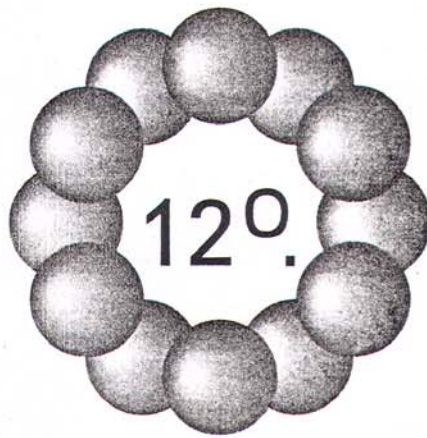
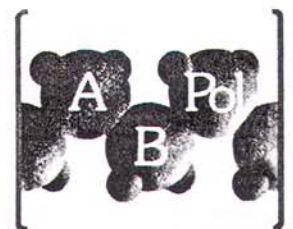


ANAIS

12<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia  
e  
Ciência dos Materiais



**cbecimat**



Águas de Lindóia - SP  
8 a 11 de Dezembro de 1996



# 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais

**cbecimat**

## AGRADECIMENTO

A impressão destes anais foi totalmente financiado pela:



**FINEP**

Financiadora de Estudos e Projetos

pele qual a Comissão Organizadora agradece.

C749a

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 12º

- Águas de Lindóia-SP, 1996.

Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos  
Materiais. São Paulo, ABC, ABM, ABPol, 1996.

3v. il.

Conteúdo: v. 1: Cerâmica, v. 2: Metais, v. 3: Polímeros, Compósitos,  
Modelamento, Outros

1. Engenharia dos Materiais-Congresso-Brasil. 2. Ciência dos Materiais-  
Congresso-Brasil. I. Título.

620.1/.2(81)

# ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DAS ETAPAS INICIAIS DA FORMAÇÃO DO GEL DE SÍLICA

Max Passos Ferreira (1)  
Wander L. Vasconcelos (2)

(1) Rua Prof. Mário Werneck s/n, Campus da UFMG  
30161-970 Belo Horizonte - MG  
E-mail: mpf@urano.cdtm.br  
Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN  
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN

(2) Rua Espírito Santo, 35 - 2º andar  
30160-030 Belo Horizonte - MG  
E-mail: wlv@urano.cdtm.br  
Departamento de Engenharia Metalúrgica - UFMG

## RESUMO

O processo sol-gel é uma rota para a fabricação de vidros e cerâmicas envolvendo a hidrólise e a condensação de alcóxidos inorgânicos e inorgânicos/orgânicos. Diversos fatores físicos e químicos como por exemplo a temperatura, pH, concentração e forma do reagente influenciam o processo de polimerização e conseqüentemente as propriedades do produto obtido. A espectroscopia infravermelho, a espectroscopia Raman, a espectroscopia ultravioleta-visível e o espalhamento dinâmico da luz foram usados no estudo da transição sol-gel do TMOS em sua fase inicial.

Palavras-chaves: sol-gel, TMOS, espectroscopia.

## INTRODUÇÃO

O processo sol-gel é uma rota para a fabricação de vidros, cerâmicas e compósitos, podendo ser usado na obtenção de elementos ópticos e dispositivos ópticos integrados, filtros cerâmicos, membranas, supercondutores, catalisadores, materiais magnéticos e nanoestruturados, recobrimentos antioxidantes e anticorrosivos, materiais compósitos, biomateriais, etc.

Partindo-se de precursores moleculares como os alcóxidos, obtém-se um reticulado molecular através de reações de hidrólise e condensação. As evoluções estruturais durante o processo sol → gel e as transições gel → sólido são influenciadas por fatores como temperatura, natureza e concentração do eletrólito (ácido, base), natureza do solvente, tipo do alcóxido precursor e pressão.<sup>(1, 2)</sup>

O controle da composição, da microestrutura e o processamento do gel a baixas temperaturas permite a obtenção de uma grande variedade de materiais com diferentes naturezas e formas (fibras, filmes, monolitos, pós e grãos).

## ABSTRACT

The sol-gel process is an approach to the synthesis of glasses and ceramics involving the hydrolysis and condensation of inorganic and inorganic/organic alkoxides. A variety of physical and chemical factors (e.g. temperature, pH, concentration of reagents) influences the polymerization process and thus the properties of the final glass. In this study it was reported infrared, Raman, ultraviolet and dynamic light scattering experiments on the polycondensation of TMOS. These experiments have been employed to investigate the initial step of the sol-gel transition.

Key words: sol-gel, TMOS, spectroscopy.

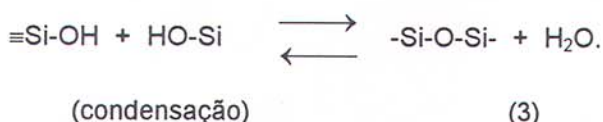
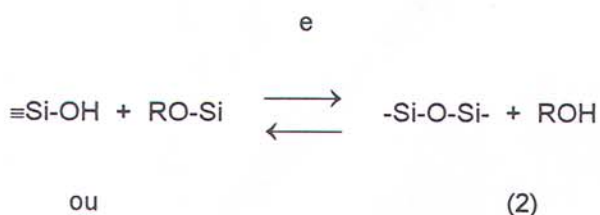
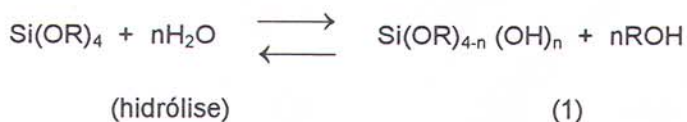
O uso de novas técnicas permitindo estudar os fenômenos que ocorrem em uma escala nanométrica na hidrólise, policondensação, sinérese, desidratação e densificação de materiais tem levado à obtenção de informações "in situ" e dinâmicas de todo o processo.

A espectroscopia infravermelho e a espectroscopia Raman foram usadas no acompanhamento das etapas iniciais da mistura do Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (tetrametilortossilicato - TMOS), um dos alcóxidos mais empregados no processamento sol-gel.

O espalhamento dinâmico da luz e a espectroscopia ultravioleta-visível possibilitaram a determinação do ponto de gel da mistura.

## QUÍMICA DO PROCESSAMENTO SOL-GEL DA SÍLICA

No processo sol-gel da sílica, são usadas três reações nucleofílicas bimoleculares para descrever o processo:



onde R é um grupo alquila como o CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> e n varia de 1 a 4.

As estruturas dos vidros evoluem seqüencialmente como produto de reações sucessivas de hidrólise e condensação (e as reações reversas de esterificação e despolimerização alcoólica ou hidrolítica), Equações (1) e (3).

O resultado macroscópico desta seqüência complexa de reações é a conversão do líquido inicial em um gel, que se torna um sólido rígido após a perda do solvente.<sup>(3)</sup>

Para se compreender e controlar a estrutura do produto obtido é essencial o conhecimento detalhado da transformação de sol para um gel ou simplesmente a gelação.<sup>(4)</sup>

## PARTE EXPERIMENTAL

Os géis de sílica foram obtidos através do método sol-gel partindo de misturas de TMOS e água desmineralizada na razão molar de 1 + 16. As gelações se processaram à temperatura e pressão ambientes.

A espectroscopia no infravermelho foi usada no acompanhamento da etapa inicial de gelação da mistura. Os espectros foram obtidos usando-se um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier da Perkin-Elmer, modelo 1760 - X.

As soluções foram colocadas entre dois cristais de seleneto de zinco policristalino e o espectro obtido na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

A Figura 1 mostra os espectros obtidos durante a polimerização: curva **A**, 4 minutos após a mistura; **B**, após 39 minutos; **C**, após 64 minutos; **D**, após 124 minutos; **E**, após 184 minutos; **F**, após 244 minutos e **G** após 304 minutos.

Observa-se na curva **A** um sinal fraco em 1206 cm<sup>-1</sup> atribuído à oscilação do CH<sub>3</sub>; um sinal em 1080 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento da ligação CO; sinais fracos em torno de 2960 e 2860 cm<sup>-1</sup> atribuídos aos estiramentos simétricos e assimétricos do CH<sub>3</sub>.

Na curva **B**, nota-se o desaparecimento dos picos em 1206 e 1080 cm<sup>-1</sup>, a intensidade ainda menor

dos picos em torno de 2960 e 2860 cm<sup>-1</sup> e alterações na região em torno de 900 cm<sup>-1</sup>.

As bandas inicialmente muito intensas da água em torno de 3400 e 1650 cm<sup>-1</sup> vão diminuindo gradativamente no transcorrer da reação.

Nota-se a presença generalizada de bandas características dos siloxanos Si-O-Si entre 1000 e 1100 cm<sup>-1</sup> e em torno de 910 e 840 cm<sup>-1</sup>. Observam-se, também, sinais característicos do estiramento OH do silanol nas regiões de 3700 e 3350 cm<sup>-1</sup>, 980-880 e 910-837 cm<sup>-1</sup>.

Os sinais característicos da água em 3400 e 1650 cm<sup>-1</sup> já estão bastante atenuados no espectro **G**, obtido após 304 minutos da mistura.

A diminuição acentuada dos picos característicos do TMOS em torno de 2960, 2860, 1205, 1080 e 830 cm<sup>-1</sup>, já é perceptível na curva **A**, notando-se, também, a presença das bandas características dos siloxanos. A evolução dos espectros com o transcorrer do tempo mostra o consumo da água (diminuição dos picos em 3400 e 1650 cm<sup>-1</sup>) e o aumento na intensidade dos sinais dos grupos siloxanos Si-O-Si.<sup>(5-7)</sup>

Esses dados sugerem que a hidrólise já estava em uma fase avançada e a etapa de condensação já havia iniciado quando foram iniciadas as análises espectroscópicas da solução.

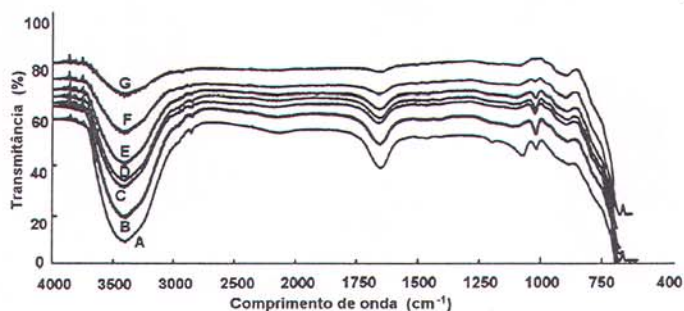


Figura 1: Espectros no infravermelho da mistura TMOS + H<sub>2</sub>O durante a etapa inicial de gelação.

A espectroscopia Raman foi também utilizada no acompanhamento da gelação da mistura. As soluções foram colocadas em cubetas de quartzo, tampadas e lacradas com parafina. Usou-se um espectrômetro Raman da DILOR/EG&G, com fonte de laser operando a 150 mW em 514,5 nm, fenda de 300 μm. Foram efetuadas 20 contagens, com um tempo de integração de 5 segundos para obtenção dos espectros.

Nos espectros de Raman, destacam-se os seguintes sinais: ~ 1060 cm<sup>-1</sup>, estiramento da ligação CO do metanol; ~ 1455 cm<sup>-1</sup>, dobra do CH<sub>3</sub> dos grupos OCH<sub>3</sub> do metanol e/ou do TMOS; picos amplos na região de 3000 - 3600 cm<sup>-1</sup>, devido ao hidrogênio na ligação OH; dois sinais fortes e bem definidos em 2820 e 2950 cm<sup>-1</sup>, correspondentes ao estiramento simétrico do CH<sub>3</sub>; ~ 1030 cm<sup>-1</sup>, estiramento da ligação CO do metanol; ~ 1100 cm<sup>-1</sup>, estiramento da ligação CO do metanol e/ou do TMOS.<sup>(5,7,8)</sup>

A ausência do sinal intenso em 645 cm<sup>-1</sup>, característico do TMOS e a presença de um sinal forte

em  $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OR})$  sugerem que a hidrólise já se encontrava num estágio avançado e a etapa de condensação estava em andamento quando foram iniciadas as análises espectroscópicas das soluções.<sup>(5,8,9)</sup>

A espectroscopia ultravioleta-visível e o espalhamento dinâmico de luz, que permitem o acompanhamento do crescimento dos agregados sem perturbação acentuada do sistema, foram usados no estudo da transição sol  $\rightarrow$  gel.

Os espectros ultravioleta-visível, na região de 190 a  $700 \text{ cm}^{-1}$ , foram obtidos em um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo 2100.

Através dos valores de absorvância em função do tempo de reação da mistura, o tempo de gelação foi estimado em 230 minutos, Figura 2.

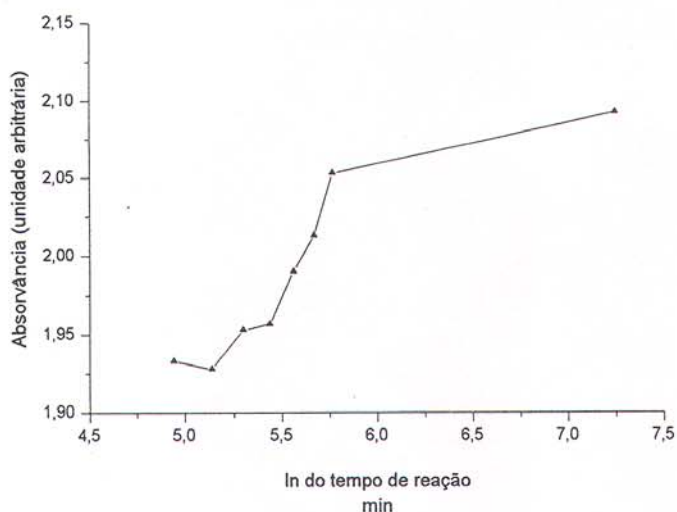


Figura 2: Estimativa do ponto de gelação por meio da espectroscopia ultravioleta-visível.

No espalhamento de luz laser foi usado o sistema óptico de luz laser modelo BI - 200 SM da Brookhaven Instruments, com uma fonte de laser He/Ne, comprimento de onda de 633 nm.

Através do gráfico de intensidade de espalhamento em função do tempo de reação, o tempo de gelação da mistura foi estimado em 220 minutos, Figura 3.

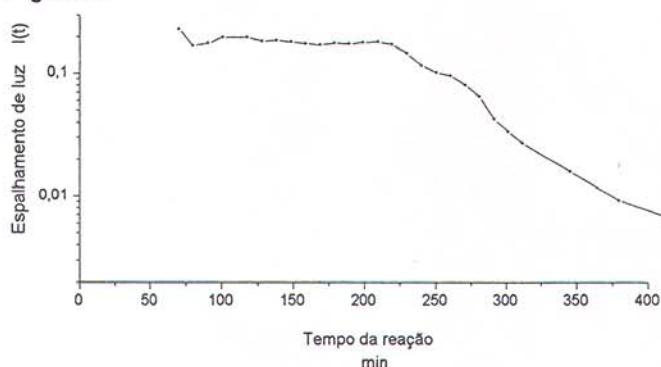


Figura 3: Estimativa do ponto de gelação por meio do espalhamento de luz.

## CONCLUSÕES

O emprego das espectroscopias infravermelho e Raman permitiu o acompanhamento da etapa inicial de gelação da mistura  $\text{TMOS} + \text{H}_2\text{O}$  (1 + 16 M). O uso do espalhamento de luz e da espectroscopia ultravioleta - visível possibilitou a determinação do ponto de gelação da mistura.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e da FINEP/PADCT.

## REFERÊNCIAS

- (1) HENCH, L.L.; WEST, J.K. The sol-gel process. *Chem. Rev.*, V.90, n.1, p.33-72, 1990.
- (2) LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.* V.18, p.259-341, 1988.
- (3) COWEN, M.A.; GILBERT, S.L.; GONSALVES, M.; HILLMAN, A.R. Crystal impedance: a new technique for monitoring the sol-gel process. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, V.92, n.6, p.1079-1082, 1996.
- (4) WINTER, R.; HUA, D.W.; SONG, X.; MANTULIN, W.; JONAS, J. Structural and dynamical properties of the sol-gel transition. *J. Phys. Chem.* V.94, p.2706-2713, 1990.
- (5) YPENBURG, J.W.; GERDING, H. Vibrational spectra and structure(s) of  $\text{X}(\text{OR})_4$  molecules with  $\text{X} = \text{C}, \text{Si}$  and  $\text{R} = \text{methyl, ethyl}$ . *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, V.91, p.1245-1274, 1972.
- (6) NIZNANSKY, D.; REHSPRINGER, J.L. Infrared study of  $\text{SiO}_2$  sol to gel evolution and gel aging. *J. Non-Cryst. Solids*, V.180, p.191-196, 1995.
- (7) SMITH, A.L. Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds. *Spectrosc. Acta*, V.16, n.1-2, p.87-105, 1960.
- (8) LIPPERT, J.L.; MELPOLDER, S.B.; KELTS, L.M. Raman spectroscopic determination of the pH dependence of intermediates in sol-gel silicates formation. *J. Non-Cryst. Solids*, V.104, p.139-147, 1988.
- (9) ZERDA, T.W.; BRADLEY, M.; JONAS, J. Raman study of the sol to gel transformation under normal and high pressure. *Mater. Letters*, V.3, n.3, p.124-126, 1985.