



BR99H0065

**CNEN**

PUBLICAÇÃO **CDTN-829/98**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE  
GÉIS DE SÍLICA DURANTE AS ETAPAS  
INICIAIS DE GELAÇÃO E SECAGEM**

**Max Passos Ferreira**

**1996**

**CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR  
CNEN**

**Cidade Universitária Pampulha - Belo Horizonte - MG - Brasil**

*R*  
**30 - 12**

# **DISCLAIMER**

**Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.**

**PAGES ARE MISSING IN THE  
ORIGINAL DOCUMENT**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MINAS

Dissertação de Mestrado

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE GÉIS DE SÍLICA  
DURANTE AS ETAPAS INICIAIS DE GELAÇÃO E SECAGEM

Autor: Max Passos Ferreira

Orientador: Prof. Wander L. Vasconcelos

Outubro/96

Max Passos Ferreira

014  
H

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE GÉIS DE SÍLICA  
DURANTE AS ETAPAS INICIAIS DE GELAÇÃO E SECAGEM**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Minas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Wander L. Vasconcelos

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

1996

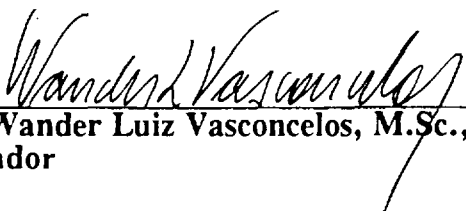
# CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE GÉIS DE SÍLICA DURANTE AS ETAPAS INICIAIS DE GELAÇÃO E SECAGEM

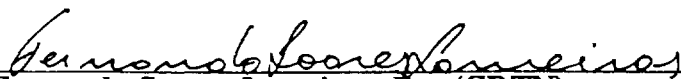
Max Passos Ferreira


Dissertação submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Minas.


Aprovada em 13 de novembro de 1996.

Por:

  
Prof. Wander Luiz Vasconcelos, M.Sc., Ph.D. (UFMG)  
Orientador

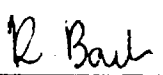
  
Fernando Soares Lameiras, Dr. (CDTN)

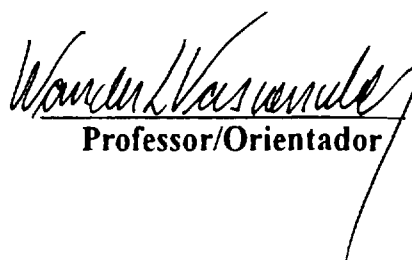
  
Prof. Pedro Licínio Barbosa, Dr. (UFMG)

  
Prof.<sup>a</sup> Dorila Piló Veloso, Dr. (UFMG)

Aprovada pelo Colegiado do CPGEM

Versão final aprovada por:

  
Prof. Ronaldo A. N. M. Barbosa  
Coordenador do CPGEM/UFMG

  
Professor/Orientador

Aos meus pais  
Cícero e Maria Antonieta

À Lenira

## AGRADECIMENTOS

Ao realizar este trabalho contei com a colaboração e recebi o estímulo de muitas pessoas. A todas elas quero manifestar os meus agradecimentos.

Sou grato ao Professor Wander L. Vasconcelos pela orientação, participação ativa e também pela sua amizade me incentivando ao longo deste trabalho e transmitindo seu gosto pela ciência dos materiais.

A todos os colegas da Supervisão de Química e Mineralogia do CDTN pelo apoio e compreensão reveladas nos momentos em que tive de me dedicar inteiramente a esta pesquisa. Em particular ao Pesquisador Roberto Pellacani pelo estímulo recebido, ao Eng.º Clécio C. Murta e à Química Lúcia Maria L. de Alencar Auler pela realização, respectivamente, de difratogramas de raios X e análises cromatográficas.

Sou particularmente reconhecido ao Pesquisador Silvestre Paiano e ao Tecnólogo Ricardo Ferracini da Supervisão de Reator e Radionálise do CDTN tornando disponível a célula gama e pelas valiosas discussões que tivemos.

Meus sinceros agradecimentos aos Pesquisadores do CDTN Ana Maria Matildes dos Santos e Vanderley de Vasconcelos pelo apoio e incentivo constantes.

Manifesto o meu reconhecimento ao Departamento de Física da UFMG pela generosa contribuição recebida durante a realização deste trabalho, através dos Professores Marcos Pimenta, Maria Sílvia Dantas e Pedro Licínio Barbosa que me beneficiaram com as suas experiências no domínio da espectroscopia Raman e no espalhamento dinâmico de luz; ao Departamento de Química da UFMG pela cooperação recebida, especialmente à Professora Dorila Piló Veloso, ao Professor Liu Wen Yu e aos Químicos Ivana Silva Lula e Marcos Moacir Barbosa que me enriqueceram com suas experiências no domínio das espectroscopias de ressonância magnética nuclear e ultravioleta-visível; ao Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, de modo especial ao Professor Paulo Brandão e à Eng.ª Isabel de Sousa B. Carvalho pela colaboração recebida; ao Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG pela colaboração contínua recebida no decorrer desta pesquisa, particularmente ao Técnico em Instrumentação Ricardo de Oliveira Brasil Costa.

Agradeço às bibliotecárias Lenira L.S.P. Ferreira do CDTN e Dênia Diniz do Departamento de Química da UFMG por toda cooperação que me foi prestada.



Aos bolsistas de iniciação científica Mauro Vieira Lima e Renata R. Pires pela colaboração nos experimentos realizados.

Ao PADCT/FINEP pelo apoio financeiro que possibilitou a aquisição de equipamento e insumos usados neste trabalho.

# SUMÁRIO

**LISTA DE FIGURAS**

**LISTA DE QUADROS**

**LISTA DE TABELAS**

**RESUMO**

**ABSTRACT**

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>4</b>
3.1	Processamento sol-gel	4
3.2	Perspectivas	11
3.2.1	Biogéis	12
3.2.2	Catalisadores	16
3.2.3	Nanocompósitos	18
3.2.4	Processo sol-gel bidimensional	19
3.3	Química do processamento sol-gel	20
3.3.1	Formação do gel	24
3.3.2	Precursores	25
3.3.3	Hidrólise, condensação e homogeneidade	26
3.3.4	Secagem, envelhecimento e processamento	30

<b>3.4</b>	<b>Hidrólise e condensação de alcóxidos de silício</b>	31
3.4.1	Hidrólise	33
3.4.1.1	Efeitos do catalisador	34
3.4.1.2	Efeitos estéricos e indutivos	36
3.4.1.3	Efeitos do solvente	37
3.4.1.4	Mecanismos	39
3.4.1.5	Transesterificação e reesterificação	42
3.4.2	Condensação	43
3.4.2.1	Efeitos dos solventes e catalisadores	43
3.4.2.2	Mecanismos	45
<b>3.5</b>	<b>Cinética das reações</b>	46
3.5.1	Modelo cinético simplificado	48
3.5.2	Modelo cinético do grupo funcional mais próximo	51
3.5.3	Comentários sobre os modelos cinéticos	53
<b>3.6</b>	<b>Modelos de estrutura na etapa de polimerização</b>	54
3.6.1	Introdução	54
3.6.2	Caracterização estrutural dos polissilicatos intermediários	56
<b>3.7</b>	<b>Possibilidades de controle nanoestrutural</b>	64
3.7.1	Obtenção de materiais nanoestruturados	66
3.7.2	Processamento sol-gel de materiais nanoestruturados	67
<b>3.8</b>	<b>Caracterização espectroscópica do processo sol-gel</b>	70
3.8.1	Espectroscopia no ultravioleta-visível	71
3.8.2	Espectroscopia Raman	72
3.8.3	Espectroscopia no infravermelho	73
3.8.4	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	74
3.8.5	Espalhamento dinâmico de luz	75

3.9 Irradiação de materiais.....	76
3.9.1 Polimerização.....	77
3.9.2 Sistemas coloidais.....	78
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>80</b>
4.1 Reagentes.....	80
4.2 Frascos.....	85
4.2.1 Inércia química.....	85
4.2.2 Transparência espectral.....	86
4.2.3 Resistência à radiação gama.....	88
4.2.4 Tubos de ressonância magnética nuclear.....	89
4.2.5 Resistência térmica.....	90
4.2.6 Conclusões.....	90
4.3 Equipamentos e materiais.....	90
4.4 Metodologia.....	91
4.4.1 Vazamento.....	92
4.4.2 Gelação.....	92
4.4.2.1 Gelação sob radiação gama.....	92
4.4.2.2 Gelação em campo magnético.....	92
4.4.2.3 Gelação em temperatura e pressão ambientes.....	96
4.4.3 Envelhecimento.....	96
4.4.4 Espectroscopia no ultravioleta-visível.....	96
4.4.5 Espectroscopia no infravermelho.....	100
4.4.5.1 Discussão.....	101
4.4.6 Espectroscopia Raman.....	104
4.4.6.1 Discussão.....	104
4.4.7 Espalhamento dinâmico de luz.....	113
4.4.8 Difratomia de raios X.....	113

<b>4.4.9 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear</b> .....	117
4.4.9.1 Discussão.....	119
<b>4.4.10 Análise nanoestrutural</b> .....	120
4.4.10.1 Discussão.....	122
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	127
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	129

## LISTA DE FIGURAS

3.1	Aprisionamento de uma proteína em uma matriz de sílica durante a polimerização sol-gel.....	13
3.2	Direção da hidrólise no preparo de filmes de acordo com o processo tradicional (esquerda) e o processo da solução sol-gel bidimensional (direita).....	19
3.3	Conexões entre a hidrólise, a condensação e as velocidades das reações.....	28
3.4	Efeitos indutivos dos substituintes ligados ao silício, R, OR, OH ou OSi.....	37
3.5	Especiação química no nível do grupo funcional mais próximo, apresentada na forma de matriz.....	52
3.6	Rotas possíveis de condensação na polimerização da sílica.....	55
3.7	Estruturas possíveis de reticulados siloxanos acíclicos e monocíclicos para di, tri, tetra e hexassilicatos.....	61
3.8	Esboço do crescimento polimérico sugerido para o TEOS e TMOS em uma reação sol- gel com baixos valores de pH.....	63
3.9	Classificação esquemática dos materiais nanoestruturados.....	65
3.10	Interpretação clássica do efeito Raman.....	72
4.1	Fluxograma do processamento adotado na obtenção dos géis.....	81
4.2	Espectro infravermelho do TMOS.....	82
4.3	Espectro Raman do TMOS.....	83
4.4	Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ e de $^1\text{H}$ do TMOS.....	84
4.5	Espectro ultravioleta-visível das cubetas de poliestireno (1) e de polimetacrilato (2).....	87
4.6	Espectro UV-VIS da cubeta de polimetacrilato exposta à radiação gama.....	89
4.7	Célula gama.....	93
4.8	Célula gama, vista frontal do extrator.....	94

4.9	Fonte de cobalto 60 e suporte.....	95
4.10	Espectro no ultravioleta-visível de uma mistura TMOS + H <sub>2</sub> O (1 + 16 M).....	97
4.11	Estimativa do tempo de gelação através da espectroscopia UV-VIS.....	99
4.12	Espectro infravermelho da mistura TMOS + H <sub>2</sub> O (1 + 16 M) durante a etapa inicial de gelação.....	103
4.13	Espectros Raman da mistura TMOS + H <sub>2</sub> O (1 + 16 M), amostra 50, gelação à pressão e temperatura ambientes.....	109
4.14	Espectros Raman da mistura TMOS + H <sub>2</sub> O (1 + 16 M), amostra 51, exposta à radiação gama.....	110
4.15	Espectro Raman da mistura TMOS + H <sub>2</sub> O (1 + 16 M) 135 min após a mistura; gelação à temperatura e pressão ambientes.....	111
4.16	Espectro Raman da mistura TMOS + H <sub>2</sub> O (1 + 16 M) 132 min após a mistura; amostra exposta à radiação gama.....	112
4.17	Diagrama esquemático para a medição do espalhamento de luz por soluções poliméricas.....	114
4.18	Estimativa do tempo de gelação por meio do espalhamento de luz, gelação à temperatura e pressão ambientes.....	115
4.19	Estimativa do tempo de gelação por meio do espalhamento de luz, amostra exposta à radiação gama.....	116
4.20	Curvas de difração de raios X.....	118
4.21	Raio médio dos poros.....	123
4.22	Superfície específica, medida com múltiplos pontos.....	124
4.23	Volume específico de poros.....	125
4.24	Isoterma típica dos géis obtidos.....	126

## LISTA DE QUADROS

3.1	CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS COLOIDAIIS.....	5
3.2	SÍNTESES DE MATERIAIS AVANÇADOS PELO MÉTODO SOL-GEL.....	9
3.3	ALGUMAS VANTAGENS DO MÉTODO SOL-GEL.....	11
3.4	ENZIMAS ENCAPSULADAS EM MATRIZ SOL-GEL.....	15
3.5	CATALISADORES EM POTENCIAL E SUPORTES DE CATALISADORES OBTIDOS VIA SOL-GEL.....	17
3.6	CATALISADORES E PRINCIPAIS MECANISMOS CATALÍTICOS ENVOLVIDOS NA HIDRÓLISE E POLIMERIZAÇÃO DO TEOS.....	35
3.7	RESSONÂNCIA “Q” OBSERVADA EM SISTEMAS SOL-GEL COM TMOS E TEOS.....	58

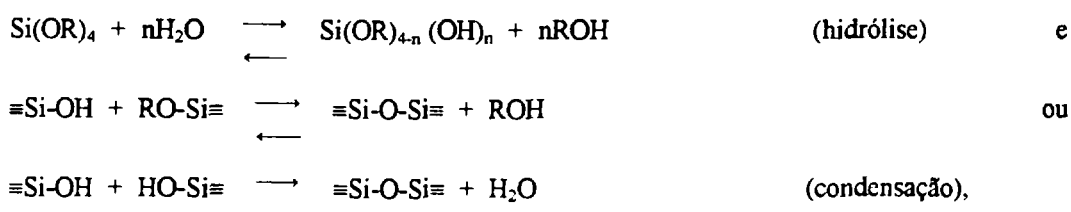


## LISTA DE TABELAS

3.1 Tempos de gelação e soluções pH para sistemas com TEOS usando diferentes catalisadores.....	44
4.1 Dados da espectroscopia UV-VIS da gelação de duas amostras.....	98
4.2 TMOS espectro de absorção no infravermelho.....	102
4.3 TMOS espectro de absorção no Raman.....	106
4.4 Atribuições das bandas Raman das espécies intermediárias da reação sol-gel do TMOS.....	107
4.5 Dados da espectroscopia Raman de duas amostras submetidas a processos de gelação diferentes.....	108
4.6 Dados sobre a nanoestrutura de géis de sílica.....	121

## RESUMO

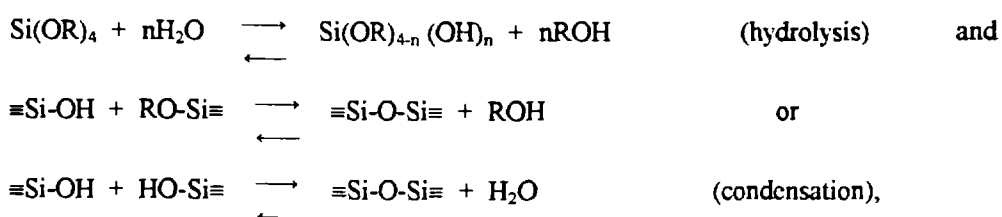
Durante séculos os vidros e os materiais cerâmicos foram fabricados através da fusão ou por meio de reações no estado sólido em temperaturas acima de 1000 °C. O processo sol-gel é uma alternativa para a obtenção de vidros e cerâmicas por meio do controle da composição e da estrutura ao nível molecular permitindo a obtenção de materiais na forma de monolitos, pós, fibras e filmes finos. O crescimento da pesquisa do processo deveu-se a características exclusivas desta classe de materiais. Entre as principais aplicações incluem-se os elementos ópticos e dispositivos ópticos integrados, filtros cerâmicos, membranas, supercondutores, materiais magnéticos, catalíticos e nanoestruturados, recobrimentos antioxidantes e anticorrosivos, materiais compósitos e biomédicos. Três reações nucleofílicas bimoleculares são usadas para descrever o processo sol-gel tendo como base o silício,



onde R é um grupo alquila como CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> e n varia de 1 a 4. O resultado macroscópico desta seqüência complexa de reações é a conversão do líquido inicial para um gel, que se converte em um sólido rígido após a perda do solvente. Diversos fatores como temperatura, pressão, pH, concentração dos reagentes e catalisadores influenciam o processo de polimerização e conseqüentemente as propriedades do produto final obtido. Uma característica fundamental do processo sol-gel é a facilidade da manipulação química da estrutura de modo a aprimorar as propriedades físicas dos materiais. O conhecimento dos processos de gelação e da evolução temporal do gel são necessários para a utilização plena da tecnologia sol-gel. Neste trabalho as técnicas de espectroscopia infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia ultravioleta-visível, espalhamento de luz, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, difração de raios X e adsorção de nitrogênio foram usadas no acompanhamento das etapas iniciais da transição sol-gel de soluções de tetrametilortossilicato (TMOS) e na obtenção de informações sobre as estruturas dos géis obtidos em condições diferentes de gelação. Os géis de sílica foram fabricados misturando-se TMOS e água desmineralizada ou TMOS, água desmineralizada e ácido nítrico nas razões molares de 1 + 16 e 1 + 16 + 0,03, respectivamente. Os experimentos de espalhamento de luz e espectroscopia ultravioleta-visível não indicaram diferenças significativas no tempo de gelação para as soluções de TMOS + H<sub>2</sub>O expostas ou não à radiação gama. Na ausência de catalisador, o tempo de gelação para as duas soluções foi de aproximadamente 3:30 h. O uso do HNO<sub>3</sub> elevou o tempo de gelação para 3 dias. A espectroscopia UV-VIS e a espectroscopia Raman não indicaram alterações sensíveis nas etapas iniciais do processo de transição sol → gel entre as amostras que foram polimerizadas em pressão e temperatura normais e as amostras expostas à radiação gama. Os difratogramas de raios X, após o tratamento térmico das amostras a 70 °C, não indicaram a presença de material cristalino. Os sólidos amorfos obtidos apresentavam tamanho médio dos poros de aproximadamente 11 Å. A superfície específica variou de ≈ 460 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (gelação sob campo magnético) até ≈ 770 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (polimerização com o uso de catalisador e gelação sob radiação gama) enquanto a porosidade apresentou valores de 0,27 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (gelação sob campo magnético) a 0,43 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (polimerização com catalisador e gelação sob radiação gama).

## ABSTRACT

[For centuries, glasses and ceramics have been made via melting or solid state reactions at temperatures above 1000 °C. The sol-gel process offers new approaches to the synthesis of glasses and ceramics, combining control of composition and structure at the molecular level with the ability to shape materials in bulk, powder, fiber and thin-film forms. The growth of sol-gel technology research is due to the many unique features of that class of materials. Major applications include optical elements and integrated optical devices, ceramic filters, membranes, superconductors, magnetic, catalytic and nanostructured materials to antioxidant, anticorrosion coatings and composite and biomedical materials.] In the silica-based sol-gel process, three bimolecular nucleophilic reactions are generally used to describe the process,



where R is an alkyl group such as CH<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> and n varies from 1 to 4. The macroscopic result of this complex sequence of reactions is the conversion of the initial liquid to a gel, which becomes a rigid solid after loss of solvent. A variety of physical and chemical factors (e.g., temperature, pressure, pH, concentration of reagents and catalysts) influence the polymerization process and thus the properties of the final product. A key feature of the sol-gel process is the easy of chemical manipulation of the structure in order to improve physical properties. A complete understanding of the nature of the gelation process and the time evolution of gel characteristics are required in order to exploit this feature. [In this work a variety of techniques like infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, light scattering, nuclear magnetic resonance, X ray diffraction and nitrogen adsorption have been employed to investigate the initial phase of the sol-gel transition of gamma ray irradiated tetramethoxysilane (TMOS) solutions and non-irradiated TMOS solution and to get information about the structure of the silica gels obtained under different gelation conditions. Typically the tetramethoxysilane solutions were prepared using a molar ratio of TMOS to demineralized water of 1 to 16. Some experiments were made under catalysed conditions. The mixing was carried out at room temperature. The turbidity and light scattering experiments on the polycondensation of tetramethoxysilane show that exists no drastic difference in the gelling time of a gamma ray irradiated and a non-irradiated TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M) solution. In the absence of a catalyst, the gelling time for both reactions occurs in about 3:30 h. When HNO<sub>3</sub> (0.03 M) was used, the gelling time observed was 3 days. Raman and ultraviolet-visible spectroscopy show no drastic difference during the initial phase at the sol-gel transition under ambient temperature/pressure and under gamma radiation. The gels heated-treated at 70 °C appeared to be almost completely amorphous with no evidence of peaks attributable to crystalline materials, with average pore radii usually around 11 Å. The surface areas found ranged from ≈ 460 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (gelation under magnetic field) to ≈ 770 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (polymerization under catalysed condition and gelation under gamma radiation) while the total pore volume ranged from 0.27 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (gelation under magnetic field) to 0.43 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (polymerization under catalysed condition and gelation under gamma radiation).]

## 1 INTRODUÇÃO

Tradicionalmente os materiais cerâmicos têm sido fabricados por processos como a sinterização e a fusão que envolvem altas temperaturas.

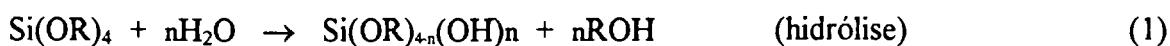
Os avanços recentes na química e engenharia dos materiais abriram novas perspectivas para a obtenção de materiais convencionais e de novos materiais cerâmicos com qualidades aprimoradas e condições de preparo mais brandas.

O processo sol-gel é uma das rotas 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.

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).

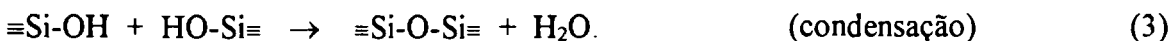
No processamento sol-gel da sílica, são usadas três reações nucleofílicas bimoleculares para descrever o processo:



e



ou



onde R é um grupo alquila como o  $\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$  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, (Equações 1 a 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.

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.

Neste trabalho foram usadas a espectroscopia infravermelho, a espectroscopia ultravioleta-visível, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear, o espalhamento dinâmico de luz, a difração de raios X e a adsorção de nitrogênio no acompanhamento das etapas iniciais da gelação dos géis de sílica fabricados por meio do processamento sol-gel do tetrametilortossilano (TMOS), em diferentes condições de polimerização: pressão e temperatura normais; na presença de raios gama e sob um campo magnético intenso. Foi feita, também, uma análise nanoestrutural dos diferentes géis obtidos.

## 2 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são os seguintes:

- (1) Obter géis de sílica através do método sol-gel partindo das misturas TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M) e TMOS + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> (1 + 16 + 0,03 M) nas seguintes condições: gelação à temperatura e pressão ambientes; gelação na presença de um campo magnético de  $4,5 \times 10^{-1}$  T (4500 gauss) e gelação sob radiação gama.
- (2) Caracterizar as etapas iniciais da gelação usando as seguintes técnicas espectroscópicas: ultravioleta-visível, infravermelho, ressonância magnética nuclear, Raman, espalhamento de luz laser e difração de raios X.
- (3) Comparar a nanoestrutura do material obtido nas diferentes condições de gelação.
- (4) Verificar a influência do ácido nítrico na nanoestrutura do gel obtido.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Processamento Sol-Gel

O termo sol-gel é definido por BRINKER & SCHERER (1990), de uma maneira genérica, como a preparação de materiais cerâmicos por meio da obtenção de um sol (uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido), gelação e remoção do solvente. O sol pode ser obtido de precursores (substâncias de partida) inorgânicos ou orgânicos, podendo, também, consistir de partículas densas de óxidos ou aglomerados poliméricos.

Para SCHMIDT (1988), o processo sol-gel significa basicamente a formação de um reticulado inorgânico por meio de uma reação química em solução à baixa temperatura. Os reticulados podem ser obtidos por meio de outras reações como a deposição química a partir da fase de vapor ou processos que envolvam altas temperaturas como a fusão. No processo sol-gel, observa-se a formação de um reticulado amorfo (pelo menos na primeira etapa), ao contrário do processo de cristalização, partindo de uma solução. A distinção entre a cristalização e a formação do reticulado amorfo, nem sempre é muito simples.

O estudo científico dos colóides remonta a 1845 quando SELMI (1845) preparou dispersões (sóis) de cloreto de prata, observando que as soluções do sal afetavam significativamente a estabilidade do colóide, fazendo com que as partículas se precipitassem; posteriormente, obteve sóis do Azul da Prússia, denominando as reações de *demulsão* e *pseudo-solução*, respectivamente (WILSON & PATEL, 1993; SEGAL, 1989).

FARADAY (1854) estudando a redução do cloreto de ouro com fósforo, observou que as dispersões podiam espalhar a luz, indicando que os sais não estavam em solução, mas presentes como partículas discretas.

No processamento sol-gel, diversos tipos de colóides podem ser usados para a obtenção de polímeros ou partículas dos quais podem ser feitos materiais cerâmicos (BRINKER & SCHERER, 1990).

O QUADRO 3.1 mostra a classificação dos sistemas coloidais de acordo com SEGAL (1990).

QUADRO 3.1  
CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS COLOIDAIIS

SISTEMA	FASE DISPERSA	MEIO DE DISPERSÃO
Dispersão (sol)	Sólido	Líquido
Emulsão	Líquido	Líquido
Emulsão sólida	Líquido	Sólido
Espuma	Gás	Líquido
Névoa, ou aerossol (de partículas líquidas)	Líquido	Gás
Fumaça ou aerossol (de partículas sólidas)	Sólido	Gás
Liga, solução sólida	Sólido	Sólido

FONTE - SEGAL, 1989. p.34.

De acordo com SEGAL (1989), o processamento sol-gel dos colóides pode ocorrer em cinco etapas: o material de partida, por exemplo, um sal de um metal, é transformado em um óxido disperso, formando o sol através da adição de um ácido diluído ou da água.

A remoção da água e/ou dos ânions produz um gel rígido, na forma de esferas, fibras, fragmentos ou filmes finos. A calcinação do gel no ar leva à obtenção do óxido.



Na produção do material cerâmico não óxido (carbeto ou nitreto), adiciona-se ao gel, na fase sol, uma substância contendo carbono. Em seguida, o gel é aquecido sob uma atmosfera controlada. Para a obtenção de óxidos com vários componentes, os sóis são misturados antes da gelação, podendo ser introduzida uma solução eletrolítica ou um óxido pulverizado, componentes não disponíveis na forma de um sol.

A síntese de géis quimicamente homogêneos, no nível molecular, pode ser efetuada pela rota dos alcóxidos, os precursores mais usados na pesquisa sol-gel (YING et al., 1993; BRINKER & SCHERER, 1990).

Em 1846, ELBEMAN (1846) obteve pela primeira vez um alcóxido, o tetraisoamilóxido de silício, por meio da reação do tetracloreto de silício com o álcool isoamílico. Ele observou que a substância sintetizada transformava-se em um gel ao ser exposta à atmosfera. Em seguida, foram obtidos o metóxido, o etóxido e o amilóxido de boro.

Os alcóxidos podem ser obtidos de álcoois, de hidróxidos metálicos ou de ácidos inorgânicos (GUGLIELMI & CARTURAN, 1988). Os alcóxidos metálicos são compostos metal-orgânicos, onde os grupos orgânicos estão ligados a um metal ou metalóide através do oxigênio (BRINKER & SCHERER, 1990). Os compostos organometálicos possuem ligações diretas metal-carbono e não ligações metal-oxigênio-carbono, como nos alcóxidos metálicos; deste modo os alcóxidos não são compostos organometálicos (BRINKER & SCHERER, 1990; YOLDAS, 1977), embora esta nomenclatura apareça com freqüência na literatura.

Um alcóxido metálico pode ser representado pela fórmula  $M(OR)_n$ , onde M é um metal ou um metalóide, R é um grupo alquila e n é o estado de oxidação do metal ou do metalóide.

O tetrametóxido de silício,  $Si(OCH_3)_4$ , (ou tetrametoxissilano, ou tetrametilortossilicato) TMOS, um dos precursores mais usados, é um alcóxido de silício, onde  $M=Si$ ,  $R=CH_3$  e  $n=4$ .

Durante quase um século, o interesse por estes materiais permaneceu restrito aos químicos.

ROY (1987) desenvolveu em 1948 um novo método para a obtenção de materiais cerâmicos ou vidros puros, anidros, homogêneos, vítreos e cristalinos. Partindo de uma composição multicomponente, molecular ou iônica, foi possível obter uma mistura na escala de 0,5 nm, em vez de 50000 nm, como no caso de partícula sólida.

Os laboratórios nucleares de Oak Ridge (USA) e Harwell (UK), desenvolveram durante a década de 1960 trabalhos pioneiros na rota do sol-gel inorgânico. Os estudos iniciais envolveram os óxidos de urânio e tório e foram estendidos posteriormente para óxidos não cerâmicos. Os trabalhos demonstraram que a técnica sol-gel podia ser usada para produzir pós cerâmicos com densidades e tamanhos específicos de partículas. As vantagens da técnica que permitia o controle da morfologia das partículas logo se estenderam à aplicações não nucleares (WILSON & PATEL, 1993).

O aumento do interesse pela técnica, na década de 1960, ampliou o campo de aplicações do processamento dos alcóxidos metálicos para a obtenção de novos materiais cerâmicos e de vidros.

Os trabalhos de YOLDAS (1975 e 1977) e de YAMANE e colaboradores (1978), demonstrando a viabilidade da obtenção de monólitos através da secagem cuidadosa dos géis, estabeleceram um marco no desenvolvimento sol-gel (BRINKER & SCHERER, 1990).

As etapas essenciais de um processo genérico sol-gel para a obtenção de materiais cerâmicos são descritas por ROY (1987). Na primeira etapa, os componentes são colocados na forma de uma solução molecular ou iônica, tornando possível a mistura em escala atômica, que é a base para a ultra-homogeneidade obtida através da técnica sol-gel. A fase líquida para a maior parte dos géis óxidos é constituída por um álcool de baixo peso molecular e os solutos podem ser nitratos inorgânicos, cloretos inorgânicos ou uma variedade de substâncias metal-orgânicas.

Na segunda etapa, ocorre a transformação da solução em um sol. Essa etapa é realizada por meio do ajuste das atividades de algumas espécies,  $H^+$  e  $OH^-$  e outros íons, resultando na formação de uma fase sólida dispersa. Muitas vezes um material de partida para as etapas seguintes é um sol estável, podendo também ocorrer a reação entre a solução e os sólidos dispersos.

A terceira etapa é a moldagem do sol viscoso e constitui em um passo fundamental na utilização tecnológica do processo. Cada novo desenvolvimento tem um processo diferente para moldar o sol viscoso (ou mesmo o gel, ainda no regime viscoelástico ou plástico) como esferas, fibras, filmes finos, etc.

Em seguida ocorre a transformação de sol para um gel, ou simplesmente a “gelação”. Essa etapa é controlada principalmente pelo pH, força iônica, temperatura e tempo. A manipulação desses parâmetros é um procedimento empírico que deve ser trabalhado para cada composição. Os ajustes necessários nessa etapa para diferentes materiais de partida, especialmente os novos precursores orgânicos e sistemas multicomponentes constituem atualmente uma das principais áreas de pesquisa, apesar das condições gerais de pH e da temperatura já serem conhecidas para óxidos simples como o  $SiO_2$ .

A última etapa compreende a secagem e o tratamento térmico, levando a um xerogel (gel seco) e finalmente a um vidro ou um material cerâmico. Os processos variam com o produto obtido mas a natureza altamente reativa do xerogel garante que o tempo e a temperatura da reação são bem menores do que os necessários para os processos tradicionais de se obter materiais cerâmicos.

O controle da composição, da microestrutura e o processamento do gel à baixas temperaturas, permite a obtenção de uma grande variedade de materiais com diferentes naturezas - vidros, materiais cerâmicos e compósitos e formas - fibras, filmes, monolitos, pós e grãos (BRINKER & SCHERER, 1990).

Uma das principais aplicações do método sol-gel é a fabricação de materiais avançados. De acordo com SAKKA & YOKO (1991), existem dois grupos de materiais avançados

obtidos de géis; o primeiro inclui os materiais aprimorados pelo método sol-gel e o segundo abrange os materiais que só podem ser obtidos através do processo sol-gel.

O QUADRO 3.2 mostra os materiais avançados obtidos, de acordo com o tipo de microestrutura.

QUADRO 3.2

SÍNTESES DE MATERIAIS AVANÇADOS PELO MÉTODO SOL-GEL

	EXEMPLO	INCORPORAÇÃO DO SEGUNDO COMPONENTE	APLICAÇÃO
Microestrutura uniforme	Pré-forma da fibra óptica	-	Fibra óptica
	Mulita	-	Cerâmica densa
	Folha de alumina	-	Substrato de CI
	Mica - vidro	-	Cerâmica usinável
	Sílica porosa	-	Filtração, purificação
Gradiente de composição	Lentes de índices graduados	Cátions extraídos do gel	Formação de imagem
	Filtro ultra-fino assimétrico	Introdução do sol no $Al_2O_3$ calcinado	Filtração, purificação
Microestrutura compósita	Vidro contendo cristais de Cd(S.Se)	Difusão de íons no gel	Vidros ópticos não lineares
	Compósitos orgânico-inorgânicos	Reação dos compostos em solução	Lentes de contato duras, selantes
		Introdução de polímero fundido em gel poroso	Materiais ópticos leves, vidro óptico não linear
	Moléculas orgânicas funcionais contendo materiais	Gelação da solução	LASER, materiais PHB
	Filmes de camadas múltiplas de $TiO_2-SiO_2$	Camada repetida	Refletora, anti-refletora

FONTE - SAKKA & YOKO, 1991. p.222.

MACKENZIE (1984) faz uma avaliação das aplicações dos métodos sol-gel para o processamento de vidros e de materiais cerâmicos destacando que a principal vantagem do método é a fabricação de produtos especiais, onde os custos são secundários.

SAKKA & YOKO (1991) apontam as principais vantagens do método sol-gel, QUADRO 3.3, destacando entre elas a baixa temperatura de formação dos materiais.

Os materiais compósitos orgânicos-inorgânicos ou os géis porosos são sintetizados em baixas temperaturas (próximas à temperatura ambiente). Vidros e cerâmicas policristalinas podem ser preparados sinterizando os géis, na forma de massa ou pó compacto, em temperaturas mais baixas no método sol-gel do que nos processos convencionais de fusão e sinterização, usando as matérias primas tradicionais.

O uso de temperaturas mais baixas permite a obtenção de produtos mais puros, devido ao aquecimento livre de contaminações e à possível combinação com outros materiais.

A pureza pode ser aumentada pela purificação dos compostos de partida, como os alcóxidos metálicos, através da destilação e da recristalização, que são difíceis de ser aplicadas aos óxidos ou carbonatos em pó.

No método sol-gel, não é utilizada a fusão a elevadas temperaturas e a sinterização é efetuada em temperaturas mais baixas; deste modo podem ser preparados vidros e materiais cerâmicos com novas composições, o que não seria possível através dos processos tradicionais de fusão e sinterização.

O método sol-gel permite a obtenção de uniformidade de composição química dos produtos pois os materiais de partida são misturados em soluções líquidas. A uniformidade entre os grãos e dentro dos grãos, contribui, também, para o elevado desempenho das cerâmicas funcionais.

O processo sol-gel possibilita a fabricação de fibras e filmes de recobrimento, não conseguidos por outros processos.

MACKENZIE (1984) menciona o grande encolhimento do sol e do gel durante a cura e o longo tempo de processamento como os maiores problemas do processo. Outros pontos citados são o alto custo das matérias primas; a existência de resíduos de carbono, hidroxila e poros no produto final, além da toxicidade das soluções orgânicas empregadas.

### QUADRO 3.3

#### ALGUMAS VANTAGENS DO MÉTODO SOL-GEL

- |    |  |
|----|--|
| 1. | Sínteses à baixas temperaturas                               |
| 2. | Produto puro   |
| 3. | Preparo de materiais com novas composições                   |
| 4. | Compósitos óxidos com composição uniforme                    |
| 5. | Possibilidade de obtenção de fibras e filmes de recobrimento |
| 6. | Aumento de produtividade                                     |
| 7. | Utilização do gel, vidro e estados policristalinos           |
| 8. | Possível combinação com outros materiais                     |

FONTE - SAKKA & YOKO, 1991. p.224.

### 3.2 Perspectivas

O processo sol-gel tem atraído a atenção de pesquisadores em várias áreas da ciência e da tecnologia dos materiais pelo potencial da sua aplicação na fabricação de elementos ópticos e dispositivos ópticos integrados, filtros cerâmicos, membranas, eletrodos, supercondutores, materiais magnéticos, catalíticos e nanoestruturados, recobrimentos antioxidantes e anticorrosivos, materiais compósitos e biomédicos (SAKKA & YOKO, 1991, PUCETTI & LEBLANC, 1996; BRINKER & SCHERER, 1990; WILSON & PATEL, 1993; TSIONSKY et al. 1994). Também a área de ciências planetárias se beneficia de materiais especiais obtidos através da tecnologia sol-gel (TSOU, 1995).

CARLSON et al. (1995) relatam a viabilidade econômica do uso de aerogéis de sílica obtidos pelo processo sol-gel no armazenamento de energia, na filtração de gases e como suportes de catalisadores. No entanto, a maior expectativa é o uso dos aerogéis como isolantes térmicos, já que esses materiais apresentam a mais baixa condutividade térmica dentre os materiais sólidos, não são inflamáveis (aerogéis inorgânicos) e não contêm halogênios.

São mostrados em seguida alguns exemplos de novas áreas onde a tecnologia sol-gel está sendo empregada: biogéis, catalisadores, nanocompósitos e processamento sol-gel bidimensional.

### **3.2.1 Biogéis**

A encapsulação de enzimas, outras proteínas e moléculas orgânicas em matrizes sol-gel tem sido um campo ativamente estudado e avaliado para uso em aplicações como sensores químicos, catalisadores biológicos e novos materiais ópticos (CHUNG et al., 1995).

Pela primeira vez em 1990, químicos da Universidade de Jerusalém relataram a encapsulação de espécies biológicas dentro de matrizes de sílica. (AVENIR et al., 1990).

A FIG. 3.1 mostra como a encapsulação sol-gel envolve o aprisionamento de enzimas ou outras moléculas dentro de um gel no transcórrer da polimerização, resultando em uma distribuição uniforme das moléculas retidas ao longo da matriz inorgânica vítrea (CHUNG et al., 1995).

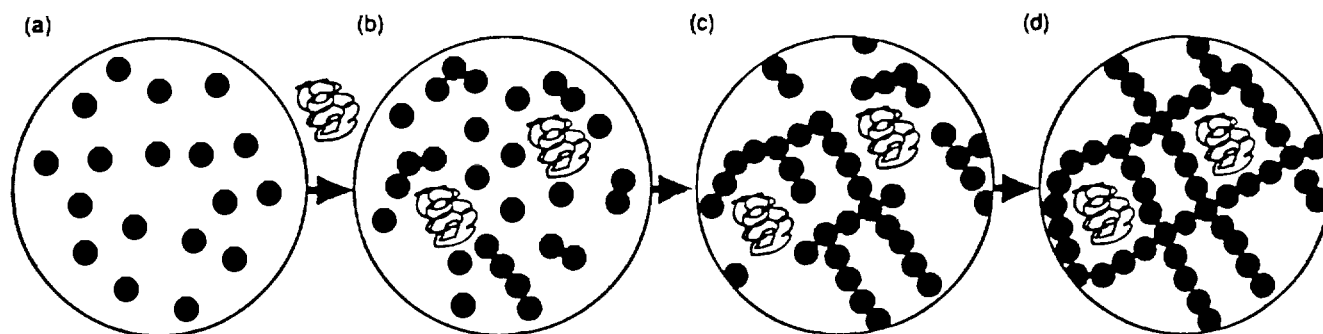


FIGURA 3.1 - Aprisionamento de uma proteína em uma matriz de sílica durante a polimerização sol-gel. (a) Formação das partículas do sol durante a hidrólise e policondensação. (b) Adição da proteína ao sol. (c) O crescimento do reticulado começa a aprisionar as moléculas de proteína. (d) As moléculas de proteína estão imobilizadas no gel.

FONTE - DAVE et al., 1994. p.1122A.

LIVAGE (1996) descreve os avanços e as perspectivas do uso de materiais híbridos - moléculas orgânicas e biológicas associadas a reticulados de sílica - no campo dos biomateriais.

Moléculas biológicas ("biomolecules") ou células retêm sua atividade biológica quando encapsuladas dentro de matrizes sol-gel. As espécies biológicas estão associadas com óxidos resistentes e aparentemente são protegidas pelos vidros porosos contra a agressão externa (pH, temperatura, anticorpos, etc.) (LIVAGE, 1996).

As proteínas ou enzimas são fundamentais na fabricação de sensores ópticos e eletroquímicos. Estas substâncias têm a capacidade de formar ligações químicas com alta especificidade, apresentando absorções ou fluorescência características que constituem a base para a obtenção de um sensor óptico biológico (BLYTH et al. 1995).



De acordo com AVENIR et al. (1990), o acondicionamento de enzimas (catalisadores biológicos responsáveis pelas reações químicas nos seres vivos) dentro de matrizes sol-gel apresenta as seguintes vantagens:

- as enzimas são retidas sem a formação de ligações covalentes que poderiam levar à desnaturação do sítio ativo;
- a cinética das enzimas imobilizadas através do processo sol-gel é semelhante a dos substratos solúveis em água;
- o tamanho dos poros pode ser controlado de modo a evitar a lixiviação das enzimas;
- as matrizes sol-gel apresentam estabilidade em relação ao calor, produtos químicos e fotodegradação, além disso, sua ação protetora aumenta a estabilidade das enzimas encapsuladas;
- os materiais sol-gel podem ser obtidos em várias formas (vidros ópticos transparentes, filmes, fibras, microesferas, etc).

O QUADRO 3.4 mostra algumas enzimas imobilizadas através do processo sol-gel para uso como catalisadores ou sensores biológicos.

QUADRO 3.4  
ENZIMAS ENCAPSULADAS EM MATRIZES SOL-GEL

Enzima	Matriz sol-gel
fosfatase ácida	SiO <sub>2</sub>
fosfatase alcalina	SiO <sub>2</sub>
aspartase	SiO <sub>2</sub>
L-amino ácido oxidase	TiO <sub>2</sub> - celulose
glucose oxidase	SiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZrO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> - celulose
peróxido de hidrogênio	SiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Cu-Zn superóxido dismutase	SiO <sub>2</sub>
catalase	SiO <sub>2</sub>
chitinase	SiO <sub>2</sub>
urease	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> - celulose
tripsina	SiO <sub>2</sub>
lipase	SiO <sub>2</sub> -RSi(OMe) <sub>3</sub>

FONTE - LIVAGE, 1996. p.419.

Outros exemplos da aplicação da encapsulação de materiais biológicos em matrizes vítreas pelo método sol-gel são a imobilização da mioglobina, hemoglobina/mioglobina, mioglobina-Mn, glucose oxidase/NADH e oxalato oxidase/NADH para uso respectivamente como sensor para oxigênio dissolvido, CO, NO, glucose e oxalato (GHUNG et al. 1995; DAVE et al. 1994).

LIVAGE (1996) relata experiências efetuadas com reações antígeno-anticorpo dentro de matrizes sol-gel, estendendo o campo de aplicações à área de imunologia.

Microorganismos como células de levedo usadas na fermentação de cervejas e na fabricação de pães, podem ser imobilizadas dentro de matrizes sol-gel.

Ilhotas pancreáticas encapsuladas e transplantadas, apresentaram ótimos resultados no tratamento de cobaias (ratos) com diabetes (LIVAGE, 1996).

### **3.2.2 Catalisadores**

A versatilidade das técnicas sol-gel permite o controle da textura, composição, homogeneidade e propriedades estruturais dos sólidos, tornando possível a fabricação de materiais catalíticos com formas variadas e em diversas naturezas.

De acordo com CAUQUI & RODRIGUEZ-ISQUIERDO (1992), o desenvolvimento de um trabalho mais sistemático permitirá que a técnica sol-gel se torne uma ferramenta comum para a síntese de materiais catalíticos novos e com propriedades aprimoradas. Já WARD & KO (1995) consideram o uso do processo sol-gel uma área promissora na fabricação de sistemas catalíticos multicomponentes.

O grande número de aerogéis preparados como catalisadores ou suportes de catalisadores mostra a potencialidade do processo sol-gel (QUADRO 3.5).

## QUADRO 3.5

CATALISADORES EM POTENCIAL E SUPORTES DE CATALISADORES  
OBTIDOS VIA SOL-GEL

Óxidos simples		
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MoO <sub>2</sub>
NiO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CuO
PbO	CeO <sub>2</sub>	
Óxidos binários		
NiO-SiO <sub>2</sub>	NiO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO-MgO
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO-ZrO <sub>2</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	CuO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>
MoO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	
ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	CuO-SiO <sub>2</sub>	
Óxidos terciários		
NiO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	NiO-SiO <sub>2</sub> -MgO
NiO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub> -CoO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Metal - óxido		
Pt-SiO <sub>2</sub>	Ni-SiO <sub>2</sub>	Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ni-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni-SiO <sub>2</sub> -MgO	Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cu-SiO <sub>2</sub>	CuO-MgO	Ni-MoO <sub>2</sub>
Pt-MoO <sub>2</sub>	Pt-SiO <sub>2</sub>	Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pd-SiO <sub>2</sub>	Cu-ZrO <sub>2</sub>	Cu-ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
Rh-MgO	Rh-TiO <sub>2</sub>	Ru-SiO <sub>2</sub>
Ru-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Sn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

FONTE - SCHWARZ et al., 1995. p. 486.

### 3.2.3 Nanocompósitos

O preparo de compósitos apresentando “ultra-heterogeneidade” ou “nano-heterogeneidade” abriu nova direção na pesquisa sol-gel, já que todo trabalho era efetuado na obtenção da “ultra-homogeneidade” (KOMARNENI, 1992).

Os nanocompósitos sol-gel são classificados por KOMARNENI (1992) em quatro categorias:

- nanocompósitos com composições e estruturas diferentes (duas ou mais fases sólidas com a mesma composição, mas estruturas diferentes);
- nanocompósitos de géis com fases precipitadas (obtidos pelo crescimento de fases cristalinas extremamente finas dentro dos poros de uma estrutura de gel previamente preparada);
- nanocompósitos de xerogéis com fases metálicas e
- nanocompósitos de géis inorgânicos e moléculas orgânicas.

Estes nanocompósitos podem ser usados na fabricação de materiais estruturais ou eletrocerâmicos (por exemplo, capacitores de camadas múltiplas), filmes finos epitaxiais, vidros fotocromáticos, novos materiais catalíticos, ópticos, ópticos não lineares e condutores para uso em dispositivos ópticos, laser e sensores químicos, etc.

De acordo com ROY (1993), os materiais nanocompósitos constituíram-se , nos últimos anos em uma parte importante na síntese de novos materiais com aplicações nas áreas de mecânica, óptica, magnetismo e eletricidade.

### 3.2.4 Processo sol-gel bidimensional

MORIGUCHI et al. (1995) relatam um novo processo *sol-gel bidimensional* para a obtenção de nanofilmes semicondutores. O método consiste na formação do filme policondensado hidrolisado na interface ar/água. Em seguida é efetuada a deposição do filme em um substrato pelas técnicas de Langmuir-Blodgett e a densificação (aquecimento) do material formado.

De acordo com os autores, o método pode ser, em princípio, aplicado à síntese de filmes de óxidos metálicos com espessura nanométrica desde que se empreguem precursores e agentes quelantes adequados às reações de hidrólise e condensação na interface ar/água, de um modo controlado bidimensionalmente.

A novidade deste procedimento é que a hidrólise pode ocorrer na parte superior e inferior do filme de uma maneira controlada, FIG. 3.2. Além disso, o processo possibilita o controle da espessura mínima do filme na escala de nanômetros e não na escala de microns, como ocorre nos processos tradicionais (TAKAHASHI et al., 1988).

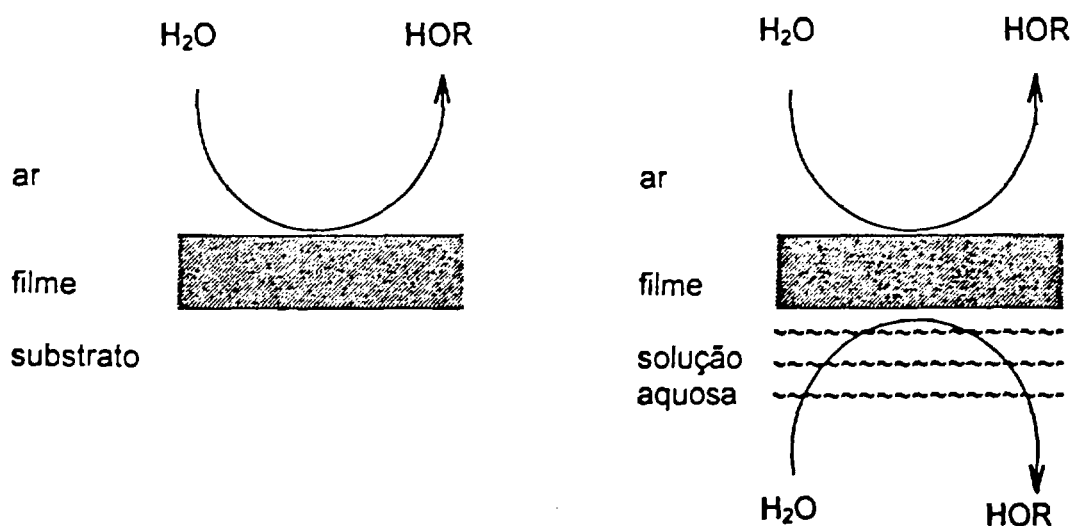
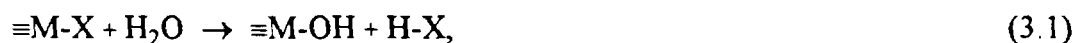


FIGURA 3.2 - Direção da hidrólise no preparo de filmes de acordo com o processo tradicional (esquerda) e o processo da solução sol-gel bidimensional (direita).

FONTE - REUTER & BRANDHERM, 1995. p.1578.

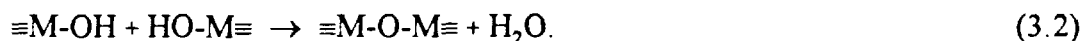
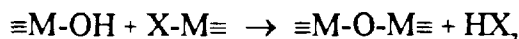
### 3.3 Química do Processamento Sol-Gel

A maior parte dos trabalhos na área da tecnologia sol-gel utiliza alcóxidos como precursores. Eles são uma fonte de monômeros inorgânicos, geralmente solúveis nos solventes mais empregados no processo, como os álcoois de baixo peso molecular. Além disto, existe a possibilidade de controlar a reação por meio do controle químico da hidrólise (Equação 3.1) e da condensação e não através da química dos colóides ou da superfície (SCHMIDT, 1988).



M = metal ou Si; X = ligante reativo como um halogênio, OR, NR<sub>2</sub>, acilato.

A Equação 3.2 mostra as reações de condensação mais importantes: a condensação de dois grupos M-OH ou a reação de M-X com M-OH.



A química dos processos semelhantes a estes, deve ser controlada mais facilmente do que a química dos colóides envolvendo a presença de cargas na superfície ou espécies adsorvidas nas superfícies das partículas. Comparada com a rota que usa os colóides como materiais de partida, a rota alcóxido, utilizando-se de monômeros reativos, tende a ser mais vantajosa, pelo menos na primeira etapa das reações (SCHMIDT, 1988).

SCHMIDT (1988) aponta as vantagens potenciais do processo sol-gel, partindo dos precursores alcóxidos, para a síntese de materiais:

- facilita a purificação dos precursores;
- facilita a distribuição homogênea dos precursores;
- facilita a introdução dos elementos ao nível de traço;
- permite o controle químico das reações;
- permite a formação de um "pré-reticulado" inorgânico em solução;
- permite a introdução de grupos orgânicos permanentes em solução (isto leva à obtenção de materiais inorgânico-orgânicos);
- permite a densificação de sólidos inorgânicos em temperaturas comparativamente mais baixas (devido aos "pré-reticulados");
- permite o ajuste das viscosidades adequadas aos recobrimentos;
- permite o preparo de novas composições vítreas (temperaturas mais baixas de processo);
- permite a síntese de pós cerâmicos ativos.



Existe um grande envolvimento da química nas diversas etapas do processamento sol-gel dos materiais:

Etapas do processamento sol-gel	Área da química envolvida	
precursores	química de coordenação, química inorgânica, química orgânica,	monômeros latentes
	química dos colóides, química inorgânica,	colóides
hidrólise	química dos organometálicos, química inorgânica, físico-química,	
condensação	química inorgânica, química dos colóides, química dos polímeros,	
gelação	química dos colóides, química inorgânica, físico-química,	
secagem	química inorgânica,	
densificação	química orgânica,	
aquecimento	engenharia química,	
incorporação de substâncias orgânicas	química orgânica.	

FONTE - SCHMIDT, 1988. p.53.

O número possível de precursores, o número de possibilidades de composições e o número de parâmetros das reações dentro das diferentes etapas levam a um número muito grande de variáveis, indicando a existência de um processo químico extremamente complexo.

Além disto, a caracterização dos mecanismos das reações, dos intermediários e dos polímeros, é uma tarefa muito difícil, apesar do uso intensivo de técnicas analíticas modernas como a espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier-FTIR, a ressonância magnética nuclear-RMN, a cromatografia gasosa-CG, a espectrometria de massas-MS, a espectroscopia Raman, a espectroscopia laser, a microscopia eletrônica de varredura-MEV, a microscopia eletrônica de transmissão-MET, a espectrometria de raios X de ângulo pequeno-SAXS, entre outras.

Freqüentemente, um sistema (uma reação), uma vez iniciado, por exemplo, através da hidrólise, não pode ser interrompido, ainda que não se adicione mais água. Os rearranjos dos oligômeros ou polímeros podem acontecer durante um longo tempo; em um estado insolúvel posterior aparecem estruturas tridimensionais entrelaçadas ou partículas, que não podem ser determinadas através dos métodos tradicionais de análise de polímeros.

A complexidade é causada principalmente pelos numerosos parâmetros envolvidos na síntese dos materiais pelo processo sol-gel. De acordo com SCHMIDT (1988), os três grupos de parâmetros mais importantes que influenciam as propriedades dos materiais são:

- composição,
- reação (do início até a formação do gel),
- processamento (após a formação do gel).

Conforme SCHMIDT (1988), a composição nominal do material pode ser definida pelas substâncias de partida, mas vários fatores podem influenciar a composição final do produto. Quando os alcóxidos com baixos pontos de ebulição são usados como precursores, pode haver a evaporação de compostos voláteis durante a reação sol-gel.

Outra possibilidade para a perda do material de partida é a reação incompleta de um composto que reage lentamente, como o  $\text{Si(OR)}_4$ , especialmente em meio neutro. Reações colaterais, também podem afetar as composições bem como a homogeneidade dos produtos finais.

Na síntese de materiais, é necessária a definição dos parâmetros relacionados diretamente com as propriedades do material desejado. Este estudo multidisciplinar envolve muitas vezes, além da química a engenharia química, a ciência dos materiais, a mineralogia, a física e ainda a engenharia e a ciência da computação.

### **3.3.1 Formação do gel**

No processo sol-gel busca-se, em geral, obter a distribuição mais homogênea dos componentes durante a etapa de gelação, independente da forma final do material a ser produzido (por exemplo pequenas partículas como pós cerâmicos, filmes ou monolitos). A eventual "não-homogeneidade" desejada, como a separação de fases ou formação de fases cristalinas pode ser, em geral, facilmente introduzida através de tratamento térmico.

Analisando a formação de géis de sílica, alumina e de titânia SCHMIDT (1988) observou que o processo é baseado parcialmente na capacidade dos formadores de reticulados em obter um reticulado inorgânico semelhante a um gel. Pode-se dizer, mais uma vez, que o número de parâmetros envolvidos é muito grande para permitir uma pesquisa sistemática de um número representativo de sistemas. As principais variáveis são: o elemento, o solvente, as condições da reação (pH e temperatura), a composição, a seqüência da adição dos diferentes compostos e o tipo dos precursores.

### 3.3.2 Precursores

No processo sol-gel, os precursores têm que ser solúveis no meio da reação e suficientemente reativos para participarem do processo de formação do gel. Assim os componentes formadores de reticulados - monômeros ou colóides - têm de ser reativos após o preparo de uma solução ou de um sol coloidal homogêneo (um sol com partículas de tamanho suficientemente pequeno para se obter uma distribuição adequada dos componentes).

Para os colóides estáveis, a neutralização das cargas da superfície - ponto isoelétrico - leva à gelação incluindo as seguintes reações:

- neutralização das cargas superficiais;
- agregação;
- aumento da condensação pelos grupos reativos da superfície;
- gelação (acompanhada de um grande aumento na viscosidade), levando a um gel sólido.

Diversas substâncias podem ser usadas como precursores:

- *sais*: o papel do ânion deve ser levado em consideração, os sais com ânions que se decompõem com facilidade como os nitratos, acetatos e formiatos são preferíveis, podendo, também, serem usados sais formadores de reticulados como o  $ZrO(NO_3)_2$ ;
- *óxidos*: especialmente os modificadores de reticulados, como os óxidos de potássio e de sódio;
- *hidróxidos*;
- *complexos*: são compostos quelados empregados por razões de solubilidade ou para alterar a reatividade dos precursores;

- *alcóxidos, acilatos, aminas*: entre esses precursores, os alcóxidos são os mais usados no processo sol-gel, pois são disponíveis comercialmente para os elementos mais importantes. Sua química básica é bem conhecida devido aos trabalhos de BRADLEY, MEHROTA e GAUR (1978).

É muito difícil prever o tipo de precursor a ser utilizado para um determinado objetivo. A reatividade de um precursor não depende somente da sua natureza química, mas também das condições das reações.

### 3.3.3 Hidrólise, condensação e homogeneidade

As considerações seguintes referem-se principalmente à hidrólise de alcóxidos, embora possam ser usadas soluções coloidais, com as devidas restrições quanto à homogeneidade.

A reação de hidrólise pode ser considerada como uma fonte de monômeros reativos ou oligômeros. Ainda que não se tenha uma confirmação, parece ser uma norma que um formador de reticulados deva ser introduzido, pelo menos parcialmente por um precursor hidrolisável (SCHMIDT, 1988).

O uso de sais ou de óxidos solúveis como precursores depende do sistema; em composições onde o silício esteja presente, devem ser usados ésteres de silício, caso não seja possível o uso da rota coloidal (uso de sóis de silício). Não existem sais monoméricos ou óxidos de silício solúveis. Os ésteres de silício não são suficientemente solúveis em água, deste modo são usados solventes orgânicos.

Os parâmetros termodinâmicos essenciais são o solvente, a temperatura, os complexos ligantes e os valores do pH. Além disto, a seqüência de adição das substâncias ou a taxa de adição de H<sub>2</sub>O, podem ser extremamente importantes.

Estes parâmetros estão, também, relacionados com a questão da homogeneidade. A taxa de hidrólise é uma das etapas mais importantes com relação às propriedades do sol e do gel, já que a hidrólise é a reação que produz o monômero reativo.

A homogeneidade em um sistema de um só componente, embora não muito estudada, pode ser relacionada com a distribuição de lacunas dentro do sólido, por exemplo poros ocupados com gases ou com ligantes.

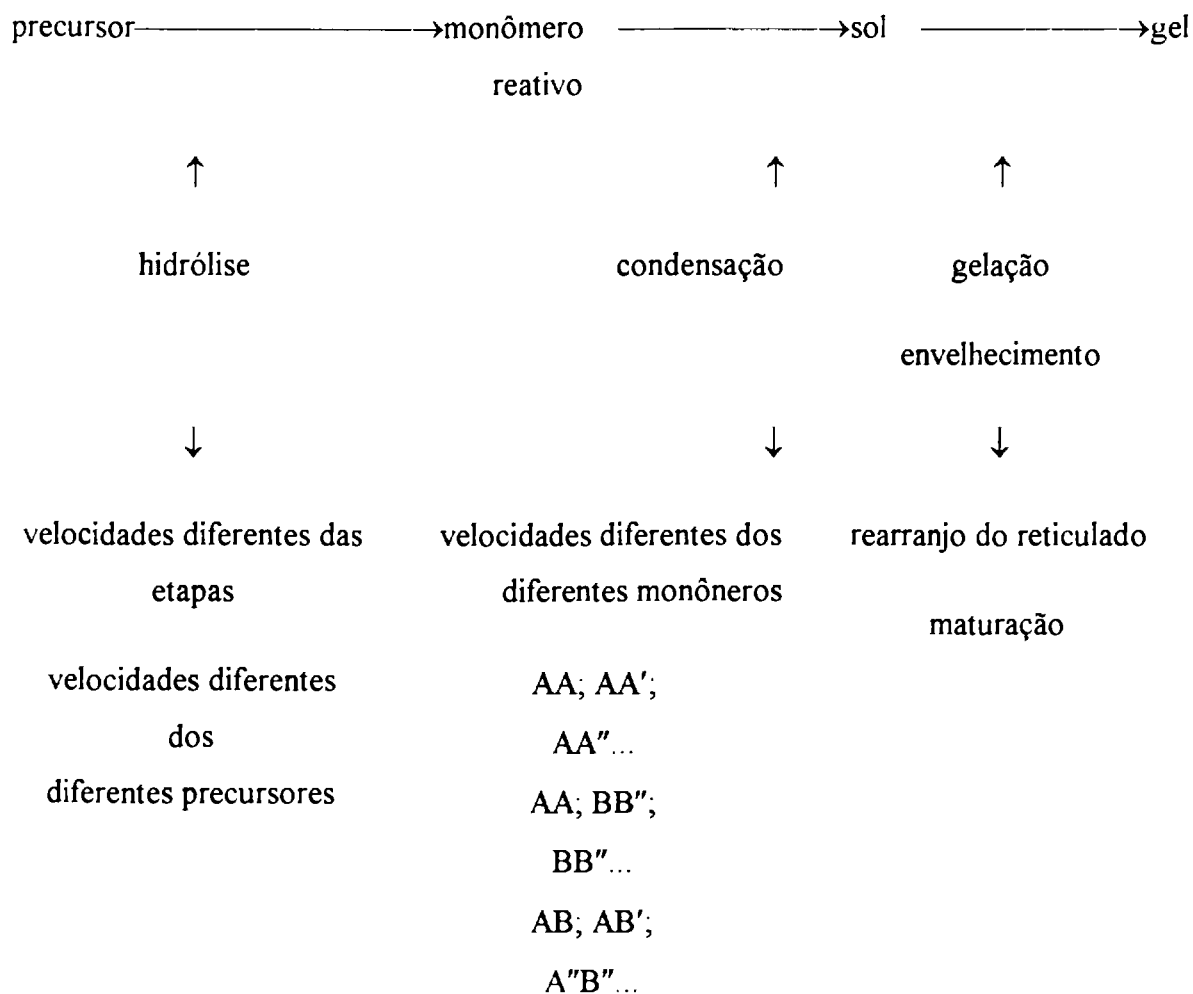
Quanto maior o poro, mais heterogêneo o material pode ser considerado. Os poros mais largos diminuem as taxas de densificação ou sinterização. Mais uma vez, o tipo de precursor e as condições da reação são os fatores que mais influenciam as características do produto final.

Nos sistemas multicomponentes, a microestrutura e os defeitos estruturais baseados em uma distribuição não aleatória, semelhante à distribuição dos diferentes elementos podem levar à heterogeneidade do produto.

De um modo geral, a taxa de hidrólise depende dos tipos dos precursores, já que os diferentes monômeros reativos são produzidos com velocidades diferentes. A condensação está quase sempre vinculada intimamente à hidrólise.

As variações nas velocidade observadas para cada mecanismo são muito grandes, tendo como principais fatores as cargas no meio (solvente), a estrutura do substrato, a natureza do nucleófilo e a natureza do grupo abandonador (CRAM & HAMMOND, 1970).

A FIG. 3.3 indica as conexões entre a hidrólise, a condensação e as velocidades (taxas).



A...A''...: monômero A com diferentes estados de hidrólise (por exemplo  $A \equiv \text{SiOH}(\text{OR})_3$

$A'' \equiv \text{Si}(\text{OH})_2(\text{OR})_2$ ).

B: monômero

FIGURA 3.3 - Conexões entre a hidrólise, a condensação e as velocidades das reações.

FONTE - SCHMIDT, 1988. p.58.

A complexidade desses processos torna claro que é extremamente difícil analisar os rendimentos e as estruturas destes reticulados multicomponentes tridimensionais.

Para se obter uma maior homogeneidade, é necessário dominar a taxa do crescimento dos diferentes componentes do reticulado, mas até o presente, não foi ainda estabelecido o controle cinético preciso da condensação nos sistemas multicomponentes.

Um melhor conhecimento da hidrólise e da cinética da condensação em sistemas multicomponentes seria muito útil nas pesquisas sobre a homogeneidade e assuntos correlatos, mas devido à complexidade dos sistemas e aos problemas analíticos, poucos dados são disponíveis (SCHMIDT, 1988).

Ainda de acordo com o mesmo autor, é possível controlar as velocidades das reações dos alcóxidos pela adição controlada da água, pela geração (produção) controlada de água, pela "pré-hidrólise" controlada dos componentes que reagem lentamente e pela escolha adequada do solvente. Todas estas etapas ainda precisam de um estudo mais sistemático para que suas influências sejam melhor compreendidas.

Em muitos casos, a condensação não pode ser separada da hidrólise. A condensação é considerada a etapa mais importante em relação à estrutura do polímero sintetizado e das suas propriedades no processamento (SCHMIDT, 1988). Variações estruturais em uma composição podem eventualmente ser eliminadas por um tratamento térmico.

Em um sistema multicomponente, a condição ideal leva a uma distribuição aleatória dos elementos, mas as diferenças na natureza química e na reatividade fazem com que os sistemas tendam a alcançar os estados termodinamicamente mais estáveis.

Uma das maiores dificuldades na síntese de materiais com o uso das técnicas sol-gel é a obtenção de géis com altos teores de óxidos (alta densidade) já que o encolhimento durante a densificação deve ser mantido tão baixo quanto possível.



Nos sistemas multicomponentes, variações nas velocidades de hidrólise/condensação podem levar a não homogeneidade intrínseca do sistema, causando diferenças nas reatividades para a densificação ou sinterização.

### **3.3.4 Secagem, envelhecimento e processamento**

O papel da química nas etapas posteriores à gelação está voltado principalmente aos aspectos de homogeneidade e pureza dos materiais. Nos processos de obtenção dos géis de SiO<sub>2</sub> e vidros, observa-se o aparecimento de tensões durante a secagem. As tensões devem-se à presença de líquidos nos poros dos sólidos bifásicos nos géis preparados pelo processo sol-gel. O líquido é removido durante a secagem e o gradiente de concentração da fase líquida eleva a tensão superficial, com a formação de trincas na superfície (SCHMIDT, 1988).

A interação química (ou física) dos líquidos com as paredes dos poros é uma das causas principais das forças capilares e da formação de tensões.

A principal interação é a presença da hidroxila (OH<sup>-</sup>) nas paredes dos poros, formando ligações de hidrogênio com a água. As interações dependem dos seguintes fatores:

- tamanho dos poros: os poros menores interagem mais eficazmente do que os poros maiores;
- temperatura: o acréscimo da temperatura aumenta a difusão sem aumentar as forças capilares;
- estado químico das paredes dos poros: número de grupos OH<sup>-</sup> ou número de outros grupos hidrofílicos;
- forma dos poros e interconexões: por exemplo forma cilíndrica, pescoço de garrafa.

A rigidez do reticulado atua de modo a evitar a relaxação. O encolhimento do material é uma resultante da estabilidade mecânica, da capacidade de relaxação e das forças capilares.

A adição de substâncias orgânicas aos sóis dos alcóxidos (DCCA-aditivos químicos para o controle da secagem) é uma das técnicas usadas para controlar a pressão de vapor nos poros, a distribuição do tamanho dos poros e as tensões da secagem (HENCH, 1985).

Outra possibilidade é a incorporação de grupos hidrofóbicos diretamente ao átomo de silício (em géis contendo  $\text{SiO}_2$ ).

O uso de formadores de reticulados orgânicos ou modificadores de reticulados orgânicos leva à formação de materiais híbridos inorgânico-orgânicos com esqueletos inorgânicos. A utilização dos processos de hidrólise e polimerização de silanos monoméricos permitiu a SCHMIDT e seus colaboradores (1982) obterem materiais sólidos contendo grupos organofuncionais como carboxi, ciano, aldeídos e epoxi, entre outros, introduzidos através de várias reações.

O processamento sol-gel pode ser influenciado pelos grupos orgânicos por meio de:

- fatores estéreos;
- reatividade de grupos orgânicos;
- conectividade reduzida do reticulado;
- comportamento diferente na densificação.

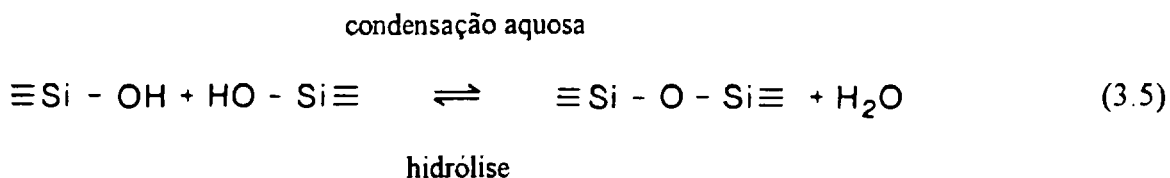
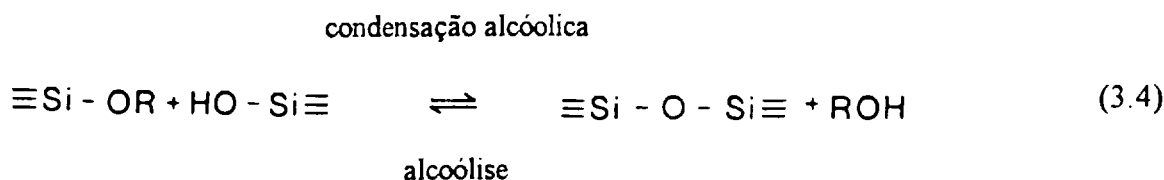
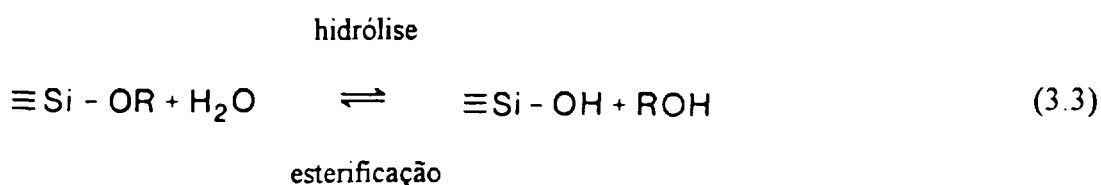
### **3.4 Hidrólise e Condensação de Alcóxidos de Silício**

A maneira tradicional de preparar polímeros inorgânicos utiliza compostos poliméricos cristalinos ou amorfos. Este processo exige o uso de altas temperaturas, já que é necessária a clivagem térmica das ligações poliméricas para a formação de novos compostos (SCHMIDT & SCHOLZE, 1985).

O uso de mecanismos comuns de ligações cruzadas - policondensação, poliadição, polimerização - permite, também, a preparação de polímeros inorgânicos e orgânicos, através de precursores monoméricos (SCHMIDT & SCHOLZE, 1985).

O processamento sol-gel mais comum para a obtenção de vidros ou cerâmica vítrea utiliza alcóxidos monoméricos como precursores. Em solução ácida ou alcalina, os alcóxidos são hidrolisados e condensados, formando substâncias poliméricas com ligações M-O-M (M  $\equiv$  metal). No nível funcional, são geralmente usadas três reações para descrever o processo sol-gel (BRINKER, 1988; BRINKER & SCHERER, 1990).

Nas equações seguintes, M  $\equiv$  Si e R é um grupo alquila C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>.



As estruturas dos vidros no processo sol-gel evoluem seqüencialmente como o produto de reações sucessivas de hidrólise e condensação (e as reações reversas de esterificação e despolimerização alcóolica ou hidrolítica, Equações 3.3, 3.4, 3.5).

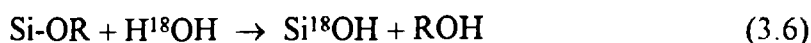
Na hidrólise, Equação 3.3, os grupos alcoxila OR são substituídos pela hidroxila OH. Em seguida, ocorre a formação das ligações siloxano Si-O-Si e a obtenção de álcoois ROH, Equação 3.4 ou a produção de água, Equação 3.5. De um modo geral, as reações de condensação, Equações 3.4 e 3.5, iniciam antes de se completar totalmente a hidrólise, Equação 3.3.

A razão molar (r) H<sub>2</sub>O : Si, na Equação 3.3 varia de menos de 1 a mais de 50 e as concentrações dos ácidos ou das bases variam de 0,01 a 7 M, dependendo do produto final desejado.

As variações nas condições da hidrólise e da condensação afetam profundamente as estruturas dos silicatos obtidos pelo processo sol-gel: a hidrólise catalisada por ácidos, com razões molares baixas forma sóis "poliméricos" com pouca ramificação; a hidrólise catalisada em meio básico, com razões molares altas, leva à formação de sóis "particulados" altamente ramificados. Condições intermediárias produzem estruturas compreendidas entre estes dois extremos (BRINKER, 1988; BRINKER & SCHERER, 1990).

### 3.4.1 Hidrólise

A hidrólise processa-se através do ataque nucleofílico do oxigênio da água ao átomo de silício, ocorrendo a substituição dissociativa de um grupo OR por um grupo OH (SCHMIDT & SCHOLZE, 1985). O estudo feito por KHASKIN (1952) usando H<sup>18</sup>OH é a evidência experimental deste mecanismo (Equação 3.6): a água marcada isotopicamente reage com o tetraetilortossilano, em meio ácido ou básico produzindo somente álcool não marcado (isento de O-18).



A hidrólise ocorre com mais facilidade na presença de agentes homogeneizadores (álcoois, dioxano, tetrahydrofurano - THF, acetona).

Muitos fatores influenciam a cinética de hidrólise e condensação e os sistemas são consideravelmente mais complexos do que os representados nas equações simplificadas 3.3 a 3.5.

Várias espécies estão presentes em solução e além disto, a hidrólise e a policondensação ocorrem simultaneamente (HENCH & WEST, 1990).

#### 3.4.1.1 Efeitos do catalisador

O processo de gelação dos alcóxidos metálicos envolve reações de hidrólise e polimerização. O efeito do catalisador nestas reações é complexo, dependendo não somente do pH, mas também dos mecanismos de reação de cada agente catalítico (POPE & MACKENZIE, 1986).

Os ácidos minerais e a amônia são os catalisadores mais usados no processo sol-gel, empregando-se, ainda o ácido acético, aminas, KOH, KF, HF, alcóxidos de titânio, alcóxidos de vanádio e óxidos (BRINKER, 1988; BRINKER & SCHERER, 1990).

Os efeitos de doze catalisadores: HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>4</sub>OH, HBr, HI, KBr, KF, KCl e KI na hidrólise e na velocidade de condensação, correlacionadas com o tempo de gelação e algumas propriedades do gel de sílica foram estudados por POPE & MACKENZIE (1986).

O QUADRO 3.6 resume os principais mecanismos catalíticos envolvidos na hidrólise e polimerização do TEOS (tetraetilortossilicato).

## QUADRO 3.6

CATALISADORES E PRINCIPAIS MECANISMOS CATALÍTICOS ENVOLVIDOS  
NA HIDRÓLISE E POLIMERIZAÇÃO DO TEOS

Catalisador (condições)	Reação de hidrólise	Reação de polimerização
HF, KF (todos os pH)	substituição nucleofílica do ânion fluoreto ( $S_N2-Si$ )	substituição nucleofílica do ânion fluoreto ( $S_N2-Si$ )
HCl, HBr, HI, HNO <sub>3</sub> (pH>2)	reação eletrofílica do íon hidrônio ( $H_3O^+$ )	substituição nucleofílica do íon hidroxila
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> COOH (pH>2)	possível reação $S_Ni-Si$ em adição à substituição eletrofílica do íon hidrônio	substituição nucleofílica do íon hidroxila
NH <sub>4</sub> OH	substituição nucleofílica do íon hidroxila	substituição nucleofílica do íon hidroxila
KCl, KBr, KI (pH>2)	substituição nucleofílica do ânion respectivo ( $S_N2-Si$ )	substituição nucleofílica do íon hidroxila
HCl, HBr, HI, KCl, KBr, KI, CH <sub>3</sub> COOH, HNO <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH<2)	substituição nucleofílica do flúor introduzido através das impurezas (traço) aos mecanismos postulados para valores mais altos de pH	

FONTE - POPE & MACKENZIE, 1986. p.196.

Algumas conclusões gerais podem ser tiradas do estudo desenvolvido:

- catalisadores diferentes produzem variações significativas nas propriedades dos géis secos e calcinados;
- os tempos de gelação e algumas propriedades dos géis não dependem somente do pH da solução, mas também do mecanismo catalítico do catalisador;
- os géis catalisados pelo flúor apresentam um tempo rápido de gelação devido à substituição nucleofílica do flúor e conseqüente hidrólise e polimerização dos sítios de reação (POPE & MACKENZIE, 1986).

#### 3.4.1.2 Efeitos estéricos e indutivos

AELION et al. (1950) observaram nos estudos de hidrólise de silicatos de etila que a natureza dos grupos alcóxila ligados ao átomo de silício influenciavam acentuadamente a velocidade das reações de hidrólise. De acordo com HENCH & WEST (1990), pode-se dizer, como uma regra geral, que quanto maior e mais volumoso o grupo alcóxido, mais lenta é a reação.

A substituição de grupos alquila por grupos alcóxila aumenta a densidade de elétrons no silício BRINKER (1988) descreve os efeitos indutivos de substituintes ligados ao silício (FIG. 3.4): a hidrólise, substituição de OH por OR, ou a condensação, substituição de OSi por OR ou OH, diminuem a densidade eletrônica no silício.

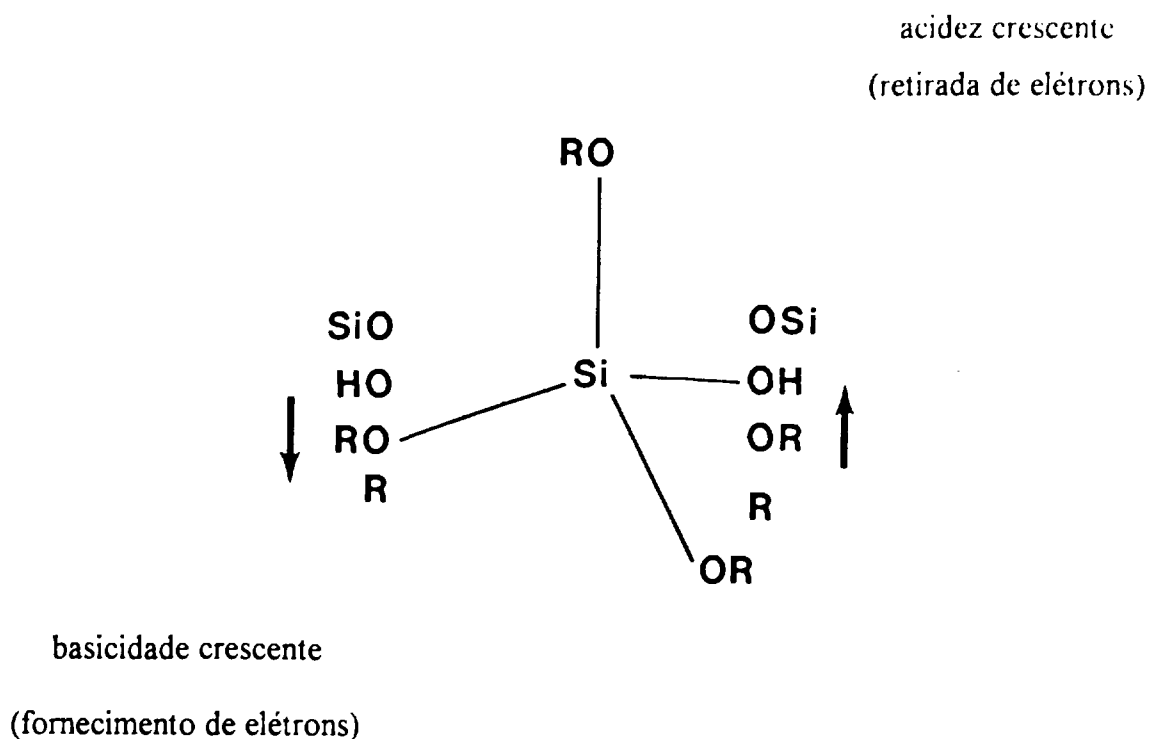


FIGURA 3.4 - Efeitos indutivos dos substituintes ligados ao silício, R, OR, OH ou OSi.  
 FONTE - BRINKER, 1988. p. 34.

Em meio ácido, um grupo retirador de elétrons diminui a velocidade de hidrólise e em meio básico, a presença de um grupo eletrofílico pode acelerar as reações de hidrólise e condensação (BRINKER, 1988; BRINKER & SCHERER, 1990).

#### 3.4.1.3 Efeitos do solvente

No processo sol-gel, os solventes são adicionados para evitar a separação das fases líquido - líquido nos estágios iniciais das reações de hidrólise e para controlar as concentrações de silicato e água que influenciam a cinética da gelação (BRINKER & SCHERER, 1990).

Recentemente, os efeitos dos solventes estão sendo estudados no contexto dos aditivos químicos para o controle da secagem - DCCA, usados junto com o álcool, para facilitar a secagem dos géis monolíticos, sem que haja a formação de trincas.



O trabalho pioneiro de ORCEL & HENCH (1984) descreve o uso da formamida como DCCA e a sua influência no processo de gelação e estabilidade dos géis resultantes.

Na escolha dos solventes, a polaridade, o momento dipolo e a disponibilidade de prótons lábeis (prótons que podem ser facilmente removidos) são propriedades importantes a serem consideradas.

Solventes mais polares como a água, álcoois e a formamida são usados na solvatação de silicatos tetrafuncionais usados no processo sol-gel (BRINKER & SCHERER, 1990). Solventes menos polares como o dioxano ou o tetrahidrofurano são usados em sistemas parcialmente hidrolisados.

Os sistemas estabilizados eletrostaticamente são favorecidos pelo uso de solventes com momento dipolo baixo (BRINKER & SCHERER, 1990).

A água e o metanol são denominados solventes próticos (solventes contendo hidrogênio ligado ao oxigênio ou nitrogênio, suficientemente ácidos para formarem ligações de hidrogênio). Os solventes apróticos não contêm hidrogênio ácido (MORRISON & BOYD, 1992).

Numa reação onde são usados solventes apróticos, que não formam ligações de hidrogênio, os íons hidroxila se tornam nucleófilos mais fortes. (BRINKER & SCHERER, 1990).

Os solventes próticos dissolvem os reagentes e os colocam em contacto com os substratos (moléculas que vão reagir, os alcóxidos, por exemplo); também os equilíbrios químicos das reações de hidrólise, condensação alcóolica e condensação aquosa, indicados na equações 3.3, 3.4 e 3.5, são afetados pelo uso dos solventes próticos (BRINKER & SCHERER, 1990; MORRISON & BOYD, 1992).

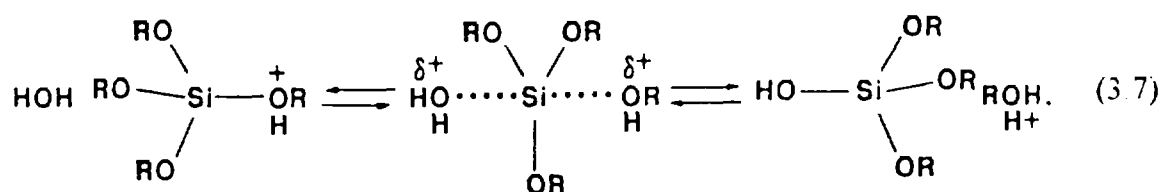
### 3.4.1.4 Mecanismos

Tendo como base os estudos de cinética das reações, os efeitos estéreos e indutivos dos grupos funcionais nos precursores, os efeitos dos solventes e catalisadores na etapa de polimerização e o uso intensivo de novas técnicas analíticas e de cálculo, foram propostos vários modelos para explicar as reações que ocorrem na hidrólise das substâncias orgânico-metálicas contendo silício, no processo sol-gel (BRINKER, 1984; BRINKER & SCHERER., 1990; HENCH & WEST, 1990; KAY & ASSINK, 1988; JADA, 1987; HOLMES, 1990; JOHNSON et al., 1989).

Um dos mecanismos mais aceitos é a reação de substituição nucleofílica bimolecular do silício  $S_N2$ -Si, envolvendo intermediários ou estados de transição pentacoordenados.

Numa reação em meio ácido, ocorre, numa primeira etapa, uma rápida protonação do grupo alcóxila, a densidade eletrônica do silício diminui, tornando-o mais eletrofílico, mais susceptível a um ataque pela água.

No estado de transição, a água ataca o silício e adquire uma carga parcial positiva. O alcóxido protonado tem a carga positiva reduzida proporcionalmente, tornando o álcool um bom grupo abandonador. A etapa final ocorre com o deslocamento do álcool, acompanhado pela inversão da configuração do silício tetraédrico:



O estado de transição pode ser visto como uma estrutura onde o silício está ligado parcialmente à água e ao álcool; a ligação Si-OH não está totalmente formada e nem a ligação Si-ORH está completamente rompida. As ligações HO--H e OR--H estão com o maior afastamento possível; os três grupos OR e o Si estão em um único plano, com o ângulo de ligação de  $120^\circ$ . As ligações Si-OR estão distribuídas como os aros em uma roda, com as ligações Si...OH H e Si...OR H ao longo do eixo, Equação 3.7.

HOLMES (1990) dá um visão geral do campo complexo das reações de substituição nucleofílica do silício, fazendo uma analogia, quando possível, com as reações similares dos compostos de fósforo. São estudados os mecanismos de reação envolvendo espécies pentacoordenadas, os efeitos das diferentes estruturas e grupos abandonadores.

SOMMER & FRYE (1960 a,b), SOMMER et al. (1961; 1964 a,b,c; 1967 a,b,c) estudaram de maneira sistemática a estereoquímica de substituição do silício assimétrico em substâncias orgânico-silício. Nas pesquisas foram usados monômeros opticamente ativos  $R'_x Si(OR)_{4-x}$ . Os dados obtidos foram provenientes de mais de duzentas reações.

Nos compostos com bons grupos abandonadores como o  $Cl^-$  ou  $-OCOR$ , as reações ocorreram com inversão de configuração. Já os compostos com grupos abandonadores fracos como  $-H$ ,  $-OCH_3$  ou  $-OH$ , tinham a estereoquímica predominante dependente de diversos outros fatores como a polaridade do solvente e a natureza do catalisador.

Numa ampla revisão dos estudos estereoquímicos das reações de substituição nucleofílica do silício, envolvendo trabalhos experimentais e análises de diversas teorias, CORRIU & GUERIN (1980) abordaram os seguintes tópicos:

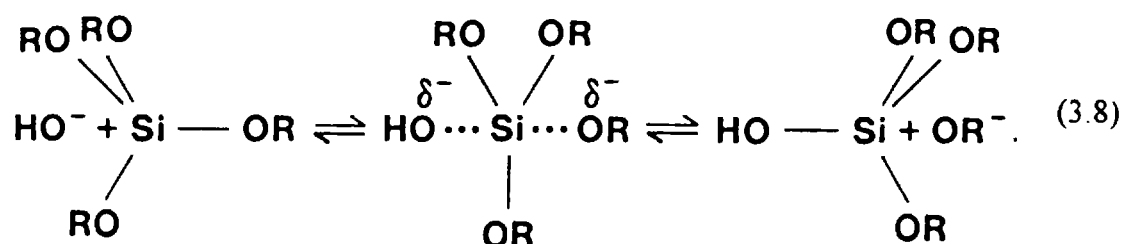
- participação do íon  $R_3Si^+$  (ion silicônio) como intermediário da reação;
- papel das espécies intermediárias com coordenação 5 nas reações de deslocamento do silício;
- influência da natureza do nucleófilo;
- influência do grupo abandonador na estereoquímica;
- influência das estruturas dos organossilanos na estereoquímica e
- geometria do ataque do nucleófilo ao silício.

BASSINDALE & TAYLOR (1989) descrevem mecanismos de reações nucleofílicas de compostos organossilícicos abordando, entre vários tópicos, a hidrólise de ésteres, com o envolvimento de alcóxidos.

APELOIG (1989) reviu os vários aspectos teóricos da química do silício com ênfase na metodologia *ab initio*, de ligações, geometrias, estruturas eletrônicas de compostos organossilícicos, mencionando também compostos inorgânicos contendo silício.

Na reação em meio básico ocorre, numa primeira etapa, uma rápida dissociação da água. O íon hidroxila produzido (nucleófilo) ataca o silício (BRINKER, 1988; BRINKER & SCHERER, 1990).

Para explicar as reações que ocorrem em meio básico, ILER (1979) propõe um mecanismo  $S_N2\text{-Si}$  onde a hidroxila desloca a alcoxila, ocorrendo a inversão da configuração

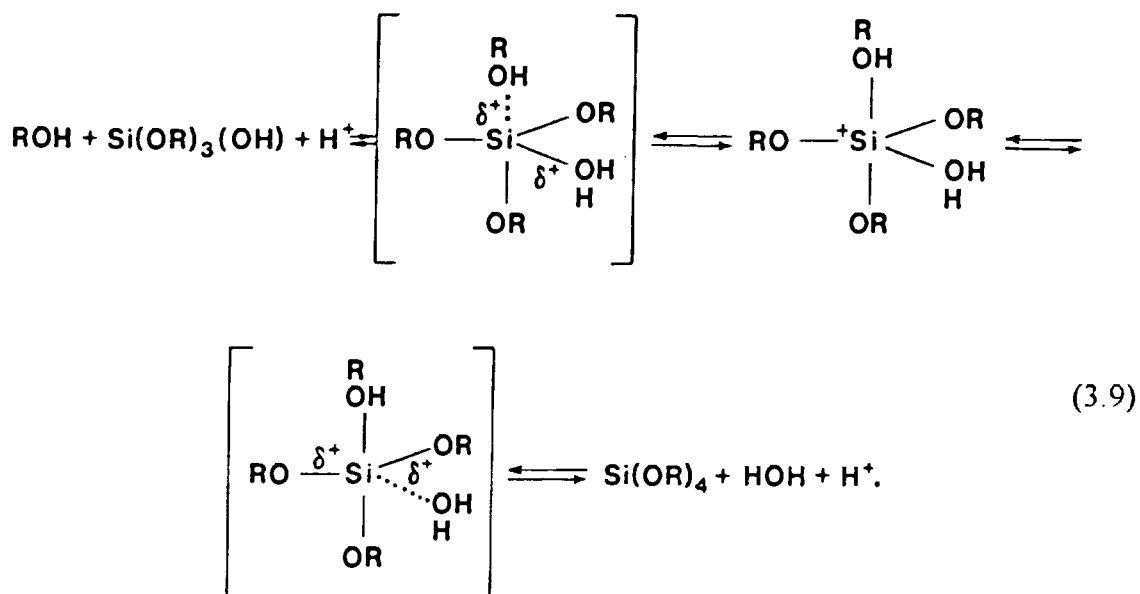


No estudo da estereoquímica do silício assimétrico, SOMMER et al. (1967d) observaram que nas reações do  $\text{R}_3\text{SiF}$  com compostos organometálicos de Li predominava a formação de compostos com a retenção da configuração, em vez da inversão, como acontecia nas reações com o  $\text{R}_3\text{SiCl}$ .

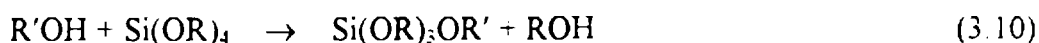
Para explicar a diferença dos resultados, SOMMER et al. (1967d) propuseram a ocorrência de mecanismos quase-cíclicos envolvendo intermediários pentacoordenados  $S_N2^{**}\text{-Si}$  (etapa de formação do estado de transição) e  $S_N2^*\text{-Si}$  (etapa de decaimento do estado de transição), para as reações com retenção de configuração. Este mecanismo é muito sensível aos efeitos estéreos e indutivos, pois o silício adquire um carga formal negativa (BRINKER, 1988; BRINKER & SCHERER, 1990).

### 3.4.1.5 Transesterificação e reesterificação

O reverso da reação de hidrólise é a reesterificação ou alcoolise, Equação 3.3; este processo ocorre, provavelmente, através de mecanismos similares aos das reações diretas:  $S_N2-Si$ ,  $S_N2^{**}-Si$  ou  $S_N2^*Si$  (BRINKER & SCHERER, 1990); um mecanismo provável da reação é



A reação de transesterificação, onde uma hidroxila desloca um grupo alcoxila formando uma molécula de álcool, é o método usado comumente para a produção de vários alcóxidos de silício (BRADLEY et al., 1978):



No processamento sol-gel, a transesterificação ocorre muitas vezes quando os alcóxidos são hidrolisados em soluções alcoólicas contendo diferentes grupos alquila (BRINKER & SCHERER, 1990). De acordo com BRINKER & SCHERER (1990), a transesterificação dá-se através de uma reação de deslocamento nucleofílico similar à reesterificação, envolvendo o deslocamento de uma molécula de álcool em lugar da água.

### 3.4.2 Condensação

A polimerização para formar ligações siloxano ocorre através de uma reação de condensação produzindo álcool, demonstrada na Equação 3.4, ou de uma reação de condensação produzindo água, expressa na Equação 3.5.

KELTS et al. (1986) estudaram através da espectroscopia de ressonância magnética de  $^1\text{H}$  e  $^{29}\text{Si}$  o processo envolvido na hidrólise e na condensação de alcóxidos, variando diversos parâmetros da reação como o pH, a razão água : alcóxido, o tipo de alcóxido, o solvente e a adição de um segundo óxido formador de reticulado.

De acordo com estes estudos, o processo global de polimerização pode ser interpretado como ocorrendo através da formação de oligômeros lineares por meio de ramificações e formações de reticulados ou pela formação de oligômeros cíclicos que se incorporam em um reticulado polimérico. A interpretação mais consistente segue o modelo do crescimento linear.

BRUNET & CABANE (1993) estudaram a população de oligômeros do TMOS obtidos pela condensação de monômeros hidrolisados estequiometricamente. As concentrações dos dímeros, trímeros e tetrâmeros das diferentes substâncias variam com a concentração dos íons  $\text{H}^+$ . Em valores mais baixos de pH, os monômeros são consumidos mais rapidamente do que os oligômeros e as espécies cíclicas são formadas em número mais rápido.

#### 3.4.2.1 Efeitos dos solventes e catalisadores

Nos sistemas sol-gel, os ácidos minerais, a amônia, os hidróxidos dos metais alcalinos e os ânions fluoreto são os catalisadores mais usados. O estudo dos efeitos dos catalisadores é complicado pelo aumento da acidez provocada pelos grupos silanol formados no transcorrer das reações de polimerização (BRINKER & SCHERER, 1990).

Nos sistemas aquosos e nos sistemas mistos álcool-água, o HF em pequenas concentrações possui um efeito notável na velocidade de polimerização. A TAB. 3.1 ilustra este efeito.

TABELA 3.1

TEMPOS DE GELAÇÃO E SOLUÇÕES PH PARA SISTEMAS COM TEOS  
USANDO DIFERENTES CATALISADORES

Catalisador	Concentração (mol.: TEOS)	pH Inicial da Solução	Tempo de Gelação (hora)
HF	0,05	1,90	12
HCl	0,05	0,05 <sup>a</sup>	92
HNO <sub>3</sub>	0,05	0,05 <sup>a</sup>	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05	0,05 <sup>a</sup>	106
HOAc	0,05	3,70	72
NH <sub>4</sub> OH	0,05	9,95	107
sem catalisador	---	5,00	1000

FONTE - BRINKER & SCHERER, 1990. p.118.

<sup>a</sup> Entre 0,01 e 0,05

KELTS et al. (1986), BRINKER et al. (1984), POUXVIEL et al. (1987) e HENCH & WEST (1990) entre outros, descreveram os efeitos dos catalisadores em reações de condensação de silicatos que ocorrem no processo sol-gel.

Utilizando a espectroscopia Raman, a microscopia eletrônica e a espectrometria UV-VIS, ARTAKI et al (1986) fizeram uma pesquisa abrangente e sistemática, empregando como aditivos orgânicos a dimetilformamida, a acetonitrila e o dioxano além da água, do metanol e da formamida, no estudo do processo de polimerização sol-gel.

Da pesquisa efetuada, ressaltaram as seguintes conclusões:

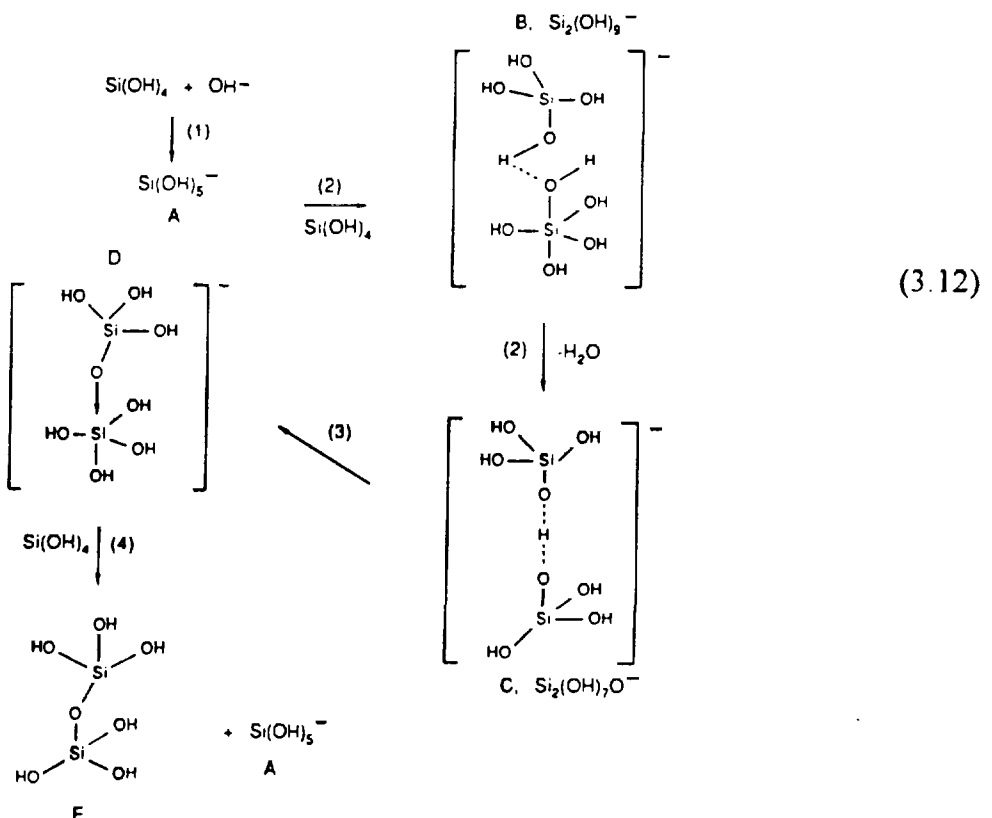
- o meio onde ocorre a reação de condensação é de importância fundamental na determinação do estado estrutural antes e após a gelação;
- o tamanho e a forma das partículas poliméricas produzidas na presença dos vários solventes dependem fortemente das ligações de hidrogênio e das interações eletrostáticas no sistema sol-gel.

### 3.4.2.2 Mecanismos

Para explicar a condensação de sistemas silicatos em meio aquoso, ILER (1979) propôs um mecanismo envolvendo o ataque nucleofílico por um silanol desprotonado a um silicato neutro:



JOHNSON e colaboradores (1989) propuseram um mecanismo para a condensação envolvendo um silicato aniônico com pentacoordenação:





Esta condensação provavelmente ocorre através do ataque nucleofílico de um grupo  $\text{H}_3\text{O}_2\text{Si-O-}$  a um outro silício tetracoordenado, criando um dímero contendo um silício pentacoordenado e a liberação subsequente de uma hidroxila para formar um dímero estável com 2 átomos de silício tetracoordenados.

Usando um modelo molecular dinâmico clássico, MARTIN & GAROFALINI (1994) simularam a polimerização do ácido silícico  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Foram analisados os mecanismos envolvidos no processo de condensação.

O mecanismo observado na simulação corresponde ao comumente aceito (reação  $\text{S}_\text{N}2\text{-Si}$ , com um estado de transição pentacoordenado), constatando-se pela primeira vez a dependência da coordenação do oxigênio não formador de ponte (non-bridging oxygen - NBO) com o hidrogênio; com o número de oxigênios formando ponte em torno dos átomos de silício pentacoordenados e com o momento atômico.

### 3.5 Cinética das Reações

De acordo com ASSINK & KAY (1988), vários enfoques têm sido dados à síntese de materiais através do processo sol-gel, porém não está totalmente desenvolvida uma descrição cinética detalhada dos mecanismos das principais reações químicas envolvidas. Os estudos cinéticos detalhados dessas reações constituem-se em uma área de pesquisa ativa, podem levar a uma melhor compreensão dos processos nos níveis molecular e atômico, além de propiciar um maior conhecimento das etapas de condensação-agregação-gelação que ocorrem nos estágios iniciais do processo sol-gel.

O estudo da cinética química é importante no estabelecimento das rotas e na confirmação de mecanismos de reações e contribui, também, para elucidar o papel dos catalisadores e os efeitos estéricos e de indução química (ASSINK & KAY, 1991).

As velocidades relativas das reações de hidrólise, condensação, reesterificação e dissolução devem ser previstas e controladas para que se determine a evolução estrutural do material a ser produzido (COLTRAIN & KELTS, 1994).

Para ARTAKI et al. (1985), os principais fatores que afetam a cinética da polimerização da transformação do sol em gel e as características estruturais dos géis resultantes são os alcóxidos precursores, o pH do meio, a concentração do Si na solução, a proporção água/alcóxido e a temperatura da reação. Entretanto, os parâmetros ótimos da solução que dão origem à transição sol → gel mais favorável requerem, quase invariavelmente, períodos excessivamente longos de gelação.

Com o objetivo de reduzir o tempo de gelação, sem afetar as características dos géis produzidos, ARTAKI et al. (1985) utilizaram pela primeira vez o sinal da ressonância magnética nuclear do Si-29, (RMN de  $^{29}\text{Si}$ ) para estudar a cinética do processo sol-gel em pressões de 1 bar até 5 kbar. Os espectros resultantes foram analisados para monitorar quantitativamente o tempo de evolução de todas as espécies condensadas em solução durante os estágios iniciais da reação de polimerização. O excessivo alargamento das bandas e a diminuição da intensidade dos sinais de RMN impediram as medidas durante os estágios finais da polimerização, que antecedem a gelação. Os estudos demonstraram haver uma dramática aceleração na velocidade das reações de condensação, não sendo observadas alterações nos mecanismos de policondensação.

DAMRAU & MARSMANN (1994) estudaram a hidrólise de intermediários oligoméricos no processo sol-gel. Os autores partiram de reações de hidrólise de monômeros, oligômeros lineares e do ciclotetrassiloxano para deduzir um sistema de equações diferenciais, cujas soluções permitiram a determinação das constantes de velocidade das reações. Com os dados obtidos, fizeram uma análise da influência do fator estérico e da eletronegatividade dos grupos substituintes nas reações de hidrólise.

POXVIEL et al. (1987) pesquisaram a cinética e o mecanismo das reações de hidrólise e condensação do tetraetilortossilicato.

O estudo foi efetuado através da RMN de  $^{29}\text{Si}$ , constatando-se que a polimerização era influenciada pelos seguintes parâmetros experimentais:

- alcóxidos precursores, com grupos Si-OR pouco reativos;
- uso de géis precursores com diferentes estruturas moleculares, levando a reações colaterais indesejadas;
- variação do pH, modificando a velocidade de hidrólise e condensação e
- concentração de  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.5.1 Modelo cinético simplificado

Segundo ASSINK & KAY (1988), a cinética das reações sol-gel pode ser formulada em vários níveis de complexidade. No estudo simplificado, são consideradas somente as concentrações dos vários grupos funcionais: alcóxi, silanol e as ligações -O-Si, sem se preocupar com a sua disposição entre os vários átomos de silício. Nesse nível, só três reações químicas são possíveis: hidrólise (3.13), condensação com a formação de água (3.14) e condensação com a formação de álcool (3.15), sendo necessários somente três coeficientes de velocidade para descrever a cinética dos grupos funcionais do sistema (KAY & ASSINK, 1988):



$k_H$ ,  $k_{CW}$  e  $k_{CA}$ , são, respectivamente os coeficientes de velocidade de hidrólise, condensação com a formação de água e condensação com a formação de álcool.

Nessas reações, o coeficiente da velocidade de reação de condensação com a formação de água  $k_{cw}$ , é definido como o coeficiente da velocidade associado à transformação do silanol (SiOH) no grupo funcional representado por um dos átomos de silício da nova ligação formada: silício-oxigênio-silício ((SiO-)Si).

A condensação de dois silanóis para a formação de uma ligação silício-oxigênio-silício resulta na condensação de dois grupos funcionais, Equação 3.16.

$$d[(\text{SiO}) - \text{Si}] / dt = k_{cw}[\text{SiOH}]^2 + k_{cA}[\text{SiOH}][\text{SiOR}] \quad (3.16)$$

Adota-se uma convenção similar para o coeficiente da velocidade da reação de condensação com a formação de álcool,  $k_{cA}$ . Essa convenção conserva o número total de grupos funcionais através de toda a reação (KAY & ASSINK, 1988 e ASSINK & KAY, 1988a).

No modelo cinético dos grupos funcionais, são consideradas as seguintes condições limite: (1) a hidrólise ocorre numa escala de tempo pequena comparada com a condensação e (2) a concentração das ligações Si-O-Si formadas pelas reações de condensação é pequena comparada com a concentração inicial do grupo funcional metoxila (DOUGHTY et al., 1990).

A Equação 3.17 é uma boa aproximação da cinética para este sistema.

$$\frac{d[(\text{SiO})\text{Si}] / dt}{<[\text{SiOH}]>} = (k_{cw} - k_{cA}) <[\text{SiOH}]> + k_{cA}[\text{SiOCH}_3]_0, \quad (3.17)$$

onde:

$d[(\text{SiO})\text{Si}] / dt$  é a velocidade inicial da formação das ligações siloxano (Si - O - Si)

$<[\text{SiOH}]>$  é o valor da concentração média do silanol no período da medida e

$[\text{SiOCH}_3]_0$  é a concentração inicial da metoxila.

Num gráfico da velocidade da concentração inicial dividido por  $\langle [\text{SiOH}] \rangle$  versus  $\langle [\text{SiOH}] \rangle$ , o valor de  $k_{CA}$  pode ser determinado pela intercessão com a ordenada. A inclinação da curva fornece a diferença entre  $k_{CW}$  e  $k_{CA}$  (ASSINK & KAY, 1988 e DOUGHTY et al. 1990).

ASSINK & KAY (1988 e 1991) fizeram uma descrição simplificada das reações de cinética do processo sol-gel. Os seguintes fatos podem ser ressaltados:

- a velocidade de hidrólise, que não pôde ser medida na escala de tempo do experimento, é muito maior do que a velocidade de condensação com a formação de água ou condensação com a formação de álcool: a velocidade da reação é determinada pela velocidade da reação de condensação;
- os valores para as constantes de velocidade das reações de condensação com a formação de água ou de álcool podem ser obtidas medindo-se a velocidade inicial da condensação como função da concentração inicial do silanol;
- as duas reações de condensação observadas são típicas para as condições do processo sol-gel;
- quando a reação é feita com pouca água ( $[\text{SiOH}] < [\text{SiOCH}_3]$ ), predominará a condensação com a formação de álcool e
- para valores de  $[\text{SiOH}]$  elevados, a condensação com a formação de água é favorecida.

A análise cinética da condensação de espécies diméricas  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si-O-Si}(\text{OCH}_3)_2$ , desenvolvida por DOUGHTY et al. (1990), indica que:

- a velocidade da condensação com a produção de água dessas substâncias é aproximadamente 5 vezes mais lenta do que a condensação com a formação de água das espécies monoméricas;
- a condensação com a formação de água é comparável com a das espécies monoméricas e
- as duas reações de condensação ocorrem por rotas de reação diferentes (ou pelo menos apresentam estados de transição diferentes) e não possuem, necessariamente, a mesma reatividade.

### 3.5.2 Modelo cinético do grupo funcional mais próximo

O modelo cinético da especiação química trata a distribuição dos vários grupos funcionais em torno de um só átomo de silício e cada um dos átomos de silício com coordenação 4, só pode formar ligações com os grupos funcionais -OR, -OH e -OSi. Deste modo, existem no nível do grupo funcional mais próximo 15 ambientes químicos locais distintos.

A FIG. 3.5 mostra essas espécies de silicatos foram representadas por KAY & ASSINK (1988) em uma forma matricial, onde o tripleto ordenado (X, Y, Z) representa o número de grupos funcionais ligado ao átomo de silício central.

$\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y(\text{OSi})_z$  e  $X+Y+Z = 4$  é a coordenação do silício.

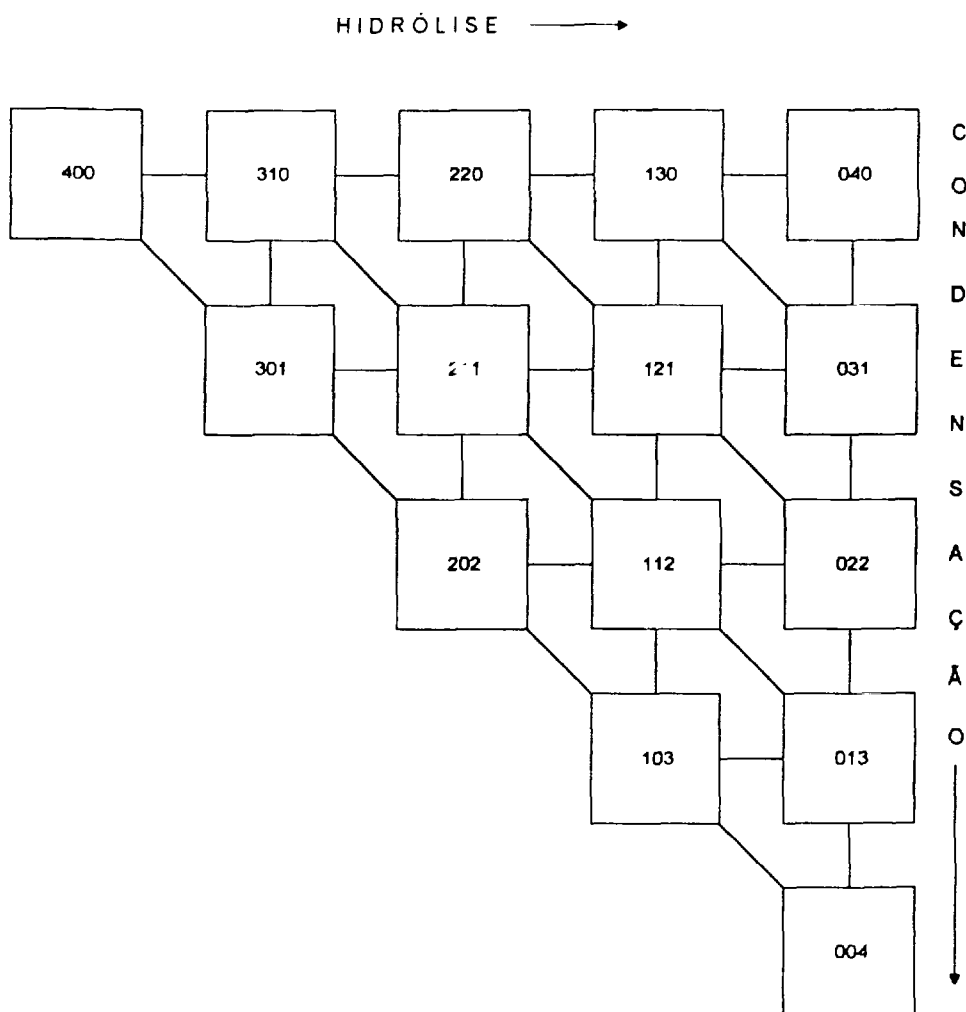


FIGURA 3.5 - Especificação química no nível do grupo funcional mais próximo, apresentada na forma de matriz.

FONTE - KAY & ASSINK, 1988. p.114.

A matriz sol-gel apresentada na FIG. 3.5 mostra todos os ambientes químicos das espécies de silício desde o material de partida o  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , com o símbolo (400) representando o átomo de silício ligado a quatro grupos OR, onde  $X = 4$ ,  $Y = 0$ ,  $Z = 0$ , passando pelo ácido ortossilícico  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , onde (040) representa o átomo de silício totalmente hidrolisado,  $X = 0$ ,  $Y = 4$ ,  $Z = 0$ , até a sílica anidra  $\text{SiO}_2$  (004) no nível do grupo funcional mais próximo.

Nesse nível de especiação, são necessárias 165 constantes de velocidade para descrever as reações diretas de hidrólise, condensação com a formação de água e condensação com a formação de água:  $10 k_H$ ,  $55 k_{CW}$  e  $100 k_{CA}$ .

De modo a reduzir esse problema a um nível operacional prático, ASSINK & KAY (1988a), propuseram o *modelo estatístico da reação*, assumindo que todas as constantes de velocidade de hidrólise e condensação dependem somente da reatividade do grupo funcional e não do ambiente químico na posição do silício. Nesse tratamento simplificado da especiação química, o coeficiente de velocidade de uma dada espécie, em uma reação particular, é simplesmente o produto de um fator estatístico combinatório e o coeficiente da velocidade do grupo funcional apropriado, definido nas Equações 3.13, 3.14 e 3.15.

### 3.5.3 Comentários sobre os modelos cinéticos

O modelo estatístico da reação foi confrontado com medidas, através da RMN de  $^{29}\text{Si}$ , das concentrações dos grupos funcionais em um sistema sol-gel catalisado por ácido:  $\text{Si}(\text{OCH})_4 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$  (ASSINK & KAY, 1988a). O modelo prevê, com sucesso, as concentrações das espécies monoméricas  $\text{Si}(\text{OR})_4$  durante toda a reação. Entretanto, as concentrações das espécies  $\text{Si}(\text{OR})_3(\text{OSi})$  são subestimadas e as concentrações das espécies  $\text{Si}(\text{OR})_2(\text{OSi})_2$  são superestimadas no transcurso das reações.

Estes valores discrepantes entre o modelo estatístico e os resultados experimentais indicam que os efeitos estéricos e/ou indutivos diminuem as velocidades das reações de condensação responsáveis pelo consumo das espécies  $\text{Si}(\text{OR})_3(\text{OSi})$ .

BRINKER & SCHERER (1990), observaram que o modelo estatístico de KAY & ASSINK, parece ser o único a prever a evolução temporal das espécies de silicato durante os primeiros estágios das reações de hidrólise e condensação. Entretanto para ter uma aplicação mais geral, ele deveria ser aprimorado, de modo a considerar os fatores estéricos e indutivos, bem como as reações reversas de reesterificação e a hidrólise das ligações siloxano.



De acordo com COLTRAIN & KELTS (1994), o modelo estatístico se aplica melhor aos processos sol-gel contendo TMOS do que aos que têm como precursores o TEOS, provavelmente por causa do aumento da importância dos fatores estéricos, com o aumento do volume dos substituintes alcoxi.

As constantes de velocidade da reesterificação são diretamente proporcionais ao aumento da substituição das hidroxilas; também as constantes de velocidade de condensação aumentam com o aumento das substituições, mas diminuem com o grau de condensação. Essas tendências relativas são contrárias às previsões baseadas somente nos efeitos indutivos.

As primeiras aplicações do modelo estatístico mostram a complexidade das reações sol-gel e chamam a atenção para o fato de que nenhuma variável pode ser desprezada previamente (COLTRAIN & KELTS, 1994).

### **3.6 Modelos de Estrutura na Etapa de Polimerização**

#### **3.6.1 Introdução**

O interesse no processamento sol-gel da sílica levou ao uso de diferentes técnicas buscando a compreensão das alterações físicas e químicas que ocorrem na hidrólise e na condensação dos alcóxidos de silício. A elucidação das rotas do crescimento molecular na polimerização da sílica, com a identificação dos polissilicatos intermediários é uma etapa importante na compreensão do processo a nível molecular (KLEMPERER et al., 1988).

De acordo com BRINKER et al. (1994), evidências baseadas na RMN de  $^{29}\text{Si}$  e no espalhamento de raios X de ângulo pequeno - SAXS indicam que dependendo das condições das sínteses, a partir de alcóxidos de silício, pode ser preparado um amplo espectro de estruturas, variando de polímeros pouco ramificados até partículas totalmente condensadas (FIG.3.6).

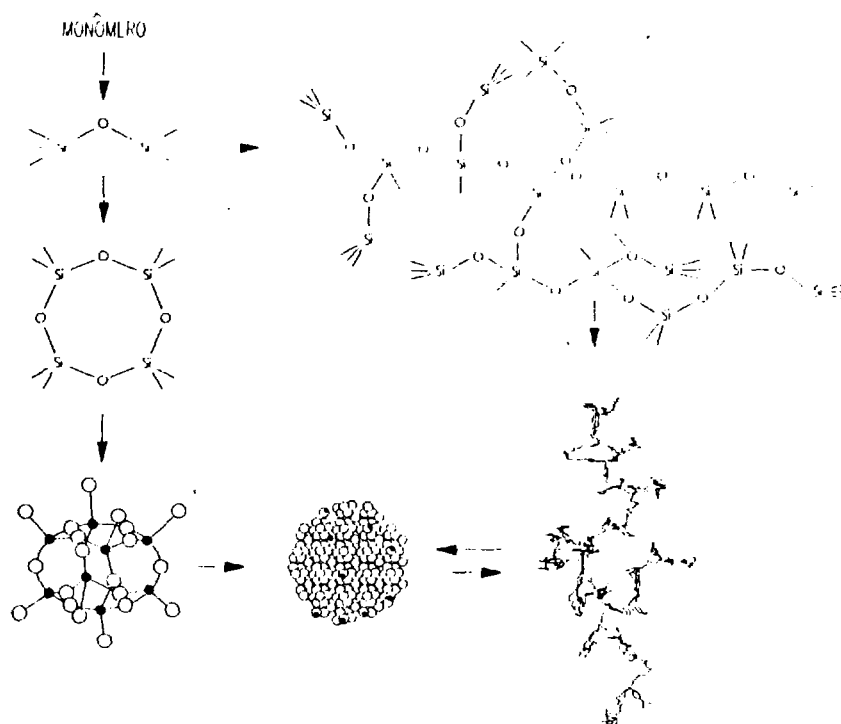


FIGURA 3.6 - Rotas possíveis de condensação na polimerização da sílica.

FONTE - BRINKER et al., 1994. p.86.

A distinção entre polímeros e partículas pode ser feita através da espectroscopia da RMN de  $^{29}\text{Si}$ , tendo como base a distribuição das espécies  $\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y(\text{OSi})_n$ , onde  $x$ ,  $y$ ,  $n$  podem assumir os valores 0, 1, 2, 3, 4, tal que  $x + y + n = 4$ . O espalhamento de raios - X de ângulo pequeno, também é usado com a mesma finalidade (BRINKER et al., 1994), permitindo a caracterização do arranjo geométrico na faixa de 1-1000 nm, na etapa final do processo (DEVREUX et al., 1990).

DEVREUX et al.(1990), usaram dados da RMN de  $^{29}\text{Si}$  e da SAXS para distinguir três fases na condensação dos alcóxidos de silício: a formação de pequenas unidades, o crescimento de agregados e por último a gelificação.

### 3.6.2 Caracterização estrutural dos polissilicatos intermediários

Para a determinação das estruturas dos silicatos em solução, é necessário analisar as espécies formadas nas diferentes escalas de comprimentos, partindo da escala menor constituída pelos vizinhos mais próximos ao silício.

Um grupo alcóxido, uma hidroxila ou um oxigênio ligado em ponte (OSi), passando pela escala intermediária abrangendo as espécies oligoméricas (dímeros, trímeros, tetrâmeros, etc) e estruturas lineares ramificadas ou cíclicas. Finalmente as estruturas densas, com interfaces sólido-líquido bem definidas, porosidade uniforme ou tênues reticulados caracterizados por uma massa ou dimensão fractal superficial (BRINKER & SCHERER, 1990).

Métodos como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear, a espectroscopia Raman e infravermelho, o espalhamento de raios X, de nêutrons e de luz foram usados na caracterização dessas espécies.

As espectroscopias infravermelho e Raman forneceram informações sobre as variações das frequências das ligações -Si-O-Si-, -Si-OH e -Si-O-C- durante o processamento sol-gel da sílica (RAMAMURTHI, 1988; MATOS et al., 1992, NIZNANSKY & REHSPRINGER, 1995).

Os primeiros estágios da hidrólise da sílica foram monitorados através da cromatografia gasosa e da espectroscopia de ressonância magnética multinuclear (Si-29, H-1, C-13, O-17) e os estudos do grau de entrelaçamento e a homogeneidade física efetuados por meio de experimentos de RMN de  $^{29}\text{Si}$  e SAXS.

De acordo com KELTS et al. (1986), o processo sol-gel para a formação de vidros inorgânicos e materiais cerâmicos pode ser estudado no nível molecular, de uma maneira ímpar, através da ressonância magnética nuclear do H-1 e do Si-29.

Usando como material de partida (monômero) o TMOS ou o TEOS, foram encontradas nos diversos experimentos espécies monoméricas hidrolisadas, dímeros e oligômeros, detectando-se no transcorrer da polimerização estruturas de silício mono, di, tri e tetra substituídas.

As diferenças nas reações em função do pH, quantidade de água usada, precursores e solventes puderam ser observadas nos espectros e interpretadas em termos de espécies ou grau de substituição do polímero formado.

Em um trabalho pioneiro, ENGELHARDT et al. (1977) usaram a RMN de  $^{29}\text{Si}$  para demonstrar que o primeiro composto estável da reação de condensação do TMOS em ácido clorídrico diluído não é o ácido dissilícico e sim o ciclotrissilícico e que a condensação prossegue através dos ácidos superiores monocíclicos e policíclicos, resultando em substâncias ramificadas e com ligações cruzadas poliméricas.

HARRIS et al. (1982) desenvolveram uma nova metodologia através da RMN de  $^{29}\text{Si}$  usando, em especial, amostras enriquecidas em Si-29 para a análise da estrutura química de silicatos em solução. Além da informação definitiva sobre a estrutura química de doze espécies, foi estudada a cinética das reações das soluções aquosas de silicatos.

O QUADRO 3.7, mostra os monômeros e oligômeros formados durante a hidrólise e a condensação do TMOS, do TEOS e dos silicatos aquosos em diferentes condições de reação, que puderam ser detectadas através da RMN de  $^{29}\text{Si}$  (BRINKER & SCHERER, 1990).

QUADRO 3.7

## RESSONÂNCIA "Q" OBSERVADA EM SISTEMAS SOL-GEL COM TMOS E TEOS

	Q <sup>0</sup>	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>
TMOS				
-OCH <sub>3</sub> substituído				
monômero Q <sup>0</sup>	x			
dímero (Q <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>		x		
trímero Q <sup>1</sup> Q <sup>2</sup> Q <sup>1</sup>		x	x	
trímero cíclico (Q <sup>2</sup> ) <sub>3</sub>			x	
tetrâmero cíclico (Q <sup>2</sup> ) <sub>4</sub>			x	
tetrâmero linear Q <sup>1</sup> Q <sup>2</sup> Q <sup>2</sup> Q <sup>1</sup>		x	x	
tetrâmero ramificado Q <sup>1</sup> Q <sup>3</sup> Q <sup>1</sup> Q <sup>1</sup>		x		x
TEOS				
-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> substituído				
monômero Q <sup>0</sup>	x			
dímero (Q <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>		x		
trímero Q <sup>1</sup> Q <sup>2</sup> Q <sup>1</sup>		x	x	
SILICATOS AQUOSOS				
-OH substituído				
monômero Q <sup>0</sup>	x			
dímero (Q <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>		x		
trímero linear Q <sup>1</sup> Q <sup>2</sup> Q <sup>1</sup>		x	x	
trímero cíclico (Q <sup>2</sup> ) <sub>3</sub>			x	
hexâmero prismático (Q <sup>3</sup> ) <sub>6</sub>				x
octâmero cíclico (Q <sup>3</sup> ) <sub>8</sub>				x

FONTE - Adaptado de BRINKER & SCHERER, 1990. p.166.

De acordo com a notação  $Q^n$ , adotada por ENGELHARDT et al. (1974 e 1977) proveniente do simbolismo usado na química dos organossilanos, os grupos estruturais dos ácidos silícicos são designados por  $Q$ . O sobrescrito (expoente) numérico dá o número das ligações siloxano ( $SiOSi$ ) que partem do grupo em questão.

Desse modo, o símbolo usado para o monômero é  $Q^0$  e o do dímero é  $(Q^1)_2$ , sendo empregado, também, o símbolo  $Q_2^1$ . O trímero cíclico será designado  $(Q^2)_3$  e  $(Q^1)_4$  é um tetrâmero. Em geral, os grupos em posições terminais e médias da estrutura são indicados como  $Q^1$  e  $Q^2$ , respectivamente e as ramificações como  $Q^3$  (HARRIS & KNIGHT, 1983).  $Q^2$  pode representar um dímero linear ou cíclico,  $(Q^2)_4$  um tetrâmero cíclico (BRINKER & SCHERER, 1990).

As espécies oligoméricas condensadas de silício podem produzir um ambiente extremamente complexo (BRINKER & SCHERER, 1990). Dependendo da extensão da hidrólise, um total de 48 trímeros lineares e 81 tetrâmeros cíclicos, quimicamente diferentes são possíveis (ARTAKI et al., 1985). Desse modo, o uso da RMN de  $^{29}Si$  tem uma aplicação limitada ao estudo dos estágios iniciais do processo de condensação (ARTAKI et al., 1985).

ZERDA et al. (1986) demonstraram que a espectroscopia Raman pode ser usada como ferramenta para prever e monitorar o crescimento de partículas poliméricas no processamento sol-gel. As intensidades relativas do Raman refletem as dimensões das partículas, a forma e o grau de condensação polimérica.

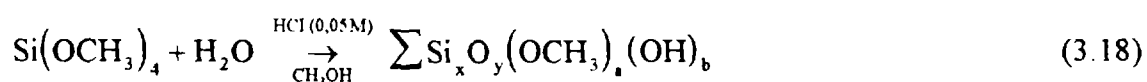
ARTAKI et al. (1985) usaram pela primeira vez as espectroscopias RMN e Raman para o estudo de hidrólise do TMOS. O uso da RMN de  $^{29}Si$  limitou-se ao estágio inicial do processo sol-gel, antes da formação das espécies oligoméricas altamente condensadas. O espalhamento Raman possibilitou a obtenção de dados através de toda a reação, até após a gelação. As diferenças nas massas e nas constantes de força das várias espécies de silício monoméricas parcialmente hidrolisadas permitiram o estudo das diferentes espécies de polímeros de baixa ordem formados.

LIPPERT et al (1988) estenderam o trabalho de ARTAKI et al (1985) e identificaram através da espectroscopia Raman oito produtos intermediários da reação sol-gel do TMOS. O estudo possibilitou uma análise mais detalhada da dependência do pH (nas faixas de 2,5 a 12) nas etapas de hidrólise e condensação.

RAMAMURTHI (1988) desenvolveu um procedimento analítico envolvendo a cromatografia gasosa, a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas - GCMS e a espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}$  e de  $^1\text{H}$  para determinar as estruturas dos polissilicatos intermediários formados durante a polimerização sol-gel.

Na primeira etapa, foram identificadas as estruturas dos polissilicatos de baixo peso molecular ( $1 \leq x \leq 6$  no  $[\text{Si}_x\text{O}_y](\text{OCH}_3)_z$ ) formadas durante a hidrólise parcial de uma solução metanólica de tetrametilortossilicato em condições ácidas e alcalinas. O mesmo procedimento foi aplicado ao estudo da redistribuição de soluções metanólicas do tetrametilortossilicato e do octametiltrissilicato em condições similares de reação.

O uso nos experimentos de quantidades sub-estequiométricas de água (razão água/silício  $< 1$ ) nas reações de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício, evitou a formação de muitas espécies que dificultam enormemente a identificação de substâncias além do estágio de trissilicatos. A reação do tetrametilortossilicato (3 molar) com a água (1,8 molar) em meio ácido, deu origem a uma mistura de ésteres polissilicatos ácidos, Equação (3.18):



A FIG 3.7 mostra alguns exemplos de polissilicatos oligoméricos correspondendo a uma situação onde  $b = 0$  na Equação 3.18.

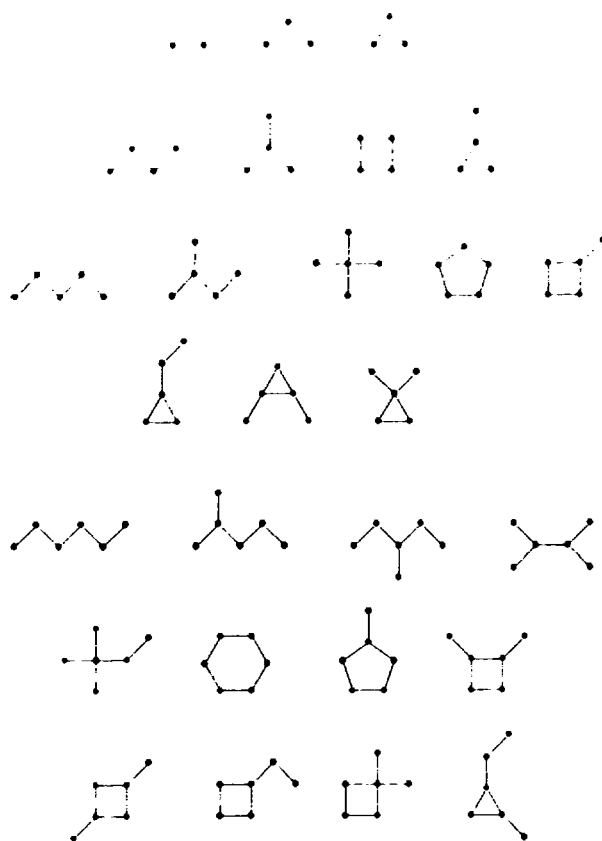


FIGURA 3.7 - Estruturas possíveis de reticulados siloxanos acíclicos e monocíclicos para di, tri, tetra, penta e hexassilicatos.

FONTE - RAMAMURTHI, 1988. p.8.

Os vértices representam os centros de silício em cada reticulado  $Si_xO_y$  e as linhas os átomos de oxigênio entre os centros de silício, com a valência 4 do silício sendo satisfeita pela adição do número necessário de grupos  $OCH_3$ . Por exemplo,  $\bullet - \bullet$  corresponde ao  $(CH_3O)_3Si-O-Si(OCH_3)_3$ .

KELTS & ARMSTRONG (1989) estudaram as estruturas intermediárias formadas nas reações sol-gel do TEOS e do TMOS em baixos valores de pH. Através do ajuste das quantidades de água e ácido, obtiveram o máximo de informações dos experimentos, que foram acompanhados por RMN de  $^{29}Si$ .

No trabalho de KELTS & ARMSTRONG (1989), algumas observações podem ser destacadas:



- nas reações sol-gel, os oligômeros lineares ao atingirem a estrutura de um pentâmero apresentavam pelo menos uma substituição no esqueleto, independente da quantidade de água ou ácido utilizados;
- não foram observadas cadeias lineares de silício dissubstituído além dos tetrâmeros, indicando que esses polímeros podiam formar uma estrutura semelhante a uma partícula, cuja densidade dependia das condições da reação;
- as reações com o TEOS e com o TMOS ocorriam através de estruturas oligoméricas constituídas por trímeros, tetrâmeros, etc lineares e trímeros cíclicos;
- baixas concentrações de água e de ácido levavam à formação de uma hidrólise menos intensa, favorecendo à formação de compostos lineares em detrimento dos compostos cíclicos triméricos.

O trabalho de KELTS & ARMSTRONG (1989) indica, também, que a estrutura dos oligômeros e dos polímeros é um fator determinante nos tempos de gelação dos sóis de TEOS e TMOS e que os polímeros nas reações com o TEOS crescem através de estruturas intermediárias contendo um número muito maior de oligômeros tri e tetra cíclicos. A FIG. 3.8 mostra o esboço da proposta do crescimento polimérico para o TEOS e TMOS em uma reação sol-gel com valores baixos de pH.

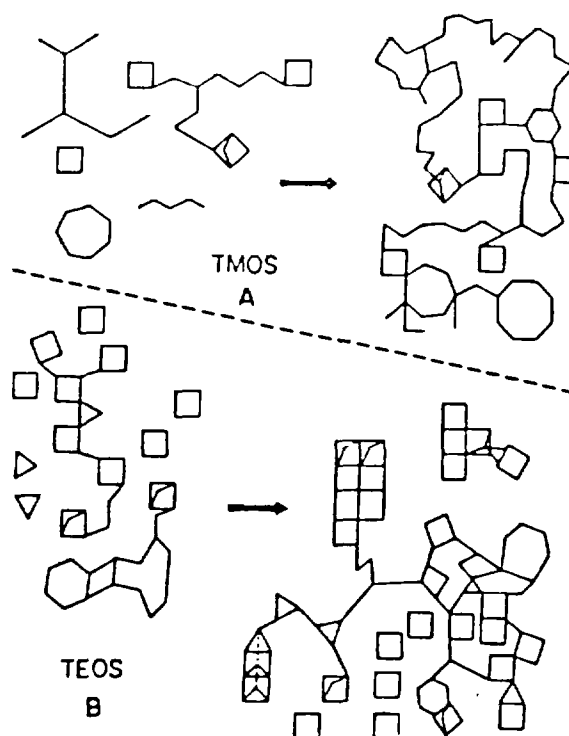


FIGURA 3.8. Esboço do crescimento polimérico sugerido para o TEOS e TMOS em uma reação sol-gel com baixos valores de pH.

FONTE - KELTS & ARMSTRONG, 1989. p.433.

BRUNET & CABANE (1993) estudaram a população dos oligômeros com até 6 átomos de silício na reação de condensação do TMOS. A evolução dessa população é consistente com a hipótese de que as espécies menos condensadas são as mais reativas, observando-se a seguinte ordem na velocidade das reações (3.19) > (3.19) > (3.20):



Esse efeito é mais acentuado para valores mais baixos de pH (0,7) e mais fraco para valores mais altos de pH (3). A ordem da reatividade para das reações, para valores baixos de pH, pode ser explicada pelas cargas dos átomos de silício e dos grupos OR.

Essas cargas parciais são modificadas pela formação das ligações Si-O-Si e conseqüentemente a probabilidade de condensação depende do número de ligações similares que já se formaram no mesmo átomo de silício (LIVAGE et al., 1988).

A velocidade das reações implica no consumo imediato dos monômeros formados, levando a um acúmulo de dímeros e posteriormente de oligômeros cíclicos.

### **3.7 Possibilidades de Controle Nanoestrutural**

Os materiais nanoestruturados são definidos por GLEITER (1995) como sólidos compostos de elementos estruturais, principalmente microcristais (ou cristalitos), com um tamanho característico (pelo menos em uma direção) de poucos nanômetros, apresentando características estruturais particulares que são projetadas e controladas na escala de 1 - 100 nm na forma de partículas, filmes e sólidos volumosos. O volume e os efeitos da interface podem conferir aos materiais nanoestruturados propriedades únicas quando se faz uma comparação entre eles e os materiais com estruturas de tamanhos ou dimensões maiores.

A FIG. 3.9 apresenta os materiais nanoestruturados classificados de acordo com a composição química e a forma de seus constituintes estruturais em doze grupos.

Não foi ainda desenvolvido um modelo atomístico geral dos materiais nanoestruturados que considerasse os vários estágios estruturais gerados pelas técnicas de preparo diferentes, a história tempo-temperatura, o tipo de ligação e a composição química, entre outros fatores. Para SHULL (1993), o *status* nesse campo é mais de questionamento sobre os materiais na escala nanométrica do que de respostas.

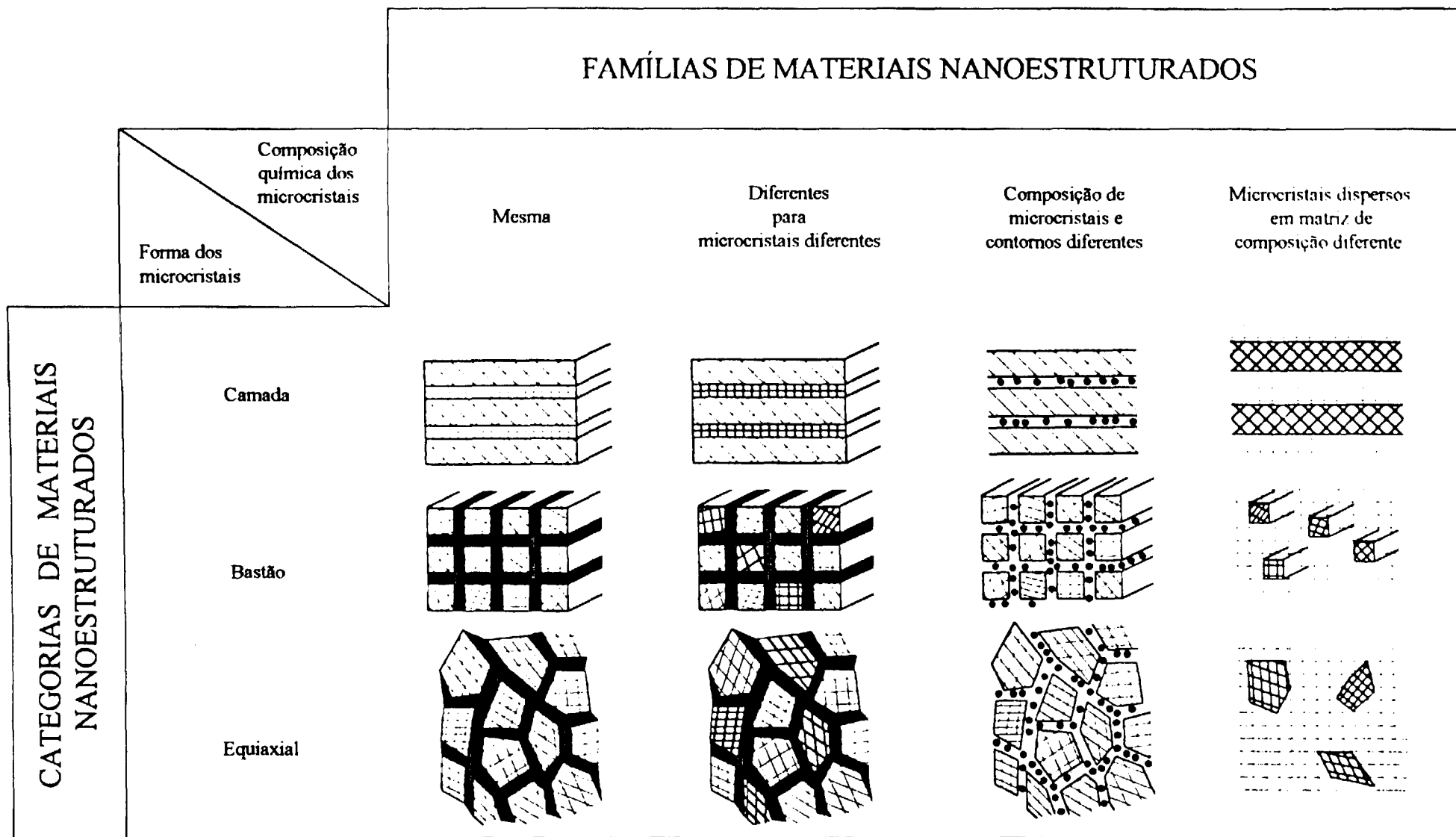


FIGURA 3. 9 Classificação esquemática dos materiais nanoestruturados

FONTE - GLEITER, 1995. p.4

Apesar da pesquisa sobre materiais nanométricos ter sido iniciada há menos de 20 anos, as primeiras aplicações técnicas já estão sendo introduzidas no mercado: materiais duros resistentes ao desgaste para uso em ferramentas e recobrimentos, sensores magnéticos, novos catalisadores, materiais com propriedades elétricas não lineares e propriedades termomagnéticas especiais (SCHAEFER et al. 1995).

ROY (1993) fez uma análise retrospectiva dos nanocompósitos obtidos através do processo sol-gel. Ele definiu os nanocompósitos como quaisquer combinações de cerâmicas, metais e polímeros com duas ou mais fases, no mínimo uma delas apresentando dimensões na escala nanométrica.

### **3.7.1 Obtenção de materiais nanoestruturados**

Conforme GLEITER (1995), quatro métodos são usados na obtenção de materiais nanoestruturados: (1) produção isolada de microcristais nanométricos seguida de tratamento térmico; (2) introdução de alta densidade de defeitos cristalinos por meio de uma deformação intensa; (3) cristalização de estados instáveis da matéria condensada e (4) deposição de átomos ou moléculas nos substratos adequados. Numerosas variações desses métodos foram desenvolvidas recentemente.

Para SCHAEFER et al. (1995), há evidências indicando que as estruturas atômicas e as propriedades dos materiais nanoestruturados podem ser modificadas pelas técnicas de preparo e tratamento tempo-temperatura adequados.

Ainda que o tamanho do microcristal e a composição química de dois materiais sejam indistinguíveis, suas propriedades podem diferir por ordens de grandeza, devido às diferenças das estruturas atômicas geradas por meio de rotas de preparo diferentes. Além disso, as propriedades dos materiais nanoestruturados são profundamente modificadas pelas variações nas ligações e composições químicas.

Os materiais nanocristalinos constituem-se em uma das áreas de pesquisa mais intensas na atualidade para a fabricação na escala atômica de materiais com propriedades específicas (SHULL, 1993).

### **3.7.2 Processamento sol-gel de materiais nanoestruturados**

Materiais com estruturas e composições nanométricas podem ser produzidos a partir de precursores solúveis altamente dispersos - alcóxidos metálicos, sais solúveis, complexos metálicos - no nível molecular e fixação do estado disperso em um gel por meio de reações de hidrólise e condensação (SPORN et al., 1995).

Os métodos sol-gel têm sido reconhecidos pela sua versatilidade permitindo o controle da textura, composição, homogeneidade e das propriedades estruturais dos sólidos obtidos. A química na escala nanométrica envolvida no processamento sol-gel é o método mais direto para preparar materiais altamente divididos (SCHWARZ et al., 1995).

De acordo com SANCHEZ & RIBOT (1994) as condições químicas brandas do processo sol-gel permitem um acesso fácil a materiais híbridos orgânico-inorgânicos.

A química do sol-gel possibilita o ajuste do grau de interpenetração de componentes orgânicos e inorgânicos desde a escala sub-micrométrica até a nanométrica, constituindo-se dessa maneira num método fácil para a fabricação de compósitos nanométricos.

KASEMANN & SCHMIDT (1994) descrevem o preparo de compósitos orgânico-inorgânicos na escala molecular ou nanométrica ( $\leq 5$  nm) através do processamento sol-gel como uma ferramenta versátil para a obtenção de novos materiais com propriedades multifuncionais usados no recobrimento. A incorporação homogênea de partículas de óxidos metálicos em matrizes de compósitos inorgânicos-orgânicos melhora consideravelmente a resistência à abrasão. A introdução de grupos perfluorados reduz a energia das superfícies evitando a aderência de resíduos (“antisoiling effect”). Outros componentes são incorporados para obter-se um comportamento anti-umidade (“antifogging”) ou inibidor de corrosão metálica.

Conforme BEN-DOR (1995) o processo sol-gel permite a manipulação de espécies inorgânicas no nível molecular com a obtenção de misturas químicas homogêneas em uma escala nanométrica em vez de micrométrica. Possibilita, também, o crescimento controlado de partículas de dimensões nanométricas. Devido ao tamanho menor da partícula e de sua homogeneidade, podem ser obtidos compostos de alta pureza, usando temperaturas de queima mais baixas.

SPORN et al. (1995) descrevem o uso do processamento sol-gel na produção de materiais cerâmicos e compósitos cerâmica/metal nanoestruturados. Foram obtidos pós, filmes e materiais volumosos de microcristais nanométricos e compósitos microcristalinos de Ni de 10 a 30 nm e microcristais c-ZrO<sub>2</sub> que após a densificação apresentaram uma resistência à flexão de 490 MPa e uma resistência à fratura de 9 Mpa . m<sup>1/2</sup>.

NAKAMURA & MATSUI (1995) relatam o preparo de um novo tipo de nanotubo de sílica gel obtido pelo método sol-gel.

Os tubos foram formados pela hidrólise do TEOS em uma mistura de etanol, amônia, água e ácido tartárico. O mecanismo da reação de formação ainda é desconhecido. Na reação comum de hidrólise do TEOS usando o  $\text{NH}_3$  como catalisador, os produtos são partículas esféricas de sílica não porosa de tamanho uniforme. As condições essenciais para a formação dos tubos são a presença do sol de  $\text{SiO}_2$  e do ácido DL-tartárico; o diâmetro depende do tamanho das partículas de  $\text{SiO}_2$ . Esses tubos podem ser convertidos a tubos de  $\text{SiO}_2$  vítreo através do aquecimento no ar a 800-1000 °C.

Em sua revisão de literatura sobre os materiais nanocristalinos GLEITER (1989) descreve o uso da técnica sol-gel para a obtenção de estruturas nanométricas. O processo consiste na introdução de núcleos cristalinos em uma determinada matriz de modo a abaixar a energia de nucleação necessária para a formação da fase desejada. O preparo de compostos estequiométricos contendo um ou mais componentes com alta pressão de vapor pode beneficiar-se do processo sol-gel que envolve o uso de baixas temperaturas, comparando-se com os métodos que utilizam a calcinação e a evaporação.

HYUN & KANG (1994) desenvolveram uma técnica usando o processamento sol-gel sob pressão para a formação de membranas compósitas de sílica nanoparticulada.

De acordo com TLEIMAT-MANZALJI et al. (1992) obtém-se mais facilmente materiais altamente divididos para aplicações catalíticas através da química na escala nanométrica envolvida no processo sol-gel. Os materiais catalíticos podem ser preparados como sólidos volumosos ou mais freqüentemente como partículas nanométricas dispersas em uma matriz, levando à obtenção de materiais compósitos que apresentam, de um modo geral, um desempenho melhorado (CAUQUI & RODRÍGUEZ-IZQUIERDO, 1992).

SHULL & BENNETT (1992) descrevem o preparo de nanocompósitos de Fe + sílica gel com propriedades magnéticas únicas, por exemplo supermagnetismo, comportamento spin-vidro e viscosidade magnética devidas às dimensões nanométricas. Os nanocompósitos contendo de 10 - 40% de Fe (p/p) foram preparados pela adição de nitrato férrico à uma solução de TEOS +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  50% (v/v), tendo como catalisador o  $\text{HF}_{(\text{aq})}$ .



O processamento sol-gel tem sido usado para o preparo de semicondutores nanocristalinos:

- LEFEBVRE et al.(1994) descrevem a obtenção de vidros borossilicato de sódio dopados com nanocristais de CdS, CdSe e CdTe. O procedimento original de síntese através do processo sol-gel envolve o preparo de complexos de cádmio em solução aquosa, com a adição de outros precursores inorgânicos para iniciar a gelação da matriz vítrea. A formação dos cristalitos é conseguida por meio de uma redução durante a degradação térmica do gel, que sofre em seguida uma fusão, dando origem ao vidro.
- O processo sol-gel utilizado na obtenção de nanocristalitos de CdS em um gel de SiO<sub>2</sub> foi exposto por CRAIEVICH et al. (1995). TEOS, água e formamida constituíram a mistura de partida. Os íons Cd<sup>2+</sup> foram adicionados à solução na forma de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sendo a reação líquida promovida pela ação do ultra-som de alta potência (600 W) e energia de 280 J cm<sup>-3</sup>. Após o envelhecimento do gel à temperatura ambiente, os íons S<sup>2-</sup> foram introduzidos pela difusão do H<sub>2</sub>S no reticulado poroso do gel. O composto obtido, de composição (CdS)<sub>10</sub>-(SiO<sub>2</sub>)<sub>90</sub> apresentou boa estabilidade óptica.

VEZZOLI & CHEN (1993) estudaram a obtenção de um material nanocompósito constituído por aglomerados de átomos de ouro em uma matriz de sílica gel obtido pelo processo sol-gel através da redução do cloreto de ouro. O compósito foi fabricado explorando novas técnicas para o desenvolvimento de capacitores leves, pequenos, com alta capacidade de armazenagem de energia e baixa perda, para uso em sistemas de propulsão eletromagnética e pulsadores compactos de alta voltagem.

### **3.8 Caracterização Espectroscópica do Processo Sol-Gel**

As características dos materiais produzidos através do processo sol-gel são determinadas por um grande número de parâmetros de processo. O conhecimento dos efeitos destas variáveis é importante para que a tecnologia da fabricação sol-gel torne-se prática e confiável (FARDAD et al., 1995).

O processo de gelação e agregação é também importante na descrição e compreensão de vários outros processos físico-químicos e biológicos. Além disto, do ponto de vista teórico, a natureza da transição sol → gel é objeto de estudos sobre a modelagem física da matéria desordenada e cálculos de simulações numéricas do problema (GAUTHIER-MANUEL et al., 1987).

Os monolitos dos géis de sílica fabricados a partir de precursores alcóxidos requerem técnicas especiais para a sua avaliação por causa da escala pequena da estrutura (ZERDA et al., 1990).

A complexidade das transformações químicas que ocorrem durante as diversas etapas da polimerização requer o uso simultâneo de técnicas tais como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear, a espectroscopia infravermelho, a espectroscopia Raman, ultravioleta-visível, o espalhamento estático ou dinâmico de luz, o espalhamento de nêutrons, entre outras para o estudo dos mecanismos envolvidos, (BABONNEAU et al., 1988; PUCETTI & LEBLANC, 1996; WINTER et al., 1990). O uso dessas técnicas permite a análise da polimerização, sem que haja uma perturbação acentuada do sistema, durante a formação dos agregados.

### **3.8.1 Espectroscopia no ultravioleta-visível**

A absorção de energia nas regiões do ultravioleta e do visível no espectro eletromagnético depende da estrutura eletrônica da molécula. A absorção de energia é quantizada, resultando na promoção de elétrons dos orbitais no estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado (SILVERSTEIN et al., 1991).

No processo sol-gel, acompanha-se a evolução molecular no espectro de absorção molecular à medida que o sol encaminha para os estágios de gelação e envelhecimento.

A radiação eletromagnética interage com os materiais cerâmicos cristalinos e vidros amorfos de diversas maneiras dependendo da composição, da natureza e do tipo das fases e interfaces presentes e entre os materiais e o meio ambiente. Os fótons incidentes podem ser refletidos, transmitidos, absorvidos ou espalhados (WEST et al., 1996).

O emprego intenso da espectroscopia ultravioleta-visível-infravermelho próximo no estudo da transformação sol  $\rightarrow$  gel da sílica foi descrito por HENCH & WANG (1990) WINTER et al. (1990) relatam o uso da turbidimetria “absorvância aparente” no estudo da transição sol  $\rightarrow$  gel do TMOS.

### 3.8.2 Espectroscopia Raman

O processo Raman é o espalhamento inelástico de um fóton por uma molécula. O fóton incidente pode perder energia para a molécula excitando sua rotação ou vibração. Alternativamente, o fóton pode adquirir energia da molécula, emergindo da colisão com uma frequência mais alta (ATKINS, 1991).

A FIG. 3.10 ilustra a interpretação clássica do efeito Raman. A molécula polarizável interage com uma onda monocromática incidente  $\nu$  e o dipolo induzido na molécula (que está vibrando ou girando) emite radiação em frequências deslocadas da radiação incidente.

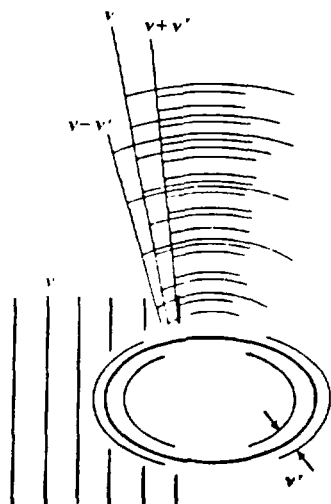


FIGURA 3.10 - Interpretação clássica do efeito Raman.

FONTE - ATKINS, 1991. p.304.

No tratamento dado pela teoria quântica, os deslocamentos das frequências das bandas Raman são determinados pelas diferenças nas energias dos níveis vibracionais entre os quais ocorrem as transições. É necessário calcular a probabilidade de transição de modo a determinar que transições ocorrem e com qual intensidade (HERZBERG, 1945).

Na prática, um feixe intenso de radiação monocromática incidente de um laser passa através da amostra e a radiação espalhada perpendicular à direção de propagação é detetada e analisada (ATKINS, 1991).

A espectroscopia Raman permite a obtenção de espectros independentemente do estado de agregação, mobilidade, temperatura, extensão do espalhamento pela amostra, tamanho ou forma (LIPPERT et al., 1988).

MULDER & DAMEN (1987) verificaram os estágios iniciais da hidrólise e da polimerização do tetraetilortossilicato através da espectroscopia Raman e GOTTARDI et al. (1984) estenderam as pesquisas para as transformações gel → vidro.

As reações de hidrólise que ocorrem no processo sol-gel foram acompanhadas por RMN e espectroscopia Raman (ARTAKI et al. 1985).

A espectroscopia Raman também foi usada intensamente no estudo da catálise ácida e básica e no acompanhamento das transformações sob altas temperaturas e pressões no processamento sol-gel (LIPPERT et al., 1988; ZERDA et al., 1986; ZERDA et al. 1985; KROL et al. 1986).

### **3.8.3. Espectroscopia no infravermelho**

A espectroscopia infravermelho é uma ferramenta poderosa no estudo das propriedades estruturais e ópticas dos materiais, independente do seu caráter cristalino ou amorfo.

As teorias fundamentais da espectroscopia vibracional na região do infravermelho, suas relações com a estrutura molecular e aplicações na química inorgânica, química de coordenação e dos compostos organometálicos, foram descritas por NAKAMOTO (1978).

O espalhamento de luz foi empregado no estudo das propriedades dinâmicas de estruturas fractais e processos de crescimento na transformação de sol para gel em uma solução altamente básica de TMOS/metanol/água (ZIEMATH, et al., 1988).

De acordo com ZIEMATH et al. (1988), as técnicas de espalhamento foram escolhidas para o estudo dos processos de agregação porque permitiam o acompanhamento do crescimento dos agregados sem perturbação do sistema.

O espalhamento de luz é o resultado da interação da luz com a matéria, cujas cargas oscilam na presença do campo elétrico da onda, fazendo da partícula uma fonte de luz espalhada. A intensidade da luz espalhada depende do arranjo espacial dos centros de espalhamento em cada instante.

Na teoria da flutuação do espalhamento da luz, a intensidade da luz espalhada é obtida em função da estrutura detalhada do meio. Emprega-se o valor de luz espalhada  $I(t)$  que não é constante com o tempo, mas oscila em torno de um valor médio, devido às constantes reestruturações térmicas do meio (BERNE & PECORA, 1976).

### **3.9 Irradiação de Materiais**

A absorção de radiação de alta energia (raios gama e nêutrons) pelos polímeros produz espécies excitadas e ionizadas que se constituem em precursores de transformações químicas nos materiais (REICHMANIS et al., 1993). A intensidade da radiação eletromagnética diminui quando ela incide sobre um material. Isso se deve principalmente ao espalhamento e à absorção de energia pelas moléculas do meio absorvedor. Os três eventos primários envolvidos são o efeito fotoelétrico, o espalhamento Compton e a produção de pares de elétrons (CHAPIRO, 1962).

As alterações moleculares que ocorrem nos polímeros resultantes das reações químicas induzidas pela radiação podem ser classificadas como (1) o entrelaçamento da cadeia, provocando o aumento da massa molecular e a formação de um reticulado macroscópico e (2) a quebra da cadeia, com a diminuição da massa molecular e alteração substancial das propriedades como a diminuição da força de tensão e flexão.

Além disso, a irradiação dos polímeros leva freqüentemente à formação de substâncias de baixo peso molecular resultantes da quebra de ligações seguida por reações de eliminação ou recombinação (REICHMANIS et al., 1993).

TABATA (1993) estudou o efeito da radiação gama e de elétrons de alta energia em vários polímeros formados por hidrocarbonetos saturados - alcanos lineares, alcanos ramificados, cíclicos e poliolefinas - e borracha etileno-propileno (EPR). As seguintes espécies transientes foram observadas diretamente:

- radicais catiônicos  $RH^{++}$  ;
- estados simpletos excitados  $RH^*$  ;
- radicais catiônicos olefinicos  $R(-H)^{+}$  ;
- radicais alquila  $R^*$  ;
- elétrons aprisionados em EPR e em alcanos  $e_1^-$  ;
- radicais catiônicos poliméricos  $P^{++}$  ;
- estados poliméricos simpletos excitados  $P^*$ .

Esse estudo evidencia claramente a complexidade das transformações químicas que ocorrem num material polimérico irradiado.

### 3.9.1 Polimerização

A polimerização de monômeros por meio de radiação é uma aplicação direta da química da radiação, sendo a energia de ativação para a etapa inicial da reação fornecida pela radiação ionizante.

De acordo com DANNO (1969), a polimerização induzida pela radiação apresenta alguns aspectos marcantes quando se compara com a polimerização através dos métodos convencionais:

- a reação inicia-se em qualquer fase;
- a reação inicia-se a qualquer temperatura;
- prescinde o uso de catalisador.

A ação da radiação ionizante nos sistemas monoméricos forma espécies ativas como radicais livres, radicais iônicos, cátions, ânions e moléculas excitadas, entre outras, que iniciam as reações de polimerização radical, catiônica ou aniônica. As reações que ocorrem dependem das condições de polimerização como o estado do sistema, a natureza do monômero e o efeito de aditivos (HAYASHI, 1971).

SYKES (1981) classificou as reações de radicais em compostos orgânicos como:

- reações unimoleculares (por exemplo a fragmentação e o rearranjo);
- reações bimoleculares entre radicais (por exemplo a dimerização e o desproporcionamento);
- reações bimoleculares entre radicais e moléculas (por exemplo a adição e o deslocamento).

DANNO (1969) e HAYASHI (1971) descreveram as reações de polimerização induzidas pela radiação ionizante em diversas substâncias: estireno, etileno, isobuteno, éteres vinílicos, ciclopentadieno, trioxano, látex - borracha natural, nitroetileno, alfa metilestireno, entre outras. DEDGAONKAR et al. (1993) estudaram a obtenção de poliuretanos por meio da polimerização do diisocianato com radiação gama.

### **3.9.2 Sistemas coloidais**

HAÏSSINSKY (1971) fez uma retrospectiva dos trabalhos sobre os efeitos da radiação ionizante nos sistemas coloidais observando que, embora existissem vários resultados experimentais conflitantes, algumas conclusões de caráter geral poderiam ser apontadas:

- um fator preponderante no comportamento sob irradiação das soluções coloidais cercadas por íons (micelas) é o sinal da carga, mas ele pode ser mascarado por fatores secundários que podem alterar o sentido das transformações;
- as soluções coloidais aquosas (hidrossóis) com cargas positivas coagulam-se ou têm a sua estabilidade diminuída; os sóis com cargas negativas tornam-se mais estáveis ou permanecem praticamente inalterados;
- as observações no item anterior se explicam pela natureza dos produtos radiolíticos primários do solvente: elétron hidratado (e o átomo de H) de um lado e o radical livre OH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do outro;
- a natureza química do colóide irradiado, a composição do meio e os processos físico-químicos que a radiação ionizante induz no líquido intermicelar e na micela, especialmente as reações de oxirredução e as alterações de pH, entre outros fatores podem explicar mudanças observadas em cada caso particular;
- a estabilidade de um hidrossol nem sempre evolui no mesmo sentido com a duração da irradiação ou com a dose, podendo ocorrer inversões no transcorrer da irradiação ou mesmo variações periódicas.



## 4 PARTE EXPERIMENTAL

Descreve-se neste estudo a obtenção de géis de sílica e o uso de técnicas espectrais na caracterização das etapas iniciais de gelação.

Como alcóxido precursor foi usado o tetrametilortossilicato, os géis obtidos foram submetidos à gelação em diferentes condições. As etapas do processo estão representadas esquematicamente na FIG. 4.1.

O uso de técnicas não intrusivas foi testado no estudo do tempo de gelação dos géis fabricados.

Foi feita, também, uma comparação das estruturas dos géis produzidos nas diversas condições.

### 4.1 Reagentes

O alcóxido precursor utilizado foi o tetrametilortossilicato 98%, fornecido pela Aldrich Chemical Company, Inc. - USA, número de catálogo 21,847-2, lote número 11514 TG, frasco de 500 g, peso molecular  $152,22 \text{ g.mol}^{-1}$ , densidade  $1,023 \text{ g.ml}^{-1}$ , ponto de ebulição  $121-122 \text{ }^\circ\text{C}$ , índice de refração  $n_D^{20} 1,3680$ .

Os espectros infravermelho, Raman e de RMN (FIG. 4.2, 4.3 e 4.4) confrontados com a literatura indicam que o alcóxido usado nas experiências contém somente a espécie monomérica  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  (ASSINK & KAY, 1988; BRINKER & SCHERER, 1990; YPENBURG & GERDING, 1972; ARTAKI et al., 1985; POUCHET, 1981).

A água desmineralizada foi obtida passando-se água destilada sucessivamente através de carvão ativado, resina catiônica, resina aniônica e resina mista em um sistema de purificação construído de PVC.

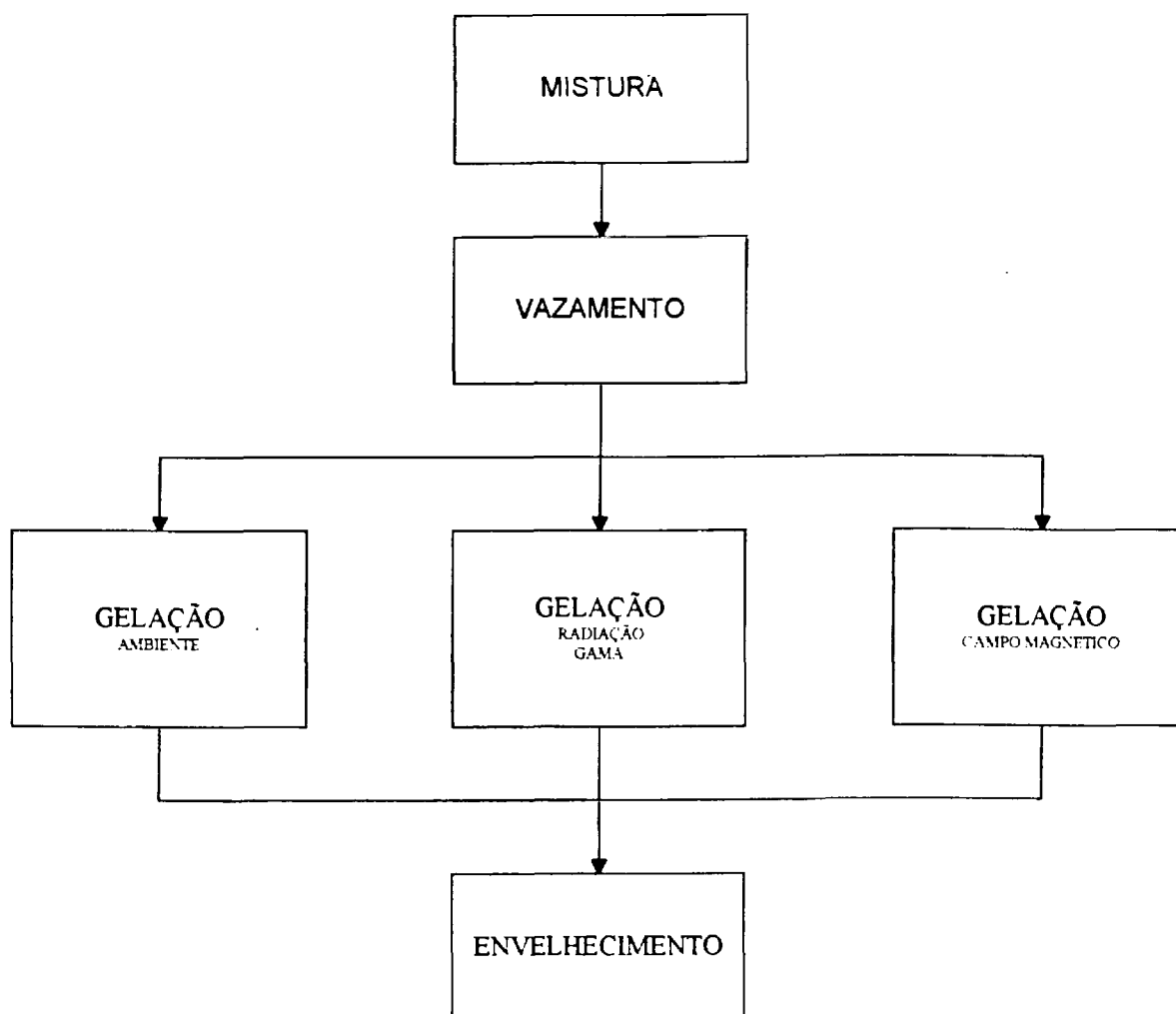


FIGURA 4.1 - Fluxograma do processamento adotado na obtenção dos géis.

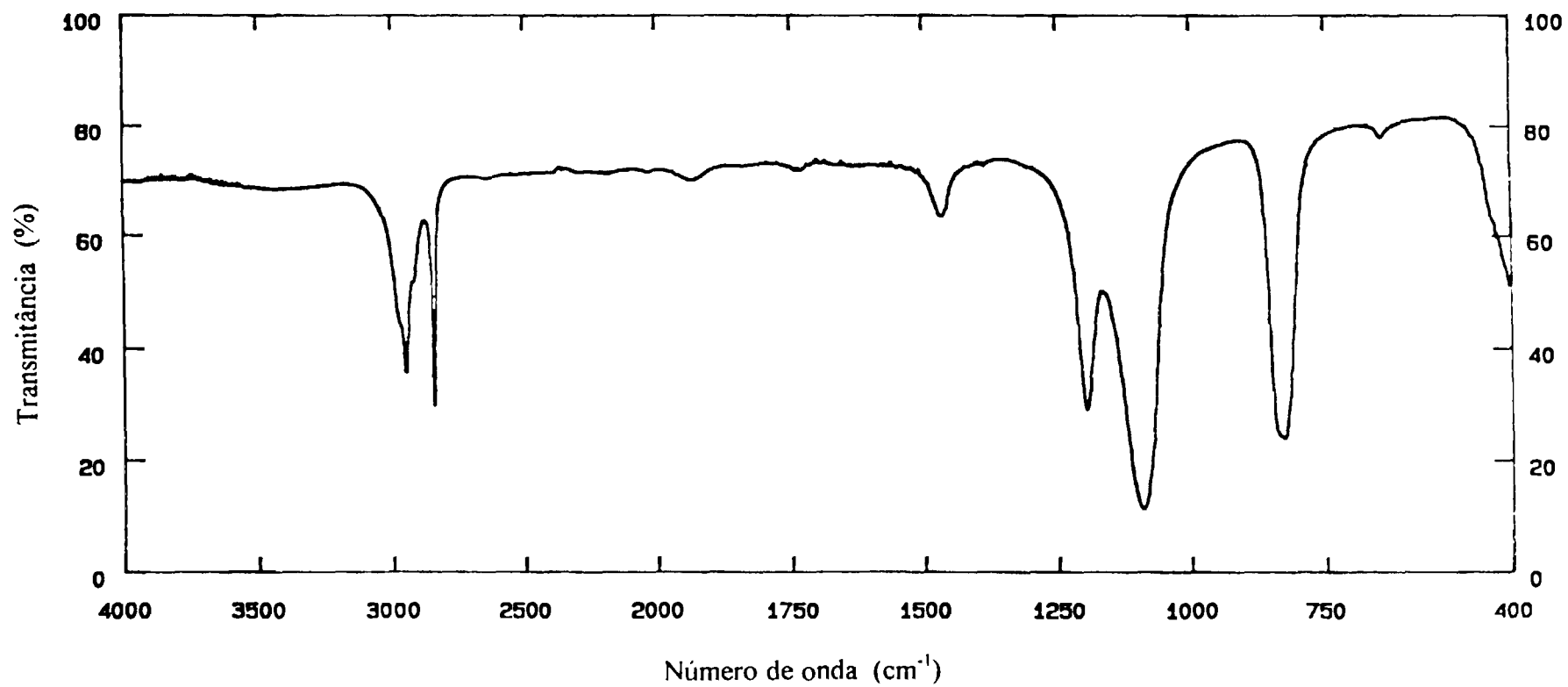


FIGURA 4.2 - Espectro infravermelho do TMOS.

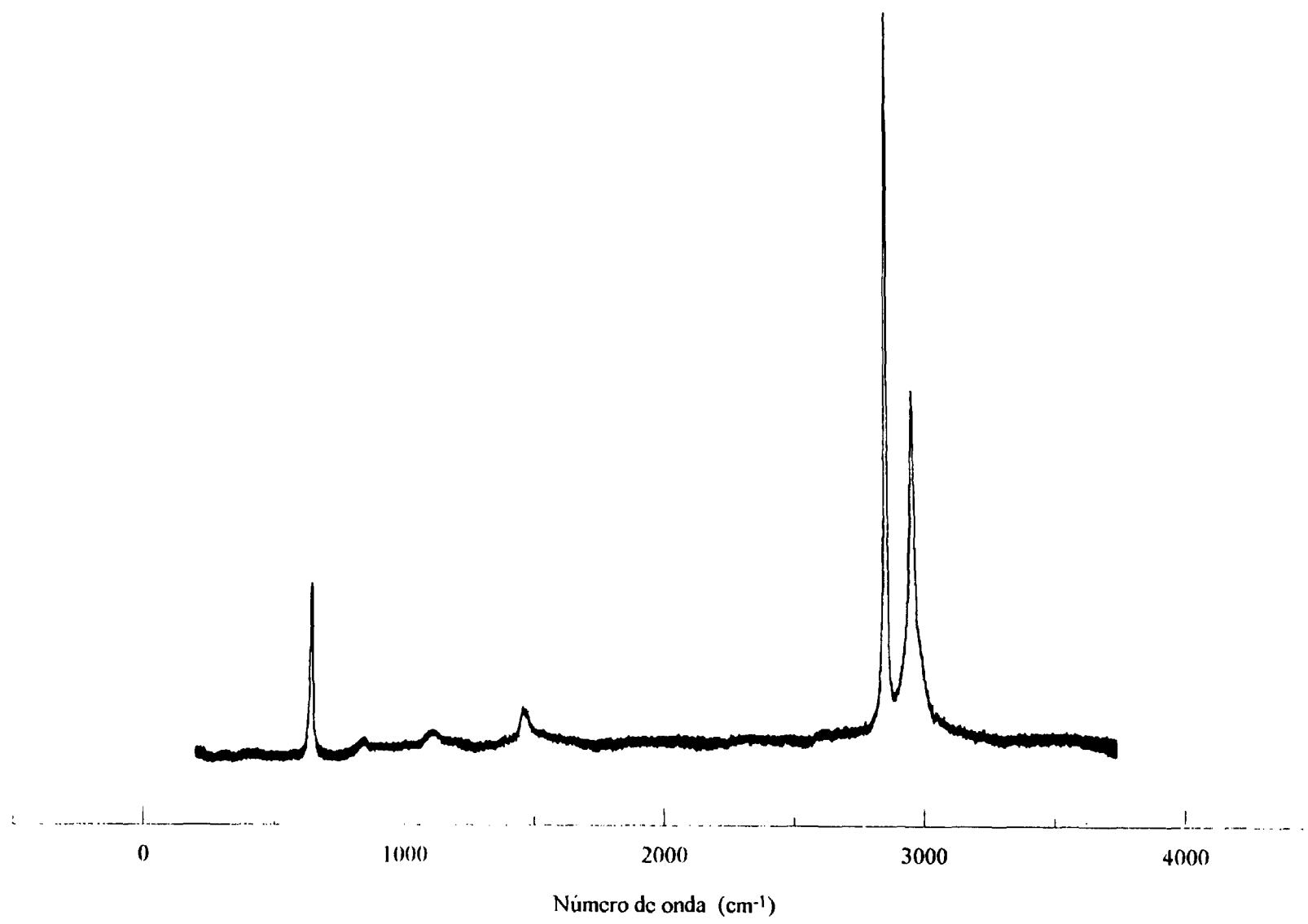
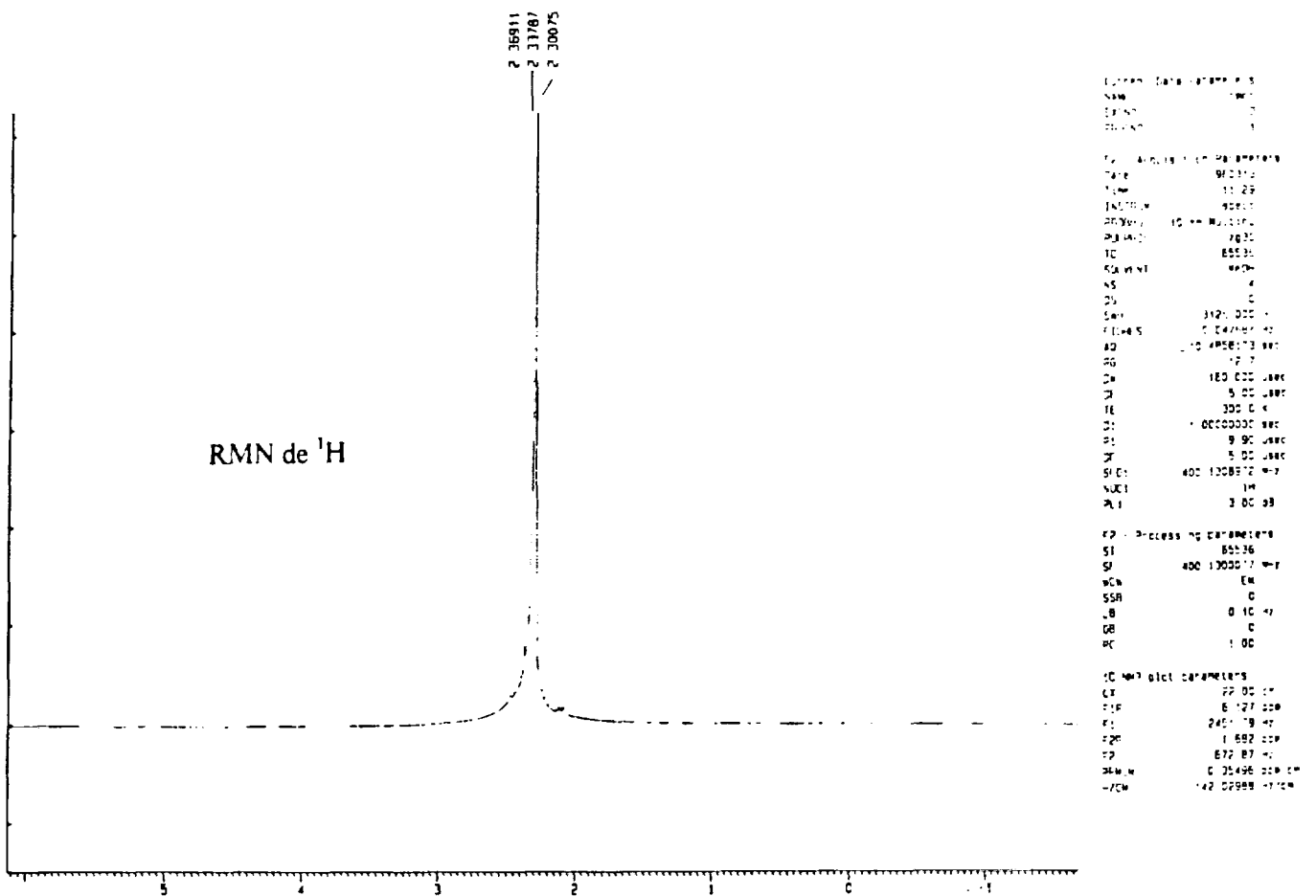


FIGURA 4.3 - Espectro Raman do TMOS.



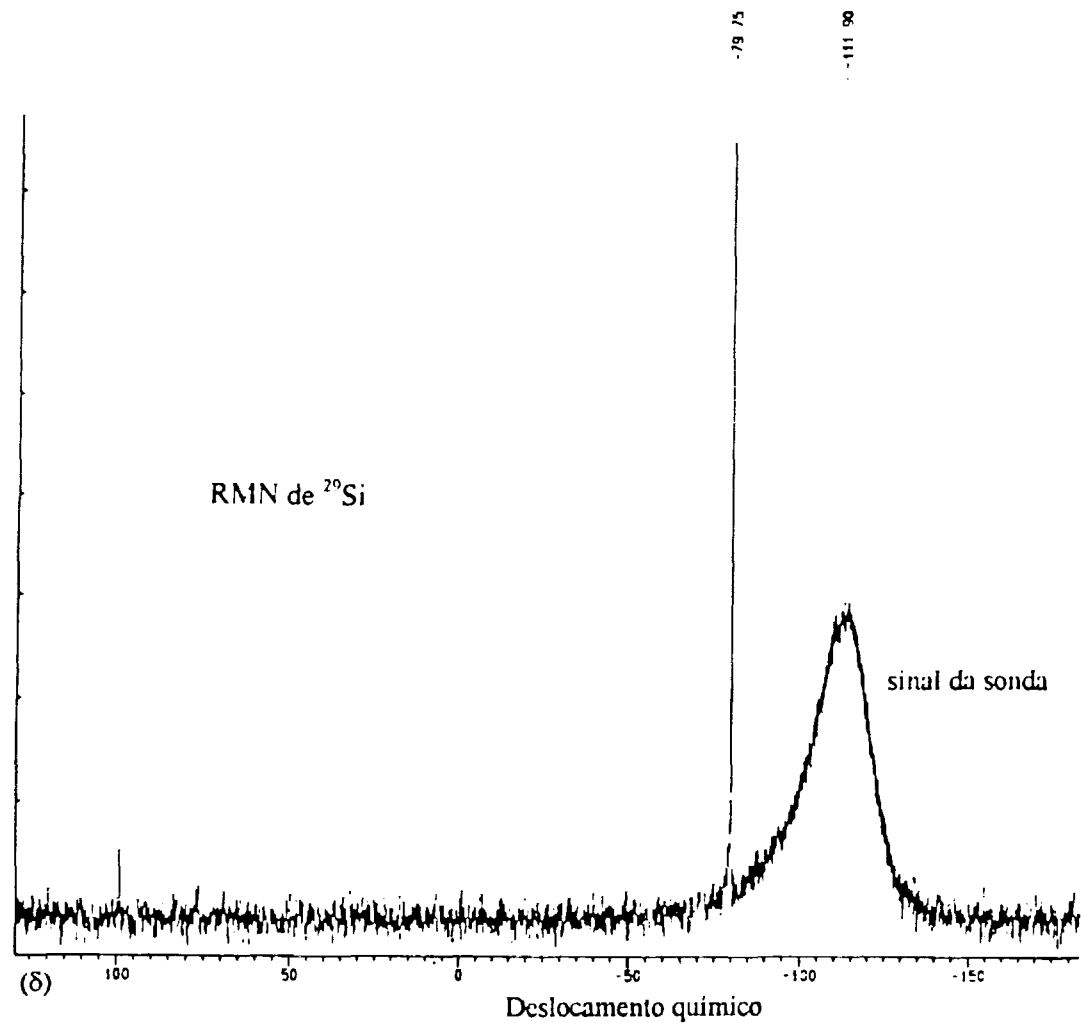
```

Current Data Parameters
NAME      TMOS
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    980312
Time     10:20
INSTRUM  spect
PROBHD   10 mm HNP-1H
PULPROG  zgpg
TD        65536
SOLVENT  H2O
NS        4
DS        2
SWH       3121.000 MHz
FIDRES    0.0476614 Hz
AQ        0.04958173 sec
RG        12.7
DA        180.000 usec
DE        5.00 usec
TE        300.0 K
D1        0.0000000 sec
d11       9.90 usec
d12       5.00 usec
SFO1     400.1308512 MHz
NUC1      1H
P1        3.00 dB

F2 - Processing parameters
SI        65536
SF        400.1308512 MHz
WDW       EM
SSB       0
GB        0.10 Hz
PC        1.00

1D NMR plot parameters
CX        22.00 cm
FIDRES    0.127000 Hz
F1        240.179 MHz
F2        1.682000 MHz
F3        872.87 MHz
RMW       0.35496000 MHz
AUXW      142.00988000 MHz
    
```



```

Current Data Parameters
NAME      TMOS
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    980312
Time     10:20
INSTRUM  spect
PROBHD   10 mm HNP-1H
PULPROG  zgpg
TD        65536
SOLVENT  H2O
NS        4
DS        2
SWH       7941.000 MHz
FIDRES    0.0211610 Hz
AQ        0.04958173 sec
RG        12.7
DA        180.000 usec
DE        5.00 usec
TE        300.0 K
D1        0.0000000 sec
d11       9.90 usec
d12       5.00 usec
SFO1     79.4964172 MHz
NUC1      29Si
P1        3.00 dB
P12       26.00 dB
P13       9.90 usec
P14       5.00 usec
SFO2     79.4964172 MHz
NUC2      29Si
P2        3.00 dB
D11       0.0300000 sec

F2 - Processing parameters
SI        65536
SF        79.4964172 MHz
WDW       EM
SSB       0
GB        3.00 Hz
PC        1.40

1D NMR plot parameters
CX        22.00 cm
FIDRES    0.29190000 Hz
F1        101.651000 MHz
F2        183.300000 MHz
F3        14574.00 MHz
RMW       14.88100000 MHz
AUXW      1183.00478000 MHz
    
```

FIGURA 4.4 - Espectros de RMN do TMOS.

A condutividade típica da água utilizada é de  $0,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  e a análise típica da água, feita através da cromatografia líquida de alta performance HPLC apresentou os seguintes valores:  $\text{Cl}^- < 40 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $\text{SO}_4^{4-} < 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $\text{NO}_3^- < 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

O ácido nítrico pa, 65%, usado foi fornecido pela E. Merck Darmstadt, Alemanha, lote K21750052513, densidade  $1,40 \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , peso molecular  $63,01 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## 4.2 Frascos

Na escolha dos frascos para o preparo das soluções, da gelação, das análises químicas e espectroscópicas e do envelhecimento, os seguintes fatores foram considerados em parte ou no todo: inércia química em relação às substâncias usadas, transparência espectral, resistência à radiação gama e resistência térmica.

### 4.2.1 Inércia química

Procurou-se evitar o uso de recipientes de vidro, já que poderiam ocorrer reações do alcóxido de silício com as paredes dos frascos.

Além da utilização de béqueres de PTFE com tampas de polipropileno no preparo e manipulação de soluções, três cubetas de plástico foram testadas para uso nos experimentos:

- cubeta de polimetacrilato, SIGMA, USA, número de catálogo C-0793, lote 35H0818, com percurso óptico de 10 mm, volume 3 ml nas dimensões 10x10x55 mm;
- cubeta de poliestireno SARSTEDT, Alemanha número 67.742, percurso óptico de 10 mm, volume de 1 ml, SIGMA, número de catálogo C-5416, lote 35H0552, recomendada para espectrometria UV-VIS acima de 340 nm, dimensões 10x4x45 mm;
- cubeta de poliestireno SARSTEDT, Alemanha número de catálogo 67.749, percurso óptico de 10 mm, volume de 3 ml, dimensões 10x10x55 mm.

Observou-se que as cubetas de poliestireno e de polimetacrilato eram atacadas pelo TEOS (tetraetilortossilicato) e pelo TMOS concentrados.

As soluções de TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M) e de TMOS + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> (1 + 16 + 0,03 M) não afetaram as cubetas.

A decalina usada nos experimentos de espalhamento com luz laser para se obter o casamento de índice de refração e conseqüente diminuição da luz parasita sob o frasco contendo a amostra, não reagiu com o polimetacrilato. As cubetas de poliestireno foram atacadas pela decalina.

#### **4.2.2 Transparência espectral**

O acompanhamento das reações de hidrólise e condensação da mistura de alcóxidos nas fases iniciais de gelação é feito, principalmente através do uso de técnicas espectrais, permitindo o estudo das várias espécies presentes por meio da interação da radiação eletromagnética incidente com a solução.

Os frascos que apresentam a menor interação com a radiação incidente são os mais adequados.

As cubetas de poliestireno e de polimetacrilato mostram na espectroscopia ultravioleta-visível picos entre 190 - 300 nm (FIG. 4.5).

Na espectroscopia Raman essas cubetas apresentaram vários picos correspondendo às ligações C-H dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, inviabilizando o seu uso no estudo dos alcóxidos de silício em uma grande região do espectro.

No espalhamento com luz laser, o emprego das cubetas de polimetacrilato praticamente não interferiu com o experimento.

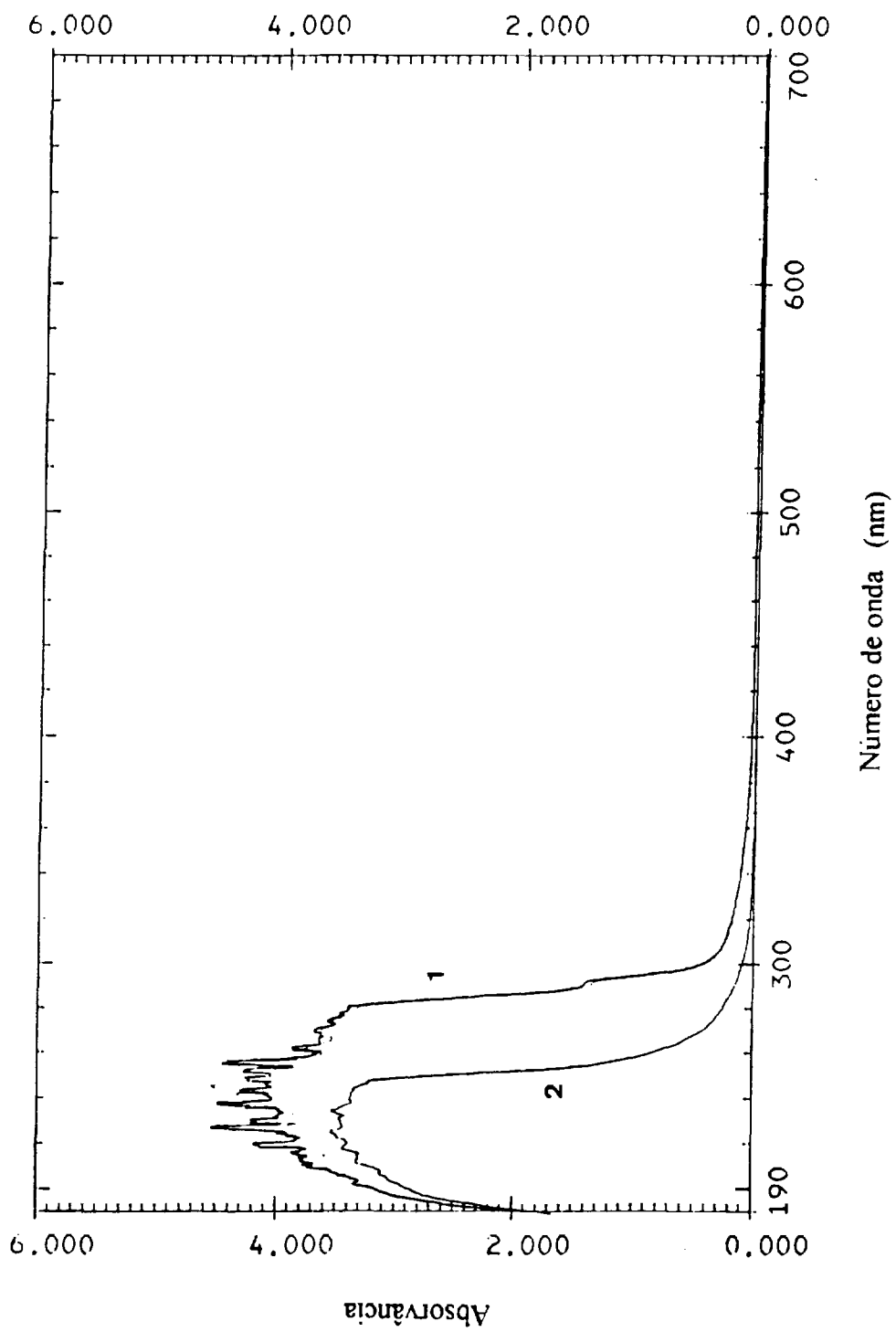


FIGURA 4.5 - Espectro ultravioleta-visível das cubetas de poliestireno (1) e de polimetacrilato (2).



### 4.2.3 Resistência à radiação gama

Foram efetuados testes com vários frascos e materiais: cubetas de polimetacrilato, poliestireno, quartzo, recipientes de vidro borossilicato, polietileno, películas de PVC e de PTFE entre outros, para verificar o efeito da radiação gama, em especial a alteração de cor e a fragilização.

Foram expostos à radiação gama frascos vazios, frascos contendo água desmineralizada, água acidulada e soluções de alcóxidos de silício.

O tempo de exposição à radiação gama variou de 5 minutos a mais de 4 semanas, com dose absorvida variando de 5 a 45000 Gy.

Após 5 dias na célula gama, a cubeta de polimetacrilato apresentava-se com uma coloração levemente amarelada, embora totalmente transparente, enquanto as cubetas de poliestireno não exibiam alterações visíveis na coloração. A FIG. 4.6 mostra a mudança no espectro ultravioleta-visível da cubeta de polimetacrilato. Não se notou fragilização das cubetas.

Os recipientes de quartzo, vidro borossilicato e vidro neutro apresentaram alterações variadas na coloração (cinza, amarelo, violeta, etc), tanto mais intensas quanto maiores as doses de radiação.

As películas de PVC e PTFE perdiam a elasticidade quando expostas a uma dose mais intensa de radiação.

### 4.2.4 Tubos de RMN

Na espectroscopia de ressonância magnética nuclear, foram usados tubos apropriados de PTFE de 10 mm da Wilmad - USA, código 6010 e de tubos de vidro de 5 mm, código 504-PP-7.

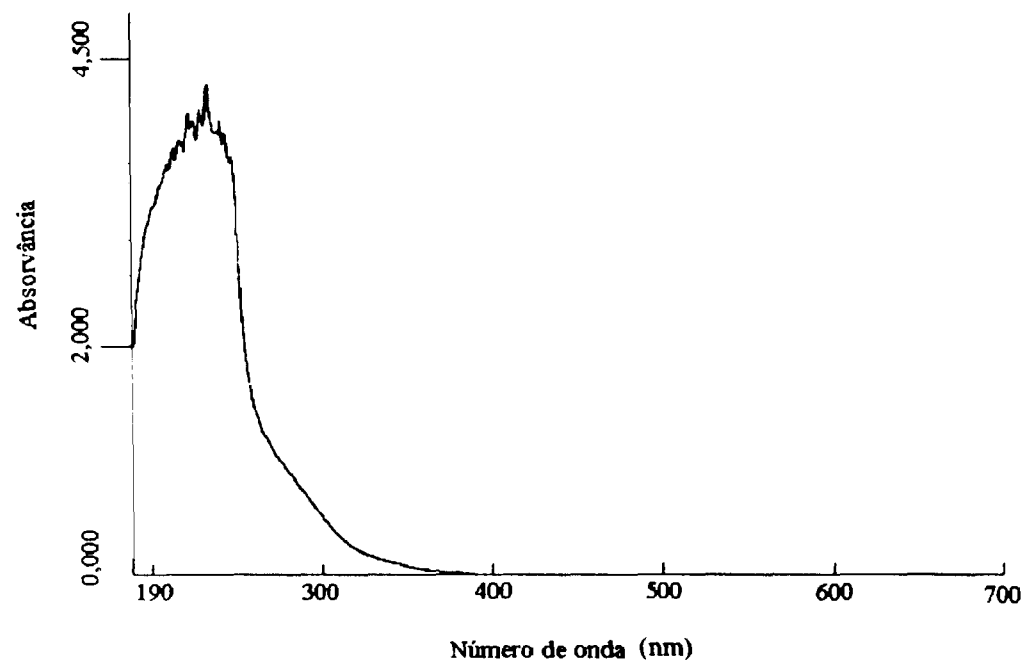


FIGURA 4.6 - Espectro UV-VIS da cubeta de polimetacrilato exposta à radiação gama.

#### 4.2.5 Resistência térmica

Foi feito um estudo preliminar para verificar a resistência da cubeta de polimetacrilato ao calor. O aquecimento na estufa durante 24 h, a aproximadamente 50 °C não provocou nenhuma alteração. Também não foram observadas alterações com a exposição das cubetas a uma temperatura de 70°C, durante 48 h.

#### 4.2.6 Conclusões

Após avaliação dos testes efetuados, optou-se pelo emprego das cubetas de polimetacrilato para o vazamento, gelação e envelhecimento das soluções de TMOS e análise por UV-VIS e espalhamento por luz laser.

A cubeta de quartzo foi escolhida para o vazamento, gelação e envelhecimento das soluções de TMOS e análise por espectroscopia Raman.

Os tubos específicos para a ressonância magnética nuclear foram usados para o vazamento e gelação das soluções de TMOS e análise por espectroscopia RMN.

### 4.3 Equipamentos e Materiais

No preparo, no vazamento, na gelação e no envelhecimento das soluções, foram usados os seguintes equipamentos e materiais:

- unidade de irradiação gama com cobalto-60, modelo Gammacell 220 da Atomic Energy of Canada Limited;
- chapa elétrica com agitador magnético Corning modelo PC - 320;
- pipeta motorizada, controlada por microcomputador, Rainin modelo EDP2;
- medidor de pH Digimed modelo DMPH - 2;
- câmara de polietileno inflável “glove bag”, capacidade 50 litros;
- bomba de vácuo, sem óleo, Labcon, número de catálogo 50064;
- polímetro (medidor de umidade relativa do ar) Thies;
- termômetro de máxima da Incoterm, número de catálogo 3583;

- termômetro de mínima da Incoterm, número de catálogo 7738;
- tira com indicador de pH 0 -14, Universalindikator pH 0 - 14, artigo 9535 da Merck - Alemanha;
- tira com indicador de pH 0-6, Acilit pH 0 - 6 , artigo 9531 da Merck - Alemanha;
- material de uso corrente em laboratório.

#### 4.4 Metodologia

Na câmara de polietileno inflável, foram efetuadas seqüencialmente as operações:

- introduzido o frasco de TMOS e um béquer de PTFE de 30 ml para amostragem de uma alíquota do alcóxido;
- feito vácuo;
- injetado  $N_2$  (g), super seco, usando-se na linha “trap” com perclorato de magnésio anidro  $Mg(ClO_4)_2$  granulado, 10 - 20 mesh, LECO artigo 501-171;
- destampado o frasco de TMOS;
- adicionados aproximadamente 5 ml de TMOS no béquer e colocada em seguida uma tampa;
- tampado novamente o frasco de TMOS.

Após a remoção do béquer da câmara de polietileno, efetuaram-se as seguintes manipulações:

- pipetada a quantidade necessária de TMOS;
- transferida para um béquer de PTFE, já com a barra magnética;
- adicionada a quantidade necessária de  $H_2O$  desmineralizada no béquer contendo o TMOS;
- ligado o agitador magnético e colocado na marca 5;
- agitada a solução durante 16 minutos, anotados o início da mistura, a temperatura e a umidade relativa do ar.

#### 4.4.1 Vazamento

Nesta etapa foram realizadas uma série de operações. Inicialmente foram pipetadas alíquotas de 2,0 ml das misturas TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M) e TMOS + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> (1 + 16 + 0,03 M). Em seguida, colocaram-se as alíquotas das soluções nas cubetas de polimetacrilato previamente numeradas. Depois de tampadas e lacradas com parafina, as cubetas foram depositadas em uma caixa, com separação adequada para cada frasco.

#### 4.4.2 Gelação

##### 4.4.2.1 Gelação sob radiação gama

As cubetas de polimetacrilato contendo TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M) e TMOS + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> (1 + 16 + 0,03 M) foram irradiadas na célula gama (FIG. 4.7, 4.8, 4.9) dentro de béqueres de vidro borossilicato, de modo a conter eventuais derramamentos.

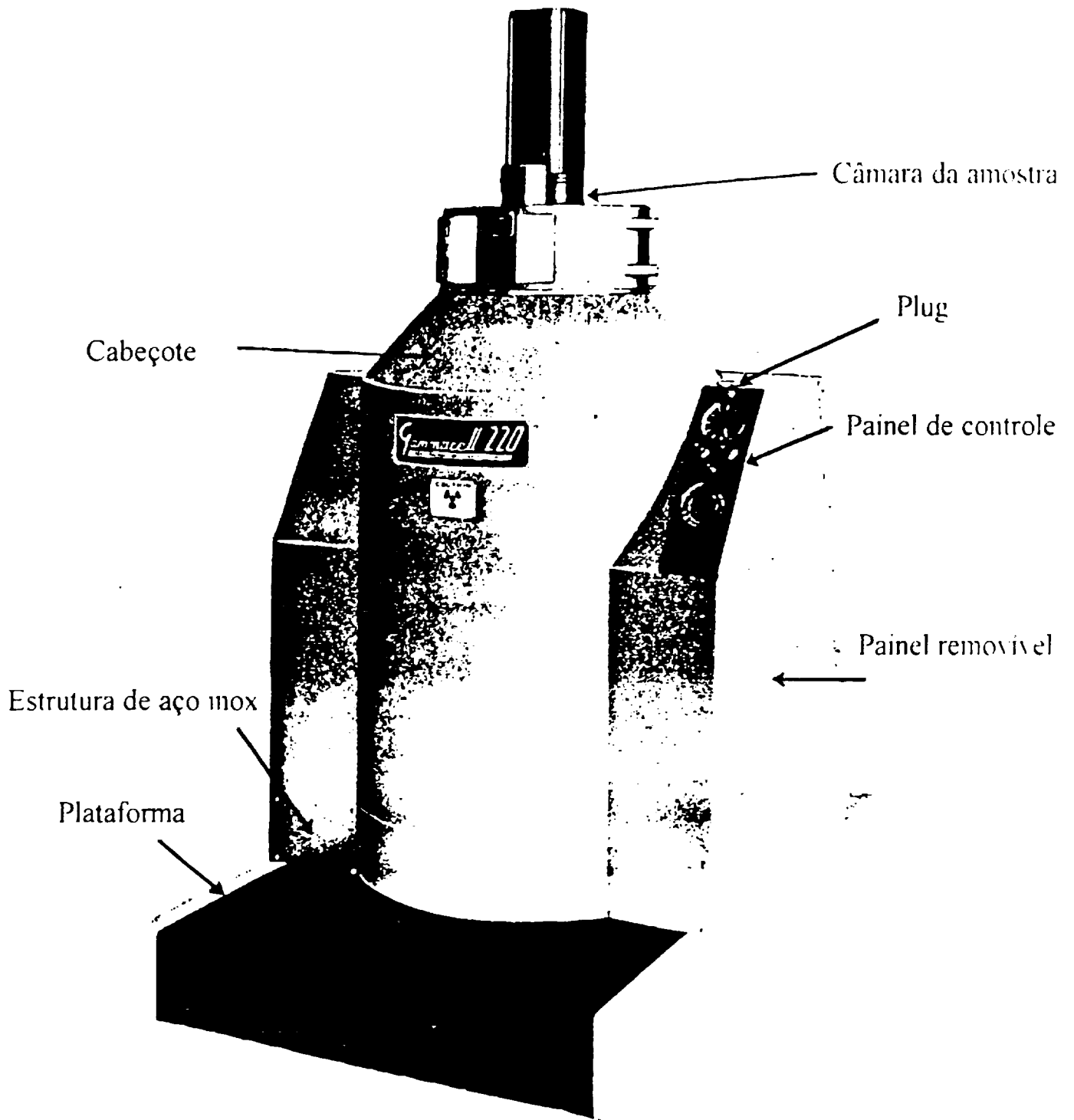
Um termômetro foi colocado sobre a célula gama.

Em cada experimento era anotado o início da gelação e a temperatura.

##### 4.4.2.2 Gelação em campo magnético

As cubetas de polimetacrilato contendo soluções de TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M) e TMOS + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> (1 + 16 + 0,03 M) foram colocadas em uma placa de isopor fixada no ímã permanente do espectrômetro de massas AEI, modelo MS - 20, campo de  $4,5 \times 10^{-1}$  T, de modo que uma das faces de cada cubeta encostasse no ímã.

A geometria do campo magnético foi estimada através do uso de esferas de aço. Em cada experimento era anotado o início da gelação e a temperatura.



## Gammacell 220

FIGURA 4.7 - Célula gama.

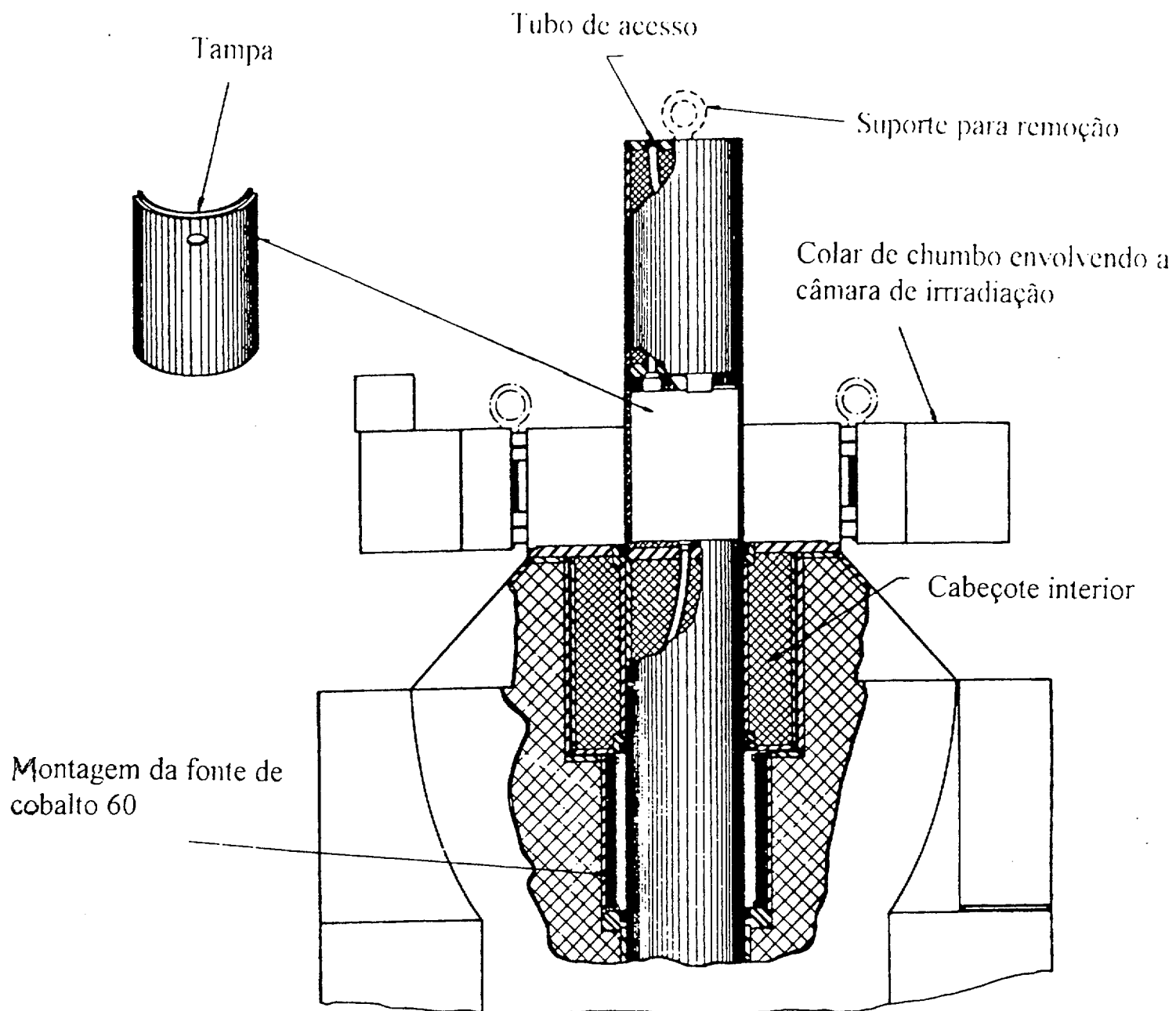


FIGURA 4.8 - Célula gama, vista frontal do extrator.

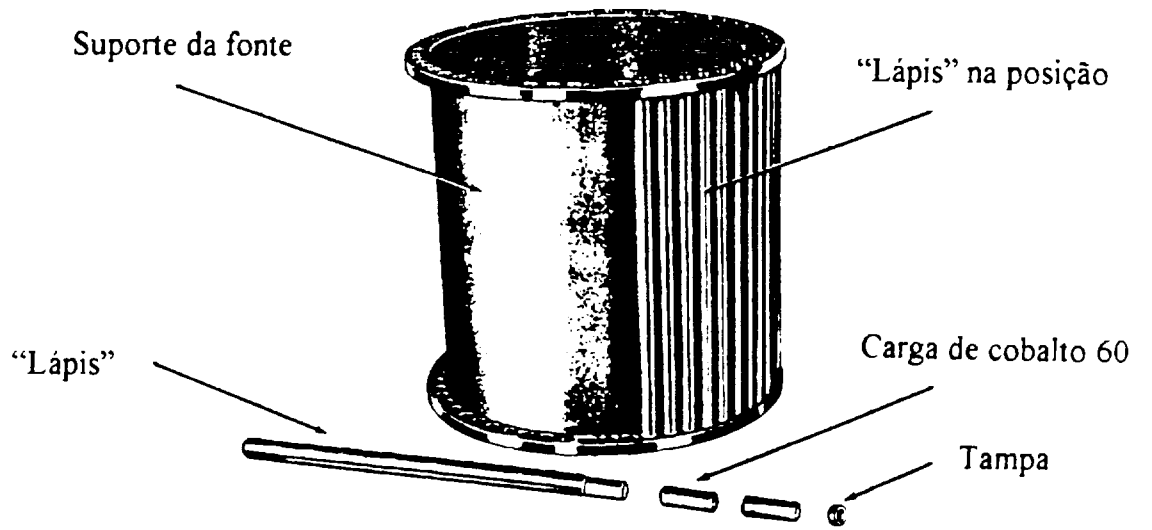


FIGURA 4.9 - Fonte de cobalto 60 e suporte.



#### 4.4.2.3 Gelação em temperatura e pressão ambientes

As cubetas de polimetacrilato com as misturas TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M) e TMOS + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> (1 + 16 + 0,03 M) foram deixadas em repouso à temperatura e pressão ambientes. Em cada experimento era anotado o início da gelação e a temperatura.

#### 4.4.3 Envelhecimento

Concluída a etapa de gelação, as cubetas eram destampadas; em seguida, colocava-se uma nova tampa de PVC com um orifício no centro e em torno da tampa punha-se uma fita de PTFE.

Após a evaporação do líquido liberado durante a sinérese, submetiam-se as amostras ao envelhecimento em um forno tipo mufla dotado de controle programável de temperatura, obtendo-se um patamar de 70 °C durante 48 h.

#### 4.4.4 Espectroscopia no ultravioleta-visível

A espectroscopia ultravioleta-visível foi usada neste trabalho no acompanhamento da gelação da mistura TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M) em temperatura e pressão ambientes e na presença da radiação gama.

Utilizou-se o espectrofotômetro ultravioleta-visível da Shimadzu, modelo 2100. Os espectros foram obtidos na região de 190 a 700 nm, velocidade “rápida” e fenda de 2,0 nm.

O espectro típico obtido apresenta um sinal em torno de  $257,5 \pm 0,5$  nm (FIG. 4.10). Os dados de espectroscopia UV-VIS da polimerização de duas amostras, uma delas exposta previamente à radiação gama durante 75 minutos com uma dose estimada absorvida de 67 Gy e da amostra que polimerizou-se em temperatura e pressão ambiente, estão mostrados na TAB. 4.1.

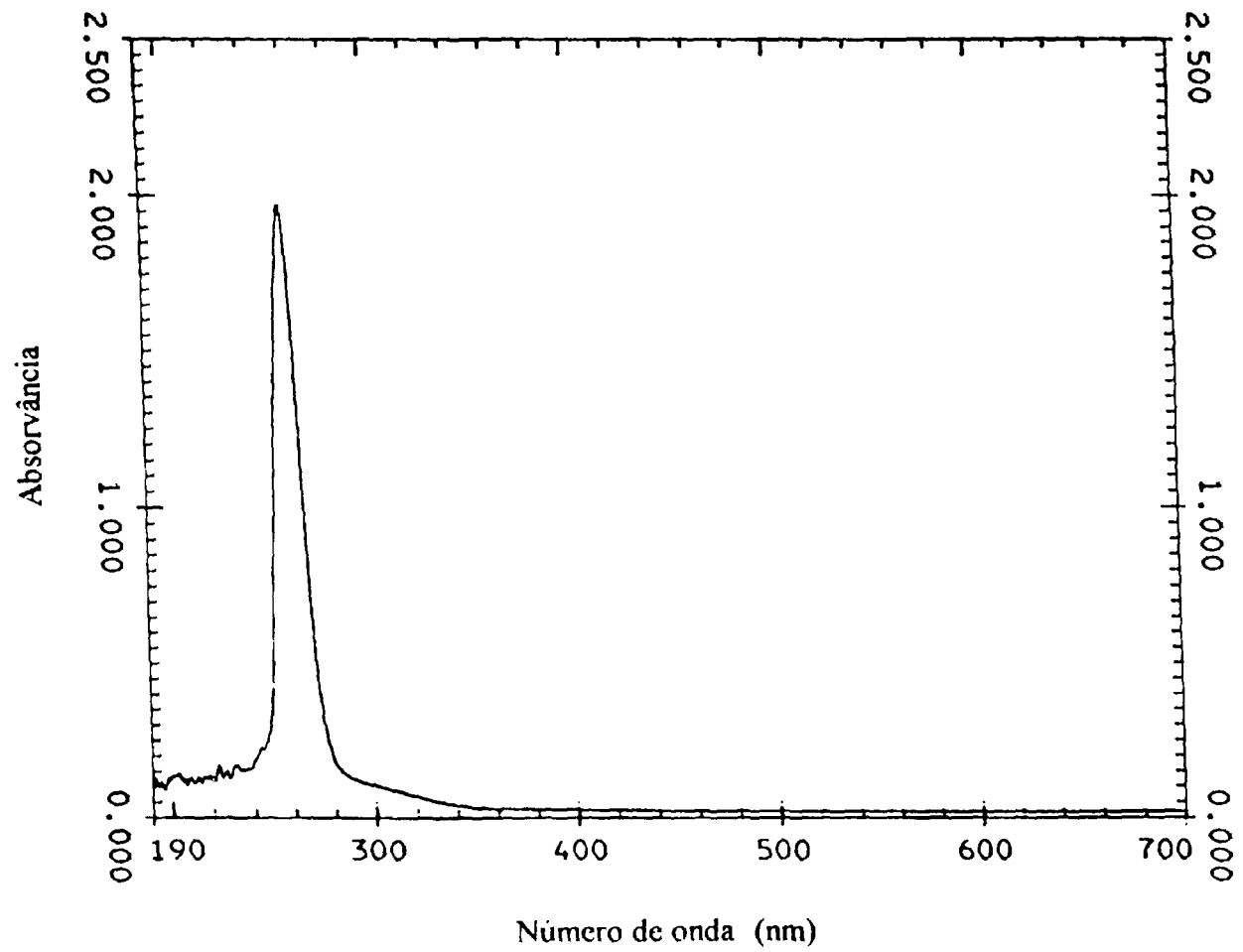


FIGURA 4.10 - Espectro no ultravioleta-visível de uma mistura TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M).

Através dos valores de absorvância em função do tempo de vazamento, foi possível estimar-se o tempo de gelação das misturas (FIG. 4.11). Para a amostra polimerizada à temperatura e pressão ambientes foi obtido o valor de 230 minutos.

A amostra submetida à radiação gama apresentou o tempo de gelação de 220 minutos. Embora exista uma diferença nos valores obtidos, não foi feito um número significativo de experimentos que pudesse indicar uma tendência nos resultados obtidos.

TABELA 4.1

Dados da espectroscopia UV-VIS da gelação de duas amostras

Amostra 45*		Amostra 48**	
Tempo de vazamento (min)	Absorvância	Tempo de vazamento (min)	Absorvância
130	1,973	140	1,933
160	1,971	170	1,928
190	1,956	200	1,953
220	1,969	230	1,957
250	1,999	260	1,990
280	2,014	290	2,013
310	2,043	320	2,053
1390	2,227	1400	2,092

\* Mistura TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M), amostra exposta à radiação gama;

\*\* Mistura TMOS + H<sub>2</sub>O (1+16 M), gelação a pressão e temperatura ambientes.

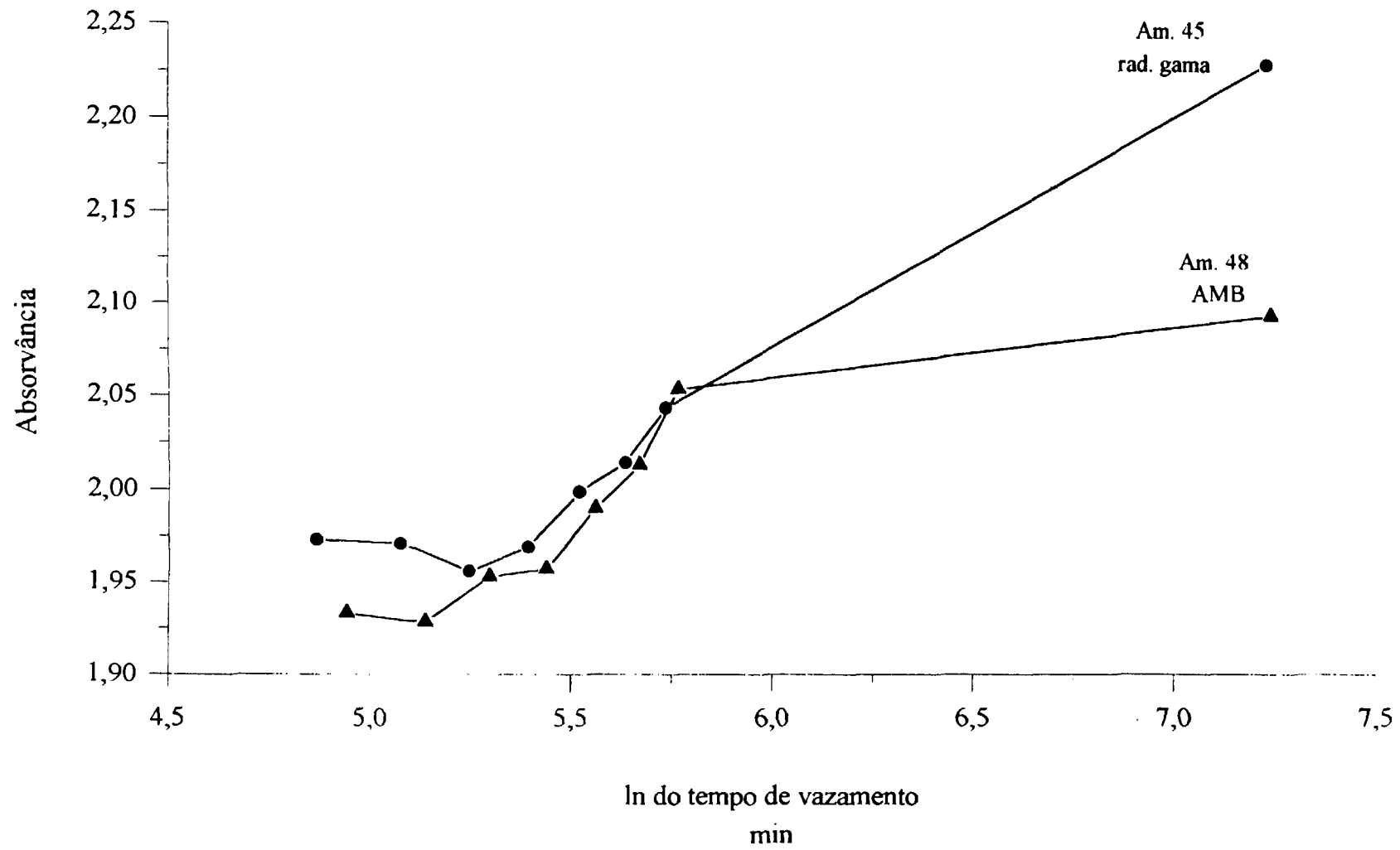


FIGURA 4.11 - Estimativa do tempo de gelação através da espectroscopia UV-VIS.

#### 4.4.5 Espectroscopia no infravermelho

Neste trabalho, a espectroscopia no infravermelho foi usada no acompanhamento da etapa inicial de gelação de uma mistura TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M). 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 (Irtran-2 da Perkin-Elmer) e o espectro obtido na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Em virtude das bandas de absorção das ligações Si-O e as da água apresentarem, em geral, um sinal muito intenso, usou-se uma pequena quantidade de amostra (gotícula) para a obtenção dos espectros.

A TAB. 4.2 mostra os valores obtidos na espectroscopia infravermelho do TMOS (FIG. 4.2) comparados com os dados da literatura.

A FIG. 4.12 mostra os espectros no infravermelho da solução TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M) 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. Pode-se observar na curva *A* um sinal fraco em 1206 cm<sup>-1</sup> atribuído à oscilação do CH<sub>3</sub> (YPENBURG & GERDING, 1972; SMITH, 1960); um sinal em 1080 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento da ligação CO (YPENBURG & GERDING, 1972; SMITH, 1960); sinais fracos em torno de 2960 e 2860 cm<sup>-1</sup> atribuídos aos estiramentos simétricos e assimétricos do CH<sub>3</sub>. As bandas inicialmente muito intensas da água em torno de 3400 e 1650 cm<sup>-1</sup> vão diminuindo gradativamente no transcorrer da reação.

Na curva *B*, pode-se ver 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>.

Nota-se a presença generalizada de bandas características dos siloxanos Si-O-Si entre 1000 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ , em torno de 910 e 840  $\text{cm}^{-1}$  (COLTHUP et al., 1975; YOSHINO et al. 1990; NISNANSKY & REHSPRINGER, 1995; SMITH, 1960). Observam-se, também, sinais característicos do estiramento OH do silanol nas regiões de 3700 e 3350  $\text{cm}^{-1}$ , 980-880 e 910-837  $\text{cm}^{-1}$  (SMITH, 1960; SELLE et al., 1996).

Os sinais característicos da água em 3400 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  já estão bastante atenuados no espectro G, obtido após 304 minutos da mistura.

#### 4.4.5.1 Discussão

A diminuição acentuada dos picos característicos do TMOS em torno de 2960, 2860, 1205, 1080 e 830  $\text{cm}^{-1}$ , já é perceptível na FIG. 4.12, espectro 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  $\text{cm}^{-1}$ ) e o aumento na intensidade dos sinais dos grupos siloxanos Si-O-Si.

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.

TABELA 4.2

## TMOS - Espectro de absorção no infravermelho

Valores de absorção (obtidos neste trabalho) cm <sup>-1</sup>	Valores de absorção (literatura)* cm <sup>-1</sup>	Atribuições e descrições aproximadas*
	310 m	deformação do SiO <sub>4</sub>
	385 m, sh	reg. de deformação do SiOC
	401 vs, br	reg. de deformação do SiOC
	421 vw ?, sh	reg. de deformação do SiOC
	435 vw ?, sh	reg. de deformação do SiOC
647 w	642 w	estir. simétrico do SiO <sub>4</sub>
825 s, br	832 s, br	estir. assimétrico do SiO <sub>4</sub>
1090 vs, br	1092 vs, br	estir. assimétrico do OC
1195 s, br	1195 s, br	CH <sub>3</sub> , oscilação
1465 w	1467 s, vbr	def. simétrica e assimétrica do CH <sub>3</sub>
1936 w, br		
2850 s	2850 vs	estir. simétrico do CH <sub>3</sub>
2950 s	2950 vs	estir. simétrico do CH <sub>3</sub>
2975 m, sh	2980 ms, sh	estir. assimétrico do CH <sub>3</sub>
3401 vw, vbr		

(w - fraco, s - forte, v - muito, m - médio, sh - ombro, br - largo, reg. - região, estir. - estiramento, def. - deformação)

FONTE - \*YPENBURG & GERDING, 1972. p.1255.

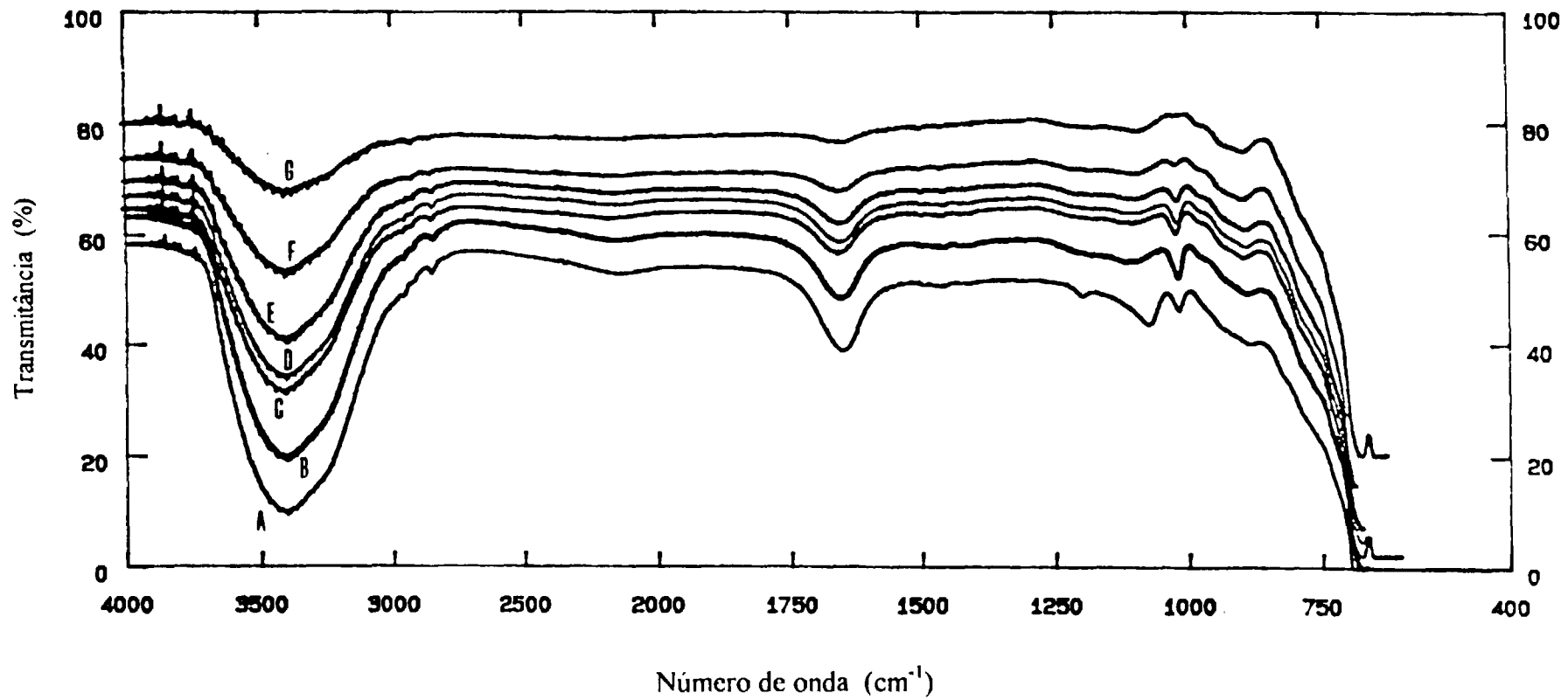


FIGURA 4.12 - Espectro infravermelho da mistura TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M) durante a etapa inicial de gelação.



#### 4.4.6 Espectroscopia Raman

Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi usada no acompanhamento da gelação da mistura TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M) em temperatura e pressão ambientes e na presença da radiação gama. As soluções foram colocadas em cubetas de quartzo, tampadas e lacradas com parafina, usando-se um espectrômetro Raman com fonte de laser da DILOR/EG&G para obtenção dos espectros.

Os espectros típicos foram obtidos com o laser operando a 150 mW em 514,5 nm, fenda de 300  $\mu$ m, tendo sido efetuadas 20 contagens, com um tempo de integração de 5 segundos.

A TAB. 4.3 apresenta os valores obtidos na espectroscopia Raman do TMOS puro (FIG. 4.3) comparados com os dados da literatura.

De acordo com ARTAKI et al. (1985) e LIPPERT et al. (1988), as espécies características provenientes da reação de hidrólise e condensação do TMOS dão origem, na espectroscopia Raman, a sinais entre 400 - 850  $\text{cm}^{-1}$  (TAB. 4.4), deste modo foi escolhida a faixa de 300 - 900  $\text{cm}^{-1}$  para o estudo da gelação da TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M) nas diferentes condições de gelação.

##### 4.4.6.1 Discussão

Os dados obtidos na espectroscopia Raman de duas amostras estão mostrados na TAB. 4.5. Os sinais mais intensos são em torno de 550  $\text{cm}^{-1}$  e 490  $\text{cm}^{-1}$ . Os outros sinais são muito fracos e/ou confundem-se com o ruído de fundo (FIG. 4.13 e 4.14).

As FIG. 4.15 e 4.16 mostram espectros típicos da solução TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M) submetida a processos de gelação diferentes, que foram obtidos na região de 300 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Nestes espectros, destacam-se os seguintes sinais:  $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ , estiramento da ligação CO do metanol (ZERDA et al., 1985);  $\sim 1455\text{ cm}^{-1}$ , dobramento do  $\text{CH}_3$  dos grupos  $\text{OCH}_3$  do metanol e/ou do TMOS (LIPPERT et al., 1988); picos amplos na região em torno de  $3000 - 3600\text{ cm}^{-1}$ , em virtude do hidrogênio na ligação OH (CHU & CLARK 1992); dois sinais fortes e bem definidos em  $2820$  e  $2950\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes ao estiramento simétrico do  $\text{CH}_3$  (YPENBURG & GERDING, 1972);  $1030\text{ cm}^{-1}$ , estiramento da ligação CO do metanol (ARTAKI et al., 1985);  $1100\text{ cm}^{-1}$ , estiramento da ligação CO do metanol e/ou do TMOS (ZERDA et al., 1986; YPENBURG & GERDING, 1972).

A ausência do sinal intenso em  $645\text{ cm}^{-1}$ , característico do TMOS (YPENBURG & GERDING, 1972; LIPPERT et al., 1988) e a presença de um sinal forte em  $\sim 490\text{ cm}^{-1}$ , atribuído por LIPPERT et al. (1988) ao  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OR})$  sugerem que a hidrólise já estava num estágio avançado quando foram iniciadas as análises espectroscópicas das soluções e a etapa de condensação estava em andamento.

TABELA 4.3

## TMOS - Espectro de absorção no Raman

Valores de absorção (obtidos neste trabalho) cm <sup>-1</sup>	Valores de absorção (literatura)* cm <sup>-1</sup>	Atribuições e descrições aproximadas*
	208 w	deformação do SiO <sub>4</sub>
	237 vw	deformação do SiO <sub>4</sub>
	310 w	deformação do SiO <sub>4</sub>
	398	reg. de deformação do SiOC
	406 w, br	reg. de deformação do SiOC
	443	reg. de deformação do SiOC
640 vs	640 vs	estir. simétrico do SiO <sub>4</sub>
843 m, br	843 ms, br	estir. assimétrico do SiO <sub>4</sub>
	1078 ms	estir. assimétrico do OC
	1092 ms	estir. assimétrico do OC
1111 m, br	1114 ms	estir. simétrico do OC
	1160 m	CH <sub>3</sub> oscilação
	1195 m	CH <sub>3</sub> oscilação
1459 s	1458 s	def. sim. e assim. do CH <sub>3</sub>
	1474 s	def. sim. e assim. do CH <sub>3</sub>
2833 vs	2847 vs	estiramento simétrico do CH <sub>3</sub>
2936 vs	2948 vs	estiramento simétrico do CH <sub>3</sub>
	2984 ms, sh	estiramento simétrico do CH <sub>3</sub>

(w - fraco, s - forte, v - muito, m - médio, sh - ombro, br - largo, reg. - região, estir. - estiramento, def. - deformação, sim - simétrica, assim. - assimétrica).

FONTE - \*YPENBURG & GERDING, 1972. p.1255.

TABELA 4.4

Atribuições das bandas Raman das espécies intermediárias da reação sol-gel do TMOS

Deslocamento Raman cm <sup>-1</sup>	Atribuições
432	Si(OSi) <sub>4</sub>
484	Si(OSi) <sub>3</sub> (OR)
525	Si(OSi) <sub>2</sub> (OR) <sub>2</sub>
586 sh	Si(OSi)(OR) <sub>3</sub>
608	Si(OSi)(OR) <sub>3</sub>
645	Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
675	Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> OH
696	Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
720 ou 726	Si(OCH <sub>3</sub> )(OH) <sub>3</sub>
795	SiO <sub>2</sub> dímero
830	SiO <sub>2</sub> reticulado

(R = CH<sub>3</sub> ou H, sh = ombro)

FONTE - LIPPERT et al., 1988, p.142; ARTAKI et al., 1985, p.4402.

TABELA 4.5

Dados da espectroscopia Raman de duas amostras

Identificação da amostra	Tempo de vazamento min	Valores de absorção $\text{cm}^{-1}$				
Amostra 50*	80	~370 vw	~490 w	~550 m	~790 vw	~840 vw
	105	~350 vw	~490 w	~550 m	~750 vw	~850 vw
	123		~495 vw	~550 m	~790 vw	~816 vw
	280	~400 vw, br	~490 vw, br	~560 m, br		
	330		~490 vw, br	~560 w, vbr		
	480		~490 vw, br			
Amostra 51**	110	~350 vw	~490 m	~550 s	~760 vw	~790 vw
	127		~490 m	~550		
	290		~490 vw	~550 vw, br		
	340			~530 vw, vbr		
	470		ruído de fundo			

(v - muito, w - fraco, s - forte, br - amplo, m - médio)

\* Mistura TMOS + H<sub>2</sub>O (1+16 M), gelação a pressão e temperatura ambientes;\*\* Mistura TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M), amostra exposta à radiação gama.

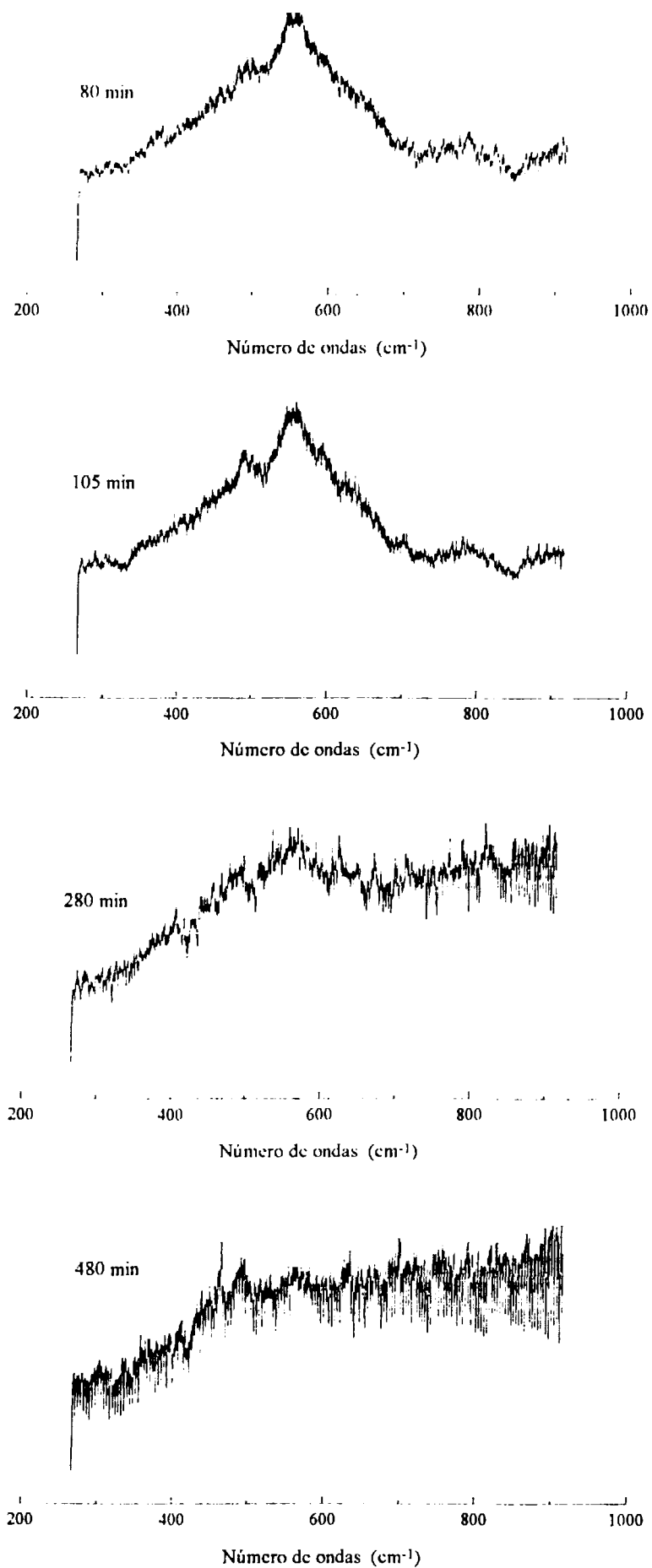


FIGURA 4.13 - Espectros Raman da mistura TMOS + H<sub>2</sub>O (1+16 M), amostra 50, gelação à pressão e temperatura ambientes.

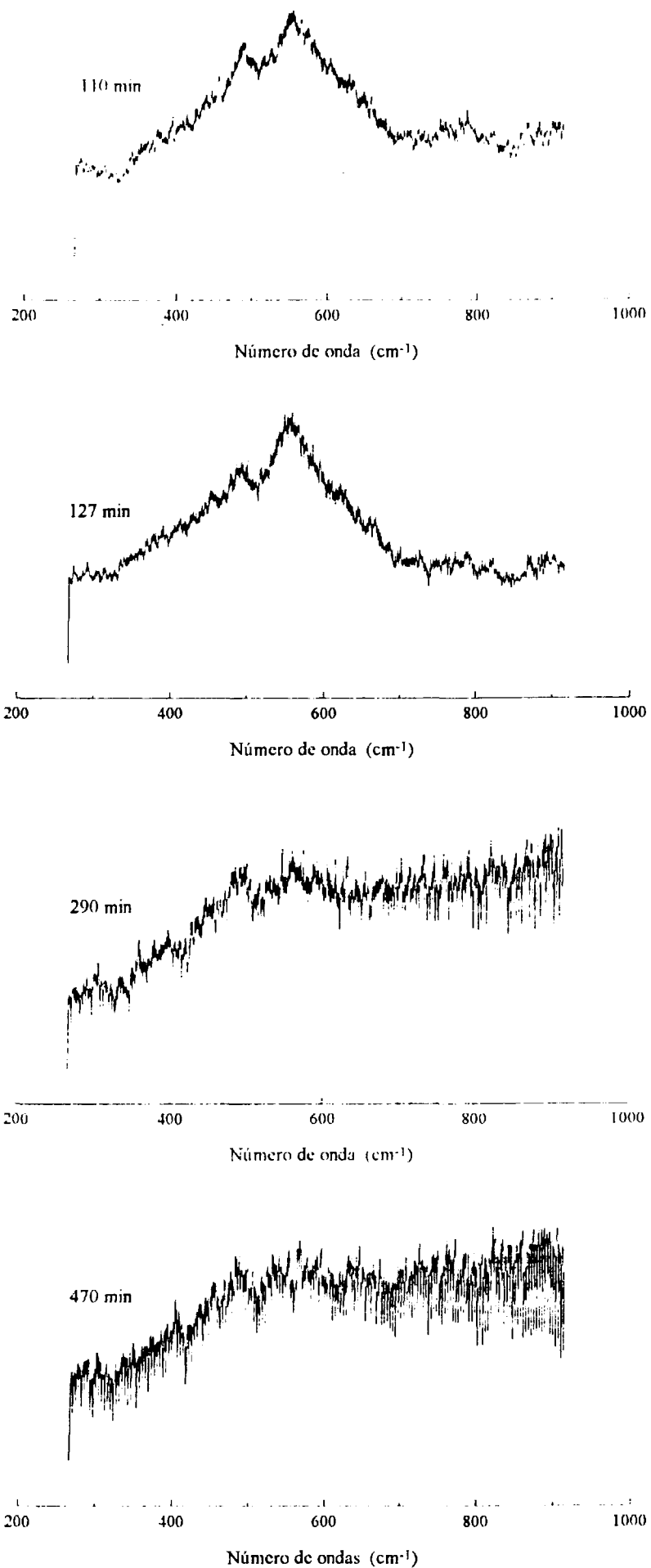


FIGURA 4.14 - Espectros Raman da mistura TMOS + H<sub>2</sub>O (1+16 M), amostra 51 exposta à radiação gama.

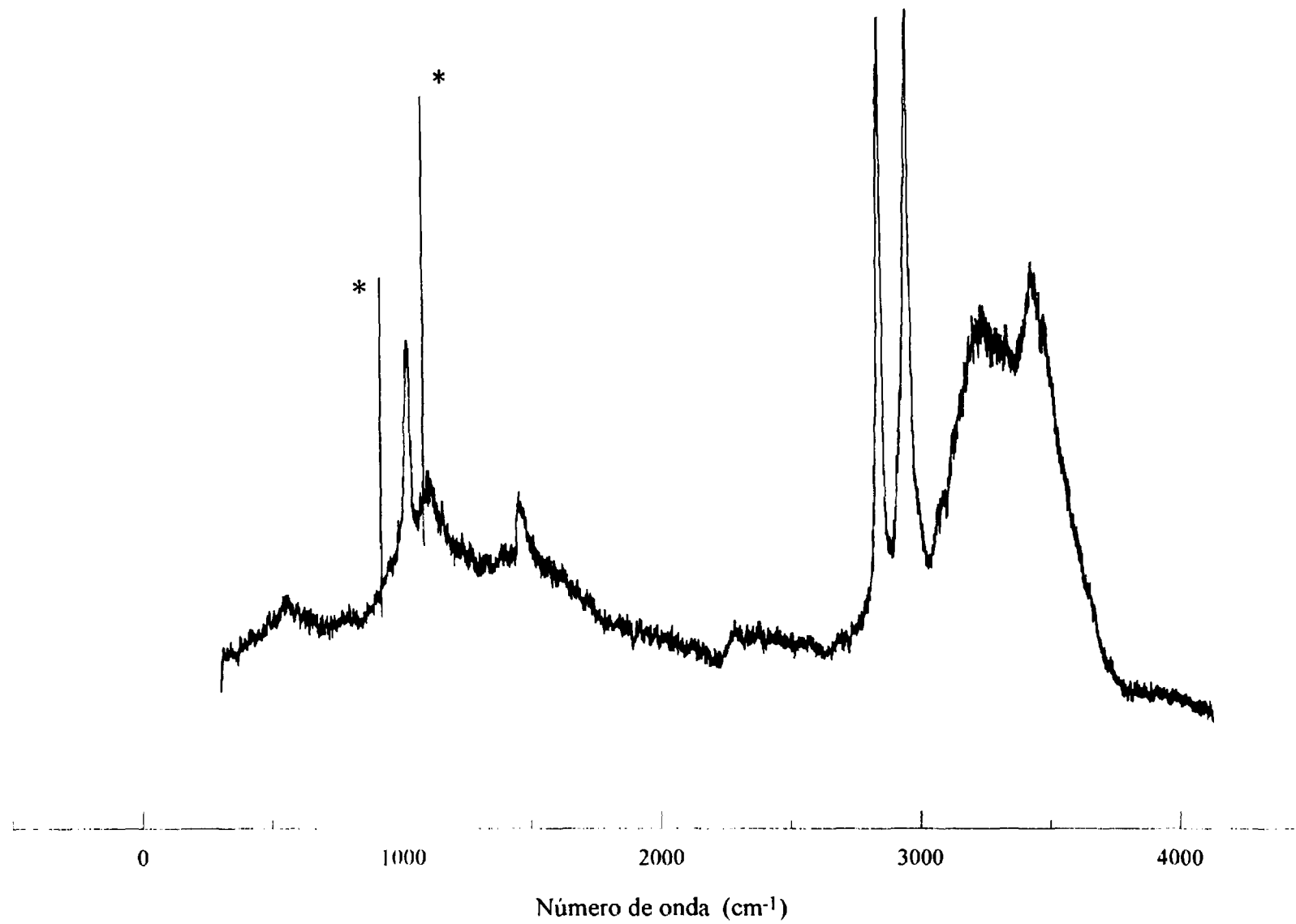


FIGURA 4.15 - Espectro Raman da mistura TMOS + H<sub>2</sub>O (1+16 M), 135 min após a mistura, gelação à temperatura e pressão ambientes.

(\* sinal espúrio)



#### 4.4.7 Espalhamento dinâmico de luz

Utilizou-se neste trabalho o espalhamento de luz laser no estudo da transição sol → gel de uma mistura TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M) em diferentes condições de gelação: temperatura e pressão ambientes e presença de radiação gama.

O equipamento empregado foi o sistema óptico de espalhamento de luz laser BI-200 SM e correlacionador BI-9000 da Brookhaven Instruments, com laser de He/Ne, comprimento de onda 633 nm. A FIG. 4-17 mostra o diagrama esquemático do sistema usado (TEIXEIRA & BARBOSA, 1994).

Através dos valores do espalhamento de luz em função do tempo de vazamento, foi possível estimar-se o tempo de gelação das misturas (FIG. 4.18 e 4.19). Para a amostra número 40 (FIG. 4.18), polimerizada à temperatura e pressão ambientes, foi obtido o valor de aproximadamente 220 minutos. A amostra número 41 (FIG. 4.19), submetida à radiação gama durante 75 minutos (67 Gy) após a mistura, apresentou o tempo de gelação em torno de 210 minutos. Embora exista uma diferença nos valores obtidos, não foi feito um número significativo de experimentos que pudesse indicar uma tendência nos resultados obtidos.

#### 4.4.8 Difractometria de raios X

Neste estudo foi feita a avaliação da estrutura dos monolitos dos géis de sílica preparados pela mistura de TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M), com e sem o uso de catalisador (ácido nítrico) em diversas condições de gelação: amostras 26 e 37, gelação em temperatura e pressão ambientes; amostra 35, exposta à radiação gama durante 75 minutos; amostra 27, exposta à radiação gama durante 835:35 h e amostra 38 durante 908:51 h; amostra 28 exposta a um campo magnético de 0,45 T durante 846:50 h e amostra 39 durante 908:37 horas.

Após envelhecimento, conforme o item 4.4.3, foram obtidas curvas de difração de raios X das amostras, com o objetivo de avaliar as estruturas dos géis.

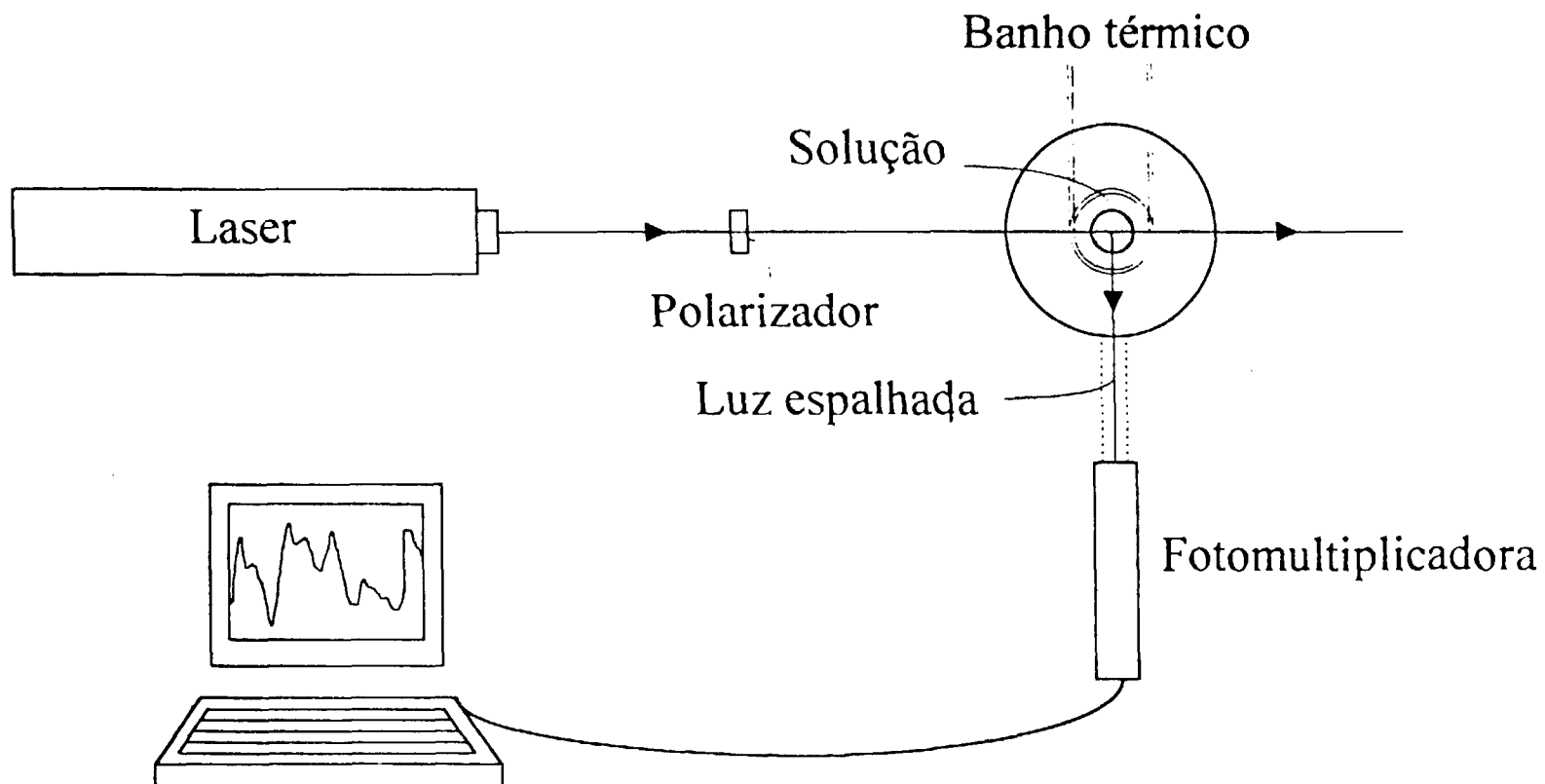


FIGURA 4.17 - Diagrama esquemático para a medição do espalhamento de luz por soluções poliméricas.

FONTE - TEIXEIRA & BARBOSA, 1994. p.280.

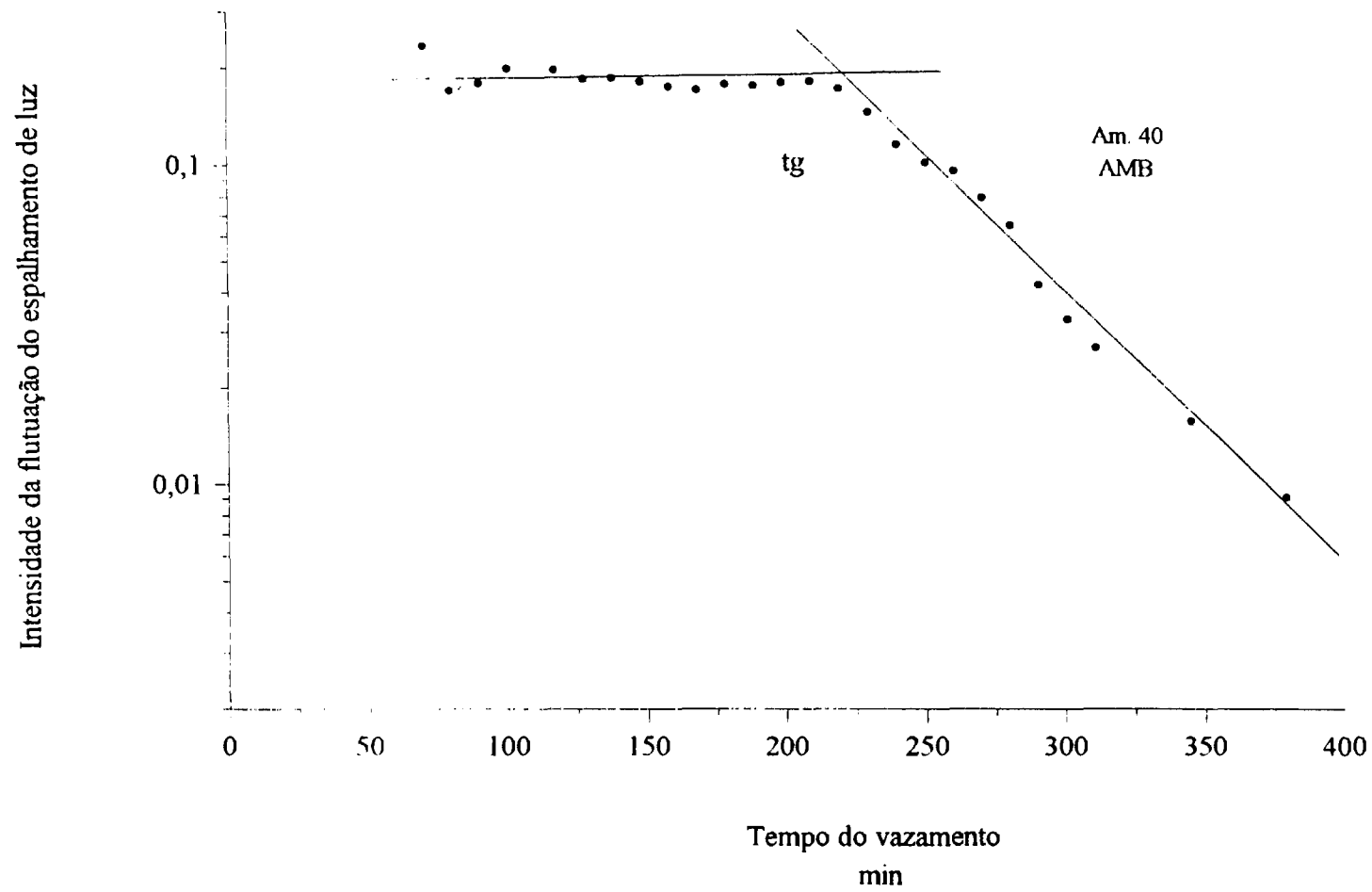


FIG. 4.18 - Estimativa do tempo de gelação por meio do espalhamento de luz, gelação à temperatura e pressão ambientes

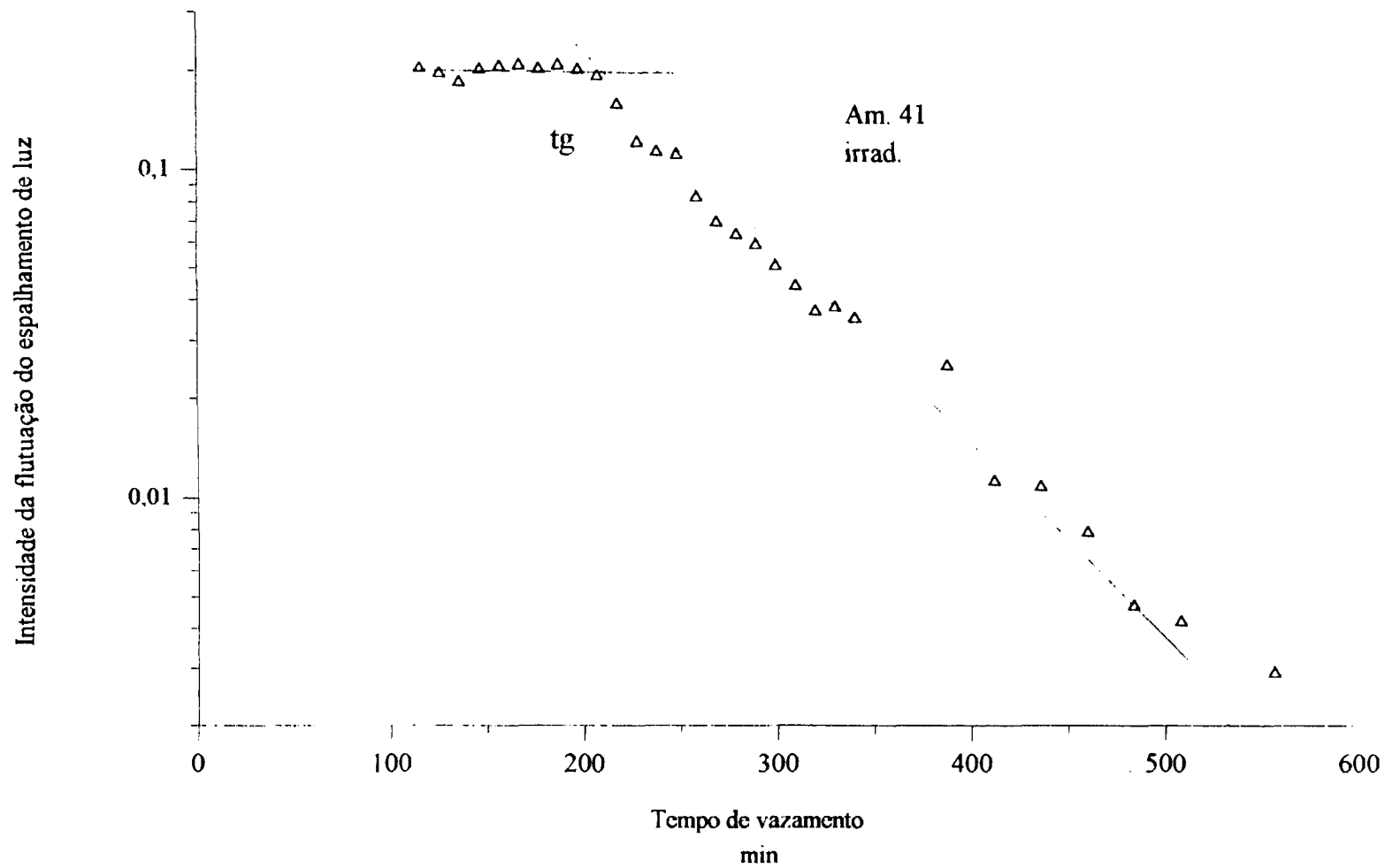


FIG 4.19 - Tempo de gelação por meio do espalhamento de luz, amostra exposta à radiação gama.

Os espectros de difração de raios X foram obtidos nas amostras integrais (sem pulverizar nem retirar alíquotas) em um difratômetro de raios X da Rigaku, modelo Geigerflex, com goniômetro horizontal, monocromador de cristal curvo de grafita e porta amostra giratório, nas seguintes condições:

- tensão 40 kV;
- corrente 30 mA;
- constante de tempo 8 segundos;
- fator de escala  $2 \times 10^2$ ;
- velocidade do registrador  $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ;
- velocidade do goniômetro  $2^\circ \cdot 2\theta \cdot \text{min}^{-1}$ .

As curvas de difração correspondentes às amostras 26, 27 e 28, mostradas na FIG. 4.20 indicam que as amostras envelhecidas à  $70^\circ\text{C}$ , são totalmente amorfas, não apresentando nenhum pico que possa ser atribuído à presença de fases cristalinas.

Não se nota diferença nas estruturas das amostras polimerizadas em condições diferentes, nem alterações provocadas pelo uso do catalisador.

#### 4.4.9 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Neste trabalho usou-se a ressonância magnética nuclear no acompanhamento da hidrólise e condensação de uma mistura de TMOS.

Os espectros foram obtidos a temperatura de  $25^\circ\text{C}$  em um espectrômetro Bruker modelo DRX-400.

Na RMN de  $^{29}\text{Si}$ , foram usados tubos apropriados de PTFE de 10 mm da Wilmad - USA, código 6010 e na RMN de  $^1\text{H}$ , tubos de vidro de 5 mm, código 504-PP-7.

Para se evitar a alteração na composição da mistura com a adição de  $\text{CD}_3\text{OD}$  (dêutero metanol) ou outra substância contendo deutério, indispensável na análise por ressonância magnética nuclear, preparou-se uma solução TMOS +  $\text{D}_2\text{O}$  (água pesada) 1 + 16 M.

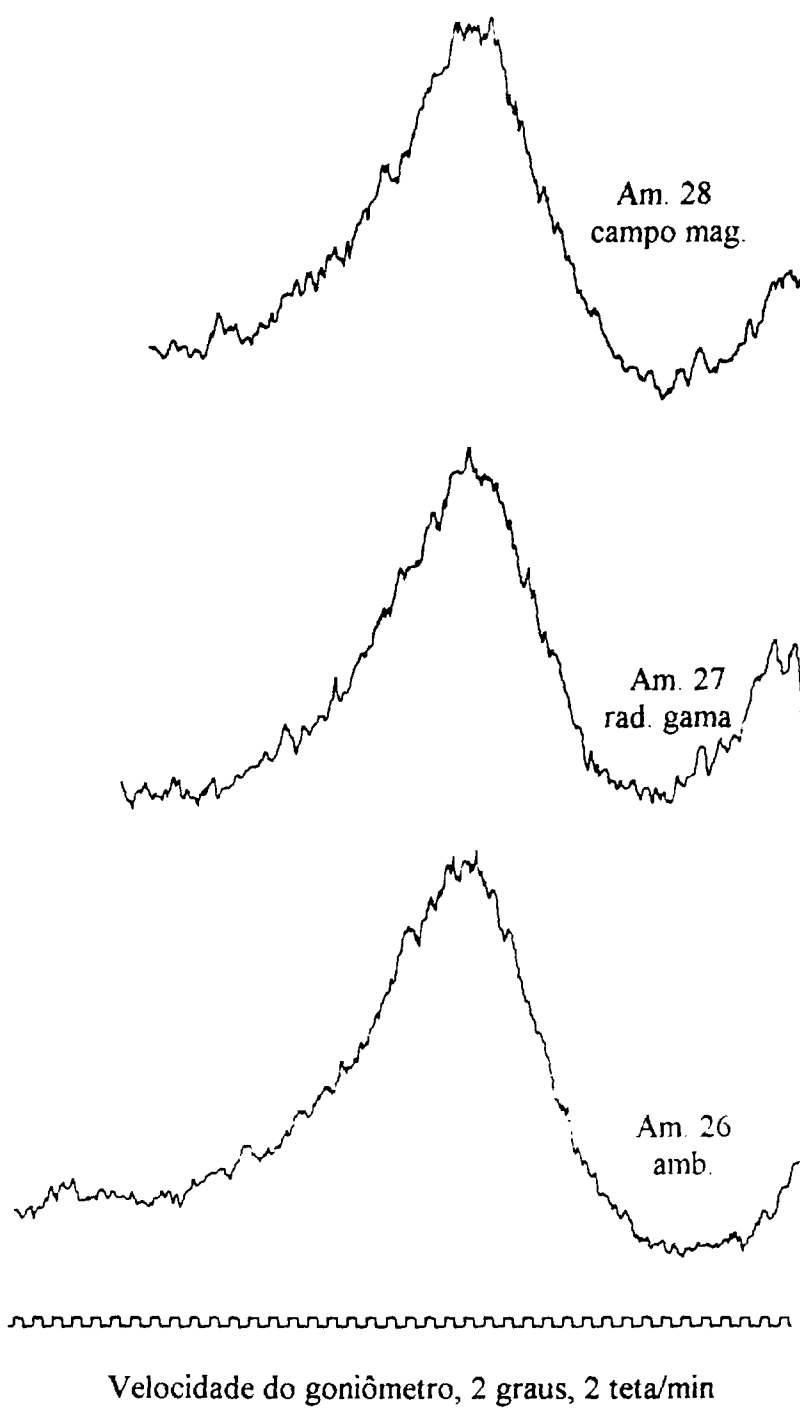


FIGURA 4.20 - Curvas de difração de raios X.

TABELA 4.6

Dados sobre a nanoestrutura

Identificação	$S_p$ Superfície específica $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_p$ Volume de poros $cm^3 \cdot g^{-1}$	Raio médio dos poros Å
Amostra 26* AMB	712	0,41	11,5
Amostra 35* rad. $\gamma$ 75min	593	0,34	11,3
Amostra 28* Campo magnético	463	0,27	11,6
Amostra 27* rad. $\gamma$ 864:40 h	669	0,38	11,3
Amostra 37** AMB	604	0,34	11,1
Amostra 38** rad. $\gamma$ 908:51 h	774	0,43	11,2
Amostra 39** Campo magnético	569	0,32	11,1

\* Mistura TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M)\*\* Mistura TMOS + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> (1 + 16 + 0,03 M)

#### 4.4.10.1 Discussão

As amostras apresentaram um raio médio de poros em torno de 11 Å, FIG. 4.21, não havendo diferenças acentuadas entre as amostras obtidas nas diferentes condições de gelação nem se evidenciando a influência do catalisador.

Observa-se nas FIG. 4.22 e 4.23 que a amostra 28 apresenta os menores valores de superfície específica e de volume específico de poros, enquanto os maiores valores correspondem à amostra 38.

A FIG. 4.24 mostra uma isoterma típica obtida, correspondendo ao tipo I na classificação proposta por BRUNAUER, EMMETT e TELLER (BRUNAUER et al, 1938), indicando a existência de microporos de forma aproximadamente cilíndrica, com raio médio de poros menor do que 20 Å, conforme GREGG & SING (1982).



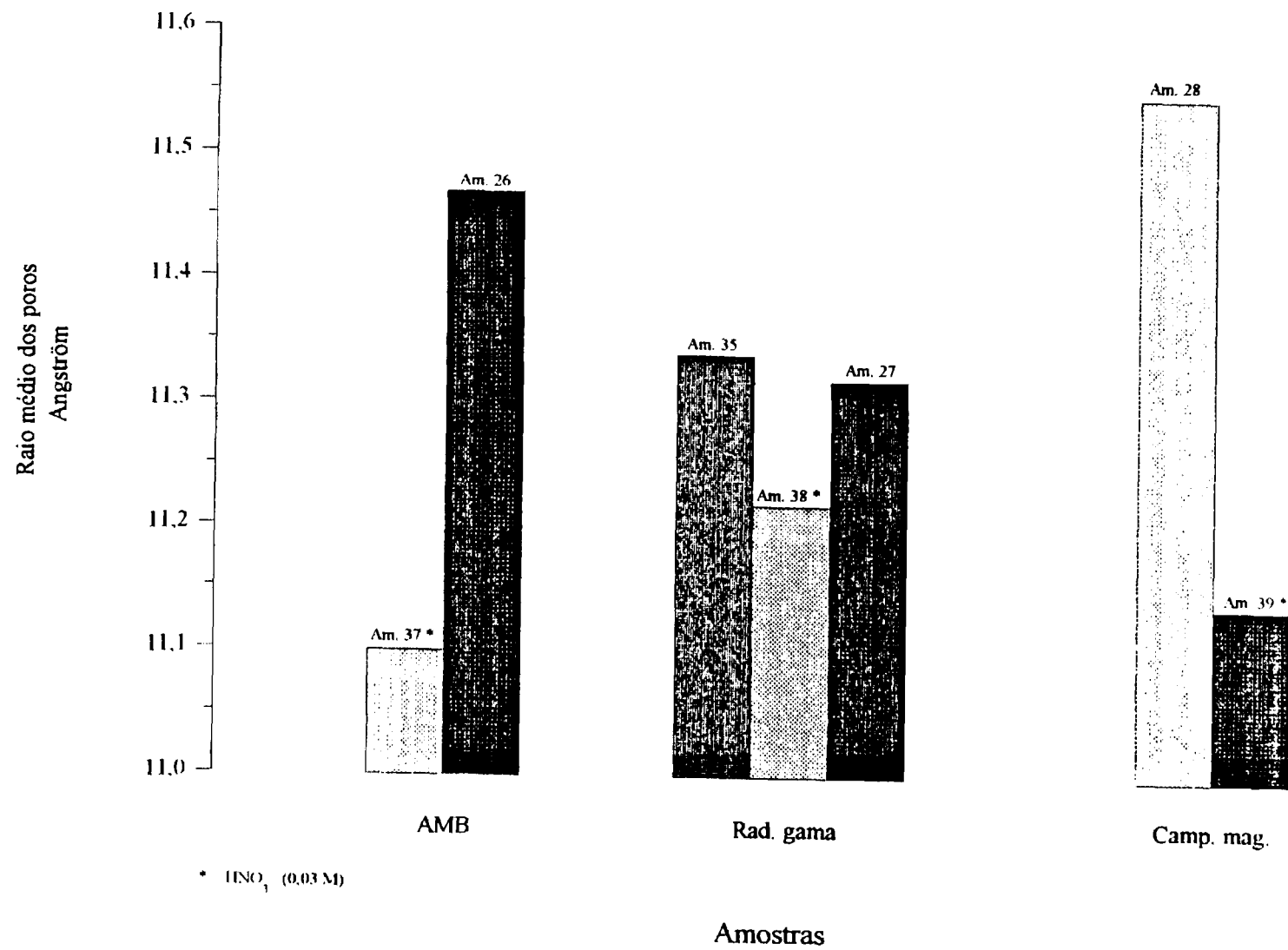


FIGURA 4.2 - Raio médio dos poros.

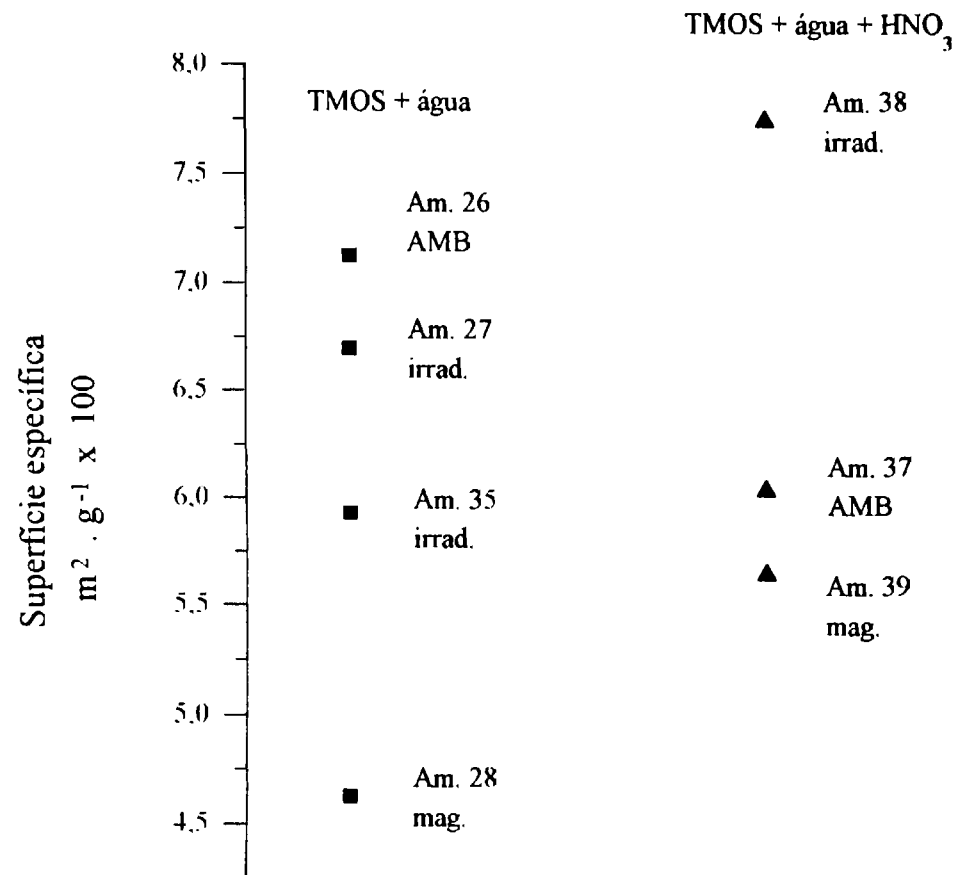


FIGURA 4.22 - Superfície específica, medida com múltiplos pontos.

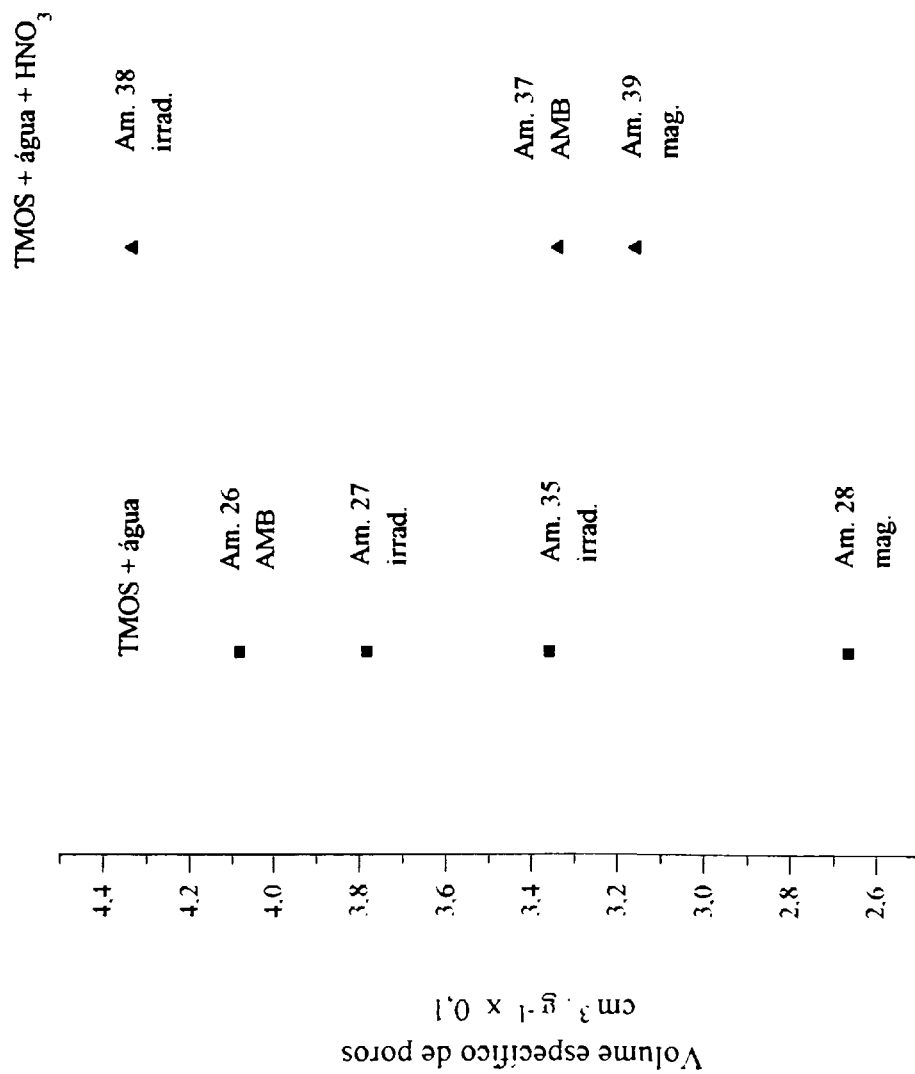


FIGURA 4.23 - Volume específico de poros.

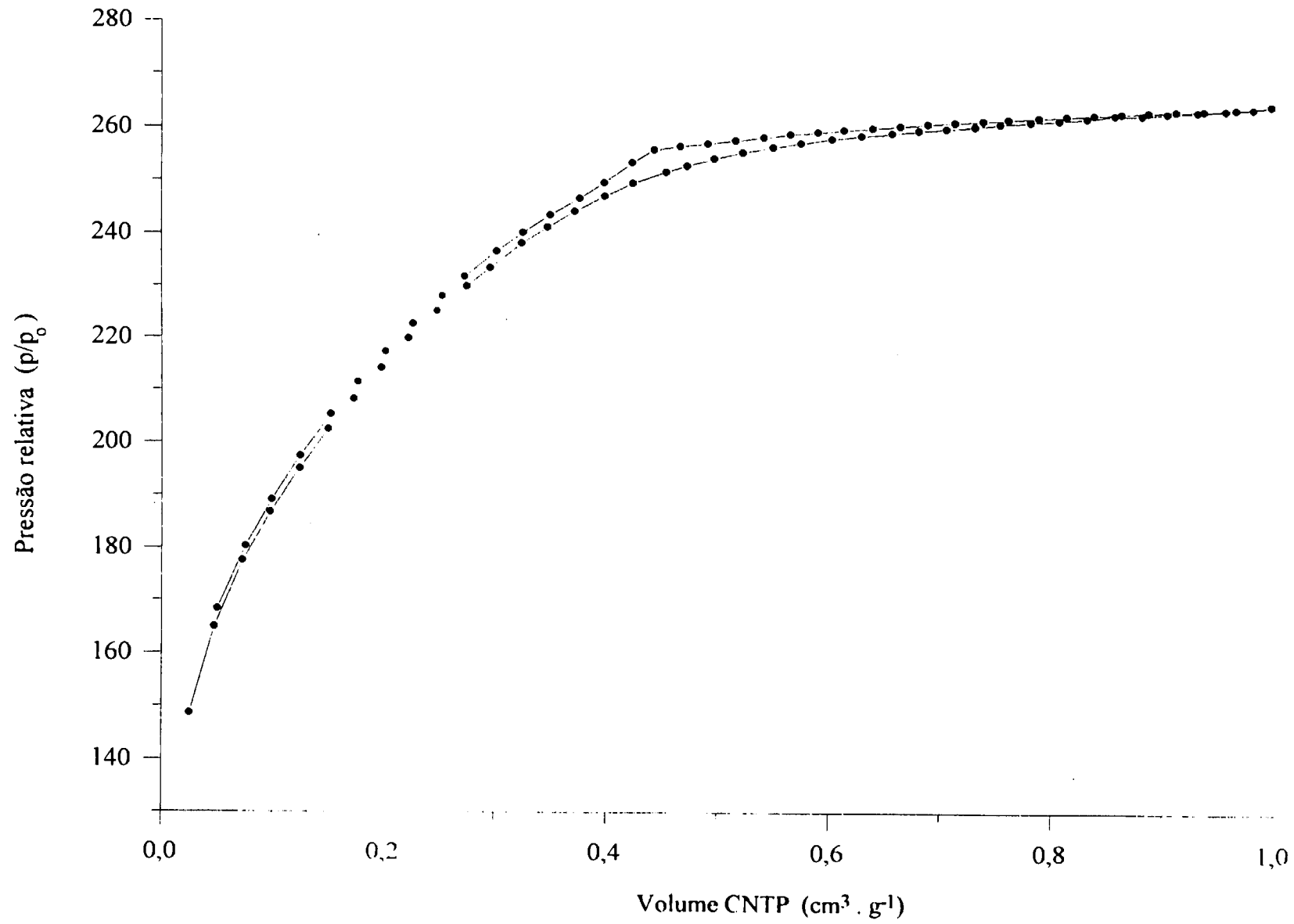


FIGURA 4.24 - Isotherma típica dos géis obtidos.

## 5 CONCLUSÕES

Foram obtidos géis de sílica através do processo sol-gel, partindo-se da mistura TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16 M) nas seguintes condições: gelação à temperatura e pressão ambientes; gelação na presença de um campo magnético de 0,45 T e gelação sob radiação gama (67 à  $\approx$  48000 Gy). Após o envelhecimento a 70 °C durante 48 horas, os monolitos de sílica apresentavam uma estrutura amorfa com raio médio dos poros de aproximadamente 11 Å.

As etapas iniciais do processo de gelação foram acompanhadas, em parte ou totalmente, por técnicas espectroscópicas no infravermelho com transformada de Fourier, ultravioleta-visível, Raman, espalhamento de luz, ressonância magnética nuclear e difração de raios X.

A análise da nanoestrutura foi feita através da adsorção de gás, tendo sido determinados, também, o volume específico dos poros e a superfície específica.

Através da espectroscopia ultravioleta-visível e do espalhamento de luz, o tempo de gelação da mistura que se processou à temperatura e pressão ambientes foi estimado em 220 minutos. A amostra submetida à radiação gama (67 Gy) apresentou tempo de gelação de aproximadamente 210 minutos.

A gelação da mistura TMOS + H<sub>2</sub>O na presença de um campo magnético de 0,45 T levou à obtenção dos géis monolíticos com os menores valores de superfície específica e volume específico de poros.

A radiação gama não afetou, de maneira detectável, as estruturas dos monolitos obtidos, no que se refere à estrutura (amorfa) e aos raios médios dos poros.

A adição de ácido nítrico na solução, na razão TMOS + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> (1 + 16 + 0,03 M) aumentou o tempo de gelação da mistura para cerca de 3 dias.

Os géis obtidos com a adição de ácido nítrico e que foram expostos à radiação gama  $\approx$  48000 Gy, apresentaram a maior superfície específica e o maior valor específico de poros.

A espectroscopia Raman permitiu a análise do alcóxido puro, o acompanhamento da mistura nas etapas iniciais da gelação e a análise do gel. A grande quantidade de água na mistura (razão molar TMOS + H<sub>2</sub>O 1 + 16 M) impediu a análise mais acurada de algumas regiões do espectro, já que a água apresenta sinais intensos na espectroscopia Raman.

A espectroscopia infravermelho permitiu a análise do alcóxido precursor puro e o acompanhamento da polimerização, usando-se pouca quantidade da amostra (uma gotícula).

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear do <sup>1</sup>H permitiu o acompanhamento das 2 primeiras horas da reação, o aumento da viscosidade da solução no transcorrer da reação impediu o acompanhamento de todo o processo de gelação.

A RMN de <sup>29</sup>Si não apresentou sensibilidade suficiente para a análise da mistura na concentração usada TMOS + H<sub>2</sub>O (1 + 16M).

As reações de hidrólise da mistura TMOS + H<sub>2</sub>O ocorrem a uma velocidade bem maior do que as reações de condensação.

Os espectros no infravermelho, Raman e ultravioleta-visível não detectaram variações significativas nas espécies que se formavam durante a gelação da mistura TMOS + H<sub>2</sub>O em condições ambientais e na presença de radiação gama.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AELION, R., LOEBEL, A., EIRICH, F. Hydrolysis of ethyl silicate. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, DC, v.72, p.5705-5712, Dec., 1950.
- APELOIG, Y. Theoretical aspects of organosilicon compounds. In: PATAI, S., RAPPOPORT, Z. (Eds.). *The chemistry of organic silicon compounds*. Chichester: J. Wiley, c1989. 2 pts. pt.1, cap. 2, p.57-225.
- ARTAKI, I., BRADLEY, M., ZERDA, T.W., JONAS, J. NMR and Raman study of the hydrolysis reaction in sol-gel processes. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, DC, v.89, n.20, p.4399-4404, 1985.
- ARTAKI, I., SINHA, S., IRWIN, A.D., JONAS, J.  $^{29}\text{Si}$  NMR study of the inicial stage of the sol-gel process under high pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.72, p.391-402, 1985.
- ARTAKI, I., ZERDA, T.W., JONAS, J. Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.81, p.381-395, 1986.
- ASSINK, R.A., KAY, B.D. Sol-gel kinetics I. Functional group kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.99, p.359-370, 1988.
- ASSINK, R.A., KAY, B.D. Sol-gel kinetics III. Test of the statistical reaction model. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.107, p.35-40, 1988a.
- ASSINK, R.A., KAY, B.D. Study of sol-gel chemical reaction kinetics by NMR. *Annual Review of Materials Science*, Palo Alto, v.21, p.491-513, 1991.
- ATKINS, P.W. *Quanta; a handbook of concepts*. 2.ed. Oxford: Oxford University Press, 1991. 434p.

- BABONNEAU, F. NMR characterization of hybrid siloxane-oxide materials. *New Journal of Chemistry*, Paris, v.18, n.10, p.1065-1071, 1994.
- BASSINDALE, A.R., TAYLOR, P.G. Reaction mechanisms of nucleophilic attack at silicon. In: PATAI, S., RAPPOPORT, Z. (Eds.). *The chemistry of organic silicon compounds*. Chichester: J. Wiley, c1989. 2 pts. pt.1, cap. 13, p.839-892.
- BEN-DOR, L. The sol-gel route to superconductors. *Heterogeneous Chemistry Reviews*, Chichester, v.2, p.41-50, 1995.
- BERNE, B.J., PECORA, R. *Dynamic light scattering*, with application to chemistry, biology and physics. New York, NY: J. Wiley, c1976. 376p.
- BLYTH, D.J., AYLOTT, J.W., RICHARDSON, D.J., RUSSELL, D.A. Sol-gel encapsulation of metalloproteins for the development of optical biosensors for nitrogen monoxide and carbon monoxide. *Analyst*, London, v.120, n.11, p.2725-2730, Nov. , 1995.
- BRADLEY, R.C., MEHROTRA, R.C., GAUR, D.P. *Metal alkoxides*. New York, NY: Academic Press, 1978. 411p.
- BRAUN, S., RAPPOPORT, S., ZUSMAN, R., AVNIR, D., OTTOLENGHI, M. Biochemically active sol-gel glasses: the trapping of enzymes. *Materials Letters*, Amsterdam, v.10, n.1, 2, p.1-5, Sep. 1990.
- BRINKER, C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.100, p.31-50, 1988.
- BRINKER, C.J., KEEFER, K.D., SCHAEFER, D.W., ASSINK, R.A., KAY, B.D., ASHLEY, C.S. Sol-gel transition in sample silicates II. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.63, p.45-59, 1984.



- BRINKER, C.J., SCHERER, G.W. *Sol-gel science*; the physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press, 1990. 908p.
- BRINKER, C.J., SEHGAL, R., HIETALA, S.L., DESHPANDE, R., SMITH, D.M., LOY, D., ASHLEY, C.S. Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials. *Journal of Membrane Science*, Amsterdam, v.94, p.85-102, 1994.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, DC, v.60, n.2, p.309-319, Feb. 8, 1938.
- BRUNET, F., CABANE, B. Populations of oligomers in sol-gel condensation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.163, p.211-225, 1993.
- BRUNET, F., LUX, P., VIRLET, J. New NMR tools for the characterization of hybrid systems. *New Journal of Chemistry*, Paris, v.18, n.10, p.1059-1064, Oct. 1994.
- CARLSON, G., LEWIS, D., MCKINLEY, K., RICHARDSON, J., TILLOTSON, T. Aerogel commercialization: technology, markets and costs. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.186, p.372-379, 1995.
- CAUQUI, M.A., RODRÍGUEZ-IZQUIERDO, J.M. Application of the sol-gel methods to catalyst preparation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.147 & 148, p.724-738, 1992.
- CHAPIRO, A. *Radiation chemistry of polymeric systems*. New York, NY: Interscience, c1962. 712p.
- CHU, P., CLARK, D.E. Infrared spectroscopy of silica sols effects of water concentration, catalyst and aging. *Spectroscopy Letters*, New York, NY, v.25, n.2, p.201-220, 1992.
- CHUNG, K.E., LAN, E.H., DAVIDSON, M.S., DUNN, B.S., VALENTINE, J.S., ZINK, J.I. Measurement of dissolved oxygen in water using glass-encapsulated myoglobin. *Analytical Chemistry*, Washington, DC, v.67, n.9, p.1505-1509, May 1, 1995.

- COLTHUP, N.B., DALY, L.H., WIBERLEY, S.E. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. 2.ed. New York, NY: Academic Press, 1975. 523p.
- COLTRAIN, B.K., KELTS, L.W. The chemistry of hydrolyses and condensation of sol-gel precursors. In: BERGNA, H.E. *The colloid chemistry of silica*. Washington, DC: American Chemical Society, 1994. 695p. p.403-418 (Advances in chemistry series, 234).
- CORRIU, R.J.P., GUERIN, C. Nucleophilic displacement at silicon stereochemistry and mechanistic implications. *Journal of Organometallic Chemistry*, Lausanne, v.198, p. 231-320, 1980.
- COWEN, M.A., GILBERT, S.L. GONSALVES, M., HILLMAN, A.R., BRUCKENSTEIN, S. Crystal impedance: a new technique for monitoring the sol-gel process. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, Cambridge, v.92, n.6, p.1079-1082, Mar 21, 1996.
- CRAIEVICH, A., de la ROSA-FOX, N., BLANCO, E., PIÑERO, M., RAMIREZ-del-SOLAR, M., ESQUIVIAS, L. CdS nanocrystals embedded in silica sonogel. *NanoStructured Materials*, Tarrytown, v.5, n. 3, p.363-372, 1995.
- DAMRAU, U., MASMANN, H.C. The hydrolysis of oligomer intermediates in the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.168, p.42-48, 1994.
- DANNO, A. Industrial applications of radiation chemistry. In: HAÏSSINSKY, M. (Ed.). *Actions chimiques et biologiques des radiations*. Paris: Masson, 1969. 236p. v.13, cap.4, p.145-224.
- DAVE, B.C., DUNN, B., VALENTINE, J.S., ZINK, J.I. Sol-gel encapsulation methods for biosensors. *Analytical Chemistry*, Washington DC, v.66, n.22, p.1120A-1127A, Nov. 15, 1994.

- DEDGAONKAR, V.G., NAVLE, P.B., SHROTRI, P.G. Diol-diisocyanate polymerization by gamma irradiation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters*, Lausanne, v.176, n.1, p.7-84, July 1, 1993.
- DEVREUX, F., BOILOT, J.P., CHAPUT, F., LECOMTE, A. Sol-gel condensation of rapid hydrolyzed silicon alkoxides: a joint  $^{29}\text{Si}$ -NMR and small-angle X-ray scattering study. *Physical Review A*, New York, NY, v.41, n.12, p.6901-6909, June 15, 1990.
- DOUGHTY, D.H., ASSINK, R.A., KAY, B.D. Hydrolysis and condensation kinetics of dimeric sol-gel species by  $^{29}\text{Si}$ -NMR spectroscopy. In: ZEIGLER, J.M., FEARON, F.W.G. *Silicon-based polymer science*; a comprehensive resource. Washington, DC: American Chemical Society, 1990. 801p. p.241-250. (Advances in chemistry series, 224).
- EBELMAN, J.J. Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether. *Ann*, v.57, p.319-55, 1846 apud SEGAL, D. *Chemical synthesis of advanced ceramic materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. 182p.
- ENGELHARDT, G., ALTENBURG, W., HOEBBEL, D., WIEKER, W.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie an Silicatlösungen.IV. Untersuchungen zur Kondensation der Monokieselsäure. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, Leipzig, v.428, p.43-52, 1977.
- ENGELHARDT, G., JANCKE, H., HOEBBEL, D., WIEKER, W. Strukturuntersuchungen an Silikatanionen in wässriger Lösung mit Hilfe der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie. *Zeitschrift für Chemie*, Leipzig, v. 14, n.3, p.109-110, März 1974.
- FARADAY, M. On the experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, London, v.147, p.145-181, 1857.
- FARDAD, M.A., YEATMAN, E.M., DAWNAY, E.J.C., MINO GREEN, HOROWITZ, F. Effects of  $\text{H}_2\text{O}$  on structure of acid-catalysed sol-gel films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.183, n.3, p.260-267, Apr. 11, 1995.

- GAUTHIER-MANUEL, B. GUYON, E., ROUX, S., GITS, S., LEFAUCHEUX, G.  
Critical viscoelastic study of the gelation of silica particles. *Journal de Physique*, Paris, v.48, n.5, p.869-875, May 1987.
- GLEITER, H. Nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, Oxford, v.33, p.223-315, 1989.
- GLEITER, H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. *NanoStructured Materials*, Tarrytown, v.6, n.1-4, p.3-14, 1995.
- GOTTARDI, V., GUGLIELMI, M., BERTOLUZZA, A., FAGNANO, C., MORELLI, M.A. Further investigations on Raman spectra of silica gel evolving toward glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.63, p.71-80, 1984.
- GREGG, S.J., SING, K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. 2.ed. London: Academic Press, 1982. 303p.
- GUGLIELMI, M., CARTURAN, G. Precursors for sol-gel preparations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.100, p.16-30, 1988.
- HAÏSSINSKY M. Action des rayonnements ionisants sur les systèmes colloïdaux. In \_\_\_\_: *Actions chimiques et biologiques des radiations*. Paris: Masson, 1971. 215p. v.15, cap.5, p.185-202.
- HARRIS, R.K., KNIGHT, C.T.G. Silicon-29 nuclear magnetic resonance studies of aqueous silicate solutions. Part 5 - First-order patterns in potassium silicate solutions enriched with silicon-29. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, London, v. 79, p.1525-1538, 1983.
- HARRIS, R.K., KNIGHT, C.T.G., HULL, W.E. NMR studies of the chemical structure of silicates in solution In: FALCONE, Jr., J.S.(Ed.). *Soluble silicates*. Washington, DC.: American Chemical Society, 1982. p.79-93 (American Chemical Society symposium series, 194).

- HAYASHI, K. Radiation-induced polymerization by free ions. In: HAÏSSINSKY, M. (Ed.). *Actions chimiques et biologiques des radiations*. Paris: Masson, 1971. 215p. v.15, cap.4, p.145-183.
- HENCH, L.L. Use of drying control chemical additives (DCCAs) in producing gel monoliths. In: WRIGHT, A.F., DUPUY, J. (Eds.). *Glass... current issues*. Dordrecht: M. Nijhoff, 1985, 718p. p.259-262, (NATO ASI series E, n.92).
- HENCH, L.L., WANG, S.H. The sol-gel glass transformation of silica. *Phase Transitions*, London, v.24-26, p.785-834, 1990.
- HENCH, L.L., WEST, J.K. The sol-gel process. *Chemical Reviews*, Washington, DC, v.90, n.1, p.33-72, 1990.
- HERZEBERG, G. *Molecular spectra and molecular structure I. Spectra of diatomic molecules*. 2.ed. Princeton: D. Van Nostrand, 1950. 658p.
- HERZEBERG, G. *Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, 1945. 632p.
- HIROYUKI, Y., KAMIYA, K., NASU, H. IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO<sub>2</sub> gels in the early stage of conversion to glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.126, p.68-78, 1990.
- HOLMES, R.R. The stereochemistry of nucleophilic substitution at tetracoordinated silicon. *Chemical Reviews*, Washington, DC, v.90, p.17-31, 1990.
- HOOK, R.J. A <sup>29</sup>Si NMR study of the sol-gel polymerization rates of substituted ethoxysilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.195, n.1-2, p.1-15, Feb. 11, 1996.
- HYUN, S.H., KANG, B.S. Synthesis of nanoparticulate silica composite membranes by the pressurized sol-gel technique. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v.77, n.12, p.3093-3098, Dec. 1994.

- JADA, S.S. Study of tetraethyl orthosilicate hydrolysis by in situ generation of water. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v.70, n.11, p. C-298-C-300, Nov. 1987.
- JOHNSON, S.E., DEITERS, J.A., DAY, R.O., HOLMES, R.R. Novel hydrolysis pathways of dimethylsilyldifluorosilane via an anionic five - coordinated silicate and a hydrogen-bonded bisilicate. Model intermediates in the sol-gel process. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, DC, v.111, n.9, p.3250-3258, 1989.
- KASEMANN, R., SCHMIDT, H. Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic sol-gel nanocomposites. *New Journal of Chemistry*, Paris, v.18, n.10, p.1117-1123, Oct. 1994.
- KAY, B.D., ASSINK, R.A. Sol-gel kinetics II. Chemical speciation modeling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.104, p.112-122, 1988.
- KELTS, L.W., ARMSTRONG, N.J. A silicon - 29 NMR study of the structural intermediates in low pH sol-gel reactions. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v.4, n.2, p.423-433, Mar./Apr. 1989.
- KELTS, L.W., EFFINGER, N.J., MELPOLDER, S.M. Sol-gel chemistry studied by  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.83, p.353-374, 1986.
- KHASKIN, I.G. Algumas aplicações do deutério e do oxigênio pesado na química do silício. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, Leningrad, v. 85, n.1, p.129-132, 1952. (Original russo)
- KIRSHENBAUM, I. *Physical properties and analysis of heavy water*. New York, NY: McGraw-Hill, 1951. 438 p.

- KLEMPERER, W.G., MAINZ, V.V., RAMAMURTHI, S.D., ROSENBERG, F.S. Structural characterization of polysilicate intermediates formed during sol-gel polymerization. In: BRINKER, C.J., CLARK, D.E., ULRICH, D.R.(Eds.) *Better ceramics through chemistry III*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1988. p.15-24 (Materials Research Society symposium proceedings, 121).
- KOMARNENI, S. Nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, London, v.2, n.12, p.1219-1230, 1992.
- KROL, D.M., MULDER, C.A.M., VAN LIEROP, J.G. Raman investigation of autoclave-prepared, monolithic silica gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.86, p.241-250, 1986.
- LEFEBVRE, P., RICHARD, T., ALLÈGRE, J. et al. Optical properties of II-VI semiconductor nanocrystals produced by sol-gel synthesis in sodium borosilicate glasses. *Superlattices and Microstructures*, London, v.15, n.4, 1994.
- LIDE, D.R. (Ed.). *CRC handbook of chemistry and physics*. 71. ed. Boca Raton, CRC, c 1992. 1v. p.6-9.
- LIMPO, J., RUBIO, J., OTEO, J.L. Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v.32, n.1, p.31-35, ene. - feb. 1993.
- LIPPERT, J.L., MELPOLDER, S.B., KELTS, L.M. Raman spectroscopic determination of the pH dependence of intermediates in sol-gel silicates formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.104, p.139-147, 1988.
- LIVAGE, J. Bioactivity in sol-gel glasses. *Comptes Rendu de l'Académie des Sciences Paris*, tome 322, Série II b, p. 417-427, 1996.
- LIVAGE, J., HENRY, M., SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, Oxford, v.18, p.259-341, 1988.

- MACKENZIE, J.D. Applications of sol-gel methods for glass and ceramics processing. In: HENCH, L.L., ULRICH, D.R. (Eds). *Ultrastructure of processing of glasses, ceramics and composites*. New York, NY: J. Wiley, 1984. Cap.3, p.15-26.
- MARTIN, G.E., GAROFALINI, S.H. Sol-gel polymerization: analysis of molecular mechanisms and the effect of hydrogen. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.171, p.68-79, 1994.
- MATOS, M.C., ILHARCO, L.M., ALMEIDA, R.M. The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.147 & 148, p.232-237, 1992.
- MCNEIL, K.J., DICAPRIO, J.A., WALSH, D.A., PRATT, R.F. Kinetics and mechanism of hydrolysis of a silicate triester, tris(2-methoxyethoxy)phenylsilane. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, DC, v.102, n.6, p.1859-1865, Mar. 1980.
- MORIGUCHI, I., MAEDA, H., TERAOKA, Y., KAGAWA, S. Preparation of TiO<sub>2</sub> ultrathin film by newly developed two-dimensional sol-gel process. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, DC, v.117, n.3, p.1139-1140, Jan. 25, 1995.
- MORRISON, R.T., BOYD, R.N. *Organic chemistry*. 6.ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1992. 1278p.
- MULDER, C.A.M., DAMEN, A.A.J.M. Raman analysis of the initial stages of the hydrolysis and polymerization of tetraethylorthosilicate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.93, p.169-178, 1987.
- NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 3. ed. New York, NY: J. Wiley, 1978. 448p.
- NAKAMURA, H. MATSUI, Y. Silica gel nanotubes obtained by the sol-gel method. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, DC, v.117, p.2651-2652, 1995.



- NIZNANSKY, D., REHSPRINGER, J.L. Infrared study of SiO<sub>2</sub> sol to gel evolution and gel aging. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.180, p.191-196, 1995.
- ORCEL, G., HENCH, L.L. Use of a drying control chemical additive (DCCA) in the sol-gel processing of soda silicate and borosilicates. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Columbus, v.5, n.7-8, p.546-555, July-Aug. 1984.
- POPE, E.J.A., MACKENZIE, J.D. Sol-gel processing of silica II. The role of the catalyst. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 87, p.185-198, 1986.
- POPLE, J.A., SCHNEIDER, W.G., BERNSTEIN, H.J. *High-resolution nuclear magnetic resonance*. New York, NY: McGraw-Hill, 1959. 501p.
- POUCHERT, C.J. Silanes. In: *The Aldrich library of infrared spectra*. 3.ed. Milwaukee: Aldrich Chemical Company, c1981. 1867p. p. 1536.
- POUXVIEL, J.C., BOILOT, J.P., BELOEIL, J.C., LALLEMAND, J.Y. NMR study of the sol/gel polymerization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.89, p. 345-360, 1987.
- POZARNISKY, G.A., MCCORMICK, A.V. Multinuclear NMR study of aluminosilicate sol-gel synthesis using the prehydrolysis method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.190, p.212-225, 1995.
- PUC CETTI, G., LEBLANC, R.M. Direct evidence of the liquid - solid transition of sol-gel material using photoacoustic spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, DC, v.100, p.1731-1737, 1996.
- RAMAMURTHI, S.D. *Molecular growth pathways in silica sol-gel polymerization*. Urbana: University of Illinois at Urbana-Champaign, 1988. 141p. (Tese, Ph.D. in Chemistry).
- RAMSEY, N.F., Magnetic shielding of nuclei in molecules. *The Physical Review*, New York, NY, v.78, n.6, p.699-703, June 15, 1950.

- REICHMANIS, E., FRANK, C.W., O'DONNELL, J.H., HIL, D.J.T. Radiation effects on polymeric materials: a brief overview. In: REICHMANIS, E., FRANK, C.W., O'DONNELL, J.H. (Eds.). *Irradiation of polymeric materials: processes, mechanisms, and applications*. Washington, DC.: American Chemical Society, 1993. p. 1-8 (American Chemical Society symposium series, 527).
- REUTER, H., BRANDHERM, M.-T. New dimensions in the sol-gel process. *Angewandte Chemie-English Edition*, Weinheim, v.34, n.15, 1995.
- ROY, R. Ceramics by the solution-sol-gel route. *Science*, Washington, DC, v.238, p.1664-1669, 18 Dec. 1987.
- ROY, R. Nanocomposites: retrospect and prospect. In: KOMARNENI, S., PARKER, J.C., THOMAS, G.J. (Eds.). *Nanophase and nanocomposite materials*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1993. 459p. p.241-250 (Materials Research Society symposium proceedings, 286).
- SAKKA, S., YOKO, T. Organometallic-derived ceramics. *Ceramics International*, London, v.17, p.217-225, 1991.
- SANCHEZ, C., RIBOT, F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*, Paris, v.18, n.10, p.1007-1047, Oct. 1994.
- SANCHEZ, J., McCORMICK, A. Kinetic and thermodynamic study of the hydrolysis of silicon alkoxides in acidic alcohol solutions. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, DC, v.96, n.22, p.8973-8979, Oct. 29, 1996.
- SCHAEFER, H.E., WÜRSCHUM, R., GLEITER, H., TSAKALAKOS, T. Foreword. *NanoStructured Materials*, Tarrytown, v.6, p.v-vi, Mar. 1995.

- SCHMIDT, H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.100, p.51-64, 1988.
- SCHMIDT, H. et al. A new solid-phase system for immunoassays. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIOIMMUNOASSAY AND RELATED PROCEDURES IN MEDICINE, 1982, Vienna. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1982. p.111-121.
- SCHMIDT, H., SCHOLZE, H. Mechanisms and kinetics of the hydrolysis and condensation of alkoxides. In: WRIGHT, A.F., DUPUY, J. (Eds.). *Glass... current issues*. Dordrecht: M. Nijhoff, 1985, 718p. p.263-280, (NATO ASI series E, n.92).
- SCHWARZ, J.A., CONTESCU, C., CONTESCO, A. Methods for preparation of catalytic materials. *Chemical Reviews*, Washington DC, v.95, n.3, p.477-510, May 1995.
- SEGAL, D. *Chemical synthesis of advanced ceramic materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. 182p.
- SELLE, M.H., FREDRIKSEN, F., SJÖBLOM, J., CHRISTY, A., FRIBERG, S.E. Hydrolysis and condensation in systems of silicon alkoxide and hydrated calcium and nickel nitrate in alcohols as followed by means of Fourier-transform infrared spectroscopy. *Acta Chemica Scandinavica*, Copenhagen, v.50, n.1 (1-94), p.12-17, Jan. 1996.
- SELMİ, F. *Nuovi Annali delle Scienze Naturali di Bologna*, v.4, series 2, p.146, 1845 apud WILSON, G., PATEL, A. Recent advances in sol-gel processing for improved materials synthesis. *Materials Science and Technology*, London, v.9, p.937-944, Nov. 1993 e SEGAL, D. *Chemical synthesis of advanced ceramic materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. 182p.
- SHULL, R.D. Viewpoint: nanocrystalline and nanophase materials. *NanoStructured Materials*, Tarrytown, v.2, p.213-216, 1993.
- SHULL, R.D., BENNETT, L.H. Nanocomposite magnetic materials. *NanoStructured Materials*, Tarrytown, v.1, p.83-88, 1992.

- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C. *Spectrometric identification of organic compounds*. 5.ed. New York, NY: J. Wiley, 1991. 419p.
- SLICHTER, C.P., *Principles of magnetic resonance; with examples from solid state physics*. New York, NY: Harper & Row, 1963. 246p.
- SMITH, A.L. Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds. *Spectrochimica Acta*, Oxford, v.16, n.1-2, p.87-105, Feb. 1960.
- SOMMER, L. H., MICHAEL, K.W., KORTE, W.D. Stereochemistry of asymmetric silicon. VI. Synthesis, stereochemistry, and absolute configurations of new optically active monofunctional organosilicon systems. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, DC, v. 89, n. 4, p.868-875, Feb. 15, 1967c.
- SOMMER, L.H., FRYE, C.L. PARKER, G.A. Stereochemistry of asymmetric silicon. II. Alkoxy and siloxy leaving groups. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, DC, v. 86, n. 16, p.3276-3279, Aug. 20, 1964c.
- SOMMER, L.H., FRYE, C.L. Stereochemistry of chloride ion displacement from silicon. Hydrolysis and methanolysis of an optically active organochlorosilane. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, DC, v. 82, n. 15, p.4118-4119, Aug. 19, 1960b.
- SOMMER, L.H., FRYE, C.L. Stereochemistry of substitution at silicon. Reactions of the silicon-oxygen bond with inversion and retention of configuration. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, DC, v. 82, n. 14, p.3796, Aug. 5, 1960a.
- SOMMER, L.H., FRYE, C.L., MUSOLF, M.C., PARKER, G.A., RODEWALD, P.G., MICHAEL, K.W., OKAYA, Y., PEPINSKY, R. Stereochemistry of substitution to asymmetric silicon. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, DC, v. 83, n. 9, p.2210-2212, May 5, 1961.

- SOMMER, L.H., KORTE, W.D., RODEWALD, P.G. Stereochemistry of asymmetric silicon. V. Coupling reactions with organometallic reagents and displacements of chloride and fluoride leaving groups. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, DC, v. 89, n. 4, p.862-868, Feb. 15, 1967b.
- SOMMER, L.H., PARKER, G.A., FRYE, C.L. Stereochemistry of asymmetric silicon. III. Carboxylate and tosylate leaving groups. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, DC, v. 86, n. 16, p.3280-3282, Aug. 20, 1964b.
- SOMMER, L.H., PARKER, G.A., LLOYD, N.C., FRYE, C.L., MICHAEL, K.W. Stereochemistry of asymmetric silicon. IV. The  $S_N2$ -Si stereochemistry rule for good leaving group. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, DC, v. 89, n. 4, p.857-861, Feb. 15, 1967a.
- SPORN, D., GROSSMANN, J., KAISER, A., JAHN, R., BERGER, A. Sol-gel processing of nanostructured ceramic and ceramic/metal composite materials. *NanoStructured Materials*, Tarrytown, v.6, n.1-4, p.329-332, 1995.
- SYKES, P. *A guidebook to mechanism in organic chemistry*. 5.ed. New York, NY: Longman, 1981. 397 p.
- TABATA, Y. Heterogeneous nature of radiation effects on polymers. In: REICHMANIS, E., FRANK, C.W., O'DONNELL, J.H. (Eds.). *Irradiation of polymeric materials: processes, mechanisms, and applications*. Washington, DC.: American Chemical Society, 1993. p. 27-49 (American Chemical Society symposium series, 527).
- TAKAHASHI, Y., MATSUOKA, Y. Dip-coating of  $TiO_2$  films using a sol-gel derived from  $Ti(O-i-Pr)_4$ -diethanolamine- $H_2O$ - $i-PrOH$  system. *Journal of Materials Science*, London, v.23, n.6, p.2259-2266, June 1988.

- TEIXEIRA, A.V.N.C., BARBOSA, P.L.M. Caracterização e monitoração via espalhamento quase-elástico de luz da síntese do poli(metilmetacrilato). In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 17, 7-11 jun. 1994, Caxambu. *Anais...* São Paulo, SP: Sociedade Brasileira de Física, 1994. p.280.
- TLEIMAT-MANZALJI, R., MANZALJI, T., PAJONK, G.M. Aerogels and xerogels for catalytic applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.147 & 148, p.744-747, 1992.
- TSIONSKY, M., GUN, G., GLEZER, V., LEV, O. Sol-gel-derived ceramic-carbon composite electrodes: introduction and scope of applications. *Analytical Chemistry*, Washington, DC, v.66, n.10, p.1747-1753, May 15, 1994.
- TSOU, P. Silica aerogel captures cosmic dust intact. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.186, p.415-427, 1995.
- UHLMANN, D.R., ZELINSKY, B.J., SILVERMAN, L., WARNER, S.B., FABES, B.D., DOYLE, W.F. Kinetic processes in sol-gel processing. In: HENCH, L.L., ULRICH, D.R.(Eds.) *Science of ceramic processing*. New York, NY: Wiley - Interscience, c 1986, cap. 19, p.173-183.
- VAINRUB, A., DEVREUX, F., BOILOT, J.P., CHAPUT, F., SARKAR, M. Sol-gel polymerization in aloxysilanes:  $^{29}\text{Si}$  NMR study and simulation of chemical kinetics. *Materials Science and Engineering - B - Solid State Materials for Advanced Technology*, Lausanne, v.37 p.197-200, 1996.
- VEGA, A.J., SCHERER, G.W. Study of structural evolution of silica gel using  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.111, p.153-166, 1989.
- VEZZOLI, G.C., CHEN, M.F. Nanocomposite dielectric material: Au/SiO<sub>2</sub> - gel. In: KOMARNENI, S., PARKER, J.C., THOMAS, G.J. (Eds.). *Nanophase and nanocomposite materials*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1993. 459p. p.271-279 (Materials Research Society symposium proceedings, 286).

- WARD, D.A., KO, E.I. Preparing catalytic materials by the sol-gel method. *Industrial and Engineering Chemistry Research-Fundamentals*, Washington, DC, v.34, n.2, p.421-433, Feb. 1995.
- WILSON, G., PATEL, A. Recent advances in sol-gel processing for improved materials synthesis. *Materials Science and Technology*, London, v.9, p.937-944, Nov. 1993.
- WINTER, R., HUA, D.W., SONG, X., MANTULIN, W., JONAS, J. Structural and dynamical properties of the sol-gel transition. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, DC, v.94, n.6, p.2706-2713, 1990.
- YAMANE, M., ASO, S., SAKAINO, T. Preparation of a gel from metal alkoxide and its properties as a precursor of oxide glass. *Journal of Materials Science*, London, v.13, p.865-870, 1978.
- YING, J.Y., BENZIGER, J.B., NAVROTSKY, A. Structural evolutions of alkoxide silica gels to glass: effect of catalyst pH. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 76, n.10, p.2571-2582, 1993.
- YOLDAS, B.E. Alumina gels that form porous transparent  $Al_2O_3$ . *Journal of Materials Science*, London, v.10, p.1856-1860, 1975.
- YOLDAS, B.E. Preparation of glass and ceramics from metal-organic compounds. *Journal of Materials Science*, London, v.12, p.1203-1208, 1977.
- YPENBURG, J.W., GERDING, H. Vibrational spectra and structure(s) of  $X(OR)_4$  molecules with  $X = C, Si$  and  $R = methyl, ethyl$ . *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas*, Leiden, v.91, p.1245-1274, 1972.
- ZERDA, T.W., ARTAKI, I., JONAS, J. Study of polymerization processes in acid and base catalyzed silica sol-gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.81, n.3, p.365-379, 1986.

ZERDA, T.W., BRADLEY, M., JONAS, J. Raman study of the sol to gel transformation under normal and high pressure. *Materials Letters*, Amsterdam, v.3, n.3, p.124-126, Jan. 1985.

ZERDA, T.W., VASCONCELOS, W.L., HENCH, L.L. A positronium decay analysis of the pore ultrastructure of sintered gel-silica monoliths. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.121, p.143-146, 1990.

ZIEMATH, E.C., PRETTI, W.L., AEGERTER, M.A., MOREIRA, J.E.C., LOURS, T., ZARZYCKY, J. Light scattering dynamic study of the gelation process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.100, n.2-3, p.211-214, 1988.