, considerando que a umidade superficial é continuamente reduzida, reduzindo-se a espessura do filme de água. **A)** eletrodo terra; **B)** eletrodo positivo; **C)** estrutura de bandas do filme de água com excesso de elétrons.

Partindo-se do princípio de que para ocorrer qualquer alteração na taxa de transporte de cargas, assumindo as considerações feitas na descrição da **etapa 3**, é necessário que ocorram alterações no  $E_f$  do eletrodo e/ou das energias da  $BV$  e  $BC$  que constituem a estrutura eletrônica do filme de água adsorvido. Como a  $ICE$  é mantida constante, assume-se que o  $E_f$  dos eletrodos é constante ao longo do tempo em que a dessorção ocorre. Com isso, resta apenas considerar que alterações nas energias absolutas e relativas da estrutura de bandas do filme de água são a causa do crescimento na taxa de transporte de cargas até  $i_{pico}$ .

No diagrama da **Figura 39**, foram idealizadas situações que justificariam os resultados da **Figura 34**, associando-se essas representações à espessura do

filme superficial. Com isso, considera-se que a espessura do filme superficial é reduzida do *esquema 4* para o **6**.

Na **Figura 39**, o *esquema 4* representa uma situação em que o  $E_f$  do eletrodo terra coincide com a banda *gap* do filme de água condensado, encontrando-se acima da  $E_{BV}$  e abaixo da  $E_{BC}$ . Nessa descrição, quando a partícula de sílica colide com o eletrodo positivo, apenas o *excesso de elétrons* adicionado à  $BC$  do filme de água é removido. Essa condição se mantém até que a energia da  $BV$  se iguale o  $E_f$  desse eletrodo, conforme representado no *esquema 5* da **Figura 39**. No momento em que a  $E_{BV}$  desse filme de água torna-se maior que o  $E_f$  do eletrodo, conforme *esquema 6*, parte dos elétrons alocados na  $BV$  são removidos, sendo a quantidade transferida maior quanto maior for a energia da  $BV$  desse filme de água.

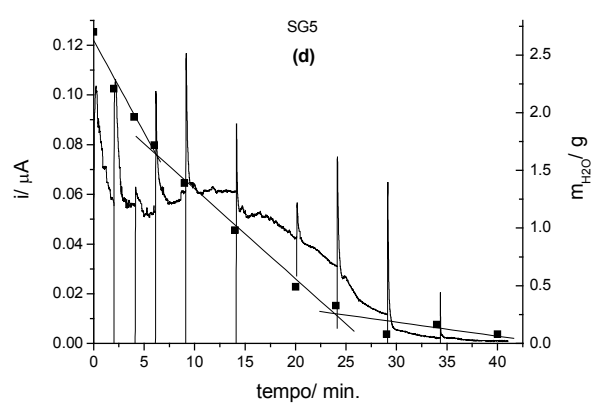
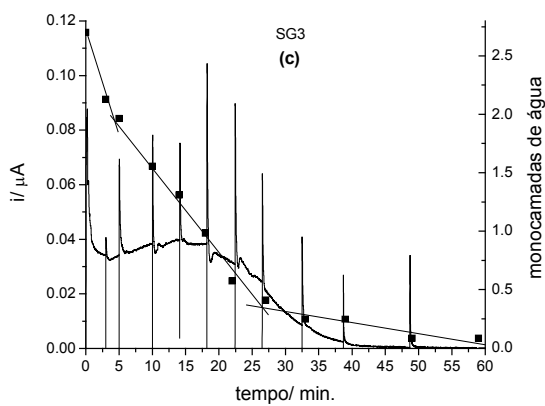
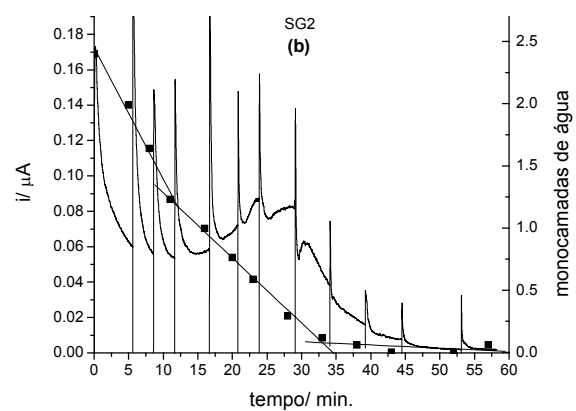
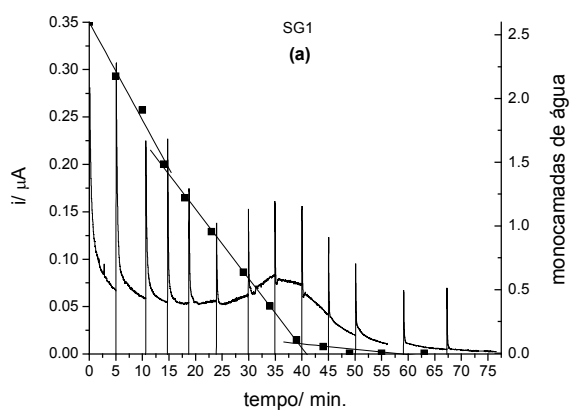
Para o modelo apresentado na **Figura 39** ser válido, modificações na estrutura de bandas do filme de água devem ocorrer em função da redução da espessura desse filme. É conhecido que as energias dos orbitais moleculares dependem da geometria e da força da ligação entre os átomos constituintes da ligação e, como as bandas são constituídas pela combinação de orbitais moleculares, espera-se que suas energias sigam a mesma tendência.

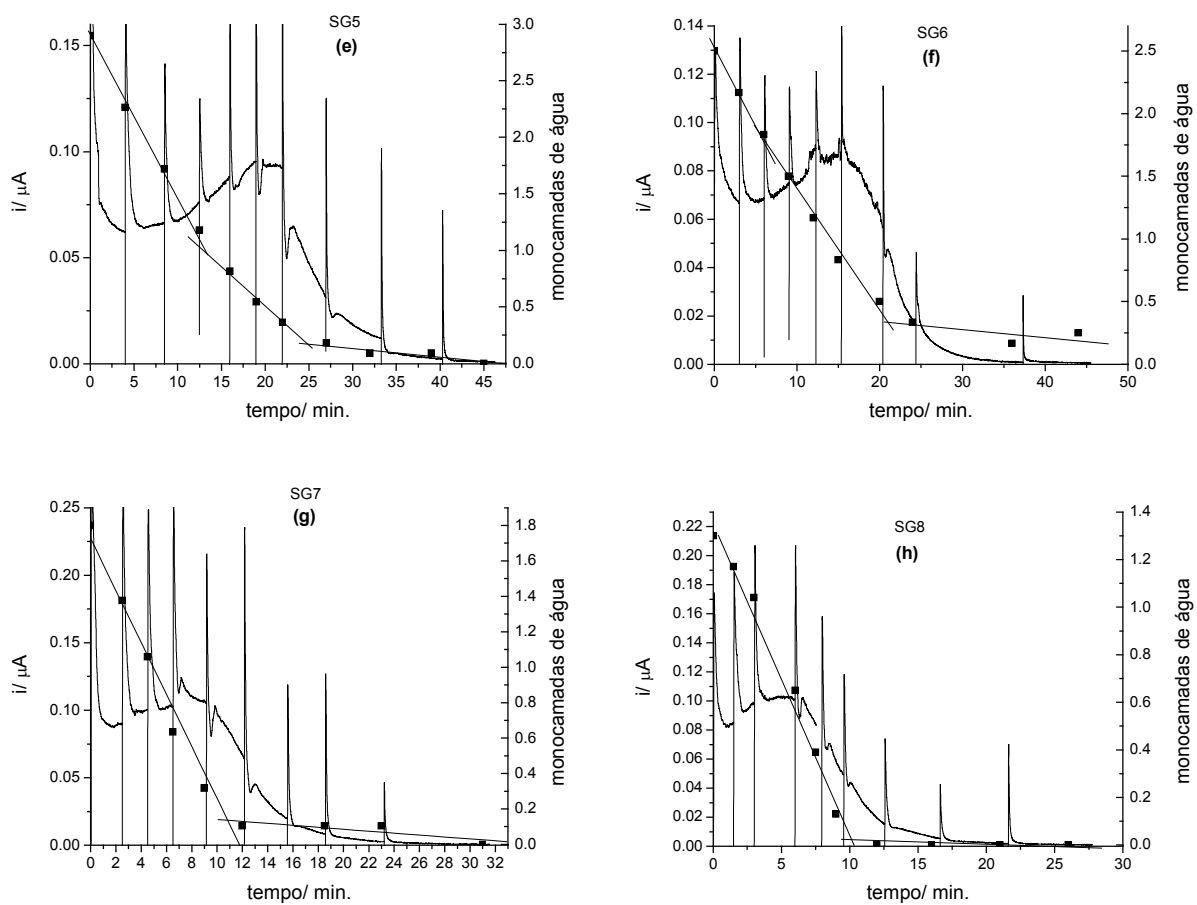
A literatura contém relatos que indicam que a geometria espacial do filme de água adsorvido sobre uma superfície de sílicas é fortemente influenciada pela interação com silanóis, adquirindo uma geometria induzida pela superfície (ASAY e KIM, 2005; YANG et al., 2004; TUROV e MIRONYUK, 1998; EWING, 2004; ZHURAVLEV, 2000). Ao forçar as moléculas de água a adquirir uma determinada orientação espacial diferente daquela da menor energia adquirida em *bulk*, a energia das interações intermoleculares nesse filme interfacial diminui. Com isso, a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução é diminuída. Conforme sugerido por vários autores (TUROV e MIRONYUK, 1998; ZHURAVLEV, 2000; YANG et al., 2004; EWING, 2004; ASAY e KIM, 2005), a

organização espacial do filme de água sofre forte influência da superfície, principalmente na primeira camada de adsorção. Essa influência da superfície decai com a distância, tornando-se desprezível acima de 10 Å, espessura equivalente a três monocamadas de água. A partir desse ponto, estima-se não haver mais influência da superfície e a água apresenta a sua organização de *bulk*, maximizando as energias de interação.

Considerando-se que as amostras de sílica gel hidratadas ao equilíbrio em UR ~ 75 % adquirem, em geral, cerca de 2,5 - 3,0 monocamadas estatísticas de hidratação (ver **Tabela 3**), condição de hidratação na qual os experimentos de desidratação foram iniciados, e diminuem gradativamente até, aproximadamente, a completa desidratação, é bastante provável, com base nos resultados da **Figura 34**, que a elevação na taxa de transporte de cargas seja reflexo da alteração da organização espacial dessas moléculas de água, a qual se torna mais intensa quando se aproxima da superfície.

Para provar a viabilidade de tal hipótese, buscou-se estudar uma propriedade que pudesse indicar uma possível transição entre os tipos de água adsorvida durante a dessorção e correlacionar essas transições com o perfil da curva de corrente elétrica transportada pela sílica sob exposição ao campo elétrico de 375 V mm<sup>-1</sup>. Considerando-se as limitações do sistema montado, a cinética de dessorção de água tornou-se a principal opção pela facilidade de acompanhá-la através de pesagens da célula ao longo do processo de desidratação. Na **Figura 40**, as cinéticas de dessorção são apresentadas juntamente com as respectivas curvas de corrente elétrica.





**FIGURA 40:** Curvas de corrente elétrica e massa de água em função do tempo de desidratação por um fluxo de ar seco ( $1\text{ L min}^{-1}$ ,  $25\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**Tabela 8:** Estimativa do número de monocamadas no instante da transição (1), da transição (2) e do pico de corrente.

| <i>Nº amostra</i> | <i>Nº de camadas<br/>transição 1</i> | <i>Nº de camadas<br/>transição 2</i> |
|-------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| <b><i>SG1</i></b> | 1,3                                  | 0,1                                  |
| <b><i>SG2</i></b> | 1,4                                  | 0,1                                  |
| <b><i>SG3</i></b> | 1,9                                  | 0,3                                  |
| <b><i>SG4</i></b> | 1,6                                  | 0,3                                  |
| <b><i>SG5</i></b> | 1,1                                  | 0,2                                  |
| <b><i>SG6</i></b> | 1,5                                  | 0,3                                  |
| <b><i>SG7</i></b> | 1,7                                  | 0,1                                  |
| <b><i>SG8</i></b> | 1,2                                  | 0                                    |

Os dados experimentais contidos na **Figura 40** tornam evidente a existência de variações na cinética de dessorção de água em função da redução da espessura do filme adsorvido, constatando-se que a maioria das amostras possui até três cinéticas de dessorção. Nota-se, também, que as constantes cinéticas diminuem quanto mais próximo da superfície as moléculas de água mais externas se encontram. Essa constatação mostra que há uma diferença significativa na energia de adsorção em função da distância em que essas moléculas se encontram da superfície da sílica, confirmando os modelos já relatados na literatura (ZHURAVLEV, 2000; YANG et al., 2004; ASAY e KIM, 2005). No entanto, o mais surpreendente é a verificação da coincidência entre o instante em que a taxa de transporte de cargas começa a aumentar e a primeira transição de constante cinética da dessorção (**Figura 40**).

Nas **Figuras 40 a-f** existem três diferentes constantes cinéticas, evidenciadas pela inclinação das retas (em vermelho). Essas transições entre as

cinéticas obtidas a partir das curvas gravimétricas refletem a transição entre os diferentes tipos de água superficial, resultante das diferentes forças de interação entre as moléculas de água adsorvidas e a superfície. Tais forças entre água e sílica variam em intensidade entre os extremos, sendo máximas para moléculas de água adsorvidas diretamente na superfície da sílica e praticamente nulas para as moléculas mais externas, onde predominam as características da água *bulk*. Assim, cada transição cinética representa, certamente, uma transição entre os diferentes estados da água adsorvida como, por exemplo, água *bulk*, água diretamente ligada à superfície e água de poro, de forma que é bastante razoável atribuir a menor cinética de dessorção à água adsorvida internamente (nos poros). Propõe-se portanto, que a dessorção ocorra na seguinte sequência:

***água bulk → água superficial → água em poros***

As curvas referentes às demais amostras (***Figura 40 g, h***), apresentam apenas uma transição, ou seja, apenas duas cinéticas distintas, sugerindo, pela proposição feita, a inexistência ou uma quantidade muito pequena de água próximo a condição *bulk*, de forma que o intervalo entre as medidas de massa ou a baixa precisão da balança utilizada impediram a detecção da primeira cinética. Consultando a ***Tabela 3*** se observa que as amostras referentes às curvas apresentadas nas ***Figuras 40 g e h***, possuem uma estimativa de 1,8 e 1,2 monocamadas de hidratação, respectivamente, confirmando a inexistência de água próxima à condição *bulk*, como nas demais amostras. Pode-se afirmar, então, que a transição entre a primeira e segunda cinética de dessorção corresponde a uma transição entre a água *bulk* e a água diretamente ligada à superfície.

Convertendo a massa de água adsorvida restante sobre a superfície da sílica no momento em que a corrente elétrica começa a aumentar, obtêm-se valores

estatísticos entre 1,1 - 1,9 monocamadas, conforme descrito para cada amostra na **Tabela 8**. Observa-se que a corrente elétrica começa a aumentar, aproximadamente, ao mesmo tempo em que a curva gravimétrica sofre a primeira transição cinética atingindo o valor de  $i_{pico}$  com 0,4 - 1,1 monocamadas. Essa correlação reforça o modelo descrito na **Figura 39**, onde se justifica a variação na taxa de transporte de cargas pela alteração na energia das bandas eletrônicas do filme de água superficial promovida pela superfície.

Uma base para essa conclusão pode ser obtida do trabalho de Bernas *et al.* (1997) cujos dados experimentais sugerem que o enfraquecimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água promove um *red shift* na absorção óptica, indicando uma diminuição no *gap de energia* da água, dando suporte ao mecanismo proposto na **Figura 39** para explicar o crescimento na taxa de corrente transportada com a redução da espessura do filme de água. Com essa conclusão, o método desenvolvido nesse trabalho permitirá o estudo da estrutura eletrônica da água ou de outros adsorvatos em fase condensada através da injeção de elétrons em sua banda de condução sob campo elétrico de alta intensidade.

Segundo Bernas *et al.* (1997) a observação de uma brusca elevação no rendimento quântico da fotoionização da água corresponde, segundo os autores, ao *gap de energia* da água condensada, conforme propõe-se para a **Figura 32a**. Embora a injeção de elétrons na banda de condução da água seja comumente feita pela fotoionização da água ou fotoinjeção na interface eletrodo/ H<sub>2</sub>O, o trabalho desenvolvido aqui propõe uma possível nova técnica, a injeção de elétrons em filmes condensados em superfícies através de um sistema de alta voltagem (intenso campo elétrico). A inexistência de estudos de injeção de elétrons sob alta voltagem deve-se, possivelmente, ao fato de se realizarem esses estudos em fase condensada contínua, tornando impossível a aplicação de campos elétricos de alta intensidade em virtude da ocorrência da ruptura dielétrica do meio. No sistema desenvolvido

nesse trabalho, a água encontra-se condensada sobre as partículas de sílica depositadas sobre o eletrodo terra as quais estão a 80 milímetros de distância do eletrodo de alta voltagem, separado por ar atmosférico.

Após a discussão detalhada e o tratamento teórico feito nas *etapas 1, 2 e 3*, uma última característica das curvas da **Figura 34** deve ser discutida.

Observa-se na **Figura 34** que, embora os dados experimentais obtidos apresentem o mesmo perfil, as curvas diferem de amostra para amostra refletindo, possivelmente, alguma característica peculiar de cada amostra. No modelo proposto, o transporte de cargas foi dividido em *três etapas* nas quais a *primeira* e a *última* dependem da relação entre o  $E_f$  dos eletrodos e as  $E_{BC}$  e  $E_{BV}$  das bandas constituintes da estrutura eletrônica do filme de água e, a *etapa intermediária*, trata da aceleração inicial com a qual as partículas são arremessadas em direção ao eletrodo positivo.

Como o tempo necessário para completar a dessorção de água da superfície da sílica depende, principalmente, da extensão dessa superfície, escolheu-se o valor de  $i_{pico}$  para comparação entre as amostras. Observa-se que existe uma correlação diretamente proporcional entre volume de poro ( $V_p$ ) da amostra e o seu respectivo valor de  $i_{pico}$ . Essa correlação pode ser notada comparando-se o valor de  $i_{pico}$  das duas amostras com menores valores de  $V_p$  (SG3 e SG4) com as demais amostras, que possuem valores de  $V_p$  cerca de duas vezes maior. Considerando-se que as amostras de sílica possuem tamanho médio de partícula muito parecidos, assume-se que o valor de  $V_p$  é inversamente proporcional à massa de uma partícula. Dessa forma, duas hipóteses são elaboradas para explicar essa correlação:

**Hipótese 1:** a carga transportada é proporcional à massa da partícula de sílica, segundo demonstrado pelas **equações 19 e 20**;

**Hipótese 2:** a aceleração é inversamente proporcional a massa da partícula, conforme demonstrado pela **equação 23**.

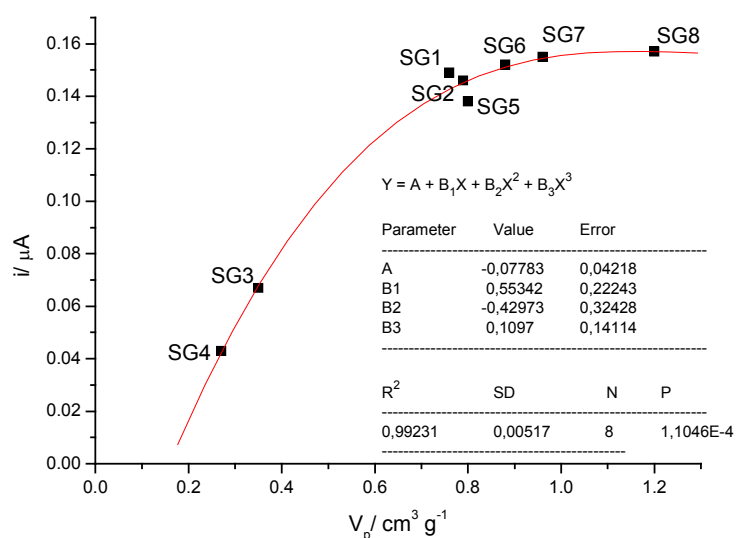
Considerando que a massa da partícula apresenta uma relação inversamente proporcional ao seu volume de poro, podemos assumir como verdadeira a **hipótese 1**. Dessa forma, estima-se que a carga elétrica adquirida por uma partícula ( $q_{EG}$ ) para que a componente  $\vec{F}_{EG}$  da força eletrostática anule a  $\vec{F}_g$  é inversamente proporcional ao  $V_p$ , pois quanto maior for o  $V_p$  mais leve será a partícula, de forma que a relação entre  $q_{EG}$  e  $V_p$  não justifica as observações experimentais, as quais indicam uma relação inversa entre essas duas grandezas.

Por outro lado, analisando-se a **hipótese 2** com base na **equação 23**, verifica-se que a massa da partícula e a aceleração inicial se relacionam inversamente, de forma que a **partícula A** é arremessada com uma aceleração inicial maior do que a **partícula B**. Estendendo-se essa discussão às amostras estudadas, pode-se prever que as partículas das amostras SG3 ou SG4, que possuem os valores de  $V_p$  da ordem de 50 % daqueles das demais amostras estudadas, são arremessadas com uma aceleração inicial que corresponde, aproximadamente, à metade da aceleração com a qual as partículas das demais amostras são arremessadas. Dessa forma, a diferença na aceleração inicial prevista teria um efeito direto sobre a frequência com a qual as partículas de sílica colidem com o eletrodo positivo num dado intervalo de tempo.

A viabilidade da **hipótese 2**, totalmente fundamentada pelas considerações feitas no *item 5.3* e pelas características de cada uma das **três etapas**

que descrevem o processo de transferência de cargas, é verificada pela relação direta entre  $V_p$  e os valores de  $i_{pico}$ , apresentada na **Figura 41**.

Completando-se essa discussão, na mesma tendência, observa-se que as duas amostras com maiores valores de  $V_p$ , SG7 e SG8 apresentam maior corrente de pico concordando com a justificativa apresentada. As demais amostras apresentam valores de  $i_{pico}$  levemente inferiores a SG7 e SG8.



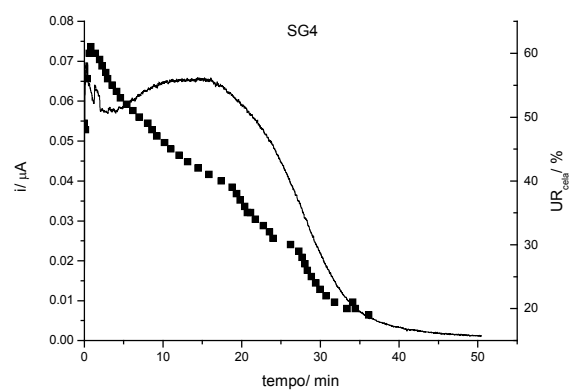
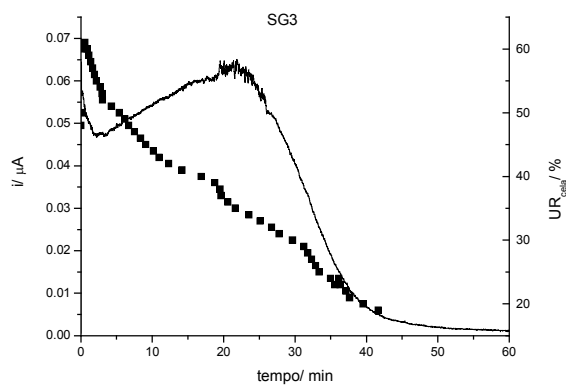
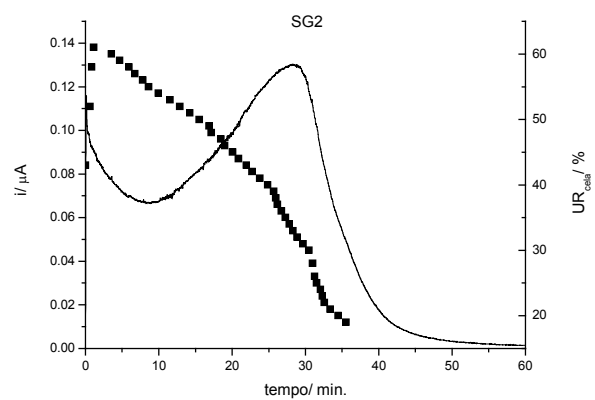
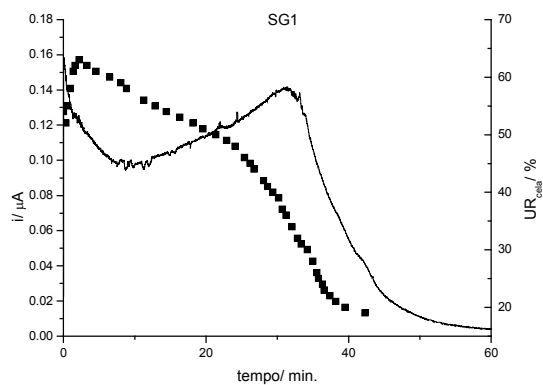
**FIGURA 41** - Relação entre corrente de pico e volume de poro para cada amostra de sílica gel estudada.

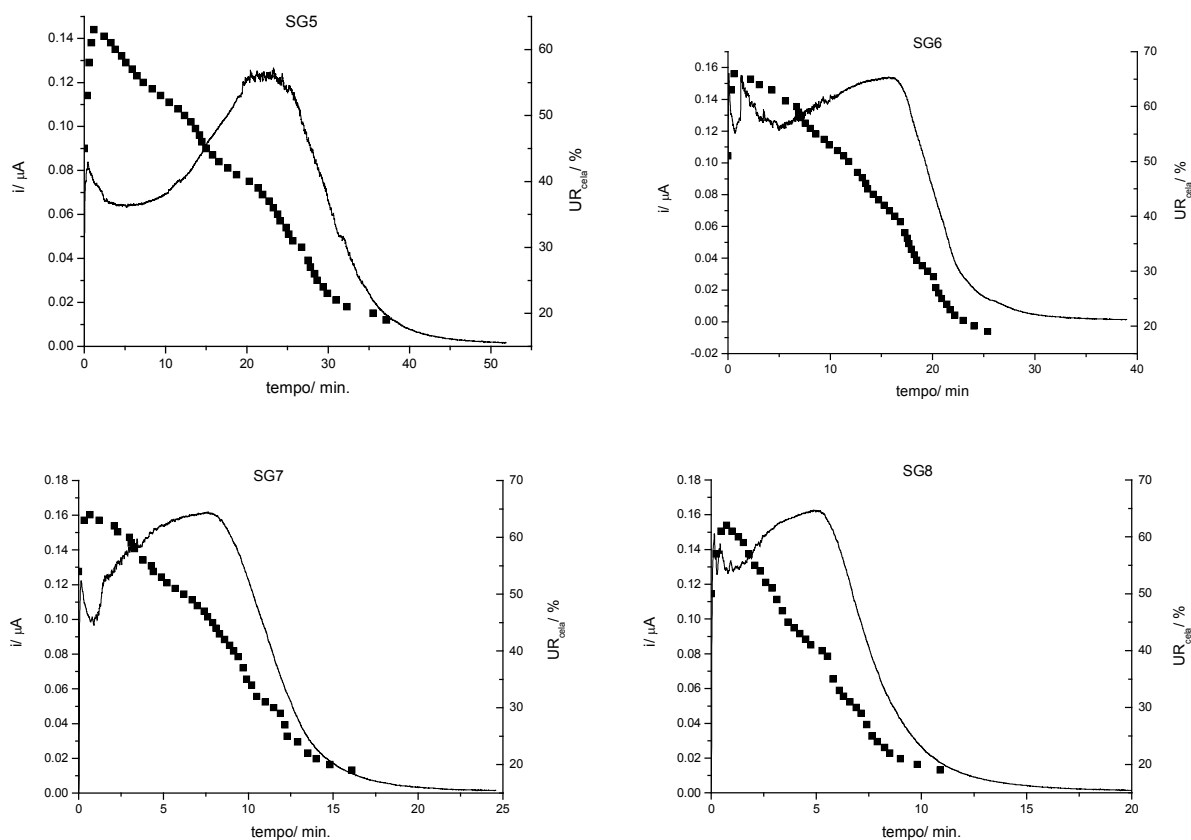
## 5.9 Curvas de corrente e variação da UR interna durante a desidratação para diferentes quantidades de H<sub>2</sub>O adsorvida

Embora o modelo proposto ao longo da discussão tenha se mostrado capaz de explicar os dados experimentais, ainda há uma variável que poderia invalidar esse modelo: a umidade relativa interna da célula. Como a sílica é

introduzida úmida na célula, a dessorção dessa água poderia elevar a umidade relativa interna ( $UR_{cel}$ ) e, com isso, tornar significativa a condução de eletricidade devido à umidade presente na atmosfera dentro da célula e, alterando o perfil da curva de corrente elétrica. Com base na **Figura 34**, se poderia supor que o aumento de corrente elétrica observado ocorreria pelo aumento da  $UR_{cel}$  em virtude da dessorção estar, possivelmente, ocorrendo numa taxa maior do que a remoção da umidade presente na atmosfera dentro da célula. Tal possibilidade é bastante remota, mas deve ser analisada para se eliminar qualquer fonte de dúvidas que possa invalidar o modelo proposto.

É bastante difícil monitorar a umidade relativa dentro da célula sob alta  $ICE$ , pois sensores de umidade são dispositivos cujas respostas são dadas por alterações nas propriedades elétricas de filmes poliméricos sensíveis à umidade, de forma que o campo elétrico inviabilizaria o monitoramento diretamente na atmosfera dentro da célula, além da alta possibilidade de descargas e danos a equipamentos. Como alternativa, a  $UR_{cel}$  foi monitorada no ar que era removido de dentro da célula, diretamente na saída lateral. As curvas representando a taxa de transporte de cargas e de variação da  $UR_{cel}$  estão contidas na **Figura 42**.





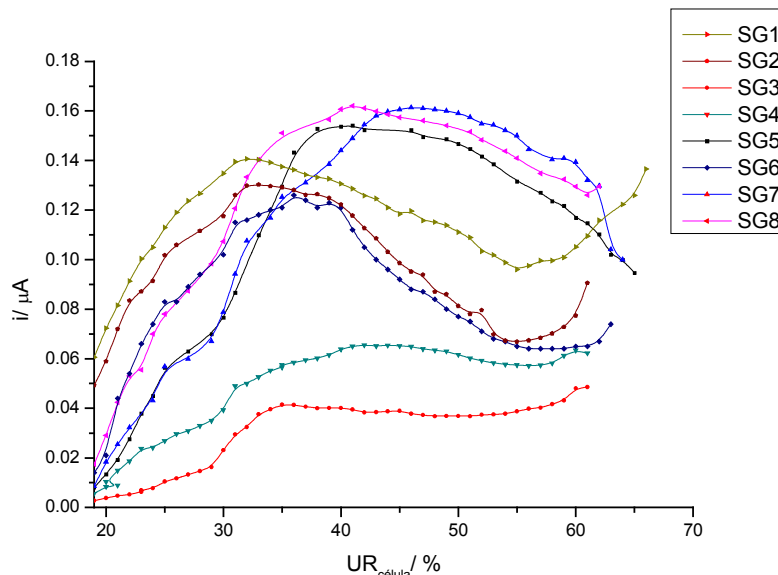
**FIGURA 42** - Curvas de corrente elétrica (—) e  $UR_{cel}$  (■) em função do tempo de desidratação sob fluxo de ar seco de  $1L\ min^{-1}$ .

Observando-se a **Figura 42**, pode-se descartar qualquer efeito da  $UR_{cel}$  sobre a corrente elétrica registrada durante os experimentos pois, verifica-se que, mesmo a  $UR_{cel}$  aumentando por alguns minutos no início do experimento, ela permanece abaixo a 64 % em seu valor máximo, decaindo continuamente até o fim da desidratação. Conforme os resultados apresentados na **Figura 30**, para  $UR_{ext}$  condicionada a valores inferiores à 25 %, constata-se que a umidade interna pode atingir até  $\sim 65$  % sem influências significativas sobre os valores de corrente elétrica, permitindo afirmar que a corrente elétrica registrada é exclusivamente transportada pelas partículas de sílica gel hidratadas. As curvas de umidade relativa

mostram que a  $UR_{cel}$  decai continuamente ao longo da desidratação, de forma que pode se descartar por completo influência de variações significativas na  $UR_{cel}$  durante todo o tempo de experimento. A  $UR_{cel}$  geralmente atinge valores abaixo de 60 % dentro de pouco minutos após o início do experimento.

Outra característica interessante das curvas de monitoramento da  $UR_{cel}$  é a estrutura que essas curvas apresentam. Como se observa na **Figura 42**, a diminuição da  $UR_{cel}$  não acontece a uma taxa constante ao longo do experimento, mas com variações de taxa em função da redução da umidade ao longo do tempo. Essas alterações, possivelmente, refletem as diferentes energias de interação entre água e sílica mas, como pode ser observado, há quatro inclinações diferentes com sequência de constantes cinéticas que, em alguns casos, não seguem uma tendência esperada. Portanto, a atribuição dessa estrutura a diferentes tipos de água superficial só poderá se feita após um estudo mais detalhado. Para esse trabalho, a utilidade dessas curvas se restringe à verificação de que a  $UR_{cel}$  permanece abaixo dos 65 % ao longo de todo o experimento, indicando uma influência da corrente conduzida pela umidade presente no ar dentro da célula.

Para ilustrar a relação entre  $UR_{cel}$  e corrente elétrica, foram construídos gráficos (**Figura 43**) correlacionando-se cada ponto da curva de  $UR_{cel}$  com o respectivo valor de corrente elétrica. Essas curvas reforçam a conclusão de que a corrente elétrica aumenta mesmo com a redução da  $UR_{cel}$ . É necessário comentar que a taxa de variação da  $UR_{cel}$  possui uma relação inversa, isto é, quanto maior a taxa de redução na umidade relativa dentro da célula, menor será a taxa de dessorção da água na superfície da sílica e vice-versa.



**FIGURA 43** - Curvas de  $UR_{célula}$  vs.  $i$  para todas as amostras de sílica utilizadas.

## **5.10 Relação entre parâmetros extraídos das curvas $i \times t$ e propriedades superficiais das sílicas**

### **5.10.1 Análise qualitativa**

Analizando as curvas de corrente vs. tempo sob desidratação gradual por um fluxo de ar seco (**Figura 34**) observa-se que, embora possuam um perfil comum, essas curvas apresentam características particulares para cada amostra. As diferenças permitem identificar uma amostra de sílica apenas pela comparação entre uma curva obtida de uma determinada amostra e as curvas “padrão” apresentadas na **Figura 34**.

Obviamente, a possibilidade de identificação comparativa de uma amostra num universo de 8 - 9 amostras, não classifica o método como uma técnica analítica, mas sugere o seu potencial para aplicação em uma nova técnica de análise qualitativa, onde o perfil da curva expressa em seus detalhes características que permitem identificar uma amostra, como tempo de desidratação, tempo do máximo, largura da banda, etc.

### **5.10.2      Aplicações em análise**

Embora o sistema montado ainda necessite de aperfeiçoamentos que permitam um controle mais rigoroso das variáveis experimentais, foi feita uma tentativa de demonstrar também o seu potencial como técnica de análise quantitativa.

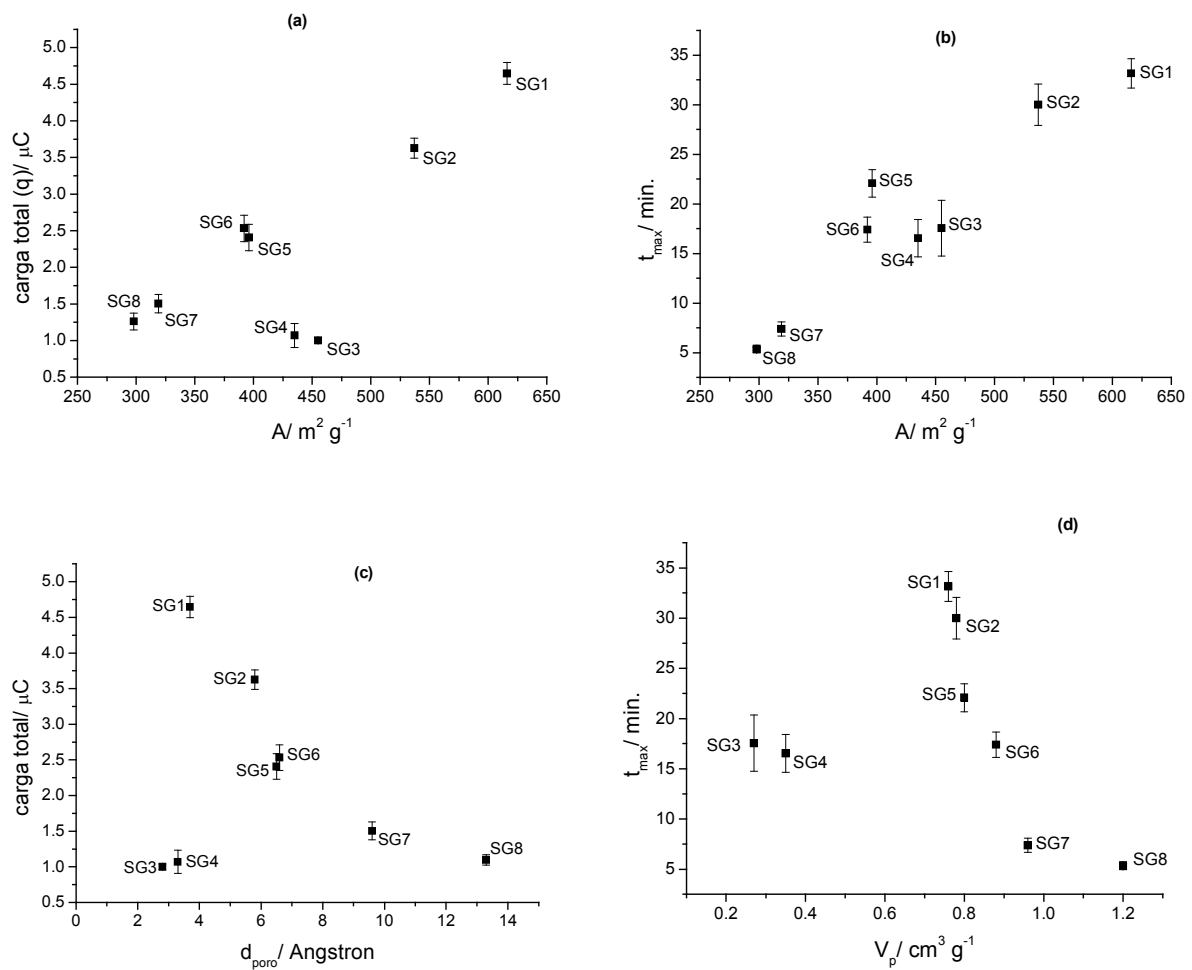
Como discutido no *item 5.10.1* é notável a diferença entre as curvas de corrente elétrica vs. tempo de desidratação, apresentadas na **Figura 34**, e a relação que apresentam com as propriedades físicas da **Tabela 1**.

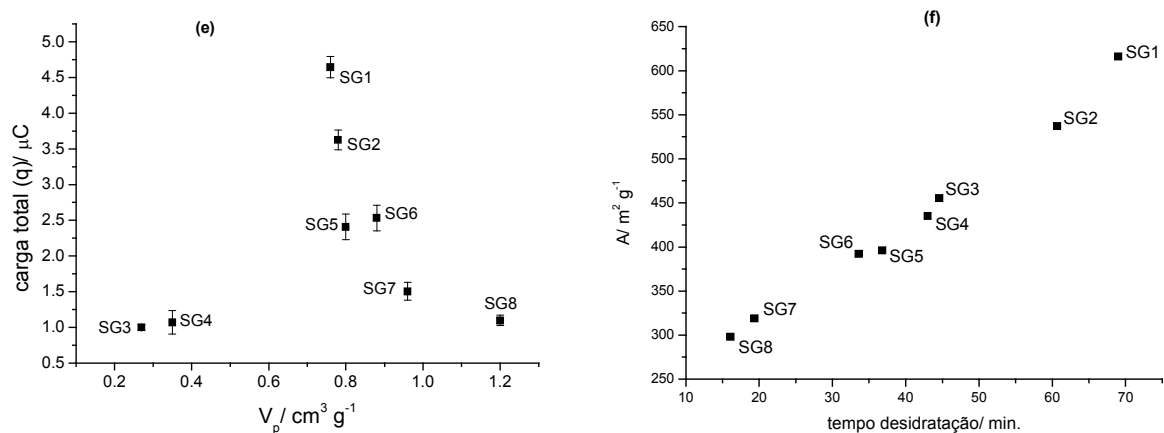
Das curvas de dessorção contidas na **Figura 34**, foi possível definir os seguintes parâmetros comparativos:

- $q$  - carga total transportada ao longo da desidratação
- $q_p$  - carga transportada entre o mínimo, antes do início do crescimento da corrente, e o fim da dessorção
- $t_{max}$  - tempo de dessorção referente ao ponto máximo da curva
- $t$  - tempo total para dessorção
- $i$  - corrente de pico

- $t_{max} - t_{min}$  – diferença de tempo entre o máximo da curva e o mínimo antes do início do crescimento de corrente.

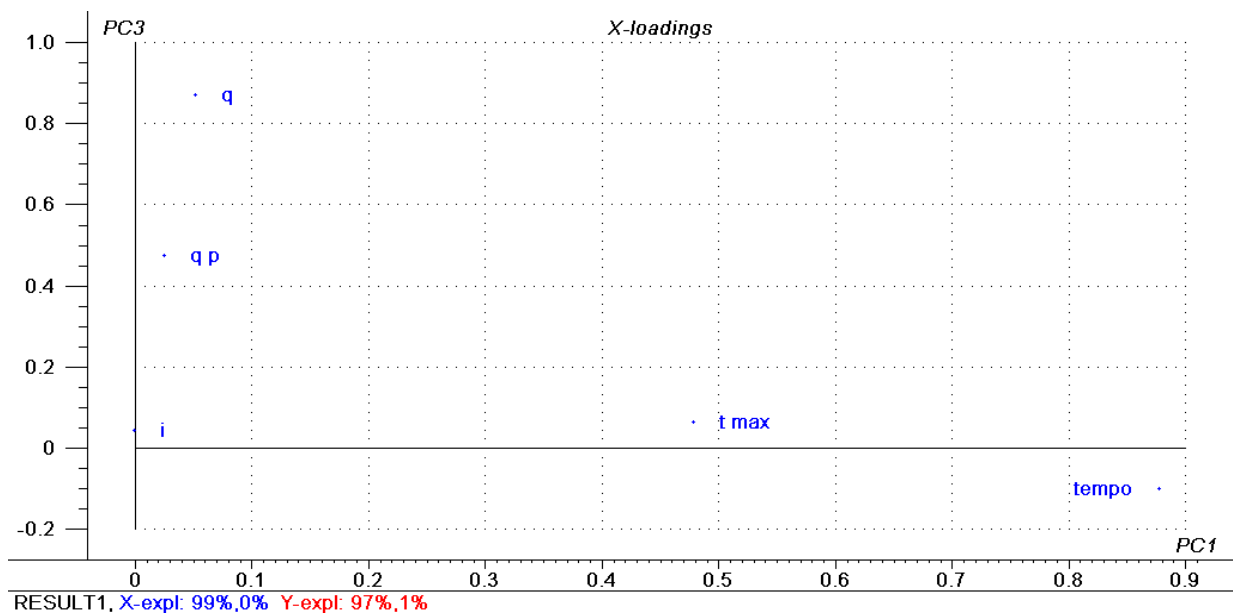
De posse desses parâmetros, curvas de correlação entre as propriedades superficiais das sílicas (*Tabela 1*) e estes parâmetros foram construídas e apresentadas na *Figura 44*.



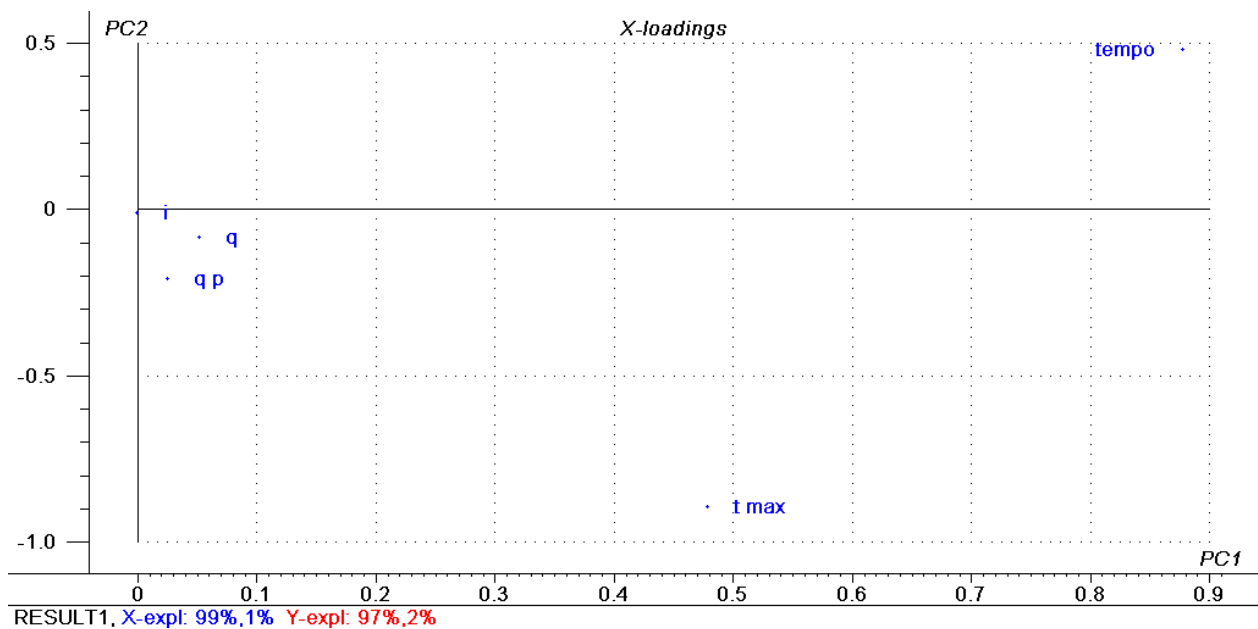


**FIGURA 44** - Gráficos apresentando a correlação entre parâmetros das curvas *i* x *t* e propriedades das amostras de sílica estudadas.

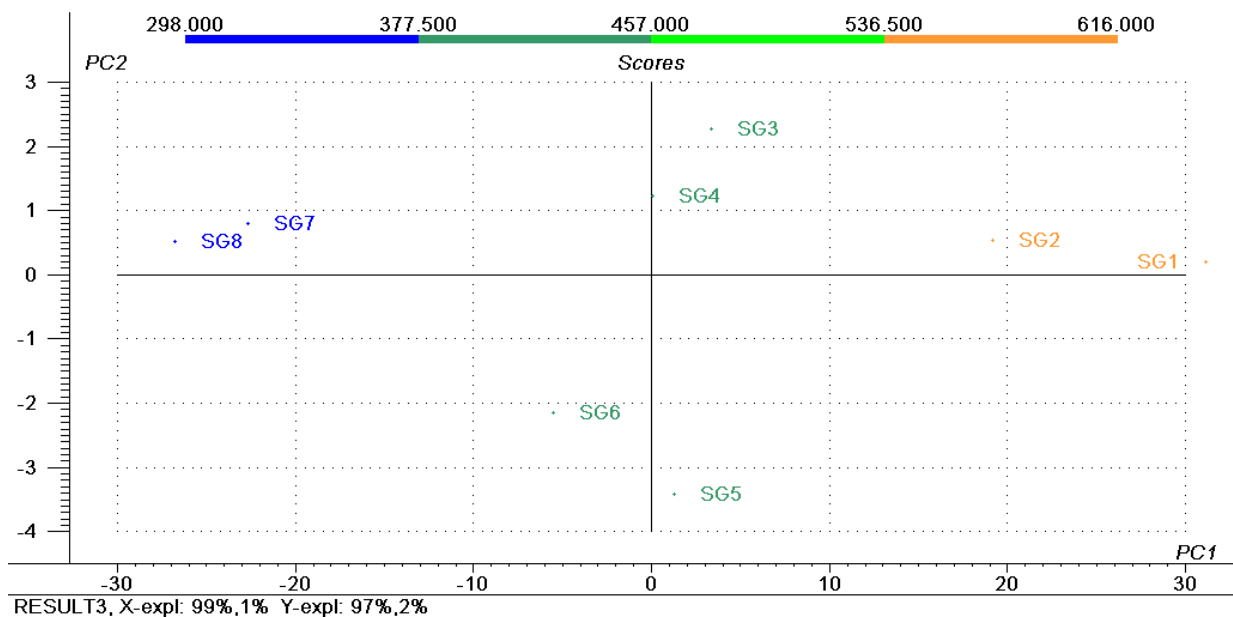
As curvas apresentadas na **Figura 44** mostram boas correlações de forma que esses parâmetros podem, também, ser utilizados na predição de propriedades superficiais através de um modelo quimiométrico de calibração (PLS), conforme as **Figuras 45 - 48**. É importante observar que as amostras **SG3** e **SG4**, que possuem menores valores de  $d_p$  e  $V_p$  se destacam das demais amostras nas correlações **a**, **c**, **d** e **e** da **Figura 44**, indicando que amostras mais próximas do limite de microporosidade apresentam desvios das relações entre os parâmetros extraídos das curvas *i* vs. *t* e suas propriedades físicas.



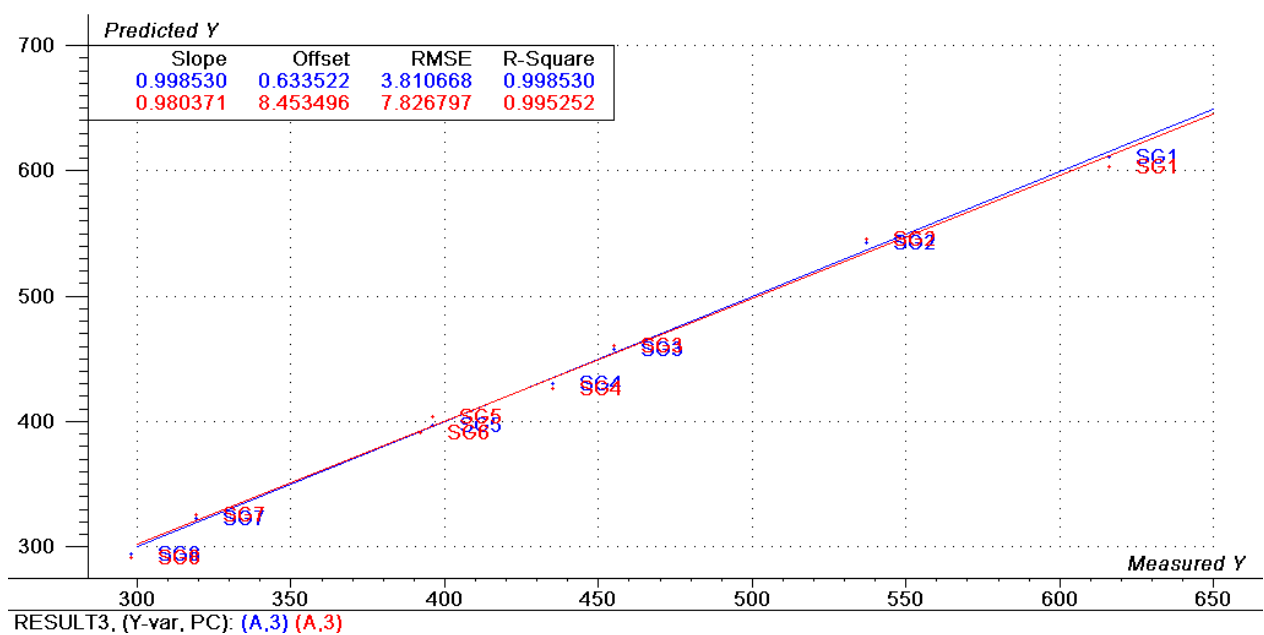
**FIGURA 45 -** Gráficos de Loadings, PC1 x PC3, das variáveis x



**FIGURA 46 -** Gráficos de Loadings, PC1 x PC2, das variáveis x



**FIGURA 47** - Gráfico de Scores de PC1 x PC2, mostrando a separação das amostras em grupos em função da área superficial, ao longo da PC1



**FIGURA 48** - Curva de calibração mostrando a correlação entre valores medidos e preditos pelo modelo construído em PLS. A predição foi feita por validação cruzada.

As **Figuras 45** e **46** mostram o gráfico de *loadings* que são uma representação da contribuição de cada variável para a construção do novo sistema de eixos cartesianos, as componentes principais (PC's). Nota-se que não foram utilizadas como variáveis todos os parâmetros listados, obtidos das curvas da **Figura 34**. As variáveis corrente de pico (*i*) e a diferença entre o tempo mínimo e máximo ( $t_{max} - t_{min}$ ) foram excluídas do modelo pois atuavam no modelo reduzindo sua capacidade de predição.

A **Figura 47** apresenta o gráfico de *scores* no qual as amostras são dispostas no novo sistema de coordenadas e a proximidade entre as amostras representa uma semelhança entre a característica desses materiais, no caso, a área superficial. Observa-se que essas amostras estão dispostas em grupos em função da área superficial, a qual cresce ao longo da **PC1**.

A **Figura 48** apresenta a correlação entre valores medidos (*eixo x*), contidos na **Tabela 1**, e os valores preditos pelo modelo construído (curva em azul) e, em vermelho, a mesma correlação, mas agora com validação cruzada. A validação cruzada consiste na retirada de uma amostra do grupo de calibração, construção do modelo e predição do valor de área superficial dessa amostra utilizando um modelo de calibração construído com ***n-1*** amostras. Esse método é útil quando o conjunto de amostras de calibração é muito pequeno para que sejam criados dois grupos independentes, uma de calibração e um de validação. Para finalidades analíticas é aconselhável se trabalhar com uma quantidade mais expressiva de amostras, permitindo a criação dos dois grupos.

Nesse trabalho mostrou-se apenas o potencial analítico do instrumento e técnicas desenvolvidos, entretanto, não estendemos nosso trabalho nesta direção, o que será, certamente, considerado no futuro.

As **Figuras 45 - 48** representam os dados do modelo de calibração construído para predizer a área superficial das amostras de sílica estudadas. Foram

feitas tentativas de construir modelos para predizer as outras propriedades presentes na ***Tabela 1***, as quais não foram bem sucedidas.



## ***6. CONCLUSÕES***



Ao longo dos três últimos anos foi desenvolvido o trabalho de pesquisa que deu origem à presente tese. Esse trabalho, inédito até o momento, foi totalmente desenvolvido resgatando o princípio mais básico de uma pesquisa científica, a observação de um fenômeno e o desenvolvimento “artesanal” das condições para exploração desse fenômeno. O presente estudo foi desenvolvido abrangendo, com maior ou menor profundidade, a seqüência evolutiva lógica, partindo da observação do fenômeno, passando pela proposição de um modelo e terminando na exploração das possibilidades de aplicações.

A idéia central do trabalho foi, principalmente, entender o fenômeno de transporte de carga por partículas de sílica gel hidratadas quando expostas a campo elétrico  $\sim 150 - 375 \text{ V mm}^{-1}$ , fenômeno esse que foi observado casualmente. Após a primeira observação, foram realizados alguns poucos testes, cujos resultados até então inesperados, com base no senso comum, serviram de inspiração para o estudo e exploração do fenômeno em questão, motivando o desenvolvimento do trabalho apresentado. Desde então, o aparato necessário para o estudo foi gradativamente desenvolvido no laboratório e, com observações, foi sofrendo modificações para melhorar a reprodutibilidade e estabilidade do sistema, possibilitando a agregação de novas funcionalidades visando a obtenção de novas informações do acerca do fenômeno.

O desenvolvimento do modelo se deu pela separação teórica do processo de transporte de cargas em três etapas elementares onde cada uma, com base nas considerações feitas, poderia influenciar diretamente a taxa de transporte de cargas pelas partículas de sílica. Com base nessa fundamentação teórica do fenômeno em questão, os dados convergem para uma teoria de transporte eletrônico, minimizando as possibilidades de um mecanismo redox no qual cargas iônicas, resultantes de um processo faradaico, seriam responsáveis pelo processo de carga. Com base na terceira etapa desse processo de transporte de cargas foi possível

sugerir que as curvas experimentais podem possibilitar o estudo da estrutura de bandas e do efeito da superfície sobre a organização espacial do filme de água condensado na superfície da sílica gel.

Das observações sistemáticas, a água superficial adsorvida sobre as partículas de sílica gel apresentou um comportamento semelhante ao de um condutor eletrônico capaz de adquirir cargas suficientes para anular as forças opostas agindo sobre a partícula e arremessar a partícula no campo elétrico, contra a força gravitacional. Os dados experimentais mostram, nitidamente, que a quantidade de carga transportada por uma partícula depende da espessura da camada de água superficial, crescendo a partir de  $\sim 1,5$  monocamadas estatísticas e atingindo o capacidade máxima em  $\sim 0,5$  monocamada estatística.

Na última parte do trabalho buscou-se demonstrar, a partir de um modelo quimiométrico, construído com parâmetros das *curvas  $i$  vs.  $t$* , o potencial da técnica para a predição da área superficial específica das amostras de sílica mesoporosa. Para aplicações analíticas, estudos mais aprofundados de otimização e validação devem ser realizados utilizando um número representativo de amostras.

Para terminar, gostaríamos de dizer que o trabalho apresentado nessa tese excedeu às expectativas iniciais, pois partimos do ponto “zero” sem nenhuma literatura que nos indicasse os melhores caminhos a serem seguidos, movidos exclusivamente pela curiosidade em compreender um pouco de um fenômeno intrigante também observado graças à curiosidade. Por se tratar de um de um fenômeno até então inexplorado, seu estudo se tornou ainda mais prazeroso com o desafio de projetar e construir todo aparato instrumental que foi utilizado, agregando importantes conhecimentos básicos de instrumentação à nossa formação como cientistas.

## ***7. REFERÊNCIAS***

### ***BIBLIOGRÁFICAS***



- Asay, D.B.; Kim, S.H.; J.; “Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature”, *Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16760.
- Bailey, J.R.; McGuire, M.M.; “ATR-FTIR Observations of water structure in colloidal silica: implications for the hydration force mechanism”, *Langmuir* **2007**, *23*, 10995.
- Balköse, D.; Ulutan, S.; Özkan, F.Ç.; Çelebi, S.; Ülkü, S.; “Dynamics of water vapor adsorption on humidity-indicating silica gel”, *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *134*, 39.
- Bernas, A.; Ferradini, C.; Jay-Guerin, J.P.; “On the structure of liquid water: facts and reflections”, *Chem. Phys.* **1997**, *222*, 151.
- Bogdan, A; Kulmala, M; Avramenko, N, “Reduction of enthalpy of fusion and anomalies during phase transitions in finely divided water”, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1072.
- Bogdan, A. em “*Adsorption on Silica Surfaces*” Papirer, E. (editor), Surfactant Science Series, v90, **2000**, Marcel Dekker, New York, p.689.
- Bragg, A.E.; Verlet, J.R.R.; Kammrath, A.; Cheshnovsky, O.; Neumark, D.M.; “Hydrated electron dynamics: from clusters to bulk”, *Science* **2004**, *306*, 669.
- Camara, C.G.; Escobar, J.V.; Hird, J.R.; Putterman, S.J.; “Correlation Between Nanosecond X-ray flashes and stick-slip friction in peeling tape”, *Nature* **2008**, *455*, 1089.
- Chipman, D.M.; “Effect of molecular-geometry on electron-affinity of water”, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1080.
- Chipman, D.M.; “Theoretical-study on the electron-affinity of the water dimer”, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1657.
- Coe, J.V.; Eahart, A.D.; Cohen, M.H.; Hoffman, G.J.; Sarkas, H.W.; Bowen, K.H.; “Using cluster studies to approach the electronic structure of bulk water: Reassessing the vacuum level, conduction band edge, and band gap of water”, *J. Chem. Phys.* **1997**, *16*, 6023.

- Collins, K.E.; Camargo, V.R.; Dimiras, A.B.; Menezes, D.T.C.; Silva, P.A.; Collins, C.H.; “Physisorbed water layer formation on fully hydroxylated mesoporous silicas”, *J. Colloid Interface. Sci.* **2005**, 291, 353.
- Davydov, V.Y.; Kiselev, A.V.; “Adsorption of Water on Silica”, *Colloid J. USSR* **1980**, 42, 290.
- Davydov, V. Y. em “*Adsorption on Silica Surfaces*” Papirer, E. (editor), Surfactant Science Series, v90, **2000**, Marcel Dekker, New York, p.63.
- do Couto, P.C.; Estácio, S.G.; Cabral, B.J.C.; “The Kohn-Sham density of states and band gap of water: From small clusters to liquid water”, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 054510.
- do Couto, P.C.; Cabral, B.J.C; Canuto, S.; “Electron binding energies of water clusters: Implications for the electronic properties of liquid water” *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 429, 129.
- Dodbiba, G.; Sadaki, J.; Okaya, K.; Shibayama, A.; Fujita, T.; “The use of air tabling and triboelectric separation for separating a mixture of three plastics”, *Miner. Eng.* **2005**, 18, 1350.
- Du, Q.; Freysz, E.; Shen, Y.R.; “Vibrational-spectra of water-molecules at quartz water interfaces”, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 238.
- Ek, S.; Root, A.; Peussa, M.; Niinisto, L.; “Determination of the hydroxyl group content in Silica by thermogravimetry and a comparison with H-1 MAS NMR results” *Thermochim. Acta* **2001**, 379, 201.
- El Shafei, G.M.S. em “*Adsorption on silica surfaces*”, Papirer, E. (editor), Surfactant Science Series, v90, **2000**, Marcel Dekker, New York, p.35.]
- Everett, D.H.; “Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Apendice II – Definitions, Terminology and Symbols in Colloids and Surface Chemistry - Parte I”, *International Union of Pure and Applied Chemistry* **1972**, Butterworths: London, p.579
- Ewing, G. E.; “Thin film water”, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15953.

- Fubini, B.; Bolis, V.; Cavenago, A.; Garrone, E.; Ugliengo, P.; “Structural and induced heterogeneity at the surface of some SiO<sub>2</sub> polymorphs from the enthalpy of adsorption of various molecules”, *Langmuir* **1993**, *9*, 2712.
- Goulet, T.; Bernas, A.; Ferradini, C.; Jay-Guerin, J.P.; “On the electronic structure of liquid water: conduction-band tail revealed by photoionization data”, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 492.
- Hall, P.G.; Pidduck, A.; Wright, C.J.; “Inelastic neutron-scattering by water adsorbed on silica”, *J. Colloid Interface. Sci.* **1981**, *79*, 339.
- *Handbook of Chemistry and Physics*, Lide, D.R (editor), 85<sup>o</sup> edição, **2005**, CRC Press: New York, *cap. 15*, p.37.
- Hart, E. J.; Boag, J.W., “Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions”, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4090.
- Hassanali, AA; Singer, SJ; “Model for the water-amorphous silica interface: The undissociated surface”, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11181.
- Hirofumi, S.; Fumio H.; “*Ab initio* study of water. II. Liquid structure, electronic and thermodynamic properties over a wide range of temperature and density”, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8545.
- Ishikiriyama, K.; Todoki, M.; “Evaluation of Water in Silica Pores Using Differential Scanning Calorimetry”, *Thermochim. Acta* **1995**, *256*, 213.
- Ishizaki, T.; Maruyama, M.; Furukawa, Y.; Dash, J.G.; “Premelting ice in porous silica glass”, *J. Crystal Growth* **1996**, *163*, 455.
- Israelachvili, J., “Intermolecular and Surface Forces”, Academic: New York, **1985**, p.122
- Jackson, C.L.; McKenna, G.B.; “The melting behavior of organic materials confined in porous solids” *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 9002.

- Jähnert, S.; Vaca Chávez, F.; Schaumann, G. E.; Schreiber, A.; Schönhoff, M.; Findenegg, G. H.; “Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores”, *Phys. Chem. Chem. Phys* **2008**, *10*, 6039.
- Jones, R.; Pollock, H.M.; Cleaver, J.A.S., Hodges, C.S.; “Adhesion forces between glass and silicon surfaces in air studied by AFM: effects of relative humidity, particle size, roughness, and surface treatment”, *Langmuir* **2002**, *18*, 8045.
- Kang, K.H.; Li, D.; “Force acting on a dielectric particle in a concentration gradient by ionic concentration polarization under an externally applied DC electric field”, *J. Colloid Interface. Sci.* **2005**, *286*, 792.
- Kjellander, R.; Marcelja, S., “Perturbation of hydrogen-bonding in water near polar surfaces”, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *120*, 393.
- Klier, K.; Shen, J.H.; Zettlemoyer, A.C.; “Water on silica and silicate surfaces I - Partially hydrophobic silica”, *Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1458.
- Knez, Z.; Novak, Z.; “Adsorption of water vapor on silica, alumina, and their mixed oxide aerogels”, *J. Eng. Data* **2001**, *46*, 858.
- Lee, H.M.; Suh, S.B.; Tarakeshwar, P.; Kim, K.S.; “Origin of the magic number's of water clusters with an excess electron”, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044309.
- Lee, S.H.; Ruckenstein, E.; “Adsorption of Proteins onto Polymeric Surfaces of Different Hydrophilicities - A Case-study with Bovine Serum-albumin”, *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *125*, 365.
- Levy, E.; Kolesnikov, A.I.; Li, J.C.; Mastai, Y.; “Structure of water in mesoporous organosilica by calorimetry and inelastic neutron scattering”, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 71.
- McCarty, L.S.; Winkleman, A.; Whitesides, G.M.; “Ionic Electrets: Electrostatic Charging of Surfaces by Transferring Mobile Ions upon Contact” *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4075.

- Mizuno, A.; “Electrostatic precipitation”, *IEEE Trans. Diel. Elect. Insul.* **2005**, 7, 615.
- Ohashi, F.; Maeda, M.; Inukai, K.; Suzuki, M.; Tomura, S.; “Study on intelligent humidity control materials : Water vapor adsorption properties of mesostructured silica derived from amorphous fumed silica” *J. Mater. Sci.* **1999**, 34, 1341-1346.
- Ohrwall, G.; Fink, R.F.; Tchapyguine, M.; Ojamae, L.; Lundwall, M.; Marinho, R.R.T.; de Brito, A.N.; Sorensen, S.L.; Gisselbrecht, M.; Feifel, R.; Rander, T.; Lindblad, A.; Schulz, J.; Saethre, L.J.; Martensson, N.; Svensson, S.; Bjorneholm, O.; “The electronic structure of free water clusters probed by Auger electron spectroscopy” *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 054310.
- Onda, K.; Li, B.; Zhao, J.; Jordan, K.D.; Yang, J.; Petek, H.; “Wet electrons at the H<sub>2</sub>O/ TiO<sub>2</sub> (110) surface”, *Science* **2004**, 308, 1154.
- Paik, D. H.; Lee, I.; Yang, D.; Baskin, J.S.; Zewail, A.H.; “Electrons in finite-sized water cavities: hydration dynamics observed in real time”, *Science* **2004**, 306, 672.
- Park, C.; Jeon, H.; Park, J.; “PVC Removal from Mixed Plastics by Triboelectrostatic Separation”, *J. Hazard. Mat.* **2007**, 144, 470.
- Pearson, R.T.; Derbyshi, W.; “NMR-Studies of Water Adsorbed on a Number of Silica Surfaces”, *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, 46, 232.
- Plooster, M.N.; Gitlin, “Phase transitions in water adsorbed on silica surfaces”, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 3322.
- Prendergast, D.; Grossman, J.C., Galli, G.; “The electronic structure of liquid water within density-functional theory”, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 01450.
- Ramsay, J.D.F.; Poinsignon, C.; “Neutron-scattering investigations of porous silicas and water silica interfaces”, *Langmuir* **1987**, 3, 320.
- Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; “*Adsorption By Powders & Porous Solids*”, **1999**, Academic Press: New York, p.299.

- Ruthven, D.M. em “*Principles of Adsorption & Adsorption Processes*”, 1984, John Wiley & Sons, New York.
- Saito, H.; Higuchi, M.; Katayama, K.; Azuma, Y.; “Fabrication of sintered compacts of spherical mesoporous silica”, *J. Mat. Sci. Lett.* **2003**, 22, 1419.
- Sakamoto, T; Nakamura, H; Uedaira, H; Wada, A; “High-frequency dielectric-relaxation of water bound to hydrophilic silica-gels” *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 357.
- Schreiber, A.; Ketelsen, I.; Findenegg, G.H.; “Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 1185.
- Scott, R.P.W.; Traiman, S.; “Solute-solvent interactions on the surface of silica-gel 3 - Multilayer adsorption of water on the surface of silica-gel”, *J. Chromatogr.* **1980**, 196, 193.
- Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T.; “Reporting physisorption data for gas/solid systems pure”, *Int. Union Pure Appl. Chem.* **1985**, 603.
- Staszczuk, P.; Jaroniec, M.; Gilpin, R.K.; “Thermoanalytical studies of water films on porous silicas at subambient and elevated temperatures”, *Thermochim. Acta* **1996**, 287, 225.
- Takei, T.; Konishi, T.; Fuji, M.; Watanabe, T.; Chikazawa, M.; “Phase transition of capillary condensed liquids in porous silica: Effect of surface hydroxyl groups”, *Thermochim. Acta* **1995**, 267, 159.
- Takei e Chikazawa, “Origin of differences in heats of immersion of silicas in water”, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 208, 570.
- Turov, V.V.; Mironyuk, I.F.; “Adsorption layers of water on the surface of hydrophilic, hydrophobic and mixed silicas”, *Colloids Surf. A* **1998**, 134, 257.

- Ugliengo, P.; Saunders, V.; Garrone, E.; “Silanol as a Model for the Free Hydroxyl of Amorphous Silica - Abinitio calculations of the interaction with water”, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2260.
- Volpe, P.L.O.; “O que são termopilhas, como funcionam e como os químicos podem utilizar estes componentes”, *Quim. Nova* **1993**, *16*, 49.
- Xiao, X.; Qian, L.; “Investigation of humidity-dependent capillary force”, *Langmuir* **2000**, *16*, 8153.
- Williams, F.; Varma, S.P.; Hillenius, S.; “Liquid water as a lone-pair amorphous-semiconductor”, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1549.
- Yamamoto, E.; Katsurayama, K.; Watanabe, F.; Matsuda, H.; Hasatani, M., “Heat and mass transfer characteristics in adsorption of water vapor for silica gel packed bed adsorber” *J. Chem. Eng. Japan* **2000**, *33*, 12.
- Yamauchi, H.; Kondo, S.; “The structure of water and methanol adsorbed on silica-gel by FT-NIR spectroscopy”, *Colloid Polym. Sci.* **1988**, *266*, 855.
- Yang, J.; Meng, S.; Xu, L. F.; Wang, E.G.; “Ice tessellation on a hydroxylated silica surface”, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 146102.
- Zhuravlev, L.T.; “The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model”, *Colloids Surf. A* **2000**, *173*, 1.