UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Preparação e Caracterização de Silica
Amorfa Ultra-Pura pelo Processo
Sol-Gel

Eduardo Colla Ruvolet Junior

USP / IFQSC / SSI

8-2-000005

OK

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Quími-
ca de São Carlos, da Univer-
sidade de São Paulo, para a
obtenção do título de Mes-
tre em Física Aplicada.

Orientador:

Prof. Dr. Michel André Aegerter

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC

REC. 23

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
São Carlos, 1990

1-73

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE EDUARDO COLLA RUVOLO JUNIOR
APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM
04/10/90

COMISSÃO JULGADORA:

Michel André Aegerter

José Pedro Andreeta

Edgar Dutra Zanotto

À Suely, a mais linda morena dedico este trabalho
com todo meu amor e ao que vai chegar

À minha mãe Maria Helena pelo amor e carinho e a meu pai
Eduardo pela inspiração e apoio por um dia me tornar um Físico

A realização deste trabalho tornou-se possível graças ao suporte
oferecido pelas Instituições:

FAPESP

CNPq

FINEP

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

ao Prof. Dr. Michel A. Aegerter pela orientação, pelas sugestões e críticas que foram importantes para o desenvolvimento do trabalho e na carreira profissional, pela amizade e o apoio no início do trabalho.

ao Sr. Aristides de Carvalho e principalmente ao Sr. Kenji Hata da Johnson & Johnson por terem me dado uma nova oportunidade de trabalho, um novo direcionamento profissional e pela confiança.

aos meus eternos amigos e companheiros de laboratório Guillermo G. Martel e Dorotéia de F. Bozano, pelas discussões, sugestões, companheirismo e amizade dentro e fora do laboratório (que a distância e o tempo jamais nos separe).

ao Prof. Zarzycki pela orientação dos trabalhos no início dos testes de densificação e pelas discussões.

ao Dr. Yves Charbouillot pela sugestões e orientações químicas no início do trabalho (um grande amigo francês).

à Prof. Ana Maria Plespes do IFQSC/Departamento de Química pelas medidas de infravermelho.

à Prof. Dulcina Ferreira de Souza da UFSCAR por ter cedido o Cab-D-Sil para realização do trabalho.

ao Prof. Dr. Zanotto da UFSCAR pelas importantes discussões.

ao Ronildo da Engecer/São Carlos pela utilização do ultra-som e medidas iniciais de BET e sedígrafo.

ao Prof. Pedro Iris, Walter Mariano e Aroni da UFSCAR pelas medidas de picnometria e pelos tubos cerâmicos para a construção dos fornos.

ao Militão da UFSCAR pela utilização do microscópio eletrônico.

ao Botura pela ajuda nas medidas e no alinhamento do equipamento de microdureza.

ao Marcão pela ajuda na parte mecânica do trabalho e pelo sempre bom humor.

às "meninas da biblioteca" pela simpatia e gentileza quando da necessidade da retirada de livros e artigos, em especial para a Mara, Maria Auxiliadora, Cibele, Ana, Bia e Natalina.

ao Sr. José Menegazzo da oficina mecânica que muitas vezes ajudou na parte mecânica quando necessário.

a todos os técnicos do IFQSC que sempre se dispuseram a ajudar, emprestar equipamentos e materiais quando necessário, em especial : ao Roberto e ao Cássio dos cristais, ao Marcão-Roberto-Jonas da oficina de ótica, ao Celso e ao Aldimar da baixa temperatura, ao Gilberto do grupo de ótica.

às secretárias Vera e Beth pelo carinho e simpatia

a todos os amigos do IFQSC que me acompanharam esses anos de graduação e pós-graduação.

aos outros companheiros de laboratório: Ervino, Angela, Adão, Celso, Paul Boudry (França).

ao José Renato pelo empréstimo do microcomputador

ao Carlos (MBE) pelos desenhos da tese.

à aqueles que por ventura esqueci de mencionar acima um obrigado.

ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	i
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
 CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	 1
 CAPÍTULO 2: O PROCESSO SOL-GEL	 11
2.1- Definições	11
2.2- Géis Coloidais	13
2.2.1- Formação de um Sol Coloidal	14
2.3- Géis Poliméricos	17
2.3.1- Influência dos Catalizadores para Géis Poliméricos	21
2.4- Preparação de Pós Ultra-Finos	27
2.4.1- Método de Stöber	27
2.5- Envelhecimento	28
2.6- Secagem	30
2.6.1- Forças Capilares	31
2.6.2- Mudanças na Estrutura durante a secagem	33
2.6.3- O Problema da Monoliticidade	35
2.7- Densificação	36

2.7.1- Teoria	40
CAPÍTULO 3: PREPARAÇÃO DOS GÉIS	45
3.1- Pó de SiO_2 (Método de Stöber)	45
3.2- Preparação dos Xerogéis	45
3.3- Densificação de Géis	48
3.3.1- Tratamento térmico em géis	49
CAPÍTULO 4: Métodos Experimentais de Caracterização	52
4.1- Área Superficial BET	52
4.2- Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	60
4.3- Densidade	60
4.4- Microdureza	62
4.5- Índice de Refração	62
4.6- Espectroscopia de Absorção/Transmissão UV-Vis.-IV	65
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1- Caracterização dos pós de sílica	66
5.1.1- Método de Stöber	66
5.1.2- Cab-O-Sil (Fumed Silica)	66
5.2- Caracterização dos xerogéis	66
5.2.1- Tempo de Gelificação	69
5.3- Secagem	72
5.3.1- Difractometria de raio-x	78

5.3.2- Área superficial BET versus Concentração	78
5.3.3- Densidade aparente versus concentração	78
5.3.4- Diâmetro médio dos poros	78
5.4- Densificação	82
5.4.1- Eliminação de H_2O e Cl_2 em géis de sílica	84
5.4.2- Evolução estrutural dos géis de sílica em função da temperatura	87
5.4.3- Difratometria de raio-x	93
5.5- Propriedades óticas da sílica vítrea obtida a partir dos géis	93
5.5.1- Índice de Abbe	93
5.5.2- Espectroscopia UV-Vis-Infravermelho	97
CONCLUSÃO:	101
REFERÊNCIAS:	102

LISTA DAS ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1: Definição da temperatura de transição vítrea T_g	
a) Variação do volume específico V (ou Entalpia H) com a temperatura (l: líquido, l.s.: líquido super-resfriado, c: cristal, v: vidro).	
b) Variação das quantidades derivadas : coeficiente de dilatação α (ou calor específico) (de (1))	3
FIGURA 2: a) Unidade tetraédrica básica da sílica (De Zarzycki (1))	
b) Estrutura da sílica vítrea (De Zanotto (7))	
átomos de oxigênio	
átomos de silício	5
FIGURA 3: Comparação entre as técnicas de preparação de vidros:	
fusão e sol-gel (de (58))	9
FIGURA 4 : Diagrama em blocos do processo Sol-Gel.	12
FIGURA 5: Representação esquemática do efeito das cargas num sol coloidal	
(De Partlow et al (26))	13
FIGURA 6: Transição de um precipitado para um gel seco	
(de Partlow et al (26))	14
FIGURA 7: Comportamento de um sol de sílica durante a polimerização em	
solução ácida ou na presença de sais (a) e solução básica.	
(de Iler (25))	15
FIGURA 8: Mostra o efeito do pH no tempo de gelificação de um sol de sílica.	
A curva A-C é de um sol na ausência de sal de sódio.	
A curva D-F na presença de sal de sódio. (De Iler (25))	17

FIGURA 9: Partículas de sílica coloidal ligadas em solução aquosa. (De Brinker et al (28))	18
FIGURA 10: Diagrama de miscibilidade. Sistema $\text{Si}(\text{OR})_4\text{-ROH-H}_2\text{O}$. (De Prassas et al (29))	20
FIGURA 11: Inverso da taxa de reações de hidrólise e polimerização em função do pH dos sóis. (De Pope et al (36)).	22
FIGURA 12: Esquematização da formação de um gel : em 12 a) meio ácido e em 12 b) para um meio básico . (De Brinker e Scherer (20)).	24
FIGURA 13: Tamanho das partículas de SiO_2 obtidas após reação de 0.28 mol/l TEOS em função da concentração de H_2O (De Stöber et al (39)).	29
FIGURA 14: Formação de pescoços pela deposição de partículas de sílica (De Iler (25)).	30
FIGURA 15: Ilustração esquemática do processo de secagem: desenvolvi- mento de tensões capilares na fase sólida devido a evaporação da fase líquida. (De Scherer (45)). a) condição inicial b) início da evaporação c) formação de regiões secas	32
FIGURA 16: Representação esquemática de dessecação de um xerogel: (a) em meio ácido (b) em meio básico (c) gel coloidal envelhecido (d) gel coloidal composto de partículas com fracas ligações (De Brinker e Scherer (22)).	34
FIGURA 17: a) Formação de um sol com DCCA básico, sem DCCA e com DCCA ácido b) Gelificação sem e com o uso de DCCA c) Envelhecimento sem e com o uso de DCCA (De Hench et al (47)).	37

FIGURA 18: Diagrama P-T do ciclo térmico da autoclave (- - -) e curva de equilíbrio líquido-gás () limitada pelo ponto crítico. (De Aegerter (59)).	38
FIGURA 19: Esquema do equipamento de secagem hipercrítica (De Santos (53)).	39
FIGURA 20: Evolução da densidade relativa de um gel contendo diferentes números de moléculas gasosas em função do tempo. (De Zarzycki (44))	44
FIGURA 21: Evolução da densidade relativa de um gel, como função do tempo, em diferentes temperaturas. (De Zarzycki (44))	44
FIGURA 22: Diagrama em blocos da preparação de xerogéis, mostrando concentrações típicas usadas.	47
FIGURA 23: Sistema de atmosfera reativa para densificação	51
FIGURA 24: Ciclo térmico usado para a densificação	50
FIGURA 25: Os 5 tipos de isotermas de adsorção, I a V, na classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller ⁽⁶⁴⁾ (BDDT), juntos com o tipo VI, a isoterma em degraus. (de Greeg et al (61)).	54
FIGURA 26: Transformada BET da região linear de uma isoterma do tipo IV figura 24 (de Bozano et al (60))	54
FIGURA 27: Esquema simplificado do aparato instrumental (de Bozano et al (60))	58

FIGURA 28: Picnômetro de mercúrio.	61
FIGURA 29: Mostra ponta Vickers e impressão Vickers.	63
FIGURA 30: Medida do índice de Abbe	
a) mostra as formas de medida	
a1) medição com incidência luz razante (para líquidos)	
a2) medição com luz refletida (para líquidos)	
a3) medição sem o prisma de iluminação com luz razante	
a4) medição sem o prisma de iluminação com luz refletida	
b) escala de medida do índice de Abbe	
c) observação do luz na direção do ângulo limite	64
FIGURA 31: Micrografia por TEM de microesferas de sílica preparadas pelo método de Stöber. Preparadas com : 65 ml de metanol, 3 ml de TMOs, 34.4 ml de H ₂ O e 22 ml de NH ₄ OH (pH=12.2).	67
FIGURA 32: Difrátograma de Raio-X do pó preparado pelo método de Stöber.	68
FIGURA 33: Influência da concentração de pó de SiO ₂ no tempo de gelificação.....	70
FIGURA 34: Tempo de gelificação e sineresis (redução diametral) do sol em função da concentração do sol na gelificação. (De Jones et al (66))	71
FIGURA 35: Influência do pH do sol no tempo de gelificação para um gel com microesfras. $N_s/N_s+N_g = 0.01$	73
FIGURA 36: Fotografia de xerogel tipo S. Na foto S1 e S2 correspondem a $N_s/N_s+N_g = 0.005$ e 0.01 respectivamente.	75

FIGURA 37: Fotografia de xerogel tipo C. Na foto C1, C2, C3 e C4 correspondem a $N_s/N_s+N_g = 0.0025, 0.005, 0.01$ e 0.025 respectivamente.	75
FIGURA 38: Fotografia de um xerogel do tipo G, com $N_s/N_s+N_g=0.01$ de pó de gel adicionado ao sol inicial.	76
FIGURA 39: Micrografia de um xerogel preparado com microesferas, $N_s+N_g=0.01$	77
FIGURA 40: Difratoograma de raio-x de um xerogel com $N_s/N_s+N_g=0.01$	79
FIGURA 41: Influência da concentração de pó na área superficial BET para xerogéis do tipo S e C.	80
FIGURA 42: Influência da concentração de pó na densidade aparente para xerogéis do tipo S	81
FIGURA 43: Diâmetro médio dos poros obtido das equações 5.1 (D) e 5.2 (D') em função da concentração de pó (xerogéis do tipo S da fig. 42)	83
FIGURA 44: Esquema da superfície dos poros numa estrutura gel a) radicais OH ligados ao Si b) substituição dos radicais OH por CL (cloração).....	86
FIGURA 45: Esquema da cloração (De Hair e Hertl (71))	85
FIGURA 46: Mudança na área superficial BET com a temperatura para um gel com $N_s/N_s+N_g = 0.005$. Xerogel do tipo S.	88
FIGURA 47: Variação da densidade aparente em função da temperatura para géis do tipo S e C.....	89

- FIGURA 48: Variação da microdureza Vickers em função da temperatura para xerogéis do tipo S e C.91
- FIGURA 49: Ilustração do modelo de Pope et al⁽⁷⁵⁾, o logaritmo de H_v versus a porosidade P (%) dada pela equação 5.792
- FIGURA 50: Difratoograma de raio-x para um gel do tipo S densificado. Amostra S-0.25 A94
- FIGURA 51: Parâmetro, Δ , versus teor de cloro, determinado por neofilometria em vidros preparados pelo processo Sol-Gel. $\Delta\%$ é definido como $(n-n_0)/n_0 \times 100 \%$ e n_0 é o índice de referência (sílica fundida; 1.4575) e n o índice da amostra.(de Susa et al (77))96
- FIGURA 52: Efeito da adição de óxido de sódio no comprimento de onda "cut-off" na região do UV em sílica fundida (de Sigel (79))98
- FIGURA 53: Espectro de transmitância do UV ao Infravermelho de: Suprasil, xerogel S-0.24 A e Aerogel 04. Todos os espectros foram normalizados para 1 mm de espessura e foi descontado o efeito da reflexão na superfície da amostra.....99

LISTA DE TABELAS

Tabela I- Métodos de Preparação de Sílica Ótica	7
Tabela II - Influência do catalizador no processo Sol-Gel e nas propriedades estruturais dos géis (De 20,33,37)	25
Tabela III - Catalizadores e seus princípios catalísticos nas reações de hi drólise e policondensação do TEDS (de Pope et al (36))	26
Tabela IV- Aspecto Visual de xerogéis preparados com diferentes concen- trações de pó de SiO_2	74
Tabela V- Índice de Abbe	95
Tabela VI- Teor de Cloro	95

RESUMO

A preparação de materiais vítreos e cerâmicos pelo processo sol-gel vem ganhando um desenvolvimento muito grande nos últimos anos, superando em muitos casos as tecnologias convencionais.

Este trabalho apresenta um processo sol-gel original de modo a obter sílica densa, amorfa e monolítica cuja estrutura gel é reforçada mecanicamente pela adição ao sol inicial de microesferas de sílica preparadas pelo método de Stöber ou pó de sílica comercial (Cab-O-Sil M5), evitando o problema de quebras.

Análises feitas com microscopia eletrônica de transmissão (TEM), área superficial BET, tempo de gelificação, difratometria de raio-x, densidade, microdureza Vickers, espectroscopia de absorção ótica do ultra-violeta ao infra-vermelho caracterizam cada uma das etapas das transições sol→gel úmido→gel seco→vidro.

Os materiais vítreos preparados apresentam qualidade ótica comparável à da sílica comercial.

ABSTRACT

The preparation of glasses and ceramics by the sol-gel process received notable development in the last few years, showing in many cases great advantages on conventional technologies.

This work presents an original sol-gel process in order to obtain dense, amorphous and monolithic silica whose gel structure is reinforced mechanically by addition to the initial sol of either silica microspheres prepared by the Stöber method or fumed silica powder (Cab-O-Sil M5 Cabot), avoiding the cracks problem.

Analysis of transmission electron microscopy (TEM), BET surface area, gelation time, x-ray diffractometry, density, Vickers microhardness, optical spectroscopy absorption from UV to IR were used to characterize each step of the process sol → wet gel → dry gel → glass.

SiO₂ glasses materials prepared in this way present optical quality similar to that obtain commercially.

Capítulo 1:

INTRODUÇÃO

O vidro é um dos materiais mais antigos conhecidos pelo homem.⁽¹⁾ Desde os tempos pré-históricos já se utilizavam estes materiais para a confecção de machados e pontas de flechas. Sua utilização pelo homem é datada de cerca de 12.000 anos A.C. e as origens da descoberta da técnica de vitrificação são obscuras. No começo os vidros eram utilizados em pequenos pedaços para reproduzir o brilho de uma pérola e para fabricação de bijouterias. A fabricação de recipientes de vidro só apareceu no reino de Touthmosis III (século 15 A.C.).

A invenção da técnica do sopro, provavelmente pelos Fenícios (50 A.C.), causou uma verdadeira revolução e artigos de vidros puderam ser feitos em grande escala. Ela estimulou a arte da preparação de vidros e se expandiu por todas as partes do mundo com a expansão do Império Romano.

As técnicas mudaram pouco até o século XI. As cinzas de plantas marítimas contendo soda (óxido de sódio) antes utilizadas, foram substituídas por vegetais terrestres (contendo potássio). A arte de preparação de vidros coloridos foi estimulada pela Igreja para a confecção de vitrais. Em 1612, em Pisa, foi publicado o livro "Arte Vetraria" que foi traduzido em várias línguas. Na Boêmia foram preparados os primeiros vidros de "cristal", que contém altos teores de chumbo e foram assim chamados devidos à sua beleza.

Ao fim do século XVIII uma revolução industrial se deu graças à química, quando os sais naturais foram substituídos pela soda fabricada a partir de sais tirados do mar. A técnica de fusão, consagrada pela tecnologia, só apareceu no final do século XIX. As composições de vidro óticos foram diversificadas pela introdução sistemática de B_2O_3 , P_2O_5 e outros óxidos incomuns graças à colaboração de Abbe, Schott e Zeiss (Alemanha) em torno de 1875. Isso assegurou um progresso fantástico, que em menos de 10 anos produziram várias composições de novos vidros.

No período de 1950-1960 foram desenvolvidas e aplicadas todas as técnicas físico-químicas para a fabricação e estudos dos vidros, onde apareceram os mais diversos trabalhos científicos na área. Os vidros são hoje utilizados em quase todos os aspectos das atividades humanas: em casa, na ciência, na indústria e mesmo na arte, pois eles têm a grande propriedade de se ajustar às necessidades do homem.

1.1-O que é um vidro?

Segundo Zarzycki⁽¹⁾, a palavra vidro pode ter significados variados. Se dentro da linguagem corrente este termo designa um material frágil e transparente bem conhecido desde a antiguidade; na linguagem científica é uma definição difícil de ser feita com precisão e é um conceito sujeito a evoluções.

Os vidros podem ser vistos como sólidos não cristalinos obtidos a partir do resfriamento de um líquido superfundido. Tamman⁽²⁾ até postulou a existência de um estado vítreo, entretanto, não somente é possível se obter um sólido não cristalino pelo resfriamento de um líquido, mas existem numerosas outras técnicas. Numa extensão da linguagem podemos associar o termo vidro com um estado de desordem da matéria.

Um estado não cristalino pode ser obtido essencialmente por três vias diferentes: congelando a desordem estrutural de uma fase líquida, aproveitando o caráter desordenado de uma fase gasosa ou desordenando uma fase cristalina.

A maneira clássica de produzir um vidro consiste em resfriar um líquido suficientemente rápido de modo que a sua cristalização não tenha tempo de se processar. Estudos mais precisos para analisar a preparação destes materiais são realizados seguindo a evolução de uma variável termodinâmica, como por exemplo o volume específico V , em função da temperatura (fig. 1a).

Partindo de um líquido a altas temperaturas, o resfriamento provoca uma rápida contração. Próximo ao ponto de fusão (T_f), dois fenômenos podem ocorrer: o líquido pode cristalizar-se, o que introduz uma descontinuidade ΔV_f (geralmente uma contração) na curva, ou se evita a cristalização passando-se rapidamente por T_f (figura 1a)). No primeiro caso, ao final da cristalização, quando a temperatura continua a abaixar, o sólido cristalino continua a se contrair, sendo que a inclinação da curva a partir deste ponto é no entanto inferior à curva do líquido inicial. No segundo caso, o resfriamento provoca uma contração no líquido super-resfriado com um coeficiente idêntico àquela do líquido primitivo. A partir de uma certa temperatura T_g a inclinação da curva diminui tornando-se próxima a aquela do sólido cristalino. O ponto T_g marca na curva a passagem do líquido super-resfriado para um vidro e define a temperatura de transição vítrea (T_g). Este tipo de comportamento é observado por variáveis tais como o índice de refração, a condutividade térmica e a massa volumétrica. Já o coeficiente de dilatação α ou o calor específico C , apresentam uma variação rápida ao passar por T_g conforme mostrado na figura 1b). A viscosidade do líquido cresce continuamente quando a temperatura abaixa, a passagem por T_g corresponde a uma viscosidade de 10^{10} poise.

É assim impossível numa simples definição englobar todos os materiais os quais chamamos de vidro, devido à sua alta diversidade e diferentes técnicas de preparação. De uma maneira geral ficaremos com dois tipos de definições:

a-Definição Operacional

"O vidro é um sólido obtido pelo resfriamento de um líquido que não se cristalizou".

FIGURA 1: Definição da temperatura de transição vítrea T_g . a) Variação do volume específico V (ou Entalpia H) com a temperatura (l: líquido, l.s.: líquido super-resfriado, c: cristal, v: vidro). b) Variação das quantidades derivadas: coeficiente de dilatação α (ou calor específico). (de (1))

b-Definição Estrutural

"O vidro é um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea".

É claro que nenhuma das duas definições engloba todos os tipos de vidros, e também engloba outras classes de materiais que não são vidros. Mesmo não sendo exatas estas definições estão sempre em evolução de modo a estudar estes amorfos tão úteis em nossas vidas.

1.2- A Sílica (Dióxido de Silício)

A sílica é muito comum na natureza e é encontrada em muitas formas puras; deste modo a tecnologia dos silicatos utiliza estes materiais praticamente da mesma forma que são encontrados.

A sílica é um formador de vidro por excelência; conhece-se cerca de 22 modificações estruturais^(3,4,5) (nem todas modificações de forte senso cristalográfico, ou seja perceptíveis por difratometria de Raio-X) desde próximo ao quartzo cristalino perfeito até a altamente desordenada sílica amorfa.

A sílica vítrea ou também chamada de "quartzo amorfo" é um tipo de vidro cuja composição é a mais próxima de 100% de dióxido de silício. Sua estrutura é formada de tetraedros SiO_4 como unidade básica conforme ilustrado na figura 2a). Estes tetraedros são ligados pelos vértices de modo a formar uma estrutura desordenada (figura 2b). A distância entre o átomo de silício e o de oxigênio é de $0,16 \text{ nm}^{(5)}$, entretanto, de acordo com análises de Raio-X, esta distância pode variar até cerca de 1 nm.

A crescente necessidade nas últimas décadas da utilização de sílica vítrea resultou no desenvolvimento de novas técnicas de preparação. Para distinguir os diferentes tipos de sílica vítrea, estas foram separados em 4 tipos comercialmente disponíveis⁽⁶⁾:

Tipo I: Sílica vítrea produzida a partir do quartzo natural em fornos de fusão elétricos sob atmosfera de um gás inerte ou vácuo à temperaturas de $\sim 2000^\circ\text{C}$. O produto final apresenta cerca de 5 ppm (em peso) ou menos de grupos OH, mas, relativamente altos teores de impurezas metálicas, da ordem de 30-100 ppm (Alumínio) e 4 ppm (Na). Nomes comerciais: Infrasil⁽⁸⁾, IR-Vitreasil⁽⁹⁾, G.E. 105,201,204⁽¹⁰⁾.

FIGURA 2: a) Unidade tetraédrica básica da sílica (De (1))

b) Estrutura da sílica vítrea (De (7))

⊕ átomos de oxigênio

• átomos de silício

Tipo II: Sílica vítrea produzida a partir de pó de quartzo cristalino por fusão em chama (processo Verneuil). Devido à parcial volatilização e a ausência de qualquer contaminação do cadinho, as impurezas metálicas são menores que as do Tipo I, mas a atmosfera da chama (Hidrogênio- Oxigênio) produz um teor de 150-400 ppm de OH. Nomes comerciais: Herasil, Homosil, Optosil⁽⁸⁾, O.G. Vitrosil⁽⁶⁾, E. 104⁽¹⁰⁾.

Tipo III: Vidros de sílica sintetizados a partir da hidrólise de SiCl_4 quando burrifados numa chama de hidrogênio-oxigênio. Este material é praticamente livre de impurezas metálicas, mas contém altos teores de OH (~1000 ppm) e cerca de 100 ppm de Cl devido ao seu precursor. Nomes comerciais: Suprasil⁽⁸⁾, Spectrosil⁽⁹⁾, Corning 7940⁽¹¹⁾.

Tipo IV: Vidros de sílica sintetizados a partir de SiCl_4 hidrolizados em chama de plasma com presença de vapor d'água. Estes vidros de sílica são similares ao tipo III mas contém somente 0.4 ppm de OH e cerca de 200 ppm de Cl. Nomes comerciais: Suprasil W⁽⁸⁾, Spectrosil WF⁽⁹⁾, Corning 7943⁽¹¹⁾.

Um outro tipo de técnica de preparação de sílica vítrea vem tomando grande destaque nos últimos anos: o **processo Sol-Gel**. Esta técnica permite preparar as mais diferentes composições de vidros de sílica e com altas purezas, compatíveis com todas as tecnologias acima mencionadas e em muitos casos apresentam qualidades e vantagens superiores. A tabela I sintetiza os 4 tipos de sílica comercial, incluindo mais dois tipos (V e VI) referentes à sílica preparada pelo processo sol-gel.

As diferentes técnicas de preparação dos vidros influenciam suas propriedades óticas e mecânicas, pois geram arranjos atômicos diferentes. Vidros de sílica apresentam excelentes propriedades físicas (mecânica, térmica e ótica) e químicas: alta resistência a agentes químicos (exceto HF e metais alcalinos), baixo coeficiente de dilatação ($\sim 0.5 \times 10^{-6}$) o que lhe proporciona uma boa resistência a choques térmicos⁽¹⁾, boa transmitância na região do UV (até 50% em 200 nm, chegando a 80% em tipos especiais); por isso é muito utilizada na confecção de bulbos de lâmpadas de mercúrio e elementos óticos. É excelente isolante elétrico (10^5 a $10^6 \Omega \text{ cm}$ a 1000°C).

Uma das áreas onde a sílica vítrea vem sendo cada vez mais utilizada é nas telecomunicações para a fabricação de fibras óticas de alta transmitância na região do infravermelho.

Tabela 1

MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE SÍLICA ÓTICA (De 12)

QUARTZO FUNDIDO

TIPO I: Fusão elétrica de cristais de quartzo natural

calor

vácuo

TIPO II: Fusão em chama de cristais de quartzo natural

calor

oxigênio

hidrogênio

SÍLICA FUNDIDA

TIPO III: Hidrólise em fase vapor de tetracloreto de sílica puro carregado por uma chama.

TIPO IV: Oxidação de tetracloreto de sílica puro o qual é fundido eletricamente ou por meio de plasma

SÍLICA-GEL

TIPO V: Gelificação de uma solução coloidal de silicato alcalino e densificação a temperaturas de 1500 a 1700 °C ou

Hidrólise e policondensação de um alcóxido de sílica e seguindo densificação a temperaturas de 1150 a 1720 °C

TIPO VI: Hidrólise e policondensação de um alcóxido de sílica

seguindo densificação a temperaturas entre 600 e 900 °C

1.3 O Processo Sol-Gel na preparação de sílica:

Durante várias décadas, vidros e cerâmicas foram preparados a partir da purificação, moagem, mistura, homogenização, prensagem e sinterização de pós (grãos finos de óxidos tais como SiO_2 , Al_2O_3 , PbO , Fe_2O_3 e outros materiais). As reações quase sempre ocorriam durante um estado líquido em temperaturas entre 1000 e 2000°C.

O processo sol-gel baseia-se no princípio de formação de uma rede tridimensional inorgânica por reação de hidrólise e policondensação em solução à temperatura ambiente⁽¹³⁾.

Ebelmen⁽¹⁴⁾ foi quem historicamente sintetizou pela primeira vez o Etil Ortosilicato em 1846; ele observou que deixando o produto ao ar livre este era lentamente convertido em um gel vítreo devido à lenta hidrólise do $\text{Si}(\text{OEt})_4$ pelo vapor d'água atmosférico.

A inovação na técnica cerâmica e vítrea de utilizar "precursores" apropriados para a obtenção destas materiais só apareceu cerca de 100 anos mais tarde, a partir da década de 1940. O novo desenvolvimento pode ser denominado por Processo Sol-Gel e consiste essencialmente de 4 passos:

- (i) mistura de precursores apropriados com baixa viscosidade para assegurar a homogeneidade a nível molecular, formando um sol;
- (ii) conversão do sol num gel úmido por reações de hidrólise e policondensação; esta etapa é fundamental no processo pois assegura a homogeneidade química do produto cerâmico ou vítreo;
- (iii) obtenção de um material poroso através da eliminação da fase líquida; este material pode encontrar-se em diferentes formas tais como: sólidos porosos (xerogel ou aerogel), filme-finos, micro-partículas (esferas), etc;
- (iv) densificação através de tratamento térmico para transformação em vidros, cerâmicas, filmes, etc.

A figura 3 mostra um diagrama esquemático comparativo entre as duas técnicas de preparação de vidros: fusão e sol-gel. Pela técnica convencional o quartzo é fundido a alta temperatura ($\sim 2000^\circ\text{C}$), é rapidamente resfriado e depois é feito um tratamento térmico em temperatura mais baixa para a eliminação de tensões internas (recozimento). No processo sol-gel todo o processo se dá a baixas temperaturas (próximo da ambiente), segue apenas um tratamento térmico (para densificação) em temperatura próxima a T_g e consequentemente mais baixa que aquelas usadas no processo de fusão. Isto torna o processo mais econômico do ponto de vista energético.

As seguintes vantagens aparecem, quando comparadas com as técnicas convencionais, utilizando o processo sol-gel^(15,17,18):

Figura 3: Comparação entre as técnicas de preparação de vidros: fusão e sol-gel (de (58))

- (a) vidros com alta pureza podem ser preparados
- (b) vidros com multicomponentes e vitrocerâmicas com alta homogeneidade são preparados
- (c) relativamente baixas temperaturas de densificação ($\sim 1000^\circ\text{C}$ para a sílica)

Por outro lado o processo apresenta algumas desvantagens como por exemplo o alto custo dos produtos de partida, a dificuldade tecnológica na preparação de produtos monolíticos, resíduos de radicais orgânicos e hidroxil, grande redução volumétrica durante o processamento e longos tempos de preparo.

Este trabalho introduz esta nova tecnologia no Brasil onde não se tem nem tradição na preparação de quartzo fundido para as mais diversas aplicações óticas. Apresentamos uma alternativa tecnológica para a obtenção de produtos monolíticos através do processo Sol-Gel. A partir da adição de microesferas preparadas pelo método de Stöber ou pó de sílica comercial Cab-O-Sil M5 (Cabot), a estrutura dos géis preparados foi reforçada facilitando as etapas posteriores de preparação. Estes géis mistos agora preparados foram analisados utilizando várias técnicas de modo a caracterizarmos a transição de um sol até o produto final : o vidro.

No capítulo 2 descrevemos o processo sol-gel mostrando quais são as reações químicas básicas do processo, a influência dos diferentes catalizadores na estrutura do gel, o envelhecimento, a secagem, a dificuldade de se obter um gel monolítico e o processo de densificação de um gel.

O capítulo 3 mostra passo a passo a preparação das microesferas e dos géis desde o sol inicial até o tratamento térmico. No capítulo 4 descrevemos as técnicas experimentais utilizadas na caracterização de microesferas e avaliação da textura e estrutura dos géis, dentre elas: a área superficial BET, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), densidade aparente, microdureza Vicker, índice de refração e espectroscopia de absorção/transmissão UV-Vis-Infravermelho.

O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos e as observações das variações estruturais que puderam ser obtidas durante toda a etapa de preparação de um vidro pelo processo Sol-Gel.

Este trabalho foi baseado na idéia de Mori et al⁽¹⁹⁾ de introduzir ao sol inicial "fumed silica" para reforçar mecanicamente o gel.

CAPÍTULO 2: O PROCESSO SOL-GEL

A estrutura dos géis de sílica e os mecanismos de formação de um sistema vítreo a partir de géis foram intensamente estudados e desenvolvidos nos últimos anos^(20,21,22,23).

Este capítulo apresenta um estudo da transição sol→gel→vidro caracterizando cada uma das fases. A primeira parte consta de uma introdução às terminologias normalmente utilizadas para descrever o processo sol-gel. Em seguida apresentamos uma descrição dos dois tipos de géis existentes: coloidais e poliméricos, já que os géis preparados neste trabalho são uma mistura destes dois tipos. Descrevemos a influência dos diversos catalizadores na estrutura dos géis e as diferentes etapas de transformações estruturais ocorridas durante o envelhecimento e a secagem dos géis e o processo final de densificação para obtenção de um vidro.

2.1-DEFINIÇÕES:

Um gel é uma forma intermediária entre um sólido e um líquido⁽²⁴⁾ e pode ser obtido:

- (a) pela hidrólise e policondensação de um alcóxido metálico, ou
- (b) pela agregação de partículas coloidais (sílica coloidal).

Géis de sílica podem ser descritos como uma desordenada rede tridimensional de partículas de sílica interligadas⁽²⁵⁾.

Como os géis de sílica são formados num meio líquido usamos os termos alcogéis e aquagéis para caracterizar os materiais cujos poros são preenchidos pelo líquido correspondente, álcool ou água. Enquanto a estrutura contiver a fase líquida nos seus interstícios dizemos usualmente que este é um gel úmido.

Ao eliminar a fase líquida, por evaporação lenta, o material resultante é denominado de xerogel, cuja estrutura foi comprimida e a porosidade foi reduzida quando a fase líquida foi removida. Um aerogel é um tipo de xerogel do qual o meio líquido foi removido, por secagem hipercrítica, de tal forma a evitar qualquer colapso na estrutura (ver seção 2.3.1).

A figura 4 ilustra um diagrama em blocos do processo sol-gel, conforme a descrição da seção 1.3.

FIGURA 4 : Diagrama em blocos do processo Sol-Gel.

2.2-GÉIS COLOIDAIS

Um sistema coloidal pode ser descrito como uma dispersão de partículas num meio líquido⁽²⁵⁾ cujos diâmetros estão usualmente abaixo de $1.000 \text{ \AA}$. A dispersão é causada por uma mútua repulsão de cargas superficiais (H^+ ou OH^-) similares ligadas às partículas vindas de eletrólitos tais como: HNO_3 , HCl , NH_4OH , etc. Os íons dos eletrólitos são fortemente adsorvidos pela superfície das partículas formando uma rede efetiva de campo elétrico ao redor das partículas. Isto é mostrado esquematicamente na figura 5, onde as partículas do sol são representadas como esferas numa caixa. Inicialmente as esferas não carregadas ou fracamente carregadas permanecem randomicamente distribuídas no fundo da caixa (Figura 5a) como um precipitado num líquido. Se estas esferas são carregadas como mostra a figura 5b, uma rede de repulsão estabelecida entre as esferas faz com que estas possam se mover livremente, desde que o peso envolvido seja pequeno. Este representa o estado sol.

FIGURA 5: Representação esquemática do efeito das cargas num sol coloidal
(De Partlow et al (26))

Se o volume da caixa é diminuído (por evaporação do solvente por exemplo), um ponto é atingido onde as interações do campo elétrico evitam o movimento das partículas; a ocorrência deste estado não fluido marca o ponto de gelificação (Fig. 5c). Similar estado pode ser obtido pelo aumento da carga das esferas. A figura 6 mostra a transição de um precipitado (6a) para um sol (6b), um gel (6c), e finalmente, para um gel seco (6d). Neste caso o volume do líquido pode ser comparado com o recipiente dentro do qual as partículas estão contidas.

FIGURA 6: Transição de um precipitado para um gel seco
(de Partlow et al (26))

2.2.1 FORMAÇÃO DE UM SOL COLOIDAL

É conhecido⁽²⁵⁾ que a formação de ácido silícico em soluções aquosas é seguido pela polimerização de monômeros Si(OH)_4 quando sua concentração excede 100 ppm. Abaixo desta concentração, Si(OH)_4 em soluções aquosa a 25 °C apresenta-se estável por longos períodos de tempo.

A reação de polimerização é baseada na condensação de grupos silanóis:

Para a formação de um sol em meio aquoso os seguintes passos podem ser destacados⁽²⁷⁾:

- formação de dímeros e formas moleculares maiores
- condensação destas espécies para formação de partículas primárias
- crescimento destas partículas
- ligação entre as partículas para formação de cadeias e em seguida a obtenção de uma rede tridimensional.

A figura 7 mostra um esquema proposto por Iler⁽²⁵⁾. Nele vê-se o crescimento das partículas e a formação das cadeias à temperatura ambiente para o caso geral da polimerização.

A reação (2.1) é responsável pela formação de partículas primárias, no crescimento e na subsequente ligação destas partículas durante a formação de um gel.

Figura 7 - Comportamento de um sol de sílica durante a polimerização em solução ácida ou na presença de sais (a) e em solução básica (b). (de ILER(25))

A partir de monômeros, partículas esferoidais amorfas de 1 a 2 nm se formam por nucleação de maneira similar ao caso de formação de precipitados cristalinos. Através de um mecanismo chamado "Ostwald ripening", as pequenas partículas tendo uma alta solubilidade são redissolvidas e incorporadas às partículas maiores, diminuindo o número de partículas em solução.

Em pH baixo, as partículas crescem até dimensões de 2 a 4 nm. Acima de pH=7 o crescimento continua (à temperatura ambiente) até dimensões da ordem de 5 a 10 nm.

Para pH entre 6 e 10,5, as partículas estão negativamente carregadas e se repelem de maneira que o crescimento, sem agregação, resulta na formação de sóis estáveis. Contudo na presença de sais o quadro se modifica e agregação e gelificação podem ocorrer.

Em baixos pH as cargas iônicas são baixas e a alta probabilidade de colisão leva à formação do gel por agregação. Este processo pode envolver partículas primárias de diferentes tamanhos dependendo do pH e dos sais presentes e que fazem descrecer a carga iônica da partícula.

Desta forma pode-se obter um gel a partir de um sol estável pela sua desestabilização, introduzindo-se um eletrólito ou aumentando a temperatura (o que foi visto no item 2.2). O aumento da temperatura reduz a quantidade de líquido intercelular por evaporação e aumenta a agitação térmica a qual induz colisões entre as partículas propiciando a ligação destas pela condensação dos grupos hidroxil nas suas superfícies.

Devemos notar ainda, que a agitação browniana, propriedade comum às suspensões coloidais, é um fator importante na estabilidade das suspensões. Devido às suas pequenas dimensões, partículas coloidais estão em constante agitação e em movimento desordenado. Este fenômeno elimina efeitos da gravidade, o que impede que as partículas precipitem.

A figura 8 mostra a dependência do tempo de gelificação (T_{gel}), relacionado com o pH de um sol contendo partículas maiores de sílica coloidal (ácido polisilísico)⁽²⁵⁾ para géis com ou sem presença de sais de Na. Comparando as curvas, observa-se que a presença de sais NaCl ou Na₂SO₄, em concentrações acima de 0,2-0,3 normal, acelera o processo de gelificação (curva DEF). No caso de sóis sem sais (curva ABC) um máximo de estabilidade é verificado em torno do pH=1,5-3 e um mínimo em torno do pH=5-6. Acima do pH=7 não há ocorrência de gelificação uma vez que as partículas estão carregadas; neste caso observa-se somente o crescimento destas.

O uso de sílica coloidal proporciona uma forma fácil de obtenção de quartzo amorfo monolítico por sinterização em temperaturas de 1250-1500 °C. A figura 9 mostra uma ilustração da estrutura de um gel coloidal.

FIGURA 8: Mostra o efeito do pH no tempo de gelificação de um sol de sílica.

A curva A-C é de um sol na ausência de sal de sódio.

A curva D-F na presença de sal de sódio. (De Iler (25))

2.3 GÉIS POLIMÉRICOS

Alcóxidos de forma geral $M(OR)_n$, onde M é um metal de valência n, tal como Si(n=4), Al(n=3), Ti(n=4) etc e R um grupo alquil C_xH_{2x+1} , tais como CH_3 , C_2H_5 são sujeitos a fenômenos de hidrólise e policondensação em presença de água. As reações básicas para o fenômeno são as seguintes:

FIGURA 9: Partículas de sílica coloidal ligadas em solução aquosa.
(De Brinker et al (28))

O óxido resultante $MO_{n/2}$ é geralmente produzido em formas de pequenas partículas (~ 2 nm).

Geralmente as reações de hidrólise e policondensação se efetuam de forma simultânea e incompletas e há uma retenção de um certo número de radicais orgânicos no gel úmido e no gel seco. Os produtos intermediários antes do tratamento térmico podem ser descrito como uma composição do tipo:

Neste processo não podemos distinguir onde começa a reação de hidrólise ou uma reação de policondensação. Durante o processo ocorrem muitas reações intermediárias, dificultando uma descrição termodinâmica exata e, consequentemente impossibilita uma previsão do sistema. Assim, os efeitos de mudança de parâmetros só podem ser descritos através de experiências.

É interessante salientar que o processo sol-gel não está somente limitado à obtenção de óxidos. O processo pode também ser utilizado para a síntese de sulfetos e oxinitritos, onde a reação de hidrólise é substituída por uma sulfatação ou uma amoliase respectivamente, abrindo direções para a obtenção de novos materiais com atraentes propriedades físicas.

Na prática hidrólise e policondensação se dão, em geral, em meio alcoólico, uma vez que muitos alcóxidos são insolúveis em água. Assim o álcool funciona como um solvente comum para a água e o organometálico. A figura 10 mostra um diagrama de miscibilidade dos dois alcóxidos de sílica mais utilizados que são: o tetrametóxisilano (TMOS- $Si(OCH_3)_4$) e o tetraetóxisilano (TEOS- $Si(OC_2H_5)_4$). Ambos apresentam uma região de miscibilidade relativamente pequena quando misturados em água e seus respectivos alcoóis. Entretanto, TMOS pode ser utilizado em mais alta concentração que o TEOS. Portanto, quando a hidrólise é feita com excesso de água, TMOS é o composto mais adequado. Neste trabalho os géis preparados apresentam uma relação de 4 moles de água para cada mol de TMOS conforme podemos observar na figura 10 para $W=[H_2O]/[TMOS]=4$

Trabalhos recentes^(30,31) mostram que a hidrólise e consequente policondensação de alcóxidos de sílica podem realizar-se sem a utilização do meio alcoólico. Uma mistura de água e alcóxido em meio ácido (pH $\sim$ 2, HCl) é homogenizada com um equipamento de ultra-som (tipo Sonicator), obtendo um gel denominado sonogel. Isto é possível devido a um processo de cavitação, onde regiões de alta pressão e alta temperatura (~ 90 °C) são formadas promovendo a hidrólise do alcóxido.

FIGURA 10: Diagrama de miscibilidade. Sistema Si(OR)_4 - ROH - H_2O .
(De Prassas et al (29))

2.3.1-INFLUÊNCIA DOS CATALIZADORES PARA GÉIS POLIMÉRICOS

Ambas as reações de hidrólise (2.2) e policondensação (2.3) são afetadas pela presença de um catalizador tais como: ácidos minerais (HNO_3 e HCl), ou bases (NH_4OH). A velocidade e o equilíbrio das reações (2.2) e (2.3), os tempos de gelificação, e a estrutura dos géis são funções de diversos parâmetros^(32,33):

- natureza do metal M
- natureza do grupo hidrolizável (notadamente o comprimento da cadeia)
- natureza do solvente
- razão inicial $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}(\text{OR})_n]$ ^(35,36)
- natureza e concentração do catalizador
- temperatura e pressão

Pope e Mackenzie⁽³⁵⁾ propuseram um modelo qualitativo para os sistemas onde a catalização básica e ácida é dominante (neste esquema, deve-se notar que há outros fatores que alteram as taxas de gelificação, como por exemplo a concentração de alcóxidos, de água e do solvente). O modelo de Pope et al está representado esquematicamente na figura 11, o qual combinado com os resultados de Ilar⁽²⁵⁾ (Figura 8), explica o efeito dos catalizadores (ácidos e básicos) na microestrutura dos géis. As taxas de hidrólise e policondensação são pequenas sem catalizadores ($\text{pH} \sim 6-7$) e conseqüentemente os tempo de gelificação são grandes. Em meio básico a taxa de hidrólise é grande (hidrólise praticamente completa), mas a taxa de polimerização é pequena e os tempos de gelificação são evidentemente determinados pelo fenômeno de polimerização (tempo longo). Em meio ácido, para $\text{pH} \sim 3-4$, ambas taxas são grandes e os tempos de gelificação são pequenos. Para $\text{pH} < 1-2$, a taxa de hidrólise é alta e a influência de impurezas têm um efeito muito grande sobre a taxa de polimerização. O tempo de gelificação será essencialmente influenciado por elas.

Para pH acima do ponto isoelétrico da solução (~ 2 para a sílica) um aumento na concentração de OH^- provoca um aumento na taxa de polimerização e conseqüentemente diminui o tempo de gelificação. Esta redução no tempo de gelificação, no entanto, atinge um mínimo devido às cargas repulsivas concentradas sobre os aglomerados. Quando o pH é aumentado acima deste ponto, o tamanho das partículas do sol devem correspondentemente aumentar a fim de vencer o efeito de cargas repulsivas da superfície. Isto resulta num gel com microestrutura consistindo de partículas esféricas grandes, quando o pH for alto. Em casos extremos, o fenômeno de precipitação pode ocorrer antes de ocorrer gelificação; este processo é utilizado para preparar pós com diâmetros controlados (v. seção 2.4.1).

FIGURA 11: Inverso da taxa de reações de hidrólise e polimerização em função do pH dos síls. (De Pope et al (36)).

De um modo geral, nas composições onde a hidrólise é muito mais rápida que a condensação (meio básico), polímeros altamente condensados (devido ao seu crescimento causado pelas cargas repulsivas na superfície) tendem a reagir com monômeros fracamente ácidos para formar espécies ainda mais condensadas. Obtém-se então, um sol de polímeros relativamente grandes (50 a 200 Å), os quais devido à sua alta interligação, são formados praticamente só de SiO_2 . (Figura 12 b).

Quando a hidrólise é catalizada em meio ácido, utilizando-se concentrações baixas de água e ácido, a taxa de condensação é maior que a hidrólise. Neste regime, o crescimento de cadeias lineares é favorecido. Isto pode ser o resultado da alta reatividade nas extremidades da cadeia (Figura 12 a). Estas finas cadeias, quando sujeitas às forças capilares, têm maior flexibilidade (possibilidade de dobrar e rodar) que as partículas coloidais obtidas em géis catalizados em meio básico.

A tabela II resume a influência dos catalizadores ácidos e básicos na estrutura gel para o caso de tetra-alcóxido de sílica.

A adição de catalizadores no processo sol-gel tem sido examinada sistematicamente⁽²⁰⁾, pois cada catalizador influenciará diferentemente na estrutura gel. Ela é tão interessante como complexa. A tabela III mostra o mecanismo catalístico para 20 diferentes catalizadores considerados na formação de géis de sílica para as reações de hidrólise e policondensação. Em geral pode-se concluir que:

(i) diferentes catalizadores produzem significantes variações nas propriedades dos géis secos durante a densificação.

(ii) os tempos de gelificação e propriedades não somente dependem do pH da solução inicial, mas também do mecanismo de catálise e do tipo do catalizador.

(iii) géis com flúor exibem rápido tempo de gelificação devido à substituição nucleofílica do flúor, e conseqüentemente rápida hidrólise e taxas de policondensação.

12 a) MEIO ÁCIDO

LONGE DO PTO GEL

PERTO DO PTO GEL

primeiras moléculas lineares
formando rede

PONTO GEL

ligações adicionais
nas junções

12 b) MEIO BÁSICO

LONGE DO PTO GEL

agregados ramificados

PERTO DO PTO GEL

crescimento e
ramificação adicional

PONTO GEL

agregados ligados

Figura 12 - Crescimento e gelificação de sistemas ácidos (a) e básicos (b).

PROPRIEDADES	CATALIZADOR	
	ÁCIDO	BÁSICO
Reações { hidrólise policondensação	incompleta rápida	completa lenta
Tempo de gelificação	curto	longo
Gel { estrutura textura teor de OR residual	polimérica linear fina (10-50 Å) baixo	polimérica ramificada grossa (50-200 Å) alto
xerogel:porosidade	baixa (fechada e aberta)	elevada (aberta)
densificação	relaxação polimérica (temperatura baixa)	fluxo viscoso (temperatura elevada)

Tabela II: Influência do catalizador no processo Sol-Gel e nas propriedades estruturais dos géis. (de 20,33,37).

CATALIZADOR (CONDIÇÕES)	REAÇÃO DE HIDRÓLISE	REAÇÃO DE POLICONDENSAÇÃO
HF, KF (todos pH)	substituição nucleofílica do ânion F (S_N2-Si)	substituição nucleofílica do ânion F (S_N2-Si)
HCl, HBr, HI e HNO_3 (acima de pH=2)	reação eletrofílica do íon hidrogeniônico	substituição nucleofílica do íon hidroxila
H_2SO_4 , HOAc (acima de pH=2)	possível reação S_N2-Si em adição a substituição eletrof. do íon hidroxila	" "
NH_4OH	substituição nucleofílica de íon hidroxila	" "
KCl, KBr, KI (acima de pH=2)	substituição nucleofílica do respec- tivo ânion (S_N2-Si)	" "
HCl, HBr, HI, KCl, KBr, KI, HOAc, HNO_3 , H_2SO_4 (abaixo de pH=2)	substituição nucleofílica do flúor introduzido por traços de impurezas em adição aos mecanismos postulados para altos valores de pH	

**TABELA III: Catalizadores e seus princípios catalí-
cos nas reações de hidrólise e policondensação
do TEOS (de Pope et al (36)).**

2.4-PREPARAÇÃO DE PÓS ULTRA-FINOS

Um dos grandes problemas a ser resolvido para as cerâmicas de alta tecnologia reside nas técnicas de preparação que ainda hoje são consideradas como inadequadas, conduzindo a uma elevação nos custos devido a rejeição dos componentes fabricados. Segundo Barringer⁽³⁸⁾, os métodos convencionais de fabricação atual de pós com granulação superior a $1\ \mu\text{m}$ não permitem a obtenção de cerâmicas verdes compactas de maneira homogênea; deste modo os processos de sinterização são difíceis de serem controlados sem a adição de ligantes. Isto torna a preparação de pós ultra-finos com diâmetros controlados de grande interesse na indústria cerâmica. Nesta descrição nos limitaremos à preparação de pós de sílica.

2.4.1 MÉTODO DE STÖBER

Em 1968, Stöber et al⁽³⁹⁾ estudaram vários sistemas alcóxido-álcool a fim de obter partículas esféricas de sílica monodispersas com diâmetro inferior a 1 micron.

O procedimento experimental típico é o seguinte: à uma solução de álcool- $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{OH}$ adiciona-se o alcóxido. Seguindo qualitativamente o desenvolvimento da reação podemos observar uma opalescência e obtenção de uma suspensão branca após alguns segundos.

A) Influência do álcool

A influência do álcool sobre o tamanho das partículas é importante. Obtemos partículas tanto maiores quanto maior for a cadeia do álcool. Os alcoóis com cadeias longas favorecem uma distribuição de tamanho mais larga.

B) Influência do alcóxido

As reações de hidrólise e policondensação são mais rápidas (1 min.) e as partículas de menor tamanho (menor que 200 nm) com o uso de TMOS (Tetrametoxisilano). Com o tetrapentil ester as reações são lentas (24 h.) e as partículas maiores ($2\ \mu\text{m}$ e o solvente é o n-propanol). No sistema TEOS-Etanol, a variação da concentração do alcóxido tem pouca influência no tamanho das partículas.

C) Influência da quantidade de amoníaco (NH_4OH)

A adição de amoníaco é fundamental. Em meio neutro e ácido obtém-se gel. Esferas podem somente ser obtidas em meio básico. A velocidade da reação é tanto mais rápida quanto maior o pH. Obtém-se partículas com pH acima de 10.2, mas com formas esféricas deformadas e aglomeradas. Para pH acima de 10.6 as partículas são esféricas e separadas.

D) Influência da quantidade de água

Estudos no sistema TEOS-Etanol, figura 13, mostram que o tamanho das partículas aumenta com a concentração de água, e têm um máximo em torno de 6 molar. Os diâmetros não são superiores a 1 μm .

E) Influência da temperatura

A influência da temperatura (entre 5 e 40 °C) mostra que em geral a reação é tanto mais rápida quanto maior for a temperatura e que o tamanho das partículas é menor a altas temperaturas (0.68 μm a 50 °C).

A preparação de pó ultra-fino monodisperso e com tamanho de partículas controláveis é possível pelo método sol-gel. Este processo é fundamental para processamentos de cerâmicas cristalina de óxidos puros ou dopados, possibilitando novas condições de reprodutividade e eficiência.

2.5 ENVELHECIMENTO

Seguindo o diagrama em blocos da figura 4, a próximo passo no processo Sol-Gel é o envelhecimento. Estudos baseados em espectroscopia Raman⁽⁴⁰⁾ e RMN^(41,42) mostram que as reações de hidrólise e policondensação continuam a ocorrer mesmo depois do ponto de gelificação. Estas reações causam endurecimento, reforço e redução na estrutura dos géis. Estas mudanças têm uma influência nas etapas subsequentes do processo: secagem e densificação pois podem causar mudanças na microestrutura, na composição química e mudança de fase.

Em muitos géis, devido a continuidade das reações químicas após o ponto de gelificação, podem ocorrer cristalizações ou sineresis (expulsão do líquido dos poros); um exemplo típico são os géis de titânio descritos por Yoldas⁽⁴³⁾.

FIGURA 13: Tamanho das partículas de SiO_2 obtidas após reação de 0.28 mol/l TEOS em função da concentração de H_2O (De Stöber et al (39)).

Para os géis de sílica ocorre um reforçamento da estrutura devido à formação de pescoços, conforme descrito por Iler⁽²⁵⁾. Este reforço da estrutura tridimensional é devido a um mecanismo envolvendo a parcial coalescência das partículas. Quando duas partículas esféricas se unem, existe um ponto entre as duas com um raio de curvatura negativo. Sendo a solubilidade local da sílica neste ponto menor que na superfície da partícula há a ocorrência de um transporte e deposição de partículas nesta região de maneira a engrossar o "pescoço". A figura 14 mostra uma sequência de partículas interligadas por pescoços.

FIGURA 14: Formação de pescoços pela deposição de partículas de sílica (De Iler (25)).

2.6-SECAGEM

O próximo passo para a obtenção de um material sólido, seco e poroso é a retirada da fase líquida intersticial (solvente). Quando um gel úmido é submetido à secagem os seguintes eventos são geralmente observados em escala macroscópica:

- contração e endurecimento progressivo da estrutura
- desenvolvimento de tensões
- fragmentação do material

Uma secagem rápida provoca fragmentação, devido às grandes forças capilares produzidas no finos poros dos géis ($\sim 3-10$ nm). O processo de contração induz tensões de fratura os quais superam a resistência da fase sólida. Assim a

secagem torna-se uma etapa importante para a obtenção de um gel monolítico.

Durante esta etapa toda a textura do gel é profundamente modificada. Tanto as unidades poliméricas individuais, como a própria estrutura do gel podem se contrair, permitindo que reações de condensação adicionais ocorram entre os polímeros. Esta contração irreversível da rede leva a um grande aumento das propriedades mecânicas do material.

2.6.1 Forças capilares

Quando um líquido evapora de um material poroso, a fase sólida está sujeita a forças devido ao fenômeno de capilaridade^(21,44) na interface líquido-gás-sólido.

A tensão (P) num líquido está relacionada com o raio de curvatura (r) do menisco por:

$$P = -2 \frac{\gamma_{LV} \cos\theta}{r} \quad (2.5)$$

onde γ_{LV} é a energia interfacial líquido-vapor e θ é o ângulo de molhamento. Quando o centro de curvatura está na fase gasosa, o raio de curvatura é negativo e o líquido sofre uma tensão ($P < 0$). Para um líquido num poro cilíndrico de raio a , o raio de curvatura do menisco é:

$$r = - \frac{a}{\cos\theta} \quad (2.6)$$

Logo:

$$P = 2 \frac{\gamma_{LV} \cos\theta}{a} \quad (2.7)$$

A tensão no líquido é suportada pela fase sólida, a qual portanto sofre compressão⁽⁴⁵⁾. A figura 15 mostra um esquema de como evolui a secagem de um gel a partir do momento em que se retira a tampa do recipiente.

No início (fig 15 a) o raio do menisco é muito maior que o raio do poro logo não há tensão sobre a fase sólida. Quando o líquido começa a evaporar na superfície do gel, forças capilares começam a agir e a pressão capilar é igual à pressão da interface líquido-exterior (fig 15b). Uma vez que o raio do menisco começa a se igualar ao raio do poro, o líquido exercerá uma força máxima no sólido. Se estas forças superarem a tensão coesiva do sólido este se quebrará.

SECAGEM

a) condição inicial

b) evaporação da superfície

criação de um menisco de raio r pressão sobre o líquido do exterior: $P_E = \frac{2(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{r}$

c) formação de regiões secas

pressão capilar máxima:

$$P_R = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) S}{V_P}$$

poros vazios

raio de curvatura mínimo:

$$P_E = P_R$$

FIGURA 15: Ilustração esquemática do processo da secagem: desenvolvimento de tensões capilares na fase sólida devido a evaporação da fase líquida. (De Scherer (45)).

a) condição inicial

b) início da evaporação

c) formação de regiões secas

Quando a fase líquida é repentinamente sujeita à uma pressão negativa P_c (fig 15 b), como se abrissemos repentinamente o recipiente do gel úmido, esta pressão causa na rede sólida uma contração ΔV , forçando o líquido a se redistribuir nas regiões vizinhas. O líquido irá cobrir uma área igual a $\Delta V S_p/V_p$, onde S_p/V_p é a razão área/volume dos poros vazios, e a redistribuição dará uma energia igual a $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) \Delta V S_p/V_p$; γ_{sv} e γ_{sl} são as energias interfaciais entre as fases sólido/vapor e sólido/líquido respectivamente. O trabalho realizado pelo líquido causa uma contração dada por $P_c \Delta V$, balanceando essas energias achamos que a pressão capilar é:

$$P_c = - \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) S_p}{V_p} = - \frac{\gamma_{lv} \cos \theta S_p}{V_p} \quad (2.8)$$

onde γ_{lv} é a energia interfacial entre as fases líquido-vapor e θ o ângulo de molhamento.

2.6.2 Mudança na estrutura durante a secagem

Mudanças na estrutura dos géis durante a secagem foram descritas por Ilavský⁽²⁵⁾ para sistemas coloidais. As forças de tensão superficial criadas durante a remoção do solvente causam uma inicial deformação da rede que "enruga" conforme o número de coordenação das partículas é aumentado. Porosidade desenvolve-se quando, devido às adicionais ligações ou formações de pescoços, a rede torna-se suficientemente fortalecida de modo a resistir as forças compressivas da tensão superficial. Então a estrutura de um gel coloidal seco será uma versão contraída e distorcida da estrutura de gel originalmente formada na solução (fig. 16 c e d).

Para géis poliméricos⁽²²⁾, a remoção do solvente causa um colapso gradual da rede resultando em ligações adicionais com por exemplo novas policondensações. Dependendo das condições isto pode induzir separação de fase como originalmente postulado por Schaefer and Keefer⁽⁴⁶⁾.

Em géis catalizados em meio ácido (lentamente hidrolizados e com baixo teor de água), forças capilares são geradas durante a retirada do solvente de dentro das pequenas regiões entre os polímeros. Os polímeros fracamente ramificados pressionam-se entre si deformando a estrutura de modo a criar uma estrutura densa. Enquanto o solvente é removido, as estruturas vão colapsando e novas interligações ocorrem. Obtém-se um gel seco muito denso com alta densidade e poros com volume pequeno (fig 16 a)).

FIGURA 16: Representação esquemática de dessecação de um xerogel:

- (a) em meio ácido
 - (b) em meio básico
 - (c) gel coloidal envelhecido
 - (d) gel coloidal composto de partículas com fracas ligações
- (De Brinker e Scherer (22)).

Para meios básicos, onde a hidrólise é rápida e os polímeros são maiores e altamente ramificados, a estrutura não se deforma rapidamente quando o solvente é retirado. Géis com poros de grande volume e partículas bem identificadas são obtidos (fig 16 b)).

As características finais de gel seco são determinadas pelas condições físico-químicas em todos os passos da preparação⁽³⁴⁾:

- (i) o tamanho das partículas no momento da agregação
- (ii) a concentração de partículas
- (iii) o pH, a concentração do sol, temperatura e tempo de envelhecimento ou outros tratamentos quando úmido
- (iv) forças mecânicas durante a secagem
- (v) condições de T, pH, pressão, concentração de sais e tensão superficial do meio líquido durante a secagem.
- (vi) temperatura, tempo e atmosfera durante a secagem (humidade relativa).

2.6.3- O problema da monoliticidade

O grande interesse para a indústria é a preparação de um produto final monolítico. A secagem é uma etapa crucial para a obtenção de um vidro sem trincas. As seguintes ações⁽²¹⁾ são propostas a fim de auxiliar a preparação de um gel monolítico:

- 1- Aumento da resistência mecânica por envelhecimento
- 2- Diminuição da magnitude das forças capilares. Isto pode ser feito evitando os poros pequenos ou diminuindo a tensão superficial γ do líquido com o uso de surfactantes.
- 3- Trabalhar em condições hiper-críticas onde a interface líquido-vapor desaparece

Um aumento no raio dos poros pode ser obtido pela adição de DCCA (Drying control Chemical Additive). Estes aditivos, tais como a formamida dissolvida por Hench^(47,48), aumentam o diâmetro dos poros no gel e reduzem as forças capilares exercidas nas paredes dos poros; no entanto os mecanismos de redução de quebras

pela adição de DCCA não são bem conhecidos ainda. A figura 17 mostra a diferença entre um gel utilizando DCCA e um gel normal nas 3 etapas: formação do sol, gelificação e envelhecimento.

Uma técnica muito usada para a obtenção de um produto monolítico é a secagem hiperocrítica. Esta técnica baseia-se na eliminação da ação destrutiva da tensão superficial do líquido suprimindo a interface líquido-vapor^(21,27).

O processo está esquematizado na figura 18, a qual mostra a curva entre as fases líquidas e gasosa do solvente. De modo a assegurar a continuidade da transição líquido-gás, o caminho do tratamento térmico abde não cruza a curva de equilíbrio e contorna o ponto crítico C. Na prática este caminho é realizado da seguinte forma:

O gel é colocado numa autoclave (fig. 19); para se obter as condições hiperocríticas, uma dada quantidade de gás é inicialmente intruduzida no sistema (N_2). Aquecendo o sistema, a pressão aumenta e quando os valores do ponto crítico são superados, lentamente relaxa-se a pressão. O sistema é então resfriado (caminho ade). Os géis cujos poros agora são preenchidos com ar são chamados de aerogéis.

2.7- DENSIFICAÇÃO

O processo de sinterização é utilizado desde os primórdios da civilização, no entanto somente nas três últimas décadas que foram desenvolvidos modelos teóricos para o seu entendimento. Os primeiros trabalhos quantitativos usando um tratamento termodinâmico e atomístico para a compreensão dos mecanismos de sinterização foram desenvolvidos no final da década de 1940 por vários autores e em particular por Frenkel⁽⁴⁹⁾ e Kuczynski⁽⁵⁰⁻⁵²⁾.

A sinterização é um processo térmico que resulta na redução da área superficial pela formação do contorno de grão, crescimento dos pescoços entre partículas e normalmente densificação.

A densificação é o passo final do processo sol-gel para a fabricação de materiais vítreos. é feita através de tratamento térmico no qual o material atinge uma densidade similar àquelas dos vidros fabricados por fusão.

A densificação de um gel depende de numerosos parâmetros relacionados com o modo de sua preparação. Durante o tratamento térmico o gel passará por várias etapas até se tornar um vidro. Ocorrem fenômenos tais como: eliminação de água e do álcool retidos na estrutura, oxidação dos resíduos orgânicos, relaxação do esqueleto de sílica e ainda condensação de grupos remanecentes.

Controle do Processo Sol-Gel com o uso de DCCA

a) Formação do sol

sem DCCA

DCCA ácido

b) Gelificação

sem DCCA

com DCCA

c) Envelhecimento

sem DCCA

com DCCA

FIGURA 17: a) Formação de um sol com DCCA básico, sem DCCA e com DCCA ácido

b) Gelificação sem e com o uso de DCCA

c) Envelhecimento sem e com o uso de DCCA

(De Hench et al (47)).

FIGURA 18: Diagrama P-T do ciclo térmico da autoclave (- - -) e curva de equilíbrio líquido-gás (—) limitada pelo ponto crítico. (De Aegerter (59)).

FIGURA 19: Esquema do equipamento de secagem hiperocrítica
(De Santos (53)).

Para temperaturas entre 25-150 °C há a eliminação da água fisicamente adsorvida, região na qual o gel perde peso sem sofrer redução estrutural. A próxima operação é a eliminação dos radicais orgânicos ($T=150-500$ °C). A presença destes radicais é devida ao fato de que as reações de hidrólise e policondensação se darem em meio alcoólico. Quando a hidrólise não é completa uma grande quantidade de grupos Si(OR) não hidrolizados ficam em equilíbrio na solução. Quando num processo de densificação, estes grupos não são retirados antes do fechamento dos poros, o produto final obtido pode ser um material opaco e preto (carbonizado) em lugar de um vidro claro e transparente. Para esta região de temperatura, perda de peso e redução estrutural ocorrem simultaneamente.

A contração do material é gradual entre 200 °C e 300 °C mas, em seguida, esta taxa aumenta, possivelmente devido à relaxação do volume. A etapa final no processo de densificação inicia-se à temperaturas acima de 500 °C, onde há pequenas mudanças no peso da amostra e uma considerável redução estrutural até que o gel atinja a densidade da sílica vítrea. Finalmente em torno de 1000 °C a taxa torna-se mais alta ainda e com a queda de viscosidade ($\sim 10^{12}$ poise), inicia-se a sinterização por fluxo viscoso.

Quando a remoção da água não é realizada efetivamente (grupos SiOH), esta fica enclausurada no material, dando origem ao fenômeno do espumamento ("foaming"), que é a saída dos gases retidos sob pressão nos poros, em estágios avançados de sinterização. A água, mesmo em quantidades pequenas é muitas vezes indesejada, visto que a sua influência nas propriedades do vidro é enorme.

2.7-1 Teoria

Um modelo de densificação foi desenvolvido por Scherer⁽⁵⁴⁾ para descrever a sinterização de materiais obtidos por deposição química de vapor (CVD). O modelo descreve a sinterização de um material com porosidade aberta e deste modo é apropriado para descrever o estágio inicial de densificação de um gel. No entanto, no final da densificação, este modelo é muito próximo ao de Mackenzie e Shuttlerworth⁽⁵⁵⁾, o qual pode ser utilizado para descrever o estágio final da densificação do gel.

O modelo de Mackenzie e Shuttlerworth é aplicável a um material com porosidade fechada e poros assumidos serem esféricos. No entanto, num material, com uma porosidade fechada pode ser somente obtida quando a densidade relativa é igual a cerca de 0,8, isto é, para um gel de sílica, uma densidade de 1,76 g/cm³.

Assumindo que um poro esférico de raio r é rodeado por um envelope não poroso e se n é o número de tais poros por unidade de volume de matéria, nós podemos escrever:

$$n \times \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{1-\phi}{\rho} \quad (2.9)$$

onde ρ é a densidade relativa igual a ρ_a/ρ_r (ρ_a é a densidade aparente do material e ρ_r a densidade do material completamente densificado). Uma densidade relativa igual a unidade correspondente a um material completamente denso.

Durante a densificação, a energia do sistema permanece constante e, em um dado tempo, a soma das taxas de aumento na energia é igual a soma das taxas da dissipação de energia⁽⁵⁵⁾. Scherer⁽⁵⁴⁾ considerou a influência de quatro processos responsáveis pela densificação dos géis: a) ação da tensão superficial, b) ação da pressão externa, c) dissipação da energia por fluxo viscoso e d) dissipação de energia pela variação do raio dos poros. Quando o sistema espontaneamente evolui sobre a ação da tensão superficial σ a variação temporal da energia W_1 é dada por:

$$\frac{dW_1}{dt} = 8\pi \sigma \frac{dr}{dt} \quad (2.10)$$

Desde que o sistema fornece energia, a variação deve ser considerada como negativa.

Se sistema evolui sobre a ação da pressão externa (P) a qual tende a reduzir o volume dos poros:

$$\frac{dW_2}{dt} = -Pdv = -P \times 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \quad (2.11)$$

O sistema dissipa energia, sua energia na forma de fluxo viscoso. Neste caso, como mostrado por Frenkel⁽⁵⁷⁾:

$$\frac{dW_3}{dt} = 16\pi \eta r \rho \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 \quad (2.12)$$

Como cada poro inicialmente, ou durante a densificação está totalmente preenchido por um gás com uma pressão p, o sistema dissipa sua energia variando os raios dos poros:

$$\frac{dW_4}{dt} = -p dv = -p \times 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \quad (2.13)$$

Em um dado instante, a evolução do sistema segue a equação:

$$\frac{dw_a}{dt} + \frac{dw_b}{dt} = \frac{dw_c}{dt} + \frac{dw_d}{dt} \quad (2.14)$$

Obtemos então a equação:

$$2 \sigma (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} \times \left(\frac{4n\pi}{3} \right)^{1/3} + (P-p)(1-\rho) = \frac{4}{3} \eta \frac{d\rho}{dt} \quad (2.15)$$

a qual leva em conta todos os aspectos do processo de sinterização.

No caso onde temos sinterização convencional ($P=0$), e onde todos os poros estão preenchidos por um gás cuja pressão permanece constante (o gás difunde livremente), a equação (7) torna-se:

$$\frac{d\rho}{dt} = (1-\rho) \left(\frac{3\sigma}{2\eta} \frac{1}{r} - \frac{3}{4\eta} p \right) \quad (2.16)$$

Quando a pressão interna p é grande, o material expande-se. Se ρ é pequeno em relação a $2\sigma/r$, a sinterização fornece um material tendo uma densidade aparente relativa aproximando-se da unidade. Finalmente, se p e $2\sigma/r$ são comparáveis, a dimensão do material não muda com o tempo.

Quando o gás dentro dos poros não pode difundir-se livremente, o número de moléculas de gás num poro permanece constante. A pressão do gás aumenta quando o raio dos poros diminui. Assumindo que o gás fechado nestes poros obedece a lei de um gás perfeito, nós podemos escrever:

$$pV = NRT \quad (2.17)$$

de onde

$$p = \frac{3NRT}{4\pi r^3} = \frac{NnRT\rho}{1-\rho} \quad (2.18)$$

Neste caso de sinterização feita em presença de um gás (ar, N_2 , etc.) ou quando a reação toma lugar na superfície de um poro para dar um produto gasoso. A eq. (2.16) torna-se:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\sigma}{2\eta} \frac{1}{r} (1-\rho) - \frac{3NnRT}{4} \quad (2.19)$$

A densidade relativa então, alcança o valor limite:

$$\rho_L = \frac{1}{(4n\pi/3)(3NRT/8M\sigma)^{3/2} + 1} \quad (2.20)$$

correspondendo a um raio de poro crítico r_c de:

$$r_c = \sqrt{\frac{3NRT}{8\pi\sigma}} \quad (2.21)$$

A densidade relativa limite ρ_L é uma função de vários parâmetros. Para um material contendo um número constante de poros e para os quais a energia superficial permanece aproximadamente constante com a temperatura, durante o tratamento térmico a densidade relativa limite é menor quanto maior for o número de moléculas gasosas contidas nos poros. Isto pode ser visto na figura 20. Para um número constante de moléculas gasosas durante o tratamento térmico a situação é mostrada na figura 21.

Este é um modelo simplificado de densificação, não podemos levar em conta todos os fenômenos que ocorrem com os géis durante sua transformação em um vidro. As variáveis que influenciam o comportamento térmico de um gel estão intimamente interligadas. Por exemplo, a concentração de água de um gel modifica as temperaturas onde ocorrem sinterização e cristalização.

FIGURA 20: Evolução da densidade relativa de um gel contendo diferente número de moléculas gasosas em função do tempo.
(De Zarzycki (44))

FIGURA 21: Evolução da densidade relativa de um gel, como função do tempo, em diferentes temperaturas.
(De Zarzycki (44))

CAPÍTULO 3: Preparação dos Géis

Este capítulo apresenta a técnica de preparação de microesferas de sílica (método de Stöber) e dos xerogéis mistos aos quais adicionamos estas microesferas ou pó de sílica comercial Cab-O-Sil M5 (Cabot). Esta técnica original de preparação de géis com microesferas (obtidas pelo método de Stöber), produz xerogéis com características extremamente interessantes que serão apresentadas no capítulo 5.

Mostramos passo a passo como obter um vidro a partir de um gel e a instrumentação desenvolvida para sua densificação: fornos, controlador de temperatura e sistema de atmosfera reativa.

3.1 Pó de SiO_2 (Método de Stöber)

A preparação de pó de sílica ultra-fino monodisperso pelo método de Stöber é feita pela mistura de duas soluções:

Solução A) Mistura de 65 ml de Metanol P.A. (Merck), em 3 ml de TMOS (Tetrametoxisilano- Fluka).

Solução B) Mistura de 34,4 ml de água bidestilada deionizada em 22 ml de NH_4OH (pH=12.2).

Prepara-se as soluções A e B em dois beakers diferentes, mantendo as soluções sob agitação mecânica. Em seguida, mistura-se as duas soluções único becker deixando a solução final homogenizar por ~ 30 min (cuidados com o NH_4OH e o organometálico devem ser tomados: o uso de luvas, máscaras contra gases e óculos de segurança são necessários).

Após homogenizada, a suspensão é despejada em cápsulas de porcelana que são colocadas em um banho de areia a $T \sim 50^\circ\text{C}$ de modo a se efetuar a evaporação dos solventes. Durante esta etapa adiciona-se lentamente água bidestilada à medida que os solventes vão sendo evaporados a fim de que se processe uma lavagem do pó preparado. Quando seco, o pó obtido foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difratometria de raio-x.

3.2 Preparação dos xerogéis

Os xerogéis estudados neste trabalho foram preparados a partir de dois precursores:

Precursor A: Mistura de metanol + TMOS

Precursor B: Água bidestilada (pH=4.5) + pó de sílica

A figura 22 mostra um diagrama em blocos da preparação dos xerogéis com volumes típicos utilizados. Os precursores A e B são misturados de forma a obtermos um gel úmido, após um envelhecimento de cinco dias, o gel é colocado para secar e se houver quebras durante qualquer etapa, o gel pode ser moído e redisperso ao sol inicial (precursor B) como se fosse um novo pó adicionado.

Os volumes de álcool, alcóxido e H_2O são calculados utilizando a relação $M = [H_2O]/[TMOS] = 4$ (veja diagrama de imiscibilidade fig 10). Obtemos assim uma relação entre os volume da água e alcóxido a serem utilizados:

$$V_{H_2O} = 4 V_{TMOS} \frac{d_{TMOS}}{M_{TMOS}} \frac{M_{TMOS}}{d_{H_2O}} \quad (3.1)$$

onde d é a densidade e M é o peso molecular.

Utilizando uma fração volumétrica entre álcool/TMOS+álcool de 0.5, temos que:

$$X = \frac{V_{TMOS}}{V_{TMOS} + V_{álcool}} = 0.5 \quad (3.2)$$

portanto,

$$V_{TMOS} = V_{álcool} \quad (3.3)$$

Escolhendo o volume de alcóxido a ser utilizado, ficam fixados quais os volumes de álcool e de água a serem empregados na preparação do gel. Ao volume de H_2O que é utilizado no sol B é adicionado pó de sílica cuja massa corresponde a uma fração em peso do número de moles do alcóxido metálico.

$$N_{SiO_2} = \frac{x}{100} N_{TMOS} \quad (3.4)$$

onde N_{SiO_2} é o número de moles do pó de sílica adicionado e N_{TMOS} é o número de moles do alcóxido, assim:

FIGURA 22: Diagrama em blocos da preparação de xerogéis, mostrando concentrações típicas usadas.

$$m_{\text{SiO}_2} = \frac{x}{100} M_{\text{SiO}_2} N_{\text{TMS}} \quad (3.5)$$

para $x=1$ a fração corresponde a um gel com 1% em peso de pó adicionado ao gel.

A água a ser utilizada é previamente bidestilado e deionizada e um pH=4.5 é obtido pela adição de algumas gotas de solução 0.01 normal de HNO_3 (adição controlada por um pH-metro modelo IA601 da Analion). A fração de pó é então dispersa no volume de H_2O a ser utilizado com um equipamento de ultrassom (Vibrabel- Sonics & Materials) por 6 min. Este é o chamado precursor B.

Adiciona-se o precursor B ao A que está sob agitação mecânica e deixa-se a mistura homogenizar por 30 min (esta solução é chamada de sol). Decorrido este tempo, o sol final é colocado para gelificar em um recipiente fechado. O tempo de gelificação (T_{gel}) foi tomado como sendo o tempo entre a preparação, quando colocado no recipiente fechado, até que o sol atinja um estado de não fluidez (ao se tomar o recipiente o líquido permanece imóvel). Após gelificação, o gel úmido é deixado envelhecer por 5 dias, e depois levado para secar. Para tanto utiliza-se de uma tampa de papel aluminizado na qual é feito um pequeno furo com o auxílio de uma agulha. A função deste furo é a de controlar a saída da fase líquida, facilitando a secagem em estufa a 60 °C. Deste modo, obtemos um gel seco (xerogel) em ~15-20 dias. Qualquer choque mecânico ou abetura desnecessária da estufa durante esta etapa deve ser evitada. Após a secagem os géis foram submetidos a análises de: densidade aparente, área superficial BET, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difratometria de raio-X de modo a obtermos informações sobre estrutura dos géis preparados.

3.3-Densificação de Géis

Para o desenvolvimento deste trabalho foi construído um forno cilíndrico de 56,5 cm de comprimento, $\phi_{\text{int}} = 10,5$ cm e com temperatura máxima de operação igual a 1200 °C.

O forno foi confeccionado com 31,7 m de fio Kanthal A-1 com 2mm de diâmetro. Os 31,7 m foram enrolados em forma de espiral num torno da oficina mecânica do IFQSC/USP com ~10 mm de diâmetro. Esta "mola" de Kanthal foi finalmente presa e enrolada uniformemente sobre o tubo cerâmico preparado no DEMA/UFUSCAR. O isolamento térmico foi feito enrolando mantas térmicas tipo Fiberfrax (Carborundum). Uma primeira manta Tipo CHB8 (que trabalha até temperaturas de 1460 °C) fica em contato direto com o elemento de aquecimento e sobre esta enrola-se uma outra manta do tipo H6 (até 1275 °C); finalmente a cerâmica, o elemento de aquecimento e as mantas são fechados numa caixa metálica para proteção do conjunto.

Para controlar este forno, foi desenvolvido em conjunto com a FAC/São

Carlos um controlador de temperatura que gera rampas de aquecimento. Pode-se com este controlador gerar rampas de aquecimento desde $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até o máximo permitido pela inércia térmica do forno, quando é aplicada a carga total na resistência. Partindo da temperatura ambiente é possível gerar duas rampas com taxas de aquecimento diferentes e dois patamares em temperaturas constantes com tempos desde 1 min até 99 horas. Ao final do ciclo (rampas e patamares), é possível gerar uma rampa de resfriamento desde $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a taxa máxima de resfriamento quando não se aplica carga no elemento de aquecimento, deixando o sistema resfriar livremente.

Um sistema de atmosfera reativa (figura 23) foi desenvolvido e aperfeiçoado durante o desenvolvimento do trabalho para densificação dos géis. A cada novo parâmetro controlado durante o tratamento térmico uma nova modificação no sistema foi necessária. Este sistema consta de um tubo de quartzo centralizado no interior do forno cilíndrico construído e luvas de resfriadas a água que mantêm o circuito fechado, isolando o interior do tubo do ambiente. Manômetros que regulam fluxos de até 1 psi ($\sim 0.07 \text{ kg/cm}^2$) foram utilizados e um sistema de tubulação e válvulas permite a mudança de atmosfera durante o tratamento térmico.

3.3.1 Tratamento térmico em géis

O tratamento térmico em atmosfera controlada ao qual os xerogéis de sílica foram submetidos é mostrado esquematicamente na figura 24.

Partindo da temperatura ambiente, o gel é aquecido a uma velocidade de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 150°C numa atmosfera de oxigênio super-seco ou sob vácuo. Nesta região ocorre a eliminação da água fisicamente adsorvida no gel; o sistema é deixado neste patamar por aproximadamente 8 horas. As condições atmosféricas e a lenta rampa de aquecimento permitem que a água seja eliminada do sistema. A partir deste ponto a temperatura é elevada até 500°C sob atmosfera de oxigênio de modo que os resíduos orgânicos sejam eliminados. Após 10 horas sob O_2 é feito vácuo no sistema e introduz-se uma mistura de N_2 (super-seco)+ CCl_4 por cerca de 4 horas para a eliminação da água quimicamente adsorvida (ligada em forma de radicais silanóis Si-OH). Após esta eliminação, o sistema é limpo deixando-o sob vácuo por 4 horas e segue um tratamento térmico em atmosfera de O_2 até 900°C onde há a eliminação dos radicais Si-Cl (decloração). O gel está pronto agora para ser densificado; isto é feito em atmosfera de oxigênio até a temperatura máxima, onde é feito vácuo no sistema durante o tempo de densificação (1:30 h); finalmente o sistema é resfriado lentamente ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) sob vácuo ou atmosfera de N_2 .

Várias análises foram realizadas ao longo desta etapas para avaliar as mudanças estruturais dos xerogéis até a densificação.

FIGURA 23: Sistema de atmosfera reativa para densificação

FIGURA 24: Ciclo térmico usado para a densificação

CAPÍTULO 4: Métodos Experimentais de Caracterização

Este capítulo apresenta as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização dos xerogéis preparados conforme a descrição do capítulo 3. Para analisar a estrutura dos géis secos e as variações sofridas pelo gel durante o tratamento térmico, foram utilizadas as seguintes técnicas de análise: área superficial BET, géis e microesferas foram micrografadas por TEM, densidade aparente, índice de refração, microdureza Vickers e foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção/transmissão UV-Vis.-Infravermelho.

4.1-ÁREA SUPERFICIAL BET

As medidas de área superficial BET foram realizadas num equipamento Accusorb 2100E da Micromeritics existente no IFQSC/Laboratório de Vidros e Cerâmicas. O equipamento foi recebido em 88, após instalação, foi desenvolvido um programa para Vax-VMS em Fortran para realizar os cálculos das áreas superficiais as amostras. Foi medida a área superficial BET em função da concentração de pó adicionado ao sol inicial e durante o tratamento térmico de um gel com $Ns/Ns+Ng = 0.005$.

Teoria:

As moléculas superficiais de um sólido estão ligadas numa extremidade às moléculas internas do mesmo e têm ligações incompletas na outra extremidade. A fim de satisfazer este desbalanço das forças moleculares e atômicas, as moléculas superficiais atraem gás, vapor ou moléculas de líquido⁽⁶⁰⁾. Este fenômeno é conhecido como adsorção.

O fenômeno de adsorção pode ser o resultado de um processo físico ou de um processo químico, dependendo do sistema envolvido e da temperatura empregada. A adsorção física (frequentemente chamada de adsorção de Van der Waals) é o resultado de uma interação relativamente fraca entre um sólido e um gás. Este tipo de adsorção tem uma característica importante, pois praticamente todo gás adsorvido pode ser removido por evacuação à mesma temperatura em que foi adsorvido.

A melhor maneira de determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método da adsorção gasosa. Basicamente, as técnicas de adsorção de gás envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície a ser medida. O número de moléculas necessário para formar esta camada pode ser calculado através do volume de gás V_m requerido para formar a camada. Como a área σ ocupada por cada

molécula é conhecida (ou pode ser estimada), a área superficial do material estudado pode ser determinado pela seguinte equação:

$$S_w = \frac{V_m \sigma N}{M} \quad (4.1)$$

onde N é o número de Avogadro e M é o volume molecular do gás.

A quantidade de gás adsorvida por uma amostra sólida é proporcional a massa m da amostra⁽⁶¹⁾, depende também da temperatura T , da pressão do gás P , e da natureza do sólido e do gás. Se n é a quantidade de gás adsorvido expresso em moles por grama do sólido:

$$n = f(P, T, \text{gás}, \text{sólido}) \quad (4.2)$$

Para um dado gás adsorvido num determinado sólido mantido a T constante, a eq. 4.2 simplifica-se:

$$n = f(P)_T, \text{gás}, \text{sólido} \quad (4.3)$$

Se a temperatura está abaixo da temperatura crítica do gás, a fórmula alternativa:

$$n = f(P/P_s)_T, \text{gás}, \text{sólido} \quad (4.4)$$

é mais útil, onde P_s é a pressão de vapor do gás adsorvido.

As equações 4.3 e 4.4 são expressões de isotermas de adsorção, isto é, dão a relação à temperatura constante entre a quantidade de gás adsorvido e a pressão, ou a pressão relativa P/P_s respectivamente.

Existe uma grande quantidade de isotermas de adsorção física (gráficos da quantidade de gás adsorvido versus a razão de pressão de gás aplicada pela pressão de saturação (pressão realativa) em uma dada temperatura) medidas numa grande quantidade de sólidos. Essas isotermas podem ser agrupadas convenientemente em 5 classes⁽⁶¹⁾ conforme mostra a figura 25. As isotermas do tipo IV e V apresentam histereses, o ramo inferior representa as medidas obtidas pela progressiva adição de gás ao sistema, e o ramo superior pela progressiva dessorção. Isotermas do tipo IV representam isotermas para sólidos de mesoporos (entre 20 a 500 Å). A isoterma em degraus, (Tipo VI), é muito difícil de ser encontrada.

FIGURA 25: Os 5 tipos de isotermas de adsorção, I a V, na classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller⁽⁶⁴⁾ (BDDT), juntos com o tipo VI, a isoterma em degraus. (de Greag et al (61)).

Existem diversos tratamentos teóricos para o cálculo da área superficial através da adsorção gasosa entre os quais os mais importantes são os tratamentos de Langmuir⁽⁵²⁾ e BET⁽⁵³⁾ (nome originado das iniciais dos três autores da teoria: Brunauer, Emmett e Teller). No tratamento de Langmuir toma-se a adsorção como um processo químico e assume-se que as moléculas são adsorvidas em uma única monocamada. A equação obtida por Langmuir para representar o fenômeno de adsorção é representada pela equação:

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad (4.5)$$

onde V_a é o volume de gás absorvido à pressão P , V_m o volume adsorvido quando uma superfície inteira é recoberta por uma camada molecular, e b é uma constante empírica.

Na teoria BET, assume-se como conceito básico que as forças ativas na condensação de vapores são as responsáveis pela energia de ligação na adsorção de multicamadas. Utilizando este conceito Brunauer, Emmett e Teller chegaram à seguinte expressão que é uma extensão da equação de Langmuir (4.1):

$$\frac{P}{V_a(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{(V_m C)} \frac{P}{P_s} \quad (4.6)$$

onde P_s é a pressão de saturação do gás adsorvente, V_a o volume de gás adsorvido à pressão P e C é uma constante dada por:

$$C = \frac{\exp(E_1 - E_2)}{RT} \quad (4.7)$$

onde E_1 é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, E_2 é o calor de liquificação do gás adsorvente, R a constante dos gases, e T a temperatura (em Kelvin).

Experimentalmente a adsorção de nitrogênio gasoso a temperatura de nitrogênio líquido ou oxigênio é usada na obtenção das isotermas de adsorção (fig. 25- isoterma do tipo II). Uma isoterma experimental é mostrada na figura 26 a). Através destas isotermas é feito o cálculo da área superficial do material.

Figura 26 a)

Figura 26 b)

FIGURA : 26a) - Exemplo de uma isoterma de adsorção e desorção

26b) - Transformada BET da região linear da isoterma

experimental da figura 1

A figura 27 mostra uma montagem experimental simplificado para a medida da área superficial. O princípio do equipamento envolve a determinação da quantidade de gás adsorvido, em uma amostra de material cujo peso é conhecido, livre de gases adsorvidos e vapores atmosféricos pelo aquecimento prévio a $T \sim 150^\circ\text{C}$ e utilização de vácuo. O gás utilizado para a medida em qualquer lugar do sistema é uma função de PV/T e é introduzido no sistema em quantidades incrementais. Para realização do experimento, o gás é primeiramente distribuído pela tubulação do sistema com volume V_d e uma temperatura T_d (com as válvulas de comunicação entre os tubos das amostras e o sistema de tubulação fechadas), onde a pressão P_1 é medida. A quantidade de gás é estabelecida pela relação:

$$P_1 V_d = NRT_d \quad (4.3)$$

A válvula de comunicação é então aberta e o gás se expande no espaço atingindo uma pressão de equilíbrio P_2 . Uma certa quantidade do gás é adsorvido pela amostra testada a qual está à uma baixa temperatura T_s , usualmente do nitrogênio líquido. O gás está agora parcialmente distribuído na tubulação do equipamento à temperatura desta, parcialmente no espaço ao redor da amostra em uma baixa temperatura, parcialmente na tubulação intermediária que interconecta a tubulação principal de distribuição e o tubo da amostra à temperatura T_i , e parcialmente adsorvido. Um balanço material para esta redistribuição é dado pela relação:

$$\frac{P_1 V_d}{T_d} = \frac{P_2 V_d}{T_d} + \frac{P_2 V_s}{T_s} + \frac{P_2 V_i}{T_i} + \frac{760}{273} V_a \quad (4.8)$$

onde V_s , V_i e V_a são, respectivamente, o volume livre sobre a amostra (volume morto), o volume da tubulação de interconecção, e o volume de gás removido pela adsorção, com volume adsorvido em condições padrões (760 mmHg e 0°C).

Quando o processo é repetido com uma segunda quantidade de gás, a pressão P_2 que foi a pressão final anterior se torna a base, ou a pressão de equilíbrio P_3 , para o segundo passo, e a equação de balanço material se torna:

$$\frac{P_1 V_d}{T_d} + \frac{P_2 V_s}{T_s} + \frac{P_3 V_i}{T_i} = \frac{P_2 V_d}{T_d} + \frac{P_3 V_s}{T_s} + \frac{P_3 V_i}{T_i} + \frac{760}{273} V_a \quad (4.9)$$

Uma correção deve ser feita devido ao comportamento não ideal do gás (nitrogênio) em baixas temperaturas no tubo da amostra. Um bom ajuste é obtido multiplicando-se o volume de gás V_s pelo fator $(1+\alpha P)$. Para o gás nitrogênio em temperaturas de nitrogênio líquido e oxigênio líquido os valores de α são, 6.6×10^{-5} e 3.8×10^{-5} mmHg, respectivamente.

FIGURA 27: Esquema simplificado do aparato instrumental
(de Bazano et al (60))

Incluindo-se a correção necessária citada acima, e dividindo-se a equação (4.9) pela massa da amostra W_s a fim de se permitir comparações seguras para diversas amostras, e rearranjando-se a equação obtém-se:

$$\frac{V_a}{W_s} = \frac{273}{760W_s} \left(\frac{V_d}{T_d} (P_1 - P_2) - \left(\frac{V_s}{T_s} + \frac{V_i}{T_i} \right) (P_1 - P_2) - \frac{V_s}{T_s} \alpha (P_1^2 - P_2^2) \right) \quad (4.10)$$

A substituição dos valores experimentais de várias adições seguidas de gás, com o fator apropriado de correção, na equação 4.10 resulta em uma série de valores para V_a para as várias pressões finais P_2 . Um gráfico de V_a/W_s contra P_2/P_s , P_s sendo a pressão de saturação determinada pela temperatura da amostra durante a medida, fornece uma isoterma de adsorção.

Construindo-se um gráfico de $P_2/(V(P_s - P_2))$ ($V = \sum V_a/W_s$) versus P_2/P_s (chamado de transformada BET, figura 26 b)) na região linear da pressão relativa dos resultados experimentais (P_s entre 0.05 e 0.35), a área superficial específica da amostra S_w em m^2/g é calculada usando a área apropriada ocupada por uma única molécula de gás adsorvido ($S \times 10^{-20} m^2$) através da expressão 4.11 que é obtida de (4.1) e (4.5) para o caso de multicamadas de gás adsorvido:

$$S_w = \frac{S \times 10^{-20} \times 6,023 \times 10^{23}}{22,414 \times 10^3 (\text{interseção} + \text{inclinação})} \quad (4.11)$$

onde os fatores numéricos são o número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$) e o volume molar do gás ($22,414 \times 10^3$ ml) e os valores interseção e inclinação são obtidos do gráfico da transformada BET (veja exemplo na figura 26 b)). Quando o nitrogênio é usado como gás adsorvente em temperatura de nitrogênio líquido (≈ 77 K), $S=16,2 \text{ \AA}$ e a equação 4.11 se reduz a :

$$S_w = \frac{4,35}{\text{interseção} + \text{inclinação}} \quad (m^2/g) \quad (4.12)$$

Como alguns valores e temperaturas da equação 4.10 são fixos, um programa computacional pode ser desenvolvido para calcular os valores das áreas superficiais das isotermas obtidas experimentalmente.

4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Para a análise da microestrutura dos géis e a avaliação do diâmetro médio das microesferas de SiO_2 preparadas pelo método de Stöber foi desenvolvida uma técnica de preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Foi utilizado o equipamento Jeol modelo 100 CX do DEMA/UFUSCAR.

O pó cerâmico a ser analisado é disperso em água destilada com um equipamento de ultrassom (esta solução deve ser bem diluída). Uma gota desta solução é colocada sobre uma pequena tela de cobre (tela especial para TEM) a qual foi recoberta com dois filmes, um de parlóidio e um de carbono conforme a descrição abaixo, de modo que este filme sirva como suporte para os pós cerâmicos a serem avaliados.

Para fazer o filme de parlóidio (Parlodion-nome comercial da resina tipo nitrocelulose, produto da Mallinckrodt Chem. Works N.Y.), foi preparada uma solução de 2% de parlóidio em acetato de amila p.a. (2 g. de parlóidio em 100 ml de acetato). Depositou-se uma gota dessa solução sobre a superfície de água destilada contida num cristalizador de 15 a 20 cm de diâmetro. Ao atingir a superfície da água, devido à sua tensão superficial, a solução de parlóidio se espalha formando um filme plástico. Após a evaporação do solvente (apresentando uma coloração cinza prata à luz refletida), coloca-se sobre este filme as telas de microscopia eletrônica, em seguida, superpomos às telas uma lâmina de vidro de modo a remover o conjunto da água. Deixa-se o conjunto secar. Quando seca a película poderá ser reforçada com um filme de carbono com espessura < 10 nm, afim de assegurar a transparência ao feixe eletrônico e aumentar a resistência do filme de parlóidio.

Para a observação de xerogéis de sílica, estes foram triturados em almofariz de ágata e depois dispersos em água destilada com ultrassom. Algumas gotas desta solução foram colocadas sobre as telas preparadas conforme a técnica descrita acima e em seguida levadas ao microscópio eletrônico para serem analisadas.

4.3 Densidade

As análises de densidade aparente foram realizadas num equipamento que usa mercúrio (equipamento desenvolvido na oficina de ótica do IFQSC/USP). A figura 28 mostra um esquema do equipamento. O volume da amostra é determinado pela diferença entre o volume de mercúrio inicial (leitura no capilar da escala sem amostra) e o volume lido no capilar quando colocada a amostra. A massa e o volume do gel são obtidos após esta estar livre de gases, isto é feito colocando-se a amostra em estufa a 60°C por várias horas e depois deixando-a resfriar dentro de um dessecador contendo sílica gel.

O erro estimado para este tipo de medida é de 5 %.

FIGURA 28: Picnômetro de mercúrio.

4.4 Microdureza

A dureza de um material é um conceito difícil de definir devido às diferentes interpretações que podem ser dadas ao fenômeno. Em princípio, pode-se dizer que a dureza é a medida de resistência à deformação permanente dos materiais. Dentre os vários tipos de ensaio de dureza, o teste por indentação é, provavelmente, o método mais simples, econômico e menos destrutivo. Este consiste na aplicação de uma ponta com geometria bem definida, sobre a superfície plana do material a ser analisado.

Entre os vários testes de dureza utilizados, os ensaios com ponta Knoop e Vickers são os mais comuns. No ensaio de dureza Vickers, que é amplamente utilizado, o penetrador consiste numa ponta de diamante com forma de pirâmide de base quadrada e ângulo ao vértice de 136° . As cargas variam de 1,25 a 160 g. A dureza Vickers é dada pelo quociente da carga pela área de impressão. O penetrador e a impressão resultante estão apresentados na figura 29.

Se P (dado em gramas) é a carga aplicada sobre a superfície plana de um material e L (μm) a medida da diagonal da impressão, a dureza Vickers, H_V , é dada por:

$$H_V = 1854,4 \frac{P}{L^2} \left(\frac{\text{Kg}}{\text{mm}^2} \right) \quad (4.13)$$

A medida da diagonal de impressão é efetuada com o auxílio de um microscópio ótico. Geralmente, toma-se como medida final da diagonal a média das duas diagonais perpendiculares. As medidas foram realizadas num equipamento Zeiss Verical (mhp 160 MicroHardness test).

4.5 Índice de refração

O índice de refração dos géis densificados foram medidos através de um refratômetro de Abbe da RDA existente na Oficina de Ótica\IFQSC.

Com o refratômetro de Abbe se mede o ângulo limite de reflexão total. Como o índice de refração depende do comprimento de onda, a linha limite possui em geral, uma franja de cores. Esta é eliminada pelo equipamento com a ajuda de um prisma de Amici que tem uma dispersão máxima, mas que é de visão direta para a luz amarela do sódio.

A figura 30 a) mostra as geometria possíveis para medida da luz refletida na reflexão total. Quando se olha na direção da superfície de contato entre o prisma e a amostra, observamos uma região clara correspondendo à luz refletida e um região escura. Alinhando a interface entre essas duas regiões como em 30 c), medimos o índice de refração na escala graduada como mostrado em 30 b).

Fig.29 - Ponta Vickers

Impressão Vickers

FIGURA 29: Mostra ponta Vickers e impressão Vickers.

30 a)

30 b)

30 c)

FIGURA 30: Medida do índice de Abbe

a) mostra as formas de medida

- a1) medição com incidência luz raze (para líquidos)
- a2) medição com luz refletida (para líquidos)
- a3) medição sem o prisma de iluminação com luz raze
- a4) medição sem o prisma de iluminação com luz refletida

b) escala de medida do índice de Abbe

c) observação do luz na direção do ângulo limite

4.6 Espectroscopia de Absorção/Transmissão de UV-Vis-IV.

As medidas de absorção/transmissão do ultravioleta ao visível foram realizadas num espectrofotômetro da Varian DMS100, equipamento existente no Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CPT) da Johnson & Johnson Baby Products (Jaguariúna-S.P.) . Já as medidas de infravermelho foram realizadas num equipamento FTIR modelo 55XC da Nicolet (com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans) existente no IFQSC/Departamento de Química/USP.

Capítulo 5 : Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados obtidos na preparação e densificação de géis de sílica através da adição de microesferas de SiO_2 ou pó de sílica comercial do tipo Cab-O-Sil M5. Cada passo do processo é caracterizado com diferentes técnicas, de modo a obtermos um controle sobre cada uma das etapas e podermos avaliar as transformações estruturais ocorridas durante a transição $\text{sol} \rightarrow \text{gel úmido} \rightarrow \text{gel seco} \rightarrow \text{sílica amorfa densa}$.

5.1- CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE SÍLICA

5.1.1-Método de Stöber

Microesferas de sílica ultra-pura foram preparadas utilizando o Método de Stöber. Dentre as soluções preparadas a que apresentou uma melhor homogeneidade na distribuição de partícula foi a mistura com as proporções de: 65 ml Metanol, 3ml TMOS, 34.4 ml de H_2O e 22.0 ml de NH_4OH preparadas conforme descritas na seção 3.1. A partir de micrografias eletrônicas foram medidos o diâmetro ϕ de cerca de 250 microesferas, obtendo um valor médio de $\phi = (0.15 \pm 0.05) \mu\text{m}$. A figura 31 mostra uma micrografia obtida.

Análise de difratometria de raio-x (fig 32), mostra uma banda larga em torno de $2\theta = 22^\circ$ característica de sílica amorfa. O pó obtido apresenta uma área superficial BET de cerca de $35 \text{ m}^2/\text{g}$.

5.1.2-Cab-O-Sil (Fumed Silica)

Cab-O-Sil M5 é um pó de sílica ultra pura produzido pela Cabot. Segundo Rabinovich et al ⁽²³⁾ Cab-O-Sil tem uma área superficial BET próxima de $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Valores medidos indicam que a área superficial do Cab-O-Sil é de $206 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$.

5.2- CARACTERIZAÇÃO DOS XEROGÉIS

Foram preparados xerogéis de sílica com várias concentrações de pó de modo a encontrarmos em quais concentrações os géis poderiam ser secos sem apresentar trincas. Géis preparados com microesferas obtidas pelo método de Stöber com diâmetros controlados por TEM ($\phi = 0.15 \mu\text{m}$), foram denominados géis S; enquanto os géis preparados com o Cab-O-Sil M5 foram denominados géis C.

FIGURA 31: Micrografia por TEM de microesferas de sílica preparadas pelo método de Stöber. Preparadas com : 65 ml de metanol, 3 ml de TMOS, 34.4 ml de H₂O e 22 ml de NH₄OH (pH=12.2).

FIGURA 32: Difratoograma de Raio-X do pó preparado pelo método de Stöber.

3.2.1 Tempo de gelificação

O tempo de gelificação dos géis foi estudado em 2 casos:

- a) em função da concentração do pó de sílica adicionado
- b) para géis com 1% de pó adicionado ($N_s/(N_s+N_g)=0.01$) em função do pH do sol inicial (pH medido no sol B conforme descrito na seção experimental 3.2).

a) Tempo de gelificação versus Concentração de pó

A figura 33 mostra o comportamento do tempo de gelificação em função da concentração de pó no sol inicial para géis do tipo S e C em $T=25^\circ\text{C}$. Nesta análise o pH do sol inicial foi mantido constante $\text{pH}=4.5$. A concentração é expressa em termos de N_s/N_s+N_g , onde N_s é o número de moles de átomos de silício vindo do pó adicionado e N_g é o número de moles de átomos de silício vindo do gel.

Observamos que para géis preparados com Cab-O-Sil praticamente não há variação do tempo de gelificação. Para os géis do tipo S observamos uma diminuição acentuada do tempo de gelificação em função da concentração de pó.

Um comportamento similar ao apresentado acima foi observado por Jones e Fischbach⁽⁶⁶⁾ (fig. 34) onde utilizaram uma mistura $\text{TEOS}+\text{H}_2\text{O}$ em um meio ácido (HNO_3). O pH foi ajustado pela adição de NH_4OH (0.1 M). Rápida gelificação seguida de sineresis foi observada quando a concentração de sílica na solução aumentou. Na figura R_b é a razão molar base/TEOS e R_a a razão molar ácido/TEOS.

Comparando com o resultado de Jones e Fischbach vemos que sílica quando presente no sol em determinadas condições e concentrações cataliza as reações de hidrólise e policondensação neste novo processo sol-gel. A adição de microesferas cataliza o processo, isto é, aumenta as taxas de hidrólise e policondensação mesmo em pequenas concentrações.

FIGURA 33: Influência da concentração de pó de SiO_2 no tempo de gelificação.
(Barra de erros do tamanho dos pontos)

FIGURA 34: Tempo da gelificação e sinéresis (redução diametral) do sol em função da concentração do sol na gelificação.

(De Jones et al (66)) $R_w = 10$. $R_a = 0.01$

b) Tempo de gelificação versus pH do sol.

Foi estudada a influência do tempo de gelificação em função do pH do sol inicial. A concentração de microesferas foi mantida constante e igual a $N_s/N_s+N_g=0.01$ e o pH do sol variado de entre 2 e 6 por adição de HNO_3 . A figura 35 mostra o resultado obtido.

O comportamento é similar àquele observado por Iler⁽²⁵⁾ (fig.8) na polimerização do ácido silícico em uma solução aquosa. O tempo de gelificação apresenta um mínimo para $pH \sim 5$, onde o sol tem um mínimo de estabilidade e um tempo de gelificação curto e um valor máximo para um $pH \sim 2.5$. Este comportamento parece ser geral quando ácido polisilícico ou grandes partículas de sílica são introduzidas no sol⁽²⁵⁾. Este resultados nos mostra que a adição de microesferas ao sol inicial deve aumentar a concentração de radicais $SiOH$, pois as taxas de hidrólise e policondensação aumentaram, e que estes radicais pode estar ligados à superfície das microesferas dando início a um processo de gelificação mais rápido que quando na ausência do pó. Deste modo as microesferas atuam como uma semente para o crescimento da estrutura gel.

5.3- SECAGEM

A secagem é uma etapa de extrema importância para a obtenção de um xerogel monolítico e conseqüentemente um vidro. O controle da taxa de evaporação do solvente é feito com o auxílio de uma tampa de papel aluminizado colocada sobre o recipiente do gel úmido fixada com fita durex e perfurada por uma agulha.

A introdução de microesferas ou uma sílica do tipo Cab-O-Sil M5 provoca um reforçamento na estrutura do gel possibilitando uma secagem mais rápida, entre 15-20 dias em estufa a $60^\circ C$. Esta técnica apresenta uma vantagem muito grande em relação aos outros processos, caso haja quebras dos géis durante a secagem, este pode ser moído em almofariz de ágata e redisperso ao sol inicial, reaproveitando o material utilizado (v. seção 3.2).

Durante a secagem os xerogéis apresentam uma contração inicial muito grande quando comparados com os aerogéis preparados em autoclave, já que estes não apresentam praticamente nenhuma contração durante a secagem. Essa é a grande vantagem dos xerogéis em relação aos aerogéis, pois toda a contração do aerogel será durante o tratamento térmico necessitando de fornos com grandes dimensões para se obter um produto final com grandes dimensões. Devido à sua contração durante a secagem os xerogéis são mais densos ($d=1.1 \text{ g/cm}^3$) que os aerogéis ($d=0.07-0.8 \text{ g/cm}^3$), tornando-os mais vantajosos industrialmente.

FIGURA 35: Influência do pH do sol no tempo de gelificação para um gel com microesferas. $N_s/N_s+N_g = 0.01$
(Barra de erros do tamanho dos pontos)

5.3.1- Caracterização de xerogéis

Os xerogéis secos obtidos foram caracterizados com equipamentos disponíveis no IFQSC/USP, DEMA/UFSCAR e ENGECEP/São Carlos. Foram estudados: o aspecto visual dos xerogéis, a área superficial BET, a redução volumétrica durante a secagem, a densidade aparente, a estrutura com a técnica de difratometria de raio-x e a textura com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

a) Aspecto Visual

As fotografias 36, 37 e 38 mostram alguns dos xerogéis de tipo S, C e G respectivamente. A tabela IV ilustra as características visuais dos xerogéis indicando se houve ou não quebras durante a secagem, a redução volumétrica sofrida pelo gel e o aspecto visual dos xerogéis.

Tabela IV

Aspecto visual de xerogéis preparados com diferentes concentrações de pó de SiO_2

Pó de SiO_2	$N_s/N_s + N_g$	Trincas	Aspecto Visual	Redução Volume
Stöber	0.001 - 0.005	Não	Gel transparente	não disp.
"	0.01	Não	Gel translúcido	83 %
"	0.025	Não	Gel opaco	não disp.
"	0.04 - 0.2	Sim	Gel opaco	não disp.
Cab-O-Sil	0.001 - 0.005	Não	Gel transparente	não disp.
"	0.01	Não	Gel translúcido	83 %
"	0.025 - 0.05	Não	Gel opaco	não disp.

b) Aspectos Estruturais

A forma com que as microesferas e a estrutura do gel ficam unidas são mostradas na micrografia da figura 39. Um pedaço de gel seco foi triturado em almofariz de ágata, o pó obtido foi dispersado em água destilada com ultrassom e uma gota desta solução foi depositada sobre um tela de TEM já devidamente preparada. Na foto as setas indicam a estrutura dos gel ligadas às microesferas formando uma espécie de filme-fino sobre a superfície das esferas enquanto que as microesferas são claramente visíveis na foto. Esta micrografia mostra que esferas e estrutura gel estão unidas.

FIGURA 36: Fotografia de xerogel tipo S. Na foto S1 e S2 correspondem a $N_s/N_s+N_g = 0.005$ e 0.01 respectivamente.

FIGURA 37: Fotografia de xerogel tipo C. Na foto C1, C2, C3 e C4 correspondem a $N_s/N_s+N_g = 0.0025$, 0.005 , 0.01 e 0.025 respectivamente.

FIGURA 38: Fotografia de um xerogel do tipo G, com $N_s/N_s+N_g=0.01$ de pó de gel adicionado.

FIGURA 39: Micrografia de um xerogel preparado com microesferas, $N_s/N_s+N_g=0.01$

5.3.1-Difratometria de raio-x

A análise da difratometria de raio-x (fig. 40), mostra que xerogéis preparados com microesferas são amorfos e apresenta característica de sílica amorfa.

5.3.2- Área superficial BET versus concentração

A figura 41 mostra a variação da área superficial BET em função da concentração de pó adicionado ao sol inicial para os dois casos: microesferas e Cab-O-Sil. Para os valores obtidos da área superficial foi observado uma variação menor que 4 %. A curva BET obtida para géis preparados com o Cab-O-Sil mostra um constante decréscimo na área superficial; como observado na tabela IV estas géis não apresentaram quebras durante a secagem e com o acréscimo da concentração elas mudam seu aspecto visual de transparente até opaco. Géis preparados com microesferas apresentam um decréscimo rápido da área superficial com um mínimo para concentrações em torno de $N_s/N_s+N_g = 0.01$. Esta variação rápida na área superficial coincide uma diminuição no tempo de gelificação. Isto indica que para uma concentração de pó $N_s/N_s+N_g = 0.01$ as condições de hidrólise e policondensação propiciam a formação de um xerogel com baixa área superficial favorecendo um tratamento térmico futuro. Após o mínimo, o gel apresenta um aumento acentuado na área superficial em $N_s/N_s+N_g=0.025$, e depois um suave decréscimo.

5.3.3- Densidade aparente versus concentração

Uma análise da densidade aparente com o picnômetro de mercúrio em função da concentração de microesferas é mostrada na figura 42. A curva apresenta um aumento inicial na densidade em torno de $N_s/N_s+N_g = 0.0025$ e um mínimo valor em torno de 0.005, a partir desse ponto há um decréscimo gradual da densidade em função da concentração de pó.

5.3.4- Diâmetro médio dos poros

A área específica é frequentemente utilizada para descrever aproximadamente o tamanho dos poros num gel^(57,68,69). Como através do equipamento de BET não foi possível obter a distribuição dos poros, utilizamos a relação de Yamane⁽⁷⁰⁾ para obtermos o diâmetro médio dos poros. Segundo Yamane⁽⁷⁰⁾ o tamanho médio dos poros D pode ser obtido através da relação entre a densidade aparente (ρ_a), a densidade teórica (ρ_T) e a área BET (S_p) usando as seguintes relações:

FIGURA 41: Influência da concentração de pó na área superficial BET para xerogéis do tipo S e C.
(Barra de erros do tamanho dos pontos)

FIGURA 42: Mostra a influência da concentração de pó na densidade aparente para xerogéis do tipo S

$$D = \frac{4}{S_p} \left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_T} \right) \quad (5.1)$$

$$D' = \frac{6}{S_p} \left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_T} \right) \quad (5.2)$$

onde D e D' são os diâmetros médios dos poros. A equação (5.1) expressa a relação entre o diâmetro dos poros e a área superficial para poros cilíndricos. A equação (5.2) é aplicada para materiais contendo grandes poros esféricos conectados por pescoços. Baseados nos resultados anteriores de área superficial, densidade aparente e utilizando a densidade teórica (ρ_T) da sílica de 2.2 g/cm³, obtivemos os resultados que estão mostrados na figura 43, onde estão plotados os valores do diâmetro dos poros em função da concentração de pó'.

Pela figura 43, observamos um ponto de mínimo no valor do diâmetro dos poros em torno de $N_s/N_s+N_g=0.0025$, em seguida vemos que os diâmetros aumentam quando a concentração de pó aumenta; há apenas uma pequena diminuição entre $N_s/N_s+N_g= 0.01$ e 0.05. Estes resultados corroboram com a observação dos aspectos visuais dos géis discutidos na seção 5.3.1, pois conforme a concentração de pó aumenta o gel torna-se opaco indicando que o tamanho dos poros aumentou. Apesar da estrutura dos xerogéis não ser composta apenas de sílica, pois ainda há compostos orgânicos derivados de reações de hidrólise e policondensação, podemos ter uma idéia do quão pequenos são os poros existentes na estrutura de xerogel. Assim, devemos ter muito cuidado durante a densificação destes materiais pois a retirada de qualquer composto da estrutura, se for feita rapidamente e de maneira inadequada, pode causar a ruptura desta.

Através de um mecanismo que desconhecemos e não temos informações para determinar qual seja : microesferas preparadas pelo método de Stöber quando adicionadas ao sol inicial aumentam as taxas de hidrólise e policondensação provocando uma diminuição no tempo de gelificação, ao mesmo tempo de a área superficial BET apresenta um decréscimo rápido até $N_s/N_s+N_g= 0.01$ enquanto a densidade aparente apresenta inicialmente um acréscimo e em seguida um mínimo em 0.005, diferindo do ponto de mínimo da área superficial BET.

5.4-DENSIFICAÇÃO

Durante a etapa de densificação, a temperatura e o tempo de cada patamar, a taxa de aquecimento do forno, as condições de atmosfera utilizadas são importantíssimas para obtenção de um produto final monolítico, sem que haja ocorrência de cristalizações ou bolhas no interior da amostra. Cada passo do tratamento térmico foi aperfeiçoado de modo a se conseguir as condições ideais de densificação para a obtenção de sílica vítrea amorfa e ultra-pura.

FIGURA 43: Mostra o diâmetro médio dos poros obtido das equações 5.1 (D) e 5.2 (D') em função da concentração de pó (xerogéis do tipo S da fig. 42) (Barra de erros do tamanho dos pontos)

Os xerogéis do tipo S, C e aerogéis foram densificados usando o ciclo de tratamento térmico mostrado na figura 23.

Partindo da temperatura ambiente, o sistema é aquecido lentamente até a temperatura de 150 °C, de modo que a eliminar a água fisicamente adsorvida. Depois a temperatura é elevada até cerca de 500 °C, sob atmosfera de oxigênio de modo a queimar e eliminar os materiais orgânicos:

Após a eliminação dos resíduos orgânicos, introduz-se no sistema $\text{CCl}_4 + \text{N}_2$ para a eliminação dos radicais silanóis SiOH conforme descrito na seção abaixo.

5.4.1-Eliminação de H_2O e Cl_2 em géis de sílica.

A eliminação de grupos silanóis (SiOH) é de fundamental importância para a obtenção de produtos monolíticos. Estes radicais que estão presentes nos géis secos, são resultantes de reações de policondensação que não ocorreram durante as etapas de gelificação e envelhecimento. Conforme mostra esquematicamente a figura 44 a), estes radicais estão distribuídos na superfície dos poros. Se estes radicais não forem eliminados nas etapas iniciais de densificação, ao atingirmos altas temperaturas ($\sim 1050^\circ\text{C}$), teremos por fluxo viscoso o fechamento dos poros e dentro deste poros a formação de água (fig. 44b)). Assim, seguindo a densificação, teremos o chamado espumamento ("foaming") onde a pressão do vapor de água dentro dos poros é suficiente para romper a estrutura do gel e formar pequenas bolhas.

Experimentalmente a eliminação é feita pela substituição dos radicais OH ligados à sílica por Cl (figura 44 b), e por isso introduz-se no sistema $\text{CCl}_4 + \text{N}_2$. Neste caso o nitrogênio serve como um meio de transporte para o tetracloreto de carbono já que este é líquido à temperatura ambiente. Normalmente um tempo de cloração de 4 h. 30 min. é suficiente para a substituição dos radicais OH. O CCl_4 é introduzido no sistema com uma pressão de ~ 15 psi.

Segundo Hair e Hertl⁽⁷⁴⁾ em experiências feitas com Cab-O-Sil para verificar a reatividade de radicais SiOH com diversos compostos de cloro, o CCl_4 mostrou-se um eficiente agente clorante. A reação foi efetuada à temperatura de 400 °C com 24 Torr de CCl_4 e produzindo como produtos resultantes COCl_2 e HCl conforme o mecanismo ilustrado na figura 45. Hair et al observaram que quando a cloração se dava com o sistema fechado a taxa de reação era grande, mas quando o sistema era esvaziado e CCl_4 novo era introduzido, inicialmente a taxa de reação

era muito lenta por um curto período de tempo depois a reação se procedia rapidamente. Este experimento mostra que alguns dos gases produzidos pela reação devem ter um efeito na taxa de reação. Esta reação é portanto auto-catalizada com relação à quantidade de reação superficiais, às quais tomam lugar com relação a quantidade de produtos gasosos presentes.

Sendo esta reação catalizada pelos próprios gases que ela produz, é necessário que ao colocarmos CCl_4 no sistema este permaneça fechado de modo que a reação de substituição se processe com eficácia. Houve uma troca periódica do gás (CCl_4) a cada 40 min. de modo que CCl_4 novo fosse introduzido no sistema.

FIGURA 45: Mostra esquematicamente a cloração (De Hair e Hertl (71))

Após a cloração, conforme ilustra a figura 44 b), é necessário que haja decloração, ou seja, que os radicais Cl sejam eliminados e a estrutura fique livre destes radicais. Caso isto não ocorra, o cloro permanecerá na estrutura que acarretará espumamento nos estágios mais avançados de densificação. Tratamentos em atmosfera de O_2 mostraram-se eficientes na remoção do cloro⁽⁷²⁾ mas os mecanismos de sua eliminação ainda não são bem conhecidos.

(a)

(b)

FIGURA 44: Mostra um esquema da superfície dos poros numa estrutura gel

a) radicais OH ligados ao Si

b) substituição dos radicais OH por Cl (cloração)

Depois de efetuada a cloração o sistema é evacuado, seguindo com o tratamento térmico em atmosfera de O_2 até $900^\circ C$, ficando neste patamar por 4 horas para decloração. Finalmente o gel é densificado a vácuo à temperatura de $1076^\circ C$, por aproximadamente 1,5 h. e depois o sistema é resfriado lentamente sob atmosfera de He ou N_2 a uma taxa de $1^\circ C/min$.

5.4.2- Evolução estrutural dos géis de sílica em função da temperatura

Várias análises foram feitas em géis de sílica preparados com microesferas de sílica e cabosil durante o tratamento térmico a fim de se poder avaliar a sua evolução estrutural. Para isto tomou-se 16 pedaços pequenos e de tamanhos similares de cada um dos xerogéis tipo S e C com $Ns/Ns+Ng=0.005$. Estes foram colocados num forno mufla Tipo FA IV (EDG/S.C.), sofreram um tratamento térmico similar ao do esquema da figura 23 mas com o tempo dos patamares fixo em 2 horas e sob atmosfera de oxigênio. Realizamos estudos de: a) área superficial BET, b) densidade aparente com picnômetro a mercúrio e c) microdureza Vickers em função da temperatura após cada patamar a $T=164, 400, 509, 605, 709, 810, 915, 1024^\circ C$.

a) Área superficial BET versus temperatura

A figura 46 mostra a evolução da área superficial BET para a amostra do tipo S em função da temperatura. Observamos um ligeiro aumento na área superficial no início do tratamento térmico (entre de $400-600^\circ C$). Acima de $600^\circ C$ há um rápido decaimento na área superficial indicando que o processo de densificação por fluxo viscoso foi iniciado, relaxando a estrutura e diminuindo assim a área e a estrutura é consolidada num vidro.

b) Densidade aparente versus temperatura

Pela análise da densidade aparente em função da temperatura (figura 47) observamos um ligeiro aumento na densidade no início do tratamento térmico. Na região entre 200 e $500^\circ C$ observamos que não há um aumento considerável na densidade (região de eliminação dos compostos orgânicos 250 a $450^\circ C$). Acima de $500^\circ C$ observamos um aumento da densidade até chegar a um valor próximo da densidade da sílica vítrea.

As mudanças na densidade aparente de um gel com o tratamento térmico depende da estrutura de poros dos géis⁽⁷⁰⁾ e refletem uma mudança na porosidade do gel.

FIGURA 46: Mudança na área superficial BET com a temperatura para um gel com $N_s/N_s+N_g = 0.005$. Xerogel do tipo S.
(Barra de erros do tamanho dos pontos)

FIGURA 47: Variação da densidade aparente em função da temperatura para géis do tipo S e C.

(Barra de erros do tamanho dos pontos)

O aumento inicial na porosidade até 200 °C é devido à evaporação da água aderida nas paredes dos microporos e a formação de poros finos como o resultado da decomposição dos resíduos orgânicos (região de 300-600 °C)⁽⁷³⁻⁷⁴⁾. O rápido decréscimo na porosidade em torno de 700 °C é atribuído ao colapso dos microporos devido a sinterização por fluxo viscoso⁽⁷³⁾.

c) Microdureza Vickers versus temperatura

A figura 48 mostra o estudo feito da microdureza Vickers em função da temperatura, a figura mostra uma medida realizada em amostra de Suprasil (sílica comercial) a T=25 °C. A partir do comportamento da curva foi possível determinar uma aproximação exponencial para a microdureza em função da temperatura. Assim temos:

$$\text{xerogel tipo S: } H_v = 4.88 \exp (0.005 T) \text{ (Kg/mm}^2\text{)} \quad (5.4)$$

$$\text{xerogel tipo C: } H_v = 22.5 \exp (0.004 T) \text{ (Kg/mm}^2\text{)} \quad (5.5)$$

Por outro lado Pope et al⁽⁷⁵⁾ acharam que a microdureza Vickers de xerogéis tratados termicamente a 600 °C descreve em função da porosidade segundo a relação:

$$H_v = H_0 \exp (-bP) \text{ (kg/mm}^2\text{)} \quad (5.6)$$

onde H_0 é uma constante empírica tendo o valor de 750 para a sílica (de 680-700⁽⁷⁶⁾ para sílica vítrea comercial) e b uma outra constante empírica tendo o valor de 4,6 para a sílica e P é a porosidade total da amostra dada por:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_{SiO_2}} \right) \cdot 100 \text{ (\%)} \quad (5.7)$$

com ρ_a sendo a densidade aparente (obtida pela piconômetro a Hg) e ρ_{SiO_2} a densidade teórica da sílica igual 2.2 g/cm³.

A figura 49 mostra os resultados obtidos para géis do tipo S, C e a curva proposta por Pope (P). É evidente que a relação (5.6) não é verificada na faixa inteira da porosidade. Para uma análise foram tomados os pontos referentes às amostras com Cab-O-Sil e Microesferas para porosidades abaixo de que 30% (T)600 °C). Uma variação brusca do comportamento acontece para P ~ 40% quando a densidade aparente atinge $\rho_a = 1.32$. A equação abaixo foi obtida através dos pontos de P < 30% e realizado com uma calculadora HP41C:

$$\text{SC) } H_v = 815 \exp (-4.3 P) \quad (5.8)$$

FIGURA 49: Ilustra o modelo de Pope et al.⁽⁷⁵⁾ (ilustrado em P (eq.5.6), e o logarítmo de H_v versus a porosidade P (%) dado pela equação 5.7.

Para ambas amostras analisadas observamos um bom acordo com o modelo de Pope para porosidade menores que 30%. Para valores de porosidade maiores que 30%, a técnica de microdureza não fornecesse bons resultados para estudar as propriedades mecânicas dos géis, já que a superfície das amostras são porosas causando erros na avaliação das diagonais da indentação, dificultando a precisão na medida. Variações de até 30% foram observadas para o valor da microdureza das amostra com P=40%, chegando a menos que 5% em 600 °C e a 2% acima de 800 °C.

Observamos que os valores de microdureza obtidos para géis densificados estão próximos ao da sílica Suprasil medida: Suprasil $H_V=834.6 \text{ Kg/mm}^2$, xerogel S-0.5 $H_V=805.3 \text{ Kg/mm}^2$ e C-0.5 $H_V=842.6 \text{ Kg/mm}^2$.

É possível que pelo tratamento térmico realizado nestas amostras, estas não estejam completamente densificadas e contendo altos teores de água em seu interior pois não sofreram tratamento com CCl_4 para eliminação dos radicais OH.

5.4.3- Difractometria de Raio-X

A análise de difratometria de raio-x realizado em géis densificados está ilustrada na figura 50 (para a amostra S-0.25 A, com $N_s/N_s+N_g=0.0025$). Como podemos ver corresponde a um difratograma de sílica vítrea sem qualquer sinal de cristalização.

5.5- PROPRIEDADES ÓTICAS DA SÍLICA VÍTREA OBTIDA A PARTIR DOS GÉIS

Para análise das propriedades óticas foram medidos o índice de Abbe (n_d) e espectroscopia de absorção do UV até o infravermelho de modo a comparar as características óticas do gel densificado com uma sílica comercial.

5.5.1 Índice de Abbe

Utilizando o refratômetro conforme descrito na seção 4.4, utilizamos Bromnaftaleno para calibração do refratômetro o qual apresenta $n_d = 1.657$. O índice medido foi 1.657. Foram medidas amostras de sílica comercial similar a Suprasil, Xerogéis e Aerogéis densificados ($T= 25^\circ\text{C}$). A tabela V mostra os valores obtidos.

FIGURA 50: Difratoograma de raio-x para um gel do tipo S densificado. Amostra S-0.25 A

TABELA V-Índice de Abbe

Amostra	n_d
Suprasil	1.4578
S-0.25 A	1.457
S-0.25 B	1.458
Aero 01	1.457
Aero 02	1.457
Aero 04	1.468

Para vidros densificados, índice de refração pode ser expresso em termos do parâmetro $\Delta^{(77)}$, definido como:

$$\Delta = \frac{n-n_0}{n_0} \times 100 \quad (5.9)$$

onde n e n_0 são respectivamente o índice da amostra estudada e o índice de uma referência (da sílica fundida por exemplo).

Segundo estudos de Susa et al⁽⁷⁷⁾ um plot de Δ com o teor de cloro Cl em wt% (figura 51), medidos por nefilometria, mostram que o teor de cloro tem uma constante de proporcionalidade de $(0.106 \pm 0.001)\%$, $\Delta/\text{wt}\%$, Cl. Por esse estudo de Susa o cloro pode ser usado para aumentar o índice de refração dos vidros obtidos a partir de géis. Em nosso caso estamos interessados em calcular qual o teor de Cl que ficou nos vidros após o tratamento térmico, verificando assim se a decloração foi realizada com eficiência. A tabela VI mostra os valores obtidos do teor de Cl nos géis densificados através dos resultados de Susa.

TABELA VI- Teor de Cloro

Amostra	%wt Cl
Suprasil	0
S-025 B	0
S-0.25 B	0.0013
Aero 01	0
Aero 02	0
Aero 04	0.066

FIGURA 51: Parâmetro do índice de refração, Δ , versus teor de cloro, determinado por neofilometria, em vidros preparados pelo processo Sol-Gel. $\Delta(\%)$ é definido como $(n - n_0) / n_0 \times 100\%$ e n_0 é o índice da referência (sílica fundida: 1.4575) e n o índice da amostra (De Susa et al (77)).

Pelos resultados observados na Tabela VI praticamente nenhum traço de Cl foi encontrado nas amostras, a não ser para a amostra Aero 04 que apresentou alguns traços de Cl ou outra impureza que não pudemos identificar. Deste podemos dizer que o patamar a 900 °C sob atmosfera de oxigênio mostrou-se eficiente para eliminação do cloro residual nos géis.

5.5.2- Espectroscopia UV-Visível-Infravermelho

Para aplicações óticas sílica amorfa ultra-pura deve ter um espectro de transmissão do UV ao Infravermelho sem nenhuma impureza, ou seja transmitância próxima de 100%, em todo o espectro.

A maioria dos espectrofotômetros para medir sobre a região visível têm a capacidade de medir até a região UV de 200nm, mas através de purgagem do sistema com nitrogênio seco é possível estender até 160 nm. Com o equipamento utilizado pudemos medir até 190 nm.

O comprimento de onda "cut-off" do quartzo cristalino é 145 nm e da sílica fundida de 153 nm⁽⁷⁸⁾. O comprimento de onda cutoff (ultra violeta de vácuo) é substancialmente aumentado para os vidros preparados a partir de géis (vidros do tipo V). A introdução pequenas quantidades de metais alcalinos aumenta o cut-off dos vidros⁽⁷⁸⁾. Sigel⁽⁷⁹⁾ mostrou o efeito da progressiva introdução de óxido de sódio na sílica (figura 52). Ele achou que a absorção medida em 180 nm era diretamente proporcional à concentração de sódio.

Recentemente, cálculos de mecânica quântica de West et al⁽⁸³⁾ têm mostrado que um aumento na transmitância na região do UV pode ser atribuído a um baixo teor de metais alcalinos e radicais OH contidos na sílica. A transmitância em UV de vidros de sílica baseados em géis coloidais é menor que em vidros derivados de géis poliméricos, isso é devido ao alto nível de impurezas inerentes ao processo de preparação de um pó de sílica coloidal.

A figura 53 mostra o espectro UV-Vis.-Infravermelho para amostras de sílica densificadas neste trabalho e um gel de sílica densificado por Hench et al⁽¹²⁾ (GelsilTM da GELTECH). Todas os espectros foram normalizadas para 1mm de espessura e a reflexão da superfície das amostras foi descontada, a figura apresenta também o espectro de uma amostra de Suprasil.

Observamos que a amostra S-0.25 A é muito similar ao Suprasil na região do UV, já a amostra Aerogel 04 apresenta algumas impurezas que fizeram que a transmitância decrescesse bastante. Para esta amostra, durante a cloração, a água contida no CCL₄ foi seca com a introdução de sódio metálico. Acreditamos que o cut-off deste vidro em 180 nm seja referente à impureza de sódio existente na amostra. O espectro da amostra Aero 04 apresenta também uma banda de absorção em torno de 315 nm que pode ser outras impurezas como: boro, chumbo, titânio, bismuto, molibidênio que têm cut-off em aproximadamente 300 nm. Este tipo de impureza é difícil de ser identificada e pode ser devida a uma contaminação da amostra durante a etapa de preparação.

A amostra GelsilTM estuda por Hench⁽¹²⁾ (disponível somente na região UV no trabalho), apresenta um cutoff de 157.5 nm (próximo ao mínimo de 144 nm previsto por West⁽⁸³⁾). Vemos assim que a amostra S-0.25 A apresenta uma qualidade ótica comparável com o Suprasil e o GelsilTM.

FIGURA 52 : Efeito da adição de óxido de sódio no comprimento de onda "cutt-off" na região UV em sílica fundida (De Sigel (79)).

FIGURA 53: Espectro de transmitância do UV ao Infravermelho de: Suprasil, xerogel S-0.24 A, Aerogel 04 e GELSILTM(De Hanch et al (58)). Todos as espectros foram normalizados para 1 mm de espessura e foi descontado o efeito da reflexão na superfície da amostra.

A região do infravermelho é de fundamental importância para a utilização da sílica como pré-forma para fibras óticas. O teor de radicais SiOH foi determinado pela absorção em 3670 cm^{-1} ($2.7\text{ }\mu\text{m}$).

Utilizando o espectrofotômetro de FT-IR da Nicolet, foi tomada a linha de base do ambiente e em seguida colocamos a amostra e fazemos a subtração dos espectros linha de base e amostra. Em seguida o teor de OH é obtido utilizando a seguinte relação⁽⁸⁰⁾ :

$$\text{Teor OH} = 100 \times \alpha \text{ ppm (peso do grupo OH/peso da sílica)} \quad (5.10)$$

onde α é a densidade ótica por centímetro em $2.73\text{ }\mu\text{m}$.

Utilizando a relação 5.10, foi possível calcular o teor de OH nas amostras preparadas. A Tabela VII mostra os valores obtidos bem como o tempo de cloração utilizado na preparação.

TABELA VII- Teor de OH

Amostra	OH ppm	Tempo de Cloração
Suprasil	1361 (1200*)	-----
S-0.25 A	50	4 h. 30 min
Aero 04	1179	4 h.

*(De Heraeus (81))

Pela observação dos espectros na região do infravermelho vemos que uma cloração de 4h. 30 min. é suficiente para reduzir o teor de OH nas amostras à cerca de 50 ppm.

Vemos pelos resultados apresentados acima que a sílica preparada pelo processo sol-gel desenvolvido neste trabalho apresentam boa qualidade ótica quando comprados com uma sílica comercial tipo Suprasil ou Galsil. Apenas as amostras preparadas não têm dimensões suficientes para fazermos um placa ou uma lente (dimensões finais: 5mm de diâmetro x 1 mm de espessura) com grande dimensões visto que o sistema desenvolvido funciona bem para amostras pequenas. Quando densificamos amostras com dimensões maiores, espumamento e cristalização aparecem, indicando que os radicais OH não foram devidamente removidos. Talvez a utilização de Hélio em todas as etapas da densificação possa dar melhores resultados, pois a gás hélio apresenta moléculas com menor tamanho que a de nitrogênio (utilizada neste trabalho). Sendo as moléculas de hélio de menor tamanho talvez seja mais fácil a eliminação dos radicais OH quimicamente ligados, impurezas e bolhas durante a densificação.

CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou uma nova técnica no processo Sol-Gel para a preparação de sílica amorfa ultra-pura, através da utilização de 2 sóis precursores⁽⁸⁴⁾. Microesferas de sílica preparadas pelo método de Stöber ou Cab-O-Sil M5 quando adicionados ao sol inicial reforçam mecanicamente a estrutura dos géis, facilitando assim a secagem. Foi determinada a concentração ideal de microesferas e pó de sílica (Cab-O-Sil) para a obtenção de um xerogel monolítico e sem trincas. Com esta técnica obtivemos tarugos de géis secos (xerogéis) que têm dimensões necessárias para a preparação de lentes, prismas e pré-formas para fibras óticas. A grande vantagem do processo sol-gel é que se pode já na sua etapa inicial de preparação ajustar a forma final desejada, proporcionando um produto final mais barato (economia na mão-de-obra do polimento).

Os géis densificados apresentaram dimensões pequenas para a preparação de lentes e prismas, mas por outro lado, apresentaram qualidades óticas comparáveis à da sílica comercial do tipo Suprasil e Gelsil. Alguns ajustes no tratamento térmico: forno, sistema de gases, patamares de temperatura e tempos serão necessários para posteriores estudos e preparação de vidros com dimensões maiores. Estes ajustes visam a eliminação dos dois principais problemas durante o tratamento térmico: a quebra das amostras nos estágios iniciais de preparação (100-300 °C) e o espumamento no estágio final da densificação (1070 °C).

As análises do tempo de gelificação, área superficial BET e densidade aparente em função da concentração de microesferas apresentaram comportamentos interessantes. A adição de microesferas mostrou-se catalizadora do processo, reduz a área superficial BET e densidade aparente, mas os mínimos desta duas curvas não equivalem ao mesmo ponto. Desta forma os xerogéis secos apresentam uma área superficial menor que quando preparados sem microesferas, e uma densidade aparente maior.

Através dos resultados obtidos para a densificação dos géis de sílica é possível preparar vidros com diferentes composições, vidros dopados com Nd^{+3} para aplicação em lasers ou utilizá-la para a preparação de compósitos géis de sílica-PMNA⁽⁸²⁾.

Este trabalho possibilitou a apresentação de um painel e a publicação do trabalho⁽⁸⁴⁾ no V International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels (Rio de Janeiro 6-10 de agosto de 1990).

REFERÊNCIAS

- (1) Zarzycki, J. in: *Le Verre et L'Etat Vitreux* , Masson Paris (1982).
- (2) Tamman, G. *Der Glaszustand*, ed. Voss, ed. Leipzig (1933).
- (3) Brückner, R., *Properties and Structure of Vitreous Silica I*, J. Non Cryst. Solids 5(1970) 123-175.
- (4) Sosman,R.B. in: *The Phases of Silica* (Rutgers Univ. Press, New Brunswick, N.J. 1964.
- (5) Hlavác,J. in: *The Technology of Glass and Ceramics*. Elsevier Scient. Publishing Comp. (1983)pp-12
- (6) Hetherington,G.; Jack, K.H. e Romsay, M.W. *Phys. Chem. Glasses* 3 (1962)129; 6(1965)6
- (7) Zanotto, E.D., *Engenharia de Materiais* 1(1989)33-36
- (8) Marca depositada W.C.Heraus-Shott Comp., Germany and Amersil Quartz Division Engelhard Industries, Inc.
- (9) Marca depositada Thermal Syndicate Ltd., England
- (10) Marca depositada General Elettric Comp., USA
- (11) Marca depositada Corning Glass Comp., USA
- (12) Hench,L.L. ; Wilson, M.J.R., Balaban,C. e Noguès, J.L. in: *Proc. 4th conf. on Ultrastructure Processing*, Tucson, Az.,Feb. 1989, eds D. Ulmann, M., Weinberg e D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1990) in press.
- (13) Schmidt,H. in: *Sol-Gel Science and Technology*. eds. M.A Aegerter, M. Jafelicci, D.F. Souza, E.D. Zanotto. World Scientific Singapore (1989).
- (14) Elbelmen,M. *Ann.* 57 ,319 (1846)
- (15) Hench,L.L. ; Wang, S.H. and Noguès,J.L. , *Multifunctional Materials*, Gunsher,R.L. eds SPIE: Bellingham, W.A. vol. 878 (1988) 76

- (16) Sakka, S. Treatise on Materials Science vol22 GlassIII . Eds: Tomozawa, M. e Doremus, R.H. Academic Press 22 (1982) 129
- (17) Sakka, S. J. Non Cryst. Solids 73(1985) 651-660
- (18) Dislich, H. J. Non Cryst. Solids 57(1983) 371
- (19) Mori, T. ; Toki, M. ; Takei, M.; Aoki, M.; Uchiyama, S.; e Kambe, S. J. Non Cryst. Solids 100(1988) 523-525
- (20) C.J. Brinker, J.W. Scherer Sol→gel→glass, J.Non Cryst.Solids 70 (1985) 301
- (21) Brinker, C.J. ; Scherer, G. e Roth, E.P. J. Non Cryst. Solids 72 (1985) 345-368
- (22) Brinker, C.J., Scherer, G. e Roth, E.P. J. Non Cryst. Solids 72 (1985) 369-389
- (23) Rabinovich, E.M.; Johnson Jr., D.W.; MacChesney, J.B. e Vogel, E.M. J. Non Cryst. Solids 47 (1982) 435-439
- (24) Tanaka, T.. Sci. American (1981) 124
- (25) Iler, R.K. in: The Chemistry of Silica ed. J. Wiley, New York 1979.
- (26) Partlow, P. e Yoldas, B.E. J. Non Cryst. Solids 46 (1981) 153-161
- (27) Zarzycki, J. , Prassas, M. e Phallipou, J. Mat Sci. 17 (1982) 3371-3379
- (28) Brincker, C.J. e Scherer, G. in: Ultrastucture Processing of Ceramics, Glasses, and Composites eds. Hench, LL. and Ulrich, D. Wiley & Sons N.Y.(1984)
- (29) Prassas, M. e Hench, L.L. in: Ultrastucture Processing of Ceramics, Glasses, and Composites eds. Hench, LL. and Ulrich, D. Wiley & Sons N.Y.(1984)
- (30) Esquivias, F. e Zarzycki, J. in: Current Topics on Crystalline Solids eds D. Baro e N. Clavaguera World Scientific, Singapore, 1986) p. 409
- (31) De la Rosa-Fox, N., Esquivias, L. e Zarzycki, J. Rev. Phys. Appl. Colloq. C4 (1989) C4-233
- (32) Schmidt, H. e Scholze, H. in: Mechanisms and Kinetics in: Glass... current issues Serie E, n° 92 Applied Science (1985) 263.

- (33) Charbouillot, Y. Tese de doutorado apresentada a L'Institut National Polytechnique de Grenoble (1987).
- (34) Sakka, S. e Kamiya, K. , J. Non Cryst. Solids 48 (1982) 31
- (35) L.C. Klein e G.J. Garvey, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 32
- (36) Pope, J.A. e Mackenzie, D. , J. Non Cryst. Solids 87 (1986) 185-198.
- (37) L.W. Kelts Sol-Gel Chemistry J.Non Cryst.Solids 83 (1986) 353
- (38) Barringer, E.A. , Jubb, N. , Pober, R.L. e Bowen, H.K. , in Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, ed. L.L.Hench e D.R.Ulrich, cap 26, 334-352(1984), J.Wiley N.Y.
- (39) Stöber, W. , Fink, A. e Bohn, E. , J. Colloid Interface Sci. 26 (1968) 62-69
- (40) Vega, A.J. e Scherer, G. to be published
- (41) Zenda, T.W. , Antaki, I. e Jonas, J., J. Non Cryst. Solids 81 (1986) 365-379
- (42) Ortel, G. ; Hench, L.L. ; Antaki, I.; Jonas, J.; Zenda, T.W. J. Non Cryst. Solids 105 (1988) 223-231
- (43) Yoldas, B.E., J. Mater. Sci. 21 (1986) 1087-1092
- (44) Zarzycki, J.; Prassas, M. e Phallipou in: Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses and Composites, ed. L.L. Hench e D.R. Ulrich, cap 9 (1982)
- (45) Scherer, G. in: Sol-Gel Science and Technology eds. M.A Aegerter, M. Jafelicci, D.F. Souza, E.D. Zanotto. World Scientific (1989).
- (46) D.W. Schaefer e K.D. Keefer in Better Ceramics Throught Chemistry eds. C.J. Brinker and D.R. Ulrich North Holland, N.York (1984) p1
- (47) Hench, L.L. in: Science of Ceramic Chemical Processing, eds L.L. Hench and D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1986) p.52
- (48) Hench, L.L. e Ortel, G. , J. Non Cryst. Solids 82 (1986) 1.
- (49) Frenckel, J. ; J. Phys. 9 (5) 385-391 (1945)

- (50) Kuczynski, G.C. Trans. AIME, 135 (2), 1969-78 (1949)
- (51) Kuczynski, G.C. Phys. Rev. 79, 1308 (1949)
- (52) Kuczynski, G.C. J. Appl. Phys. 21, 632-635 (1950)
- (53) Santos, D.I. Tese de Doutorado apresentada ao IFQSC/USP orient. Prof. Michel A. Aegerter (1987).
- (54) Scherer, G. , J. Non Cryst. Solids 34(22), 239-256 (1979)
- (55) Mackenzie, J.K. e Shuttlerworth, R. Proc. Phys. Soc. 62, 833-852 (1949)
- (56) Rabinovich, E.M. , MacChesney, J.B., Johnson Jr, D.W. , Simpson, J.R. , Meager, B.W., Dimarcello, F.V. Wood, D.L. and Sigety, E.A. J. Non Cryst. Solids 63 (1984) 155-161
- (57) Frenkel, J. J. Phys. 9 (5), 385-391 (1945)
- (58) Mackenzie, D. J. Proceeding of International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, San Diego , California (1987)
- (59) Aegerter, M.A. Tese de Livre Docência apresentada ao IFQSC (1987)
- (60) Bozano, D.F. e Silva, A.P. in: 2º Curso Nacional de Verão de Novos Materiais, IFQSC/USP, São Carlos-S.P.
- (61) Gregg, S. J. and Sing, K.S. In: Adsorption, surface area and porosity Academ. Press, London (1982) pp.1
- (62) Langmuir, I., J. Amer. Chem. Soc. 38, 2221, (1916)
- (63) Brunauer, S. , Emmett, P.H e Teller, E., J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
- (64) Brunauer, S. ; Demming, L.S. ; Demming, W.S. e Teller, E. J. Amer. Chem. Soc. 62 (1940) 1723
- (65) Manual de Instruções Refratômetro de Abbe RDA
- (66) Jones, N.M. e Fischbach, D.B. J. Non Cryst. Solids 101(1988) 123-126

- (67) Krol,D.M. e Vanlierenp, J.G. J. Non Cryst. Solids 63(1984)131-144
- (68) Matsuyama, I. ,Susa,K. , Satoh,S. e Sukanuma,T. Ceramic Bull. 63 (1984) 1408-1411
- (69) Rabinovich,E.M. , MacChesney, J.B., Jonhson Jr,D.W. and Vogel, E.M. J. American Ceram. Soc. 66 (1983) 683-688
- (70) Yamane,M. in: Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Eletronics and Specially Shapes ed. Lisa Klein Noyes Publications
- (71) Hair, M.L. e Herk,W. J. of Phys. Chemistry 77(17) 2020-2075
- (72) Matsuyama,I., Susa,K. Satoh e Uganuma,T. Am. Ceramic. Bull 63 (11) (1984)
- (73) Klein, L. C.; Gallo, T.A.; e Gavey, G. , J. Non Cryst. Solids 63(1984)23-33
- (74) Yamane, M. ; Aso,S. Okano, S. e Sakaino, T. Ceramic Bull 63 (1984)1408-1411
- (75) Pope, E.J. A. e Mackenzie, J.D. . Non Cryst. Solids 87(1986)185
- (76) Dislich,H. Angew Chem. Int. Ed Engl. 10 (6) (1971) 363
- (77) Susa,K. ; Matsuyama,I.; Sato,S.; Sukanuma,. J. Non Cryst. Solids 79(1986)165-176
- (78) Bamford, G.R. in: Colour Generation and Control in Glass . Glass Science and Technology vol 2 Elsevier Scine Publisher B.V. Netherlands (1977)165
- (79) Sigel Jr,G.H. , J. Phys. Chem. Solids 32(1971)2373
- (80) Sartre, A., Darzord, J. e Bouix, J. J. Non Cryst. Solids 66(1974)467-475
- (81) Catálogo Heraus Quarzschmelze
- (82) Schmidt, H. In: Sol-Gel Science and Technology eds. M.A Aegerter, M. Jafelicci, D.F. Souza, E.D. Zanotto. World Scientific (1989).pp.432
- (83) West,J.K. ; Wallace,S.; Hench,L.L.; Lishawa,C.R. Quantum Calculations on Sol-Gel Silica Structures. Proceedings of 4th Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses and Composites, Tucson, AZ, 1989.
- (84) Ruvoio Junior, E. C. , Bellinetti, H.L. e Aegerter, M.A. J. Non Cryst. Solids 121 (1990) 244-249.