

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**IMPLICAÇÕES DA UTILIZAÇÃO DE ORGANOALCOXISILANOS SOBRE A  
SÍNTESE DE SÍLICAS HÍBRIDAS PELO PROCESSO SOL-GEL  
DOPADAS COM ANTOCIANINAS**

**Gilvan Pozzobon Pires**

Porto Alegre

2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

IMPLICAÇÕES DA UTILIZAÇÃO DE ORGANOALCOXISILANOS SOBRE A  
SÍNTESE DE SÍLICAS HÍBRIDAS PELO PROCESSO SOL-GEL  
DOPADAS COM ANTOCIANINAS

**Gilvan Pozzobon Pires**

Orientador: Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Co-orientador: Edwin Moncada Acevedo

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre

Mai de 2010

*À minha amada esposa.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos, pela orientação deste trabalho, pelos dez anos de convívio e oportunidades, e pelos exemplares da *Folha Ilustrada*.

Aos meus amigos Rodrigo Brambila e Maria Angélica Cardoso Gollmann, pelos conselhos e pela doce convivência.

Aos que foram, aos que são e aos que irão fazer parte da fauna que habita o laboratório K-106, palco de incontáveis atos e situações que compõem tamanha pândega, cenário de mais de dez anos da minha vida.

À quase todos os familiares, que não contribuíram muito para esse trabalho, mas, enfim...

Ao Centro de Microscopia Eletrônica e, em especial, aos seus técnicos Moema e Henrique, pelo excelente trabalho.

Ao corpo docente do Instituto de Química desta Universidade, pela excelente formação que recebi ao longo desses anos.

Ao PPGCIMAT, pela bolsa concedida e pela experiência multidisciplinar proporcionada.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, pelo apoio e análises de SAXS.

À empresa Chr. Hansen pela amostra de antocianinas concedida.

Basta às epígrafes improfícuas, insossas e alinhadas à direita.

Viver mais - Adão Iturrusgarai



## RESUMO

O presente estudo investiga as implicações da utilização de organoalcoxisilanos sobre a síntese de sílicas híbridas pelo processo sol-gel dopadas com antocianinas.

Para tanto, os materiais foram sintetizados na ausência e na presença de antocianinas, de forma que, quando presentes, experimentassem diferentes ambientes químicos, causados pela natureza química do organoalcoxisilano empregado, visando elucidar aspectos estruturais, investigar possíveis correlações com alterações no teor de antocianinas incorporado, e verificar se as funcionalidades introduzidas pelos organoalcoxisilanos são capazes de acarretar mudanças eletrônicas passíveis de serem percebidas visualmente. O conjunto de amostras preparadas compreende um controle (sílica pura, sem organoalcoxisilanos), e sílicas sintetizadas com os organoalcoxisilanos: trimetoxi(metil)silano (MTMS), trietoxi(octil)silano (OTES), trimetoxi(octadecil)silano (ODTMS), trimetoxi(fenil)silano (PTMS), trietoxi(3-aminopropil)silano (APTES), trietoxi(3-isocianatopropil)silano (ICPTES) e trimetoxi(3-cloropropil)silano (CPTMS).

Os materiais obtidos foram caracterizados por um conjunto de técnicas complementares, dentre as quais: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis); por microscopia confocal de varredura a laser (CSLM); por microscopia eletrônica de varredura (SEM); por microscopia eletrônica de transmissão (TEM); por espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS); e por espalhamento de raios X a alto ângulo (WAXS).

A partir dos resultados é verificado que não somente a natureza do organoalcoxisilano acarreta profundas alterações estruturais nas matrizes de sílica, como também, a presença de antocianinas é capaz de afetar substancialmente as propriedades texturais das matrizes híbridas formadas a partir de organoalcoxisilanos e TEOS.

## ABSTRACT

The present study investigates the effects of organoalkoxysilanes on the synthesis of anthocyanins-doped hybrid silicas prepared by the sol-gel process.

For this purpose, hybrid silicas were prepared in the absence and presence of anthocyanins in order to study the effect of different chemical environments resulting from the organoalkoxysilane nature. The characterization was carried out to elucidate questions about structural aspects and possible correlations involving anthocyanins content, and to verify if the organic groups introduced by the organoalkoxysilanes were able to induce electronic changes that could be visually perceived. The sample set was prepared by hydrolysis of pure tetraethoxysilane (control sample) and its co-hydrolysis with seven different organoalkoxysilanes, namely: methyltrimethoxysilane (MTMS), octyltriethoxysilane (OTES), octadecyltrimethoxysilane (ODTMS), phenyltrimethoxysilane (PTMS), 3-aminopropyltriethoxy silane (APTES), 3-isocyanatopropyltriethoxysilane (ICPTES) and chloropropyltrimethoxysilane (CPTMS).

The samples were analyzed employing the following techniques: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), molecular absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible (UV-Vis), confocal scanning laser microscopy (CSLM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), small angle X-ray scattering (SAXS) and wide angle X-ray scattering (WAXS).

The results have shown that both the organoalkoxysilane nature and the anthocyanins are capable of greatly affect textural properties of the resulting hybrid silicas.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	iv
ABSTRACT .....	v
ÍNDICE DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E CÓDIGOS .....	xiv
1. INTRODUÇÃO .....	13
1.1. Contexto .....	13
1.2. Sílicas .....	15
1.3. Processo sol-gel .....	16
1.3.1. Considerações gerais .....	17
1.3.2. Precursores .....	18
1.3.3. A reação de hidrólise .....	21
1.3.3.1. Catalisadores .....	21
1.3.3.2. Efeito estérico e indutivo .....	21
1.3.3.3. Razão H <sub>2</sub> O:alcóxido .....	22
1.3.3.4. Efeitos do solvente .....	23
1.3.3.5. Mecanismos .....	24
1.3.4. A reação de condensação .....	25
1.3.4.1. O valor do pH .....	25
1.3.4.2. Efeito estérico e indutivo .....	26
1.3.4.3. Efeitos do solvente .....	26
1.3.4.4. Mecanismos .....	27
1.3.5. A gelificação .....	29
1.3.6. O envelhecimento do gel .....	30
1.3.7. A secagem .....	30
1.4. Xerogéis .....	31
1.4.1. Materiais híbridos .....	31
1.4.2. Incorporação de corantes .....	33



2.	OBJETIVOS .....	37
3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	38
3.1.	Reagentes .....	38
3.2.	Preparação das amostras .....	38
3.3.	Caracterização das amostras .....	39
3.3.1.	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	40
3.3.2.	Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) por Refletância Difusa (DRS).....	40
3.3.3.	Microscopia Confocal de Varredura a Laser (CSLM) .	41
3.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	41
3.3.5.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) .....	42
3.3.6.	Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) e a Alto Ângulo (WAXS). .....	42
3.3.7.	Porosimetria por Adsorção de Nitrogênio .....	43
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
4.1.	A introdução de grupos funcionais pelo organoalcoxisilano .....	45
4.2.	Porosidade e o espectro vibracional das matrizes de sílica .....	55
4.3.	Antocianinas .....	57
4.3.1.	Cores e equilíbrios dependentes do pH .....	57
4.3.2.	Dopagem de sílicas híbridas .....	60
4.3.3.	Distribuição nos sólidos gerados .....	63
4.4.	Aspectos morfológicos e texturais .....	71
4.5.	Aspectos nanoestruturais .....	78
4.6.	Aspectos estruturais de agregados fractais .....	90
4.7.	Tamanho de domínios organizados .....	97

5.	CONCLUSÕES .....	101
6.	BIBLIOGRAFIA .....	104
	APÊNDICE A - MODELOS DE CRESCIMENTO DO GEL.....	112
	A teoria clássica .....	112
	A teoria da percolação .....	117
	Modelos cinéticos .....	123
	APÊNDICE b - MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER.....	128
	APÊNDICE C - TEORIA DO ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO.....	132
	Espalhamento de raios X por uma partícula .....	132
	Espalhamento de raios X por um conjunto (diluído) de partículas.....	136
	A aproximação de Guinier .....	139
	A aproximação de Porod .....	140
	APÊNDICE D - NOÇÕES DE FRACTALIDADE E DE DIMENSÃO FRACTAL..	143
	APÊNDICE E - DIMENSÃO FRACTAL E CRESCIMENTO DO GEL.....	146
	APÊNDICE F - SIGNIFICADO PRÁTICO DA DIMENSÃO FRACTAL OBTIDA POR SAXS.....	151

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Número de patentes registradas entre janeiro de 1850 e janeiro de 2010 envolvendo sílicas. Ferramenta de pesquisa: SciFinder® Scholar 2009, American Chemical Society.	13
<b>Figura 1.2.</b> Número de publicações científicas entre janeiro de 1850 e janeiro de 2010 envolvendo sílicas. Ferramenta de pesquisa: SciFinder® Scholar 2009, American Chemical Society.	14
<b>Figura 3.1.</b> Esquema ilustrando a análise simultânea de SAXS e WAXS.....	43
<b>Figura 4.1.</b> Espectro de FTIR para o extrato de antocianinas.	46
<b>Figura 4.2.</b> Espectros de FTIR para as amostras controle_A e controle_B, adquiridos com 4 cm <sup>-1</sup> de resolução. ....	46
<b>Figura 4.3.</b> Bandas características dos modos TO e LO (ombro) para as amostras controle obtidas. Espectros adquiridos com 4 cm <sup>-1</sup> de resolução. ....	48
<b>Figura 4.4.</b> Espectros de FTIR para amostras sintetizadas com (espectro vermelho) e sem trimetoxi(fenil)silano (espectro preto), ambas na ausência de antocianinas. Espectros adquiridos com 4 cm <sup>-1</sup> de resolução. ....	49
<b>Figura 4.5.</b> Espectros de FTIR para amostra MTMS_B e controle_B, adquiridos com 4 cm <sup>-1</sup> de resolução. 'B' indica a série de amostras sem antocianinas. Espectros adquiridos com 4 cm <sup>-1</sup> de resolução. ....	51
<b>Figura 4.6.</b> Deslocamentos do modo TO <sub>as</sub> para regiões de menor frequência decorrente do emprego de diferentes silanos.....	52
<b>Figura 4.7.</b> Comportamento do modo TO <sub>as</sub> frente à adição de antocianinas à síntese. As barras representam a magnitude (em cm <sup>-1</sup> ) do deslocamento das bandas. ....	53
<b>Figura 4.8.</b> Comparativo entre a tendência sugerida por FTIR (representada pelo tamanho do círculo) e a área específica obtida por adsorção de nitrogênio.....	56
<b>Figura 4.9.</b> a) Espectros de UV-Vis e b) coloração do extrato contendo distintas antocianinas em diferentes valores de pH.	59

<b>Figura 4.10.</b>	Espectros de DRS para as amostras sólidas sintetizadas com (a) e sem (b) antocianinas.....	60
<b>Figura 4.11.</b>	Coloração das amostras (série_A) em ambiente ácido e em ambiente básico.....	61
<b>Figura 4.12.</b>	Concentrações de antocianinas e coloração das amostras.....	62
<b>Figura 4.13.</b>	Intervalo de comprimento de onda em que a intensidade da fluorescência das antocianinas é máxima.....	63
<b>Figura 4.14.</b>	Comparação entre amostras sintetizadas com o mesmo organoalcoxisilano na ausência (MTMS_B) e na presença (MTMS_A) de antocianinas.....	64
<b>Figura 4.15.</b>	Micrografias obtidas por CSLM para as amostras preparadas com antocianinas.....	66
<b>Figura 4.16.</b>	Detalhe de uma vesícula encontra na amostra CPTMS_A.....	70
<b>Figura 4.17.</b>	Micrografias obtidas por SEM para as amostras preparadas com e sem antocianinas. Alguns detalhes em maior magnificação (10.000x) são apresentados para melhor visualizar peculiaridades morfológicas e texturais.....	73
<b>Figura 4.18.</b>	Imagens obtidas por TEM para as amostras controle_A e controle_B.....	78
<b>Figura 4.19.</b>	Imagens obtidas por TEM para as amostras MTMS_A e MTMS_B.....	79
<b>Figura 4.20.</b>	Imagens obtidas por TEM para as amostras OTES_A e OTES_B.....	80
<b>Figura 4.21.</b>	Imagens obtidas por TEM para as amostras ODTMS_A.....	81
<b>Figura 4.22.</b>	Imagens obtidas por TEM para as amostras ODTMS_B.....	82
<b>Figura 4.23.</b>	Imagens obtidas por TEM para as amostras PTMS_A e PTMS_B.....	83
<b>Figura 4.24.</b>	Imagens obtidas por TEM para as amostras ICPTES_A e ICPTES_B.....	84

<b>Figura 4.25.</b> Imagens obtidas por TEM para as amostras CPTMS_A e CPTMS_B.....	85
<b>Figura 4.26.</b> Imagens obtidas por TEM para as amostras APTES_A.....	86
<b>Figura 4.27.</b> Imagens obtidas por TEM para as amostras APTES_B.....	87
<b>Figura 4.28.</b> Esquematização das escalas de tamanhos observadas por SAXS em função do vetor de espalhamento $\mathbf{q}$ .....	90
<b>Figura 4.29.</b> Curvas obtidas por SAXS para cada amostra sintetizada. Os números representam a $d_f$ obtida pela declividade da região em destaque.....	92
<b>Figura 4.30.</b> Curvas de espalhamento para as amostras sintetizadas sem (B) e com (A) antocianinas.....	98
<b>Figura A.1.</b> Estrutura ramificada sem a presença de anéis (árvore de Cayley ou rede de Bethe) para $f = 3$ . O crescimento da estrutura (seu raio) é ilustrado em azul. Adaptado de (9).....	112
<b>Figura A.2.</b> Frações mássicas de espécies finitas ( $W_m$ , $m = 1-10$ ) e da fração do gel ( $W_g$ ) em uma condensação com monômero tetrafuncional ( $f = 4$ ) em função do grau de reação $p$ . Curvas calculadas a partir das Equações 5 e 8. Figura adaptada de (9).....	115
<b>Figura A.3.</b> Percolação de sítio em uma rede, ilustrando diferentes tamanhos de <i>cluster</i> ( $t$ ). Adaptado de (62).....	119
<b>Figura A.4.</b> Comportamento das propriedades $t_m$ e $l_m$ , e da probabilidade $P$ , em função de $p$ . Adaptado de (62).....	121
<b>Figura A.5.</b> Princípio básico do microscópio confocal de varredura mostrando a amostra (a) no plano focal da objetiva e (b) fora do foco. (c) Forma do sinal de saída do detector como em função do deslocamento $z$ da amostra.....	129
<b>Figura A.6.</b> CSLM empregando dois <i>pinholes</i> no sistema ótico. 130	
<b>Figura A.7.</b> Espalhamento por dois pontos. Adaptado de (64). 133	

**Figura A.8.** Representação da função  $p(r)$  de uma partícula. A curva significa que a probabilidade de encontrar dois elementos  $i$  e  $j$  separados por uma distância  $r$  de 2 nm é máxima. Adaptado de (64)..... 141

**Figura A.9.** Estrutura de agregados em função da dimensão fractal  $d_f$ . Onde  $d_f = d_{fm} = 6 - d_{fs}$ . As dimensões fractais são relativas a *clusters* tridimensionais, embora sejam mostrados seus análogos bidimensionais..... 151

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b> Código para as amostras preparadas a partir de diferentes organoalcóxissilanos.....	39
<b>Tabela 4.1.</b> Frequências vibracionais características ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as amostras sintetizadas com diferentes silanos.....	54
<b>Tabela 4.2.</b> Declividades para as regiões $d_f1$ , $d_f2$ e $d_f3$ destacadas nas curvas de espalhamento.....	93
<b>Tabela 4.3.</b> Tamanhos aproximados para os domínios organizados presentes nas estruturas das sílicas.....	99
<u><b>Tabela A.1.</b></u> Leis de potência e expoentes críticos de diferentes propriedades próximos ao limite de percolação. Adaptado de (62).....	122

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E CÓDIGOS

**\_A** - denota uma amostra da série sintetizada na presença de antocianinas

**\_B** - denota uma amostra série sintetizada na ausência de antocianinas

**controle** - amostra sintetizada somente com TEOS

**MTMS** - amostra sintetizada com TEOS e trimetoxi(metil)silano

**OTES** - amostra sintetizada com TEOS e trietoxi(octil)silano

**ODTMS** - amostra sintetizada com TEOS e trimetoxi(octadecil)silano

**PTMS** - amostra sintetizada com TEOS e trimetoxi(fenil)silano

**APTES** - amostra sintetizada com TEOS e trietoxi(3-aminopropil)silano

**ICPTES** - amostra sintetizada com TEOS e trietoxi(3-isocianatopropil)silano

**CPTMS** - amostra sintetizada com TEOS e trimetoxi(3-cloropropil)silano

**TEOS** - tetraetoxisilano

**FTIR** - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

**UV-Vis** - espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível

**DRS** - espectroscopia por refletância difusa

**CSLM** - microscopia confocal de varredura a laser

**SEM** - microscopia eletrônica de varredura

**TEM** - microscopia eletrônica de transmissão

**SAXS** - espalhamento de raios X a baixo ângulo

**WAXS** - espalhamento de raios X a alto ângulo

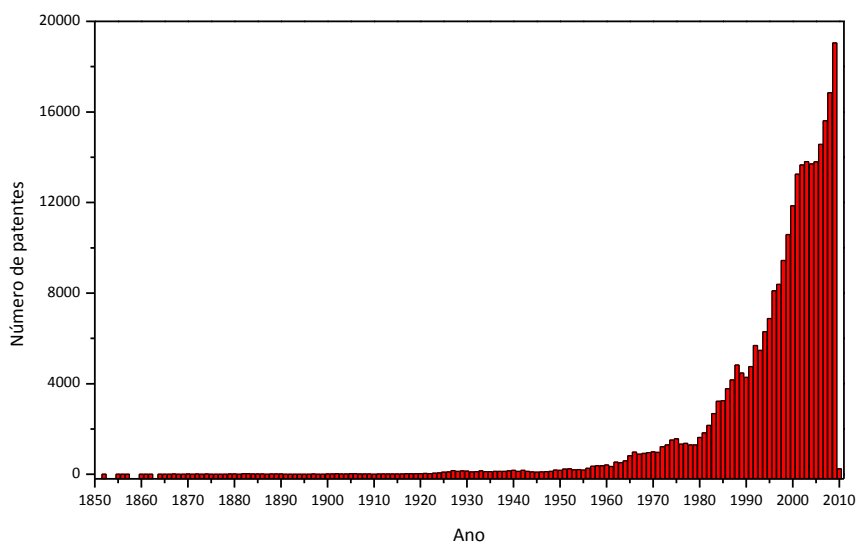


# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Contexto

Atualmente, o primeiro reflexo em resposta a algum assunto que desperte nosso interesse é utilizar diferentes ferramentas de busca na *internet*. Ao realizar uma pesquisa com o termo *sílica*, retorna um número estrondoso de resultados: cerca de 18 milhões para o Google e 22 milhões para o Yahoo. (1; 2) O valor e teor científicos dos *sites* encontrados nesse tipo de busca certamente podem ser questionados, mas a importância desse material em significativos avanços tecnológicos, desenvolvimento de materiais e inúmeras aplicações industriais, hoje aparentemente triviais, não pode ser menosprezada.

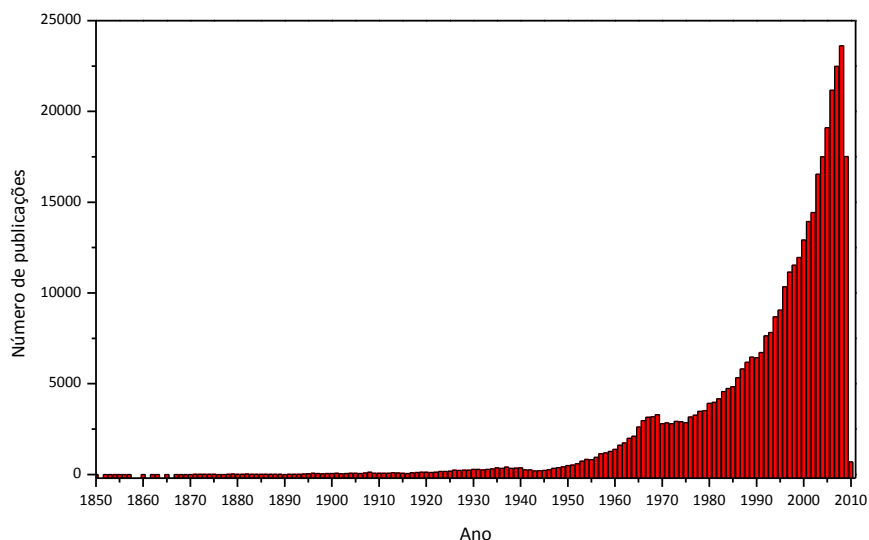
A **Figura 1.1** ilustra perfeitamente o fato. Podemos observar o número de patentes registradas por ano como indicador da “popularidade” desse material.



**Figura 1.1.** Número de patentes registradas entre janeiro de 1850 e janeiro de 2010 envolvendo sílicas. Ferramenta de pesquisa: SciFinder® Scholar 2009, American Chemical Society.

No Brasil, como exemplo dos diferentes empregos desse material, podemos citar a produção de sílica de alta pureza ou dopada com elementos como érbio, germânio e cloro, utilizados na área de fotônica, telecomunicações e biotecnologia (3); a utilização de casca de arroz como fonte de sílica para a fabricação de concreto de alto desempenho (4); e, outro feito interessante, a adição de sílica combinada com silanos à borracha para produção dos chamados "pneus verdes", os quais reduzem o consumo de combustível dos automóveis (5). Previsões de aumento na demanda por produtos como esse, que levam sílica como carga, levaram empresas que dominam a produção desse material a aumentarem (Rhodia) e a iniciarem (Evonik) sua produção em território nacional. (6)

No mesmo sentido do volume de patentes apresenta-se o número de publicações científicas envolvendo sílica. A **Figura 1.2** expõe essa tendência.



**Figura 1.2.** Número de publicações científicas entre janeiro de 1850 e janeiro de 2010 envolvendo sílicas. Ferramenta de pesquisa: SciFinder® Scholar 2009, American Chemical Society.

O amplo emprego da sílica se deve muito ao fato de ser um material inerte (quimicamente estável) e fisicamente resistente sob diferentes condições ambientais. Diferentes tipos de sílica, com aspectos peculiares, fazem com que ela encontre diferentes aplicações. Talvez uma característica fundamental do seu sucesso seja exatamente essa, as peculiaridades intrínsecas a cada tipo. Mas, afinal, o que é sílica e quantos tipos existem?

## 1.2. Sílicas

A sílica é o óxido de silício, e tem origem mineral, biogênica ou sintética. Na natureza, ocorre abundantemente na sua forma mais estável, o quartzo, constituinte principal de areias e de rochas. Também é encontrada, em quantidades menores, em plantas como arroz, o bambu e cevada; e, em quantidades maiores, em terras diatomáceas. (7)

Dentre as sílicas sintéticas podemos encontrar tipos que variam conforme o processo de produção. Além disso, em um mesmo processo, podem ser produzidas diferentes sílicas apenas controlando as condições de preparo. Sílica pirogênica, sílica precipitada, sílica coloidal, etc., são definidas e agrupadas de diferentes maneiras na literatura (8). Ao consultar livros e artigos científicos sobre o tema (como, por exemplo, a obra clássica de Iller (7)) pode ser visualizado um cenário onde se delineiam dois grandes grupos: sílicas obtidas a altas temperaturas em fase vapor (sílicas pirogênicas), e sílicas obtidas pela nucleação e crescimento em soluções supersaturadas em monômeros como o ácido silícico ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ),  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ ,  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_6^{2-}$ , etc. (o que

inclui sílicas coloidais - ou sóis<sup>1</sup>, sílicas géis e sílicas precipitadas).

No segundo grupo, em geral, observamos a formação do produto por meio de uma reação de polimerização dos monômeros citados. Para a formação dos sóis, baixas concentrações de sílica e de eletrólitos no meio são essenciais para evitar a agregação das partículas. Concentrações mais elevadas de eletrólitos, como íons sódio, podem provocar a coagulação de partículas, dando origem à sílica precipitada. Quando essas partículas se agregam de modo a formar uma rede tridimensional, com alcance superior àqueles coágulos da sílica precipitada, temos a formação de uma sílica gel, a qual contém em sua estrutura uma apreciável parte do líquido no qual foi formada.

A maior diferença entre as sílicas do segundo grupo e as sílicas pirogênicas é que estas são obtidas em via úmida. Em meio líquido, fatores como pH, temperatura, concentração de reagentes, etc., podem influenciar independentemente nas reações ou apresentar sinergias, produzindo uma situação mais complicada que em fase vapor. (8)

### **1.3. Processo sol-gel**

A sequência de tópicos adotada aqui é a mesma utilizada por Brinker e Scherer em seu livro *Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing* (1990) (9). Já o texto, além da obra citada, baseia-se também no livro *The chemistry of sílica* (1979) (7) e conta com complementações baseadas em obras como *Handbook of Sol-gel science and*

---

<sup>1</sup> Sílicas coloidais também podem ser obtidas por dispersão de sílicas pirogênicas. (7)

*technology: processing, characterization and applications* (2004); *Hybrid materials: synthesis, characterization and applications* (2007) (10); *Colloidal sílica: Fundamentals and applications* (2006) (11) e *Adsorption on silica surfaces* (2000), entre outras.

### **1.3.1. Considerações gerais**

A idéia de nucleação e crescimento de partículas discretas até um estágio onde se inicia a agregação, inicialmente não foi reconhecida por muitos pesquisadores, os quais defendiam a idéia de que os monômeros se polimerizavam em cadeias de siloxano as quais se ramificavam e reticulavam como em muitos polímeros orgânicos. Hoje é evidente ser inaplicável a idéia da funcionalidade do monômero e da teoria da polimerização de condensação da química orgânica para os sistemas de sílica. (7)

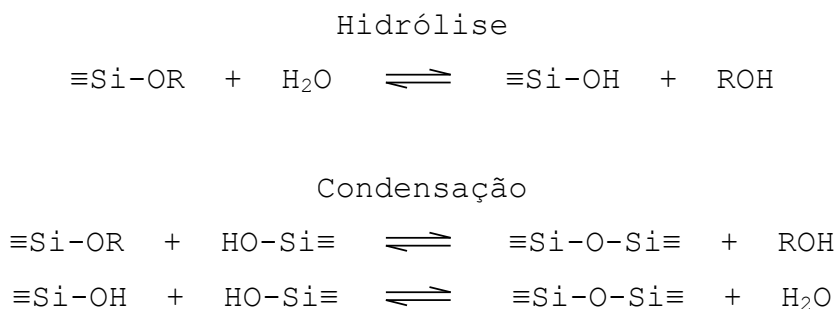
Carman (12), em 1940, foi quem primeiro propôs que monômeros, como  $\text{Si(OH)}_4$ , polimerizam para formar partículas discretas (de dimensões coloidais, 1 a 1000 nm) as quais se agregam em cadeias para, então, formar a rede do gel. Atualmente três estágios são amplamente reconhecidos:

1. Polimerização do monômero para formar partículas: nucleação.
2. Crescimento das partículas.
3. Agregação das partículas em cadeias ramificadas, desenvolvendo uma rede sólida que se estende por todo o meio líquido, formando um gel.

Em outras palavras, no crescimento dessas partículas primárias é produzido um sol, o qual, após sofrer agregação

pela formação de ligações covalentes, produz um gel, em um processo denominado *transição sol-gel*.

Sóis podem ser obtidos a partir de sucessivas reações de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício, catalisadas por um ácido ou por uma base. A reação de hidrólise dos alcóxidos produz o monômero contendo a função silanol (Si-OH), enquanto a reação de condensação dos grupos silanóis produz a ligação de siloxano (Si-O-Si) e os subprodutos água e álcool, como ilustrado no **Esquema 1.1**.

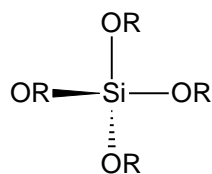


**Esquema 1.1.** Reações de hidrólise e condensação envolvidas na síntese de sílicas pelo processo sol-gel.

O símbolo "≡" representa os outros três grupos ligados ao átomo de silício.

### 1.3.2. Precursores

A obtenção de sílicas a partir de alcóxidos de silício emprega tetraalcoxissilanos (Si(OR)<sub>4</sub>) como os apresentados no **Esquema 1.2**.



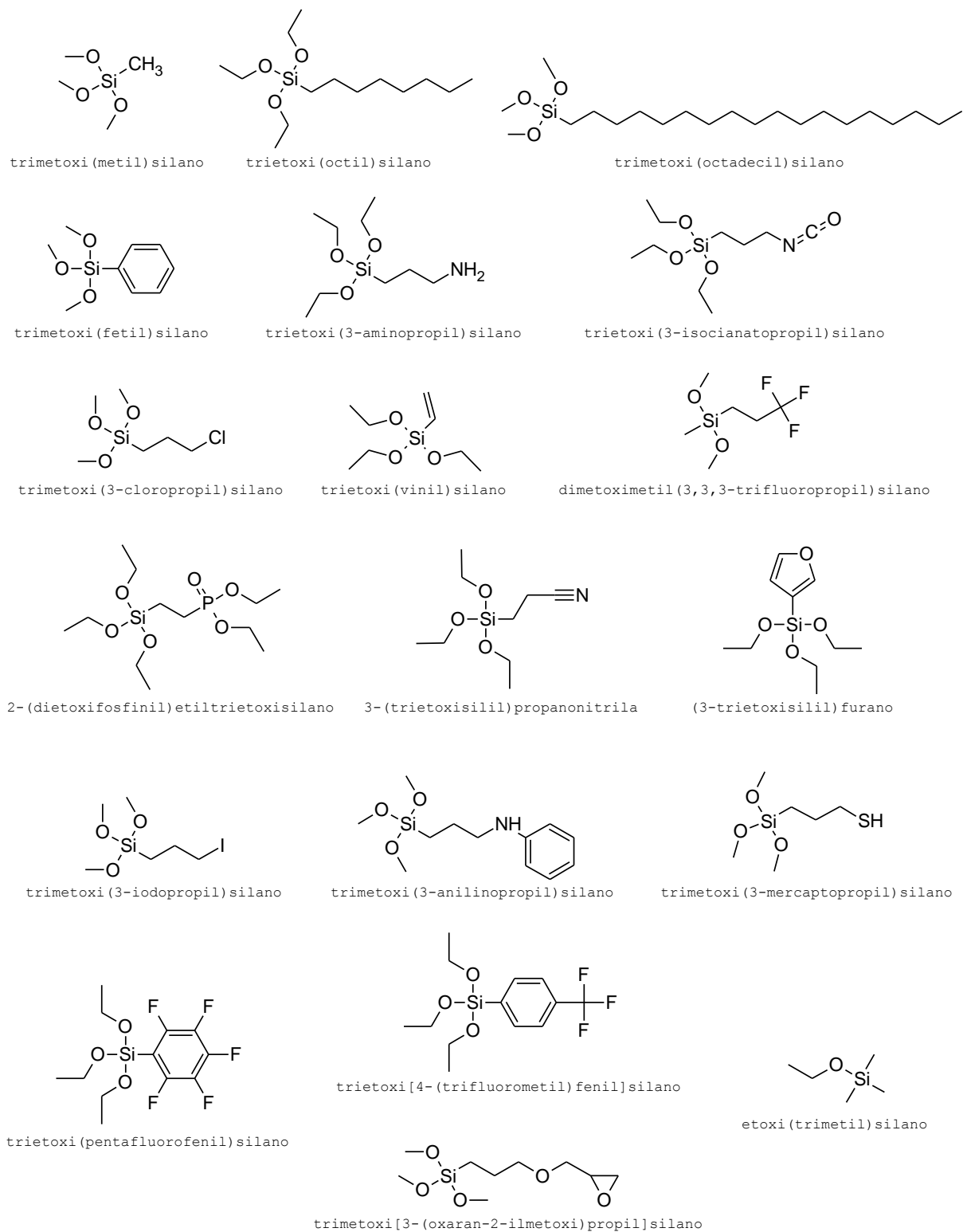
R	Nome	Sigla
-CH <sub>3</sub>	tetrametoxisilano	TMOS
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	tetraetoxisilano	TEOS
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	tetra- <i>n</i> -propoxisilano	TPOS
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	tetra- <i>n</i> -butoxisilano	TBOS

**Esquema 1.2.** Tetraalcoxisilanos tipicamente empregados no processo sol-gel.

Os mais usuais no processo sol-gel são o TEOS e o TMOS. As sílicas produzidas a partir de tetraalcoxisilanos podem ser modificadas pela adição de organoalcoxisilanos a qualquer momento do processo. Dentre as funcionalidades apresentadas pelo grupo orgânico ligado ao átomo de silício podemos citar: alcanos, alcenos, aromáticos, aminas, nitrilas, etc. O **Esquema 1.3** lista uma pequena fração dos silanos comercialmente disponíveis.

Como a maioria dos precursores apresenta uma baixa solubilidade em água, é usual o emprego de solventes orgânicos (como etanol, por exemplo) para promover a homogeneização entre alcoxisilanos e soluções aquosas de catalisadores.

Características dos precursores, como o efeito indutivo e impedimento estérico do grupo alcóxido ou substituinte orgânico ligado ao átomo de silício, irão influenciar na cinética das reações de hidrólise e condensação. (9) Por consequência desse e de outros aspectos, a introdução de grupos funcionais produz materiais híbridos com diferentes propriedades.



**Esquema 1.3.** Estrutura de alguns silanos comercialmente disponíveis.



### 1.3.3. A reação de hidrólise

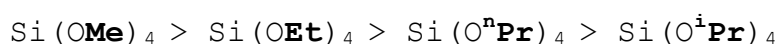
#### 1.3.3.1. Catalisadores

A reação de hidrólise é realizada mais rapidamente e de forma completa quando são utilizados catalisadores. Embora amônia e ácidos minerais sejam os mais usados no processo sol-gel, ácidos orgânicos, hidróxido de potássio, aminas, fluoreto de potássio, etc., também são empregados. (13)

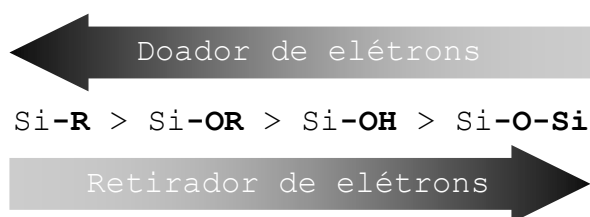
A velocidade da hidrólise é mais influenciada pela força e concentração de ácidos e bases enquanto parâmetros como temperatura e natureza do solvente desempenham um papel secundário. Além disso, o íon hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e o íon hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) afetam a velocidade da hidrólise de maneiras diferentes. (9) O efeito do catalisador se faz sentir principalmente sobre o tempo total necessário para a gelificação ser atingida.

#### 1.3.3.2. Efeito estérico e indutivo

O impedimento estérico ocasionado por grupos (alcóxidos, principalmente) ligados ao átomo de silício está intimamente relacionado com a estabilidade hidrolítica dos precursores. Quanto mais volumosos (ramificados) são os grupos ou maiores são as cadeias lineares do alcóxido, maior é a dificuldade de acesso ao átomo de silício e mais lenta é sua reação, tanto sob condições ácidas quanto básicas. Nesse sentido, pode-se verificar a seguinte ordem decrescente da velocidade de hidrólise:



O efeito indutivo sobre o átomo de silício também é fator determinante na velocidade da hidrólise. A carência eletrônica do átomo de silício, característica da catálise ácida, é melhor estabilizada por grupos doadores de elétrons; enquanto o excesso eletrônico, característico da catálise básica, é melhor estabilizado por grupos retiradores de elétrons. Quanto mais estabilizado o estado de transição, mais rápida é a velocidade de hidrólise. A densidade eletrônica sobre o átomo de silício diminui na seguinte ordem:



Isso implica dizer que alcoxisilanos do tipo  $\text{RSi(OR)}_3$  são mais reativos que os do tipo  $\text{Si(OR)}_4$  para um mesmo grupo "R". E que, quanto maior o número de ligações de siloxano que um átomo de silício estabelece, mais lenta é sua reação de hidrólise em meio ácido.

### 1.3.3.3. Razão $\text{H}_2\text{O}$ :alcóxido

A razão  $\text{H}_2\text{O}$ :alcóxido afeta diretamente o equilíbrio que se estabelece na reação de hidrólise, com consumo de água, e na reação de condensação, com produção de água. Assim sendo, um aumento no teor de água, em relação ao teor de grupos alcóxidos do meio, acarreta um favorecimento da formação dos grupos silanóis em detrimento da formação da ligação  $\text{Si-O-Si}$ . Esse parâmetro pode atuar expressivamente na determinação de propriedades do material final.

#### 1.3.3.4. Efeitos do solvente

Além da finalidade de evitar a separação entre a fase aquosa e alcoxissilanos, a adição de solventes interfere diretamente na atividade catalítica. Com relação à capacidade de solvatação das espécies do meio reacional, são considerados aspectos como a polaridade, o momento de dipolo e a disponibilidade de prótons lábeis.

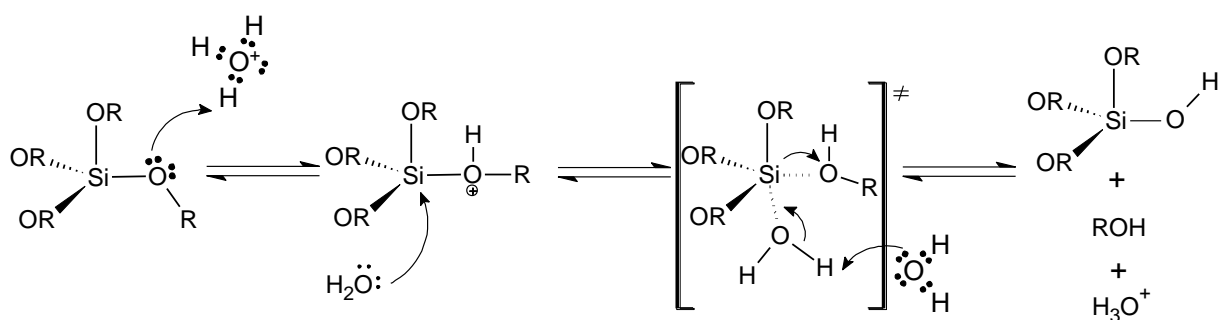
Solventes polares (como água, álcool e formamida) solvatam mais eficientemente espécies polares como tetraalcoxissilanos. Solventes de menor polaridade (como tetraidrofurano e dioxano) podem ser utilizados para solvatar mais eficientemente espécies como alquiltrialcoxissilanos. O momento de dipolo determina a extensão na qual a carga de uma espécie pode ser sentida por espécies vizinhas, o que inclui a atração ou repulsão de espécies catalíticas (como o nucleófilo  $\text{OH}^-$  ou o eletrófilo  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) por sítios reativos. A disponibilidade de prótons lábeis (solventes próticos) determina a força de solvatação através do estabelecimento de ligações de hidrogênio. Sendo a hidrólise catalisada por íons  $\text{OH}^-$  ( $\text{pH} > 7$ ) ou por  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{pH} < 7$ ), as moléculas de solvente que interagem por ligação de hidrogênio com esses íons reduzem a atividade catalítica sob condições básicas e ácidas, respectivamente.

A viscosidade do solvente é outro fator capaz de interferir na reação: seu aumento pode reduzir os coeficientes de difusão das espécies reativas em solução, reduzindo a velocidade de hidrólise.

### 1.3.3.5. Mecanismos

#### Catálise ácida

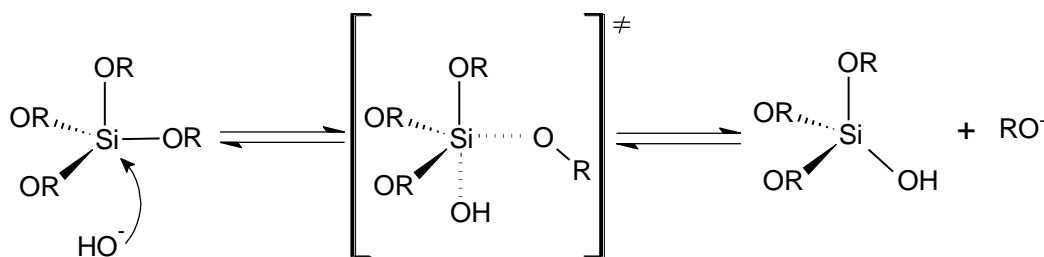
Sob condições ácidas, o grupo alcóxido é rapidamente protonado. A densidade eletrônica sobre o átomo de silício é retirada, tornando-o mais eletrofílico e, dessa forma, mais suscetível ao ataque pela molécula de água. Então, o átomo de oxigênio da molécula de água ataca o átomo de silício. A carga positiva do alcóxido protonado é então reduzida, tornando o álcool um bom grupo abandonador. Em linhas gerais, o **Esquema 1.4** propõe o mecanismo de reação de hidrólise de um grupo alcóxido catalisada por um ácido.



**Esquema 1.4.** Mecanismo de reação de hidrólise de um grupo alcóxido catalisada por um ácido. (9)

#### Catálise básica

Sob condições básicas, o nucleófilo é o próprio íon hidróxido. O **Esquema 1.5** sugere em linhas gerais o que ocorre na hidrólise básica de um grupo alcóxido.



**Esquema 1.5.** Mecanismo de reação de hidrólise de um grupo alcóxido catalisada por base. (9)

Outras propostas de mecanismo para a catálise ácida e básica podem ser encontradas na literatura, (7; 9) todos resultando na formação do grupo silanol e de álcool.

#### 1.3.4. A reação de condensação

##### 1.3.4.1. O valor do pH

A velocidade da condensação é dependente do valor do pH do meio. A reação é mais lenta a um pH próximo a dois e mais rápida entre valores de três a cinco. A um valor de pH igual a dois, temos a sílica (após um considerável grau de condensação) no seu ponto isoelétrico<sup>2</sup>, ou seja, em valores de pH inferiores a dois os grupos silanóis estão protonados, enquanto que em valores superiores a dois, os grupos silanóis estão desprotonados. Por esse motivo, a um pH abaixo de dois, onde predominam as espécies Si-OH, figura um mecanismo de catálise ácida; enquanto para valores de pH superiores a dois, onde abundam espécies Si-O<sup>-</sup>, estabelece-se um mecanismo de catálise básica.

<sup>2</sup> Ponto isoelétrico: valor de pH no qual a carga elétrica de uma entidade elementar é zero (IUPAC, disponível eletronicamente em <http://goldbook.iupac.org/I03275.html>).

#### **1.3.4.2. Efeito estérico e indutivo**

Durante o processo sol-gel, a reação de formação de uma ligação de siloxano pode ocorrer, com a produção de álcool ou com a produção de água, entre espécies diferentes presentes na solução, como monômeros, oligômeros entre outras com diferentes graus de hidrólise e condensação. A regra para o impedimento estérico é a mesma verificada para as reações de hidrólise: quanto maior o número de ligações de siloxano que um átomo de silício estabelece ou mais volumoso um substituinte seu, maior a dificuldade para a reação ocorrer. O efeito indutivo também atua de forma semelhante à reação de hidrólise.

Em organoalcoxisilanos, os substituintes orgânicos influenciam na acidez dos grupos silanóis. Grupos doadores de elétrons (como um grupo alquila) reduzem a acidez de silanóis vizinhos, o que provoca um deslocamento do ponto isoelétrico para valores de pH maiores (até 4,5), afetando diretamente o mecanismo de condensação e sua dependência do pH do meio. No sentido oposto, grupos retiradores de elétrons (como a hidroxila) aumentam a acidez de grupos silanóis e a menor velocidade de condensação ocorre em um valor de pH igual a dois.

#### **1.3.4.3. Efeitos do solvente**

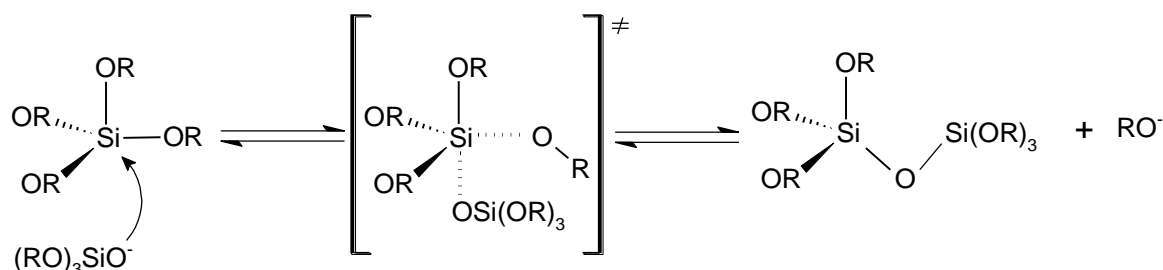
Como mencionado, o grupo silanol envolvido na condensação pode ser protonado ou desprotonado, dependendo do valor de pH. Solventes próticos formam ligações do tipo ligação de hidrogênio com grupos silanóis desprotonados (nucleofílicos), retardando a condensação catalisada por base e acelerando a catalisada por ácido. Os solventes apróticos estabelecem

ligações de hidrogênio com grupos silanóis protonados (eletrofílicos), retardando a condensação catalisada por ácido e acelerando a catalisada por base. Em resumo, o solvente que melhor solvatar a espécie catalítica em questão diminuirá a velocidade da reação de condensação.

#### 1.3.4.4. Mecanismos

##### Catálise básica

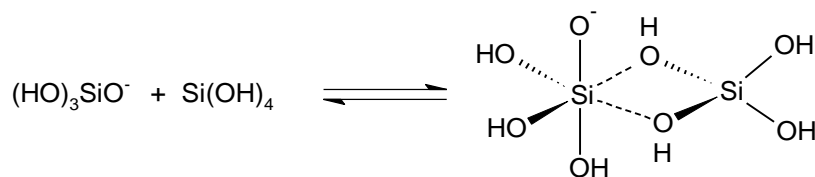
Um mecanismo de condensação amplamente aceito envolve o ataque de um silanol desprotonado (nucleofílico) a uma espécie neutra, como sugerido no **Esquema 1.6**.



**Esquema 1.6.** Mecanismo de condensação por catálise básica. (9)

Essa reação ocorre acima do ponto isoelétrico da sílica (localizado em valores de pH entre 2 e 4,5, dependendo do grau de condensação das espécies em solução).

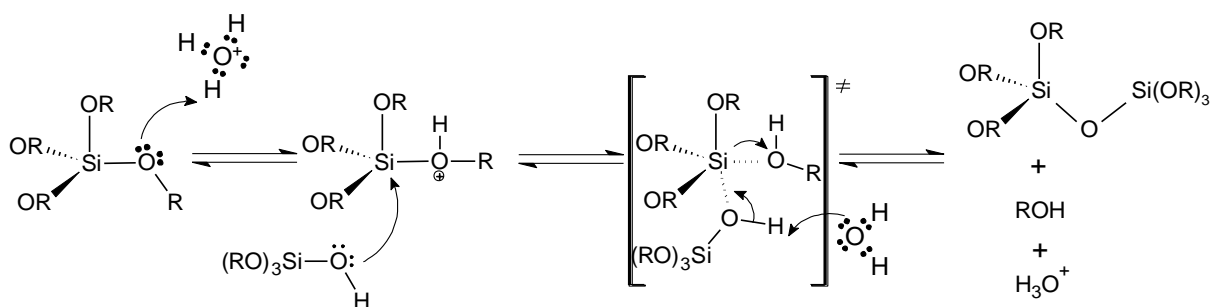
Existem diferentes propostas para os intermediários envolvidos na condensação via catálise básica do ácido silícico, mas resultados (9) fornecem maior sustentação àquele envolvendo uma espécie hexavalente como mostrado no **Esquema 1.7**.



**Esquema 1.7.** Proposta para um estado de transição envolvido na condensação via catálise básica do ácido silícico.

### Catálise ácida

Grupos silanóis protonados tornam o átomo de silício mais eletrofílico e, dessa forma, mais suscetível a um ataque nucleofílico. As espécies mais básicas de silanóis (silanóis encontrados em monômeros ou oligômeros pouco ramificados) são os mais passíveis de serem protonados. Sendo assim, reações de condensação ocorrem preferencialmente entre espécies neutras e silanóis protonados situados em monômeros, grupos terminais de cadeias, etc. O mecanismo para a reação de condensação de um alcoxissilano é proposto no **Esquema 1.8**.



**Esquema 1.8.** Mecanismo para a reação de condensação de um alcoxissilano via catálise ácida.

Uma vez que reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente, além do grupo  $-\text{OR}$  ligado ao átomo de silício, será encontrado o grupo  $-\text{OH}$  (o qual, se protonado, resulta na condensação com produção de água) e o grupo  $-\text{OSi}$ .



### 1.3.5. A gelificação

Estudos baseados em caracterizações realizadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  (NMR  $^{29}\text{Si}$ ) e espectroscopia de espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS) corroboram a idéia de que, sob diversas condições de síntese, as estruturas envolvidas **não** são composições uniformes passíveis de serem descritas por geometria Euclidiana (estruturas uni- e bidimensionais localizadas em um ponto no espaço), mas estruturas descritas por *clusters* (aglomerados) fractais, os quais crescem e colidem, para, juntos, formarem a rede do gel. (9)

O ponto em que ocorre a gelificação é caracterizado por um aumento abrupto da viscosidade da solução. No momento em que o gel se forma muitos clusters ainda estão presentes na fase sol, mas progressivamente irão se ligar a rede, aumentando a rigidez do gel.

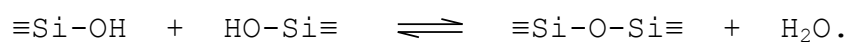
#### Modelos de crescimento

Os modelos de crescimento são sucintamente descritos no **APÊNDICE A** desta dissertação. As reações desenvolvidas no presente trabalho não são discutidas do ponto de vista desses modelos de crescimento, mas, ao apresentá-los, o leitor imediatamente toma ciência da existência de fatores e correlações que, ao imergir no universo das transições sol→gel, abundam na literatura específica.

### 1.3.6. O envelhecimento do gel

No ponto de gelificação, onde é observado uma elevação abrupta da viscosidade e a formação do *cluster* infinito, a rede criada reprime o fluxo do líquido. Após a gelificação continuam a ocorrer as reações que deram origem ao gel. Diferentes processos podem ser identificados na fase de envelhecimento de um gel, dentre eles destacam-se a polimerização e a sinerese.

A polimerização é o aumento na conectividade da rede produzido por reações de condensação, principalmente como



Essas reações são possíveis devido à alta concentração de grupos silanóis lábeis e são dependentes da temperatura e do pH. O resultado do processo de formação das novas ligações é o enrijecimento e o fortalecimento da rede. A sinerese é o encolhimento da rede do gel resultando na expulsão de líquido dos poros. A retração observada na rede se dá pelas mesmas reações de condensação que levam à formação do gel.

### 1.3.7. A secagem

A secagem do gel é realizada por evaporação do solvente presente no interior da estrutura. O processo de secagem pode ser dividido em diferentes estágios.

Em um primeiro momento, conhecido como período de taxa constante, o gel retrai devido à perda do líquido por evaporação, e a interface líquido-vapor permanece na

superfície externa do gel. Quando o gel já está suficientemente rígido e não mais retrai, a interface líquido-vapor se dirige para o interior dos poros do gel, até restar um filme contínuo de líquido na parede dos poros. Aqui, a tensão no gel torna-se tão grande que a probabilidade de colapso é mais elevada. No último estágio, o filme líquido é rompido e, eventualmente, o líquido que está em cavidades isoladas pode sair por difusão gasosa.

Dois processos estão relacionados ao colapso da rede do gel. O primeiro é o colapso ocasionado pelo gradiente de pressão resultante da retração da rede do gel. O segundo é o colapso ocasionado nas paredes entre os poros de diferentes tamanhos devido à tensão desigual. A secagem de um gel por evaporação, sob condições normais (por exemplo, temperatura e pressão ambientes), produz um "gel seco" denominado *xerogel* (*xero*: prefixo grego que significa *seco*). Ao secar um gel sob condições supercríticas, onde não há interface entre líquido e vapor, a pressão capilar é mínima, proporcionando um colapso de proporções ínfimas. O produto obtido dessa forma é denominado *aerogel*.

## **1.4. Xerogéis**

### **1.4.1. Materiais híbridos**

A modificação de sílicas xerogéis (matrizes) empregando silanos (como aqueles descritos no **Esquema 1.3**) e/ou incorporando outras moléculas resulta na formação de diferentes materiais híbridos.

Os materiais híbridos podem apresentar diferentes interações entre seus constituintes. Em função disso, Kickelbick (14) os separa em duas classes: classe I, aqueles que apresentam interações fracas, tais como van der Waals, ligações de hidrogênio ou fracas interações eletrostáticas; e classe II, aqueles que apresentam interações fortes entre seus constituintes, como ligações covalentes e iônicas. Kickelbick (14) também apresenta a definição de materiais híbridos como sendo materiais que combinam dois compostos em escala molecular.

Em situações práticas comuns, como a encontrada neste trabalho, temos uma sílica sintetizada na presença de alcoxisilanos que, em virtude da presença de grupos alcóxido, ligam-se covalentemente à matriz, atuando como funcionalizadores de rede, dando origem, assim, a um material híbrido orgânico-inorgânico enquadrado na classe II, e usualmente denominado ORMOSIL (do inglês *organic modified silica*). Não raro, essas funcionalizações têm por objetivo aumentar o poder de incorporação ou a força de fixação de outras moléculas, como, por exemplo, as de certos corantes, os quais não interagem fortemente com a rede funcionalizada, nesse caso, produzindo um material híbrido envolvendo três componentes e dois tipos de interações: sílica xerogel|interação forte|silano funcional|interação fraca|corante. A qual classe pertence esse produto?

As interações entre os constituintes são bem descritas, pois sabemos o que está sendo misturado, mas não existem definições simples. Existem materiais híbridos formados a partir das mais variadas combinações envolvendo tantos constituintes quanto o necessário para alcançar determinada propriedade. Portanto, ao tratar de sistemas um pouco mais

complexos, torna-se impraticável uma classificação simplista para um produto.

#### **1.4.2. Incorporação de corantes**

Moléculas frágeis são incorporadas a estruturas física e quimicamente mais estáveis, como a de um xerogel, para aprimorar sua estabilidade fornecendo uma proteção adicional. Além disso, a matriz age como suporte a essas moléculas, que, de outra maneira, não seriam integradas a dispositivos sensores. Condições reacionais brandas fazem do processo sol-gel um excelente método na síntese de suportes para essas moléculas sensíveis, mantendo-as íntegras e funcionais.

Corantes e sílicas xerogeis são combinados comumente para elaboração de sensores químicos e lasers, aplicações onde a transparência ótica característica da matriz assume grande relevância. Aguilar (15) incorporou moléculas dos corantes orgânicos rodamina 6G e azul do Nilo em matrizes de sílica organicamente modificadas com formamida. Essa modificação mostrou-se decisiva para a obtenção de uma microestrutura homogênea e de um aumento na fotoestabilidade dos corantes incorporados à matriz, protegendo-os de reações de oxidação e dimerização.

Alterações nos espectros de emissão e absorção dos corantes em função de mudanças do pH e da presença de espécies químicas são bem vindas no desenvolvimento de sensores químicos. Dobmeier e colaboradores (16) propuseram um sensor para detecção quantitativa de nitroxila (HNO). Para tanto um complexo porfirínico de manganês foi incorporado a uma matriz

de sílica modificada com PAMAMOS<sup>3</sup>. Enquanto a modificação contribuiu para aumentar a permeabilidade da espécie de interesse na matriz, o complexo de manganês apresentou mudanças significativas no espectro de absorção na região visível ao reagir com a nitroxila. Também utilizando o ligante porfirina, mas complexado à platina, Basu (17) preparou um sensor para oxigênio incorporando o complexo à uma matriz modificada com trietoxi(metil)silano. A caracterização confirmou uma significativa fotoestabilidade e sensibilidade do sensor.

Para construir uma matriz sensível à amônia, Chen e colaboradores (18) incorporaram aminofluoresceína em matrizes de sílica modificada com diferentes alcoxisilanos. A estabilidade, a faixa de sensibilidade e a velocidade de resposta mostraram ser dependentes da natureza e da quantidade do alcoxisilano empregado. A natureza do alcoxisilano e o seu efeito sobre a polaridade da matriz foi investigada por Rottman e colaboradores (19), sugerindo que as matrizes modificadas também podem ser utilizadas como sensores de solventes, uma vez que, quando associadas a determinado corante, são solvatocrômicas (mudam de cor com a polaridade do solvente).

No desenvolvimento de sensores colorimétricos, é frequente a incorporação de compostos halocrômicos (mudam de cor em função do pH), como os indicadores de pH, às matrizes de sílica. Jurmanovic e colaboradores (20) incorporaram os indicadores de pH vermelho de metila e verde de bromocresol em sílicas modificadas com trimetoxi[3-(oxaran-2-ilmetoxi)propil]silano. Submetendo as matrizes a diferentes valores de pH, os autores ilustram claramente as variações espectrais que tornam

---

<sup>3</sup> Do inglês *poly(amidoamine-organosilicon)*, são micelas inversas unimoleculares que consistem de um interior hidrofílico de poliamidoamina e um exterior hidrofóbico contendo grupos alcoxisilanos. (77)

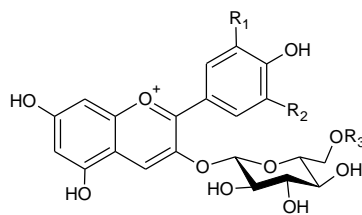
o fenômeno visível. Indicadores como laranja de metila (21), vermelho de fenol (22), azul de timol (23), entre outros (24), também são encontrados incorporados a matrizes de sílicas com o mesmo objetivo.

Na procura por materiais robustos que respondam ao ambiente químico, e capazes de serem integrados a dispositivos eletrônicos ou de agirem *per se* como sensores, têm surgido diferentes propostas. Nesse contexto, o estudo da incorporação de compostos naturais sensíveis ao pH, como as antocianinas, pode contribuir para ampliar a gama de novos sensores.

Existe uma extraordinária quantidade de antocianinas encontradas na natureza, conferindo as cores vermelha, violeta e azul a várias frutas, flores e vegetais. Uma lista com todas as antocianinas naturais identificadas até 2006 revela 539 tipos diferentes desse polifenol (25).

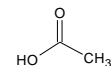
O extrato da casca e semente de uva, empregado nesse trabalho, possui a coloração roxa intensa característica da presença desses polifenóis na casca do fruto. As antocianinas são antocianidinas contendo grupos glicosídeos substituídos (principalmente) na posição 3 (**Esquema 1.9**). As principais antocianinas encontradas na uva são as formas monoglicosiladas (principalmente com glucose) e aciladas (com o grupo *p*-cumaroíla, acetila ou cafeico) das antocianidinas cianidina, delphinidina, peonidina, petunidina e, a presente em maior concentração, malvidina, (26). As estruturas são apresentadas no **Esquema 1.9**.

Antocianidina	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Cianidina	OH	H
Delfinidina	OH	OH
Peonidina	OMe	H
Petunidina	OMe	OH
Malvidina	OMe	OMe



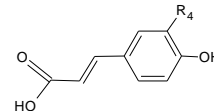
Acilação em R<sub>3</sub>

Ácido acético



R<sub>4</sub> = H: ácido *p*-cumárico

R<sub>4</sub> = OH: ácido cafeico



**Esquema 1.9.** Estruturas das principais antocianinas encontradas em extratos de uva.

Comumente, os estudos envolvendo a incorporação de indicadores a matrizes se focam na alteração dos espectros de emissão e absorção dos corantes e parâmetros como sensibilidade e tempo de resposta, os quais, obviamente, são fundamentais para a aplicação final a qual será destinada o sensor.

Conforme mencionado anteriormente, organoalcoxisilanos são empregados para elevar o poder de incorporação ou a força de fixação das moléculas do corante. No entanto, nos trabalhos em que sensores são propostos, pouco se revela a respeito dos efeitos de tais moléculas (silanos e corantes) e da sua combinação sobre aspectos estruturais do material formado. Assim sendo, surgiram-nos alguns questionamentos: até que ponto a natureza do silano empregado afeta o teor de indicador incorporado? A presença de determinados ligantes na estrutura do silano, e suas interações com o indicador, são capazes de acarretar mudanças eletrônicas passíveis de serem percebidas visualmente? A natureza do organoalcoxisilano afeta substancialmente as propriedades texturais do sensor sólido gerado?



## **2. OBJETIVOS**

### **Objetivo principal**

Investigar as implicações da utilização de organoalcoxisilanos sobre a síntese de sílicas híbridas pelo processo sol-gel dopadas com antocianinas.

### **Objetivos específicos**

- Buscar correlacionar o teor de antocianinas fixado com a natureza do organoalcoxisilano.
- Verificar se as funcionalidades introduzidas pelos organoalcoxisilanos são capazes de acarretar mudanças eletrônicas passíveis de serem percebidas visualmente.
- Avaliar se a natureza do organoalcoxisilano afeta substancialmente as propriedades texturais do sólido gerado.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Reagentes**

- Tetraetoxisilano (TEOS) (Wacker, 99% de pureza);
- Metiltrimetoxisilano (MTMS) (Dow, 95% de pureza);
- Octiltrietoxisilano (OTES) (Dow, 90% de pureza);
- Octadeciltrimetoxisilano (ODTMS) (Acros, 90% de pureza);
- Feniltrimetoxisilano (PTMS) (Dow, 90% de pureza);
- Isocianatopropiltrietoxisilano (ICPTES) (Aldrich, 95% de pureza);
- Cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS) (Wacker, 90% de pureza);
- Aminopropiltrietoxisilano (APTES) (Wacker, 97% de pureza);
- Extrato de antocianinas (amostra gentilmente concedida pela Chr. Hansen Ind. e Com. Ltda.).
- Água deionizada;
- Etanol LiChrosolv® (Merck);
- HCl 0,2 mol.L<sup>-1</sup>.

Todos os reagentes comerciais foram utilizados sem purificação prévia.

#### **3.2. Preparação das amostras**

Em uma reação típica é misturado 0,09 mol de TEOS, 0,03 mol do silano funcional juntamente com 16 mL de HCl 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, sob agitação a temperatura ambiente até a gelificação. Para cada diferente silano, as reações foram realizadas com (série A) ou sem (série B) o extrato de antocianinas (20 mg). Após a gelificação, as amostras secaram lentamente ao ar. Posteriormente, foram moídas em gral de

ágata e lavadas com quatro alíquotas de 5 mL de água seguido de uma alíquota de etanol, secando ao ar.

As amostras 'controle' são sintetizadas sem a adição de organoalcoxisilanos, de modo que a quantidade molar total de 0,12 mol representa somente a quantidade de TEOS. O conjunto de amostras sintetizadas é apresentado na **Tabela 3.1**.

**Tabela 3.1.** Código para as amostras preparadas a partir de diferentes organoalcoxisilanos.

Código	Descrição	Organoalcoxisilano empregado na síntese
controle	A, B	-
MTMS		trimetoxi(metil)silano
OTES		trietoxi(octil)silano
ODTMS		trimetoxi(octadecil)silano
PTMS	A, B	trimetoxi(fenil)silano
APTMS		trietoxi(3-aminopropil)silano
ICPTMS		trietoxi(3-isocianatopropil)silano
CPTMS		trimetoxi(3-cloropropil)silano

A = Sílica sintetizada com silano **na presença** de antocianinas. B = Sílica sintetizada com silano **na ausência** de antocianinas.

### 3.3. Caracterização das amostras

A caracterização das amostras pelas técnicas de espectroscopia e a análise porosimétrica foram realizadas nos laboratórios do Instituto de Química, enquanto as caracterizações pelas técnicas de microscopia foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica; ambos desta universidade. As medições de espalhamento de raios X foram realizadas na linha SAXS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Brasil.

### **3.3.1. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu, modelo 8300. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras e com  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução. Na análise das sílicas obtidas por sol-gel foram preparadas pastilhas de aproximadamente 0,2 mm de espessura e 10 mm de diâmetro. A diluição de cerca de 10% de amostra foi realizada com KBr.

### **3.3.2. Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) por Refletância Difusa (DRS).**

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de UV-Vis acoplado a um acessório para operação em modo refletância difusa (DRS) Carrion 100 da Varian. Foram realizadas varreduras na faixa de 200 a 800 nm. Para as análises, foi utilizado um porta-amostra plástico discoidal (3 cm de diâmetro) composto por um anel de borracha de 2 cm de diâmetro (delimitador da quantidade de material empregada na medida) e uma janela de quartzo. Uma massa de 150 mg de amostra foi utilizada em cada análise. A solução aquosa de antocianinas foi analisada em cubetas de quartzo de 1cm de comprimento ótico.

### **Análise semi-quantitativa do teor de antocianinas nas amostras de sílica híbrida.**

A quantificação do teor de antocianinas nas amostras foi realizada pela adição de uma solução do extrato como padrão interno. Para a construção da curva foram adicionadas, a determinada massa de amostra, alíquotas da solução

equivalentes a dois, quatro e seis miligramas do extrato por grama de amostra, medindo-se a absorbância a cada adição por DRS na região do UV-Vis.

### **3.3.3. Microscopia Confocal de Varredura a Laser (CSLM)**

As análises foram realizadas em um microscópio confocal de varredura a laser Olympus, modelo FluoView FV1000, equipado com quatro lasers de diodo, com comprimentos de onda iguais a 405nm, 473nm, 559nm e 635nm. A partir de uma varredura espectral, a intensidade máxima de emissão de fluorescência, para o corante de antocianinas utilizado, foi determinada no intervalo entre 585-605nm, o qual foi considerado para a aquisição das imagens. As amostras (sem qualquer etapa de moagem e lavadas de acordo com o processo descrito) foram depositadas sobre uma lâmina de vidro (76 x 20 x 1mm), embebidas em nujol, e, então, cobertas por uma lamínula de vidro (18 x 18 x 0,17 mm). A lamínula foi fixada à lâmina pela utilização de esmalte transparente.

### **3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**

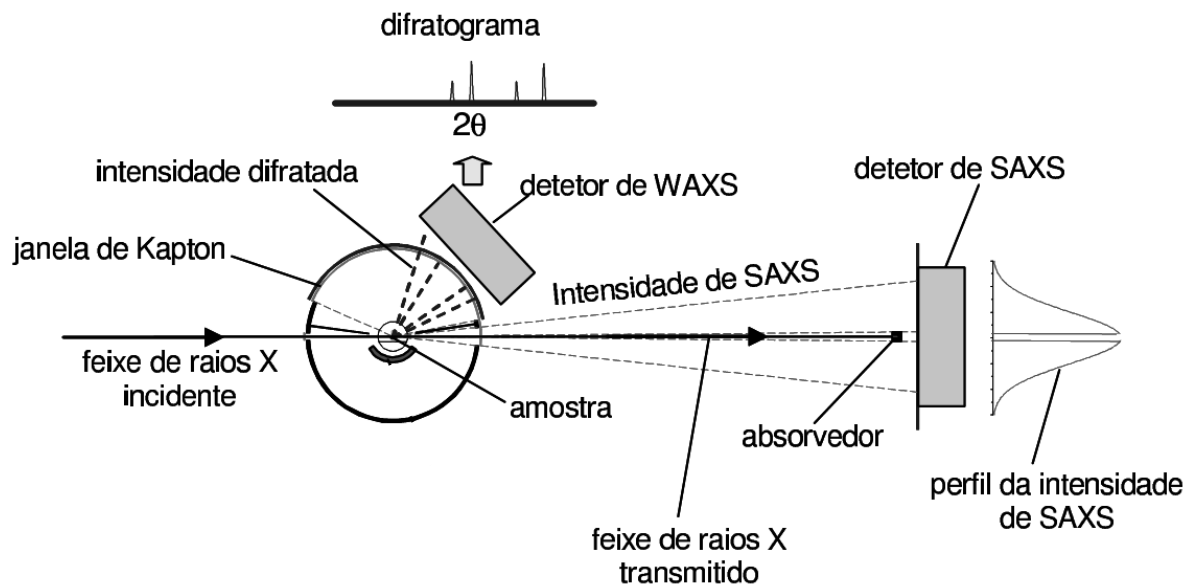
As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 6060, operando em 10 kV. Cada amostra (na forma de um pó) foi preparada pela deposição em fita dupla face sobre um suporte (*stub*) de alumínio e posterior metalização com ouro.

### **3.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)**

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo JEM-1200 operando em 120 kV. As amostras foram finamente moídas e suspensas em acetona (20 minutos em banho de ultrassom a temperatura ambiente) e depositadas em um *grid* de cobre.

### **3.3.6. Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) e a Alto Ângulo (WAXS).**

Os dados de SAXS foram coletados utilizando um detector de área MAR CCD 165 (MAR Research) e 120 segundos de exposição para cada medição. No mesmo período de exposição, os dados de WAXS foram coletados utilizando um detector de área PILATUS 100K (DETECTRIS), de acordo com o arranjo mostrado na **Figura 3.1**. O comprimento de onda utilizado foi 0,1488 nm. A distância entre a amostra e o detector foi de 1549,8 mm. As intensidades de espalhamento ( $I(\mathbf{q})$ ) foram observadas entre valores de  $\mathbf{q}$  compreendidos entre 0,11 nm<sup>-1</sup> e 2,47 nm<sup>-1</sup> para SAXS, e 10,32 nm<sup>-1</sup> e 30,90 nm<sup>-1</sup> para WAXS. A intensidade foi corrigida considerando a correta intensidade do raio incidente, a absorção da amostra e a subtração do branco.



**Figura 3.1.** Esquema ilustrando a análise simultânea de SAXS e WAXS.

### 3.3.7. Porosimetria por Adsorção de Nitrogênio

O equipamento utilizado nas análises porosimétricas foi um analisador Micromeritics Gemini trabalhando com adsorção de  $N_2$  ( $T= 77, 30K$ ). O pré-tratamento das amostras da série B (100-200 mg) foi realizado sob vácuo ( $10^{-1}$  mbar) a uma temperatura de  $140^\circ C$  por 48 h.

A série A não pôde ser caracterizada, pois, durante o pré-tratamento a temperaturas inferiores a  $140^\circ C$ , e o conseqüente maior tempo de degaseificação, as amostras apresentaram uma descoloração acentuada sugerindo a decomposição das antocianinas, o que ocasionaria resultados errôneos.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A rota de síntese utilizada produziu materiais com diferenças prontamente distinguíveis ao tato e à visão, como textura e intensidade da cor. Tais observações sugerem a ocorrência de alterações mais profundas nas matrizes de sílicas híbridas obtidas.

No intuito de investigar essas alterações, os materiais obtidos foram caracterizados principalmente por: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), no sentido de confirmar a presença das funcionalidades introduzidas pelo organoalcoxisilano; por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), para investigar a presença de antocianinas, sua integridade e seu teor; por microscopia confocal de varredura a laser (CSLM), objetivando verificar a distribuição de antocianinas nos grãos; por microscopia eletrônica de varredura (SEM), para verificar alterações morfológicas e texturais; por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), para observar aspectos da nanoestrutura do sólido formado; por espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), para avaliar aspectos estruturais de agregados fractais; e por espalhamento de raios X a alto ângulo (WAXS), para averiguar alterações no tamanho de domínios organizados.

Na mesma sequência, as próximas seções discutem os resultados provenientes de tais caracterizações.

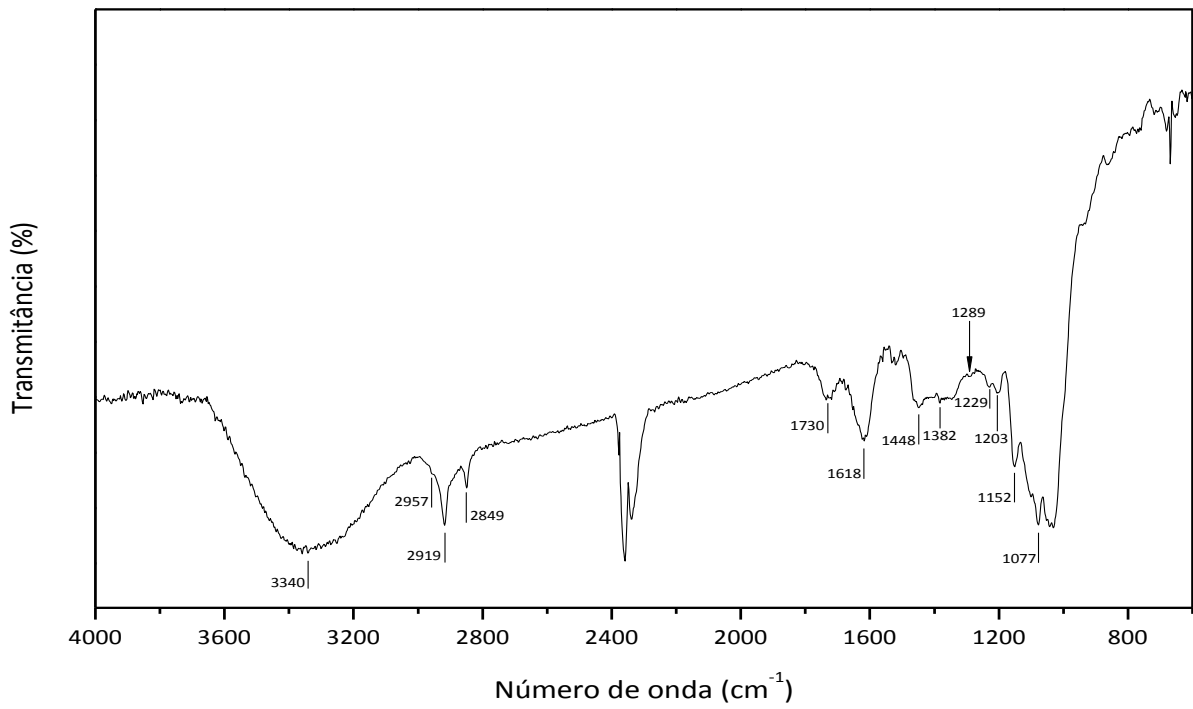


#### 4.1.A introdução de grupos funcionais pelo organoalcoxisilano

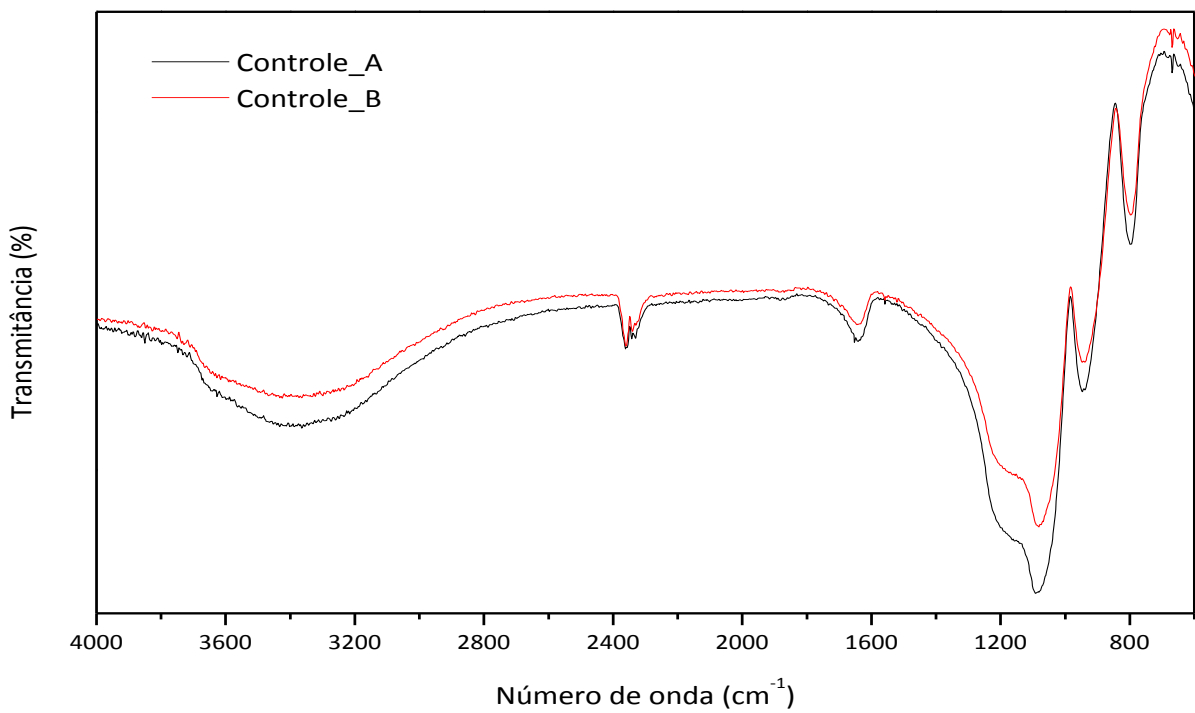
A **Figura 4.1** ilustra um espectro típico de infravermelho do extrato de antocianinas.

No espectro de infravermelho do extrato puro pode ser verificada, em torno de  $3340\text{ cm}^{-1}$ , a banda relativa ao estiramento do grupo O-H com interações intermoleculares. As bandas presentes em  $2919\text{ cm}^{-1}$  e  $2849\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento de C-H assimétrico e simétrico do grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente. O ombro em  $2957\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao estiramento assimétrico de C-H do grupo  $\text{CH}_3$ . Em  $1730\text{ cm}^{-1}$  é observado a banda relativa ao estiramento C=O de éster e em  $1618\text{ cm}^{-1}$ , ao estiramento C=O de COOH. As bandas em  $1448\text{ cm}^{-1}$  e em  $1382\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à deformação simétrica dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , respectivamente. As bandas em  $1289\text{ cm}^{-1}$  e em  $1203\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a vibrações do grupo O- $\text{CH}_3$ . Na região compreendida entre  $1180\text{ cm}^{-1}$  e  $950\text{ cm}^{-1}$  são encontradas bandas relativas às deformações dos grupos C-O e O-H de alcoóis, açúcares e ácidos orgânicos.

No espectro da amostra controle\_B (**Figura 4.2**) pode ser verificada a banda em  $3400\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao grupo O-H com interações; a banda em  $1641\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação H-O-H; a banda em  $1082\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento assimétrico Si-O; a banda em  $944\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento no plano de Si-O, a banda em  $797\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento simétrico Si-O e a banda em  $560\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 4.3**) atribuída ao estiramento Si-O em defeitos (27). Os espectros das amostras controle diferem apenas na banda mais intensa:  $1092\text{ cm}^{-1}$  para o controle\_A e em  $1082\text{ cm}^{-1}$  para o controle\_B.



**Figura 4.1.** Espectro de FTIR para o extrato de antocianinas.



**Figura 4.2.** Espectros de FTIR para as amostras controle\_A e controle\_B, adquiridos com  $4 \text{ cm}^{-1}$  de resolução.

No espectro da amostra controle\_A não são observadas as bandas características que aparecem no espectro do extrato de antocianinas. A ausência dessas bandas provavelmente está relacionada à baixa concentração, a qual foi reduzida ainda mais na confecção das pastilhas de KBr.

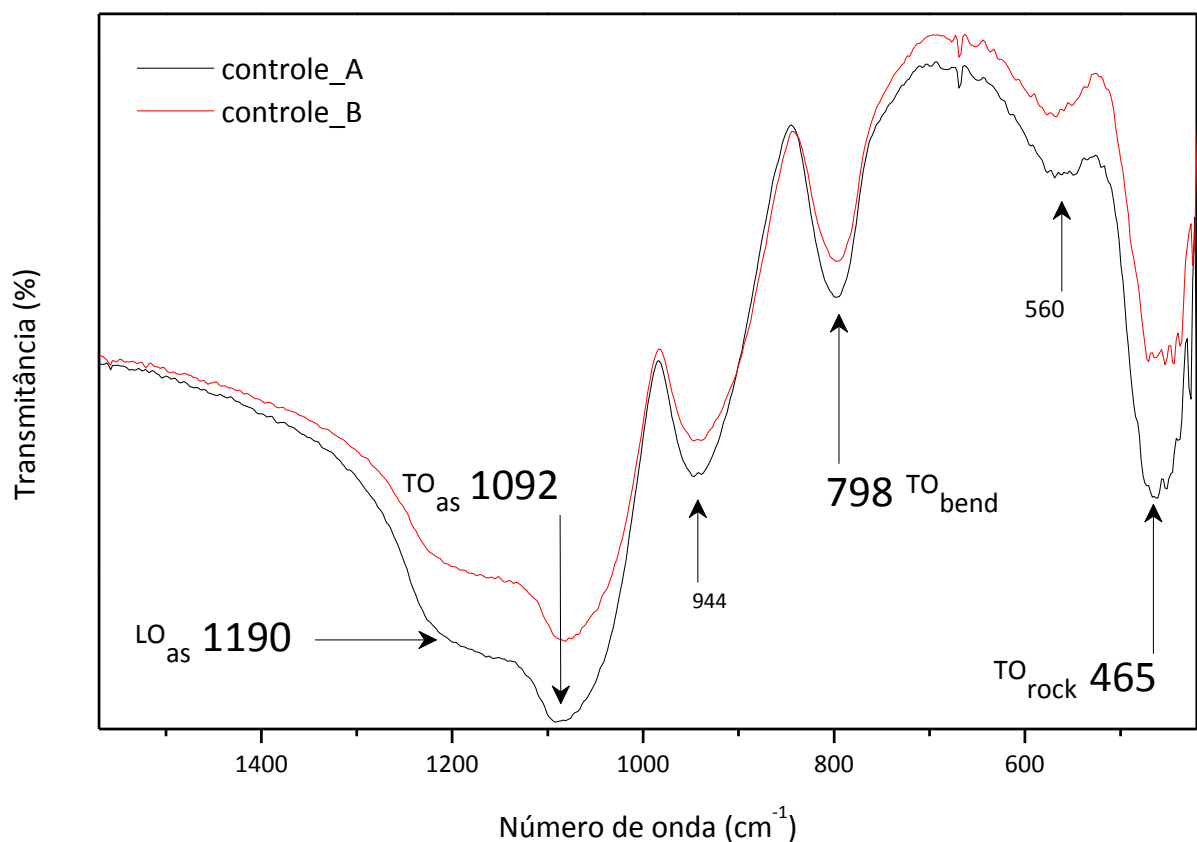
A banda relativa ao modo vibracional estiramento Si-O e seu notório ombro de maior frequência têm sido usados para obter informações relativas a tensões sobre a ligação Si-O-Si (relacionadas aos valores normais do ângulo intertetraédrico e comprimento de ligação), porosidade e espessura de filmes finos (28; 29). Esta e outras bandas destacadas na **Figura 4.3** são atribuídas a modos do tipo **transversal ótico (TO)**, todos relativos às vibrações do grupo Si-O-Si. A mais intensa, em  $1092\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída à componente TO do estiramento assimétrico ( $\text{TO}_{\text{as}}$ ), a banda em  $798\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações do tipo *bending* ( $\text{TO}_{\text{bend}}$ ) e a banda em  $465\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações do tipo *rocking* ( $\text{TO}_{\text{rock}}$ ). O ombro em torno de  $1190\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao modo **longitudinal ótico (LO)** e, assim como sua banda principal, é uma das componentes do estiramento assimétrico do grupo Si-O (30).

O desdobramento de modos óticos vibracionais de rede aqui descrito ocorre de acordo com a forma da propagação de fônons, podendo ser longitudinal, dando origem aos modos óticos longitudinais **LO**, ou transversal, dando origem aos modos óticos transversais **TO**. Em materiais com alto grau de organização estrutural, experimentos convencionais de espectroscopia no infravermelho, realizados a uma incidência normal da radiação, não permitem a detecção de modos LO devido ao caráter transversal da radiação eletromagnética<sup>4</sup>, o que é contornado incidindo a radiação de forma oblíqua. (31; 32) No

---

<sup>4</sup> Como sabemos, a radiação eletromagnética possui caráter transversal, ou seja, os campos elétrico e magnético que a constituem oscilam em direções perpendiculares um ao outro e à direção de propagação.

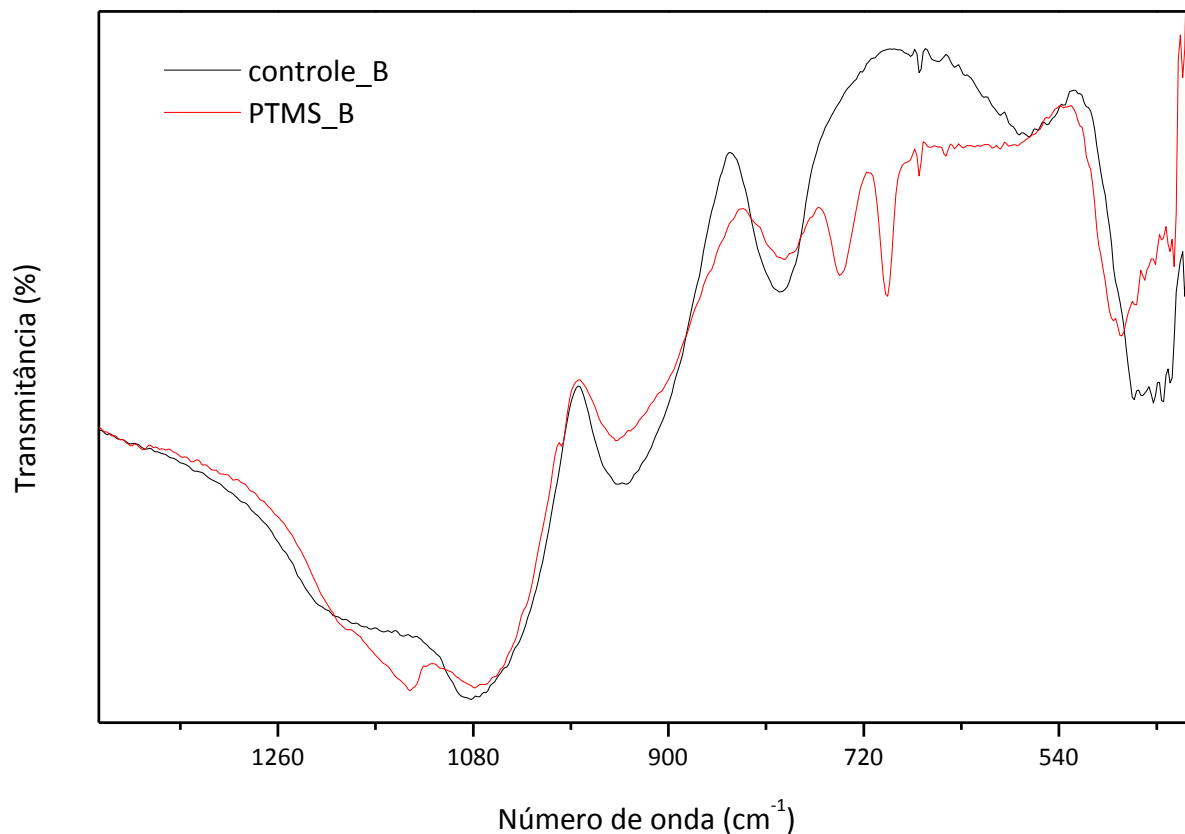
entanto, em materiais amorfos, como em uma sílica vítrea, o ombro associado ao modo LO pode ser observado mesmo a uma incidência normal pois, provavelmente devido à falta de organização de longo alcance, não existem modos LO e TO puros. A intensificação desse ombro em sílicas que apresentam porosidade está associada ao espalhamento do feixe de infravermelho de incidência normal em todas as direções, conduzindo à ativação do modo LO. (28; 29)



**Figura 4.3.** Bandas características dos modos TO e LO (ombro) para as amostras controle obtidas. Espectros adquiridos com 4 cm<sup>-1</sup> de resolução.

Para filmes finos a intensidade do modo LO<sub>as</sub> (ombro) eleva-se com o aumento da porosidade do óxido (28). Uma alteração marcante no respectivo modo vibracional pode ser visualizada na **Figura 4.4**, onde amostras sintetizadas com e sem

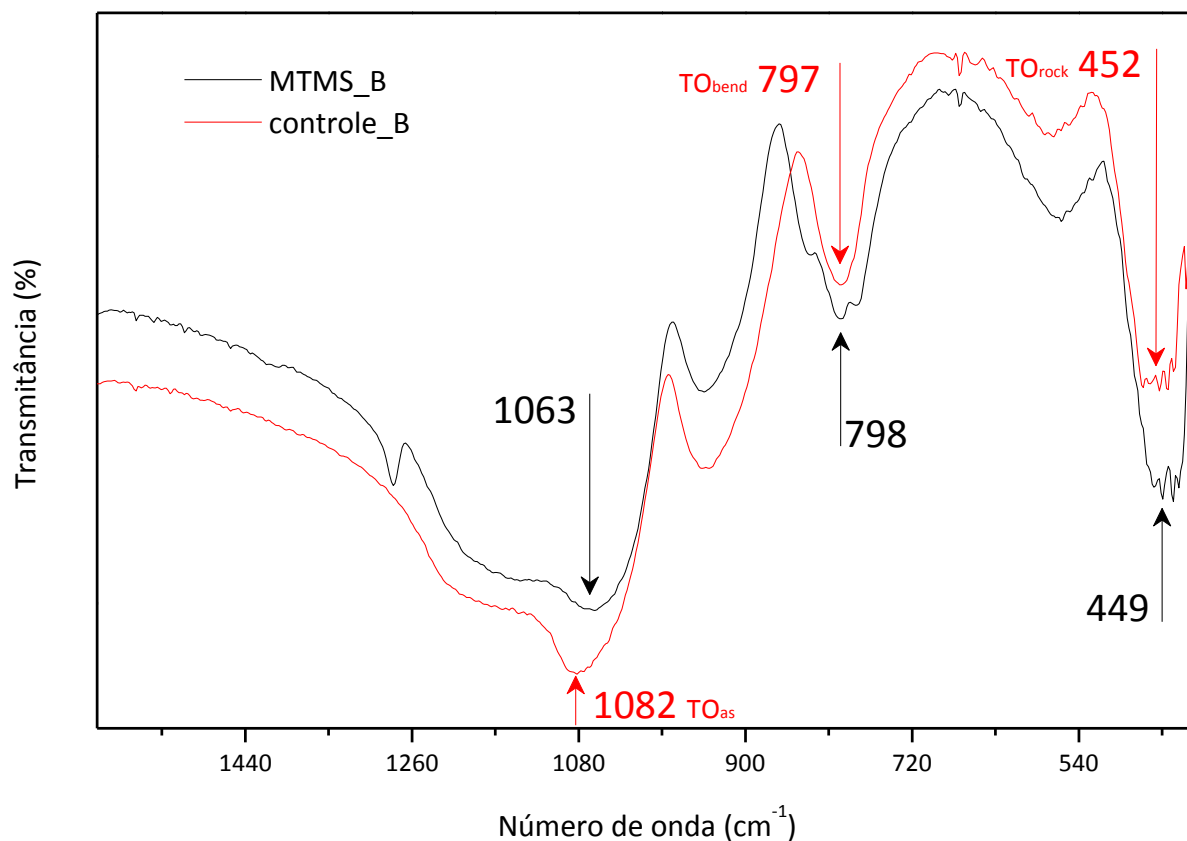
trimetoxi(fenil)silano, ambas na ausência de antocianinas, são comparadas.



**Figura 4.4.** Espectros de FTIR para amostras sintetizadas com (espectro vermelho) e sem trimetoxi(fenil)silano (espectro preto), ambas na ausência de antocianinas. Espectros adquiridos com  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução.

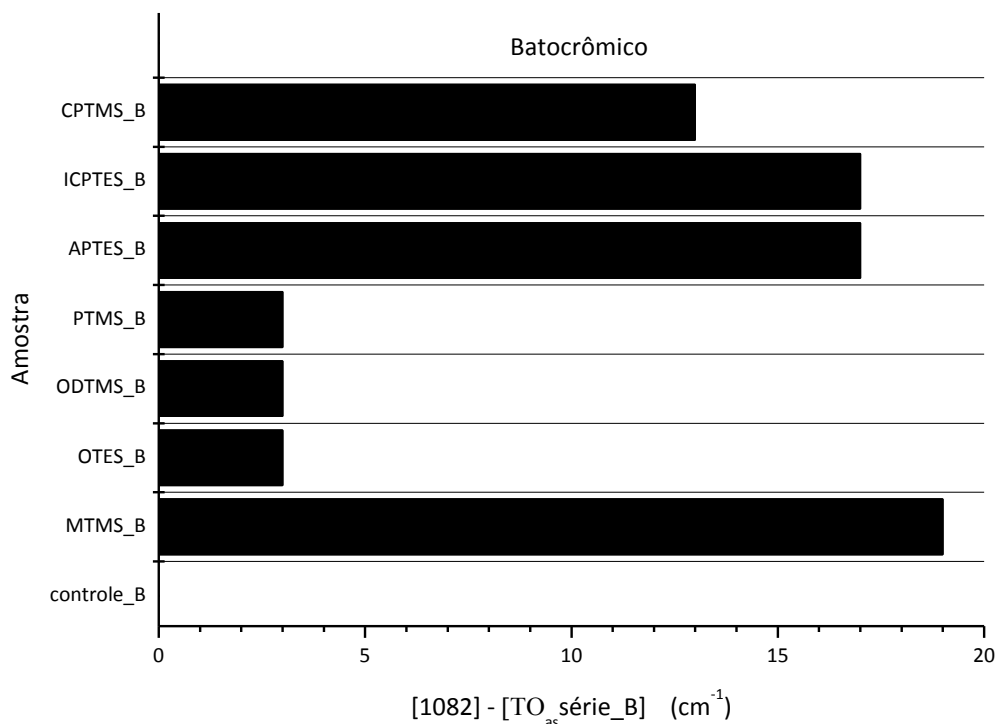
Os espectros de FTIR das amostras sintetizadas a partir de diferentes silanos e TEOS apresentam bandas em comum já descritas e atribuídas à vibração da rede do sólido. Esses modos vibracionais e aqueles originados pela introdução dos silanos funcionais são listados na **Tabela 4.1**. Dentre as bandas geradas pela estrutura da sílica, pode ser observado que, não raro, a presença de antocianinas ou dos silanos provoca deslocamentos naquela banda localizada em torno de  $1080\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{Si-O}$ ).

O modo  $TO_{rock}$  do tetraedro  $Si-O_4$ , no qual o movimento do átomo de oxigênio ocorre fora do plano  $Si-O-Si$ , e o modo  $TO_{Bend}$ , onde o movimento do átomo de oxigênio ocorre no plano e ao longo da bissetriz do ângulo formado em  $Si-O-Si$ , são caracterizados por não serem suscetíveis a mudanças estruturais, mantendo suas posições no espectro. Já o modo  $TO_{as}$ , no qual o átomo de oxigênio se move no plano  $Si-O-Si$  e em paralelo à linha  $Si---Si$ , mostra ser mais sensível a mudanças estruturais na matriz de sílica (30). Consonante a essas constatações, realizadas para filmes finos de óxido de silício, a **Figura 4.5** ilustra a alteração do modo  $TO_{as}$  em função da aplicação de trietoxi(metil)silano na síntese da amostra, o que possivelmente proporciona alterações estruturais mais significativas na rede do material em relação à amostra controle.



**Figura 4.5.** Espectros de FTIR para amostra MTMS\_B e controle\_B, adquiridos com 4 cm<sup>-1</sup> de resolução. 'B' indica a série de amostras sem antocianinas. Espectros adquiridos com 4 cm<sup>-1</sup> de resolução.

Ao empregar qualquer um dos silanos, é sempre observado um deslocamento do modo TO<sub>as</sub> para regiões de menor frequência. Ao subtrair do valor 1082 cm<sup>-1</sup> (relativo à amostra controle\_B) os valores de cada amostra para o mesmo modo vibracional, temos o gráfico apresentado na **Figura 4.6**.



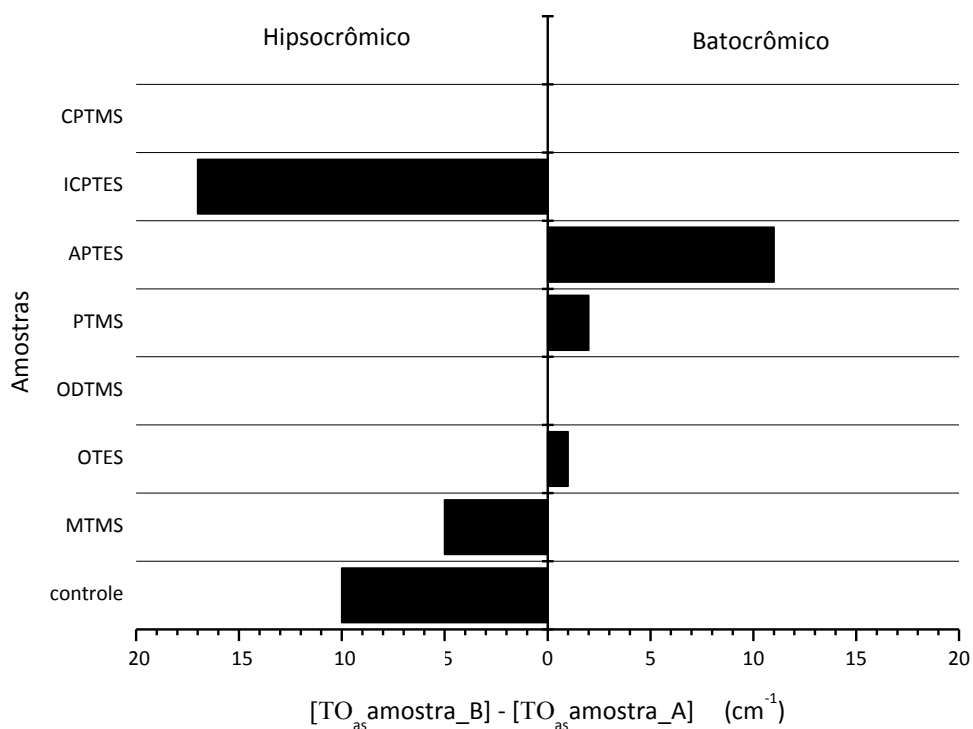
**Figura 4.6.** Deslocamentos do modo TO<sub>as</sub> para regiões de menor frequência decorrente do emprego de diferentes silanos.

Na **Figura 4.6** pode ser claramente visto que as sílicas contendo as funcionalidades metil (MTMS\_B, 1063 cm<sup>-1</sup>), aminopropil (APTES\_B, 1065 cm<sup>-1</sup>), isocianatopropil (ICPTES\_B, 1065 cm<sup>-1</sup>) e cloropropil (CPTMS\_B, 1069 cm<sup>-1</sup>) são as que apresentam os deslocamentos significativos do modo TO<sub>as</sub> em relação à amostra sintetizada sem alcoxisilanos (controle\_B, 1082 cm<sup>-1</sup>).

Os deslocamentos ocasionados em função da presença de antocianinas na síntese são apresentados na **Figura 4.7**. O valor para o modo TO<sub>as</sub> de cada amostra contendo antocianinas (série\_A) é subtraído do valor da respectiva amostra preparada sem antocianinas. Os deslocamentos significativos (em função da resolução de 4 cm<sup>-1</sup>) ocorrem para as amostras contendo as



funcionalidades isocianatopropil (ICPTES, 1065-1082  $\text{cm}^{-1}$ ), aminopropil (APTES, 1065-1054  $\text{cm}^{-1}$ ), controle (sem funcionalidade, 1082-1092  $\text{cm}^{-1}$ ) e metil (MTMS, 1063-1066  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 4.7.** Comportamento do modo TO<sub>as</sub> frente à adição de antocianinas à síntese. As barras representam a magnitude (em  $\text{cm}^{-1}$ ) do deslocamento das bandas.

**Tabela 4.1.** Frequências vibracionais características ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as amostras sintetizadas com diferentes silanos.

Tipo de vibração	Unidade estrutural	ANT	Controle		MTMS <sup>b</sup>		OTES <sup>c</sup>		ODTMS <sup>d</sup>		PTMS <sup>e</sup>		APTES <sup>f</sup>		ICPTES <sup>g</sup>		CPTMS <sup>h</sup>		
			A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
$\nu\text{C}=\text{C}$ O-H	O-H interações	com	3340																
$\nu\text{C}-\text{H}$	$-\text{CH}_2$													~2960	~2960	~2940	~2940	~2960	~2960
$\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{H}$	$-\text{CH}_3$		2957 <sup>a</sup>			2974	2979	2958	2957	2956	2956								
$\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{H}$	$-\text{CH}_2$		2919					2926	2926	2919	2919								
$\nu_s\text{C}-\text{H}^a$	$-\text{CH}_3$							2871	2873	2872	2871								
$\nu_s\text{C}-\text{H}$	$-\text{CH}_2$		2849					2856	2856	2849	2850								
$\nu\text{C}=\text{O}$	RCOOR'		1730																
$\delta\text{H}-\text{O}-\text{H}$	H-O-H			1641	1641	1647	1647	1635	1637	1635	1638	1636	1637	1640	1635			1639	1641
$\nu\text{C}=\text{O}$	$-\text{COOH}$		1618																
$\nu_s\text{C}=\text{C}$	$-\text{C}_6\text{H}_5$											1595	1597						
$\delta_s\text{N}-\text{H}$	$-\text{NH}_2$													1547	1540				
$\delta\text{C}-\text{H}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$													1471	1471				
														e	e				
														1454	1456				
$\delta\text{C}-\text{H}$	$-\text{CH}_2$							1468	1467	1468	1468								
$\delta_{\text{as}}\text{C}-\text{H}$	$-\text{CH}_3$																		
$\delta\text{C}-\text{H}$	$-\text{CH}_2$		1448													1447	1448	1441	1441
$\nu\text{C}=\text{C}$	$-\text{C}_6\text{H}_5$											1433	1433						
$\delta\text{C}-\text{H}$	Si-R				1405	1405	1409	1406	1408	1407				1415	1415			1414	1412
$\delta_s\text{C}-\text{H}$	$-\text{CH}_3$		1382					1380	1377	1378	1379								
$\delta_s\text{C}-\text{H}$	Si- $\text{CH}_3$				1281	1280													
$\delta\text{C}-\text{O}$ e $\delta\text{O}-\text{H}$	alcoóis, açúcares e ácidos orgânicos		1180-950																
$\nu_{\text{as}}\text{Si}-\text{O}$	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$			1092	1082	1066	1063	1078	1079	1079	1079	1077	1079	1054	1065	1082	1065	1069	1069
$\nu_s\text{Si}-\text{O}$	$\equiv\text{Si}-\text{OH}$			944	944	941	945	945	948	949	949	946	946	956	956	945	948	943	941
$\nu_s\text{Si}-\text{O}$	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$			797	797	797	798	796	802	803	803	794	792	794	795	794	803	800	800
$r\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2$							724	722	721	721								
$r\text{C}-\text{H}$	$-\text{C}_6\text{H}_5$											742	743						
$\phi\text{C}-\text{H}$	$-\text{C}_6\text{H}_5$											699	700						
$\nu\text{C}-\text{Cl}$	$-\text{CH}_2-\text{Cl}$																	700	700
$\nu\text{N}=\text{C}=\text{O}$	$-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$															1269	1273		

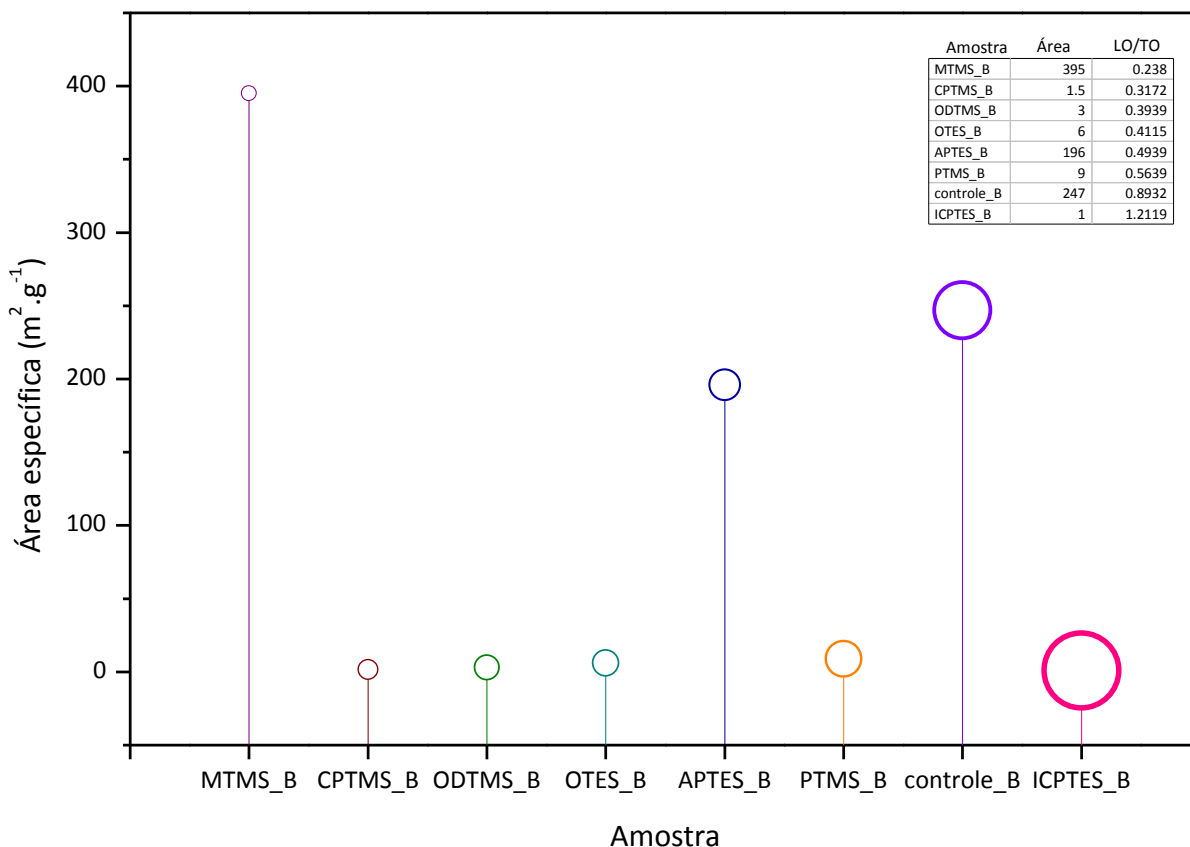
$\nu$ , estiramento;  $\nu_s$ , estiramento simétrico;  $\nu_{\text{as}}$ , estiramento assimétrico;  $\delta$ , deformação;  $\delta_s$ , deformação simétrica;  $\delta_{\text{as}}$ , deformação assimétrica;  $\nu_p$ , estiramento no plano;  $\phi$ , deformação fora do plano do anel;  $r$ , rocking; <sup>a</sup>ombro, b (33; 34; 35), c (27; 36), d (37), e (27; 38; 39; 40), f (41; 42), g (43; 44; 45), h (46; 47).

## 4.2. Porosidade e o espectro vibracional das matrizes de sílica

As constatações envolvendo a ativação do modo LO foram feitas para filmes finos, (28; 29) mas o modo vibracional LO também é observado em amostras de maior volume. Para filmes finos a razão entre as intensidades  $LO_{as}/TO_{as}$  pode ser empregada como uma medida semi-quantitativa da porosidade do material, evidenciando que: quanto mais poroso o material, maior a sua área e maior a razão entre intensidades. Apesar disso, deconvoluindo os espectros de infravermelho das amostras da série B na região compreendida entre 980 e 1550  $cm^{-1}$  e tomando a razão  $LO_{as}/TO_{as}$  chegamos a resultados que não condizem com o comportamento observado para o modo LO em relação à porosidade em filmes finos.

A **Figura 4.8** compara a tendência obtida a partir dos dados de FTIR à área específica ( $m^2.g^{-1}$ ) obtida por adsorção de nitrogênio (BET). O tamanho dos círculos representa o valor de  $LO_{as}/TO_{as}$  enquanto os valores para a área estão na ordenada, ou seja, quanto maior a altura em que o círculo se encontra, maior é a sua área. Os círculos estão em ordem crescente de tamanho, pois as amostras estão em ordem crescente da razão entre as intensidades  $LO_{as}/TO_{as}$ .

No gráfico da **Figura 4.8**, fica clara a inexistência de uma relação entre a razão  $LO_{as}/TO_{as}$  e a área específica das amostras. Caso houvesse tal relação, observaríamos o crescimento concomitante da altura do círculo e do seu tamanho, ou seja, o maior círculo corresponderia ao maior valor de área específica, o que não é verificado.



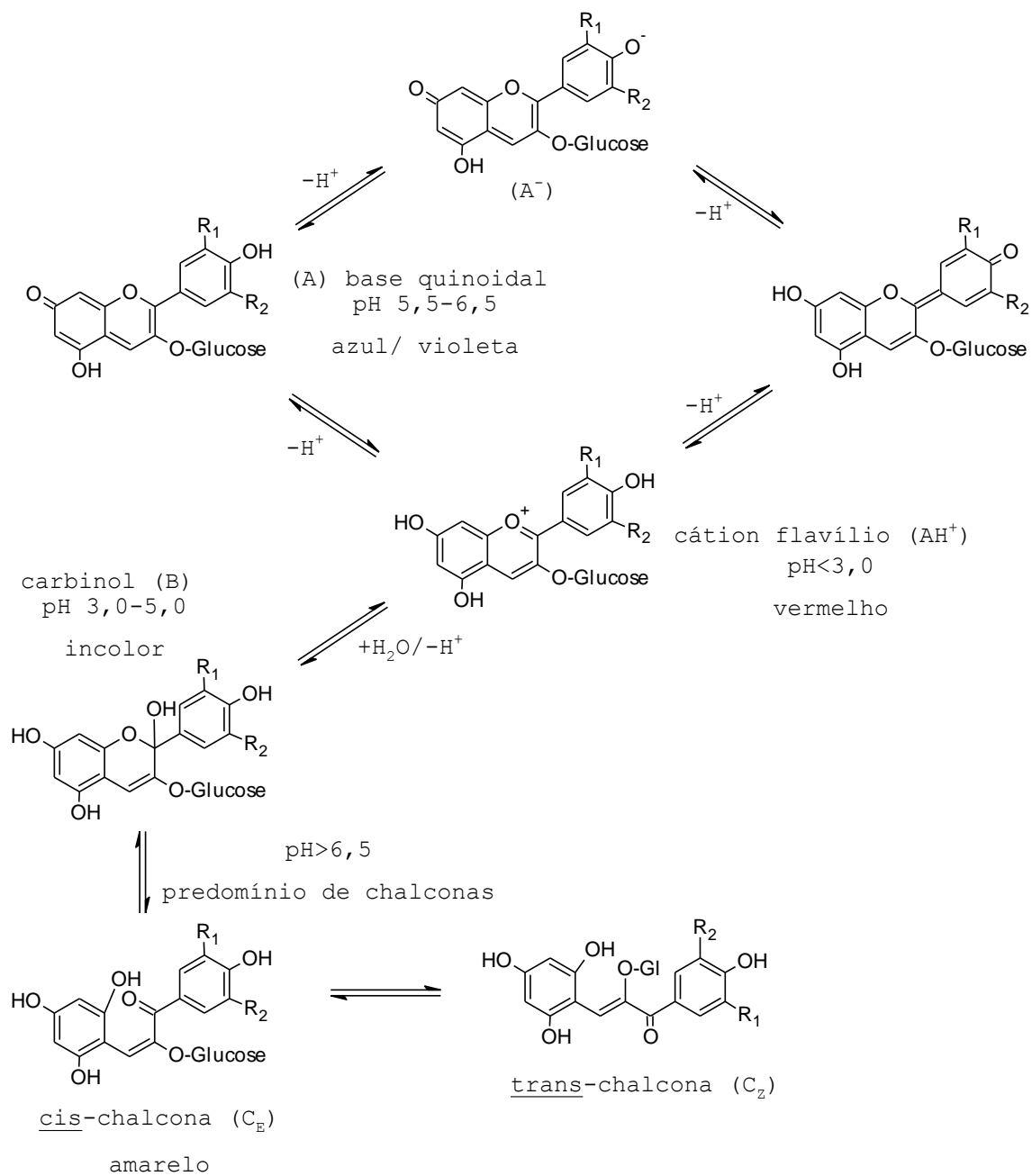
**Figura 4.8.** Comparativo entre a tendência sugerida por FTIR (representada pelo tamanho do círculo) e a área específica obtida por adsorção de nitrogênio.

Em resumo, a caracterização realizada por FTIR apenas confirma a presença das funcionalidades conferidas pelos organoalcoxisilanos, mas o que pode ser dito com relação à presença das antocianinas e à integridade de suas moléculas? Para esclarecer esses pontos, os sistemas foram analisados por espectrofotometria de UV-Vis e CSLM, objetos de discussão das próximas seções.

### 4.3. Antocianinas

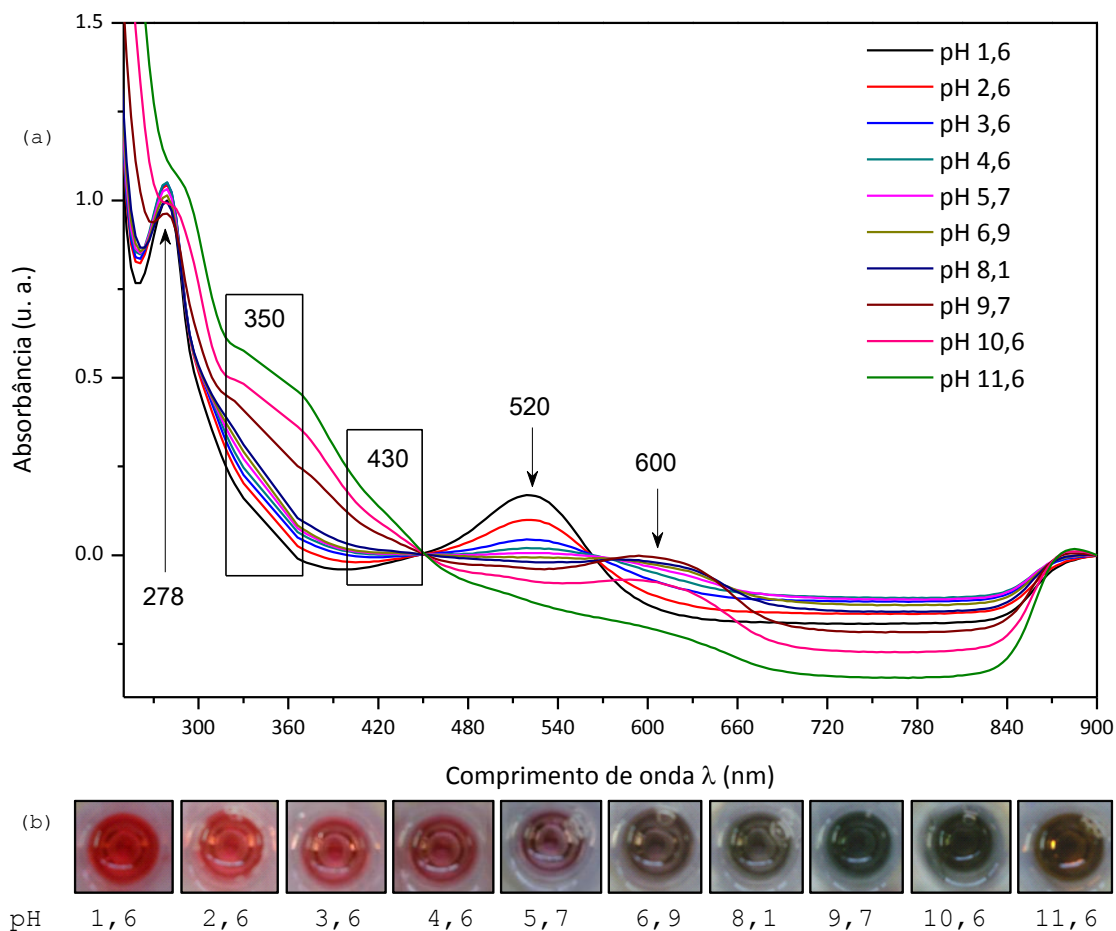
#### 4.3.1. Cores e equilíbrios dependentes do pH

Variações de pH induzem a transformações estruturais nas antocianinas que afetam sua coloração. Em solução, as antocianinas existem em quatro diferentes formas: o cátion flavílio (vermelho), a base quinoidal (azul ou violeta), a base carbinol (incolor), e a chalcona (amarela). Em soluções ácidas, com valores de pH menores que três, as antocianinas apresentam uma coloração vermelha intensa e existem na forma do cátion flavílio (**Esquema 4.1**). Na faixa de pH compreendida entre 3,0-5,5, o cátion flavílio e a base carbinol coexistem. A estabilidade das antocianinas, bem como a intensidade da cor, diminui em direção a um pH neutro, sendo predominantemente encontrada a forma básica quinoidal. Em valores de pH maiores que 6,5, tem-se o equilíbrio entre o cátion flavílio e a forma carbinol (incolor), a qual está em equilíbrio com a chalcona (48).



**Esquema 4.1.** Equilíbrios em função do pH para as antocianinas (48). Adaptado de Brouillard e Lang (48).

A **Figura 4.9** apresenta os espectros de UV-Vis para o extrato de antocianinas em solução aquosa em diferentes valores de pH.

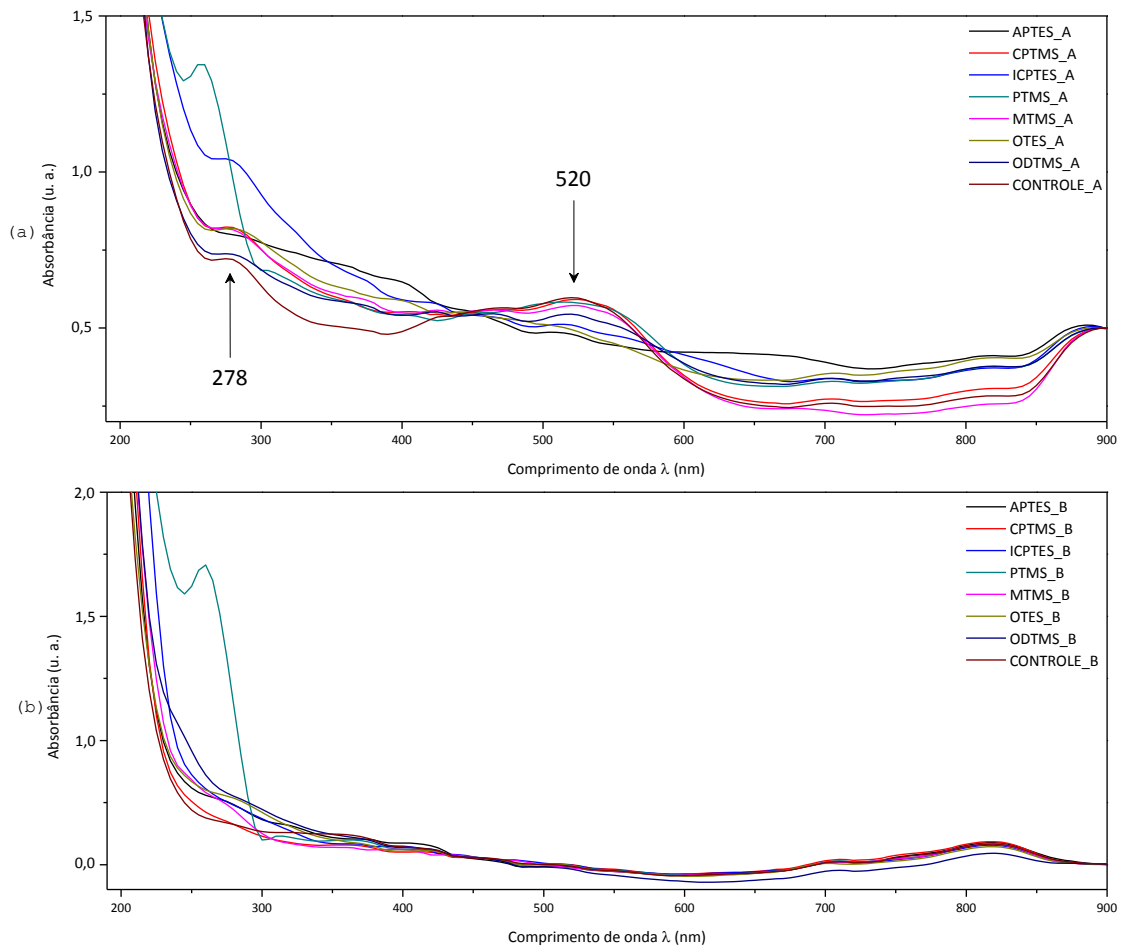


**Figura 4.9.** a) Espectros de UV-Vis e b) coloração do extrato contendo distintas antocianinas em diferentes valores de pH.

Em meio ácido (pH = 1,6 - 3,6) pode ser visualizada a absorção característica do cátion flavílio em  $\lambda_{\max} = 520$  nm. A banda em  $\lambda_{\max} = 278$  nm decorre da absorção característica da base carbinol (B). Entre pH 4,6 e 6,9, a banda de absorção relativa à estrutura do cátion flavílio desaparece. Em valores de pH superiores a 6,9, pode ser observada uma banda em  $\lambda_{\max} = 600$  nm relativa à absorção da estrutura da base quinoidal ionizada ( $A^-$ ) e dois ombros, em 350 nm e 430 nm, decorrente da absorção das formas ionizadas da chalcona 'Z' ( $C_Z^-$ ) e 'E' ( $C_E^-$ ) respectivamente (representadas no **Esquema 4.1**). (49)

### 4.3.2. Dopagem de sílicas híbridas

Quando analisamos os espectros de UV-Vis das amostras preparadas com (A) e sem (B) antocianinas podemos visualizar as bandas  $\lambda_{\max} = 520$  nm e  $\lambda_{\max} = 278$  nm indicando a incorporação desses compostos.



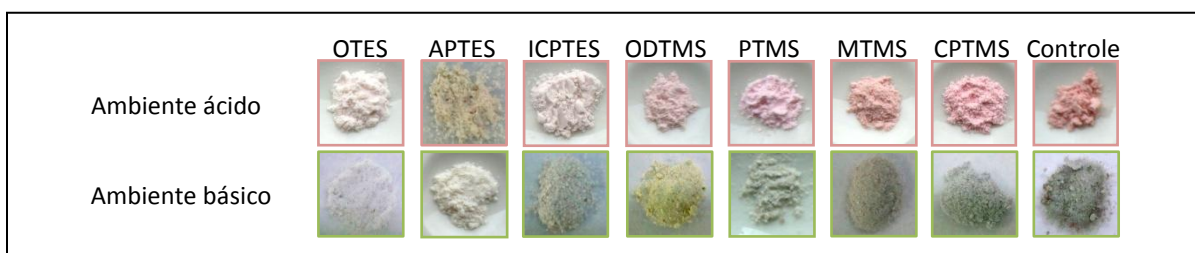
**Figura 4.10.** Espectros de DRS para as amostras sólidas sintetizadas com (a) e sem (b) antocianinas.

A presença dessas bandas nesses valores de  $\lambda_{\max}$  deve-se ao fato das sínteses serem conduzidas em meio ácido. Com relação à amostra APTES\_A, a qual foi sintetizada utilizando na rota um silano contendo uma funcionalidade básica, não foram observadas tais bandas e a cor da amostra diferiu consideravelmente das demais, apresentando uma tonalidade



verde (**Figura 4.11**). A cor avermelhada, característica das antocianinas (contendo grupos glicosídeos substituídos na posição três) sob valores de pH ácidos, é verificada nas demais amostras. Em outras palavras, à exceção da amostra contendo a funcionalidade 3-aminopropil, os silanos não são capazes de provocar mudanças eletrônicas passíveis de serem percebidas visualmente.

Para verificar a integridade das moléculas do corante, além de ser observada a cor avermelhada característica das antocianinas em meio ácido, foi investigada a alteração da cor das amostras ao submetê-las a um vapor básico ( $\text{NH}_3$ ) (para a amostra APTES\_A, foi empregado vapor ácido ( $\text{HCl}$ )). A **Figura 4.11** apresenta as fotografias para esse teste qualitativo.

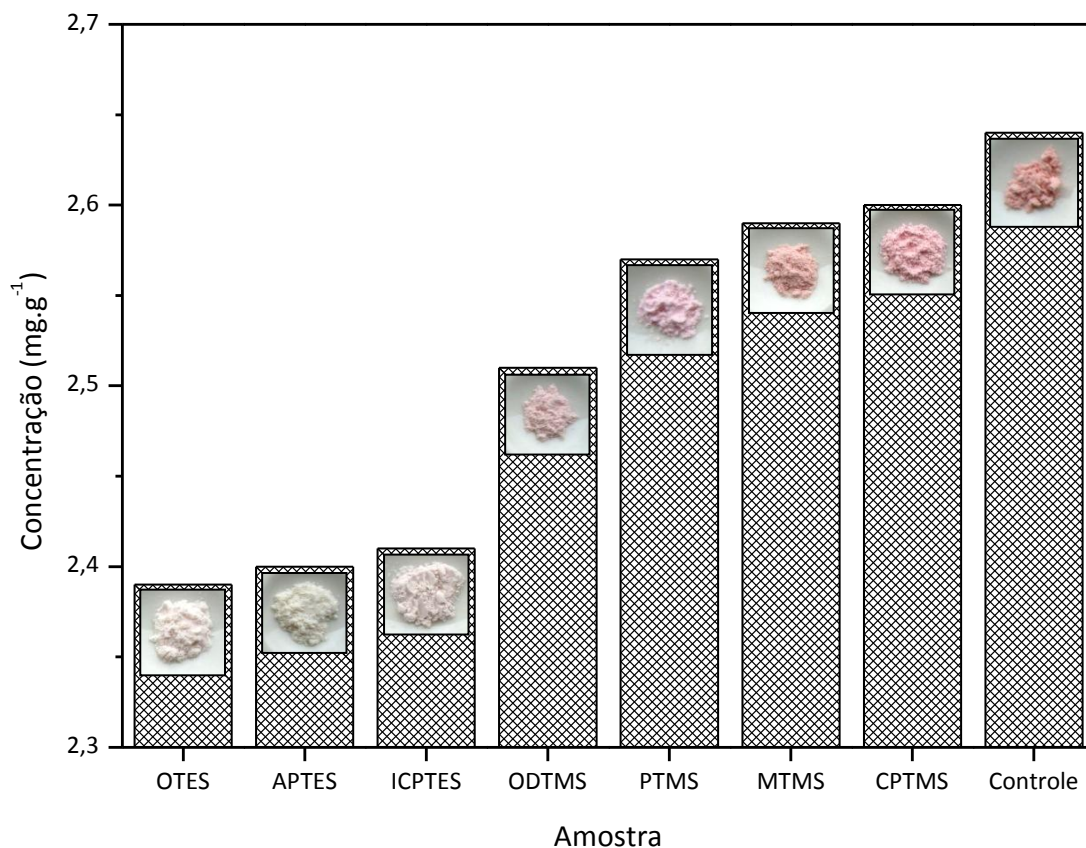


**Figura 4.11.** Coloração das amostras (série\_A) em ambiente ácido e em ambiente básico.

Como pode ser claramente visualizado (**Figura 4.11**), a alteração de cor é significativa, indicando que as moléculas do corante se mantêm funcionais mesmo depois de incorporadas, independentemente da natureza do organoalcoxisilano empregado.

Ao determinar semi-quantitativamente a concentração de antocianinas nas amostras, pôde ser verificado que essa está relacionada com o tipo de silano empregado. Na **Figura 4.12** observa-se que as amostras com um menor teor de antocianinas apresentam uma coloração avermelhada menos intensa que as com um teor maior, e que isso varia em função da natureza do

organoalcoxisilano, a qual é definida pela funcionalidade (*organo*) e pelo tipo de grupo hidrolisável (*alcoxi*).



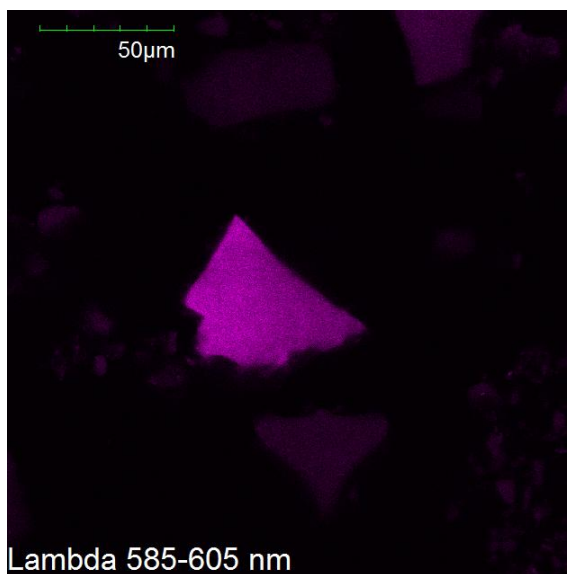
**Figura 4.12.** Concentrações de antocianinas e coloração das amostras.

Essa oscilação do teor de antocianinas parece não estar relacionada ao ambiente químico proporcionado, uma vez que temos teores distintos para amostras com funcionalidades quimicamente semelhantes (como os grupos octil e octadecil). No entanto, teores maiores são observados para amostras sintetizadas com organoalcoxisilanos contendo partes hidrolisáveis do tipo metoxi, sugerindo, dessa forma, que a incorporação de uma maior quantidade de antocianinas estaria relacionada ao emprego desses organoalcoxisilanos.

### 4.3.3. Distribuição nos sólidos gerados

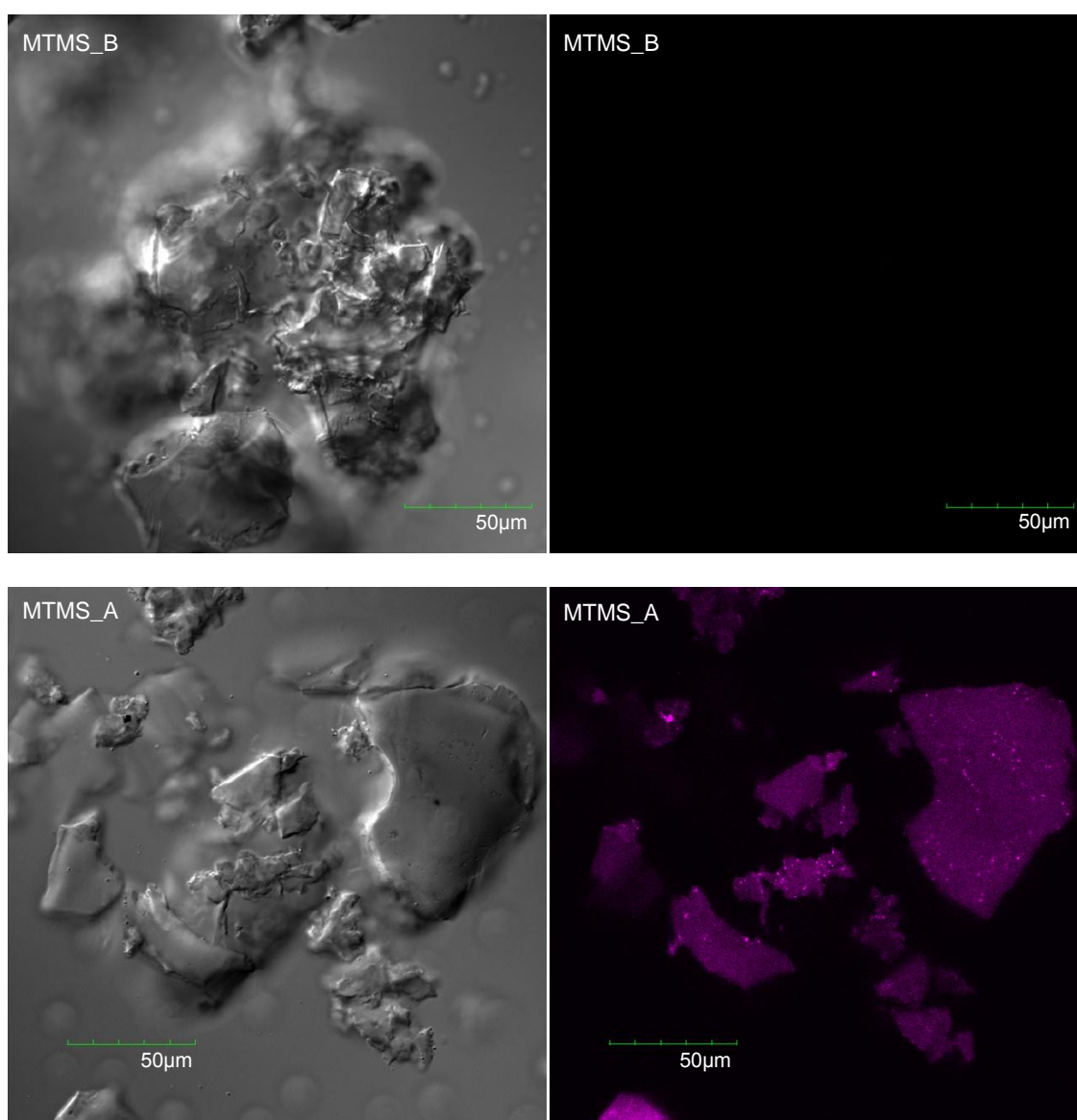
A microscopia confocal de varredura a laser (CSLM ou, simplesmente, microscopia confocal) fornece imagens baseadas na fluorescência emitida pela amostra, proporcionando magnificações típicas da microscopia óptica. Utilizando o laser de comprimento de onda igual a 559nm, as moléculas de antocianinas foram excitadas, e, por meio da leitura (detecção) seqüencial da intensidade da fluorescência em intervalos de comprimento de onda pré-definidos, encontrou-se o máximo de emissão do corante utilizado.

A **Figura 4.13** apresenta a micrografia observada no intervalo de comprimento de onda em que a intensidade é máxima. A cor (magenta) é arbitrariamente escolhida, no próprio *software* de aquisição de dados (FV10-ASW).



**Figura 4.13.** Intervalo de comprimento de onda em que a intensidade da fluorescência das antocianinas é máxima.

Para uma amostra sintetizada sem o corante não é observada qualquer fluorescência. A **Figura 4.14** exhibe isso comparando amostras preparadas com o mesmo organoalcoxisilano na ausência e na presença de antocianinas. Para a amostra MTMS\_A é apresentado apenas um plano focal (*slice*) de 1,0  $\mu\text{m}$  de profundidade. A intensidade resultante (da projeção em **z**) de vários planos focais (selecionado em 1,0  $\mu\text{m}$  de espessura, cada), obtidos em uma profundidade total de 77  $\mu\text{m}$ , pode ser visualizada na imagem MTMS\_A da **Figura 4.15**.



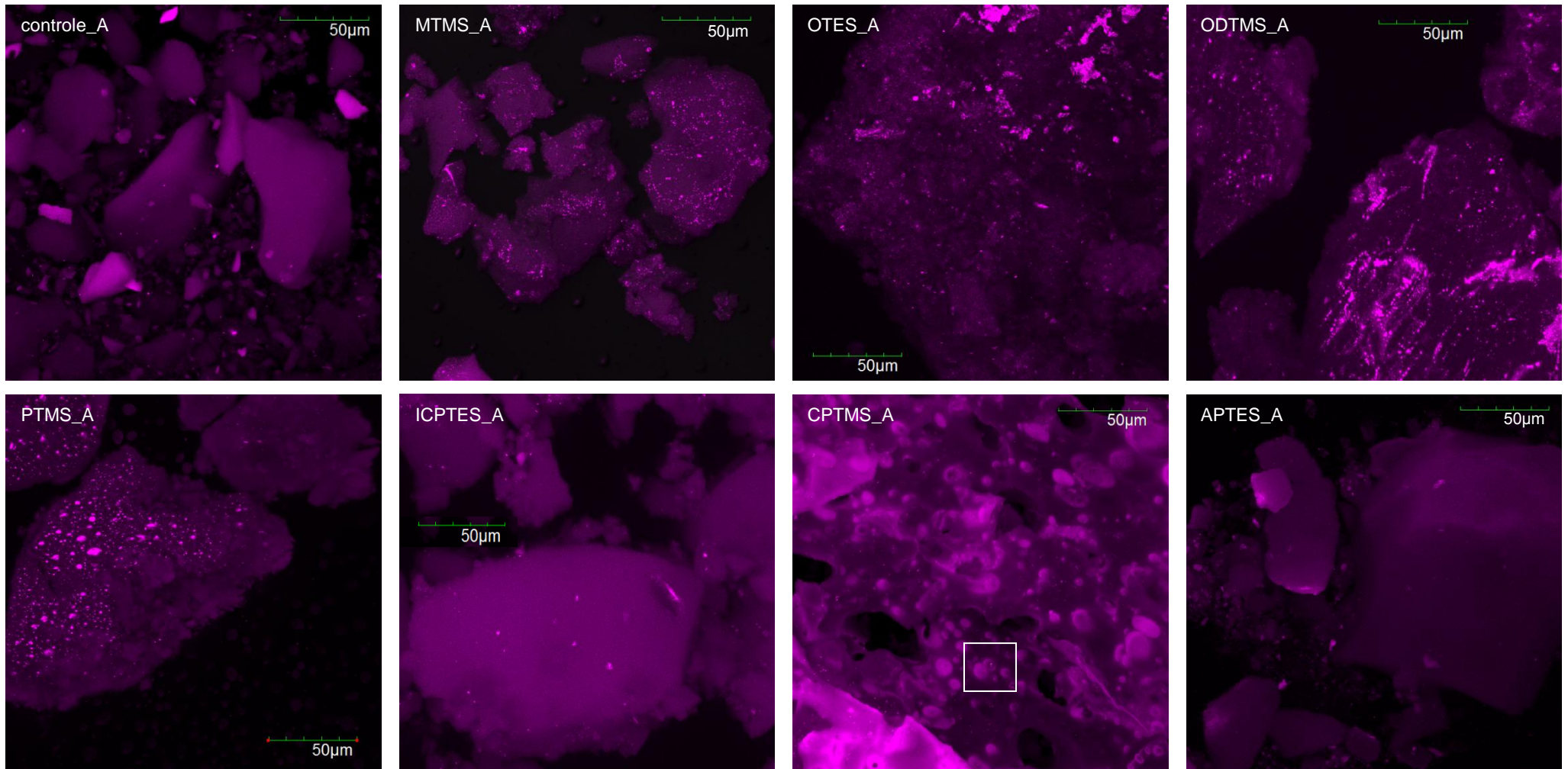
**Figura 4.14.** Comparação entre amostras sintetizadas com o mesmo organoalcoxisilano na ausência (MTMS\_B) e na presença (MTMS\_A) de antocianinas.

Pela imagem da amostra MTMS\_A é possível verificar que a fluorescência é observada em toda extensão do grão, o que significa a existência de antocianinas em todo o volume do sólido.

Na **Figura 4.15**, são apresentadas as micrografias para as amostras brutas (as quais foram submetidas apenas às etapas de lavagem e secagem, sem moagem). Cada imagem representa uma projeção em **z** da intensidade adquirida para todos os planos focais. Através dessas micrografias é possível ver grandes grãos, de diferentes tamanhos, originados no colapso da estrutura do gel durante o processo de secagem.

Uma vez que, para cada amostra, variou-se a potência dos lasers e a atenuação do ganho de sinal, as intensidades do brilho das imagens não são comparáveis a ponto de indicar a amostra com maior (ou com menor) teor de antocianinas incorporado. Entretanto, diferenças no teor do corante em uma mesma imagem podem ser claramente visualizadas, onde regiões de maior concentração apresentam um brilho mais intenso.

Assim sendo, configuram-se dois extremos: o das amostras controle\_A, ICPTES\_A e APTES\_A, que apresentam uma distribuição uniforme e homogênea das antocianinas em seus grãos; e o das amostras ODTMS\_A e OTES\_A, que apresentam aglomerados disformes e de maior tamanho com relação às demais amostras.

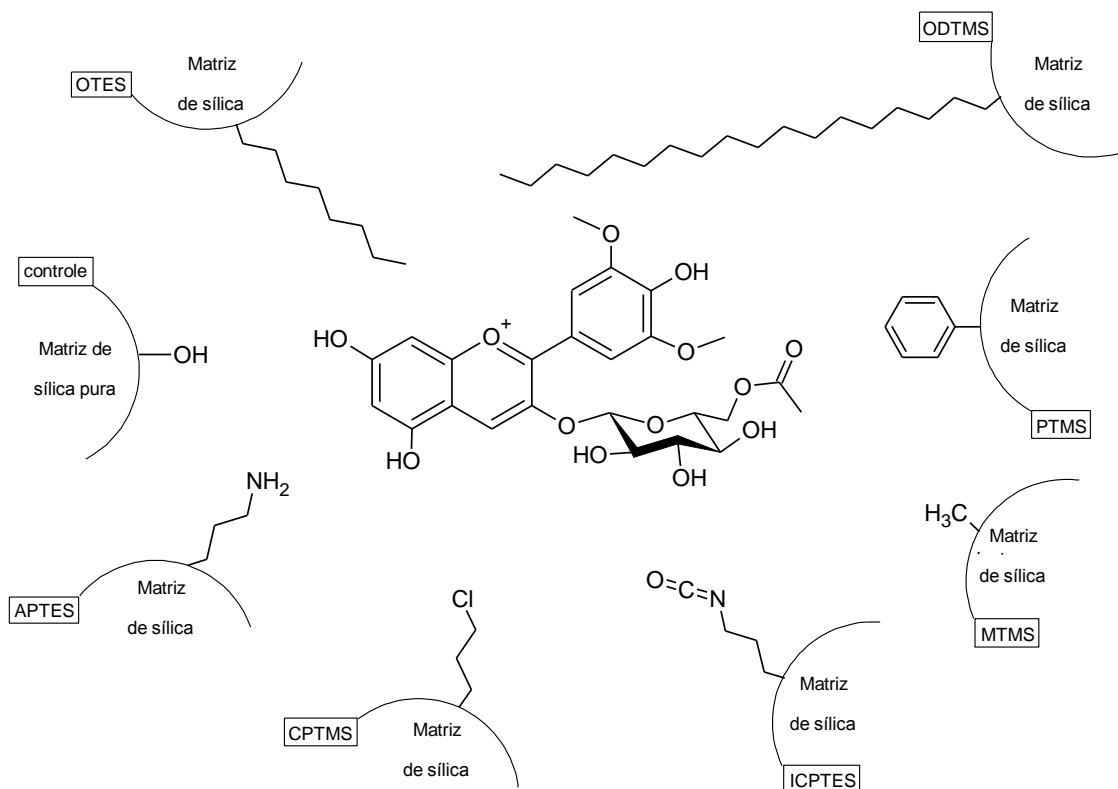


**Figura 4.15.** Micrografias obtidas por CSLM para as amostras preparadas com antocianinas.

Inicialmente, poderíamos esperar teores maiores para amostras contendo funcionalidades capazes de estabelecer interações mais fortes com as antocianinas, e que isso poderia se traduzir no acúmulo de antocianinas em domínios aleatórios, como observado. Poderíamos suspeitar, ainda, que as amostras cujos grãos revelam, em seu interior, regiões de brilho mais intenso (ou seja, revelam uma matriz "supersaturada" em antocianinas), apresentam um maior teor do corante.

O **Esquema 4.2** apresenta as funcionalidades dos organoalcoxisilanos conferidas à matriz de sílica e, para fins de visualização de potenciais interações, a molécula de antocianina mais abundante no extrato utilizado (malvidina).

Dentre as interações possíveis para as funcionalidades disponíveis (van der Waals e ligações de hidrogênio), espera-se que as ligações de hidrogênio interajam mais fortemente com as moléculas de antocianinas. Assim, as matrizes contendo  $\equiv\text{Si-OH}$ ,  $\equiv\text{Si-(CH}_2)_3\text{-N=C=O}$  e  $\equiv\text{Si-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$  deveriam apresentar os maiores teores do corante, mas, no entanto, de acordo com os dados obtidos por DRS, essa relação não é verificada. Da mesma forma, desfaz-se a idéia de que os maiores teores seriam encontrados em amostras com matrizes supersaturadas, como, por exemplo, em OTES\_A, a qual, na realidade, possui o menor teor de antocianinas.



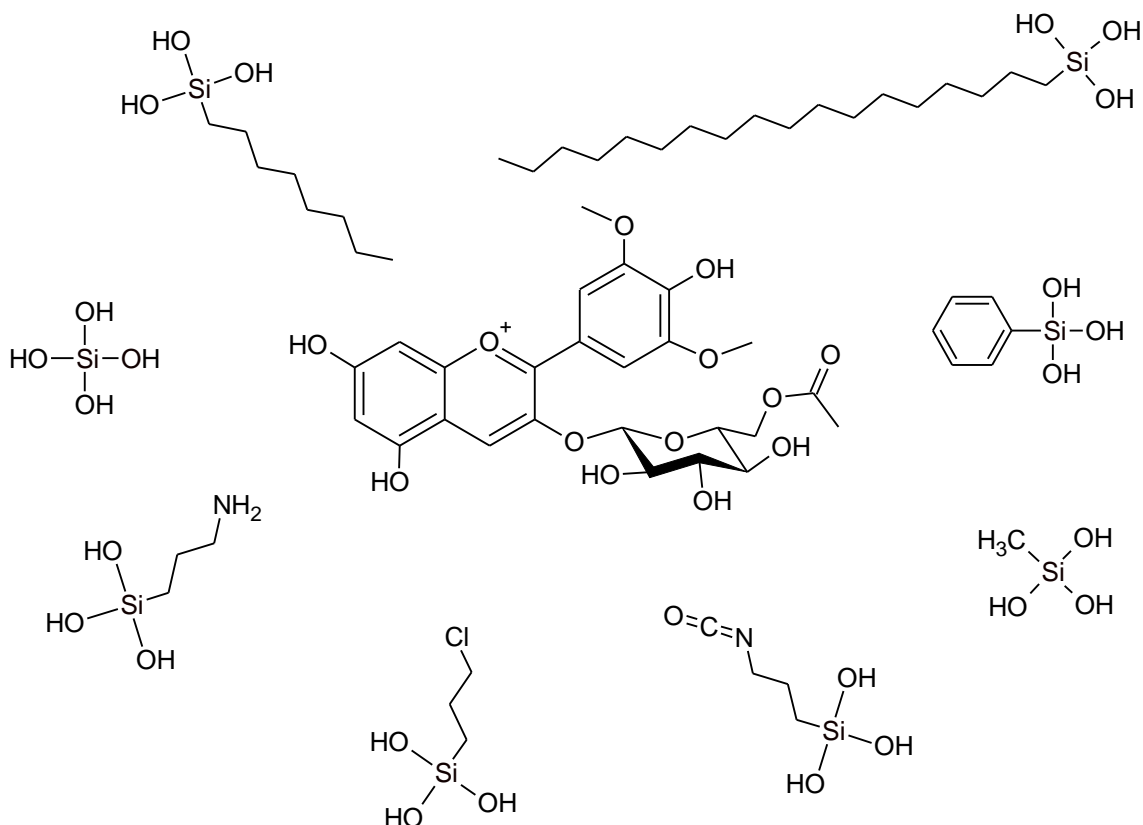
**Esquema 4.2.** Representação das funcionalidades conferidas à matriz de sílica a cada uma das amostras. No centro se encontra a molécula da antocianina malvidina.

Como mencionado anteriormente (e visualizado na **Figura 4.15**), as amostras controle\_A, ICPTES\_A e APTES\_A, que apresentam uma distribuição uniforme e homogênea das antocianinas em seus grãos, são, justamente, aquelas contendo funcionalidades capazes de estabelecer ligações de hidrogênio com as moléculas de antocianinas.

No **Esquema 4.3**, podemos ver que, na prática, durante a reação, todos os precursores podem estabelecer ligações de hidrogênio com as moléculas do corante, mas somente três podem fazê-lo após elevado grau de condensação (após a formação da rede de sílica, ilustrado do **Esquema 4.2**). Claro que, em virtude dos precursores serem utilizados em uma razão de organoalcoxisilano:TEOS igual a 1:3, todas as amostras possuem algum grupo silanol (Si-OH) em sua superfície; mas um número



consideravelmente maior de ligações de hidrogênio é somente estabelecido nas matrizes onde predominam o grupo Si-OH ou a coexistência desse com as funcionalidades  $-(CH_2)_3-N=C=O$  e  $-(CH_2)_3-NH_2$ .

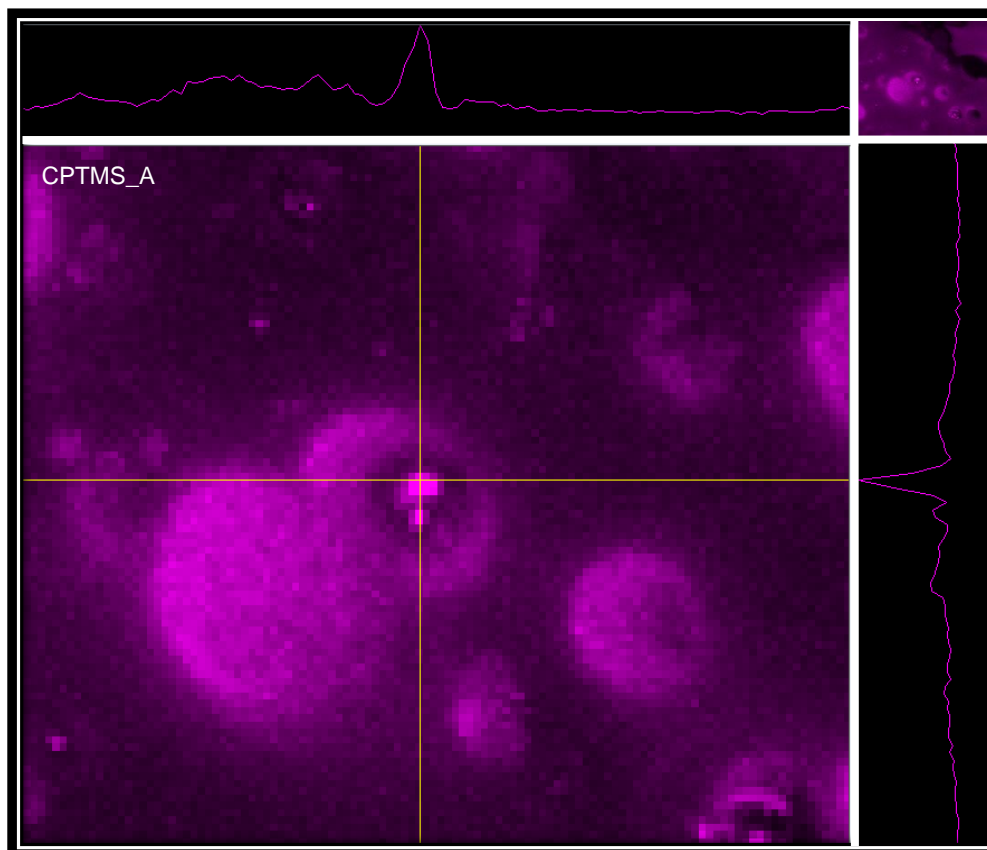


**Esquema 4.3.** Espécies precursoras hidrolisadas e a molécula da antocianina malvidina.

Assim sendo, a parte funcional dos organoalcoxisilanos não está agindo no sentido de fixar um maior teor de antocianinas na matriz, mas atuando como um agente de dispersão do corante.

A **Figura 4.15** mostra uma tendência entre as funcionalidades  $-CH_3$ ,  $-C_6H_5$ ,  $-C_8H_{17}$  e  $-C_{18}H_{37}$  contidas nas amostras MTMS\_A, PTMS\_A, OTES\_A e ODTMS\_A, respectivamente, de apresentar aglomerados maiores em função das dimensões do grupo apolar. Sugerindo que, quanto maior seu tamanho, mais difícil se torna a dispersão das antocianinas.

A amostra contendo a funcionalidade  $-(\text{CH}_2)_3\text{-Cl}$  apresenta uma característica interessante: as antocianinas aparentam estar homogeneamente distribuídas, entretanto, são observadas vesículas de brilho mais intenso, e, em grande parte delas, verifica-se uma concentração mais elevada em seu interior e na interface com o restante da matriz (**Figura 4.16**). Aqui, o cloro, apreciavelmente eletronegativo, mas incapaz de estabelecer uma ligação da mesma força que a ligação de hidrogênio, interage com as antocianinas por forças de van der Waals mais intensas que as funcionalidades apolares. Atuando, dessa forma, na dispersão das antocianinas, mas não com a mesma eficiência dos grupos  $\equiv\text{Si-OH}$ ,  $\equiv\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-N=C=O}$  e  $\equiv\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ .



**Figura 4.16.** Detalhe de uma vesícula encontra na amostra CPTMS\_A.

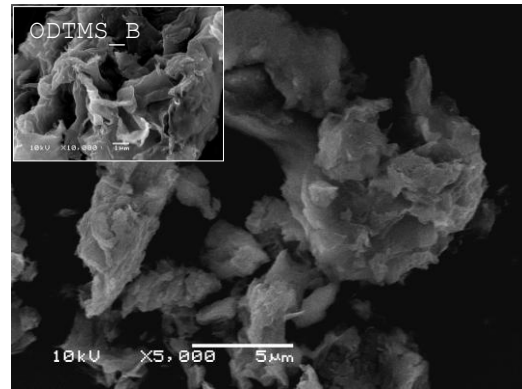
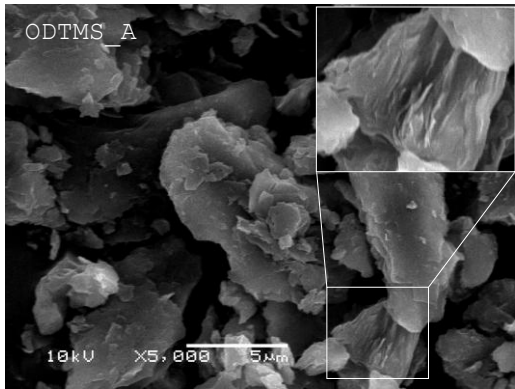
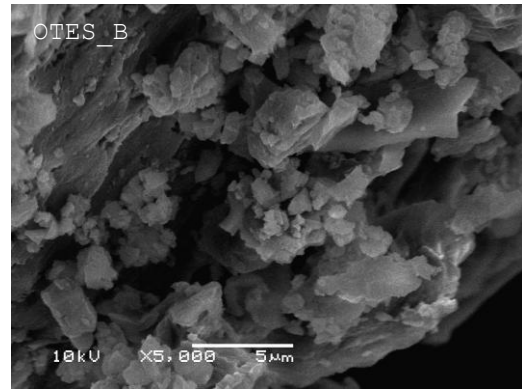
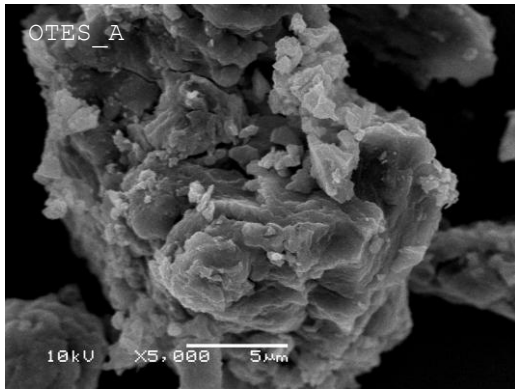
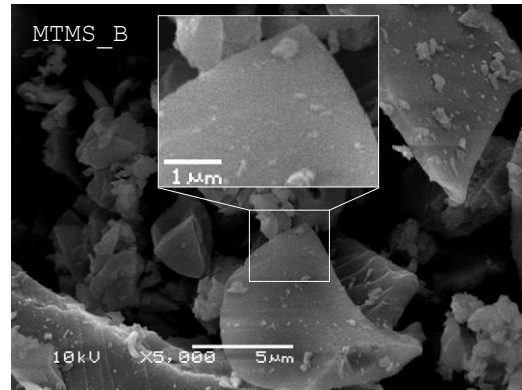
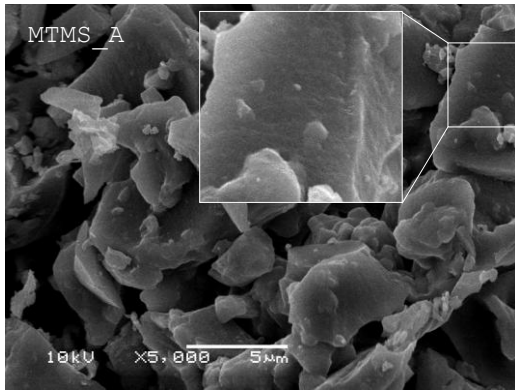
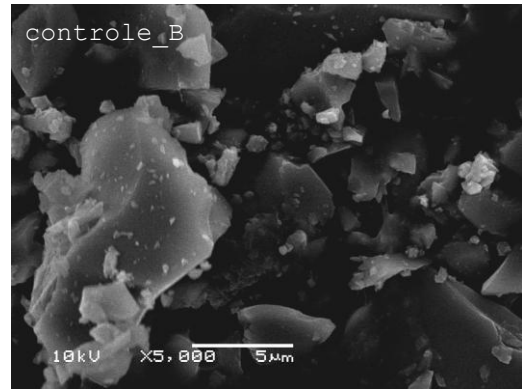
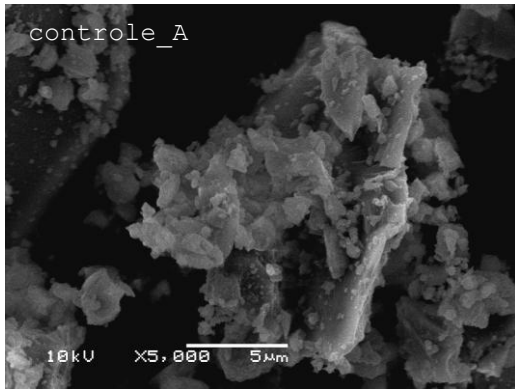
A microscopia confocal revela que, em grades grãos, obtidos diretamente da secagem dos géis a temperatura

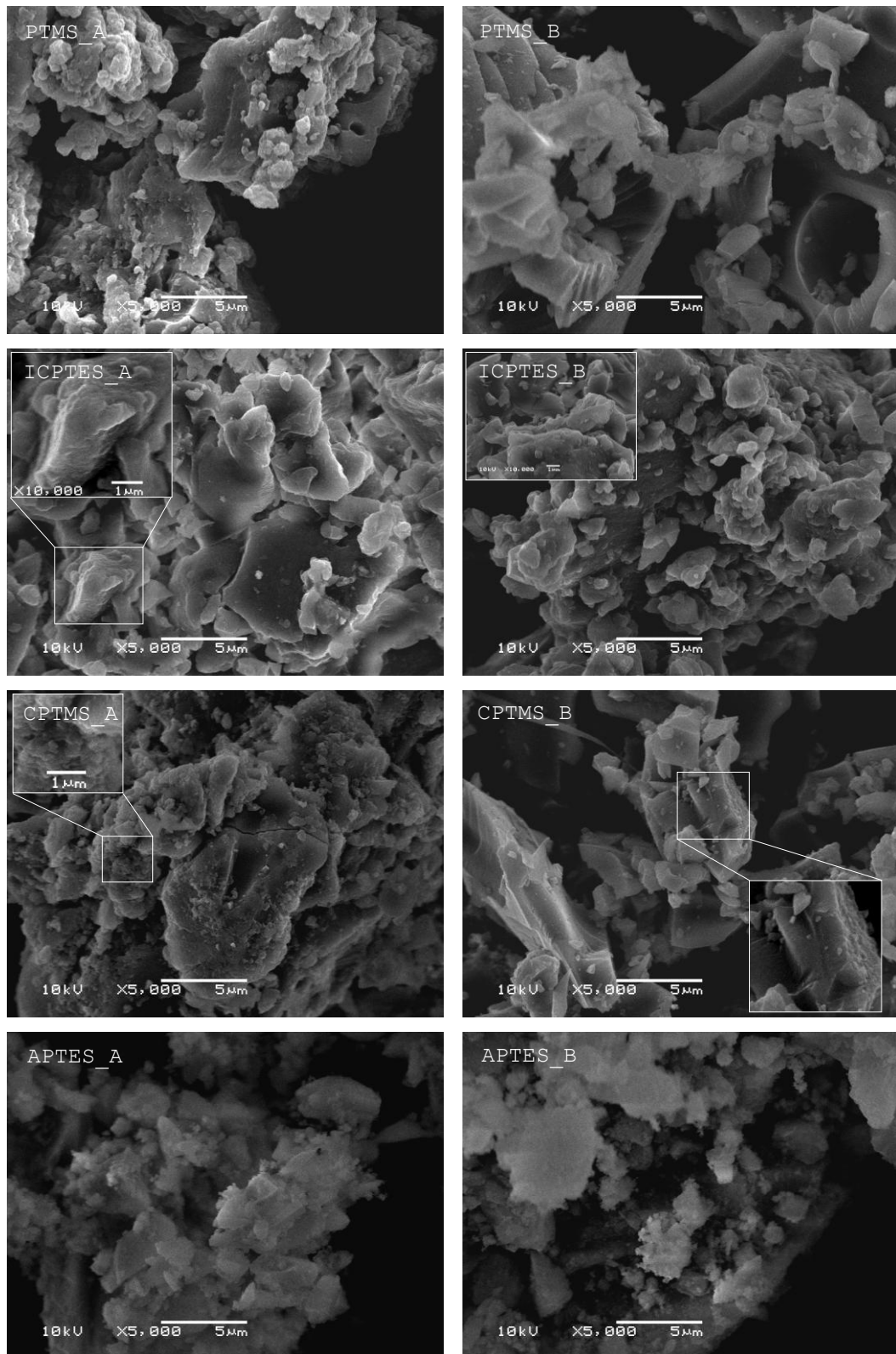
ambiente, as antocianinas estão dispersas de diferentes maneiras, as quais são ditadas pela funcionalidade do organoalcoxisilano. Isso significa que realmente existem interações entre os corantes e as funcionalidades, apesar dessas não provocarem alterações no espectro de absorção das antocianinas (à exceção do APTES) e no seu teor de incorporação. A fluorescência observada corrobora as constatações sobre a presença de antocianinas e a sua integridade observadas por espectrofotometria de UV-Vis.

A pergunta que surge aqui é: essas interações provocam alguma outra alteração nos sólidos, como mudanças morfológicas ou texturais? Na tentativa de elucidar esse questionamento, os sistemas foram analisados por SEM, objeto de discussão da próxima seção.

#### **4.4. Aspectos morfológicos e texturais**

As micrografias obtidas por SEM para as amostras são apresentadas na **Figura 4.17** abaixo. Aspectos microestruturais, como textura e morfologia, foram avaliados.





**Figura 4.17.** Micrografias obtidas por SEM para as amostras preparadas com e sem antocianinas. Alguns detalhes em maior magnificação (10.000x) são apresentados para melhor visualizar peculiaridades morfológicas e texturais.

As amostras controle\_A (com antocianinas) e B (sem antocianinas) não apresentaram diferenças morfológicas entre os grãos micrografados. É possível verificar somente uma maior fragmentação para amostra controle\_A.

As amostras MTMS A e B diferem entre si com relação à textura do grão, sendo a amostra MTMS\_A levemente mais rugosa que aquela preparada sem antocianinas. Assim como as amostras controle, as amostras MTMS apresentam morfologia irregular e diversos tamanhos de grão.

As amostras OTES\_A e OTES\_B não apresentam diferenças significativas entre si. Entretanto, comparando a amostra OTES\_B com a amostra controle\_B, são prontamente verificadas diferenças texturais, a qual pode ser atribuída à presença do grupo octil provindo do silano.

A amostra ODTMS\_A apresenta domínios em sua microestrutura formados por um empilhamento de 'folhas', como mostra o detalhe. Já a amostra ODTMS\_B apresenta uma microestrutura semelhante a placas flexíveis retorcidas (melhor visualizadas a uma magnificação de 10.000x, no detalhe), remetendo a uma possível plasticidade conferida pela longa cadeia alifática presente no silano empregado. Os grãos observados para as amostras ODTMS diferem significativamente daqueles apresentados nas micrografias das amostras controle, onde não é verificada a característica lamelar do sólido.

As amostras PTMS apresentam grãos de morfologia irregular e revelam diferenças texturais entre si. Os grãos observados para a amostra PTMS\_A expõem uma superfície rugosa e acidentada enquanto aqueles da amostra PTMS\_B possuem a superfície mais lisa e uniforme. Enquanto a amostra PTMS\_B apresenta aspectos morfológicos e texturais comuns às amostras

controle, a amostra PTMS\_A diferencia-se de todas as demais pelas características comentadas.

As amostras ICPTES revelam grãos de morfologia irregular e texturas semelhantes, não apresentando diferenças significativas entre si (detalhe), mas se diferenciando das amostras controle pela superfície rugosa.

As amostras CPTMS apresentam grãos de morfologia irregular e revelam diferenças texturais. Os grãos observados para a amostra CPTMS\_A expõem uma superfície mais rugosa enquanto aqueles da amostra CPTMS\_B possuem a superfície menos acidentada, ainda que evidenciando certa rugosidade em alguns domínios. Comparando as microestruturas da amostra CPTMS\_B com a da amostra controle\_B, não são observadas diferenças texturais ou morfológicas.

As amostras APTES possuem microestruturas semelhantes, mas diferem consideravelmente das amostras controle. As micrografias revelam fragmentos definidos por domínios disformes, como se fossem agregados de diminutas partículas formando uma microestrutura pouco densa.

Como constatado, as microestruturas das amostras controle, MTMS, ODTMS, PTMS e CPTMS são mais influenciadas pela presença das antocianinas em relação às demais amostras. Esse comportamento sugere que os grupos funcionais são sensíveis à presença ou ausência do corante. Uma vez que esses grupos fazem parte da rede de sílica, a perturbação causada por moléculas 'estranhas' é expressa em termos de variações microestruturais nos sólidos.

De fato, as amostras citadas acima apresentam os maiores teores de antocianinas. Com exceção da amostra controle\_A, as

demais foram sintetizadas empregando um organoalcoxisilano contendo grupos hidrolisáveis do tipo metoxi. Assim, a capacidade de acumular tais quantidades do corante em suas estruturas deve estar relacionada à presença desses grupos nas moléculas do organotrimetoxisilano e a algum outro aspecto, marcante na amostra sintetizada sem qualquer organoalcoxisilano.

Em função do menor impedimento estérico causado pelos grupos metoxi em relação aos grupos etoxi durante o estado de transição, as reações de hidrólise e condensação são aceleradas em silanos com este grupo. (14) Além disso, em organoalcoxisilanos, os substituintes orgânicos influenciam na acidez dos grupos silanóis envolvidos nas reações de condensação. Substituintes doadores de elétrons aumentam a densidade eletrônica sobre o átomo de silício, elevando a estabilidade do estado de transição, que possui carga positiva sob condições ácidas. Dessa forma, as taxas de hidrólise e condensação aumentam, sob essas condições, na mesma ordem da densidade eletrônica sobre o átomo de silício. (50)

Uma vez que, dentre os organotrimetoxisilanos, temos diferentes efeitos indutivos sobre o átomo de silício, pressupõe-se que, nessas reações, o efeito estérico se sobrepõe ao efeito indutivo. (9) Nesse sentido, organotrimetoxisilanos podem hidrolisar e condensar mais rapidamente entre si que com TEOS, devido ao menor impedimento estérico dos grupos metoxi em relação aos grupos etoxi do tetraetoxisilano. Tal fato pode estar produzindo, antes da gelificação, domínios nanoestruturados predominantemente formados pela funcionalidade do silano e antocianinas.

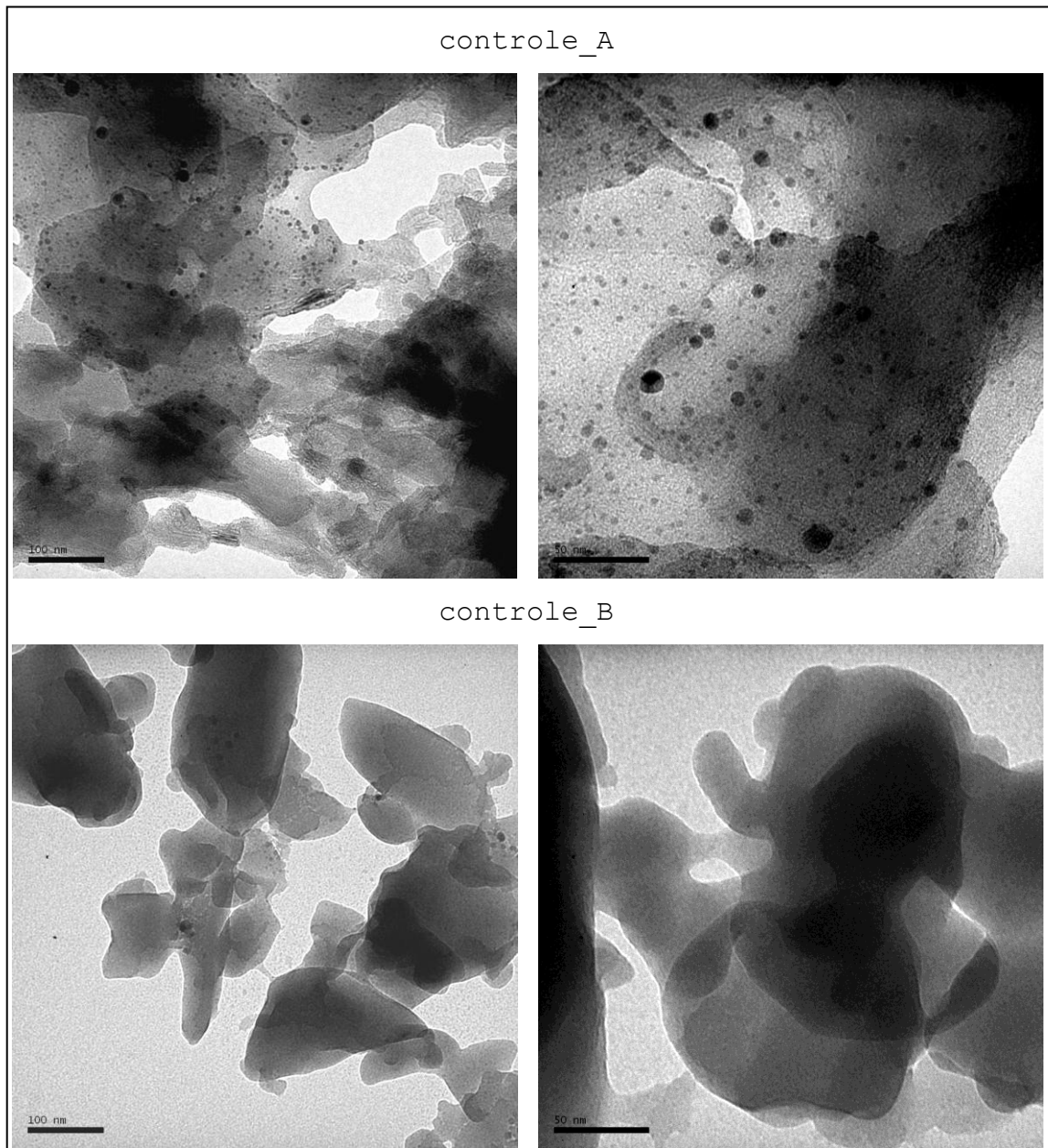
Para a amostra controle\_A, é observado um teor ligeiramente superior às demais amostras desse grupo. Esse



episódio, em particular, pode estar relacionado ao fato das amostras controle serem as únicas em que o gel cresceu na totalidade do volume líquido contido no frasco de reação. Isso pode ter significado a incorporação de uma quantidade maior de antocianinas, uma vez que, para todas as outras amostras, sempre era verificado uma pequena quantidade de líquido (contendo corante) sobre o gel. Essa, durante o processo de secagem, evaporava, mas deixando certa quantidade de antocianinas sobre a superfície do sólido, a qual era sempre extraída pela lavagem.

#### 4.5. Aspectos nanoestruturais

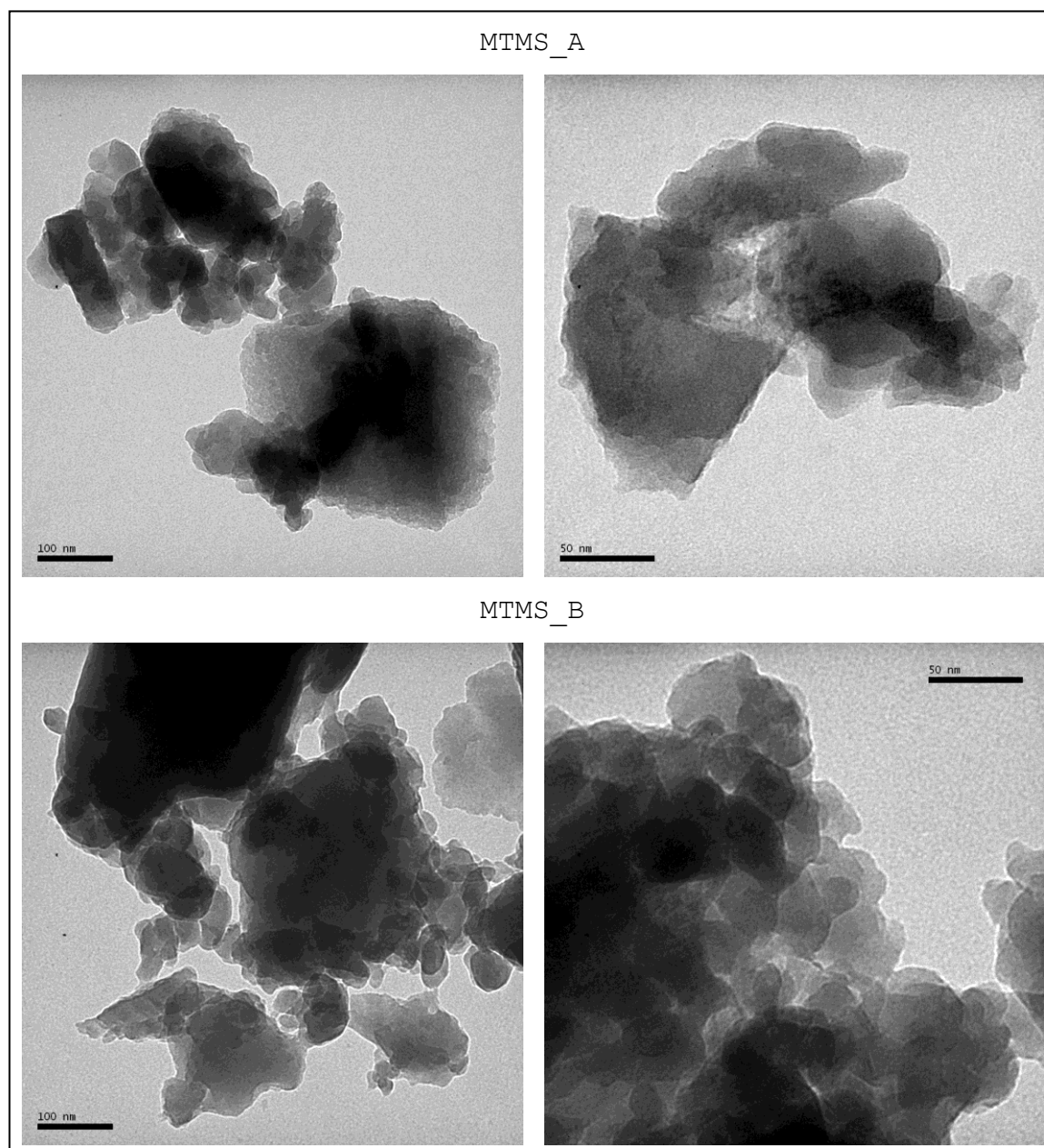
As micrografias obtidas por TEM para as amostras são apresentadas na sequência de figuras abaixo.



**Figura 4.18.** Imagens obtidas por TEM para as amostras controle\_A e controle\_B.

As amostras controle\_A (com antocianinas) e controle\_B (sem antocianinas) apresentam diferenças significativas. Para a amostra controle A, são observados contornos de partícula um

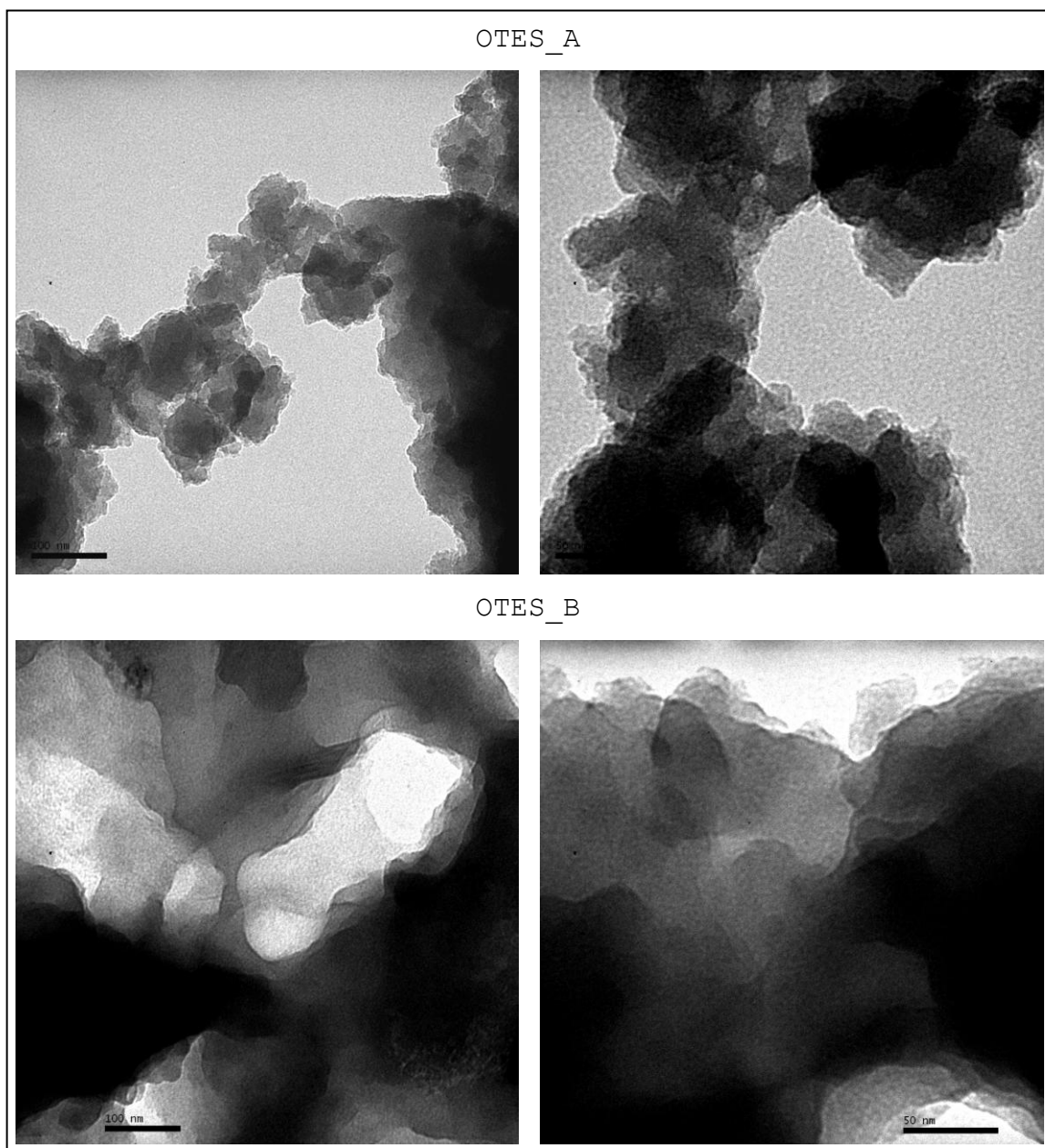
pouco mais irregulares que na amostra controle\_B, além de heterogeneidades esféricas, as quais talvez sejam constituídas de antocianinas. As esferas de diferentes tamanhos observadas na amostra controle\_A são encontradas em apenas algumas regiões, não se estendendo pela totalidade do sólido.



**Figura 4.19.** Imagens obtidas por TEM para as amostras MTMS\_A e MTMS\_B.

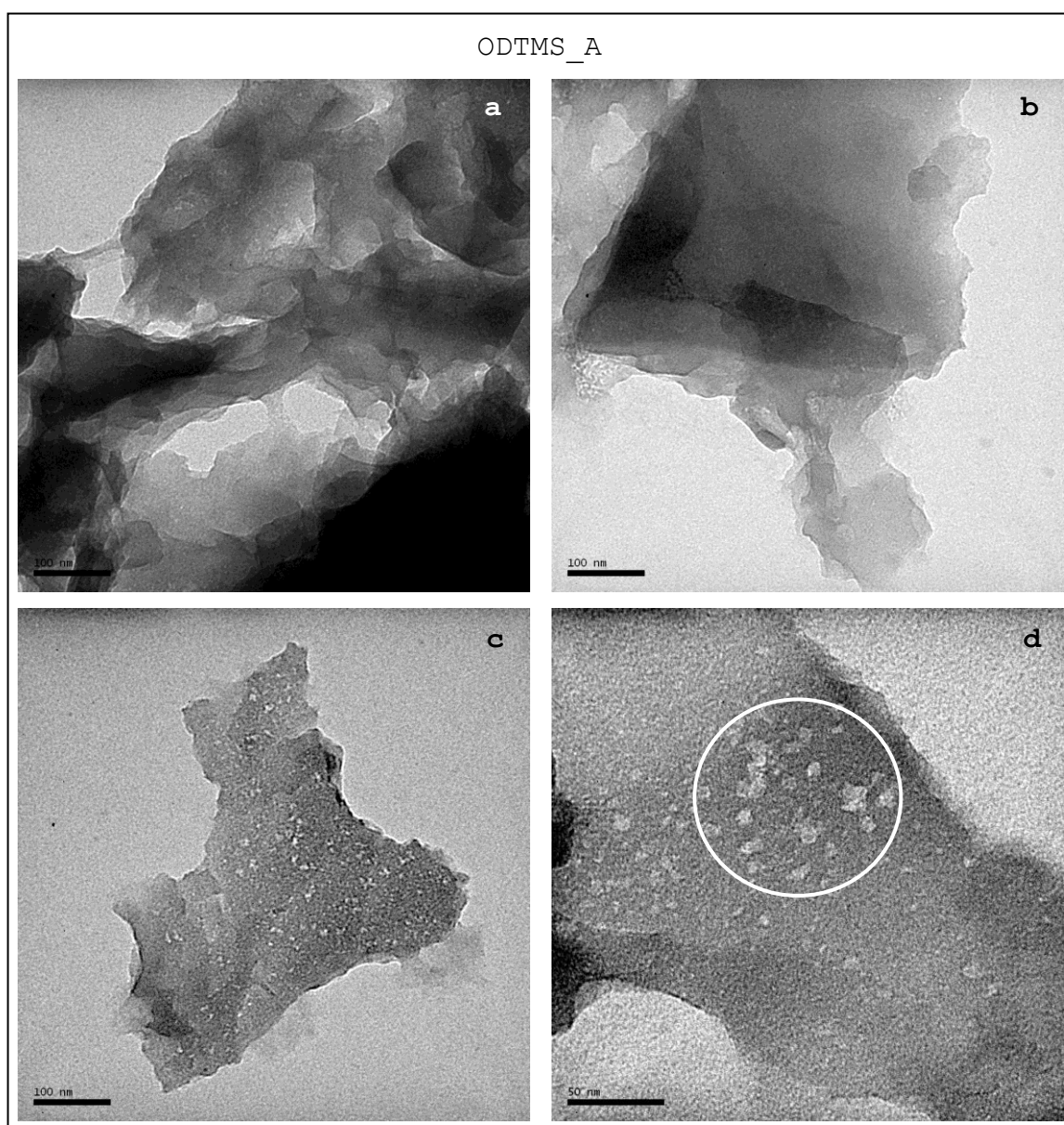
Na **Figura 4.19** pode ser observado que as amostras MTMS\_A e MTMS\_B assemelham-se entre si ao apresentarem contornos acidentados, embora o contorno da amostra sem antocianinas

ainda possa lembrar os contornos curvilíneos da amostra controle\_B. A amostra MTMS\_B apresenta partículas com uma constituição irregular, enquanto a amostra MTMS\_A parece ser constituída, na maioria, por um sólido contínuo. A nanoestrutura parece ser sensivelmente afetada pela presença de antocianinas, enquanto a presença do grupo metila, introduzido pela adição do silano, determina alterações mais significativas, quando comparadas às amostras controle.

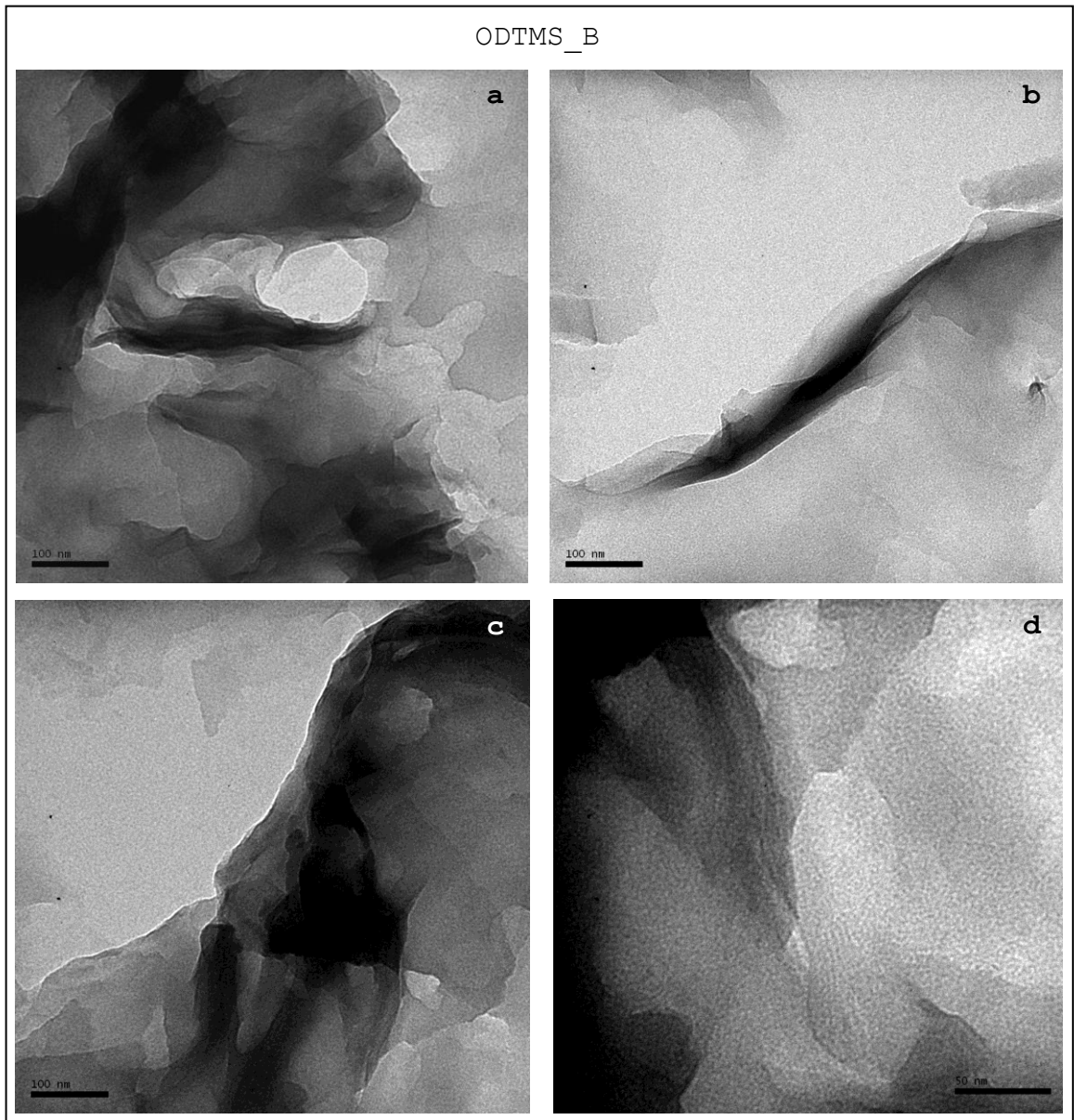


**Figura 4.20.** Imagens obtidas por TEM para as amostras OTES\_A e OTES\_B.

A **Figura 4.20** apresenta as micrografias para as amostras OTES\_A e OTES\_B. Comparando-as é possível constatar uma nanoestrutura mais fragmentada para a amostra OTES\_A. Seus contornos são mais acidentados em relação à amostra OTES\_B, a qual apresenta contornos mais curvilíneos. A presença de antocianinas afeta a nanoestrutura da amostra. Comparando as amostras OTES com as amostras controle pode ser visualizado o efeito da presença do grupo octil, introduzido pelo silano, o qual produz nanoestruturas mais acidentadas e de contornos distintos.



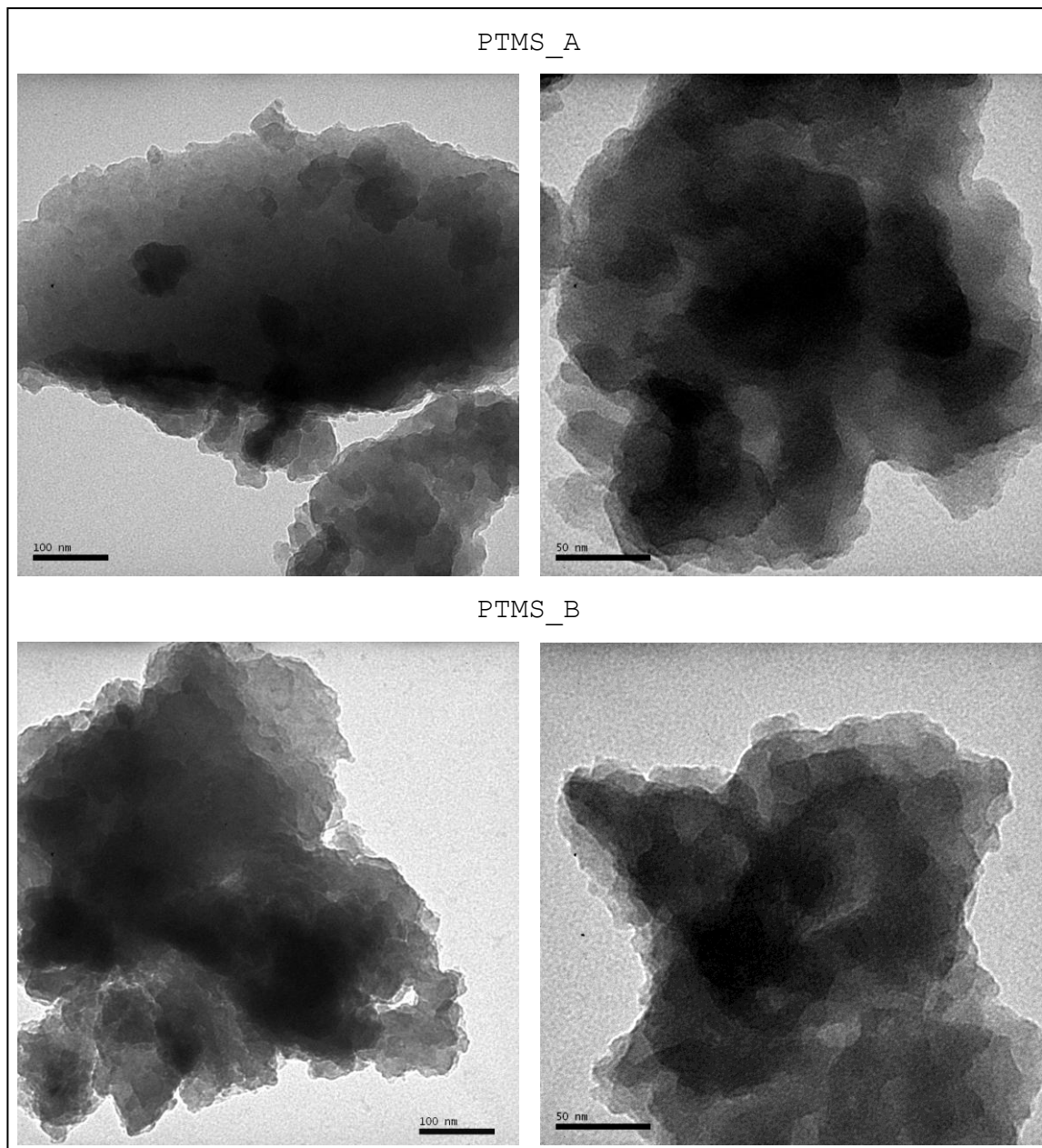
**Figura 4.21.** Imagens obtidas por TEM para as amostras ODTMS\_A.



**Figura 4.22.** Imagens obtidas por TEM para as amostras ODTMS\_B.

As imagens apresentadas na **Figura 4.21** e na **Figura 4.22** evidenciam que as amostras ODTMS diferem entre si, sugerindo que a adição de antocianinas exerce certo efeito sobre a nanoestrutura. Em ambas as amostras podem ser observadas nanoestruturas que se assemelham a tecidos sobrepostos; característica conferida pela longa cadeia do grupo octadecil, introduzido pelo silano. A principal diferença entre as amostras é que para a ODTMS\_A esses 'tecidos' de sílica apresentam-se estendidos, enquanto para a amostra ODTMS\_B parecem estar enrugados. Nas micrografias 'c' e 'd' da **Figura**

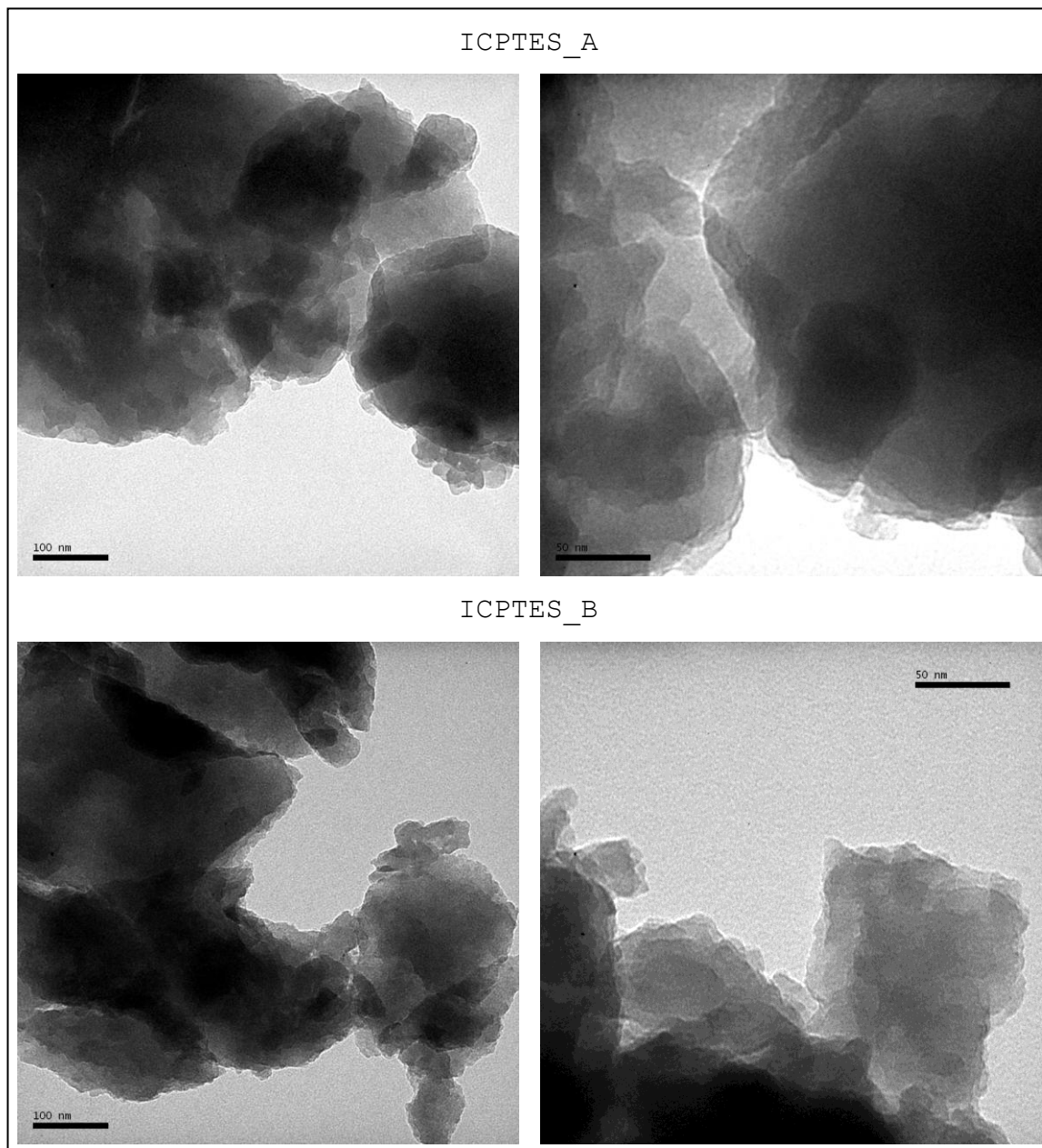
4.21 é possível visualizar alguns mesoporos, observados também em outras regiões da amostra.



**Figura 4.23.** Imagens obtidas por TEM para as amostras PTMS\_A e PTMS\_B.

As amostras PTMS, apresentadas na **Figura 4.23**, diferem sensivelmente entre si. Ambas apresentam contornos irregulares, mas, na amostra PTMS\_B, esses contornos são mais finamente fragmentados. Comparando com as amostras controle, é

possível observar que a introdução do grupo fenil produz nanoestruturas de aspecto grumoso e de contornos acidentados.

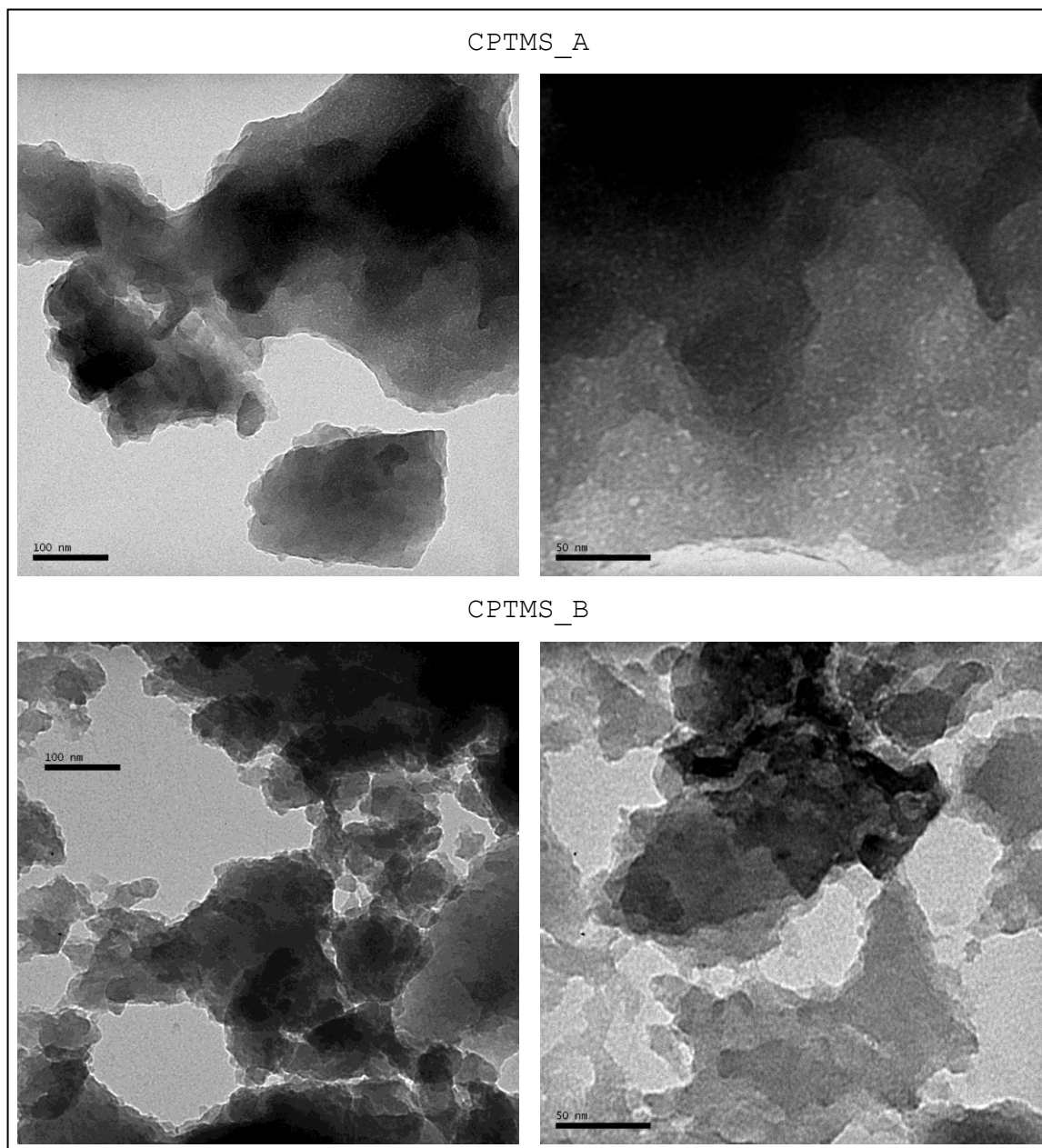


**Figura 4.24.** Imagens obtidas por TEM para as amostras ICPTES\_A e ICPTES\_B.

As amostras ICPTES, apresentadas na **Figura 4.24**, não diferem entre si, sugerindo que adição de antocianinas não exerce efeito significativo sobre a nanoestrutura. Ambas



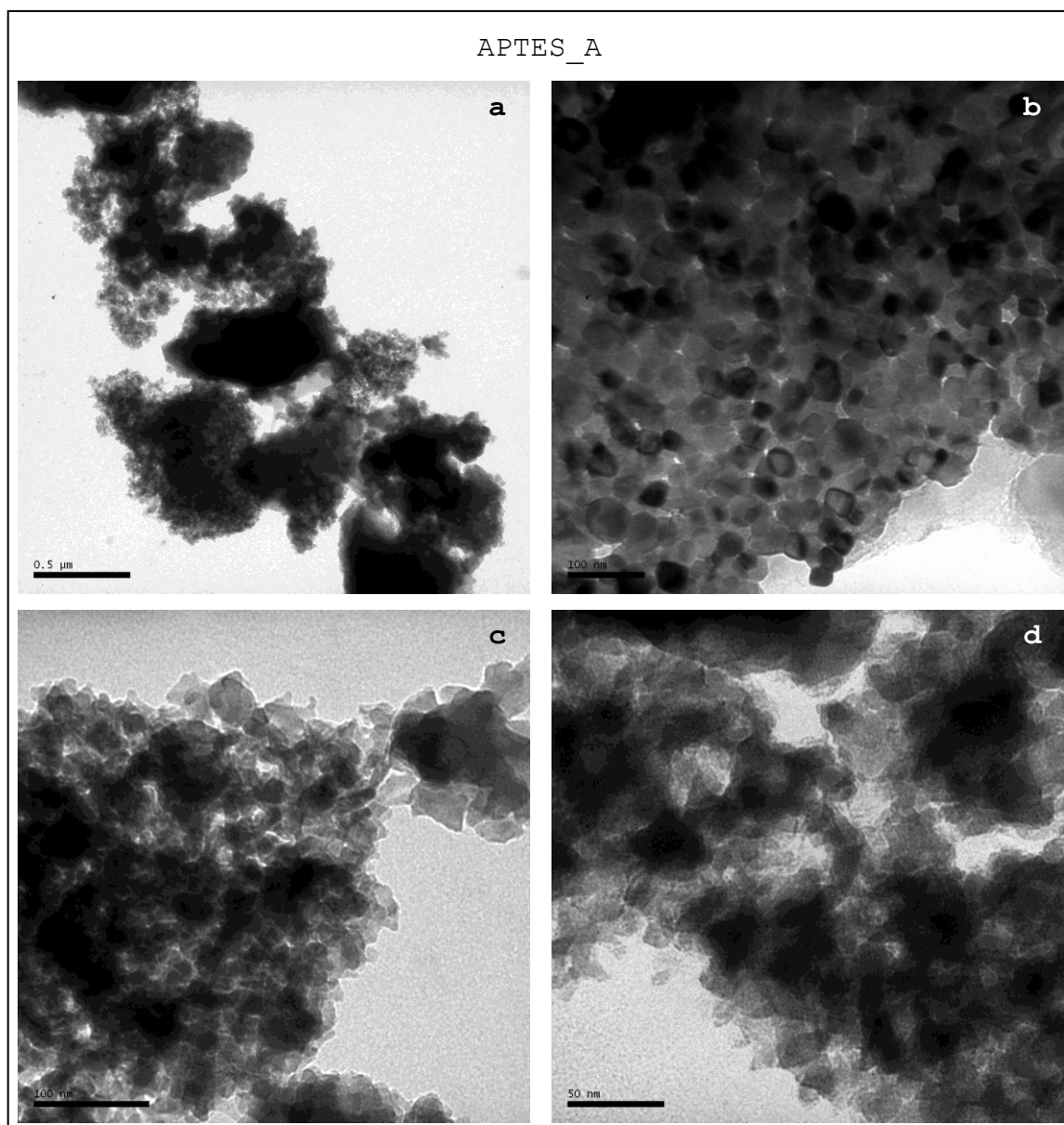
possuem contornos irregulares e diferem das amostras controle com relação a essa característica.



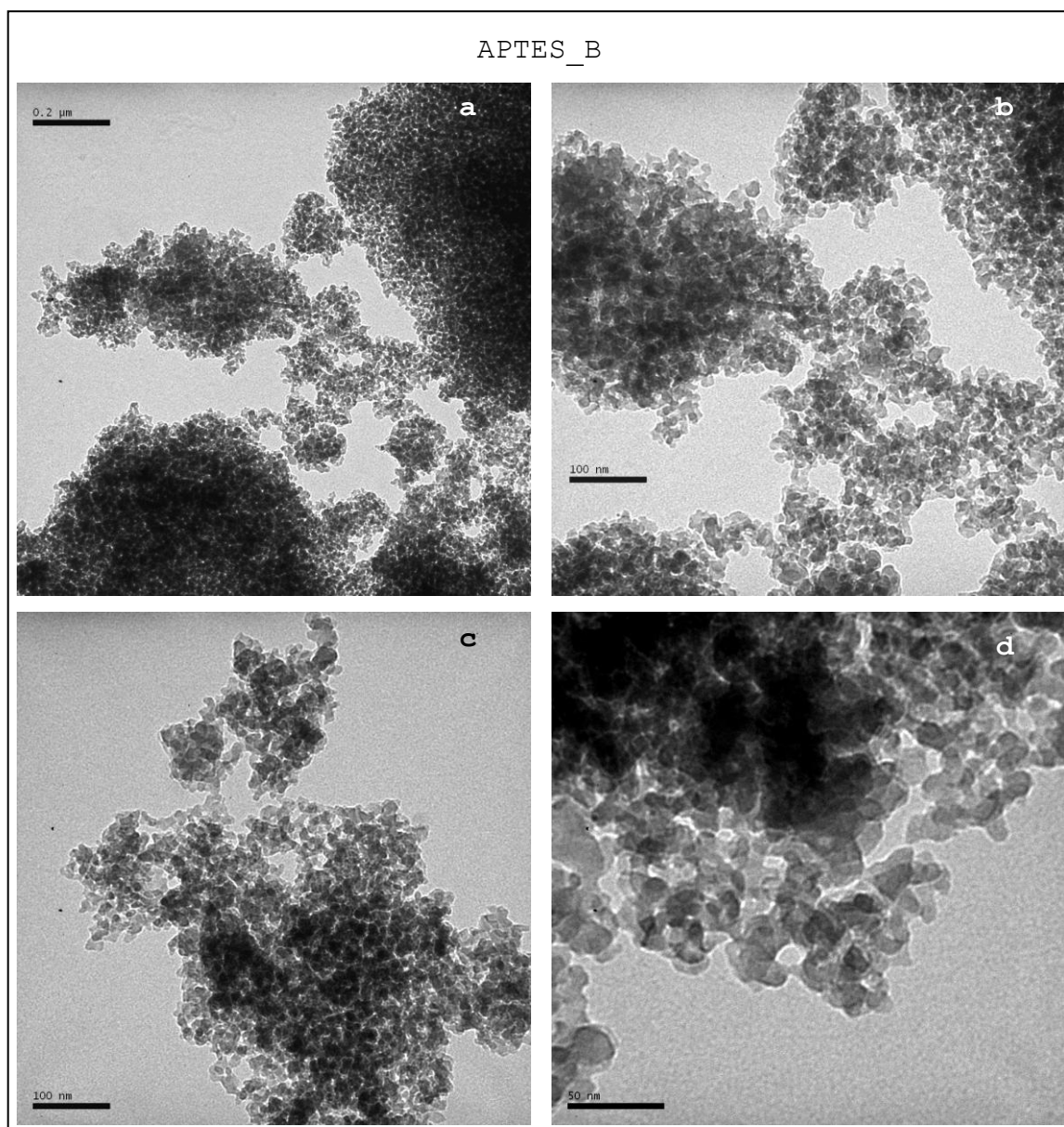
**Figura 4.25.** Imagens obtidas por TEM para as amostras CPTMS\_A e CPTMS\_B.

Na **Figura 4.25** pode ser observado que a amostra CPTMS\_A difere expressivamente da amostra CPTMS\_B. A amostra sem antocianinas é mais fragmentada, com contornos mais irregulares, enquanto a amostra CPTMS\_A é constituída de um

sólido mais contínuo, menos acidentado. A presença do grupo cloropropil produz modificações nanoestruturais em ambas as amostras.



**Figura 4.26.** Imagens obtidas por TEM para as amostras APTES\_A.



**Figura 4.27.** Imagens obtidas por TEM para as amostras APTES\_B.

A **Figura 4.26** e a **Figura 4.27** expõem micrografias para as amostras APTES\_A e APTES\_B, respectivamente. Esse conjunto de amostras, preparadas com o silano contendo o grupo aminopropil, é aquele que mais se distancia em termos estruturais das amostras controle. A amostra APTES\_A apresenta dois domínios bem distintos: um contendo partículas de contornos arredondados e com distribuição de tamanhos mais uniforme, e outro evidenciando estruturas heterogêneas em forma e tamanho. Comparando a micrografia 'b' da **Figura 4.26**

com a 'b' da **Figura 4.27** é constatado que, enquanto na amostra APTEA as partículas são mais uniformes e formam agregados compactos, na amostra APTEB os formatos não são tão definidos e as nanoestruturas são menos densas, como se reações de hidrólise e condensação utilizassem os precursores para desenvolver também conexões entre partículas já formadas, produzindo interstícios. Através das imagens 'c' e 'd' é visto que as estruturas irregulares da amostra APTEA diferem daquelas encontradas na amostra APTEB por serem sólidos mais contínuos, com menos vazios intersticiais.

As amostras APTEA apresentam tais características distintas muito provavelmente em decorrência das espécies catalíticas envolvidas nas reações de hidrólise e condensação. Quando a função amina está presente em silanos, como aquele utilizado na síntese dessas amostras, ela atua como um catalisador básico, produzindo sílica mesmo na ausência de outras espécies catalíticas (51). Acidificando o meio reacional pela adição de certo volume de HCl 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, propicia-se concomitantemente a catálise ácida.

A síntese das sílicas empregando os alcoxissilanos produz xerogeis híbridos com nanoestruturas significativamente diferentes daquela encontrada na sílica xerogel preparada somente a partir de TEOS. Excetuando a amostra ICPTESA, a presença de antocianinas afeta a nanoestrutura dos xerogeis híbridos em diferentes níveis. As modificações decorrentes das antocianinas não podem ser generalizadas, ou seja, não pode ser criada uma tendência do comportamento nanoestrutural dos sólidos frente à presença do corante natural, sugerindo que importa a função presente no silano empregado e sua interação com o corante. Mesmo assim, é interessante observar que as amostras MTMSA, PTMSA e CPTMSA são, em graus variados, mais uniformes e de constituição menos fragmentada com relação às

respectivas amostras sintetizadas sem antocianinas e às amostras OTES\_A, ICPTES\_A, APTES\_A, corroborando as evidências encontradas por SEM, as quais sugerem que os organotrimetoxissilanos, por hidrolisarem e condensarem mais rapidamente que organotrietoxissilanos, atuam de forma diferente sobre a estrutura dos sólidos. Apesar disso, não fica clara a existência de domínios nanoestruturados predominantemente formados pela funcionalidade do organotrimetoxissilano.

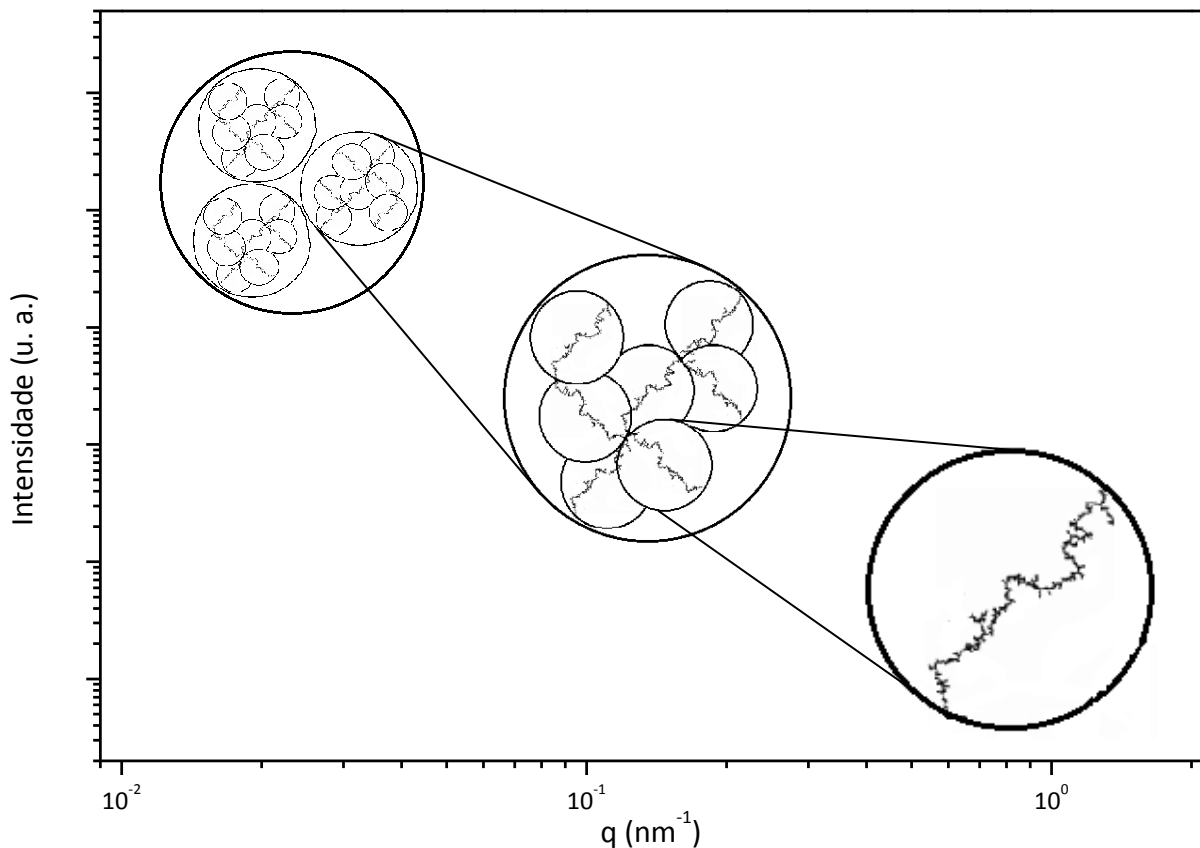
Nas sílicas contendo alcoxisilanos em sua formulação não são observadas heterogeneidades esféricas, como aquelas encontradas na amostra controle\_A. Assim, poderíamos suspeitar que, de uma forma ou outra, em função da presença de grupos funcionais, os silanos contribuem para uma melhor dispersão das antocianinas no sólido, segundo a caracterização por TEM.

Por microscopia confocal, constatamos que, precisamente, a amostra controle\_A é uma dentre as capazes de dispersar melhor as antocianinas. Uma vez que a preparação das amostras para TEM passa por etapas de moagem e dispersão em ultrassom, é plausível que núcleos constituídos somente por antocianinas e de tamanhos variados sejam desfeitos, impossibilitando sua visualização. Sendo assim, é provável que as esferas de diferentes tamanhos, encontradas em apenas algumas regiões do sólido, sejam apenas impurezas originadas na preparação da amostra controle\_A.

Apesar das magnificações proporcionadas por cada técnica serem realmente muito distintas, a caracterização por TEM foi conduzida de forma a garantir a representatividade amostral dos sólidos.

#### 4.6. Aspectos estruturais de agregados fractais

Os valores encontrados para a dimensão fractal em diferentes regiões de  $q$  revelam estruturas distintas sob diferentes escalas de observação. Como exemplo, a **Figura 4.28** ilustra a composição estrutural de uma matriz a partir de partículas elementares (isto é, agregados de moléculas) com dimensão fractal próxima a um. Se essas partículas elementares se agregarem de forma compacta enquanto  $q$  tender a zero, ou seja, enquanto analisamos sob escalas de observação cada vez maiores, a intensidade do espalhamento se comportará de forma a revelar um expoente  $d_f$  aproximadamente igual a quatro, característico de estruturas mais densas.

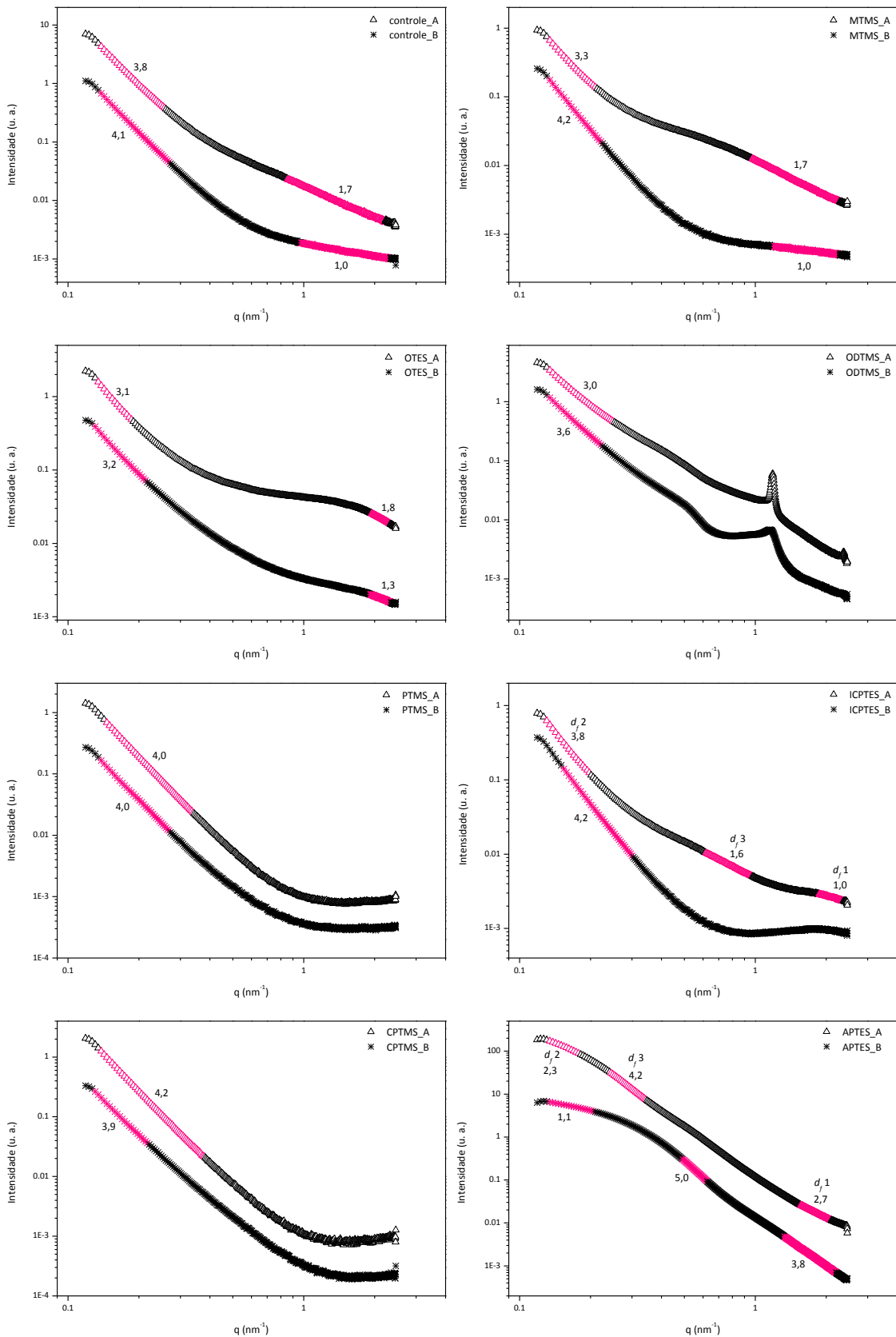


**Figura 4.28.** Esquematização das escalas de tamanhos observadas por SAXS em função do vetor de espalhamento  $q$ .

Para SAXS, o padrão de espalhamento a altos valores de  $q$  revela informações sobre aspectos estruturais do ponto de vista das partículas (fractais) elementares. Enquanto que, para baixos valores de  $q$ , as informações obtidas descrevem aspectos estruturais do ponto de vista dos *clusters* formados por essas partículas elementares, chamados *clusters fractais*.

A **Figura 4.29** apresenta as curvas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo, juntamente com os valores de  $d_f$ , para todas as amostras. É importante salientar que o comportamento da intensidade é apresentado para valores de  $q$  entre  $0,12 \text{ nm}^{-1}$  e  $2,5 \text{ nm}^{-1}$ , o que, de acordo com  $s = 2\pi/q$ , revela informações sobre tamanhos que variam entre 52 nm e 2,5 nm, respectivamente. O valor de  $d_f$  foi obtido a partir do ajuste linear da região destacada. Em todas as amostras,  $R_g \cdot q$  foi maior que 1, ou seja, em nenhum dos sistemas foi encontrada uma região de  $q$  adequada ao cálculo de  $R_g$ .

Alterações nas curvas de espalhamento podem ser encontradas tanto em decorrência da adição dos organoalcoxisilanos, quanto em função da presença de antocianinas. Em geral, o crescimento fractal para as amostras se encontra entre dois extremos: o do crescimento linear e ramificado (fractais de massa) e o da formação de agregados densos (fractais de superfície). Características distintas são prontamente constatadas: (i) o regime de espalhamento típico de um sólido organizado, encontrado na curva das amostras ODTMS; e (ii) o padrão de espalhamento para as amostras APTES; as quais serão discutidas mais adiante.



**Figura 4.29.** Curvas obtidas por SAXS para cada amostra sintetizada. Os números representam a  $d_f$  obtida pela declividade da região em destaque.



A **Tabela 4.2** sumariza as declividades obtidas para três regiões das curvas de espalhamento:  $d_f1$ ,  $d_f2$  e  $d_f3$ , cada qual revela informações sobre uma escala de observação de tamanho igual a  $2\pi/q$ . O valor de  $\beta$  é apresentado nas situações em que são observados valores de  $d_f$  superiores a 4, indicando a existência da chamada *interface difusa*, uma interface bem definida entre um poro e uma matriz na qual a densidade eletrônica não é constante. (52) Nesses casos, o agregado possui a estrutura característica de  $d_f = 4,0$ , enquanto o expoente  $\beta$  descreve a magnitude da variação da densidade eletrônica.

**Tabela 4.2.** Declividades para as regiões  $d_f1$ ,  $d_f2$  e  $d_f3$  destacadas nas curvas de espalhamento.

Amostra	Declividades				
	1		2		3
	$d_f$	$d_f$	$\beta$	$d_f$	$\beta$
controle_B	1,0	4,1	0,05	-	-
MTMS_B	1,0	4,2	0,1	-	-
OTES_B	1,3	3,2	-	-	-
ODTMS_B	-	3,6	-	-*	-
PTMS_B	-	4,0	0	-	-
ICPTES_B	-	4,2	0,1	-	-
CPTMS_B	-	3,9	-	-	-
APTES_B	3,8	1,1	-	5,0	0,5
controle_A	1,7	3,8	-	-	-
MTMS_A	1,7	3,3	-	-	-
OTES_A	1,8	3,1	-	-	-
OTDMS_A	-*	3,0	-	-*	-
PTMS_A	-	4,0	0	-	-
ICPTES_A	1,0	3,8	-	1,6	-
CPTMS_A	-	4,2	0,1	-	-
APTES_A	2,7	2,3	-	4,2	0,1

\* Estrutura com certo grau de organização.

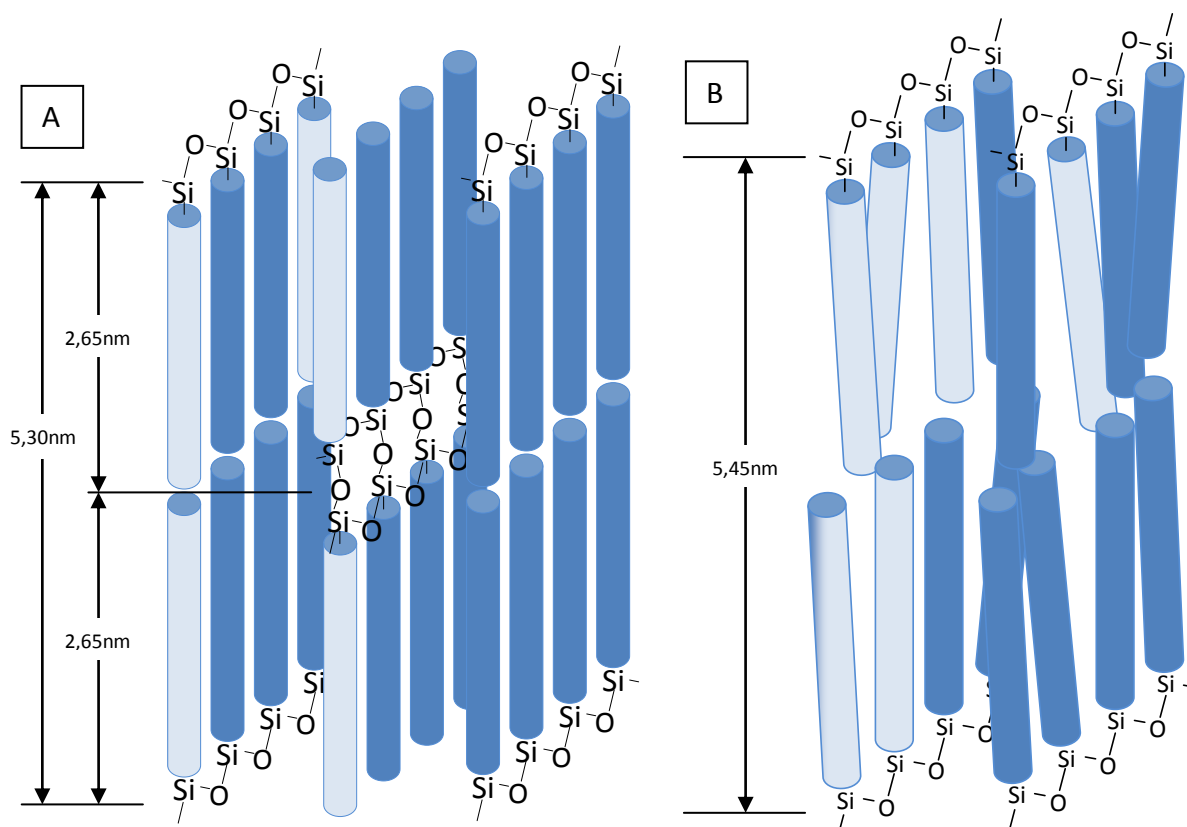
Comparando as curvas das amostras da série B (sem antocianinas), podemos visualizar o efeito da adição de organoalcoxisilanos sobre a estrutura da matriz. Nesse conjunto de amostras (excetuando-se a amostra APTES\_B), podemos observar, entre os dados disponíveis para  $d_f1$ , que as partículas elementares são constituídas por agregados fractais de massa e que, como efeito da adição do organoalcoxisilano, são produzidos agregados ramificados aproximadamente iguais àqueles encontrados na sílica pura (amostra controle\_B,  $d_f = 1,0$ ).

A partir da região onde o ajuste linear produz os valores de  $d_f2$ , as amostras da série B (excetuando-se a amostra APTES\_B) apresentaram uma estrutura constituída por agregados fractais de superfície, em geral, com  $d_f$  aproximadamente igual a 4. As exceções são as amostras OTES\_B e ODTMS\_B, as quais evidenciaram  $d_f = 3,2$  e  $d_f = 3,6$ , respectivamente, indicando um aumento da rugosidade na superfície do agregado. A amostra controle\_B e MTMS\_B compartilham aspectos estruturais semelhantes (declividades semelhantes), assim como observado por TEM.

Comparando as curvas das amostras da série B com as respectivas amostras contendo antocianinas (série A), podemos verificar que, para a região de declividade  $d_f1$ , a adição do corante, em geral, induz a um aumento de ramificações no agregado, elevando o valor de  $d_f$ . Para a região de declividade  $d_f2$ , em geral, é observada uma diminuição da dimensão fractal dentro do intervalo  $3 < d_f < 4$ , sugerindo que a presença de antocianinas produz um aumento na rugosidade da superfície de agregados densos.

Como mencionado anteriormente, e visualizado na **Figura 4.29**, as amostras ODTMS apresentam certa organização na região

de  $q$  entre  $0,7 \text{ nm}^{-1}$  e  $2,5 \text{ nm}^{-1}$ . A formação de lamelas sugerida por SEM e a disposição visualizada por TEM (mais organizada - lamelas estendidas, e menos organizada - lamelas dobradas/enrugadas), é corroborada por SAXS. Semelhante a sistemas de outra natureza, como, por exemplo, surfactantes (53) e membranas lipídicas (54), as lamelas são constituídas, dentre outros aspectos, por longas cadeias apolares, as quais, em função de afinidade química e de concentração no meio, se aproximam como ilustrado no **Esquema 4.4**.



**Esquema 4.4.** Organização lamelar proposta para as amostras ODTMS A e B. Alguns átomos de oxigênio foram omitidos para simplificação.

O espalhamento de raios X de estruturas lamelares é caracterizado por sequências de reflexões equidistantes dadas por  $q = n(2\pi/s)$ , com  $n = 1, 2, 3, \dots$ , onde  $s$  é a periodicidade de uma dada estrutura organizada. De acordo com o padrão de espalhamento para a amostra ODTMS\_A, podem ser observados dois

valores para  $s$ , respectivamente, 2,65 nm e 5,30 nm. Assumindo o tamanho calculado para o segmento O-Si-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> como sendo aproximadamente igual a 2,98 nm [Si-O  $\cong$  0,161nm (55); Si-C  $\cong$  0,187nm (56); C-C  $\cong$  0,153nm (57)], podemos sugerir que as estruturas organizadas observadas têm origem em arranjos envolvendo moléculas de trimetoxi(octadecil)silano, os quais possivelmente são formados nos primeiros estágios da reação, de modo que as reações de hidrólise e condensação ocorrem preferencialmente entre eles.

Comparando a amostra ODTMS\_A com aquela sintetizada sem antocianinas, podemos verificar que a presença do corante produz uma organização tal, que propicia a formação da estrutura proposta no **Esquema 4.4A**. Na ausência das antocianinas, ainda temos a hidrólise e condensação ocorrendo preferencialmente entre as moléculas do organotrimetoxissilano, mas suas longas cadeias parecem não estarem tão organizadas a ponto de permitir a mesma estrutura sugerida para a amostra ODTMS\_A. Claro que, em função dos graus de liberdade, a cadeia orgânica pode não se encontrar totalmente estendida como ilustrado no **Esquema 4.4**, fato que pode estar relacionado com as distâncias medidas serem um pouco menores com relação à calculada.

A adição de trietoxi(3-aminopropil)silano à síntese produz características marcantes no sólido resultante. Assim como pelas técnicas SEM e TEM, por SAXS também é possível identificar conseqüências da presença grupo -NH<sub>2</sub> concomitantemente ao catalisador ácido empregado nas sínteses.

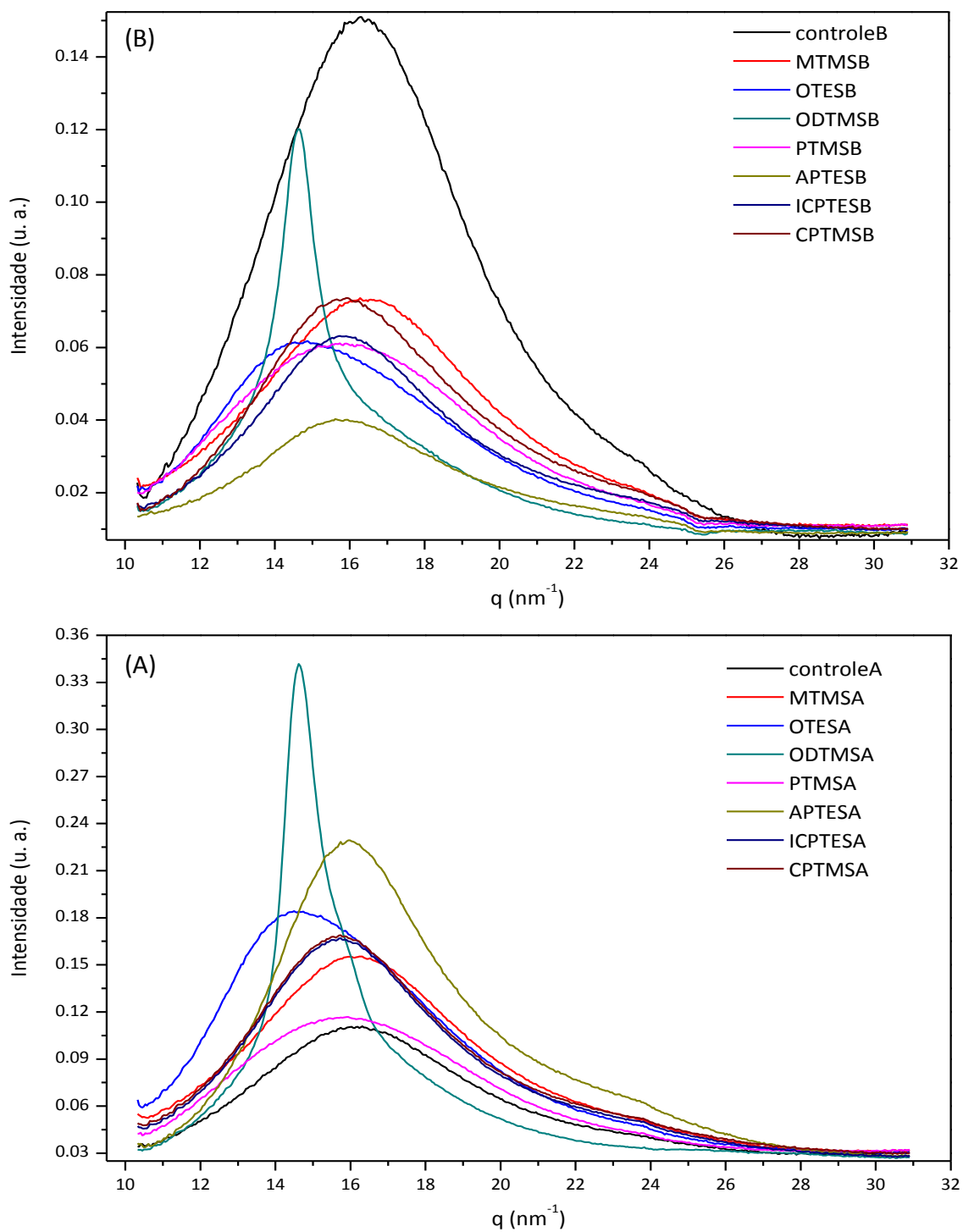
Para a amostra APTES\_B, a dimensão fractal igual a **3,8** revela partículas elementares fractais de superfície, ou seja, partículas densas com certa rugosidade em sua superfície. A declividade igual a **5,0**, encontrada na região de  $d_f3$ , indica

agregados densos, cuja superfície apresenta um alto grau de variação de densidade eletrônica. Essas partículas se unem para formar agregados pouco densos, o que produz  $d_f = 1,1$ , característico de estruturas lineares.

Para a amostra APTES\_A, pode ser verificado que a presença de antocianinas na síntese induz à formação de partículas elementares fractais de massa ( $d_f = 2,7$ ), com estruturas apreciavelmente ramificadas. Essas partículas se unem para formar estruturas densas, apresentando uma interface difusa (valor de  $d_f$  superior a 4). Essas estruturas, por sua vez, se agregam para formar partículas que também se apresentam como fractais de massa ( $d_f = 2,7$ ), mas mais ramificados que as encontradas na amostra preparada sem antocianinas.

#### **4.7. Tamanho de domínios organizados**

A **Figura 4.30** apresenta as curvas de espalhamento de raios X a alto ângulo para todas as amostras.



**Figura 4.30.** Curvas de espalhamento para as amostras sintetizadas sem (B) e com (A) antocianinas.

A equação de Scherrer possibilita correlacionar o alargamento de um pico de Bragg ao tamanho  $t$  de domínios organizados (cristalitos). (58; 59) A equação é dada por:

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

onde  $\theta$  é a posição do centro do pico (ou halo, em graus),  $\beta$  é a largura do pico a meia altura (em radianos),  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X (0,1488nm) e  $K$  (adimensional) é o fator de forma para o cristalito, o qual, nos casos em que a forma é desconhecida, é utilizado como sendo igual a 0,9, valor que define domínios organizados esféricos.

Dessa forma, a partir das curvas apresentadas na **Figura 4.30**, são obtidos os tamanhos aproximados para os domínios organizados presentes na estrutura das diferentes sílicas produzidas. Os dados são apresentados na **Tabela 4.3**.

**Tabela 4.3.** Tamanhos aproximados para os domínios organizados presentes nas estruturas das sílicas.

Amostra	$t$ (nm)	
	série B	série A
Controle	1,73	1,33
MTMS	1,44	1,37
OTES	1,42	1,50
ODTMS	6,61	6,55
PTMS	1,29	1,22
ICPTES	1,61	1,61
CPTMS	1,58	1,59
APTES	1,43	1,90

A partir da **Tabela 4.3**, prontamente é verificado o quão as amostras ODTMS estão destacadas das demais. Também pode ser visualizado que, para a amostra ODTMS\_A, o tamanho dos seus domínios é ligeiramente inferior ao tamanho dos domínios presentes na amostra ODTMS\_B. Apesar da aproximação para o fator de forma, os tamanhos obtidos para essas amostras condizem com as observações realizadas por SAXS, as quais conduziram à proposta de uma estrutura lamelar.

Para as demais amostras da série B, a adição do organoalcoxisilano sempre produz uma diminuição do tamanho dos domínios organizados. Enquanto para a série A é observada a diminuição somente para as amostras controle, MTMS, PTMS e ODTMS; para as amostras CPTMS e ICPTES é observado pouco ou nenhum efeito sobre o tamanho dos domínios organizados. Por outro lado, para as amostras OTES e APTES é constatado o aumento desses domínios.



## 5. CONCLUSÕES

A caracterização conduzida por FTIR revelou matrizes de sílica contendo as funcionalidades conferidas pelos organoalcoxisilanos, evidenciando que o processo de lavagem não remove esses grupos, os quais estão quimicamente ligados à matriz. Embora não tenha sido possível verificar a presença de antocianinas por FTIR, analisando as amostras por UV-Vis foi verificada sua presença, e, ainda, que seu teor varia em função do organoalcoxisilano empregado na síntese.

Excetuando-se o grupo 3-(amino)propil presente na amostra APTES, as demais funcionalidades introduzidas pelos organoalcoxisilanos não foram capazes de acarretar mudanças eletrônicas passíveis de serem percebidas visualmente, ficando, a cor avermelhada do produto final, a cargo do pH ácido utilizado na síntese.

Através de observações na região do ultravioleta e do visível, também foi possível constatar a integridade das moléculas de antocianinas incorporadas nas diferentes matrizes. Tal integridade possibilitou a visualização da distribuição do corante por microscopia confocal, indicando que as funcionalidades capazes de estabelecer ligações de hidrogênio dispersam melhor as antocianinas, enquanto que as funcionalidades constituídas de grupos apolares contribuem para a formação de aglomerados. Ainda, por microscopia confocal, fica claro que, para os sistemas estudados, uma interação mais forte entre amostra e corante não determina teores de incorporação maiores.

O conjunto de informações obtidas pelas técnicas de SEM, TEM, SAXS e WAXS tornaram evidente o efeito da natureza do organoalcoxisilano e da presença de antocianinas sobre

aspectos estruturais das matrizes de sílica. A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura para a série\_B, foi possível confirmar que os silanos afetam, em diferentes graus, características como textura e morfologia. Já para as amostras contendo antocianinas (série\_A), efeitos mais pronunciados sobre tais características puderam ser verificados para as amostras controle, CPTMS, MTMS, PTMS e ODTMS, sugerindo que a parte hidrolisável dos organoalcoxisilanos parece influenciar de alguma forma a estrutura final do sólido. A influência dos silanos sobre aspectos estruturais das matrizes de sílica foi corroborada pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Apenas para a amostra ICPTES\_A não foram constatadas alterações em função da adição de antocianinas.

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo confirmou a existência de alterações estruturais determinadas por antocianinas e organoalcoxisilanos, fornecendo informações sobre a estrutura de agregados que, em geral, são densos, mas formados por partículas elementares de formatos mais lineares, à exceção das amostras APTEs. Por espalhamento de raios X a alto ângulo, pode ser constatado que o emprego de organoalcoxisilanos, em geral, diminui o tamanho dos domínios de maior organização. Já a adição de antocianinas provoca diminuição somente para as amostras controle, MTMS, PTMS e ODTMS. Para as amostras CPTMS e ICPTES, é observado pouco ou nenhum efeito sobre o tamanho dos domínios organizados. Por outro lado, as amostras OTES e APTEs, é constatado o aumento desses domínios.

A caracterização por microscopia eletrônica aponta um maior grau de modificação estrutural como consequência da incorporação de teores de antocianinas mais altos. Dentre essas amostras, sintetizadas com organoalcoxisilanos contendo

grupos hidrolisáveis do tipo metoxi, são encontradas diferentes funcionalidades, sugerindo que o teor independe da parte funcional (como confirmado por microscopia confocal), mas possui alguma relação com a parte hidrolisável. É provável que as taxas de hidrólise maiores dos organotrimetoxisilanos possam estar influenciando de alguma maneira a formação de matrizes com maior capacidade de incorporação de antocianinas.

Em suma, não somente a natureza do organoalcoxisilano acarreta profundas alterações estruturais nas matrizes de sílica (relacionando-as com a amostra controle\_B), como também, a presença de antocianinas é capaz de afetar substancialmente as propriedades texturais das matrizes híbridas formadas a partir de organoalcoxisilanos e TEOS.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. [Online] Google. [Citado em: 12 de janeiro de 2010.] [www.google.com](http://www.google.com).
2. [Online] Yahoo. [Citado em: 12 de janeiro de 2010.] [www.yahoo.com](http://www.yahoo.com).
3. [Online] Sun Quartz. [Citado em: 12 de janeiro de 2010.] [www.incamp.unicamp.br/incubadas/sun.htm](http://www.incamp.unicamp.br/incubadas/sun.htm).
4. [Online] FAPESP. [Citado em: 12 de Janeiro de 2010.] [www.bv.fapesp.br/projetos-tematicos/1853/concreto-alto-desempenho-argamassa-revestimento-silica/](http://www.bv.fapesp.br/projetos-tematicos/1853/concreto-alto-desempenho-argamassa-revestimento-silica/).
5. **Cohen, M. P.** *Compósito de sílica reagida com mercaptoalcoxissilano bloqueado e alquil silano, composição de borracha com esse compósito e artigo com componente da mesma.* PI0402438-9 Estados Unidos, 25 de junho de 2003.
6. *Degussa planeja iniciar produção de sílica no Brasil em até um ano.* **Gotardello, Wilson.** São Paulo : s.n., 27 de junho de 2007, *Gazeta Mercantil*, Vol. Caderno C, p. 4.
7. **Iler, R. K.** *The chemistry of silica.* New York : Wiley, 1979.
8. **Papirer, E.** *Adsorption on Silica Surfaces.* New York : Marcel Dekker, Inc., 2000.
9. **Brinker, C. J. e Scherer, G. W.** *Sol-gel science.* San Diego : Academic Press, 1990.
10. **(V.I) Kozuka, H., (V.II) Almeida, R. M. e (V.III) Sakka, S., [ed.]**. *Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications.* New York : Kluwer Academic Publishers, 2005.
11. **Bergna, H. E. e Roberts, W. O., [ed.]**. *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications.* Boca Raton : CRC, 2006.
12. **Carman, P. C.** Constitution of colloidal silica. *Trans. Faraday Soc.* 1940, Vol. 36, pp. 964-973.

13. **Karmakar, B., De, G. e Ganguli, D.** Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS. *J. Non-Cryst. Solids*. 2000, Vol. 272, pp. 119-126.
14. **Kickelbick, G.** *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications*. Darmstadt : Wiley-VCH, 2007.
15. **Aguilar, G. V.** Photostability of laser dyes incorporated in formamide SiO<sub>2</sub> ORMOSILs. *Optical Materials*. 2006, Vol. 28, pp. 1209-1215.
16. **Dobmeier, K. P., Riccio, D. A. e Schoenfisch, M. H.** Xerogel Optical Sensor Films for Quantitative Detection of Nitroxyl. *Anal. Chem.* 2008, Vol. 80, pp. 1247-1254.
17. **Basu, B. J.** Optical oxygen sensing based on luminescence quenching of platinum porphyrin dyes doped in ormosil coatings. *Sensors and Actuators B*. 2007, Vol. 123, pp. 568-577.
18. **Chen, X., et al.** Fluorescent response of sol-gel derived ormosils for optical ammonia sensing film. *Anal. Chimica Acta*. 2004, Vol. 506, pp. 9-15.
19. **Rottman, C., Grader, G. e David, A.** Polarities of Sol-Gel Derived Ormosils and of Their Interfaces with Solvents. *Chem. Mater.* 2001, Vol. 13, pp. 3631-3634.
20. **Jurmanovic, S., et al.** Organically modified silicate thin films doped with colourimetric pH indicators methyl red and bromocresol green as pH responsive sol-gel hybrid materials. *Thin Solid Films*. 2010, Vol. 518, pp. 2234-2240.
21. **Zaggout, F. R., et al.** Encapsulation of methyl orange pH-indicator in to a sol-gel matrix. *Mat. Letters*. 2005, Vol. 59, pp. 2928-2931.
22. **Zaggout, F. R.** Entrapment of phenol red pH indicator in to a sol-gel matrix. *Mat. Letters*. 2006, Vol. 60, pp. 1026-1030.
23. **Zaggout, F. R., et al.** Behavior of thymol blue analytical pH-indicator entrapped in to sol-gel matrix. *Mat. Letters*. 2006, Vol. 60, pp. 3463-3467.

24. **Gupta, B. D. e Sharma, S.** Along-range fiber optic pH sensor prepared by dye doped sol-gel immobilization technique. *Optics Communications*. 1998, Vol. 154, pp. 282-284.
25. **Andersen, Øyvind M. e Markham, Kenneth R., [ed.].** *Flavonoids. Chemistry, biochemistry and Applications*. Boca Raton : CRC Press, 2006.
26. **Gould, K., Davies, K. e Winefield, C., [ed.].** *Anthocyanins. Biosynthesis, function and applications*. s.l. : Springer, 2009.
27. **Al-Oweini, R. e El-Rassy, H.** Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several (SiOR)<sub>4</sub> and R'<sup>3</sup>Si(OR')<sub>3</sub> precursors. *J. Mol. Structure*. 2009, Vol. 919, pp. 140-145.
28. Volume II: characterization of sol-gel materials and products. [ed.] R. M. Almeida. *Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications*. New York : Kluwer Academic Publishers, 2004.
29. **Almeida, R. M., Guiton, T. A. e Pantano, C. G.** Detection of LO mode in v-SiO<sub>2</sub> by infrared diffuse reflectance spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*. 1990, Vol. 119, pp. 238-241.
30. **Montero, I., et al.** Disorder-induced vibration-mode coupling in SiO<sub>2</sub> films observed under normal-incidence infrared radiation. *Physical Review B*. 1993, Vol. 50.
31. **Trasferetti, B. C.** Espectroscopia no infravermelho: obtenção e interpretação de espectros de reflexão especular e constantes dielétricas. Campinas : s.n., 2002. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas.
32. **Trasferetti, B. C. e Davanzo, C. U.** Introdução às técnicas de reflexão especular e de reflexão-absorção no infravermelho: (2) reflexão-absorção. *Quím. Nova*. 2001, Vol. 24, pp. 99-104.

33. **Rao, A. V. e Pajonk, G. M.** Effect of methylmethoxysilane as a co-precursor on the optical properties of silica aerogels. *J. Non-Cryst. Solids*. 2001, Vol. 285, pp. 202-209.
34. **Nagargi, D. e Rao, A. V.** Methyltriethoxysilane: New precursor for synthesizing silica aerogels. *J. Alloys and Comp.* 2009, Vol. 467, pp. 397-404.
35. **Rao, A. V. e Haranath, D.** Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of silica aerogels. *Microp. Mesop. Materials*. 1999, Vol. 30, pp. 267-273.
36. **Yang, L., et al.** Preparation and funcionalization of mesoporous silica spheres as packing materials fo HPLC. *Particuology*. 2008, Vol. 6, pp. 143-148.
37. **Fuji, M., et al.** A conformational study of normal alkoxy groups introduced on to a silica surface. *Advanced Powder Technol.* 1998, Vol. 9, pp. 261-272.
38. **Wang, X., et al.** Direct synthesis and characterization of phenyl-functionalized SBA-15. *App. Surf. Science*. 2008, Vol. 254, pp. 3753-3757.
39. **Li, Y., Wang, Y. e Ceessay, S.** Vibrational spectra of phenyltriethoxysilane, phenyltrimethoxysilane and their sol-gels. *Spectrochim. Acta Part A*. 2009, Vol. 71, pp. 1819-1824.
40. **Azenha, M., Malheiro, C. e Silva, A. F.** Ultrathin phenyl-functionalized solid phase microextraction fiber coating developed by sol-gel deposition. *J. Chromatography A*. 2005, Vol. 1069, pp. 163-172.
41. **Oh, S., et al.** Preparation of novel ceramic membranes modified by mesoporous silica with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and its application to Cu(II) separation in the aqueous phase. *J. Membrane Scie.* 2007, Vol. 301, pp. 118-125.
42. **Shimizu, I., et al.** Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectral study of the thermal and adsorbed-water effects of a 3-aminopropyltriethoxysilane layer modified onto

the surface of silica gel. *Vibrational Spectroscopy*. 1997, Vol. 14, pp. 113-123.

43. **Che, J., et al.** Grafting polymerization of polyacetal onto nano-silica surface via bridging isocyanate. *Surf. Coat. Technol.* 2007, Vol. 201, pp. 4578-4584.

44. **Cui, Y., et al.** Synthesis and spectroscopic characterization of an alkoxy-silane dye containing C. I. Disperse Red 1. *Dyes and Pigments*. 2004, Vol. 62, pp. 43-47.

45. **Guo, X., et al.** Synthesis and photophysical properties of novel organic-inorganic hybrid materials covalently linked to a europium complex. *J. Photochem. Photobiol. A*. 2008, Vol. 200, pp. 318-324.

46. **Wei, F., et al.** Capturing nitrosamines in tobacco-extract solution by hydrophobic mesoporous silica. *J. Hazardous Materials*. 2009, Vol. 172, pp. 1482-1490.

47. **Adam, F., Osman, H. e Hello, K. M.** The immobilization of 3-(chloropropyl)triethoxysilane onto silica by a simple one-pot synthesis. *J. Col. Interf. Scie.* 2009, Vol. 331, pp. 143-147.

48. **Brouillard, R. and Lang, J.** The hemiacetal-cis-chalcone equilibrium of malvin, a natural anthocyanin. *Canad. J. Chem.* 1990, Vol. 68, pp. 755-761.

49. **Levi, M. A. B., et al.** Three-way chemometric method study and UV-Vis absorbance for the study of simultaneous degradation of anthocyanins in flowers of the Hibiscus rosa-sinensis species. 2004, Vol. 62, pp. 299-305.

50. **Schubert, U. e Hüsing, N.** *Synthesis of inorganic materials*. 2a Edição. New York : Wiley-VCH, 2005.

51. **Piana, K. e Schubert, U.** Spectroscopic and chromatographic investigation of the hydrolysis and condensation of [(N,N-diethylamino)propyl]trimethoxysilane. *Chem. Mater.* 1995, Vol. 7, pp. 1932-1937.

52. **Schmidt, P. W., et al.** Small-angle x-ray scattering from the surfaces of reversed-phase silicas: power-law scattering



exponents of magnitudes greater than four. *J. Chem. Phys.* 1991, Vol. 94, pp. 1474-1479.

53. **Starodubtsev, S. G., et al.** Com-like poly(4-vilylpyridinium) salts with dodecylsulfate, sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate and bromide counter ions. Small-angle X-ray scattering and dynamic light scattering study. *Polymer*. 2010, Vol. 51, pp. 122-128.

54. **Williams, W. P., et al.** A combined SAXS/WAXS investigation of the phase behavior of di-polyenoic membrane lipids. *Biochimica et Biophysica Acta*. 1996, Vol. 1284, pp. 86-96.

55. **Pauling, L.** The nature of silicon-oxygen bonds. *American Mineralogist*. 1980, Vol. 65, pp. 321-323.

56. **Catellani, A. e Cicero, G.** Initial stages of SiC growth from first principle simulations. *Science and Supercomputing at CINECA - Report 2001*. 2001, pp. 508-510.

57. **Bartell, L.S.** On the length of the carbon-carbon single bond. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, Vol. 81, pp. 3497-3498.

58. **Warren, B. E.** *X-ray diffraction*. Mineola : Dover Publications, 1990.

59. **Patterson, A. L.** The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*. 1939, Vol. 56, pp. 978-982.

60. **Peniche-Covas, C. A. L., et al.** The critically branched state in a covalent synthetic system and in the reversible gelation of gelatin. *Faraday Discussions of the Chemical Society*. 1973, Vol. 57, pp. 165-180.

61. **Stauffer, D. e Aharony, A.** *Introduction to Percolation Theory*. 2nd Revised . Philadelphia : Taylor & Francis, 2003.

62. **Zallen, R.** *The Physics of Amorphous Solids*. New York : John Wiley, 1998.

63. **Corle, T. R. e Kino, G. S.** *Confocal Scanning Optical Microscopy and Related Imaging Systems*. San Diego : Academic Press, 1996.

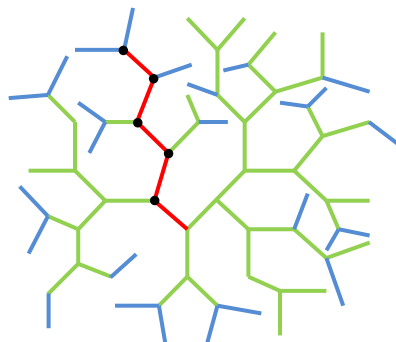
64. **Glatter, O. e Kratky, O., [ed.]**. *Small Angle X-ray Scattering*. London : Academic Press, 1982.
65. **Guinier, A. e Fournet, G.** Facteurs de correction dans les mesures de la diffusion des rayons X aux faibles angles. *Le Journal de Physique et le Radium*. 1947, Vol. 12, pp. 345-351.
66. -. *Small Angle Scattering of X-rays*. New York : John Wiley, 1955.
67. **dos Santos, D. R.** Estudo da estrutura e ordem local de partículas monocristalinas usando técnicas de difração, absorção e espalhamento de raios-X. Campinas : s.n., 1996. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas.
68. **Jullien, R.** From Guinier to fractals. *J. Phys. I France*. 1992, Vol. 2, pp. 759-770.
69. **Svergun, D. I. e Koch, M. H. J.** Small-angle scattering studies of biological macromolecules in solution. *Rep. Prog. Phys.* 2003, Vol. 66, pp. 1735-1782.
70. **Mandelbrot, Benoit B.** *The fractal geometry of nature*. New York : W. H. Freeman and Company, 1983.
71. **Edgar, G.** *Measure, Topology, and Fractal Geometry*. 2nd. New York : Springer, 2008.
72. **Tricot, C.** *Curves and Fractal Dimension*. New York : Springer-Verlag, 1995.
73. **Teixeira, J. P.** *On Growth and Form - Fractal and Non-Fractal Patterns in Physics*. [ed.] H. E. Stanley e N. Ostrowsky. Netherlands : Martinus Nijhof, 1986. NATO ASI Series E:.
74. **Meakin, P.** *On Growth and Form - Fractal and Non-Fractal Patterns in Physics*. [ed.] H. E. Stanley e N. Ostrowsky. Netherlands : Martinus-Nijhof, 1986.
75. **Bale, H. D. e Schmidt, P. W.** Small-angle X-ray scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties. *Physical Review Letters*. 1984, Vol. 53, pp. 596-599.

76. **Schaefer, D. W.** Polymers, fractals and ceramic materials. *Science*. 1989, Vol. 243, pp. 1023-1027.
77. **Dvornic, P. R., et al.** Radially Layered Poly(amidoamine-organosilicon) Dendrimers. *Macromolecules*. 2000, Vol. 33, p. 5366.

## APÊNDICE A - MODELOS DE CRESCIMENTO DO GEL

### A teoria clássica

A *teoria clássica* explica a teoria desenvolvida por Flory e Stockmayer para o ponto de gelificação e a distribuição de peso molecular no sol. A teoria procura responder a seguinte questão: de todas as ligações que podem ser geradas, qual fração ( $p_c$ ) dessas ligações deve ser formada antes de uma molécula (oligômero) infinitamente grande aparecer? Os autores dessa teoria consideraram uma polimerização de condensação de um monômero com  $f$  grupos funcionais (como o ácido silícico -  $n = 4$ , por exemplo) e supuseram que uma fração  $p$  de todas as possíveis ligações já tenha sido formada. Além disso, foi considerado que a reatividade de todos os grupos funcionais é igual, ou seja, a probabilidade de formação de uma nova ligação não se altera quando qualquer outra ligação  $f - 1$  é formada. O que significa que a probabilidade de qualquer ligação ser formada é igual a  $p$ . Assumiu-se também que ligações se formam somente entre polímeros, e não dentro deles, de forma que as estruturas formadas sejam somente ramificadas, não formando anéis (estruturas do tipo árvore de Cayley ou rede de Bethe - **Figura A.1**).



**Figura A.1.** Estrutura ramificada sem a presença de anéis (árvore de Cayley ou rede de Bethe) para  $f = 3$ . O crescimento da estrutura (seu raio) é ilustrado em azul. Adaptado de (9).

Seguindo por um caminho de ligações formadas (destacado em vermelho na Figura X), a cada nodo (ponto preto) é existe  $f - 1$  alternativas para continuar seguindo. A probabilidade de uma dessas alternativas ser uma ligação completa (com o próximo monômero) é  $(f - 1)p$ . Uma vez que não existem caminhos fechados (anéis), cada ligação nova conduz a uma nova região. Para essa polimerização continuar indefinidamente, ou seja, resultar na formação do gel, deve haver, em média, pelo menos um caminho completo para cada nodo; requerendo assim,  $(f - 1)p \geq 1$ . Dessa forma, a condição crítica para a formação do gel é

$$p_c = \frac{1}{(f - 1)}. \quad (1)$$

Essa condição é válida somente quando não existem caminhos fechados, caso contrário seria necessário um grau de polimerização mais elevado para a gelificação ser alcançada. Esse modelo prediz que  $p_c = 1$  quando  $f = 2$ , pois tal sistema forma somente cadeias lineares que não podem se reticular em uma rede. Para a sílica ( $f = 4$ ), a gelificação é esperada quando um terço das ligações de siloxano está formado.

A mesma linha lógica pode ser adotada para encontrar a probabilidade de um sítio não reagido (ligação incompleta), constituinte de um dado monômero com  $n$  grupos funcionais, ser parte de um polímero constituído por  $m$  unidades de monômeros. Esse polímero deve conter exatamente  $m - 1$  ligações completas (cada uma com probabilidade igual a  $p$ ) e  $(f - 2)m + 1$  ligações não formadas (cada uma com probabilidade  $1 - p$ ), tal que a probabilidade de uma dada configuração é  $p^{m-1}(1 - p)^{(f-2)m+1}$ . Essa expressão exclui os polímeros infinitos (em nosso caso, os géis), os quais são delimitados pelo recipiente e não pelas

ligações  $(f - 2)m + 1$  não formadas. A probabilidade  $p_m$  de que uma ligação incompleta (selecionada aleatoriamente) seja parte de um desses polímeros de uma configuração qualquer é

$$p_m = c_m p^{m-1} (1 - p)^{(f-2)m+1}, \quad (2)$$

onde  $c_m$  é o número de configurações possíveis. A teoria mostra que

$$c_m = \frac{(fm - m)!}{(fm - 2m + 1)! m!}. \quad (3)$$

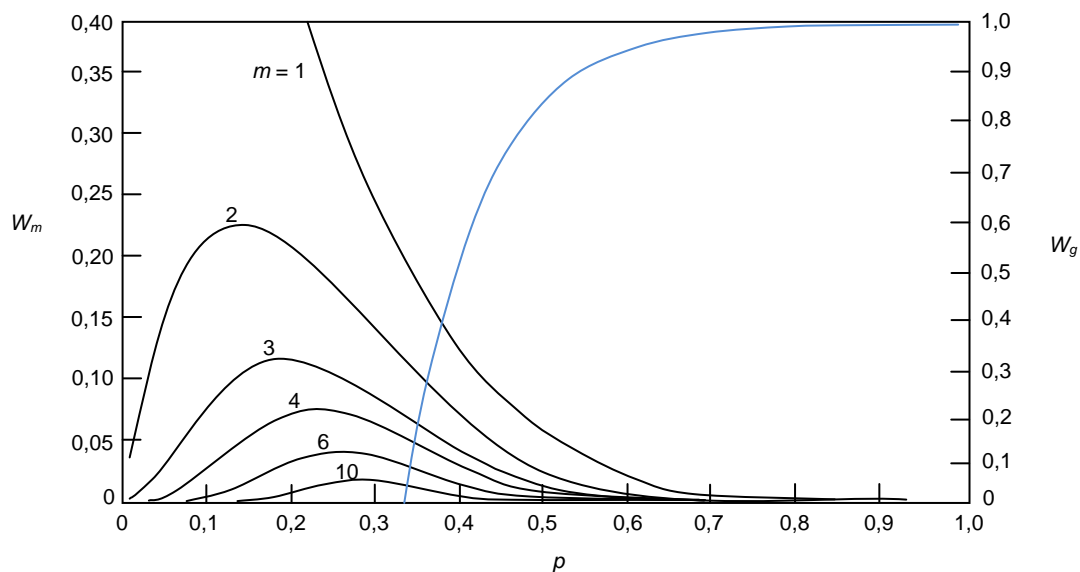
Uma vez que o número de ligações incompletas em um polímero é  $(f - 2)m + 1$ , a probabilidade  $p_m$  também é dada por

$$p_m = n_m \frac{(f - 2)m + 1}{n_0 f (1 - p)}, \quad (4)$$

onde  $n_m$  é o número de unidades de polímero e  $n_0$  é o número original de monômeros. A fração mássica de polímero,  $w_m$ , pode ser encontrada a partir das Equações 2 e 4:

$$w_m = \frac{n_m m}{n_0} = \left[ \frac{fm(fm - m)!}{(fm - 2m + 2)! m!} \right] p^{m-1} (1 - p)^{2+(f-2)m}. \quad (5)$$

As mudanças nas frações mássicas dos polímeros no decorrer da polimerização podem ser visualizadas na **Figura A.2**, onde são apresentadas as curvas para espécies finitas contendo entre uma e dez unidades de monômero, traçadas conforme a equação 5.



**Figura A.2.** Frações mássicas de espécies finitas ( $W_m$ ,  $m = 1-10$ ) e da fração do gel ( $W_g$ ) em uma condensação com monômero tetrafuncional ( $f = 4$ ) em função do grau de reação  $p$ . Curvas calculadas a partir das Equações 5 e 8. Figura adaptada de (9).

Para encontrar a distribuição de peso molecular no ponto de gelificação, os termos fatoriais da Equação 5 são aproximados empregando a fórmula de Stirling<sup>5</sup>, resultando na expressão

$$w_m \sim a \cdot m^{-3/2}, \quad (6)$$

onde  $a$  é uma constante, e o número de unidades de polímero no ponto de gelificação é

$$n_m \sim cte m^{-5/2}. \quad (7)$$

<sup>5</sup> Aproximação empregada em fatoriais, cuja aplicação à teoria clássica da gelificação é descrita em detalhes por Peniche-Covas *et al.* no trabalho intitulado *The critically branched state in a covalent synthetic system and in the reversible gelation of gelatin*, publicado em 1973 nas páginas 165-180 do volume 57 do periódico **Faraday Discussions of the Chemical Society**. Eletronicamente disponível em: <http://www.rsc.org/Publishing/Journals/DC/article.asp?doi=DC9745700165>

A soma de  $w_m$  para o intervalo  $1 \leq m < \infty$  é a fração mássica da fase sol, a qual é igual a um para  $p < p_c$ . Além de  $p_c$ , a fração mássica do sol,  $w_s < 1$ , e a fração mássica do gel,  $w_g = 1 - w_s$ , podem ser obtidos a partir a Equação 5:

$$w_s = \sum_m w_m = \frac{(1-p)^2 \beta}{(1-\beta)^2 p} \quad (8)$$

onde a soma é dada sobre todas as espécies de tamanho finito e  $\beta$  é a menor solução para

$$\beta(1-\beta)^{f-2} - p(1-p)^{f-2} = 0. \quad (9)$$

Para  $f = 3$ , temos

$$w_g = 1 - w_s = 1 - \frac{(1-p)^3}{p^3} \quad (p > p_c). \quad (10)$$

A curva para o crescimento da fase gel em um sistema tetrafuncional ( $f = 4$ , como no  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), calculada a partir da Equação 8, é apresentado em azul na **Figura A.2**. Após o ponto de gelificação, os oligômeros maiores desaparecem mais rapidamente e a espécie mais comum no meio é o monômero. Dessa forma, a teoria prediz que o peso molecular médio da fase sol cresce até o ponto de gelificação e, então, diminui conforme unidades poliméricas de maior tamanho se unem, deixando unidades poliméricas de menor tamanho na fase sol. No momento em que ocorre a gelificação existe uma larga distribuição de pesos moleculares.

A teoria clássica é formidável ao fornecer fórmulas para o grau de reação ( $p$ ) no ponto de gelificação e a distribuição de peso molecular no sol. As fórmulas e análises descritas para a gelificação podem ser empregadas para diferentes alcoxissilanos



e organoalcoxisilanos. Essa teoria pressupõe que a reatividade de todos os grupos funcionais é igual, o que em regra, como vimos anteriormente, não é verdade, mas provavelmente é uma boa aproximação, como revela os resultados experimentais obtidos por Peniche-Covas *et al.* (60) A falha dessa teoria está no fato de assumir que estruturas fechadas, como anéis, não são formadas. O processo de ramificação (**Figura A.1**, em vermelho) resulta em um crescimento periférico do polímero. A massa  $M$  desse polímero, que cresce nos moldes de uma rede de *Bethe*, aumenta na quarta potência do seu raio  $R$  (ou seja,  $M \propto R^4$ ). Como seu volume aumenta com  $R^3$ , pode-se chegar à conclusão de que sua densidade  $\rho$  aumenta na proporção de  $R$  (ou seja,  $\rho \propto R$ ). Tal resultado é fisicamente inaceitável, pois a densidade não pode aumentar indefinidamente conforme o polímero cresce. Assim, a teoria clássica não provê um modelo realístico para o crescimento do polímero.

### **A teoria da percolação**

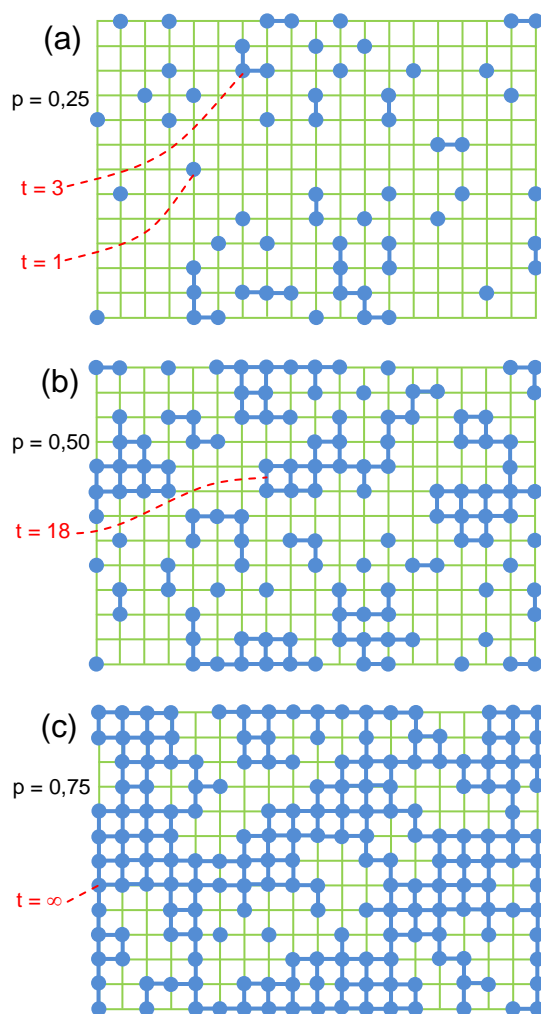
A teoria da percolação oferece uma descrição sobre a gelificação que inclui a formação de estruturas fechadas e, portanto, não produz as mesmas discrepâncias sobre a densidade. Para vislumbrar a profundidade dessa teoria é importante não se ater somente ao texto sucinto escrito por Brinker (9), mas consultar a literatura utilizada como referência em sua obra. Livros como *Introduction to percolation theory* (61) e *The physics of amorphous solids* (62) fornecem um panorama completo de um modelo que permeia áreas de aplicação em ciência da computação, matemática, química, física e biologia. O texto abaixo procura ilustrar brevemente algumas relações entre parâmetros que estruturam a teoria da percolação.

### **Limite de percolação**

A **Figura A.3** ilustra a percolação em uma rede. Iniciando com uma grade vazia, círculos são aleatoriamente dispostos em sítios (intersecções entre as linhas da grade). Se dois sítios adjacentes estão preenchidos, eles são unidos por uma ligação. Este processo, chamado percolação de sítio, produz *clusters* de tamanho  $t$  com frequência  $n_s$ . Nesse processo, ocorre o aumento da fração de sítios preenchidos ( $p$ ) e do tamanho médio dos *clusters* ( $t_m$ ). Quando  $p = 0,50$  (**Figura A.3b**) existe uma ampla gama de tamanhos de *clusters*, mas nenhum deles é um *cluster* infinito<sup>6</sup>, que se estende por toda a grade. O limite de percolação,  $p_c$ , é definido como o valor **crítico** de  $p$  no qual o *cluster* infinito surge pela primeira vez ( $t_m \rightarrow \infty$ ). Uma versão diferente para a percolação é a percolação de ligação, onde os sítios estão inicialmente preenchidos (com monômeros) e as ligações são realizadas aleatoriamente. O limite de percolação é inferior para a percolação de ligação em relação à percolação de sítio, pois uma ligação une dois sítios enquanto um sítio pode estabelecer várias ligações.

---

<sup>6</sup> O termo "cluster infinito" (encontrado na língua inglesa como *spanning cluster*) é utilizado para descrever uma estrutura capaz alcançar todo o espaço que a contém, neste caso, a referida grade.



**Figura A.3.** Percolação de sítio em uma rede, ilustrando diferentes tamanhos de *cluster* ( $t$ ). Adaptado de (62).

Tomando-se o número de coordenação (número de ligações possíveis ao redor de um sítio) de uma rede como sendo equivalente à funcionalidade do monômero, o limite para percolação de ligação é quase igual ao da teoria clássica,

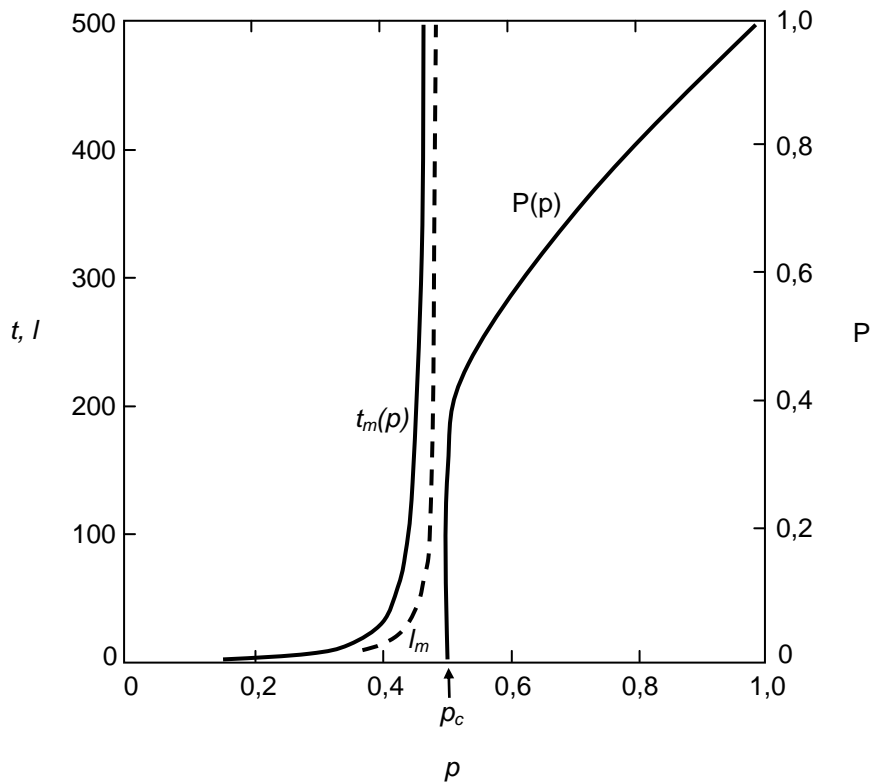
$$p_c \approx \frac{1}{(f-1)} \quad (11)$$

e ocorre, aproximadamente, para uma mesma fração de volume  $\phi_c$ , independentemente da dimensão do sistema, ou seja, tanto na grade bidimensional da **Figura A.3** quanto em situações tridimensionais, como em uma síntese no laboratório.

O melhor teste para a teoria da percolação, como um modelo que descreve a gelificação, é a previsão do comportamento de propriedades próximo ao ponto de gelificação ( $p_c$ ).

### ***Leis de escala***

Próximo ao  $p_c$ , o tamanho médio do *cluster* ( $t_m$ ) e o comprimento infinito médio ( $l_m$ ) elevam-se abruptamente. O comprimento infinito é definido como sendo a maior distância entre dois sítios quaisquer (ou centros de ligação) em um *cluster*, fornecendo uma estimativa grosseira do seu tamanho. A probabilidade de percolação,  $P(p)$ , é a probabilidade de um dado sítio (ou ligação) estar ligado ao *cluster* infinito e pode ser vista como a fração de gel formada. Seguindo o crescimento ilustrado na **Figura A.3**: abaixo do limite para a percolação de ligação  $p_c$ ,  $P(p)=0$  e  $t_m \propto 1/p_c - p$ , mas para além desse limite ( $p \rightarrow \infty$ ) temos que  $P \propto p - p_c$ , como podemos visualizar nas curvas apresentadas na **Figura A.4**.



**Figura A.4.** Comportamento das propriedades  $t_m$  e  $l_m$ , e da probabilidade  $P$ , em função de  $p$ . Adaptado de (62).

Assim como em outros fenômenos críticos (como aquele que ocorre em fluidos sob temperaturas e pressões críticas), é possível expressar os comportamentos próximos ao  $p_c$ , como o de  $t_m$  em função de  $p$  e o de  $P$  em função de  $p$ , por meio de uma expansão em série de potências (61):

$$t_m = c(p_c - p)^{-\gamma} + c_1(p_c - p)^{-\gamma_1} + c_2(p_c - p)^{-\gamma_2} + \dots \quad (p \rightarrow p_c) \quad (12)$$

onde os expoentes dessas séries de potências, como o  $\gamma$  da Equação 12, são denominados de expoentes críticos. O expoente de uma dada propriedade é o mesmo para qualquer tipo de rede (cúbica, hexagonal, triangular, etc.). Quando em situações próximas ao  $p_c$ , basta o primeiro termo da expansão para produzir um resultado suficientemente preciso. Primeiros termos de diferentes propriedades são apresentados na **Tabela A.1.**

**Tabela A.1.** Leis de potência e expoentes críticos de diferentes propriedades próximos ao limite de percolação. Adaptado de (62).

Propriedade	Lei de potência próximo ao limite	Expoente
Fração de gel formada	$P(p) \sim (p - p_c)^\beta$	$\beta$
Tamanho médio do <i>cluster</i>	$t_m \sim (p - p_c)^{-\gamma}$	$\gamma$
Comprimento infinito	$l_m \sim (p - p_c)^{-\nu}$	$\nu$
Viscosidade	$\eta(p) \sim (p - p_c)^{-\kappa}$	$\kappa$
Distribuição do tamanho de <i>cluster</i> ( $t \rightarrow \infty$ )	$\eta(t) \sim t^{-\tau}$	$\tau$
Distribuição do comprimento infinito ( $t \rightarrow \infty$ )	$l(t) \sim t^{1/d_f}$	$d_f$

O coeficiente  $d_f$ , da série para a distribuição do comprimento infinito  $l$  em função do tamanho do *cluster*  $t$ , é a dimensão fractal do *cluster*<sup>7</sup>. Se tomarmos a média de todos os *clusters* com um determinado tamanho  $t$ , o valor quadrático médio para o raio desses *clusters* é denotado como  $R_t^2$ , o qual é obtido pela correlação

$$R_t^2 = \frac{\sum_{t=1}^{\infty} n_s t^2 R_g^2(t)}{\sum_{t=1}^{\infty} n_s t^2} \quad (13)$$

onde  $n_s$  é o número de *clusters* contendo  $s$  sítios e  $R_g$ , denominado raio de giro, é o raio típico de um *cluster* com  $s$  sítios. O raio de giro significa a medida de uma distância a partir do centro de gravidade do *cluster*. Se  $g_c(\mathbf{r})$  é a probabilidade de duas unidades de monômero estarem separadas

<sup>7</sup> "Em algum lugar na matemática existe uma explicação para a natureza"; a partir desse ponto de vista, Mandelbrot introduz, em um texto matemático intitulado *The fractal geometry of nature* (70), a geometria fractal como sendo uma descrição de um fenômeno natural o qual não é uniforme, mas obedece uma simples lei de potência, exatamente como aquela para  $l(\mathbf{t})$ , com um expoente que reflete a dimensão  $d$  do sistema.

por uma distância  $\mathbf{r}$  no mesmo *cluster*, então  $g_c(\mathbf{r}) \approx 0$  para  $\mathbf{r} > R_t$ . Dessa forma a expressão 13 pode ser vista como uma correlação de conectividade, a qual traduz a extensão espacial da função de conectividade  $g_c(\mathbf{r})$ . A correlação de conectividade possui o mesmo coeficiente crítico do comprimento infinito.

Assim como a teoria clássica, a teoria da percolação faz previsões para o comportamento da viscosidade próximo ao ponto de gelificação. Essas deduções não são apresentadas aqui, mas podem ser encontradas na literatura juntamente com medidas experimentais para os coeficientes críticos (9; 61; 62). Como desvantagem, a teoria de percolação permite a obtenção de poucos "resultados analíticos"<sup>8</sup>.

### Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos para a gelificação são baseados na teoria matemática desenvolvida por von Smoluchowski para a cinética de coagulação de suspensões coloidais, por volta de 1917. A equação homônima produzida a partir de suas observações é capaz de prever a distribuição do tamanho de *clusters* e as condições necessárias para produzir a gelificação.

A equação de Smoluchowski descreve a velocidade na qual o número,  $n_s$ , de *clusters* (de tamanho  $s$ ) varia com o tempo,  $t$ , durante o processo de agregação:

$$\frac{dn_s}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=s} K(i,j)n_i n_j - n_s \sum_{j=1}^{\infty} K(s,j)n_j \quad (14)$$

---

<sup>8</sup> Resultados analíticos são resultados baseados em uma série de suposições e restrições e que, ainda assim, são capazes de descrever o comportamento geral de determinado sistema.

O núcleo de coagulação,  $\mathbf{K}$ , é o coeficiente de velocidade para a agregação de um *cluster* de tamanho  $\mathbf{i}$  com outro de tamanho  $\mathbf{j}$ . O primeiro termo da Equação 14 fornece a velocidade de criação de *clusters* de tamanho  $\mathbf{s}$  pela agregação de dois *clusters* menores, enquanto o segundo termo fornece a velocidade na qual os *clusters* de tamanho  $\mathbf{s}$  são eliminados por agregações adicionais. Para aplicar esta equação, o sol deve estar suficientemente diluído: (a) para que as colisões entre mais de dois *clusters* possam ser negligenciadas e (b) para que os *clusters* estejam consideravelmente livres para se difundir de modo que as colisões ocorram aleatoriamente (o que não é provável quando a fase gel está presente). Para modelos realísticos de colisão,  $\mathbf{K}$  deve ser uma função homogênea de  $\mathbf{i}$  e de  $\mathbf{j}$ , o que significa que

$$K(ai, aj) = a^\lambda K(i, j) = a^\lambda K(j, i) \quad (15)$$

onde  $\lambda$  é uma constante. Quando para colisões em *clusters* volumosos:

$$K(i, j) \approx i^\mu j^\nu \quad (j \gg i, \lambda = \mu + \nu) \quad (16)$$

A probabilidade de colisão entre dois desses *clusters* não pode aumentar mais rapidamente que seus volumes, de modo que o limite superior para  $\mathbf{K}$  deve ser  $K(j, j) \sim j^2$ , assim,  $\lambda \leq 2$  e  $\nu \leq 1$ . Baseado no valor de  $\mu$ , três diferentes classes de comportamento podem ser identificadas:

*Classe I* ( $\mu > 0$ ) dominam colisões entre *clusters* volumosos

*Classe II* ( $\mu = 0$ ) a frequência das colisões entre *clusters* volumosos é semelhante à das colisões entre *clusters* volumosos e pequenos

*Classe III* ( $\mu < 0$ ) dominam colisões entre *clusters* volumosos e pequenos



A velocidade de mudança da massa total em *clusters* até o tamanho  $s$  é encontrada a partir da Equação 14:

$$\frac{dM_s}{dt} = \sum_{j=1}^s j \frac{dn_j}{dt} = - \sum_{j=1}^s \sum_{i=j-s+1}^{\infty} i K(i,j) n_i n_j \quad (17)$$

Para a gelificação ocorrer, devemos ter  $dM_{\infty}/dt > 0$  enquanto a massa total  $M$ , descrita por

$$M = \sum_{s=1}^{\infty} s n_s, \quad (18)$$

é constante. A gelificação não ocorrerá se  $n_s$  diminuir mais rapidamente que  $n_s \sim s^{-\tau}$  conforme  $s \rightarrow \infty$ . Dada essa condição para  $n_s$ , os maiores termos da Equação 17 são finitos somente se  $\tau > (\lambda + 3)/2$ . A massa total  $M$  permanece finita somente se  $\tau > 2$ , levando à exigência  $\lambda > 1$  para os sistemas que gelificam e  $\lambda \leq 1$  para os que não gelificam. Por exemplo, a teoria clássica assume que todos os sítios são igualmente reativos, ou seja,  $k(i,j) \sim ij$ ; isso significa que  $\mu = \nu = 1$  e  $\lambda = 2$ , de forma que é esperada a gelificação do sistema.

Para sistemas com  $\lambda \leq 1$ , o tamanho médio do *cluster*,  $s_m(t)$ , cresce como  $s_m \sim t^z$  conforme  $t \rightarrow \infty$ , onde  $z = 1/(1 - \lambda)$ . Uma vez que para produzir um *cluster* de tamanho infinito é necessário um tempo infinito, a gelificação não ocorrerá nesses sistemas. Para um sistema que sofre gelificação ( $1 < \lambda \leq 2$ ), o tamanho médio do *cluster* diverge de acordo com

$$s_m \sim (t - t_{gel})^{-\gamma}, \quad \text{onde } \gamma = (\lambda - 1)/2. \quad (19)$$

A distribuição de tamanhos de *clusters* em um sistema que não gelifica é dada por

$$n_s = Ms_m^{-2} f\left(\frac{s}{s_m}\right), \quad (20)$$

onde  $f(x)$  é uma função que indica como a distribuição se comporta com relação ao tamanho médio do *cluster*. Para *clusters* menores que o tamanho médio, essa distribuição tem a forma de uma lei de potência:

$$f(x) \sim x^{-\tau} \quad (x \rightarrow 0) \quad (21)$$

onde  $\tau = 1 + \lambda$  para a classe I e  $\tau < 1 + \lambda$  para a classe II. Em todos os sistemas que não sofrem gelificação, a distribuição, para tamanhos de *clusters* mais altos, se comporta como  $f(x) \sim x^{-\lambda} e^{-ax}$  conforme  $x \rightarrow \infty$ ; o que significa que a lei de potência apresenta um decaimento exponencial (*cutoff*). Para a classe III, *clusters* pequenos se comportam como  $f(x) \sim \exp(-x^{-|\mu|})$  conforme  $x \rightarrow 0$ . Assim sendo, será observada uma distribuição gaussiana do tamanho dessas partículas.

Para sistemas que gelificam ( $\lambda < 1$ ), a distribuição de tamanhos de *clusters* assume a seguinte forma

$$n_s = Ms_m^{-\tau} f\left(\frac{s}{s_m}\right), \quad (22)$$

onde o tamanho médio do *cluster* também é dado pela Equação 19. A função de distribuição tem a forma da Equação 21, sendo  $\tau = (\lambda + 3)/2$ , com  $x \rightarrow 0$  na fase pré-gel, e  $x \rightarrow \infty$  na fase pós-gel, de modo que a forma da distribuição do tamanho dos *clusters* assemelha-se à da teoria clássica.

Os modelos de crescimento baseados em equações de Smoluchowski não fazem previsões sobre a geometria do *cluster*, ou seja, não é possível prever a dimensão fractal de um *cluster*. Esse aspecto é investigado a partir de simulações computacionais para o crescimento do *cluster*.

## APÊNDICE B – MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER

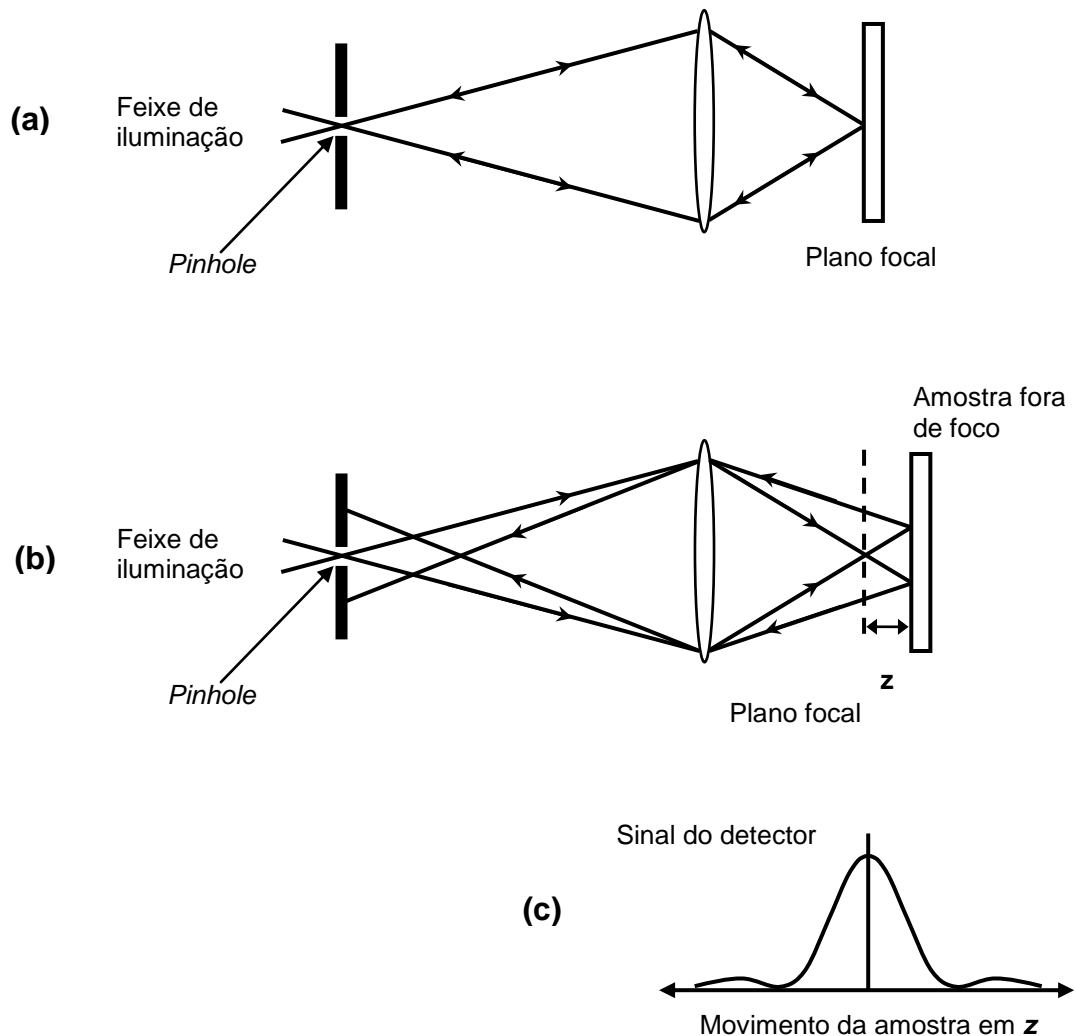
Os parágrafos e figuras a seguir foram adaptados do livro *Confocal Scanning Optical Microscopy and Related Imaging Systems* (63), o qual descreve a técnica de maneira simples e eficiente, dedicando-se a aspectos-chave para o seu entendimento.

O *microscópio confocal de varredura óptica* (CSOM) difere do microscópio ótico convencional por possuir um foco de pouca profundidade e, portanto, ser capaz de medir com exatidão a altura e espessura da amostra.

Em um microscópio ótico convencional, quando a imagem é desfocada, as características da amostra aparecem ofuscadas, tal que seus contornos se tornam pouco definidos, enquanto a intensidade média da luz que observamos não se altera. Em um CSOM, por outro lado, a imagem desfocada desaparece ao invés de se ofuscar. Em outras palavras, a intensidade da imagem diminui à medida que a imagem é desfocada. Como resultado, medidas quantitativas de altura, perfil de superfícies e reconstruções tridimensionais podem ser realizadas.

O princípio básico da microscopia confocal, ilustrado na **Figura A.5(a)**, consiste em iluminar somente um ponto na amostra de cada vez, através de um orifício (*pinhole*). A luz refletida pela amostra forma a imagem em uma objetiva atrás do *pinhole*. Varrendo ponto por ponto, uma imagem completa pode ser formada. Se a amostra se move para fora do foco, como mostrado na **Figura A.5(b)**, a luz refletida é desfocada do *pinhole*, e, portanto, não alcança a objetiva e o detector. O

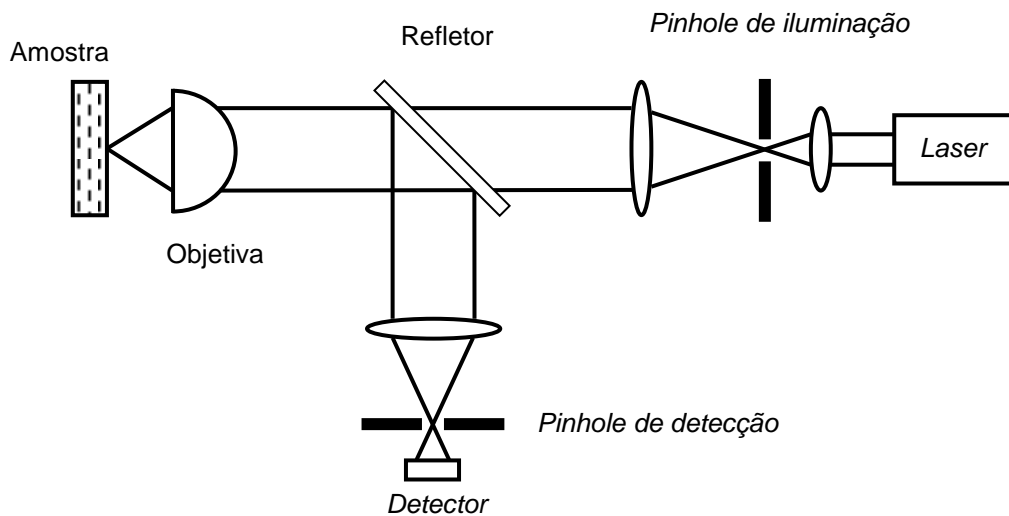
resultado é que a imagem daquele plano fora do foco desaparece. O sinal de saída do detector, localizado atrás do *pinhole*, em função do deslocamento  $z$  da amostra é ilustrado na **Figura A.5(c)**.



**Figura A.5.** Princípio básico do microscópio confocal de varredura mostrando a amostra (a) no plano focal da objetiva e (b) fora do foco. (c) Forma do sinal de saída do detector como em função do deslocamento  $z$  da amostra.

Uma variação do CSOM é o denominado *microscópio confocal de varredura a laser* (CSLM), ilustrado na **Figura A.6**. Nesse instrumento, um feixe colimado oriundo de um laser (ou

conjunto de lasers) é focado em um *pinhole* e direcionado a uma objetiva, formando um ponto sobre a amostra. Um refletor, então, deflete o feixe refletido da amostra e o direciona a um *pinhole* e detector ortogonais ao feixe incidente.



**Figura A.6.** CSLM empregando dois *pinholes* no sistema óptico.

O uso de dois *pinholes* elimina a luz refletida pelos arredores do diafragma do *pinhole* do feixe incidente. Quando a amostra é movida para fora do plano focal da lente objetiva, a luz refletida é desfocada e não consegue passar pelo *pinhole*, como visto na **Figura A.6**. Conseqüentemente, a intensidade da luz recebida pelo detector localizado atrás do *pinhole* diminui rapidamente, e a imagem desaparece.

O microscópio é dito *confocal*, pois a lente objetiva é utilizada duas vezes: para iluminar a amostra e formar sua imagem. Uma vez que somente um ponto é iluminado de cada vez, o *speckle*<sup>9</sup> é eliminado, mas a amostra deve ser "varrida" linha

---

<sup>9</sup> O *speckle* é um artefato que perturba a qualidade da imagem. Ele é produzido em função de interferências destrutivas entre as ondas refletidas pela amostra, sendo comum a sistemas que utilizam fontes coerentes.

por linha e a imagem deve ser construída pixel por pixel. Por essa razão o instrumento é dito ser *de varredura*. Em resumo, os requerimentos básicos de um CSOM são: iluminação pontual, detecção pontual, uma imagem obtida por varredura, e um sistema de lente confocal. A rigor, tanto o CSOM quanto o microscópio ótico convencional podem usar o termo *confocal*, contudo a terminologia *microscópio confocal* é amplamente utilizada na literatura como sinônima para CSOM.

## APÊNDICE C - TEORIA DO ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO

A teoria e princípios fundamentais da técnica são descritos aqui de forma sucinta, seguindo principalmente as obras de Glatter e Kratky (64) e de Guinier e Fournet (65).

### **Espalhamento de raios X por uma partícula**

A espectroscopia de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) é uma técnica que permite o estudo de aspectos estruturais de dimensões coloidais (da ordem de 1 a 1000 nm). (9) Qualquer processo de espalhamento é caracterizado por uma lei de reciprocidade, a qual estabelece uma relação inversa entre o tamanho de partícula e o ângulo de espalhamento. Como dimensões coloidais são consideravelmente maiores quando comparadas ao comprimento de onda de raios X ( $\lambda \sim 0,15$  nm), o intervalo angular do espalhamento é observado a baixos ângulos.

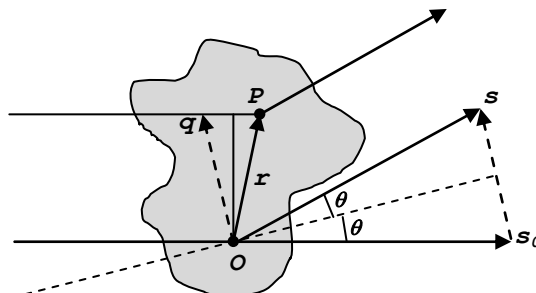
Uma vez que raios X são primariamente espalhados por elétrons (centros espalhadores), a situação que se configura pode ser resumida da seguinte forma: o espalhamento de raios X em baixo ângulo é sempre observado, e somente observado, quando existem na amostra **heterogeneidades** de densidade eletrônica **com dimensões coloidais**. Quando a direção do espalhamento é a mesma do feixe incidente, os raios espalhados estão todos em fase, mas, conforme o ângulo de espalhamento aumenta, aumenta também a diferença de fase entre os vários raios espalhados. Assim, a amplitude da onda resultante (espalhada) diminui com o aumento do ângulo devido ao aumento



da interferência destrutiva. Isso ocorrerá para ângulos de espalhamento da ordem de  $2\theta = \lambda/D$ , onde  $D$  é a dimensão das heterogeneidades, denominadas de elementos espalhadores. (64)

Assim sendo, a definição de partícula não representa necessariamente um domínio real de um sólido, mas reflete um elemento espalhador (de maior ou menor densidade eletrônica, mas homogeneamente distribuída) que pode ser um componente de um domínio; talvez a expressão que melhor defina esse elemento seja partícula espalhadora.

As ponderações a seguir assumem o espalhamento de raios incidentes sobre dois centros espalhadores, situados em um domínio a uma distância  $r$  um do outro. As amplitudes das ondas espalhadas possuem a mesma magnitude, diferindo apenas por suas fases  $\varphi$ , as quais dependem da posição do elétron no espaço. Uma única onda espalhada pode ser representada por  $e^{i\varphi}$ . A fase  $\varphi$ , da onda espalhada por um elétron, é  $2\pi/\lambda$  vezes a diferença entre o caminho ótico e um ponto de referência  $P$  arbitrário. O cálculo de  $\varphi$  é ilustrado na **Figura A.7**, onde o feixe incidente é denotado por  $s_0$  e o feixe espalhado, por  $s$ . A distância entre a origem  $O$  e um ponto  $P$ , especificada pelo vetor  $r$ , é dada por  $-r(s-s_0)$ . A fase é, portanto,  $\varphi = - (2\pi/\lambda) r(s-s_0)$ . (64)



**Figura A.7.** Espalhamento por dois pontos. Adaptado de (64).

A partir da **Figura A.7**, encontramos que a diferença  $(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)$  está simetricamente relacionada aos feixes incidente e espalhado, e que sua magnitude corresponde a  $2\text{sen}\theta$ , onde  $\theta$  é metade do ângulo de espalhamento. Como consequência, o vetor  $\mathbf{q}$ , denominado de vetor de espalhamento, possui a mesma direção e magnitude que  $(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)$ . Assim,  $\varphi = -(2\pi/\lambda) \mathbf{r} \cdot (2\text{sen}\theta) = -\mathbf{q}\mathbf{r}$ , sendo  $\mathbf{q}$  igual a  $-(4\pi/\lambda) \text{sen}\theta$ . O produto vetorial  $\mathbf{q}\mathbf{r}$  significa que a componente  $\mathbf{r}$  da expressão é determinante para a fase. Tal que todos os pontos em um plano perpendicular à  $\mathbf{q}$  terão a mesma fase. (64)

Desse modo, é possível obter a amplitude resultante somando-se todas as ondas espalhadas, cada uma representada por  $e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}$ . Considerando o enorme número de elétrons e o fato de um único elétron não poder ser exatamente localizado, é conveniente trabalhar com o conceito de densidade eletrônica, ou seja, o número de elétrons por unidade de volume da partícula espalhadora. (64)

Considerando uma partícula espalhadora de volume  $V$ , com sua densidade eletrônica definida por  $\rho(\mathbf{r})$ , para visualizar a ação da sua forma e do seu tamanho sobre o padrão de espalhamento, definiu-se para essa partícula um fator de forma

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}): s(r) = \begin{cases} 1 & r \in V \\ 0 & r \notin V \end{cases}$$

Em termos de  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ , a amplitude das ondas espalhadas por essa partícula, quando imersa em uma matriz homogênea de densidade eletrônica média  $\bar{\rho}$ , será dada pela integral

$$A(\mathbf{q}) = \int \Delta\rho(\mathbf{r})s(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad (23)$$

onde  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \bar{\rho}$ , que significa a diferença entre as densidades eletrônicas da partícula espalhadora e da matriz homogênea, denominada de contraste de densidade eletrônica. Essa integral pode ser descrita como uma convolução das transformadas de Fourier do fator de forma  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  e da diferença de densidades eletrônicas  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ , denominadas respectivamente  $\mathbf{F}(\mathbf{q})$  e  $\mathbf{E}(\mathbf{q})$ :

$$A(\mathbf{q}) = \int F(\mathbf{x})E(\mathbf{q} - \mathbf{x})d^3x, \quad (24)$$

onde  $\mathbf{x}$  é uma variável de integração. (66)

Quando o fator de forma  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  definir uma partícula grande em relação à  $\lambda$ , sua transformada,  $\mathbf{F}(\mathbf{q})$ , estará restrita a valores muito pequenos de  $\mathbf{q}$ . Caso a densidade eletrônica da partícula espalhadora tenha periodicidade em escala atômica, a transformada  $\mathbf{E}(\mathbf{q})$  terá vários máximos, sendo que todos eles (exceto o centrado em  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ ) estarão localizados na região onde  $\mathbf{F}(\mathbf{q})$  é nula. Assim sendo, nas proximidades de  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  a amplitude  $\mathbf{A}(\mathbf{q})$  não depende de detalhes ('infinitesimais') de  $\rho(\mathbf{r})$ , ou seja, a intensidade do espalhamento a baixos ângulos não depende do ordenamento em escala atômica, mas sim da forma e dimensões da partícula, dada por  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ . (67) Considerando que essa partícula apresenta uma densidade eletrônica uniforme  $\rho$ , de acordo com a Equação (23), a intensidade do espalhamento,  $\mathbf{I}(\mathbf{q})$ , expressa em número de fótons (ou energia)/unidade de área/unidade de tempo; pode ser escrita como

$$I(\mathbf{q}) = |A(\mathbf{q})|^2 \cong (\rho - \bar{\rho})|F(\mathbf{q})|^2. \quad (25)$$

Assim, através desse modelo simplificado, chega-se a algumas características do espalhamento a baixos ângulos:

- A expressão da intensidade depende fundamentalmente do contraste de densidade eletrônica,  $\Delta\rho$ , entre a partícula espalhadora e o meio em que está imersa.  $\Delta\rho$  determina o poder de espalhamento da partícula.
- Como a função  $|F(\mathbf{q})|$  é centro-simétrica independentemente da forma das partículas, a curva de espalhamento também será, ou seja,  $I(\mathbf{q}) = I(-\mathbf{q})$ .
- Como  $F(\mathbf{0})$  é igual ao volume  $V$  da partícula, a intensidade de espalhamento em  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  é dada por  $I(\mathbf{0}) = (\Delta\rho)^2 V^2$ .

### **Espalhamento de raios X por um conjunto (diluído) de partículas.**

O modelo faz deduções a partir de uma única partícula espalhadora isolada, condição teórica que não condiz com a prática. Entretanto, se o sistema for diluído, tal que partículas espalhadoras se encontrem relativamente separadas, assume-se que suas contribuições para a intensidade de espalhamento serão independentes, de modo que a intensidade total espalhada será a soma das intensidades individuais (e média sobre todas as orientações possíveis de cada partícula).

Se o sistema de partículas em solução for um sistema monodisperso, ou seja, todas as partículas têm a mesma forma e tamanho, podemos escrever a intensidade espalhada, por um meio contendo  $n$  partículas espalhadoras por unidade de volume, como:

$$I(q) = \phi |F(q)|^2 S(q), \quad (26)$$

onde  $\phi = n/V$ ,  $|F(q)|^2$  é o fator de forma da partícula, evidentemente relacionado com sua forma, e  $S(q)$  é o fator de

estrutura do sistema, o qual descreve o arranjo espacial de partículas espalhadoras.

Ao tratar o sistema como uma solução suficientemente diluída se pode fazer a aproximação  $S(\mathbf{q}) \approx 1$  e escrever a intensidade espalhada, dependendo somente do fator de forma, como:

$$I(q) = \phi |F(q)|^2 \quad (27)$$

Outras simplificações podem ser realizadas adotando as restrições abaixo, comuns a maioria das situações:

- O sistema é estatisticamente isotrópico, ou seja, em todas as direções a desordem é a mesma. Não faz diferença aqui se isso é uma propriedade da própria estrutura ou uma consequência de alguma mudança em função do tempo.
- Não existe organização de longo alcance, o que significa que não existe correlação entre dois pontos suficientemente distantes um do outro.

A partir disso; e do fator de fase  $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$  poder ser substituído por sua média (tomada sobre todas as direções de  $\mathbf{r}$ ), o que é expresso pela fórmula fundamental de Debye  $\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rangle = \frac{\text{sen}(qr)}{qr}$ ; a equação geral para o espalhamento a baixos ângulos é dada por: (64)

$$I(q) = \int_0^\infty 4\pi r^2 V \gamma(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr, \quad (28)$$

onde  $\gamma(\mathbf{r})$  é a função de correlação, definida, em termos de flutuação de densidade eletrônica, como

$$\gamma(r) = \frac{1}{V} \int [\rho(r_1) - \bar{\rho}][\rho(r_2) - \bar{\rho}] d^3r,$$

$r = r_1 - r_2 = \text{constante}$ ,  $r_1$  e  $r_2$  pertencentes à partícula

$\rho(r)$  = densidade eletrônica da partícula de volume  $V$

$\bar{\rho}$  = densidade eletrônica média da matriz.

O produto  $\mathbf{V} \cdot \boldsymbol{\gamma}(\mathbf{r})$  pode ser apresentado como (64):

$$V\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dq, \quad (29)$$

A partir das últimas fórmulas algumas conclusões gerais podem ser traçadas: assumindo  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  e  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  o fator de Debye assume o valor 1, e então (28) e (29) se transformam em (30) e (31), respectivamente:

$$I(0) = \int_0^\infty 4\pi r^2 V \gamma(r) dr, \quad (30)$$

$$V\gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) dq = V(\Delta\rho)^2 \quad (31)$$

A Equação (30) significa que, exatamente em  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ , todas as ondas espalhadas estão em fase, de modo que é esperado que  $I(\mathbf{0})$  seja igual à soma do quadrado do número total de elétrons de um volume  $V$  irradiado. A Equação (30) pode ser interpretada no sentido de que cada elétron do volume  $V$  age em coerência somente com as vizinhanças próximas, como definido por  $\boldsymbol{\gamma}(\mathbf{r})$ . A fórmula (31) revela que a integral da intensidade sobre todo o espaço recíproco (espaço de  $\mathbf{q}$  onde ocorre a distribuição da intensidade) está diretamente relacionada à flutuação da densidade eletrônica e é independente de aspectos estruturais. Se, por exemplo, partes do sistema forem deslocadas ou deformadas, o padrão de espalhamento será consideravelmente

alterado, mas a integral na Equação (31) deve permanecer invariante:

$$\text{"invariante"} \quad Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq \quad (32)$$

Parâmetros relacionados à forma, tamanho e distribuição de tamanhos das partículas espalhadoras podem ser obtidos diretamente dos padrões de espalhamento por meio de aproximações.

### **A aproximação de Guinier**

Assumindo sistemas diluídos e monodispersos de partículas espalhadoras, André Guinier (65; 68; 66) desenvolveu uma aproximação válida para o espalhamento situado em pequenos valores de  $q$ . Na região onde  $q \rightarrow 0$  a curva de espalhamento é aproximada por

$$I(q) = I(0)e^{-q^2(R_g^2/3)} \quad (33)$$

Como mencionado anteriormente, o valor de  $I(0)$  está relacionado com o número de partículas espalhadoras presentes no volume irradiado e com o contraste de densidade eletrônica. A intensidade  $I(0)$  não é diretamente mensurável, mas pode ser extrapolada a partir dos dados experimentais (lembrando que em  $q = 0$  todas as ondas espalhadas estão em fase, sendo máxima a intensidade).

$R_g$  é o raio de giro da partícula espalhadora, definido, em consonância com a mecânica clássica, como a distância quadrática média dos elétrons com relação ao centro de

gravidade:  $R_g = \sqrt{r^2}$ , onde o papel da "massa" é desempenhado pelos elétrons. Na região de Guinier, onde  $R_g \cdot q < 1$ , a representação gráfica de  $\ln I(q)$  em função de  $q^2$  produz uma reta, cuja inclinação  $b$  fornece o raio de giro:  $R_g = \sqrt{3b}$ . A presença dessa linearidade a baixos valores de  $q$  é indicativo da monodispersidade das partículas espalhadoras. (64)

### A aproximação de Porod

Como é assumido que a diferença de densidade eletrônica,  $\Delta\rho$ , é sempre constante, é possível separar a função de correlação na forma

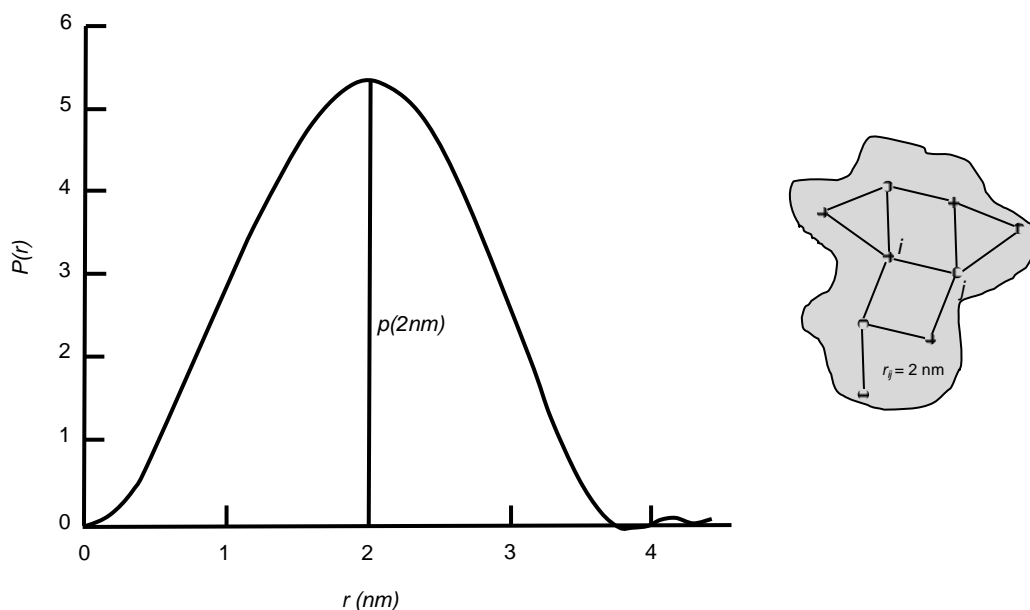
$$\gamma(r) = (\Delta\rho)^2 \gamma_0(r), \quad (34)$$

onde  $\gamma_0(\mathbf{r})$  está relacionado somente com a geometria da partícula e é denominada função característica. A partir dessa função característica é possível definir uma nova função, chamada função de distribuição (de pares) de distâncias:

$$p(r) = r^2 \gamma_0(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty r^2 q^2 I(q) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dq, \quad (35)$$

Essa função  $p(\mathbf{r})$  representa um histograma de pares de distâncias dentro de uma partícula. Se dividirmos a partícula em um número muito grande de elementos idênticos e infinitesimais de volume, a função  $p(\mathbf{r})$  será proporcional ao número de distâncias com comprimento  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$  que serão encontradas na entre qualquer elemento de volume  $\mathbf{i}$  e qualquer outro elemento de volume  $\mathbf{j}$  na partícula espalhadora, como ilustrado na **Figura A.8**. (64)





**Figura A.8.** Representação da função  $p(\mathbf{r})$  de uma partícula. A curva significa que a probabilidade de encontrar dois elementos  $i$  e  $j$  separados por uma distância  $r$  de 2 nm é máxima. Adaptado de (64).

Desse modo, as Equações (28) e (35) podem ser reescritas, respectivamente, da seguinte forma:

$$I(q) = 4\pi \int_0^{\infty} p(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr, \quad (36)$$

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} r q I(q) \text{sen}(qr) dq, \quad (37)$$

o que revela uma importante relação entre essas duas expressões: a função  $p(\mathbf{r})$  é a transformada de Fourier inversa da função intensidade  $I(\mathbf{q})$  e, obviamente,  $I(\mathbf{q})$  é a transformada de Fourier direta de  $p(\mathbf{r})$ . A importância dessa relação é que tendo uma das duas, a outra é obtida por uma transformada de Fourier (direta ou inversa). A função  $p(\mathbf{r})$  está no espaço real e nos fornece uma noção mais intuitiva da

forma da partícula que a função  $I(\mathbf{q})$ , que está no espaço recíproco. No entanto, o que obtemos experimentalmente é a função  $I(\mathbf{q})$ .

Considerando o comportamento de  $I(\mathbf{q})$  quando  $\mathbf{q}$  tende a infinito e que  $\gamma_0(\mathbf{r}) = 0$  para  $\mathbf{r} \geq D_{max}$  (onde  $D_{max}$  é a dimensão máxima da partícula obtida para o valor de  $\mathbf{r}$  tal que  $\mathbf{p}(\mathbf{r})=0$ ), a Equação (36) é integrada duas vezes por partes fornecendo:

$$I(q) \cong \frac{8\pi}{q^4} \gamma_0'(0) + \frac{O_1}{q^3} + \frac{O_2}{q^4}, \quad (38)$$

onde  $\gamma_0'(0)$  é a derivada para  $\mathbf{r} = 0$  e  $O_1$  e  $O_2$  são termos trigonométricos oscilantes na forma  $\text{sen}(qD_{max})$ . (69) Excetuando o primeiro, os demais termos são oscilatórios, ou seja, o principal responsável pelo decaimento da intensidade em altos valores de  $\mathbf{q}$  é dado por:

$$|F(q)|^2 = I(q) \approx \frac{8\pi}{q^4} \gamma_0'(0). \quad (39)$$

Além disso, para partículas homogêneas:  $\gamma_0'(0) = -[(\Delta\rho)^2 S/4]$ , onde  $S$  é a superfície da partícula, que, na realidade, reflete a totalidade da superfície definida pela interface entre as regiões de alta e as regiões de baixa densidade eletrônica. Sendo assim, substituindo  $\gamma_0'(0)$  na Equação (39), temos a relação é conhecida como Lei de Porod:

$$I(q) \approx \frac{2\pi}{q^4} (\Delta\rho)^2 S. \quad (40)$$

## APÊNCICE D - NOÇÕES DE FRACTALIDADE E DE DIMENSÃO FRACTAL

Os conceitos sucintamente apresentados nos APÊNCICES D e E estão amplamente discutidos nas obras de Mandelbrot (70), Edgar (71), Tricot (72) e Stanley e Ostrowsky (73).

### *Definições*

Existem várias maneiras de se definir um fractal, talvez a mais simples seja a que diz respeito à condição de invariância geométrica do objeto quando observado em diferentes escalas. Na teoria geral de fractais a dimensão fractal,  $d_f$ , é definida como um número, inteiro ou não, que avalia quantitativamente o aspecto 'rugoso' da estrutura de um objeto.

Esta dimensão pode ser determinada de diferentes maneiras, sendo a mais usual aquela dada por Hausdorff. Uma definição mais simples, porém eficiente para ilustrar a formação de fractais, é dada pelo modelo de Minkowski-Bouligand. Essa consiste em preencher toda a matéria de um objeto sobrepondo um número mínimo de esferas de um determinado diâmetro. Em seguida, tenta-se reproduzir esta operação empregando esferas cada vez menores.

Em termos práticos, ou seja, para objetos reais físicos, sempre existirá um comprimento característico limite, abaixo do qual o objeto não pode mais ser descrito como fractal. No caso particular de agregados, este comprimento característico limite é o raio  $r_0$  da unidade básica (considerando sistemas monodispersos: unidades básicas de mesmo diâmetro).

Existem diferentes maneiras de gerar linhas, superfícies ou volumes fractais. Um exemplo de agregado fractal que cresce

por um processo iterativo (processo a ser realizado até a constituição de um fractal) pode ser descrito da seguinte forma. Assumi-se que a unidade básica (partícula unitária ou partícula primária) é uma esfera de raio  $r_0$  (esfera elementar). Uma esfera 'semente' é centrada na origem e outras seis esferas de igual diâmetro aderem a primeira se posicionando ao longo das direções positiva e negativa dos eixos perpendiculares  $x$ ,  $y$  e  $z$ . O conjunto de sete esferas é, então, considerado como uma única esfera maior. Aderindo mais seis esferas do tamanho dessa maior, é produzida uma esfera ainda maior e assim por diante. Reproduzindo essa operação  $p$  vezes, teremos uma esfera de raio  $r$  igual a  $3^p r_0$  contendo  $7^p$  esferas. Esse procedimento pode ser estendido para qualquer dimensão do espaço. O número 7 deve ser generalizado para  $2d_e + 1$ , onde  $d_e$  é a dimensão do espaço onde o objeto está contido.

Desse modo, o número de esferas elementares de raio  $r_0$  contidas em uma esfera de raio  $r$  após  $p$  iterações é dado por:

$$N(r) = (2d_e + 1)^p = e^{p \ln(2d_e + 1)}. \quad (41)$$

Introduzindo  $r = 3^p r_0$  temos:

$$N(r) = \left(\frac{r}{r_0}\right)^{d_f}, \quad (42)$$

onde  $d_f = \ln(2d_e + 1) / \ln 3$ .

Este objeto possui uma propriedade interessante: ele cresce de forma isotrópica, ou seja, mantém a proporção do comprimento  $r$  em todas as direções. A essa propriedade dá-se o nome de auto-similaridade. Apesar de apenas objetos criados matematicamente poderem ser rigorosamente auto-similares, objetos reais podem ser considerados 'aproximadamente' auto-

similares, ou seja, a auto-similaridade é satisfeita somente em um sentido estatístico. Quando é verificada tal peculiaridade em um objeto real, outra propriedade é observada: a de escalonamento, onde a massa  $m$  de uma região esférica de raio  $R$ , centrada em um ponto do objeto, varia de acordo com

$$m(R) \approx R^{-d_f}, \quad (43)$$

## APÊNDICE E - DIMENSÃO FRACTAL E CRESCIMENTO DO GEL

Como mencionado anteriormente, os modelos de crescimento baseados em equações de Smoluchowski não fazem previsões sobre a geometria do *cluster*, ou seja, não é possível predizer a dimensão fractal de um *cluster*, mas se pode investigá-la a partir da comparação entre simulações computacionais e observações experimentais.

A teoria cinética, que considera o aspecto cinético do crescimento e a mobilidade de *clusters*, relaciona-se intimamente a três elementos-chaves que, juntos, descrevem o processo de crescimento: (74)

- 1) os reagentes - monômeros ou *clusters*;
- 2) suas velocidades relativas de reação e transporte - condições de controle por reação ou por difusão.
- 3) e suas trajetórias - browniana ou balística.

As modelagens cinéticas (computacionais) que possuem uma maior relevância para a gelificação assumem uma trajetória aleatória para os reagentes, ou seja, browniana. (9) O crescimento da rede pode ocorrer por reações de condensação entre um *cluster* e um monômero ou entre *clusters*. Esses processos de crescimento são respectivamente identificados como monômero-cluster e cluster-cluster. Realizando simulações computacionais baseadas nos três elementos, encontra-se que o processo *cluster-cluster* se aproxima mais à realidade da gelificação ao oferecer estruturas menos compactas que o outro processo. (9)

Se a colisão entre dois *clusters* sempre resultar na união entre os mesmos, a velocidade de agregação é determinada pela cinética de transporte, e o processo é conhecido como

agregação limitada por difusão. Esse processo torna difícil um *cluster* interpenetrar em outro, ou, melhor exemplificando, é pouco provável que dois *cluster* unidos se liguem a outros dois *clusters* unidos de forma a ocupar o menor volume possível. Se uma união entre dois *clusters* ocorre somente após várias colisões, a velocidade de agregação é determinada pela cinética das reações químicas, e o processo é conhecido como agregação limitada por reação. Nesse processo existem mais oportunidades de interpenetração, de modo que os *clusters* resultantes são mais compactos. (9)

Embora a agregação *cluster-cluster* produza sólidos com distintas peculiaridades estruturais, em função da limitação por difusão ou por reação, é comum, nesse processo de agregação, os sólidos apresentarem um crescimento isotrópico, crescendo proporcionalmente ao comprimento  $r$  do *cluster*. Assim sendo, esses sólidos podem ser considerados (aproximadamente) auto-similares. (9)

Uma vez que um processo de crescimento produz agregados auto-similares, é possível caracterizar estruturalmente os sólidos do ponto de vista fractal. Uma estrutura auto-similar e, portanto, sua dimensão fractal, possui comportamento passível de ser descrito pela função de correlação  $\gamma(r)$  discutida no APÊNDICE C. Como apresentado, a função de correlação está diretamente associada à função de distribuição de pares de distâncias  $p(r)$ . A partir da definição dessa função, o número de partículas contidas em uma esfera de raio  $r$  é dado por: (73)

$$N(r) = \phi \int_0^r p(r) 4\pi r^2 dr, \quad (44)$$

ou

$$dN(r) = \phi p(r) 4\pi r^2 dr. \quad (45)$$

Por outro lado, a diferenciação da Equação (42) produz:

$$dN(r) = \frac{d_f}{r_0} \left( \frac{r}{r_0} \right)^{d_f-1} dr. \quad (46)$$

Combinando as Equações (45) e (46) surge:

$$\phi p(r) = \frac{d_f}{4\pi} \left( \frac{1}{r_0^{d_f}} \right) r^{d_f-3}. \quad (47)$$

O fator de estrutura do sistema,  $\mathbf{S}(\mathbf{q})$ , se relaciona à função  $\mathbf{p}(\mathbf{r})$  pela Equação (48): (73)

$$S(q) = 1 + 4\pi\phi \int_0^\infty |p(r) - 1| \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr, \quad (48)$$

de modo que  $\mathbf{p}(\mathbf{r}) - 1$  significa que a função  $\mathbf{p}(\mathbf{r})$  possui um valor limitante para grandes valores de  $\mathbf{r}$ , o que é expresso matematicamente, para objetos fractais, pela introdução de uma 'função de corte' (*cutoff*) na Equação (47):

$$\phi |p(r) - 1| = \frac{d_f}{4\pi} \left( \frac{1}{r_0^{d_f}} \right) r^{d_f-3} e^{-r/\xi}. \quad (49)$$

Aplicando  $\phi |p(\mathbf{r}) - 1|$  à Equação (48) surge a seguinte expressão para o fator de estrutura:

$$S(q) = 1 + \frac{1}{r_0^{d_f}} \int_0^\infty r^{d_f-1} e^{-r/\xi} \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr. \quad (50)$$

A integral dessa expressão pode ser avaliada a partir da identidade matemática (51): (73)



$$\int_0^{\infty} x^{\mu-1} e^{-x\beta} \text{sen}(\delta x) dx = \Gamma(\mu)(\beta^2 + \delta^2)^{-\frac{\mu}{2}} \text{sen}[\mu \text{tg}^{-1}(\delta/\beta)] \quad (51)$$

$$(Re\mu > -1, Re\beta > |Im\delta|)$$

O que resulta em:

$$S(q) = 1 + \frac{1}{(qr_0)^{d_f}} \frac{d_f \Gamma(d_f - 1)}{\left(1 + \frac{1}{q^2 \xi^2}\right)^{\frac{d_f-1}{2}}} \text{sen} [(d_f - 1) \text{tg}^{-1}(q\xi)]. \quad (52)$$

Aqui podem ser traçadas algumas conclusões sobre  $S(q)$ . A altos valores de  $q$  ( $qr_0 \gg 1$ ) se obtém, como esperado,  $S(q) \approx 1$ . Dessa forma a intensidade espalhada é somente dada por  $I(q) = \phi |F(q)|^2$ . A valores de  $q$ , pequenos quando comparados com  $1/r_0$ , mas grandes quando comparados com  $1/\xi$  ( $1/\xi \ll q \ll 1/r_0$ ),  $|F(q)|^2 \approx 1$  tal que  $I(q) = \phi S(q)$ , onde  $S(q)$  tem um valor limite:

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} S(Q) = 1 + \frac{1}{(qr_0)^{d_f}} d_f \Gamma(d_f - 1) \text{sen} \left[ \frac{(d_f - 1)\pi}{2} \right] \quad (53)$$

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} S(Q) = 1 + \frac{\text{cte}}{(qr_0)^{d_f}} \cong \boxed{(qr_0)^{-d_f}} \quad (qr_0 \ll 1)$$

Dispondo, em um gráfico, o logaritmo da intensidade  $I(q) \cong (q)^{-d_f}$  em função do logaritmo de  $q$ , a inclinação da reta, tomada nas partes lineares contidas na região intermediária de  $q$  ( $1/\xi \ll q \ll 1/r_0$ ), fornece a dimensão fractal do sistema.

Analisando o comportamento  $S(q)$  em pequenos valores de  $q$  a partir da Equação (52) temos:

$$\lim_{q \rightarrow 0} S(Q) = \Gamma(d_f - 1) \left(\frac{\xi}{r_0}\right) \left[1 - \frac{d_f(d_f - 1)}{6} q^2 \xi^2\right]. \quad (54)$$

Assim, o significado de  $\xi$  aparece agora mais claramente: ele reflete um tamanho; para agregados de partículas elementares de sílica,  $\xi$  representa a escala de comprimento no qual a densidade de um *cluster* se aproxima da densidade média do agregado. Por vezes,  $\xi$  é referido simplesmente como o tamanho do *cluster*. (73)

Como vimos, para objetos auto-similares a massa do fractal também se comporta em função da dimensão fractal, então  $d_f$  pode ser estendido para significar a dimensão fractal de massa,  $d_f = d_{fm}$ . Além disso, também pode ser observado outro comportamento para a intensidade espalhada por amostras porosas e ramificadas, onde tanto o objeto quanto sua superfície possui estrutura fractal. Baseada em conceitos de adsorção em superfícies fractais, a função  $p(r)$  pode ser expressa em função da dimensão fractal de superfície,  $d_{fs}$ , como:

$$p(r) = 1 - \frac{N_0 r^{3-d_{fs}}}{4c(1-c)V}, \quad (55)$$

onde  $c$  representa a fração densa do material e  $1-c$  representa a fração de poros em uma amostra de volume  $V$ .  $N_0$  representa uma constante na medida superfície dada por:  $n = N_0 r^{-d_{fs}}$ , onde  $n$  é o número de esferas de raio  $r$  necessárias para cobrir todos os pontos de uma superfície definida por uma interface. A transformada de Fourier da Equação (55) produz: (75)

$$S(q) = \pi N_0 \rho^2 \frac{\Gamma(5-d_{fs})}{q^{6-d_{fs}}} \text{sen} \left[ \frac{(d_{fs}-1)\pi}{2} \right]. \quad (56)$$

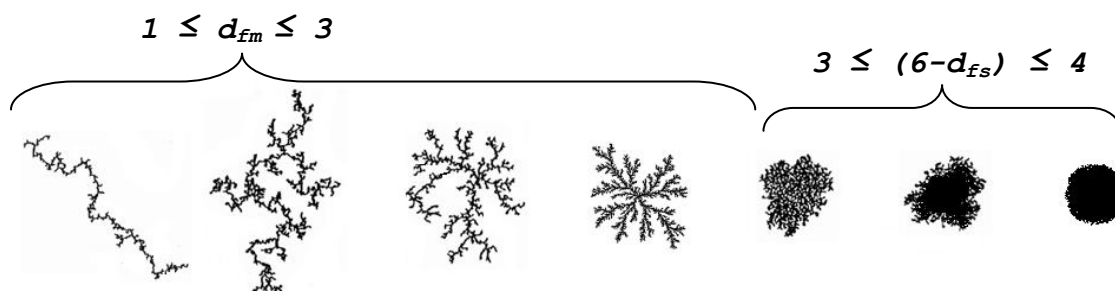
De onde tiramos que  $d_f = 6-d_{fs}$ , ou seja, para fractais de superfície temos  $I(q) \cong (q)^{-(6-d_{fs})}$ .

## APÊNDICE F - SIGNIFICADO PRÁTICO DA DIMENSÃO FRACTAL OBTIDA POR SAXS

As dimensões de fractais de massa ou de superfície representam, na prática, o aspecto 'rugoso' da estrutura de um objeto. Coeficientes ( $d_f$ ) iguais a 1, 2 e 3 descrevem objetos com a forma de hastes (comprimento  $\gg$  largura), discos e esferas, respectivamente, coerente com a noção comum de dimensionalidade. Para objetos fractais, contudo, o expoente  $d_f$  não é necessariamente um valor inteiro.

Como vimos, a intensidade espalhada se comporta de diferentes maneiras (diferentes  $d_f$ ). A partir de simulações, baseadas em modelos cinéticos e de percolação envolvendo diferentes valores para  $d_f$ , chega-se a objetos fractais que se comportam de duas maneiras: como fractais de massa, o que significa a existência de uma rede ramificada, com *clusters* unidos de tal forma que permanecem grandes vazios intersticiais; e como fractais de superfície, ou seja, objetos com um interior uniformemente denso (como um núcleo coloidal), mas com uma superfície ("fractalmente") rugosa. (74; 76)

Os valores de  $d_f$ , e as estruturas definidas por eles, são ilustradas na **Figura A.9**.



**Figura A.9.** Estrutura de agregados em função da dimensão fractal  $d_f$ . Onde  $d_f = d_{fm} = 6 - d_{fs}$ . As dimensões fractais são relativas a *clusters* tridimensionais, embora sejam mostrados seus análogos bidimensionais.

Para um agregado denso com uma superfície uniforme (lisa regular e bem definida, ou seja,  $d_{fs} = 2$ ) se tem que  $d_f = 6 - d_{fs} = 4$ . À medida que a superfície se torna mais rugosa,  $d_{fs}$  aumenta dentro do intervalo  $2 \leq d_{fs} \leq 3$ .

Uma superfície lisa e regular ( $d_f = 4$ ) define, em outras palavras, uma interface onde a densidade eletrônica varia abruptamente de um valor quase igual a zero (como em um poro) para um valor aproximadamente constante (como na matriz de sílica). Para uma visualização simplificada do que está ocorrendo, podemos construir diferentes matrizes de sílica formadas por cada um dos *clusters* fractais da **Figura A.9**. Todas as matrizes apresentarão poros decorrentes dos interstícios produzidos pela união de várias unidades de *clusters*. A partir dessas "imagens", fazemos a pergunta: como varia a densidade eletrônica entre a matriz sólida e os poros formados em cada um dos casos? Obviamente, a variação não pode ser a mesma para todos: a densidade eletrônica se alterará suavemente para o extremo onde  $d_f = 1$  e abruptamente para o extremo onde  $d_f = 4$ . Assim, correlaciona-se a dimensão fractal e informações sobre rugosidade da matriz.

Nos casos em que o poro faz uma interface suave com uma matriz na qual a densidade eletrônica não é constante, tem-se a chamada *interface difusa*. Como consequência, serão observados valores de  $d_f$  superiores a 4. Esse fenômeno foi expresso matematicamente por Schmidt e colaboradores (52), os quais assumiram uma interface suave o suficiente a ponto de ser considerada plana, ou seja, não fractal. Assim sendo, para as regiões de  $q$  em que  $d_f > 4$ , temos  $I(q) \cong (q)^{-(4+2\beta)}$ , onde o expoente de Schmidt ( $\beta$ ) é dado por  $\beta = (d_f - 4)/2$  no intervalo  $0 < \beta < 1/2$ .