

ESTUDO DO PROCESSO SOL-GEL PARA A OBTENÇÃO
DE XEROGÉIS E AEROGÉIS MONOLÍTICOS.

TESE DE LIVRE DOCÊNCIA

DARIO ANTONIO DONATTI

RIO CLARO - SP

2003

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
CAMPUS DE RIO CLARO

**Estudo do Processo SOL-GEL para a Obtenção
de Xerogéis e Aerogéis Monolíticos.**

DARIO ANTONIO DONATTI

Tese apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista - UNESP - Campus Rio Claro, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Livre Docente em Laboratório de Estrutura da Matéria.

RIO CLARO - SP

2003

621 D677e	Donatti, Dario Antonio. Estudo do processo SOL-GEL para obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos / Dario Antonio Donatti . -- Rio Claro : [s.n.], 2003 107 f. : il. + CD-ROM Tese (livre docência) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas 1. Física aplicada. 2. Hidrólise. 3. Policondensação. 4. Processo hipercrítico. 5. Caracterização óptica I. Título
--------------	--

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI – Biblioteca da UNESP - Campus de Rio Claro/SP

Índice

	Página
Dedicatória.....	V
Agradecimentos.....	VI
Resumo.....	VIII
Abstract.....	IX
1.- Introdução: Um Breve Relato.....	1
2.- O Processo Sol-Gel.....	5
2.1.- Nomenclatura dos Géis.....	14
2.1.1.- Alcoogel.....	14
2.1.2.- Sonogel.....	14
2.1.3.- Xerogel.....	14
2.1.4.- Aerogel.....	16
2.1.5.- Criogel.....	17
2.2.- Vantagens do Método.....	17
2.2.- Desvantagens do Método.....	18
3.- Desenvolvimento de um Método Experimental para o Estudo da Reação de Hidrólise dos Alcooxisilanos Estimulada por Ultra-Som.....	19
3.1.- Descrição Experimental.....	20
3.2.- Interpretação dos Dados Calorimétricos.....	24
3.2.1.- Constante Dinâmica do Calorímetro.....	24
3.2.2.- Pico Térmico da Reação de Hidrólise.....	26
4.- Estudo da Reação de Hidrólise do TEOS e TMOS em Meio Ácido, Estimulada por Ultra-Som.....	29

4.1.- Efeito da Quantidade de Água na Reação de Hidrólise do TEOS em Meio Ácido (HCl) Estimulada por Ultra-Som.....	30
4.1.1.- Procedimento Experimental.....	30
4.1.2.- Resultados e Discussões.....	30
4.2.- Efeito da Concentração de HCl na Reação de Hidrólise do TEOS Estimulada por Ultra-Som.....	40
4.2.1.- Procedimento Experimental.....	40
4.2.2.- Resultados e Discussões.....	40
4.3.- Efeito da Quantidade de Etanol na Hidrólise do TEOS Estimulada por Ultra-Som.....	45
4.3.1.- Procedimento Experimental.....	45
4.3.2.- Resultados e Discussões.....	45
4.4.- Efeito da Temperatura na Reação de Hidrólise do TEOS Estimulada por Ultra-Som.....	51
4.4.1.- Procedimento Experimental.....	51
4.4.2.- Resultados e Discussões.....	51
4.5.- Efeito da Concentração de Ácido Oxálico na Reação de Hidrólise do TMOS Estimulada por Ultra-Som.....	57
4.5.1.- Procedimento Experimental.....	57
4.5.2.- Resultados e Discussões.....	58
4.6.- Estudo da Reação de Hidrólise do Sistema Misto TEOS-TMOS Estimulada por Ultra-Som.....	62
4.6.1.- Procedimento Experimental.....	62
4.6.2.- Resultados e Discussões.....	62
5.- Preparação do Sol e Obtenção dos Xerogéis e Aerogéis.....	66

5.1.- Procedimento Experimental para a Preparação de Sols Puros.....	66
5.2.- Preparação de Sols Dopados.....	67
5.2.1.- Sols Dopados com Cromo e Ferro.....	67
5.2.2.- Sols Dopados com PPV (Poly(P-Phenylene Vinylene)).....	68
5.2.3.- Sols Dopados com Rodhamina 610.....	68
5.3.- Procedimento Experimental para a Geleificação e Envelhecimento.....	68
5.4.- Obtenção dos Xerogéis (Secagem Convencional).....	71
5.5.- Obtenção dos Aerogéis (Secagem Hipercrítica).....	73
5.5.1.- A Autoclave.....	73
5.5.2.- Procedimento Experimental para a Realização do Processo Hipercrítico.....	76
5.5.3.- Estimativa da Concentração de Etanol Presente na Amostra durante a Extração Hipercrítica do CO ₂	79
6.- Caracterização Óptica e Térmica de Xerogéis Puros e Dopados.....	84
6.1.- Xerogéis Puros.....	84
6.2.- Xerogéis Dopados com Cromo.....	88
6.3.- Xerogéis Dopados com PPV.....	95
7.- Conclusões.....	98
8.- Estudos Propostos.....	102
8.1.- Estudos em Andamento.....	102
8.2.- Estudos Futuros.....	103
9.- Bibliografia.....	104

Dedico o presente trabalho:

*Aos meus pais Dario e Maria,
Porque souberam ser pais.*

*À minha esposa Noeli,
Por ser a companheira inseparável.*

*Aos meus filhos Camila e Olavo,
Por saberem ser amigos e filhos.*

Agradecimentos:

- Ao Prof Dr. Antonio José Bucalon que me convidou a ingressar do Departamento de Física do I.G.C.E. e deu o apoio inicial e decisivo a minha carreira.
- Aos colaboradores técnicos, Hélio Vitor Zumpano, Cláudio Luis Silva Bocaiúva, Rui Antonio Prioli, Cláudio Pereira Ribeiro e Geraldo Aparecido de Lima Sobrinho, pelos trabalhos técnicos desenvolvidos.
- Às secretárias do Departamento de Física, Maristela Carlos Rebustini, Cecília Aparecida Vido Bononi e Rosana Angélica Gonçalves Pesce, pela dedicação às tarefas associadas.
- A todos os Professores, Funcionários e Colegas do Departamento de Física, pela Colaboração, Amizade e Incentivo.
- Aos técnicos da manutenção Valdir, Roberto, Roni, Sr. Gigo pela Disposição e Dedicação aos trabalhos propostos.
- Aos alunos de Iniciação Científica e Mestrado que passaram pelo Laboratório deixando sempre sua Colaboração e um rastro de Amizade.

- À UNESP, ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro (IGCE), e principalmente ao Departamento de Física pelas facilidades oferecidas para o progresso de minha carreira.
- À Direção, aos Professores e demais Funcionários do IGCE, que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização do trabalho.
- Agradecimentos Especiais aos Professores: Dr. Dimas Roberto Vollet e Dr. Alberto Ibañez Ruiz que contribuíram majoritariamente para a realização do presente trabalho e para a implantação do Grupo de Novos Materiais em nosso Departamento.
- Finalmente agradeço a VOCÊ que está dedicando seu precioso tempo para a leitura deste trabalho.

Resumo

O presente trabalho descreve uma pequena parte da história do Processo Sol-Gel e sua implantação em nosso Departamento. É dedicado ao estudo do processo para a preparação de Xerogéis e Aerogéis monolíticos de Sílica, puros e dopados. O processo compreende a hidrólise ácida do Tetraethoxisilano estimulada por ultra-som e subsequente policondensação, envelhecimento e secagem em condições normais (Xerogéis) e via extração supercrítica do CO_2 , (Aerogéis). Também descreve de maneira sucinta, a química do processo Sol-Gel dos alcooxisilanos e os possíveis produtos, sua nomenclatura, algumas vantagens e desvantagens. Apresenta um método original que permite identificar os parâmetros que influenciam as reações de hidrólise dos alcooxisilanos e determinar as melhores condições experimentais para a obtenção de amostras monolíticas. Descreve também a técnica de preparação de aerogéis via extração supercrítica do CO_2 e caracterizações óticas e térmicas de várias amostras obtidas em nosso laboratório.

O processo Sol-Gel, não é um método adequado para a produção de grandes quantidades de produtos de uso comum. Também não substitui os processos industriais convencionais, mas torna-se particularmente interessante para a preparação de materiais vítreos impossíveis de serem preparados por técnicas convencionais de fusão, como é o caso das matrizes de SiO_2 dopadas com polímeros e corantes orgânicos.

1.- Introdução: Um Breve Relato

Há mais de 4000 anos, o homem produz vidros e cerâmicas pela fusão ou calcinação de matérias primas naturais, com pouco ou nenhum beneficiamento. O refinamento dos processos de obtenção da matéria prima, tem nos levado à produção de materiais sintéticos de alta pureza, mas a técnica de fusão e calcinação é utilizada até hoje na fabricação de vidros de janelas, louças, objetos de adorno, vidros ópticos, sensores de gases, materiais supercondutores e apresenta ainda outras incontáveis aplicações.

Historicamente, um novo processo de preparação de materiais vitro-cerâmicos teve início em 1846, quando Ebelman [1,2] sintetizou o primeiro alcoóxido metálico a partir do SiCl_4 e álcool, o Tetraetil Ortosilicato, ou Tetraethoxysilane (TEOS). Ebelman observou que nas condições ambientais normais, o produto lentamente se convertia em um Gel Vítreo imerso num meio aquoso. Verificou também que a conversão se dava devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera. Nessa época, só os químicos mostraram interesse pela nova técnica [3].

Em 1864, Graham [4] mostrou que a água presente nos Géis de Sílica poderia ser trocada por solventes orgânicos, argumentando a favor da teoria de que o Gel era constituído de uma rede sólida com poros comunicantes. Em 1938, quase um século após, Hurd [5] mostrou que os Géis de Sílica consistiam de um esqueleto polimérico embebido por uma fase líquida independente. O processo de secagem supercrítica para a preparação de aerogéis, já tinha sido descoberto em 1932 por Kistler [6] e foi de grande importância para demonstrar que o gel era formado por um esqueleto sólido.

Em 1939, Geffcken [7] usou o alcoóxido para a preparação de filmes finos. Esse processo foi desenvolvido pela companhia alemã Scott Glass e foi muito bem compreendido e explicado por Schroeder [8].

Ao longo do tempo, inovações e misturas apropriadas permitiram a produção de pós com distribuição homogênea de grãos [9,10]. Um sofisticado trabalho, tanto científico como tecnológico, foi realizado pela indústria de combustível nuclear. Seu objetivo foi preparar pequenas esferas de óxido radiativo, com algumas dezenas de microns de diâmetro, para serem utilizadas nas células de combustível dos reatores nucleares [11,12].

A partir daí, surgiram diversas contribuições e novos procedimentos foram utilizados para a preparação de vidros e cerâmicas com multicomponentes sem a utilização do processo convencional de fusão [13]. Tais procedimentos tinham como base a hidrólise do TEOS (Tetraethoxysilane ou Tetraetil Ortosilicato) e TMOS (Tetramethoxysilane ou Tetrametil Ortosilicato), em combinações com nitratos, acetatos e até com alcoóxidos de outros metais. A nova técnica recebeu o nome de "Processo Sol-Gel".

O aumento do interesse na investigação do processo Sol-Gel surgiu somente a partir de década de 70, quando a maioria dos metais da tabela periódica foi sintetizada em alcoóxido. Surgiu então, uma grande variedade de alcoóxidos com vantagens no processamento de materiais com novas composições, com multicomponentes e alguns casos de materiais impossíveis de serem preparados por processos convencionais. Tal fato atraiu rapidamente a atenção da comunidade científica e tecnológica visto que a partir da década de 70, tem-se um grande número de trabalhos publicados, onde o

alcoóxido metálico é a matéria prima para a preparação de vidros e outros materiais cerâmicos.

No Brasil, o estudo do processo Sol-Gel foi iniciado em fins de 1984 na Universidade de São Paulo - USP São Carlos, por um grupo liderado pelo Prof. Dr. Michel André Aegerter. Aqui citamos alguns dos principais trabalhos desenvolvidos pelo grupo:

- a) Preparação e Caracterização de Filmes Finos Anticorrosivos.
- b) Preparação e Caracterização de Pós-Ultrafinos para a Fabricação de Cerâmicas.
- c) Preparação e Caracterização de Aerogéis de Sílica por Processo de Extração Hiper-crítica do Metanol.
- d) Preparação e Caracterização de Vidros de Flúor.
- e) Preparação e Caracterização de Janelas Eletrocrômicas.

O fascínio em preparar não somente géis vítreos com multicomponentes à temperatura ambiente, mas também toda a aplicabilidade e vantagens do processo Sol-Gel, tem motivado pesquisadores de todo mundo a compreender melhor todas as etapas envolvidas no processo. Esse fascínio foi o principal motivo para que em meados de 1988 eu iniciasse o estudo do processo Sol-Gel, diretamente ligado ao grupo de São Carlos. Em 1992, recebemos o primeiro auxílio à pesquisa para a implantação do Laboratório de Materiais em nosso Departamento. A partir daí, novos pesquisadores do Departamento, também fascinados pelo processo, mostraram interesse pelo assunto. Formamos então o Grupo de Novos Materiais do Departamento de

Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro – Unesp. Em meados de 1993, o grupo iniciou seus trabalhos na área de Sol-Gel estudando os processos de hidrólise e policondensação do TEOS e TMOS, seguidos de envelhecimento e secagem. Tais estudos permitiram determinar os parâmetros essenciais para a preparação de xerogéis monolíticos puros, dopados com íons metálicos como Cromo, Ferro, Cobre e com corantes orgânicos como Rodhamina e anilinas, e até mesmo com o polímero PPV, Poly(P-Phenylene Vinylene) [14].

Recentemente o grupo desenvolveu a técnica de secagem de géis em condições hipercríticas do CO₂, a qual permitiu a obtenção de aerogéis vítreos monolíticos de Sílica com ultrabaixa densidade ($\sim 0.25 \text{ g/cm}^3$) e superfície específica de $832 \text{ m}^2/\text{g}$, [15,16]. É interessante observar que as amostras citadas (xerogéis e aerogéis) são preparadas à temperatura máxima de 40 °C.

Ao longo desses anos, a divulgação dos resultados obtidos em revistas nacionais e internacionais, permitiu ao grupo obter diversos Auxílios de Pesquisa e Infra Estrutura e implantar em nosso laboratório as seguintes técnicas de caracterização: Absorção UV/VIS, Análise Térmica Diferencial, Termogravimetria, Dilatometria, Picnometria de Hélio e Densidade Aparente. Recentemente (2002) foram aprovados pela Fapesp, mais dois Auxílios a Pesquisa, para a aquisição de um Fluorímetro para medidas de Luminescência na região UV-Vis e de um Analisador de Área Superficial (BET). Dessa forma nosso grupo tem contribuído para a formação de alunos em programas de Iniciação Científica e Mestrado, além de nossos trabalhos despertar o interesse de pesquisadores nacionais e internacionais.

2.- O Processo Sol-Gel:

O processo Sol-Gel pode ser definido como um método de obtenção de materiais vítreos ou cerâmicos através da preparação de um Sol, seguida pela sua geleificação e remoção da fase líquida. De acordo com Jirgensons [17], a palavra Sol deve ser utilizada para descrever a dispersão de colóides em um líquido. Os colóides por sua vez, são partículas sólidas com diâmetro compreendido entre 10 e 1000 Å, podendo conter entre 10^3 e 10^9 átomos. Nos colóides, a força gravitacional pode ser desprezada e a interação é dominada por forças de curto alcance, como as forças de van der Waals e as elétricas devido às cargas presentes na superfície das partículas. Se por algum motivo o Sol é desestabilizado e a conectividade das partículas é aumentada, a viscosidade do Sol pode aumentar até que este se torne rígido. Neste caso dizemos que o Sol geleificou e o material rígido recebe o nome de Gel.

Existem diversos processos para a obtenção de Sols [18, 19]. No processo Sol-Gel, o precursor para a preparação da solução coloidal, consiste de um elemento metálico rodeado por vários elementos ligantes, os quais podem ser orgânicos ou inorgânicos. Um exemplo de precursor inorgânico para o óxido de alumínio é o Nitrato de Alumínio, o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Nosso estudo será dedicado ao processo Sol-Gel tendo como metal a Sílica e como ligante um composto orgânico.

Um alcano é uma molécula que contém somente Carbono e Hidrogênio ligados exclusivamente por uma ligação covalente simples, como o metano (CH_4), o etano (C_2H_6) e em geral são representados pela fórmula ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$). Um alquil é um ligante formado pela remoção de um Hidrogênio da

molécula do alcano, produzindo, por exemplo, o Metil ($\bullet\text{CH}_3$) ou o Etil ($\bullet\text{C}_2\text{H}_5$), onde ($\bullet$) indica que existe um elétron disponível para formar a ligação. O álcool é uma molécula formada pela adição de um grupo hidroxila (OH^-) a uma molécula de um alquil, como no Metanol (CH_3OH) ou Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Um alcoóxido é um ligante formado pela remoção do próton que forma a hidroxila do álcool, como o Metoóxido ($\bullet\text{OCH}_3$), ou o Etoóxido ($\bullet\text{OC}_2\text{H}_5$). O alcoóxido metálico é uma molécula formada pela adição de um alcoóxido a um metal (M) ex: $\text{M}(\text{OCH}_3)_n$ ou $\text{M}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$, onde n é a valência do metal. Os metais alcoóxidos são da família dos compostos metalorgânicos, isto é, possuem um ligante orgânico preso a um metal. Os mais estudados até então são o Tetraetóxido de Silício, ou Tetraethoxysilane, ou Tetraetil Ortosilicato (TEOS), cuja formula química é expressa por: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ e o Tetrametóxido de Silício, ou Tetramethoxysilane, ou Tetrametil Ortosilicato (TMOS), $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$.

Os compostos organometálicos são definidos como tendo um Metal ligado diretamente ao Carbono e não Metal-Oxigênio-Carbono, como nos alcoóxidos metálicos. Portanto os metais alcoóxidos não são organometálicos, mas esse termo errôneo é usado freqüentemente na literatura.

Os alcoóxidos metálicos são precursores populares do processo Sol-Gel, pois reagem "facilmente" com a água. A cinética das reações do processo Sol-Gel pode ser descrita sob vários níveis de sofisticação. No nível mais rudimentar, utilizamos somente a concentração dos grupos funcionais, sem se preocupar como esses grupos estão ligados aos átomos de Silício. Dessa forma, precisamos somente de três reações para descrever o processo. A primeira reação é chamada de hidrólise, porque o radical hidroxila da água liga-se diretamente com o metal. Dependendo do catalisador, da

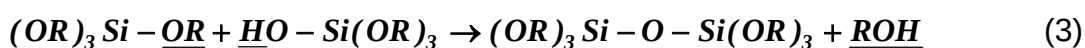
temperatura, da quantidade de água, da forma de homogeneização, do pH da solução, e de outros fatores, a reação de hidrólise pode ser incompleta. A reação abaixo mostra que somente um radical do alcoóxido metálico de silício foi hidrolisado.



onde: **R** representa o radical Alquil.

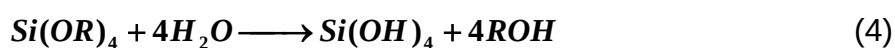
ROH representa o álcool (Metanol, Etanol, Propanol, e outros).

As outras duas reações acontecem com o aparecimento de moléculas parcialmente hidrolisadas, podendo desencadear dois processos de Condensação com produção de água e álcool.

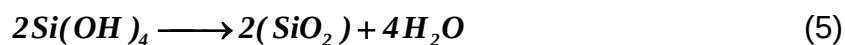


Portanto na forma mais simples, as três reações necessárias para descrever o processo podem ser escritas por:

Reação de Hidrólise:



Reação de Condensação com produção de água:



Reação de Condensação com produção de álcool:



Pelo fato do metal alcoóxido de silício e água serem imiscíveis [20], o estudo cinético das reações de hidrólise e condensação dos metais alcoóxidos de silício, tem sido feito na presença de agentes homogeneizantes como o álcool ou acetona [21, 22]. No entanto, o álcool não atua somente como agente homogeneizador, podendo promover a reação de esterificação ou de alcoólise, que são as reações reversas de hidrólise e condensação com produção de álcool. Ainda mais, o comprimento do radical Alquil utilizado como solvente e o grau de ramificação do grupo alcoóxido retardam a reação de hidrólise dos alcooxisilanos [23].

Estudos de NMR [24] no sistema TEOS-Álcool-Água mostraram que a técnica só consegue separar as reações de hidrólise e policondensação para altas concentrações de água. Para o sistema TMOS-Metanol-Água, a técnica [25, 26] mostrou que a taxa de reação de hidrólise em condição ácida é maior que a soma de ambas as taxas de reação de condensação com produção de álcool e água. No entanto a técnica não consegue estudar a reação de hidrólise do TMOS separadamente, pois a reação é muito rápida para ser seguida por NMR [25,26]. Portanto, na maioria dos casos, não é a reação de hidrólise que limita o tempo de geleificação, e ambos os processos de condensação são competitivos na geleificação. Em

muitos casos, dependendo do pH, da quantidade de água e álcool, da eventual adição de catalisadores, da temperatura e de outros fatores, as reações de hidrólise e condensação podem ocorrer simultaneamente [26, 27]. Pope e Mackenzie [28], propuseram um modelo qualitativo para explicar as taxas de reação de hidrólise e policondensação em função do pH dos sols. O resultado está representado na figura 1.

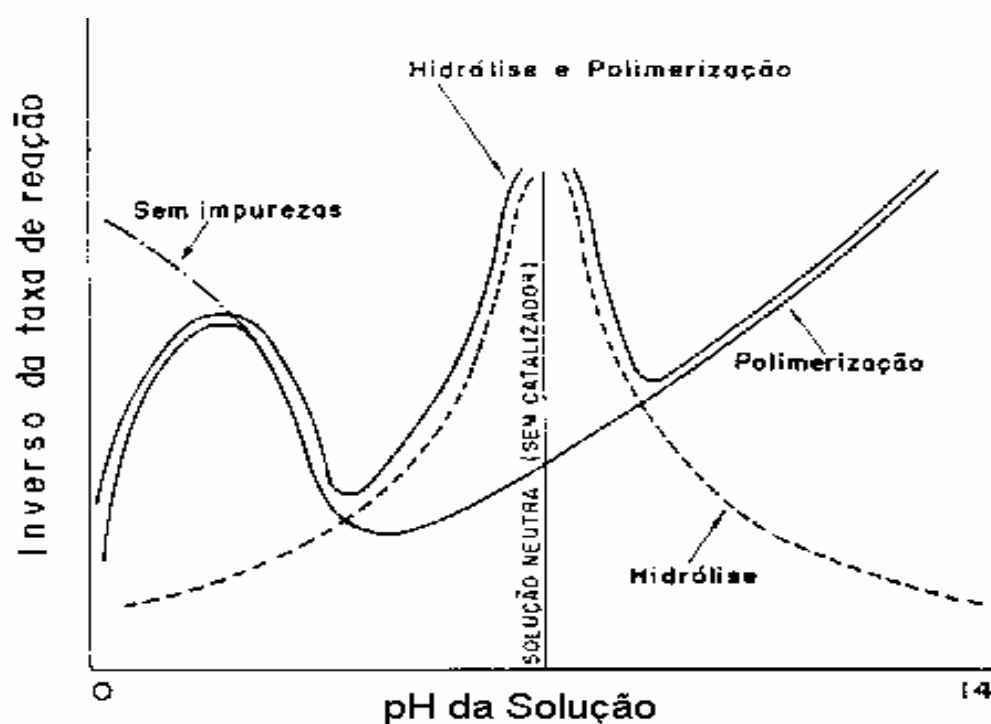


Figura 1: Inverso da taxa de reação de hidrólise e policondensação em função do pH dos Sols. Figura extraída da referência [28].

A preparação de materiais monolíticos, usando o processo Sol-Gel, exige que as reações de hidrólise e condensação sejam completas e se processem de forma controlada, portanto os parâmetros que determinam a evolução dessas reações devem ser rigidamente obedecidos. A forma do produto final **SiO₂** depende de fatores que influenciaram a evolução das reações de hidrólise e condensação, podendo o produto final ser um Filme Fino, uma Fibra, um Pó Fino Monodisperso, um Gel Vítreo Monolítico ou ainda uma Cerâmica. Portanto o controle desses parâmetros é de primordial importância para definir a estrutura e as propriedades do produto final. Como exemplo, a relação molar $[H_2O]/[Si]$, (*r*), na reação de hidrólise pode variar de 1 a 50 ou mais e a concentração de ácido ou base pode variar de menos que 0.01 a 7 Molares [29, 30], dependendo do produto final desejado.

Um procedimento muito utilizado e eficiente para a preparação de géis monolíticos, consiste na utilização de duas etapas:

- 1) Em condições ácidas, $pH < 2$ e $r > 4$, promove-se à hidrólise.
- 2) Em seguida promove-se a policondensação elevando o pH para valores próximos de 5.

Tarasevich [31, 32] reportou que se o sistema Metal-Alcoóxido-Água fosse submetido a intensa radiação ultra-sônica, não haveria necessidade de utilizar solventes para homogeneizar a mistura e que a reação de hidrólise teria início quando o catalisador fosse adicionado. O método consiste em submeter o sistema Alcoóxido Metálico + Água + Catalisador, a

intensa radiação ultra-sônica, (~ 20 kHz) que é gerada por um transdutor imerso na mistura. Após alguns minutos, nota-se que a mistura, ainda não homogênea, borbulha violentamente tornando-se em seguida homogênea. A radiação ultra-sônica é mantida por mais alguns minutos e é desligada, para transferir o Sol para um molde aonde irá geleificar. Géis assim preparados recebem o nome de Sonogéis.

A ação do ultra-som [1], produz o efeito de atomização, emulsificando a mistura Alcoóxido Metálico-Água, dando início à reação de hidrólise. A hidrólise promove o aparecimento de álcool o qual acelera o processo de homogeneização da mistura e conseqüentemente acelera a reação de hidrólise. Esse efeito é certamente provocado pelo fenômeno de cavitação, que produz alta pressão e aquecimento em pontos do líquido sujeitos a ondas ultra-sônicas. Avnir [33] reportou que esse simples processo poderia ser efetivo para mistura TMOS-Água, mas era extremamente lento para o sistema TEOS-Água. Zarzycki [1] observou que o fenômeno de cavitação poderia ser provocado por agitação em altas rotações (~ 20.000 rpm) e poderia ser utilizado para homogeneizar a mistura TEOS-Água, mas era irregular e mais difícil de controlar. Zarzycki [1] também realizou um estudo sistemático para compreender os mecanismos envolvidos na sono-catálise e comparou as propriedades estruturais dos sonogéis com os preparados pelo processo clássico na presença de solventes alcoólicos. Seus estudos mostraram que:

a) A sono hidrólise do TEOS e TMOS era eficiente mesmo na presença de Aerosil (pequenas partículas de SiO_2).

b) Para temperaturas constantes, o tempo de geleificação estava diretamente relacionado com a dose de ultra-som aplicada.

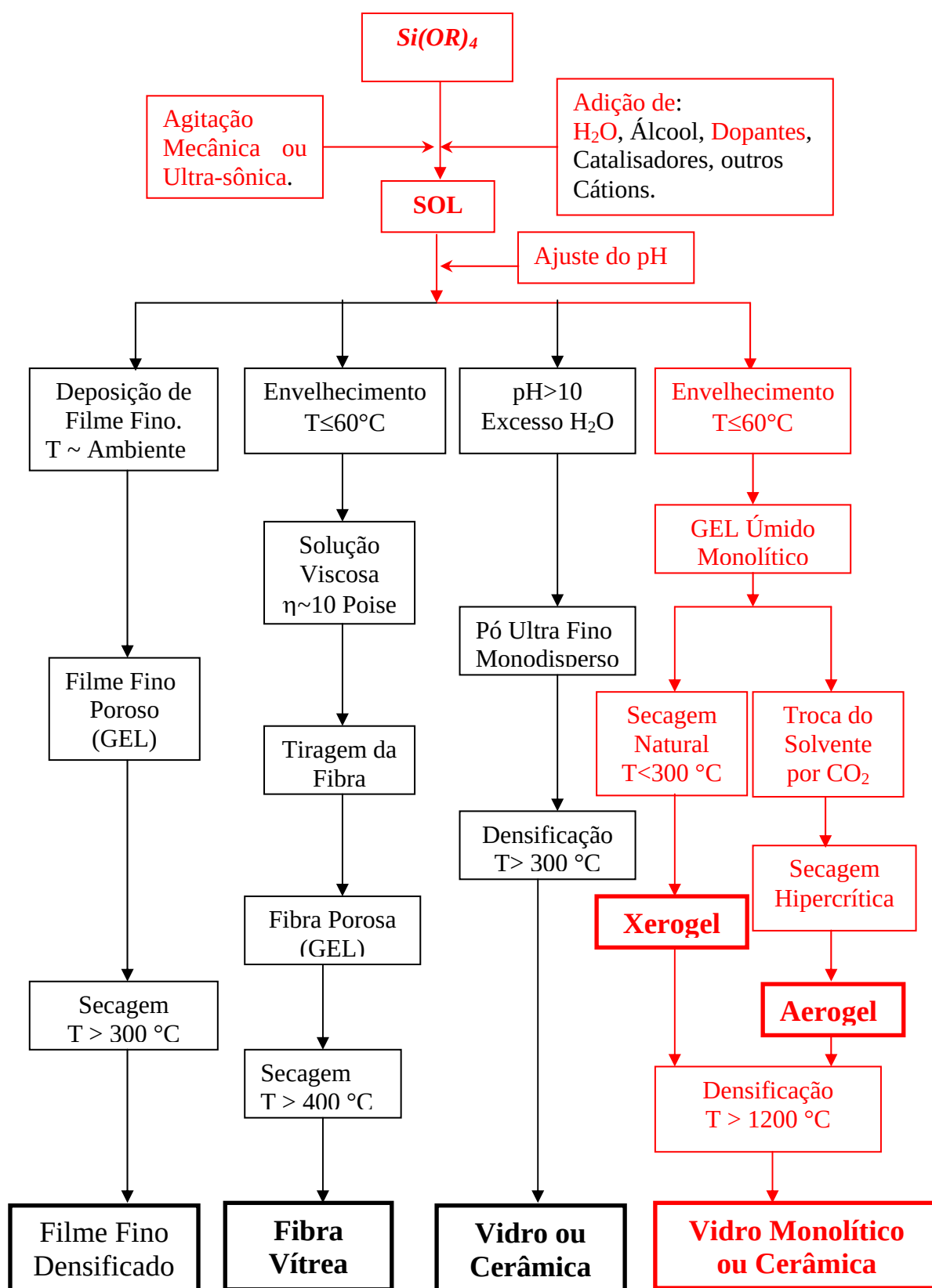
c) Que os sonogéis apresentavam maior densidade quando comparados com os géis clássicos.

d) Que o comportamento dos sonogéis durante o tratamento térmico diferia dos géis clássicos.

e) Que a conversão em vidro dos aerogéis obtidos via sono hidrólise era mais rápida.

Portanto, seus estudos concluíram que a dose de radiação ultra-sônica constitui um parâmetro adicional e pode ser utilizada para controlar a textura do Gel resultante.

A Figura 2 apresenta um fluxograma de preparação de produtos pelo processo Sol-Gel.



2.1.- Nomenclatura dos Géis

Dependendo da técnica utilizada para a preparação, o Gel pode receber as seguintes nomenclaturas: Alcoogel, Sonogel, Xerogel, Aerogel ou Criogel.

2.1.1.- Alcoogel

Alcoogel é o nome dado a géis úmidos preparados de forma clássica, isto é, a reação de hidrólise é promovida por agitação mecânica na presença de agentes homogeneizadores, como o álcool e acetona.

2.1.2.- Sonogel

Sonogel é o gel úmido preparado quando a reação de hidrólise é estimulada por ultra-som sem a presença de agentes homogeneizantes.

2.1.3.- Xerogel

O xerogel é obtido quando a fase líquida remanescente das reações de hidrólise e policondensação, é retirada por processo convencional de

secagem em estufas com temperatura inferiores a 300 °C. Para a obtenção de peças monolíticas, o procedimento acima deve ser realizado lentamente para evitar trincas, pois nesse estágio, a tensão superficial exercida pelo líquido nas paredes dos poros na interface vapor-líquido, pode chegar a 20t/cm^2 para diâmetros de poros da ordem de 20 nm, em temperaturas de 150 °C [19]. Durante esse processo, a estrutura do gel é profundamente modificada, havendo uma enorme contração com diminuição da área superficial e do volume dos poros.

Os procedimentos mais comuns utilizados para a obtenção dos Xerogéis são:

a) Envelhecimento do Gel (alcoogel ou sonogel) na fase úmida, pois as reações de hidrólise e policondensação continuam ocorrendo mesmo após a geleificação. Esse envelhecimento causa um fenômeno chamado de Synerese, que é a contração volumétrica do Gel com a expulsão de parte da fase líquida. Em seguida o gel é levado a uma estufa em temperatura inferior a 300 °C onde a saída dos solventes é controlada, não podendo ultrapassar a taxa de 0,08 g/h. Portanto, dependendo do tamanho da amostra, esse processo pode durar 30 dias ou mais.

b) Antes do sistema geleificar, adiciona-se ao Sol, agentes químicos chamados D.C.C.A (drying control chemical additive) [34, 35, 36]. Os DCCA mais conhecidos são: Glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), Formamida (NH_2CHO) e N,N-Dimethyl Formamida $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. Esses agentes atuam como

homogeneizador de poros, minimizando as forças capilares, permitindo uma maior velocidade na retirada dos solventes.

2.1.4.- Aerogel

O Aerogel é obtido quando a fase líquida remanescente das reações de hidrólise e policondensação é retirada por processo hipercrítico. Desta forma, as forças capilares são eliminadas, pois acima da temperatura e pressão crítica não existe descontinuidade entre a fase líquida e gasosa. O processo pode ser descrito pelas seguintes etapas:

1.-Após o envelhecimento dos alcoogéis ou dos sonogéis, inicia-se a troca de solvente. Os solventes mais utilizados são metanol, etanol e CO₂ líquido.

2.-Retirada do solvente após ter ultrapassado a temperatura e pressão crítica.

O procedimento descrito permite obter géis monolíticos e secos em um curto período de tempo (~7 dias), quando comparados com os xerogéis (>30 dias). Os aerogéis assim obtidos possuem porosidade muito próxima dos géis úmidos, com diâmetro médio de ~ 20nm, densidade aparente de até 0.01 g/cm³ e área superficial de até 1000 m²/g. Tipicamente possuem 95% de espaço livre e constante dielétrica ~ 1,1 que é muito baixa para um material sólido.

2.1.5.- Criogel

O Criogel é obtido quando a fase líquida remanescente das reações de hidrólise e policondensação é congelada (solidificada) e removida via sublimação. O processo consiste em resfriar o gel até a solidificação da fase líquida, e então remove-la com auxílio de uma bomba de vácuo. A principal desvantagem é o longo tempo de preparação, mas em contrapartida possui propriedades estruturais muito parecidas com as do aerogel.

2.2.- Vantagens do Método

1) A alta pureza da matéria prima é interessante para a preparação de produtos onde as concentrações de impurezas devem ser extremamente baixas, (ppm - ppb)

2) Possibilidade de preparar vidros com varias composições e com cátions em estados de oxidação não comuns.

3) Alta homogeneidade dos vidros mono e multicomponentes. (devido ao material de partida estar na forma líquida e com baixa viscosidade).

4) Baixa temperatura de preparação.

a) baixo consumo de energia.

b) mínima perda por evaporação.

c) mínima poluição atmosférica.

d) não reage com o cadinho durante a preparação.

e) não apresenta separação de fase.

f) não passa pelo ponto de cristalização.

5) Possibilidade de preparar materiais vítreos com novas composições, que são difíceis ou até impossíveis de serem preparados por processo convencional de fusão. (Exemplos: Vidros altamente refratários, vidros que apresentam separação de fase e cristalização durante o resfriamento, géis dopados com compostos orgânicos).

6) Géis vítreos com propriedades especiais como catalisadores, isolantes e para a impregnação de materiais perigosos.

7) Produtos especiais como filmes finos, partículas finas, compósitos e vidros monolíticos.

8) Infra Estrutura simples, pois o processo requer praticamente recipientes de vidro e fornos de baixa temperatura ($\sim 1200^\circ\text{C}$).

2.2.- Desvantagens do Método:

- 1) Alto custo da matéria prima.
- 2) Grande contração (redução volumétrica) na produção de vidros.
- 3) Permanência de poros finos residuais.
- 4) Permanência residual de grupos hidroxilas e carbono.
- 5) Manuseio de materiais perigosos à saúde.
- 6) Longo tempo de processamento.
- 7) Dificuldades tecnológicas para a preparação de produtos monolíticos de forma pré determinada.

3.- Desenvolvimento de um Método Experimental para o Estudo da Reação de Hidrólise dos Alcooxisilanos Estimulada por Ultra-Som.

Para os Alcooxisilanos, o estudo do processo Sol-Gel é baseado no sistema ternário Alcoóxido-Álcool-Água. Este processo, conhecido como processo convencional, utiliza o álcool como agente homogeneizante e os estudos cinéticos são tratados como sendo em meio homogêneo [21, 22, 25, 26, 37, 38].

Como já citado, o ultra-som é um método alternativo para acelerar a hidrólise dos Alcoóxidos Metálicos, sem a utilização de agentes homogeneizantes [39, 40], mas a heterogeneidade inicial da reação e a ação externa do ultra-som dificultam os estudos sistemáticos da reação de hidrólise pelos métodos até aqui empregados.

Recentemente [41], desenvolvemos em nosso laboratório, um novo método baseado em medidas de fluxo de calor, capaz de estudar a reação de hidrólise dos Alcoóxidos de Silício como o TEOS e TMOS, em meio ácido, sob estimulação ultra-sônica, sem a utilização de solventes. Esse método é baseado na medida da evolução da temperatura no tempo provocada pela reação de hidrólise.

3.1.- Descrição Experimental

O método consiste em submeter a mistura Alcoóxido-Água-Ácido a uma radiação ultra-sônica constante com potencia (P) de $\sim 60W$ e 20 kHz. O equipamento utilizado é da Sonics & Materials cujo transdutor de titânio de 13 mm de diâmetro fica imerso na mistura. A célula de reação é um reservatório ($\sim 45ml$) cilíndrico de 40mm de diâmetro por 35mm de profundidade estampado (sem costura) em chapa de aço inoxidável de 0,7mm de espessura. Essa célula é embutida dentro de um cilindro suporte de aço inoxidável com 8 cm de diâmetro e 10 cm de altura. O interior do cilindro suporte e o exterior da célula de reação são mantidos a temperatura constante (T_B), por meio de circulação forçada de um fluxo de água ($\sim 7,5$ l/min), controlada por um banho termostatzado (MKL/MK70). Devido a ação do Ultra-Som, a mistura no interior da célula de reação permanece sob alta convecção e a temperatura interna (T_R), é medida "in situ" por um termopar de Chromel/Constantan e monitorada, em função do tempo de radiação ultra-sônica, por uma placa da aquisição de dados de 10Bits, acoplada a um computador pessoal.

A figura 3 (pág. 22), apresenta o esquema da célula de reação juntamente com o transdutor de ultra-som e o termopar. Na figura 4 (pág.22), apresentamos uma fotografia do sistema em operação.

Na ausência de qualquer reação, a mistura no interior da célula permanece na temperatura do banho circundante, (T_B). Após o início da aplicação da radiação ultra-sônica, a temperatura do sistema no interior da célula de reação (T_R), atinge em aproximadamente 30 segundos, um estado

estacionário aproximadamente 5 °C acima da temperatura do banho externo (T_B). Qualquer alteração na temperatura do estado estacionário indica a ocorrência de alguma reação de calor. Para uma mesma potência de ultra-som aplicada, nosso sistema permite que o fluxo de calor do estado estacionário possa ser estabilizado no intervalo compreendido entre 5 °C e 65 °C.

Para o sistema TEOS-Água-HCl, com volume total igual a 27 ml e relação molar de [1,4,0.0029] respectivamente, observamos que a reação de hidrólise produz uma liberação adicional de calor que provoca um aumento de temperatura na mistura (T_R). O aumento da temperatura é observado através do aparecimento de um pico exotérmico, centrado num tempo em torno de 8 minutos após o início da sonificação, com meia largura inferior a 3 minutos (figura 5, pág. 23), [41, 42]. Pode-se notar que esse sistema apresenta um longo período de indução, que está associado à imiscibilidade inicial das fases [43]. Depois desse período, há um aumento gradual da taxa de reação e conseqüentemente o aparecimento de álcool, o qual facilita a homogeneização do sistema, dando curso normal ao processo da reação de hidrólise [41].

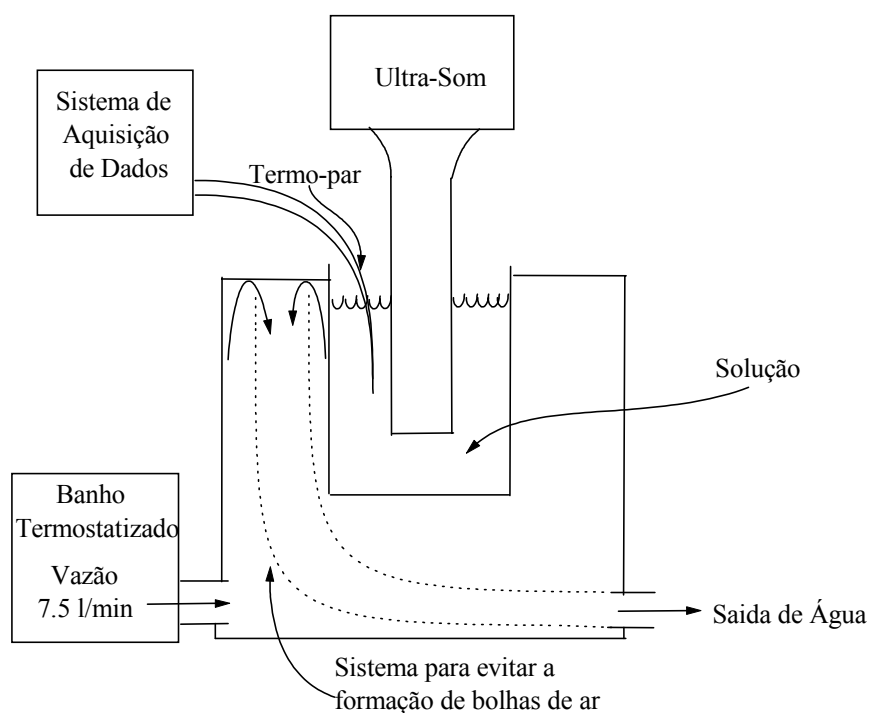


Figura 3:-Esquema da célula de reação.

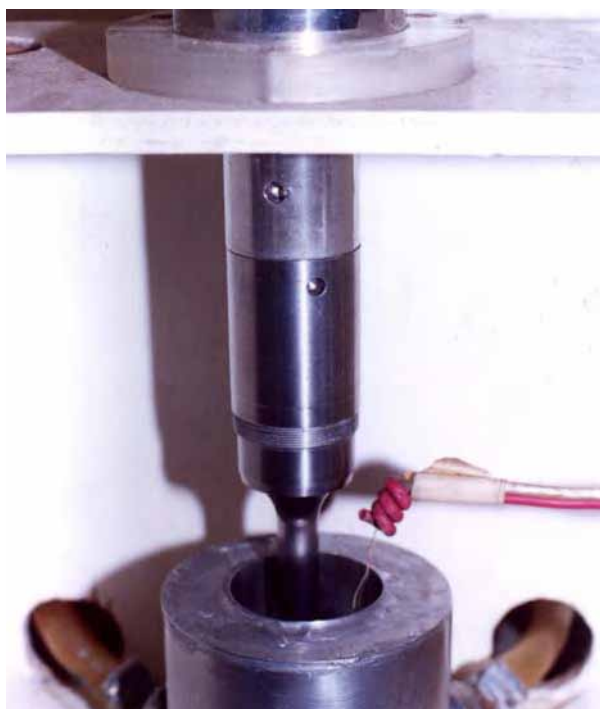


Figura 4:- Fotografia da Célula de Reação, mostrando o sistema de refrigeração, o ultra-som e o termopar.

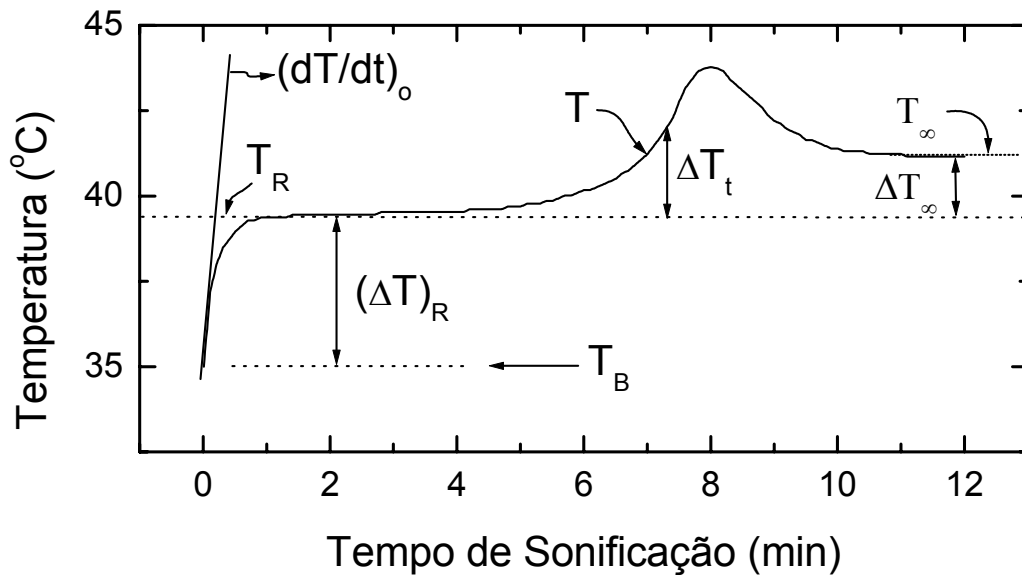


Figura 5: Diagrama Temperatura da mistura versus tempo de sonificação para sistema TEOS-Água, submetido a radiação ultra-sônica na temperatura do banho, $T_B = 35^\circ\text{C}$ com volume total igual a 27 ml e relação molar de TEOS-Água-HCl igual a [1,4,0.0029] respectivamente.

T_B = Temperatura do banho térmico.

T_R = Temperatura do estado estacionário.

T = Temperatura do sistema no interior da célula de reação no tempo t .

T_∞ = Temperatura do sistema no interior da célula de reação no tempo infinito.

$$(\Delta T)_R = T_R - T_B$$

$$\Delta T_t = T - T_R$$

$$\Delta T_\infty = T_\infty - T_R$$

3.2.- Interpretação dos Dados Calorimétricos

3.2.1.-Constante Dinâmica do Calorímetro

Na ausência de qualquer reação, a taxa de calor fornecida ao sistema pela fonte ultra-sônica pode ser dada por

$$\dot{Q} = \eta P = C_p \frac{d\Delta T_t}{dt} + k_{ef} \Delta T_t \quad (3.1)$$

onde:

η = eficiência na qual a energia do ultra-som é convertida em calor para o meio.

P = Potência do ultra-som.

C_p = a capacidade calorífica do sistema

k_{eq} = é uma função da geometria e da condutividade térmica associada ao processo de retirada do calor do sistema.

$\Delta T_t = T - T_B$, é o aumento instantâneo na temperatura do meio, com relação à temperatura do banho externo.

No instante em que o ultra-som é ligado ($t=0$), temos $T=T_B$ e portanto: $\Delta T_t=0$. Assim a equação (3.1) torna-se:

$$\eta P = C_p \left(\frac{d\Delta T_t}{dt} \right)_o = C_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_o \quad (3.2)$$

A inclinação $\left(\frac{dT}{dt}\right)_0$ em $t=0$ é mostrada na figura 5.

No instante em que a temperatura atinge o seu valor estacionário T_R , $\Delta T_t = T_R - T_B$ assume o valor constante $(\Delta T)_R$ (veja figura 5).

Assim, $\left(\frac{d\Delta T_t}{dt}\right) = 0$ e a equação (3.1) torna-se:

$$\eta P = k_{ef} (\Delta T)_R \quad (3.3)$$

onde:

$(\Delta T)_R$ = é a diferença de temperatura entre a mistura reagente no estado estacionário após ter aplicado ultra-som (T_R) e a temperatura do banho externo (T_B).

A equação (3.3) define um estado estacionário de fluxo de calor, onde todo o calor cedido ao sistema pelo ultra-som é retirado pelo banho circundante. Combinando as equações (3.2) e (3.3) temos:

$$\frac{C_p}{k_{ef}} = \frac{(\Delta T)_R}{(dT/dt)_0} \quad (3.4)$$

A equação (3.4) define a constante dinâmica do sistema calorímetro-amostra. O valor experimental encontrado nas condições adotadas no estudo do TEOS-água foi $C_p/k_{ef}=0,16$ min [41].

3.2.2.- Pico Térmico da Reação de Hidrólise

Se a reação exotérmica da hidrólise ocorre na taxa: $\frac{d[C]}{dt}$, onde $[C]$ é a concentração do produto da reação, temos uma liberação adicional de calor ao sistema na taxa $\Delta H \left(\frac{d[C]}{dt} \right)$, onde ΔH é o calor de reação. Isto acarreta num afastamento do estado estacionário da equação 3.3, o que provoca um aumento adicional na temperatura do sistema ΔT_t , com relação a T_R . O incremento total na temperatura do sistema, neste estágio, será: $\Delta T' = (\Delta T)_R + \Delta T_t$ onde $\Delta T_t = T - T_R$. Como $\frac{d\Delta T'}{dt} = \left(\frac{d\Delta T_t}{dt} \right)$, e admitindo que C_p permanece constante durante a reação, a equação (3.1) torna-se:

$$\eta P + \Delta H \frac{d[C]}{dt} = C_p \frac{d\Delta T_t}{dt} + k_{ef} ((\Delta T)_R + \Delta T_t) \quad (3.5)$$

Usando (3.3) para eliminar ηP , temos:

$$\frac{d[C]}{dt} \propto \left(\Delta T_t + \frac{C_p}{k_{ef}} \frac{d(\Delta T_t)}{dt} \right) \quad (3.6)$$

onde: $\frac{C_p}{k_{ef}}$ é a constante dinâmica do calorímetro dada pela equação (3.4).

Nas condições experimentais utilizadas, o segundo termo da equação (3.6) poder ser desprezível quando comparado com o primeiro (~2%).

Dessa forma a equação (3.6) torna-se:

$$\frac{d[C]}{dt} \propto \Delta T_t \quad (3.6a)$$

e expressa a velocidade instantânea com que a reação de hidrólise se processa.

A equação (3.6a) permite a determinação experimental da taxa instantânea de hidrólise, em unidades arbitrárias, a partir do diagrama ΔT_t vs. t (figura 5). Integrando a equação 3.6a, a partir das condições iniciais, onde $(t=0, [C]=0)$ até $(t=\infty, [C]=A_o)$, onde A_o é a concentração inicial do alcoóxido a reagir, obtemos a quantidade hidrolisada em unidades arbitrárias em função do tempo:

$$[C] = \frac{A_o \left(\int_0^t \Delta T_t dt \right)}{\int_0^{\infty} \Delta T_t dt} \quad (3.7)$$

Através da equação 3.7, a taxa de reação da equação 3.6 pode ser expressa em unidades de concentração $\times$ tempo⁻¹. As equações 3.6 e 3.7 permitem investigar a complexa cinética associada à sono-hidrólise de alcoóxidos.

Para fins ilustrativos, a figura 6, apresenta a velocidade instantânea da reação de hidrólise e a concentração do alcoóxido hidrolisado,

em função do tempo de sonificação, para a mistura TEOS-Água-HCl com volume total igual a 27 ml e relação molar de [1,4,0.0029] respectivamente.

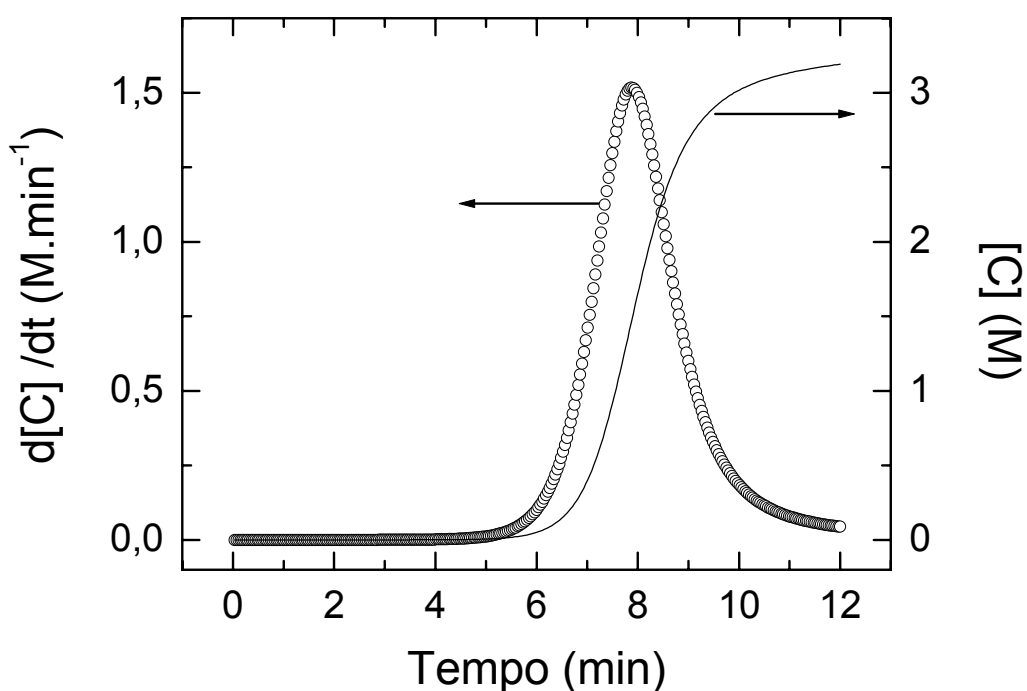


Figura 6: Velocidade instantânea da reação de hidrólise e a concentração instantânea do produto da reação de hidrólise em função do tempo de sonificação na temperatura $T_B = 35^\circ\text{C}$, para o volume total igual a 27 ml e relação molar de TEOS-Água-HCl igual a [1,4,0.0029] respectivamente.

4.- Estudo da Reação de Hidrólise do TEOS e TMOS em Meio Ácido, Estimulada por Ultra-Som.

O presente capítulo é dedicado ao estudo da reação de hidrólise do TEOS e TMOS em meio ácido, estimulada por ultra-som. O estudo é baseado na observação da evolução da temperatura da mistura, através da técnica calorimétrica desenvolvida em nosso laboratório. A reação de hidrólise do TEOS e TMOS estimulada por ultra-som, será estudada em função dos seguintes parâmetros:

- 4.1.- Efeito da Quantidade de Água na Reação de Hidrólise do TEOS em Meio Ácido (HCl), Estimulada por Ultra-Som.
- 4.2.- Efeito da Concentração de HCl na Reação Hidrólise do TEOS, Estimulada por Ultra-Som.
- 4.3.- Efeito da Quantidade de Etanol na Reação Hidrólise do TEOS, Estimulada por Ultra-Som.
- 4.4.- Efeito da Temperatura na Reação Hidrólise do TEOS, Estimulada por Ultra-Som.
- 4.5.- Efeito da Concentração do Ácido Oxálico na Reação de Hidrólise do TMOS Estimulada por Ultra-Som.
- 4.6.- Estudo da Reação de Hidrólise Estimulada por Ultra-Som, do sistema Misto TEOS-TMOS, na Presença de Ácido Oxálico.

4.1.- Efeito da Quantidade de Água na Reação de Hidrólise do TEOS em Meio Ácido (HCl), Estimulada por Ultra-Som.

4.1.1.- Procedimento Experimental

Utilizando Tetraethoxysilane (TEOS) (Aldrich 98%), água destilada e deionizada e HCl (Merck 37%), preparamos misturas de TEOS-H₂O-HCl com volume constante igual a 27 ml. Em todos os experimentos a concentração do HCl foi mantida constante e igual a $9.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$. A razão molar (r) entre a concentração inicial de Água e a concentração inicial de TEOS, foi variada de 2 a 10, em intervalos descritos de acordo com a tabela (1), (pág 38).

As misturas foram submetidas às mesmas condições experimentais descritas no capítulo 3.1, e a temperatura do banho foi mantida a 35 °C.

4.1.2.- Resultados e Discussões

A Figura 7 (pág. 32), apresenta o comportamento da temperatura da mistura TEOS-Água-HCl em função de tempo de sonificação para diversas razões molares de Água/TEOS submetidas a radiação ultrassônica, quando a temperatura do banho é mantida constante e igual a 35°C. A figura 8 (pág. 33), apresenta a projeção da figura anterior no plano Temperatura versus Tempo de Sonificação. Essa projeção permite uma melhor

visualização da posição central do pico de hidrólise no tempo, da intensidade do Pico e também da alteração da linha de base, após o aparecimento do pico térmico.

Após o início da sonificação, a temperatura do sistema no interior da célula de reação (T_R), atinge um estado estacionário aproximadamente 5 °C acima da temperatura do banho externo (T_B). Em seguida, temos um longo período de indução (~4 min), onde a temperatura se mantém constante. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato do TEOS e Água serem imiscíveis [43]. Após o período de indução, onde as forças ultrassônicas atuam como agentes homogeneizantes, inicia-se a reação de hidrólise com o aparecimento do pico exotérmico, o qual representa uma medida da velocidade da reação de hidrólise [41, 44].

O deslocamento da linha de base em relação a T_R , observado após o aparecimento do pico térmico, aumenta com a diminuição de r e é dado por: $\Delta T_\infty = T_\infty - T_R$ (ver figura 5). Os valores obtidos estão na tabela (1). Esse deslocamento é atribuído às modificações nas propriedades térmicas do meio, devido ao fato do produto final não ser necessariamente o mesmo para diferentes valores de r [33].

Para $r < 2$, observamos que o sistema apresenta uma geleificação parcial antes mesmo do término do pico de hidrólise. O produto final apresenta uma coloração amarelada, diferente do aspecto translúcido que é observado para $r \geq 4$. A geleificação precoce torna a nossa técnica impossível de ser aplicada, pois o sistema geleificado pode causar danos irreversíveis ao equipamento de ultra-som. O resultado observado concorda com o obtido por Pouxivel [24] e Assink [25], que estabelece que as reações de

hidrólise e policondensação em meio ácido, ocorrem simultaneamente para baixas concentrações de água, estão parcialmente entrelaçadas para médias concentrações e podem ser estudadas individualmente para altas concentrações de água [45].

Observamos também que as reações de policondensação não apresentam contribuição substancial para um pico térmico e alteram apenas sua linha de base (Figura 8, pág. 33).

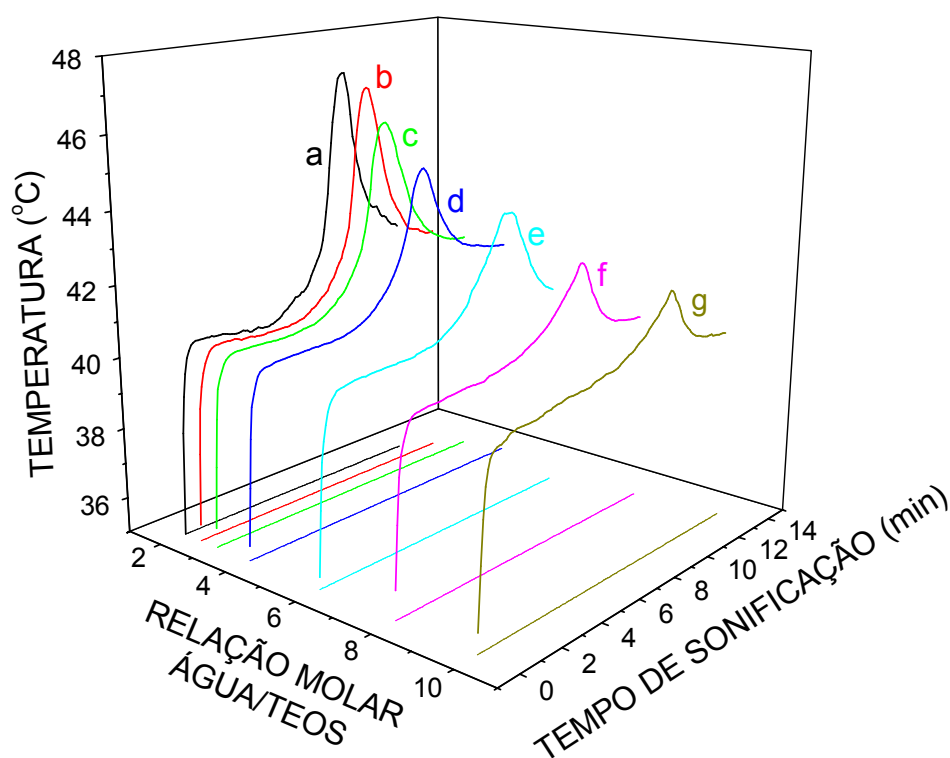


Figura 7: Comportamento da temperatura da mistura TEOS-Água-HCl em função de tempo de sonificação para diversas razões molares de Água/TEOS submetidas a radiação ultra-sônica, quando a temperatura do banho é mantida constante e igual a 35°C.

[Água]/[TEOS]: a=2; b=2.5; c=3; d=4; e=6; f=8; g=10.

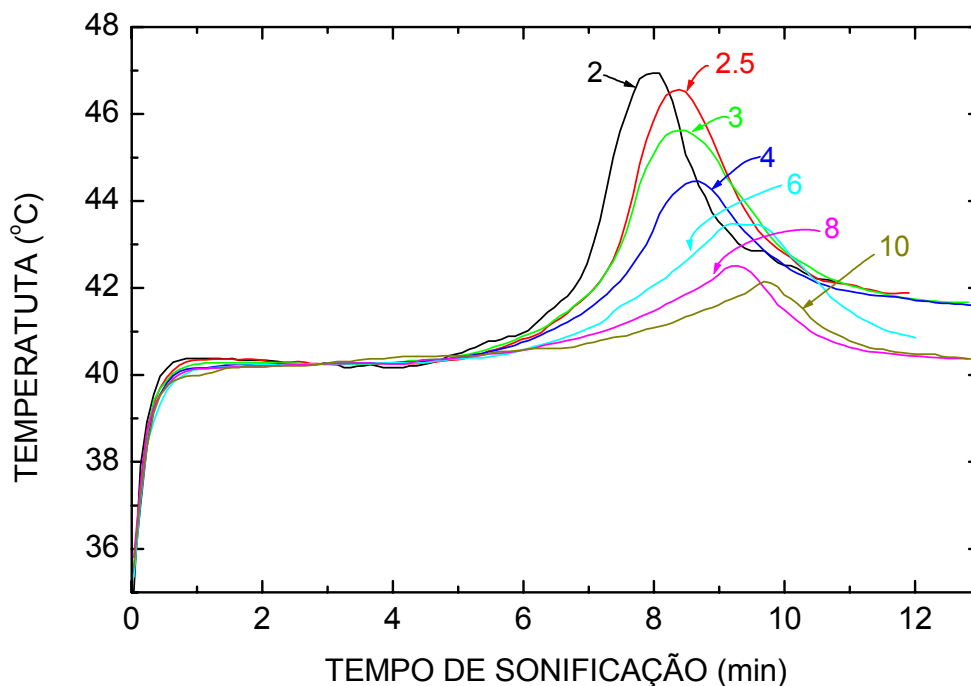


Figura 8: Apresenta a projeção da figura anterior no plano Temperatura versus Tempo de Sonificação. As razões molares de *Água/TEOS* estão indicadas na figura.

Com intuito de determinar a velocidade de reação de hidrólise, o valor de (ΔT_t) foi obtido subtraindo do pico térmico, uma linha de base que varia de T_R para o estado estacionário antes do pico térmico, até T_∞ para o estado estacionário após o pico térmico. A velocidade da reação de hidrólise $d[C]/dt$, para a amostra com $r=4$, foi obtida em unidades de concentração por unidade de tempo utilizando a derivada da equação (3.7), isto é:

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{A_o \cdot \Delta T_i}{Area \text{ do Pico}} \quad (3.8)$$

onde, A_o representa a concentração de alcoóxido utilizada na mistura inicial.

Supondo que para $r=4$ a reação de hidrólise se processa totalmente, a constante de proporcionalidade obtida, isto é: $A_o/(Área \text{ do Pico})$ foi igual a 0.4198.

Para valores de $r < 4$, não podemos fazer o uso direto da equação (3.7), pois não sabemos se a reação de hidrólise se processa totalmente.

A velocidade de reação de hidrólise para $r \neq 4$ foi obtida utilizando o mesmo valor da constante de proporcionalidade obtida para $r=4$.

A figura 9 (pág. 35), apresenta o resultado experimental da velocidade de reação de hidrólise não normalizada em relação à quantidade de TEOS presente em cada amostra. A quantidade hidrolisada não normalizada em relação à quantidade de TEOS utilizada, isto é, a integral da figura 9 é dada na figura 10 (pág. 36).

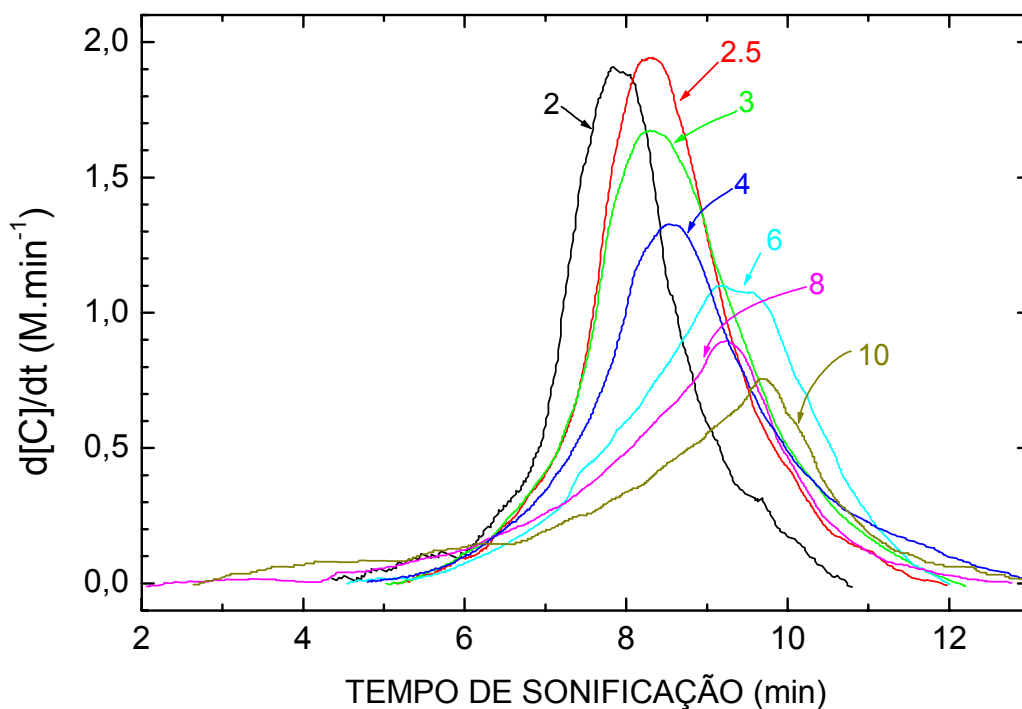


Figura 9: Taxa da reação de hidrólise não normalizada medida experimentalmente para diversas relações molares de Água/TEOS.

Para fins de comparação, a quantidade de TEOS hidrolisada, $[C]_N$ foi obtida integrando o pico da figura 9 e normalizando em relação à concentração de TEOS para a amostra com $r=4$.

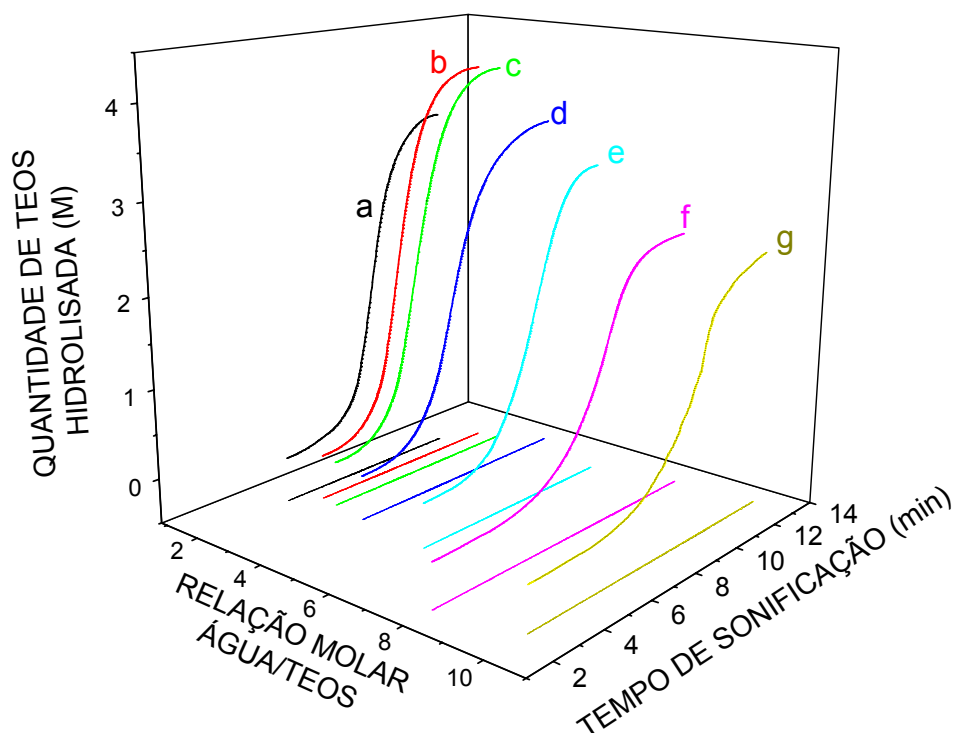


Figura 10: Quantidade de TEOS hidrolisada não normalizada em relação a quantidade de TEOS adicionada na mistura, para as seguintes relações molares Água/TEOS : a=2; b=2,5; c=3; d=4; e=6; f=8; g=10.

A figura 11 (pág.39), apresenta a quantidade de TEOS hidrolisada e normalizada como função da relação molar Água/TEOS. A linha pontilhada representa o comportamento esperado se 100% do TEOS (A_0) presente reagisse para $r \geq 4$ e um comportamento equivalente a $(r \cdot A_0 / 4)$ quando $r < 4$, pois para esse caso não existe água disponível para permitir que 100% da

reação de hidrólise se processe, visto que 4 é a relação estequiométrica de água para a reação de hidrólise. Observamos ainda que para $r \geq 8$ a quantidade de TEOS experimentalmente hidrolisada é menor que a esperada. Esse comportamento é resultado do efeito de diluição, que de certa forma esconde o pico térmico dificultando a determinação precisa do início e final da reação e conseqüentemente a determinação da linha de base para o isolamento do pico. Para $r < 4$, a quantidade de TEOS experimental hidrolisada é maior do que a esperada. Esse comportamento indica que a hidrólise e a policondensação ocorrem simultaneamente. Dessa forma, a reação de hidrólise consome a água inicialmente adicionada, permitindo que a reação de condensação se processe produzindo água, que novamente será consumida pela hidrólise até que 100% do TEOS seja hidrolisado. A ocorrência simultânea das reações de hidrólise e policondensação não deve ser utilizada para a preparação de amostras, pois permitiríamos que o ultra-som rompesse as ligações Si-O-Si formadas, comprometendo a monoliticidade do gel. Para a preparação de amostras, seria conveniente que a reação de policondensação se iniciasse após o término da reação de hidrólise e a suspensão da aplicação do ultra-som. Desta forma, para a condição de pH utilizada, a razão molar de $H_2O/TEOS$ deverá ser mantida entre 4 e 6, pois para estes valores as quantidades de TEOS normalizadas reagidas atingem os valores esperados (tabela 1).

A tabela 1, apresenta as relações molares de Água/TEOS (r), área do pico térmico (A_0), a concentração de TEOS, o deslocamento da linha de base observado (ΔT_∞), o tempo de indução até o centro do pico (t_p), a meia largura a meia altura (t_w) e a quantidade de TEOS hidrolisada e normalizada em relação a $r=4$ ($[C]_N$).

H ₂ O/TEOS r	Área do Pico (°C.min)	[TEOS] A ₀ (M)	ΔT _∞ (°C)	t _p (min)	t _w (min)	[C] _N (M)
2	7.83	3.80	1.9	7.8	1.48	2.90 ± 0.2
2.5	9.13	3.67	1.6	8.3	1.67	3.50 ± 0.2
3	9.11	3.56	1.4	8.3	2.03	3.60 ± 0.2
4	7.98	<u>3.35</u>	1.1	8.5	2.00	<u>3.35 ± 0.2</u>
6	7.00	2.97	0.6	9.2	2.59	<u>3.31 ± 0.2</u>
8	5.52	2.68	0.2	9.2	2.15	2.90 ± 0.2
10	5.22	2.45	0.2	9.7	2.21	3.00 ± 0.2

Tabela 1: Relação Molar e parâmetros experimentais associados com o pico de hidrólise para o sistema TEOS-Água, onde:

Área do pico = Área do pico térmico da figura 8.

A₀ = Concentração de TEOS inicial da mistura.

ΔT_∞ = Variação da temperatura da linha de base no final da reação.

t_p = Posição do máximo do pico de hidrólise.

t_w = Largura da meia altura do pico de hidrólise.

[C]_N = Quantidade de TEOS consumida normalizada para r = 4.

$$[C]_N = \frac{\left(\frac{ÁreaPico}{ÁreaPico}\right)_r}{\left(\frac{ÁreaPico}{ÁreaPico}\right)_4} \cdot \frac{[TEOS]_4}{[TEOS]_r} \cdot [TEOS]_4$$

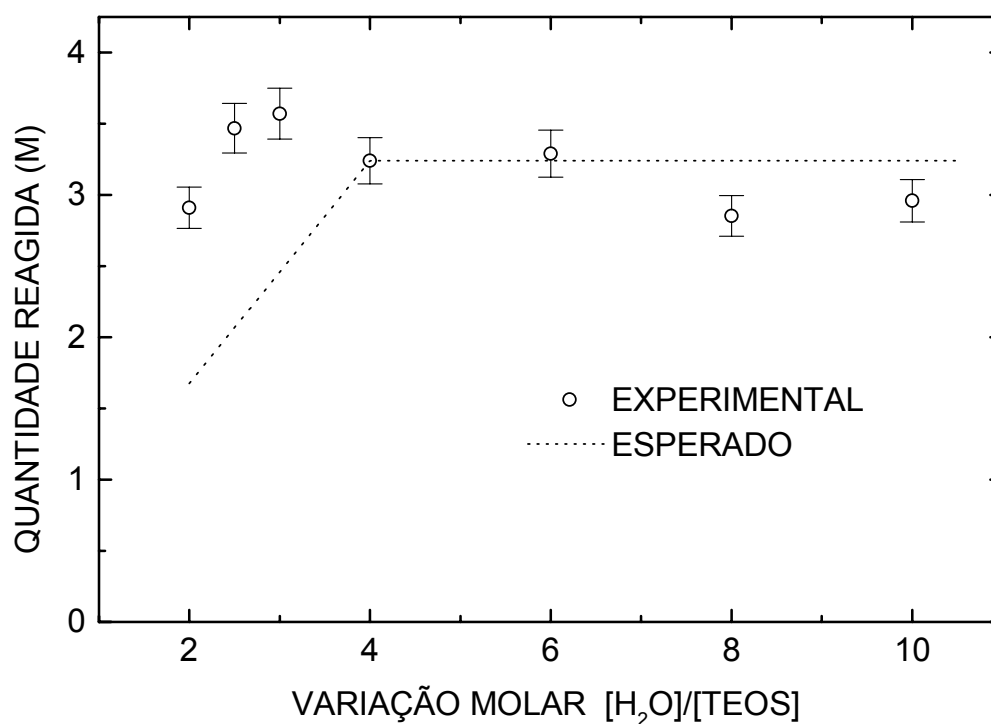


Figura 11:- Comportamento da quantidade de TEOS hidrolisada normalizada para $r=4$, como função da relação molar $H_2O/TEOS$. A linha pontilhada apresenta o comportamento esperado se 100% do TEOS presente reagisse.

4.2.-Efeito da Concentração de HCl na Hidrólise do *TEOS*, estimulada por Ultra-Som.

4.2.1.- Procedimento Experimental

Utilizando Tetraethoxysilane (*TEOS*) (Wacker 97%), água destilada e deionizada e *HCl* (Merck 37%), preparamos misturas de *TEOS*-*H₂O*-*HCl*, com volume constante e igual a 27 ml. A concentração inicial do *TEOS* e *H₂O* foi de 3.38 M e 13.5 M respectivamente, ($r = 4$) e a concentração de *HCl* foi variada em pH nominal ($\log[HCl]^{-1}$), no intervalo de 0.8 a 2.0. As misturas foram submetidas às mesmas condições descritas no capítulo 3.1, e a temperatura do banho foi mantida em 34.5 °C.

4.2.2.- Resultados e Discussões

A figura 12 (pág.43), apresenta os resultados experimentais obtidos para a evolução da temperatura da mistura (ΔT_t), para diversas concentrações de *HCl*, em função do tempo de sonificação (t). A máxima temperatura do pico de hidrólise foi observada para o pH nominal ($\log[HCl]^{-1}$) igual a 0.8. Neste caso, a reação de hidrólise se inicia logo após o início da sonificação. Para pH nominal <0.8, o pico de hidrólise inicia-se simultaneamente com o início da sonificação, não sendo possível analisá-lo via nosso método. Para valores de pH nominal maior que 0.8, o sistema exibe um

período de indução que aumenta com o decréscimo da concentração de *HCl*. Esse comportamento evidencia que o processo de dissolução do sistema *TEOS-H₂O* é função da concentração de *HCl*, [46].

A figura 13 (pág.44), apresenta as curvas experimentais da velocidade de reação de hidrólise $d[C]/dt$ e a correspondente quantidade hidrolisada $[C]$, para as amostras da figura 12 (pág.43). A velocidade de reação de hidrólise $d[C]/dt$ e a correspondente quantidade hidrolisada $[C]$, foram calculadas de forma análoga ao item 4.1 com a constante de proporcionalidade ($A_o/\text{área do pico}$) igual a 0.4198 para todos os casos, pois a concentração inicial de TEOS na mistura (A_o) foi mantida constante e a área do pico de hidrólise é aproximadamente constante (~10%) no intervalo estudado. Nota-se que a velocidade de reação de hidrólise varia em função da concentração de *HCl*, mas a quantidade de *TEOS* hidrolisada permanece aproximadamente constante em todo intervalo estudado.

A tabela 2 (pág. 42), apresenta o pH nominal da mistura, área do pico térmico, posição temporal do máximo do pico (tempo de pico t_p), a meia largura a meia altura (t_w), a amplitude do máximo do pico, a temperatura após o término da reação (T_∞) e a quantidade de TEOS normalizada $[C_N]$.

Portanto, para a preparação de géis a concentração de *HCl* deve ser ajustada para valores de pH nominal próximos de 2. Tal motivo deve-se ao fato de que valores de pH nominal menor que 2, provoca um grande aumento da temperatura, podendo levar a mistura à ebulição e conseqüente evaporação dos componentes da mistura, alterando assim a composição do produto final. Para pH nominal >2 , a intensidade do pico de hidrólise torna-se muito pequena dificultando a determinação dos instantes inicial e final da

reação e conseqüentemente torna-se difícil determinar se toda a quantidade de TEOS foi hidrolisada.

Para o intervalo do pH estudado não foram observadas mudanças significativas na linha de base após o aparecimento do pico térmico, evidenciando que nesse intervalo de pH não ocorrem alterações do produto final.

pHNominal Log[HCl] ⁻¹	Área (°C . min)	t _p (min)	t _w (min)	Amplitude (°C)	T _∞ (°C)	[C _N]
0.8	7.45	0.73	0.143	13.17	41.3	3.37
1.2	7.67	1.47	0.275	7.45	41.3	3.22
1.4	7.58	2.20	0.502	4.81	41.4	3.18
1.6	7.25	3.40	0.698	2.99	41.2	3.04
1.8	7.27	5.24	1.212	2.09	41.4	3.05
2.0	6.91	7.84	1.700	1.35	41.2	2.90

Tabela 2: pH nominal da mistura, área do pico térmico, posição temporal do máximo do pico (tempo de pico t_p), a meia largura a meia altura (t_w), a amplitude do máximo do pico, a temperatura após o término da reação T_∞ e o valor da quantidade de TEOS normalizada para r=4.

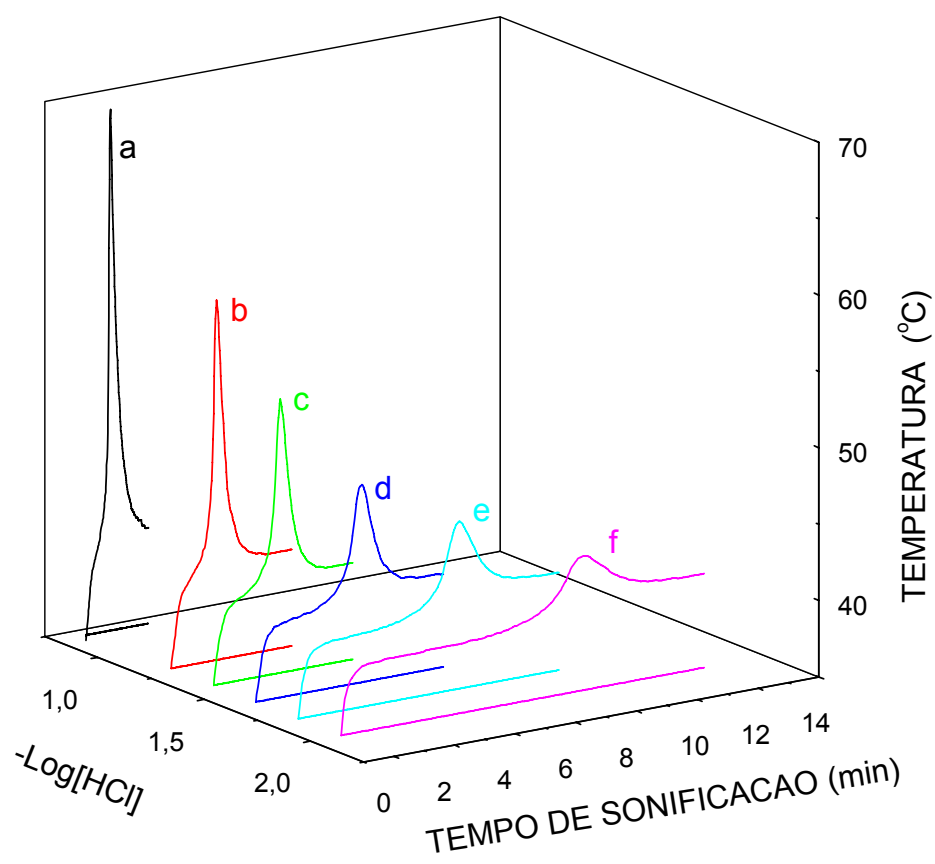


Figura 12: Evolução do pico térmico de hidrólise em função do tempo de sonificação para diversas concentrações de *HCl* adicionadas à mistura inicial: ($-\text{Log}[\text{HCl}]$) a=0.8; b=1.2; c=1.4; d=1.6; e=1.8; f=2.0.

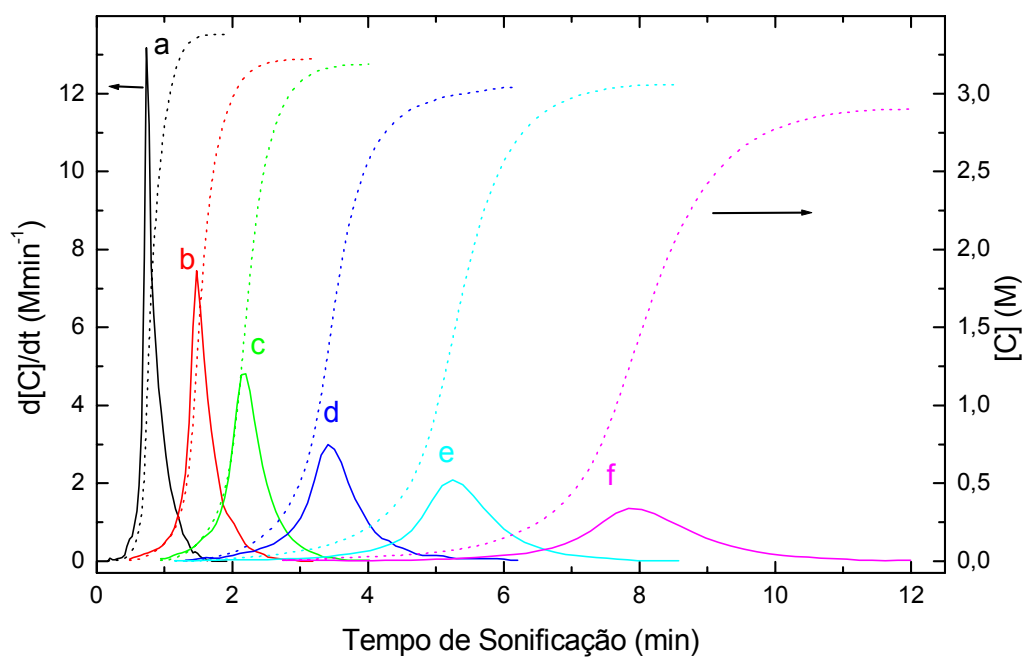


Figura 13: Taxa de hidrólise Experimental $d[C]/dt$ (linha continua) e a quantidade hidrolisada $[C]$ (linha pontilhada), obtida através das equações 3.6a e 3.7) para as mesmas amostras da figura 12 (pág. 43). $\text{Log}[HC]^{-1}=0.8$ (a); 1.2 (b); 1.4 (c); 1.6 (d); 1.8 (e); 2.0 (f).

4.3.- Efeito da Quantidade de Etanol na Hidrólise do *TEOS* Estimulada por Ultra-Som

4.3.1.- Procedimento Experimental

Utilizando Tetraethoxysilane (*TEOS*) (Aldrich 98%), água destilada e deionizada, *HCl* (Merck 37%), preparamos as misturas de *TEOS-H₂O-HCl*, com concentração molar de 1:4:0.01 e volume constante de aproximadamente 27 ml. A essas misturas, adicionamos as quantidades de Etanol (Merck P.A.) especificadas na tabela 4, (pág. 49).

As misturas, com diferentes volumes, foram submetidas às mesmas condições descritas no capítulo 3.1, onde a temperatura do banho é mantida em 35° C e a aplicação do ultra-som é feita instantaneamente após a adição do Etanol.

4.3.2.- Resultados e Discussões

A figura 14 (pág. 46), apresenta os resultados experimentais da evolução da temperatura da mistura (ΔT_t) em função do tempo de sonificação para diferentes quantidades de Etanol adicionadas a mistura.

A tabela 4 (pág.49) apresenta as concentrações iniciais de Etanol e *TEOS* utilizadas em cada caso, os valores experimentais do Tempo de

Pico (t_p), a Meia Largura do Pico Térmico (t_w), a Área do Pico e a Temperatura Máxima do Pico.

A figura 15 (pág. 47), apresenta a projeção da figura 14 no plano Temperatura versus Tempo de Sonificação.

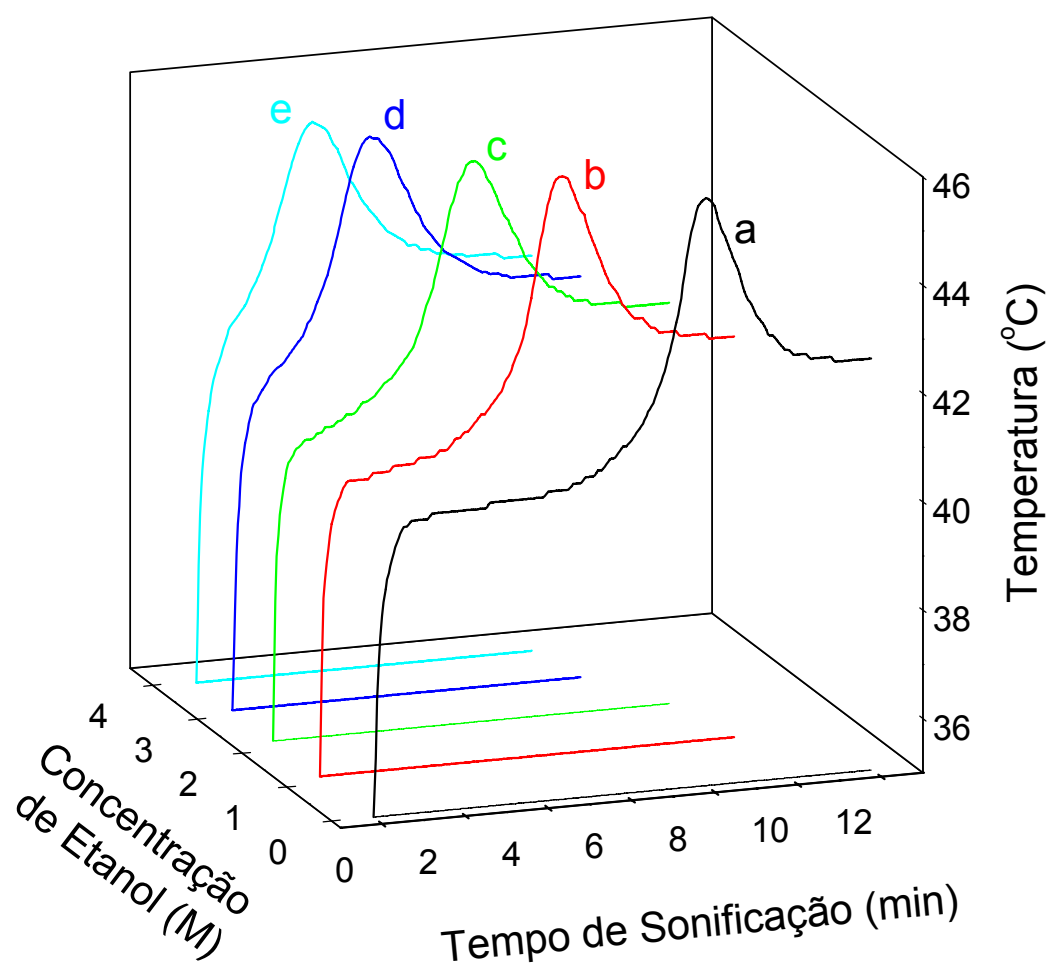


Figura 14: Evolução da temperatura da mistura (ΔT_t) em função do tempo de sonificação para diferentes quantidades de Etanol adicionadas à mistura. [Etanol]: a=0; b=1.2; c=2.24; d=3.15; e=3.96.

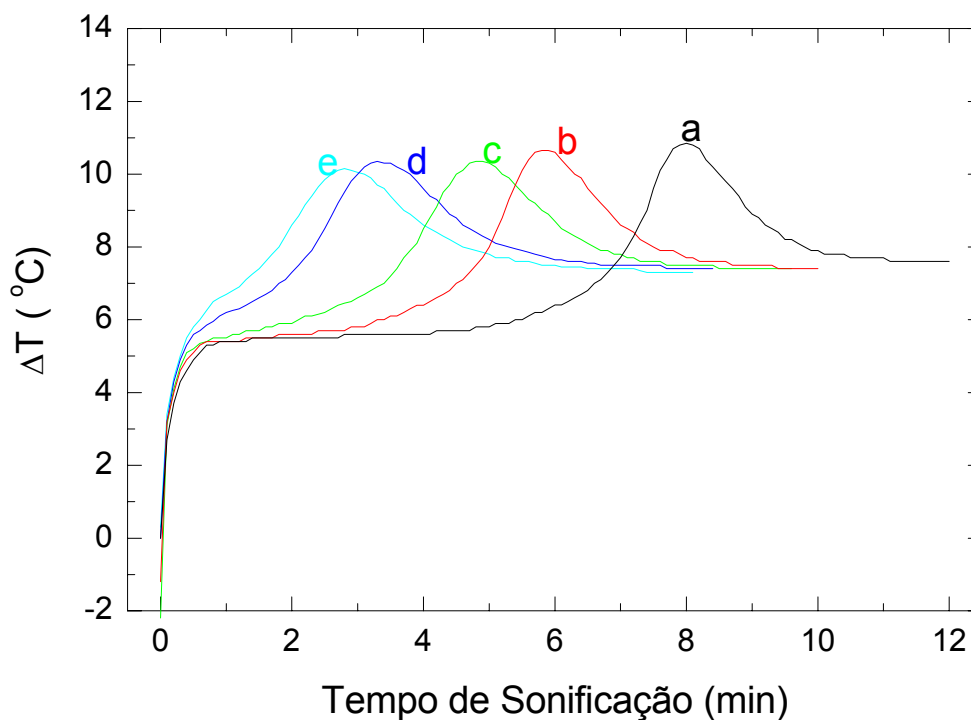


Figura 15: Projeção da figura 14 no plano: Temperatura versus Tempo de Sonificação, para as seguintes concentrações iniciais de Etanol: a=0; b=1.2; c=2.24; d=3.15; e=3.96.

Os resultados experimentais mostram que o período de indução diminui com a quantidade de etanol adicionado, atingindo praticamente o valor zero quando a concentração de Etanol atinge aproximadamente 4 M. Esse é o comportamento esperado, pois o Etanol atua como solvente mútuo do sistema TEOS- H_2O . Dessa forma, a adição do Etanol diminui a imiscibilidade das fases, facilitando a homogeneização do sistema e conseqüentemente permitindo o início da reação de hidrólise, [47].

A análise direta do pico térmico mostra que sua área aumenta (~10%) com a quantidade de Etanol adicionado (tabela 4, pág.49). Tal análise não pode ser aplicada diretamente a este estudo, pois a adição de álcool à mistura TEOS-H₂O, provoca uma reação exotérmica devido à dissolução do álcool no meio aquoso. Portanto, a área do pico térmico observado em nosso experimento, deve-se à soma de dois processos exotérmicos: dissolução do Etanol na mistura e reação de hidrólise do TEOS.

O valor da Temperatura de máximo do Pico decresce com o aumento da quantidade de álcool adicionado. Esse efeito pode ser explicado pela diminuição da concentração dos reagentes (diluição do sistema), pois apesar da quantidade de TEOS ser mantida constante em todas as amostras, o volume da mistura aumentou com a quantidade de álcool adicionada. Portanto, a quantidade de Etanol adicionado não produz efeito significativo na quantidade de TEOS hidrolisado, podendo contribuir negativamente para o processo, pois favorece a reação de Alcoólise, que é a reação reversa da policondensação com produção de álcool [2]. Outro ponto a ponderar é que a quantidade de álcool adicionado irá alterar a concentração do TEOS na mistura, alterando dessa forma a densidade aparente da fase sólida no gel úmido.

A figura 16 (pág. 50), mostra as curvas experimentais da taxa de reação de hidrólise $\frac{d[C]}{dt}$, e a quantidade de TEOS hidrolisado $[C]$, determinados através das equações 3.6a e 3.7, após o valor experimental de ΔT_t ser corrigido pela linha de base como mencionado no capítulo 3. As curvas de $\frac{d[C]}{dt}$ foram normalizadas em relação à concentração de TEOS utilizada na

amostra (a) sem a adição de Etanol, pois a quantidade de *TEOS* foi mantida constante em todos os experimentos.

Amostra	[Etanol] (M)	[TEOS] (M)	t_p (min)	t_w (min)	Área do Pico (°C.min)	Temperatura do Pico (°C)
a	0	3.39	8.0	1.75	9.0	45.9
b	1.2	3.15	5.8	1.80	9.2	45.7
c	2.24	2.94	4.8	2.00	9.5	45.4
d	3.15	2.76	3.3	2.20	9.8	45.3
e	3.96	2.60	2.8	2.25	9.9	45.2

Tabela 4: Parâmetros: Concentrações iniciais de Etanol e *TEOS* utilizadas em cada caso, valores experimentais do Tempo de Pico (t_p), a Meia Largura do Pico Térmico (t_w), Área do Pico e a Temperatura Máxima do Pico para o sistema hidrolisado com o banho mantido a 35°C e $r=[H_2O]/[TEOS]=4$.

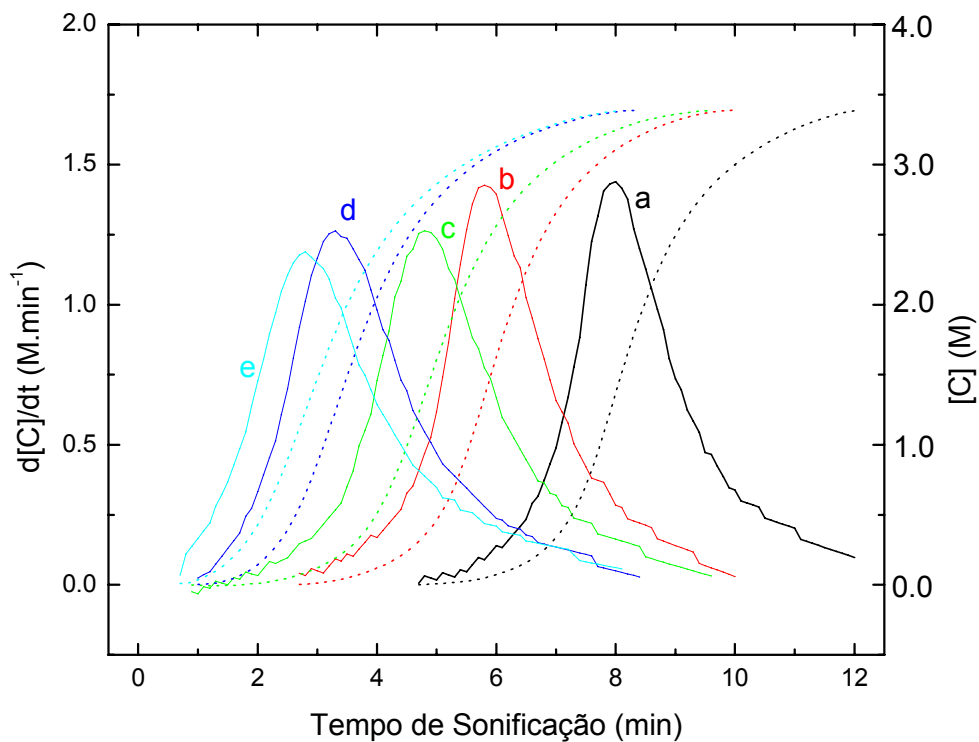


Figura 16: ($[C]$ e $d[C]/dt$) versus tempo de sonificação para o sistema hidrolisado com o banho mantido a 35°C e $r=[H_2O]/[TEOS]=4$, com as seguintes concentrações de Etanol inicial: a=0; b=1.2; c=2.24; d=3.15; e=3.96.

4.4.- Efeito da Temperatura na Hidrólise do TEOS Estimulada por Ultra-Som.

4.4.1.- Procedimento Experimental

Utilizando Tetraethoxysilane (TEOS) (Aldrich 97%), água destilada e deionizada, HCl (Merck 37%), preparamos misturas de TEOS-H₂O-HCl com relação molar de 1:6:0.057, respectivamente e volume de ~27ml. As misturas foram submetidas às mesmas condições descritas no capítulo 3.1 e a temperatura do banho foi variada de 5 °C a 60 °C.

4.4.2.- Resultados e Discussões

A figura 17 (pág. 53), apresenta a evolução da temperatura da mistura (ΔT_t) em função do tempo de sonificação, quando a temperatura do banho varia de 5 °C à 60°C. A figura 18 (pág. 54), apresenta a projeção da figura 17 no plano Temperatura versus Tempo de Sonificação. O aumento da temperatura altera a intensidade e a forma do pico térmico da hidrólise. O tempo de pico (t_p) o tempo de indução e a meia largura (t_w) são reduzidos enquanto que a amplitude do máximo do pico aumenta com o aumento da temperatura do banho.

Um efeito interessante foi observado na posição final da linha de base (T_∞). Para a hidrólise realizada abaixo de 30 °C, o valor de T_∞ é maior

que T_R , e o pico térmico não se apresenta bem definido, podendo a hidrólise não estar ocorrendo totalmente. Para a hidrólise realizada acima de 30 °C o pico térmico é bem definido e T_∞ é menor que T_R . Isso ocorre em consequência das modificações das propriedades térmicas do meio, devido ao fato do produto final não ser necessariamente o mesmo para a hidrólise realizada em outras temperaturas. Ainda para a hidrólise realizada em temperaturas maiores que 30 °C, o valor da temperatura de pico atinge valores próximos à temperatura de ebulição dos componentes da mistura. Como dito anteriormente, isso deve ser evitado, pois a evaporação de componentes pode alterar a composição final do produto. Portanto a temperatura escolhida para promover a hidrólise deve ficar situada entorno de 25 °C ou 30 °C.

A tabela 5 (pág.53), apresenta os resultados experimentais obtidos para a área do pico, tempo de pico (t_p), meia largura t_w , temperatura de pico T_M em relação à linha de base e a variação da temperatura da linha de base em relação ao banho térmico após o pico térmico de hidrólise (T_∞)

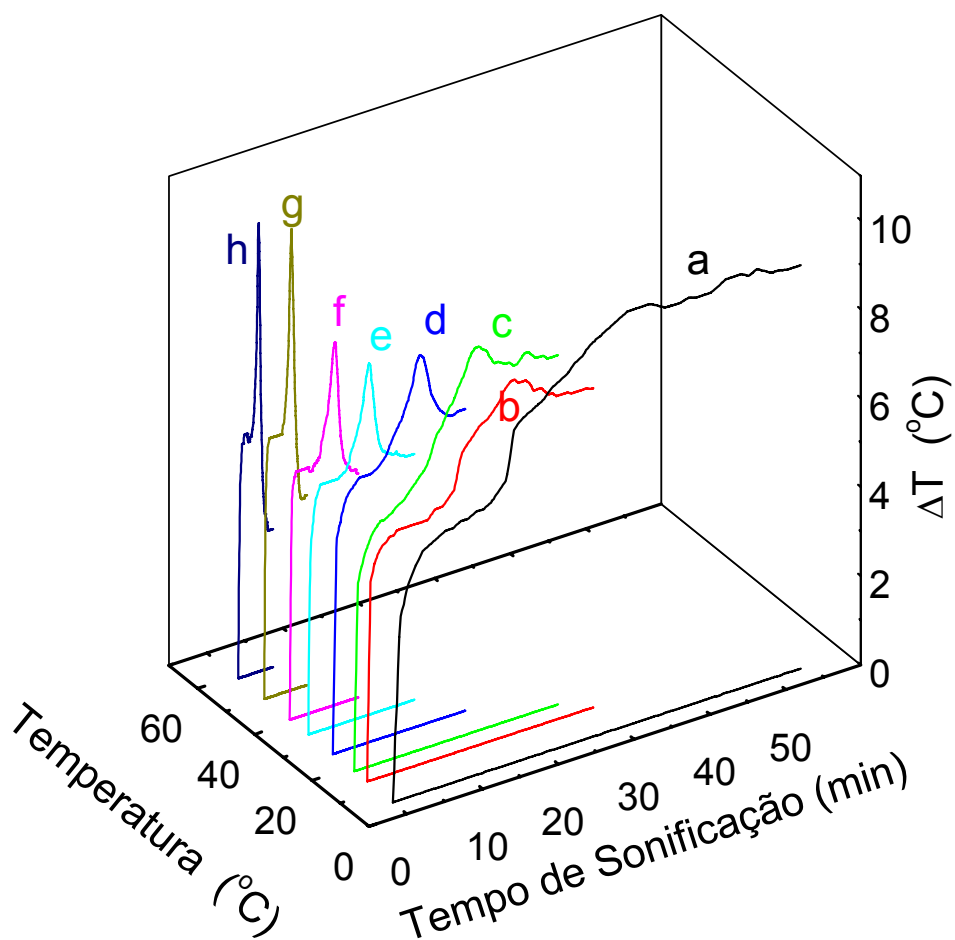


Figura 17: Variação da temperatura da mistura (ΔT_f) em função do tempo de sonificação, quando a temperatura é variada de 5 °C à 60 °C.

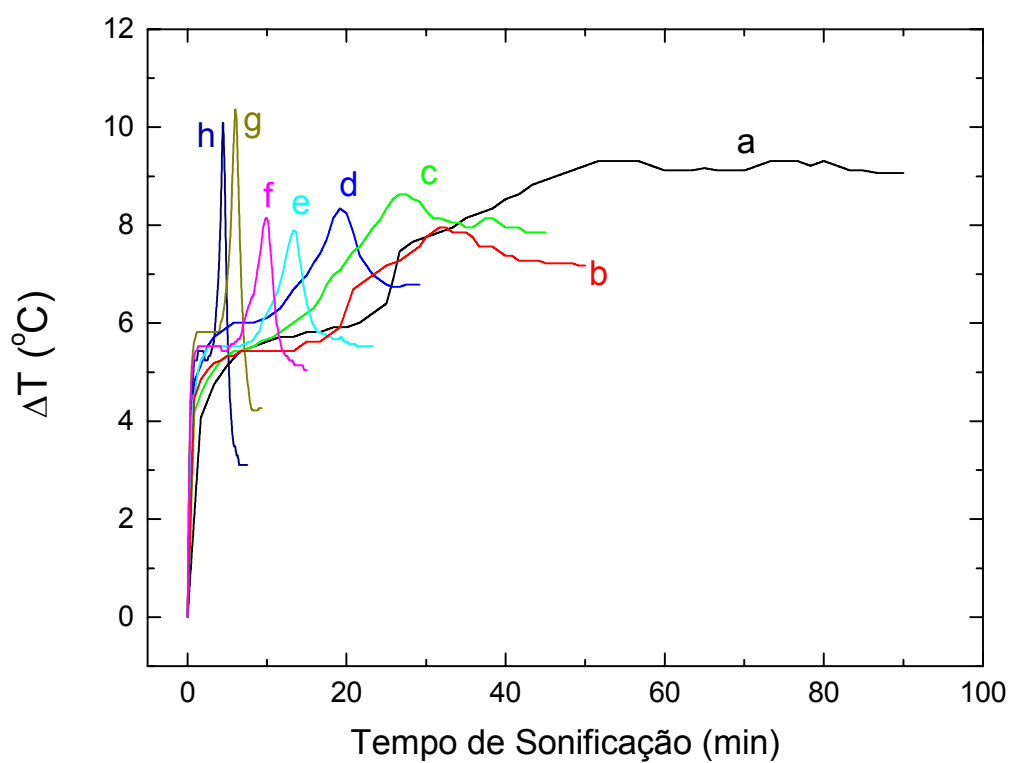


Figura 18: Projeção da figura 17 no plano Temperatura versus Tempo de Sonificação para as temperaturas de banho a iguais a:

a = 5 °C; b = 14 °C; c = 18.5 °C; d = 26 °C; e = 34.5 °C; f = 41 °C;

g= 50 °C; h = 59 °C.

Curva	T (°C)	Área (°C) ²	t _p (min)	t _w (min)	T _M (°C)	T _∞ (°C)
a	5	49.7	31	25.9	2.0	9.1
b	14	17.3	19	11.0	1.7	7.2
c	18.5	17.2	16	8.0	1.9	7.9
d	26	7.5	11.5	3.3	1.9	6.8
e	34.5	6.2	8.0	1.9	2.4	5.5
f	41	5.4	6.0	1.4	3.0	5.1
g	50	4.6	3.6	0.7	5.3	4.2
h	59	4.1	2.7	0.6	6.0	3.1

Tabela 5: Resultados experimentais obtidos para a Área do Pico, Tempo de Pico (t_p), Meia Largura (t_w), Temperatura Máxima do Pico (T_M) em relação à linha de base e temperatura da linha de base em relação ao banho térmico após o pico térmico de hidrólise (T_∞) em função da temperatura do banho térmico em que foi promovida a hidrólise.

A figura 19 mostra que ambos os parâmetros, (t_p) e (t_w) apresentam um bom ajuste com a equação de Arrhenius $(1/t) \propto \exp(-\Delta E/RT)$, com energia de ativação aparente $\Delta E = 36.4$ kJ/mol, para $(1/t_p)$ e $\Delta E = 52.9$ kJ/mol para $(1/t_w)$.

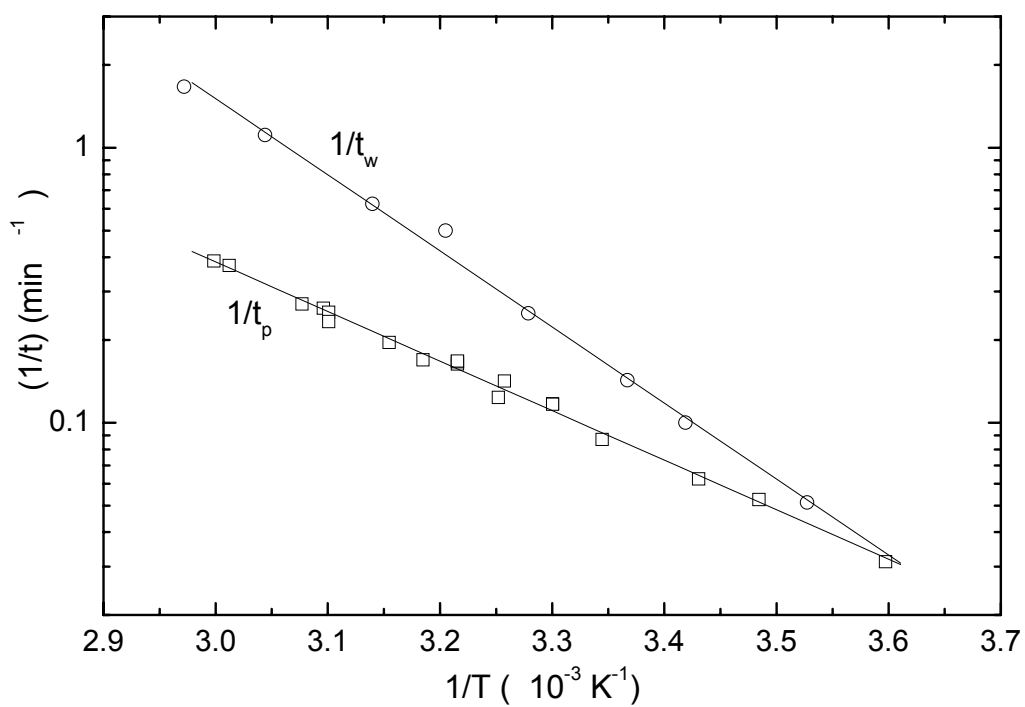


Figura 19: O inverso de (t_p) e (t_w) ajustado pela equação de Arrhenius.

4.5.- Efeito da Concentração de Ácido Oxálico na Hidrólise do TMOS Estimulada por Ultra-Som.

4.5.1.- Procedimento Experimental

Utilizando Tetramethoxysilane (TMOS) (Química Nova 98%), água destilada e deionizada, Ácido Oxálico 1M (Merck), preparamos misturas de TMOS-H₂O-Ácido Oxálico com volume de 30 ml. A relação molar H₂O-TMOS foi mantida constante e igual a 4 enquanto que a concentração de Ácido Oxálico foi variada de 0.0051 a 0.255M em intervalos dados na tabela 6. As misturas foram submetidas às mesmas condições descritas no capítulo 3.1 e a temperatura do banho térmico foi mantida em 34 °C.

Misturas	Concentração de Ac. Oxálico (M)
a	0.255
b	0.116
c	0.058
d	0.029
e	0.0145
f	0.0087
g	0.0058
h	0.0044
i	0.0029
j	0.0015

Tabela 6: Concentração de Ácido Oxálico utilizado nas misturas.

4.5.2.- Resultados e Discussões

A figura 20 (pág.59), apresenta os resultados experimentais da evolução da temperatura da mistura em função do tempo de sonificação para as amostras com concentração de ácido oxálico dada na tabela 6. Para concentrações de ácido oxálico maior que 0.05 M, a reação de hidrólise do sistema TMOS-H₂O não apresenta tempo de indução atingindo seu máximo logo após o início da sonificação. O tempo de indução do sistema TMOS-H₂O-Ac. Oxálico é praticamente desprezível quando comparado com o sistema TEOS-H₂O-HCl. Isto se deve ao fato do TMOS ter um gap de imiscibilidade menor do que o apresentado pelo TEOS [48, 49]. A figura 20 ainda mostra que após o pico térmico, o valor de T_{∞} decresce com o aumento da concentração do ácido. Um comportamento similar para T_{∞} foi observado na hidrólise do TEOS em função da temperatura (item 4.4) e em função da quantidade de H₂O utilizada na hidrólise (item 4.1). Esse comportamento sugere que o produto final depende fortemente da concentração de ácido oxálico utilizado na hidrólise.

Com a finalidade de calcular a quantidade de TMOS reagida, o valor de ΔT_t foi obtido subtraindo uma linha de base semelhante à pontilhada da figura 20. Em cada caso o valor de T_R da linha de base foi deslocado para coincidir com o valor de T_{∞} do caso estudado. A figura 21 (pág. 60), apresenta a quantidade de TMOS reagida em unidades arbitrárias em função da raiz quadrada da concentração de ácido oxálico. A quantidade reagida aumenta rapidamente com a concentração de ácido oxálico até $M^{1/2} \sim 0.1$ e então diminui lentamente até $M^{1/2} \sim 0.5$. Essa queda pode estar associada ao tempo de

resposta de nosso experimento, visto que nesses casos, não observamos tempo de indução para o início da reação de hidrólise. A quantidade máxima de TMOS hidrolisado é obtida para concentração de ácido oxálico ao redor de 0.01 M.

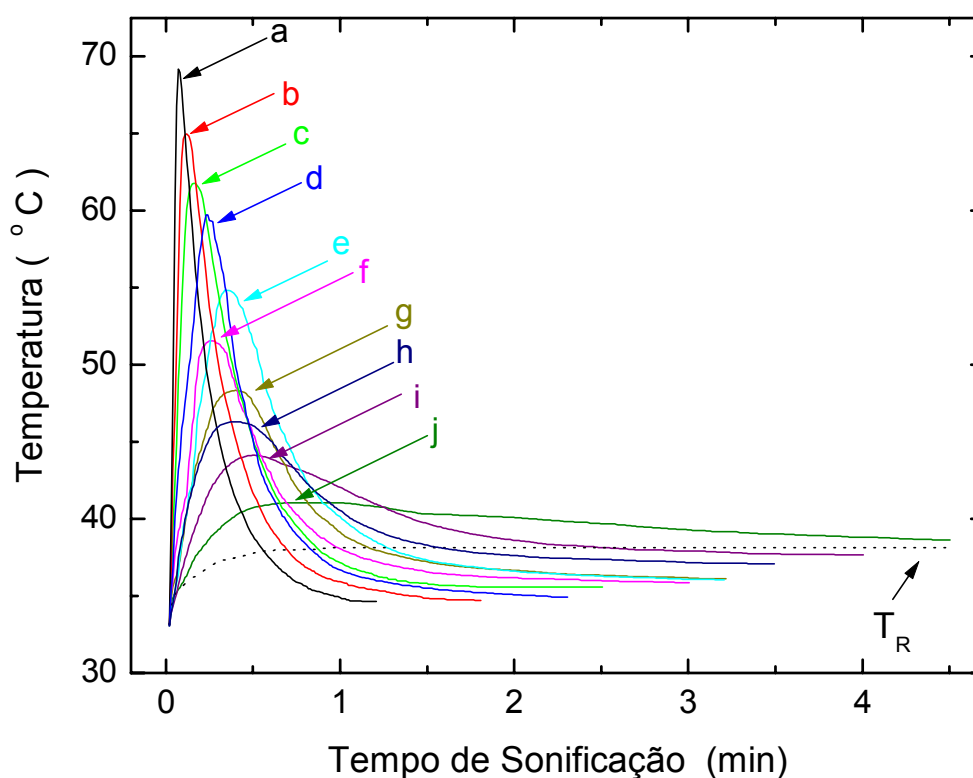


Figura 20: Comportamento do pico térmico de hidrólise do sistema TMOS-H₂O como função do tempo de sonificação para diferentes concentrações de ácido oxálico: a = 0.255; b = 0.116; c = 0.058; d = 0.029; e = 0.0145; f = 0.0087; g = 0.0058; h = 0.0044; i = 0.0029; j = 0.0015 M.

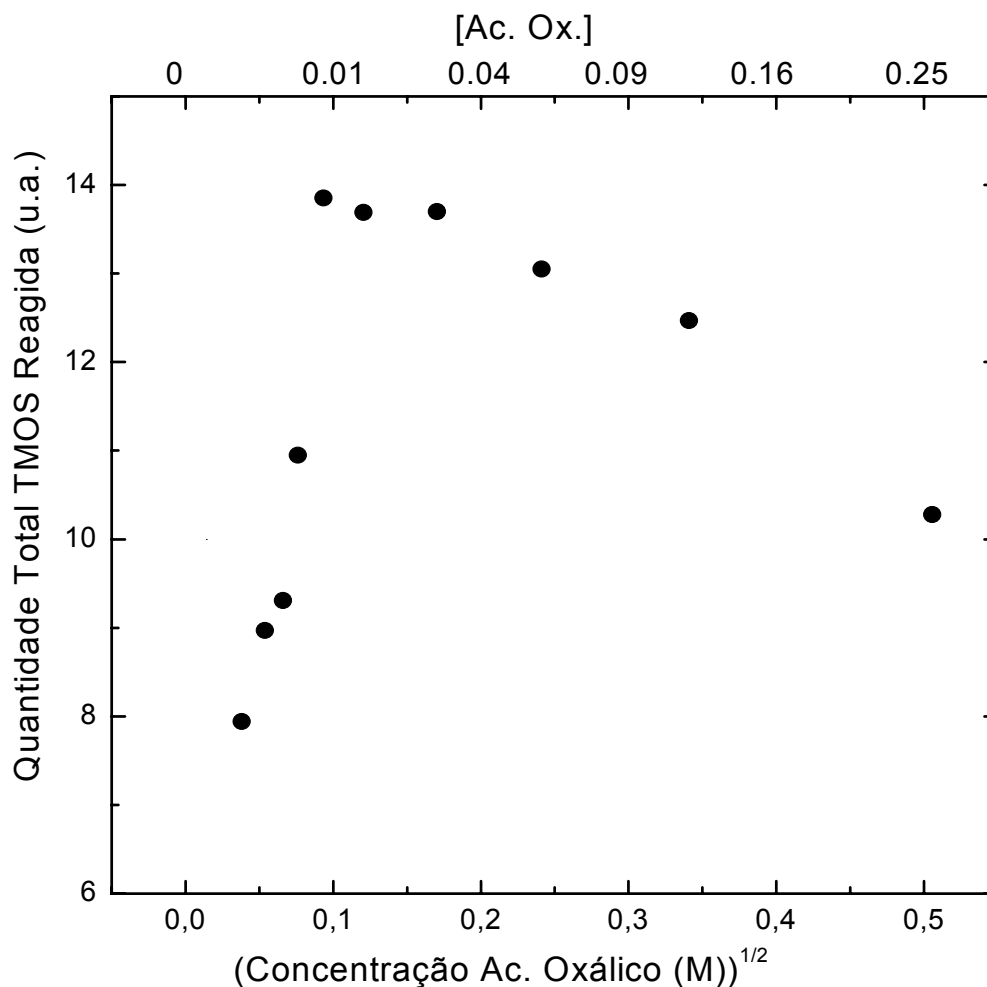


Figura 21: Quantidade total de TMOS reagida como função da concentração de ácido oxálico.

Uma descontinuidade no comportamento do tempo de Pico pode ser observada entre as situações (e) [TMOS]=0.0145 e (f) [TMOS]=0.0087 da figura 20. A figura 22 (pág. 61), apresenta o comportamento do $\text{Log}(1/t_p)$ versus $\text{Log}(M^{1/2})$. Para $\text{Log}(M^{1/2}) \sim -1$, notamos uma nítida mudança do comportamento do tempo de pico (t_p). Essa mudança de comportamento

para $[Ac. Ox] < 0.01M$, pode estar indicando que antes da hidrólise se completar, as reações de policondensação podem estar ocorrendo [28]. O aumento da concentração do Ácido Oxálico, pode elevar a temperatura de pico da hidrólise para valores superiores à temperatura de ebulição dos componentes da mistura, devendo ser evitada, e a baixa concentração de Ácido Oxálico, pode favorecer as reações de policondensação. Portanto a concentração de Ácido Oxálico para a preparação de amostras deve situar-se ao redor de 0.01 M.

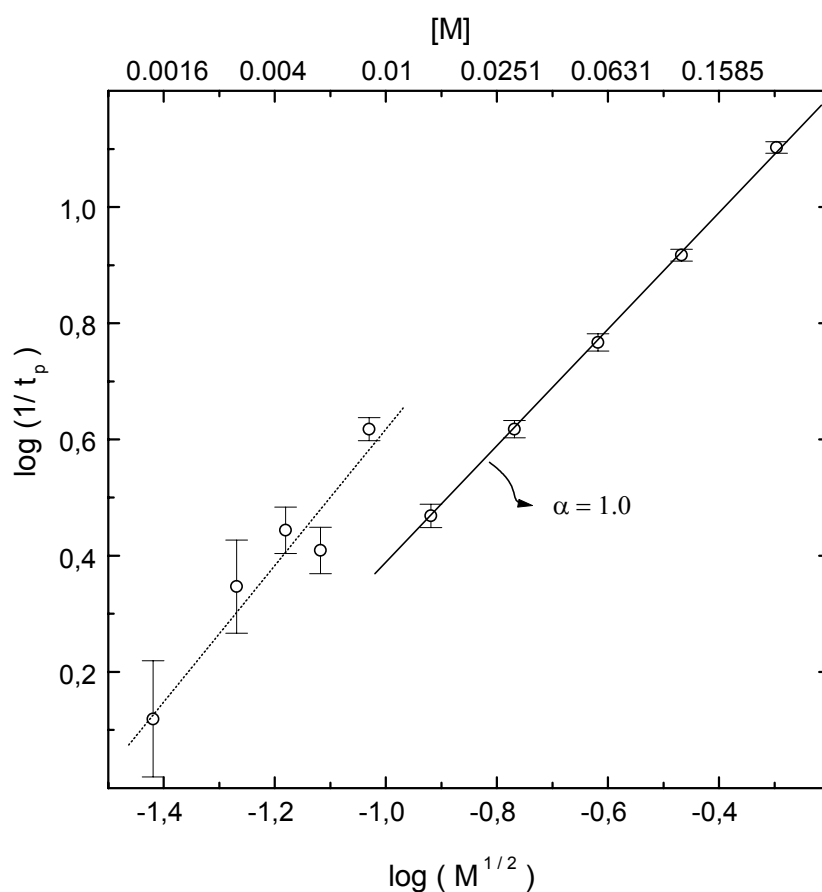


Figura 22: $\log(1/t_p)$ versus $\log(M^{1/2})$: Logaritmo do inverso do Tempo de Pico versus Logaritmo da raiz quadrada da concentração de Ácido Oxálico.

4.6.- Estudo da Hidrólise do Sistema Misto TEOS-TMOS estimulada por Ultra-Som

4.6.1- Procedimento Experimental

Utilizando Tetraethoxysilane (TEOS) (Wacker 98%), Tetramethoxysilane (TMOS) (Nova Química 98%), água destilada e deionizada e Ácido Oxálico 1M (Merck), preparamos misturas com volume total de 30 ml nas composições descritas na tabela 7 (pág.64). As misturas foram submetidas às mesmas condições descritas no capítulo 3.1, onde a temperatura do banho foi mantida em 34 °C.

4.6.2.- Resultados e Discussões

A figura 23 (pág. 63), apresenta os resultados da evolução do pico térmico da hidrólise do TEOS quando catalisado por Ácido Clorídrico na concentração de 0.015M e Ácido Oxálico na concentração de 0.0678M. A concentração dos ácidos foi escolhida de forma a ter o mesmo pH ~ 0.8. A hidrólise do TEOS catalisada por Ácido Oxálico apresenta um pico térmico com menor intensidade quando comparada com a hidrólise catalisada por HCl. Ambos os picos apresentam aproximadamente o mesmo tempo de indução. O comportamento de T_{∞} é diferente em ambos os casos, indicando que o produto final depende do ácido utilizado.

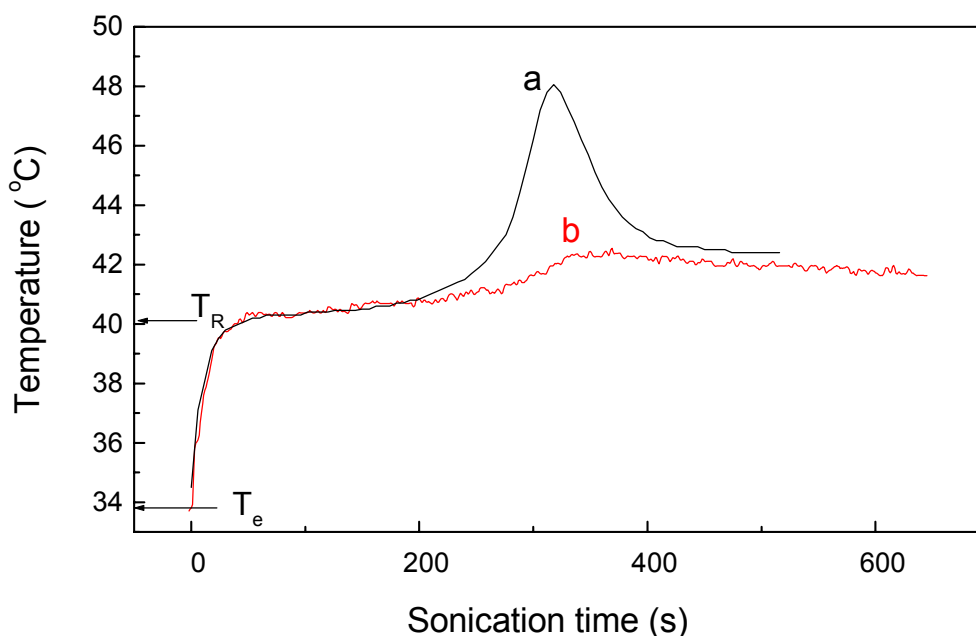


Figura 23: Evolução do pico térmico da hidrólise do TEOS catalisado em pH = 0.8 por: a) Ácido Clorídrico, b) Ácido Oxálico.

A figura 24 (pág.65), apresenta a evolução da temperatura da mistura em função do tempo de sonificação para as composições descritas na tabela 7 (pág.64). As figuras 24d e 24a (pág. 65), apresentam a evolução do pico térmico para o sistema TMOS puro e TEOS puro, respectivamente catalisado por Ácido Oxálico. Nelas observamos que o pico térmico do TMOS é intenso e inicia-se logo após a aplicação do Ultra-Som, enquanto que para o sistema TEOS, o pico térmico é menor e apresenta tempo de indução maior do que o observado para o TMOS, indicando novamente que o TMOS tem um gap de imiscibilidade menor do que o TEOS [48, 49].

Para o sistema misto figura 24b, 24c, os resultados obtidos via nosso método, mostram que os picos de hidrólise acontecem

independentemente, podendo cada pico ser associado com seu respectivo alcoóxido, [44].

A redução do tempo de pico do TEOS (Fig 24b, 24c) observada após a hidrólise do TMOS, pode ser explicada pelo efeito da homogeneização do sistema provocado pelo metanol e silanol produzidos na hidrólise do TMOS.

Amostra	TEOS (cm ³)	TMOS (cm ³)	H ₂ O (cm ³)	Ac. Oxálico 1M (cm ³)	[TEOS]:[TMOS]:[H ₂ O]:[Ac.Ox.]
a	22.3±0.1	0	5.2±0.1	2.00±0.05	1:0:4:0.02
b	17.8±0.1	4.0±0.1	5.7±0.1	2.00±0.05	1:0.34:5.4:0.025
c	12.7±0.1	8.5±0.1	6.2±0.1	2.00±0.05	0.98:1:7.9:0.0345
d	0	19.7±0.1	7.6±0.1	2.00±0.05	0:1:4:0.015

Tabela 7: Composição das misturas de TEOS e TMOS utilizadas no experimento.

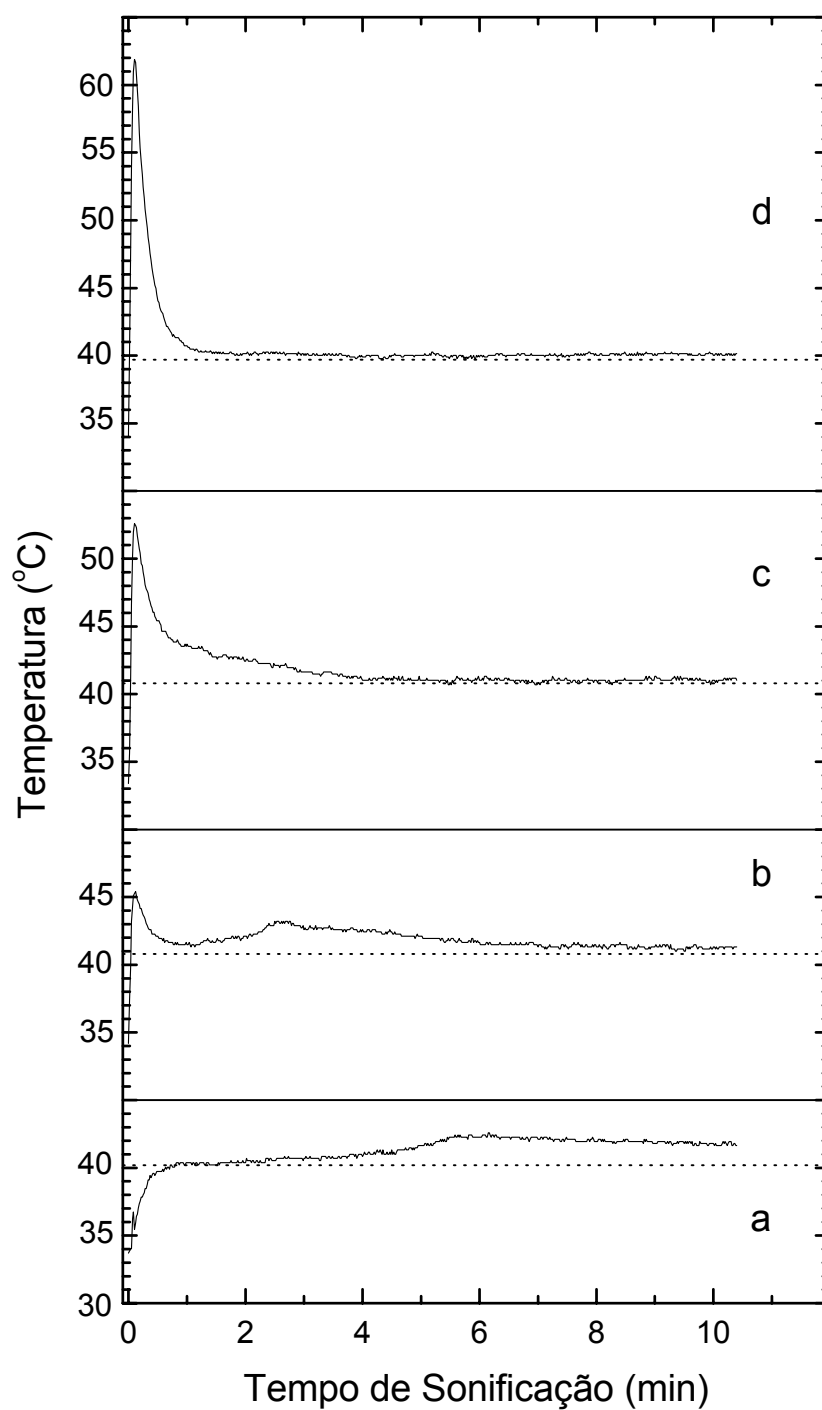


Figura 24: Evolução da temperatura da mistura em função do tempo de sonificação para as composições citadas na tabela 7.

5.- Preparação do Sol, Obtenção dos Xerogéis e Aerogéis a partir do TEOS.

Com base nos estudos realizados, descreveremos aqui, os procedimentos experimentais utilizados para a preparação de peças monolíticas.

5.1.- Procedimento Experimental para a Preparação de Sols Puros.

Os Sols foram preparados a partir de 25 ml de TEOS (Aldrich 98%), 8 ml de Água destilada e deionizada e 5 ml de solução de HCl 0.1N. Nessas condições a fração molar de TEOS:H₂O:HCl é de 1:6,45:0,0045 respectivamente. Para promover a reação de hidrólise, a mistura (~38 ml) foi submetida à estimulação ultra-sônica por um período de 10 minutos. O equipamento utilizado é o mesmo descrito no capítulo 3.1, sendo a reação de hidrólise promovida no interior de um Becker à temperatura ambiente. Nessas condições, a taxa de hidrólise atinge o máximo em aproximadamente 4 minutos após a aplicação do ultra-som [41, 45]. O pico térmico da hidrólise é facilmente notado através da observação visual ou acústica. Visualmente pode ser notado que a mistura anteriormente pouco transparente e cheia de bolhas, repentinamente torna-se totalmente translúcida. Simultaneamente ao descrito, observa-se o desaparecimento total do ruído ultra-sônico. A aplicação do ultra-som permanece por mais 6 minutos, não sendo observado nenhuma mudança durante esse último período. Em seguida, adicionamos 14,3 ml de H₂O para o

sistema atingir a relação molar $[H_2O]/[TEOS] = 15,3$ e então, aplicamos ultrassom por mais 2 minutos para completar a homogeneização. A alta fração molar de H_2O é utilizada a fim de favorecer a produção de peças monolíticas [50]. O Sol assim preparado apresenta $pH \sim 2$ e sua temperatura situa-se ao redor de $65^\circ C$ e “em princípio” a reação de hidrólise atingiu o final. Em seguida o Sol permanece sob agitação mecânica até que sua temperatura retorne à ambiente.

5.2.- Preparação de Sols Dopados

A preparação de Sols dopados, foi realizada utilizando um procedimento semelhante ao da preparação do Sol puro (item 5.1). As dopagens foram realizadas após o término da reação de hidrólise e quando o Sol já retornou à temperatura ambiente. O dopante foi diluído na porção de água (14,3 ml) que será adicionada ao Sol para o sistema atingir relação molar $[H_2O]/[TEOS] = 15,3$. Após a diluição e homogeneização, a solução dopante é adicionada ao Sol, seguida de agitação mecânica.

5.2.1.- Sols Dopados com Cromo e Ferro

Para o Cromo, a dopagem do Sol foi realizada utilizando Cloreto de Cromo hidratado ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$ Carlo Erba) diluído em água. As amostras foram preparadas com razão molar $[Cr]/[Si]$ variando de $5 \cdot 10^{-4}$ a

$1,2 \cdot 10^{-2}$. De maneira análoga, para o Ferro utilizamos o Cloreto de Ferro anidro (FeCl_3 BDH) na razão molar $[\text{Fe}]/[\text{Si}] = 1,1 \times 10^{-2}$.

5.2.2.- Sols Dopados com PPV, Poly(P-Phenylene Vinylene)

Para o PPV, a relação de massa PPV/Si utilizada foi de $7,4 \times 10^{-4}$. A dopagem foi realizada diluindo 1,45 ml de solução de PPV com concentração de 1,6 mg/ml em 13 ml de água. Nesse caso a relação molar $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$ não ultrapassa o valor 15,4.

5.2.3.- Sols Dopados com Rodhamina 610

Para a Rodhamina a dopagem foi realizada misturando solução alcoólica de Rodhamina 610 com água e então adicionadas ao Sol. A máxima relação de massa Rodhamina/Sílica que utilizamos foi de $1,07 \times 10^{-4}$.

5.3.- Procedimento Experimental para a Geleificação e Envelhecimento

As reações de policondensação podem ser aceleradas, elevando o pH para valores próximos de 5, [28, 29, 30]. Tal procedimento foi realizado adicionando lentamente ao Sol, 3,5 ml de solução de NH_4OH (0,1N) (Cinética Química P.A.). Após esse procedimento, o Sol puro atinge o valor de

pH ~ 5. O monitoramento do pH é feito através de papel indicador Merck (0 – 14). Todo o procedimento descrito acima é efetuado sob agitação mecânica. A relação molar final de TEOS:H₂O:HCl:NH₄OH é de 1:15.3:0.00045:0.00031 respectivamente. Para os Sols dopados, a correção do pH é feita de forma idêntica ao caso dos géis puros. Alguns dopantes como o Cloreto de Cromo e principalmente o Cloreto de Ferro, atuam como soluções tampão e o valor do pH final não ultrapassa o valor 3.

Para o acondicionamento durante a geleificação e envelhecimento, o Sol é envasado em recipientes de policarbonato. A forma do recipiente é quem define a forma da amostra. Na figura 25 (pág. 70), apresentamos dois recipientes especialmente construídos para a obtenção de amostras em forma laminar. Os recipientes são mantidos a 40 °C em atmosfera de vapor de H₂O e Etanol, com relação molar [H₂O]/[Etanol] = 3.88, que é a mesma que aparece embebendo o Gel, se as reações de hidrólise e policondensação fossem completas. Nessas condições a geleificação das amostras puras ocorre em ~ 2 horas e após o envelhecimento de 1 ou 2 dias, nota-se que as amostras estão soltas no interior do recipiente e embebidas na fase líquida que remanesceu das reações de hidrólise e policondensação. O efeito da contração volumétrica do gel durante o envelhecimento e a expulsão de parte da fase líquida recebe o nome de Synerese. Para fins de visualização do efeito da Synerese, a figura 26 (pág. 70), apresenta um Gel puro em forma cilíndrica após envelhecer 5 dias à temperatura de 40 °C. É facilmente notado que o Gel apresenta uma contração em seu diâmetro e está imerso na fase líquida que remanesceu das reações de hidrólise e policondensação.

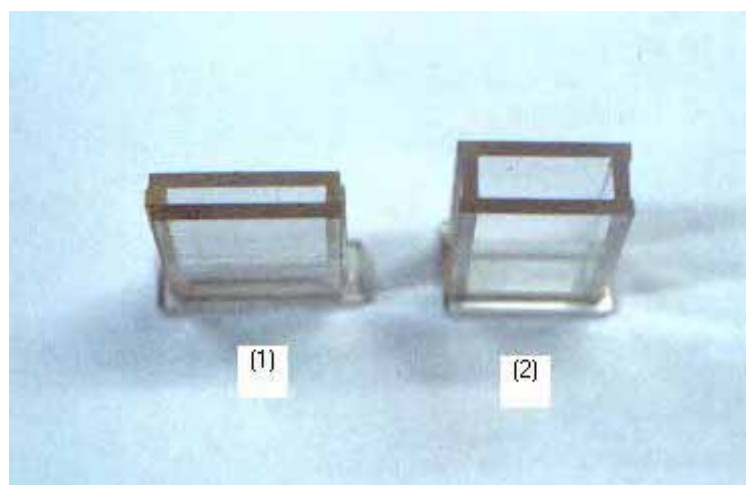


Figura 25: Fotografia dos suportes de amostra construídos em policarbonato.

Dimensões Internas: Suporte 1 : 50 x 30 x 3 mm³.

Suporte 2 : 50 x 25 x 7.5 mm³.



Figura 26: Gel puro preparado em recipiente cilíndrico, após envelhecimento de 5 dias a 40 °C. Frasco com diâmetro interno de 3,5 cm.

Como dito anteriormente, o efeito da Synerese no Gel puro é facilmente observado após 1 ou 2 dias de envelhecimento. Para o Gel dopado com Cromo, a Synerese somente torna-se observável após 5 dias, sendo necessário um envelhecimento de até 15 dias para que a amostra solte-se totalmente do recipiente e possibilite o início do processo de secagem. Dificuldade ainda maior é observada para Géis dopados com Ferro, cuja synerese é observada somente após 10 dias, sendo necessários até 30 dias para iniciar a secagem. Tais fatos ocorrem devido aos dopantes atuarem como soluções tampão, impedindo que o Sol atinja as condições de pH favoráveis ao progresso das reações de policondensação.

5.4.- Obtenção dos Xerogéis (secagem convencional)

Para a obtenção dos Xerogéis, as amostras envelhecidas são transferidas e acomodadas em recipientes de polipropileno que permitem a evaporação dos solventes. A secagem dos géis é realizada à temperatura de 40 °C e as amostras assim acomodadas são mantidas no mínimo por um período de 30 dias. Nesse processo, a taxa de evaporação não deve ultrapassar o valor de 0,08 g/h.

A figura 27 (pág. 72), apresenta alguns xerogéis puros e dopados com diferentes formatos.



(a) Xerogel puro (cilíndrico)



(b) Xerogel dopado com Cromo:



(c) Xerogel puro (lâmina)



(d) Xerogeis dopados com Cromo, Ferro, Cobre e Estrôncio.



(e) Xerogéis dopados com Rodhamina 610



(f) Xerogel dopado com PPV

Figura 27: Xerogéis puros e dopados

5.5.- Obtenção dos Aerogéis (Secagem Hiper crítica)

Para a obtenção dos Aerogéis, as amostras envelhecidas, foram transferidas para beakers de vidro onde ficam submersas em Etanol P.A.. Esse processo recebe o nome de lavagem e representa a troca do líquido que remanesceu das reações de policondensação e que agora envolve a amostra. Para amostras com espessura e volume menores que 5 mm e 10 ml, respectivamente, o banho de Etanol deve ser trocado de 12 em 12 horas por um período mínimo de 2 dias. A quantidade de Etanol utilizada em cada uma das trocas é de aproximadamente 80 ml. Para amostras maiores é necessário aumentar o tempo e o número de lavagens, permitindo assim uma melhor difusão do Etanol na amostra.

O passo seguinte é transferir o Gel para a autoclave, realizar a troca do Etanol por CO₂ e em seguida, obter as condições hiper críticas para a remoção da fase líquida. Esse processo permite obter géis (Aerogéis) "livres" de H₂O e álcool em temperaturas inferiores a 50 °C. Esse procedimento é descrito no item 5.5.2.

5.5.1.- A Autoclave

A Autoclave é um equipamento necessário para a secagem dos Géis por processo hiper crítico. O Laboratório de Novos Materiais possui duas autoclaves. A primeira foi projetada e construída pela firma Ferlex e possui volume de 1400 cm³ e é utilizada somente para a preparação de

grandes amostras (figura 28). A segunda foi projetada em nosso laboratório e construída em nossa oficina mecânica (figura 29, pág. 75). Possui capacidade de 110 cm^3 e o volume total do sistema, autoclave, conexões, válvulas e mangueiras é de 140 cm^3 . Ambas operam em pressões de 86 kgf/cm^2 e em temperaturas de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ até $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Em operação, a autoclave fica instalada no interior de um reservatório de água termicamente isolado, cuja temperatura pode ser controlada por meio de um banho térmico. A figura 30 (pág. 75), apresenta a fotografia das duas autoclaves montadas no interior do reservatório térmico.

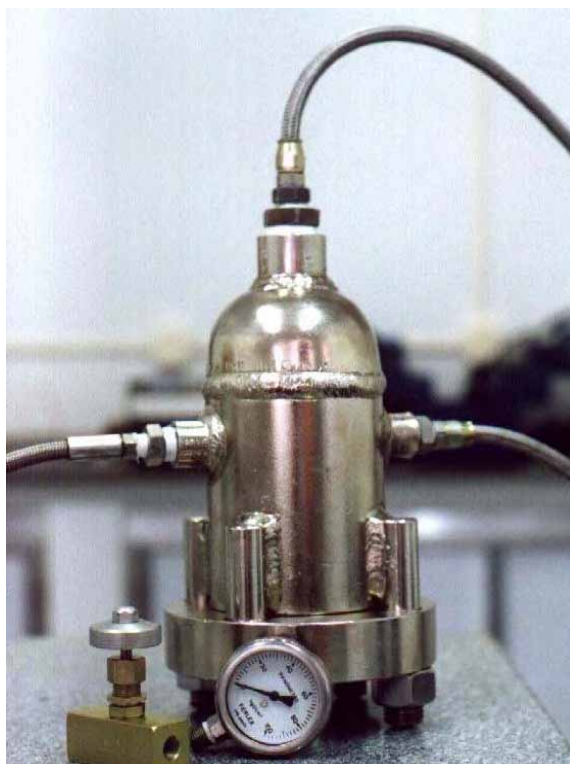


Figura 28: Autoclave em aço niquelado com volume de 1400 cm^3 , pressão de trabalho de 86 kgf/cm^2 , projetada e construída pela firma Ferlex.

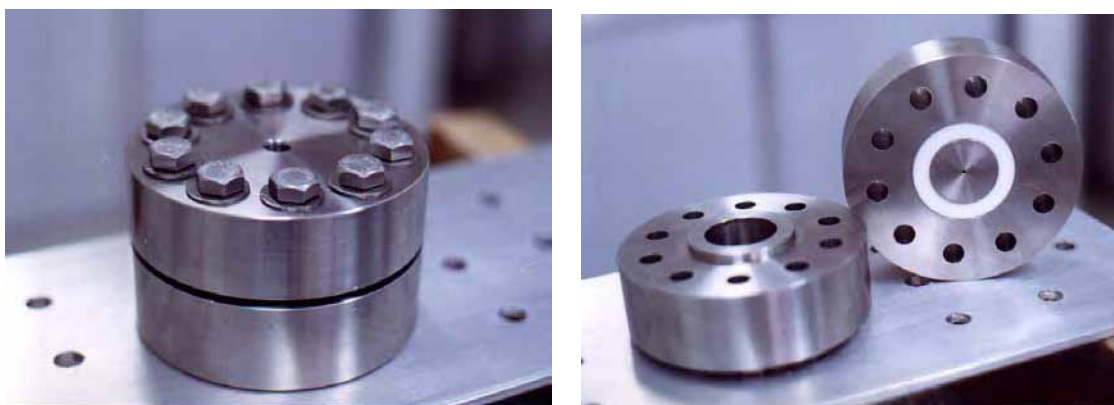


Figura 29: Autoclave em aço inox com volume de 110 ml e pressão de trabalho de 86 kgf/cm², projetada e construída em nosso Departamento.

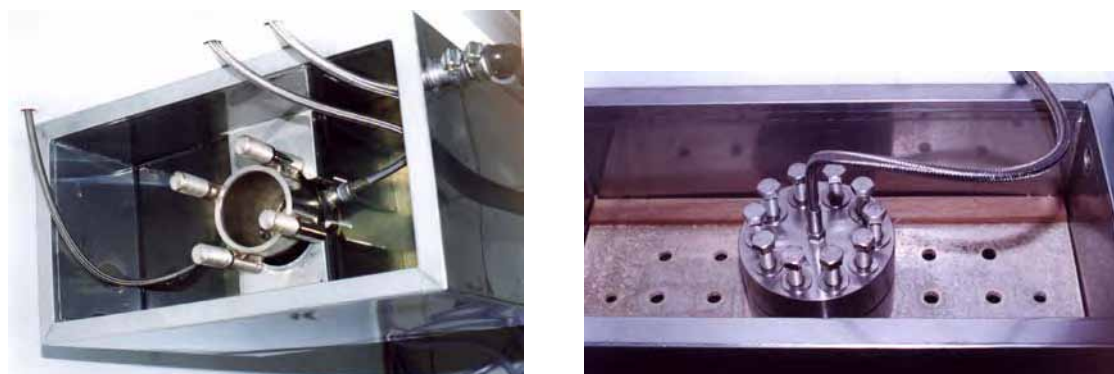


Figura 30: Ambas as autoclaves instaladas no interior do reservatório térmico.

5.5.2.- Procedimento Experimental para a Realização do Processo Hipercrítico.

Após seguir os procedimentos de preparação, envelhecimento e lavagem das amostras descritas anteriormente, os Géis são transferidos para a Autoclave e seu volume preenchido com Etanol. Fecha-se a Autoclave e com auxílio do banho térmico reduz-se a temperatura a 15 °C. Atingida essa temperatura, transfere-se CO₂ líquido. A transferência é realizada através de um cilindro de CO₂ com pescador. Dessa forma, o sistema permite a transferência direta da fase líquida de CO₂ para o interior da autoclave. Após alguns minutos de transferência, dependendo da temperatura ambiente, a pressão da autoclave estabiliza-se entre 60 kgf/cm² e 68 kgf/cm². Atingido o equilíbrio, abre-se lentamente a válvula de escape permitindo que seja realizada a troca de Etanol por CO₂ líquido. A troca deve ser realizada lentamente, de forma que se observe somente o gotejamento do Etanol na válvula de escape. Qualquer variação brusca na pressão poderá comprometer a monoliticidade do Gel. Este procedimento deve ser executado continuamente até que todo o Etanol presente na autoclave possa ser trocado por CO₂ líquido. Na sequência (item 5.5.3.), apresentamos o cálculo da estimativa da concentração de Etanol presente na amostra, em função da massa de CO₂ utilizada durante a lavagem.

Estabelecida as condições descritas, a amostra encontra-se imersa em CO₂ líquido à temperatura de 15 °C e pressão mínima de 60 kgf/cm² (Ponto A na fig. 31, pág. 77). Com a ajuda do banho térmico, inicia-se o processo de aquecimento da autoclave. Com a elevação da temperatura de

apenas alguns graus, sua pressão atinge rapidamente 86 kgf/cm²(ponto B fig. 31). Com auxílio da válvula de escape, a pressão da Autoclave pode ser regulada e mantida a um valor constante maior do que a pressão crítica do CO₂ (74 kgf/cm²). Por razões de segurança, operamos o sistema na pressão máxima de 86 kgf/cm²,(linha BC fig.31). O processo de aquecimento continua até atingirmos 50 °C (ponto C, fig 31). Mantendo-se esta temperatura, a pressão pode ser aliviada até à atmosfera (linha CD fig. 31). Essa operação dever ser realizada lentamente, não permitindo que o fluxo de saída do gás CO₂ ultrapasse o valor de 1 l/min. Em seguida, desliga-se o banho térmico permitindo que o sistema retorne à temperatura ambiente. A duração do procedimento de troca de CO₂, da secagem hipercrítica e do retorno à temperatura ambiente, situa-se entorno de 48 horas. Este procedimento é perfeitamente dominado em nosso laboratório e nos leva à obtenção de Aerogéis monolíticos com densidade de 0,25 g/ml e área superficial de até 832 m²/g. A figura 32 (pág. 78), apresenta alguns Aerogéis obtidos em nosso laboratório.

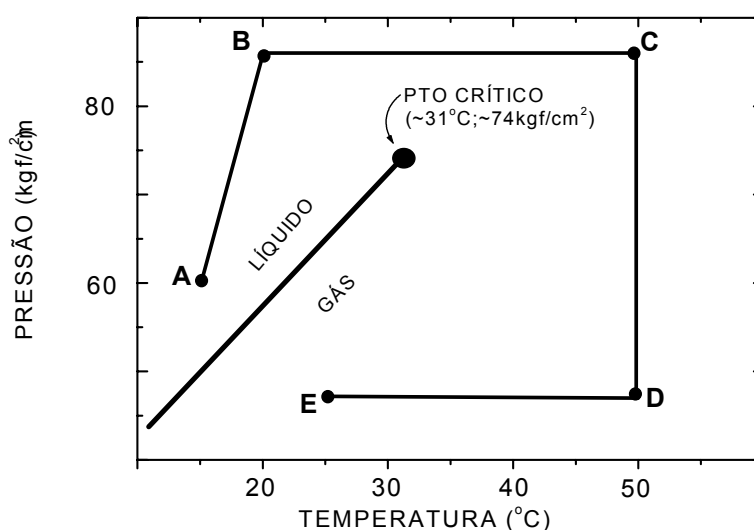


Figura 31: Diagrama de fase Pressão x Temperatura para o CO₂.

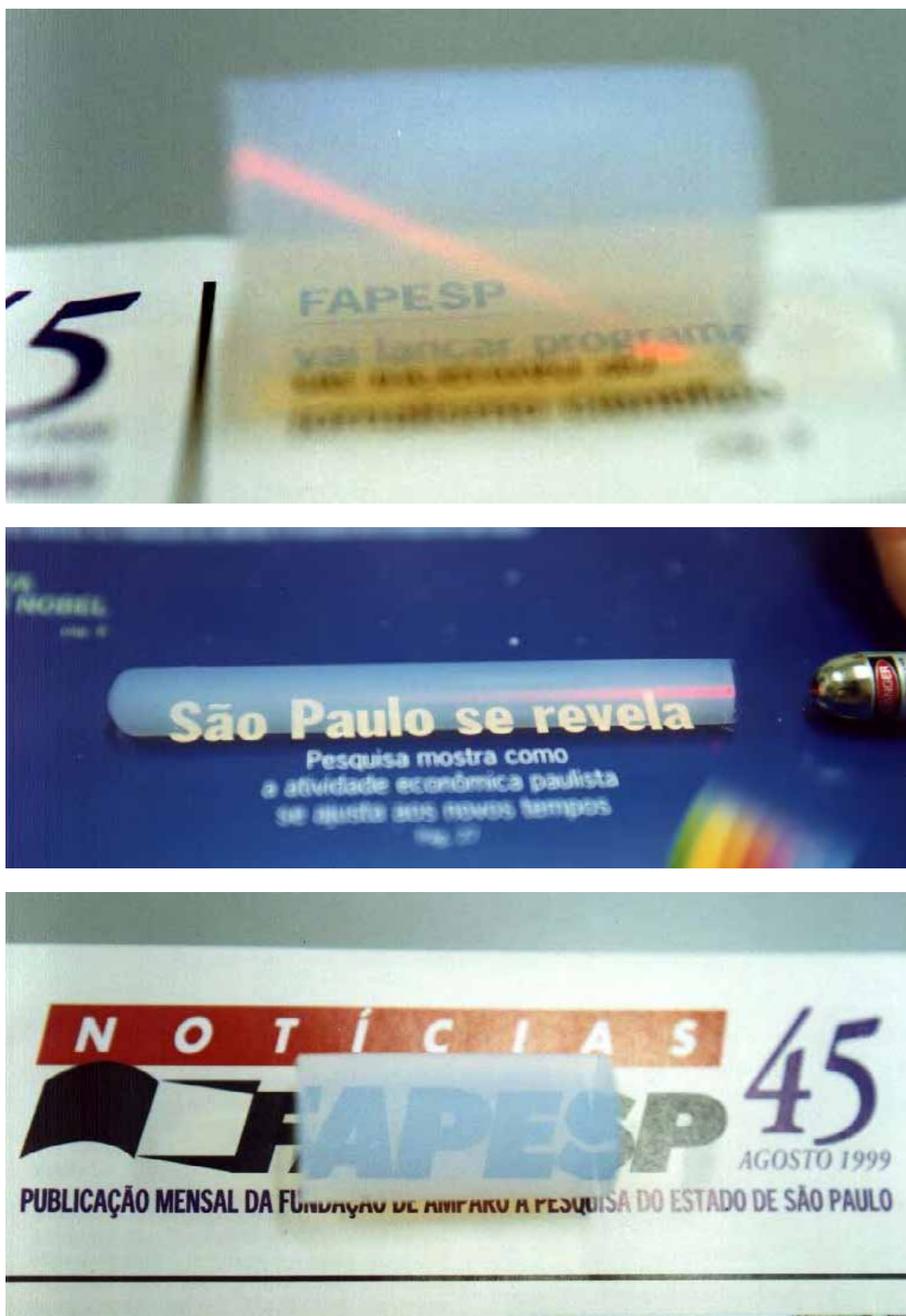


Figura 32: Algumas amostras de Aerogéis obtidos via processo hipercrítico do CO_2 . (densidade 0.25g/ml).

5.5.3.- Estimativa da Concentração de Etanol Presente na Amostra Durante a Extração Hiper-crítica do CO₂.

Estabelecendo o tempo inicial ($t=0$) como sendo o instante em que se inicia a troca do Etanol por CO₂, a concentração de Etanol no interior da amostra pode ser estimada monitorando a massa de CO₂ utilizada na troca. Se a taxa de transferência de CO₂ para a autoclave é menor ou igual à taxa de difusão do CO₂ para dentro da amostra, temos que a todo instante, a concentração de Etanol na amostra é igual à concentração do líquido que a circunda. Isto é perfeitamente aceitável, pois a taxa de transferência de CO₂ líquido é pequena e pode ser controlada por de um rotâmetro instalado após a saída da válvula de escape. O fluxo do CO₂ gás na saída, não ultrapassa 1 l/min.

Como a Autoclave é um sistema fechado (figura 31, pág. 80), o processo de alimentação de CO₂ e retirada CO₂ + Etanol pode ser descrito utilizando a seguinte notação: sendo,

$$\frac{dV}{dt} = R = \text{taxa de CO}_2 \text{ introduzido na Autoclave igual à taxa de CO}_2 + \text{Etanol}$$

retirado da Autoclave.

$V_{E(t)}$ = Volume de Etanol presente na Autoclave no instante t .

$m_{E(t)}$ = massa de Etanol presente na Autoclave no instante t .

m_{IN} = massa de CO₂ introduzida na Autoclave.

V_o = volume total do sistema da Autoclave = 140 ml .

F_{Vo} = Fração volumétrica de Etanol presente na Autoclave em $t=0$, ($F_{Vo} \sim 1$).

Portanto a fração volumétrica instantânea de Etanol, $F_{V(t)}$ pode ser escrita por:

$$F_{V(t)} = \frac{V_{E(t)}}{V_o} \quad (5.1)$$

$$\frac{dF_{V(t)}}{dt} = \frac{1}{V_o} \frac{dV_{E(t)}}{dt} = \frac{1}{V_o \rho} \cdot \frac{dm_{E(t)}}{dt} \quad (5.2)$$

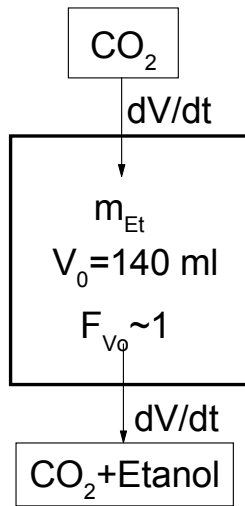


Figura 33: Diagrama Esquemático da Autoclave

Como a retirada da mistura $\text{CO}_2 + \text{Etanol}$ é feita numa taxa constante R e igual à taxa com que o CO_2 é introduzido, temos:

$$\frac{dV}{dt} = R \quad (5.3)$$

A taxa com que a massa de Etanol é retirada da autoclave é igual ao produto da fração volumétrica de Etanol presente na autoclave pela taxa com que a massa de CO_2 é introduzida na autoclave, portanto:

$$\frac{dm_{E(t)}}{dt} = -F_{V(t)} \frac{dm_{IN}}{dt} = -F_{V(t)} \cdot \rho \cdot \frac{dV}{dt} = -F_{V(t)} \cdot \rho \cdot R \quad (5.4)$$

como (5.2) pode ser escrita por:

$$\frac{dm_{E(t)}}{dt} = V_o \cdot \rho \cdot \frac{dF_{V(t)}}{dt} \quad (5.5)$$

de (5.4) e (5.5) temos:

$$\frac{dF_{V(t)}}{dt} = -\frac{F_{V(t)} \cdot R}{V_o} \quad (5.6)$$

portanto:

$$\frac{dF_{V(t)}}{F_{V(t)}} = -\frac{R}{V_o} \cdot dt \quad (5.7)$$

integrando, temos:

$$F_{V(t)} = F_{V_o} \exp\left(-\frac{R \cdot t}{V_o}\right) \quad (5.8)$$

como:
$$F_{V_o} = \frac{V_{ET}}{V_o} \sim 1 \quad (5.9)$$

pois: V_{ET} = Volume de Etanol utilizado para completar o volume da Autoclave com a amostra $\cong V_o$, (volume do sistema da autoclave)

Como:
$$R = \frac{dV}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{m}{\rho} \right) = \frac{1}{\rho} \frac{dm}{dt} \quad (5.10)$$

temos:

$$R \cdot t = \frac{1}{\rho} m_{IN} \quad (5.11)$$

onde:

m_{IN} é a massa de CO_2 introduzida na Autoclave após o instante $t=0$, e é determinada através da diferença de pesagem do cilindro de alimentação de CO_2 durante o processo.

Então:

$$F_{V(t)} = \frac{V_{ET}}{V_o} \cdot \exp\left(-\frac{m_{IN}}{\rho \cdot V_o}\right) \quad (5.12)$$

Para fins ilustrativos, descrevemos um procedimento realizado com sucesso para das amostras de: $3 \times 2.5 \times 1 \text{ cm}^3$.

Utilizando: $\rho = 0.77 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ a 20°C .

$$V_{ET} \sim 140 \text{ ml}$$

$$m_{IN} = 1,15 \text{ kg}$$

$$R \leq 1 \frac{\text{l}}{\text{min}}$$

A fração volumétrica estimada por (3) foi : $F_V \approx 2,3 \times 10^{-5}$.

Na figura 34 (pág 83), apresentamos o sistema de controle da autoclave.

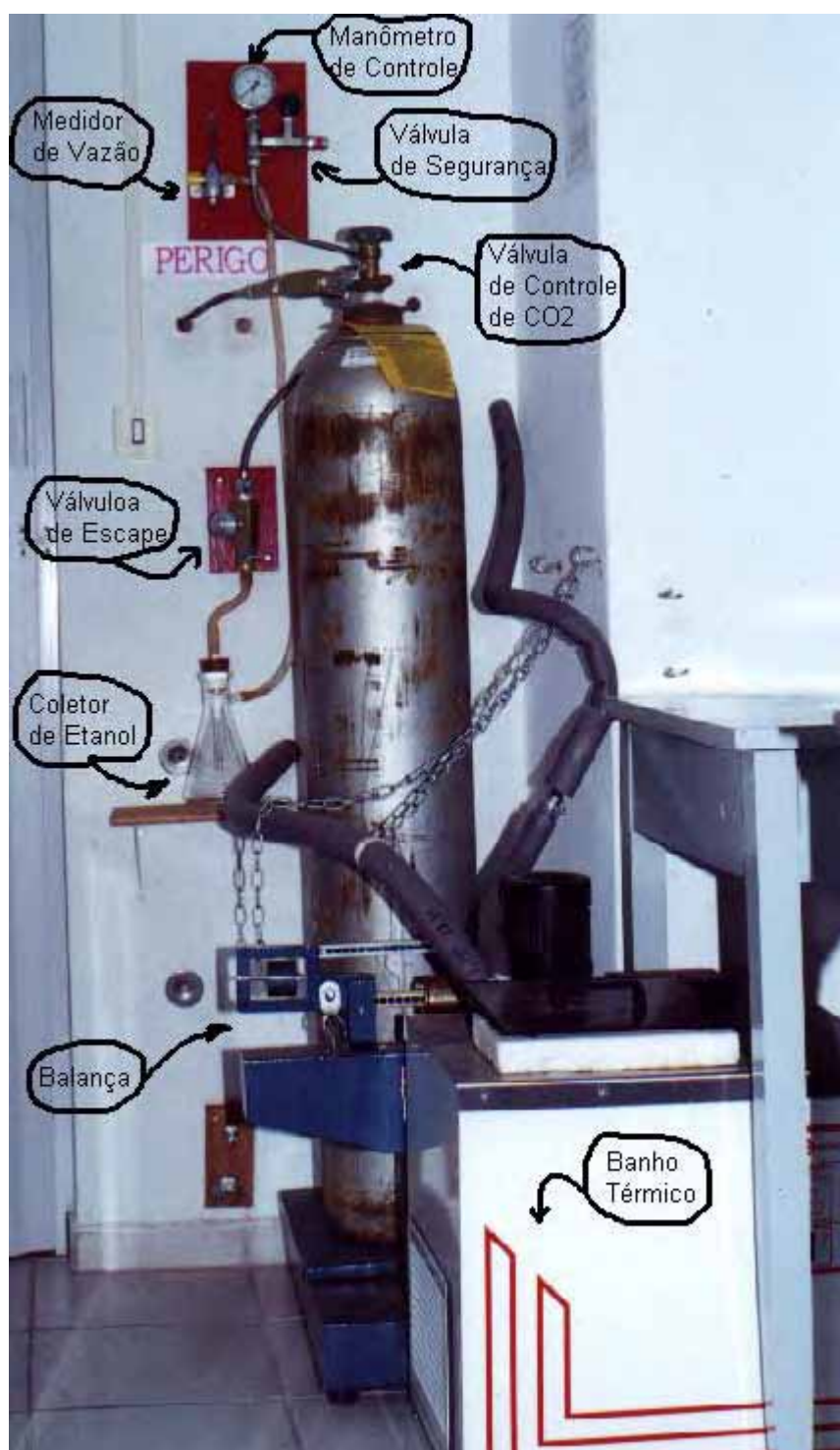


Figura 34: Fotografia do sistema de controle da Autoclave. O banho térmico e a autoclave estão no compartimento atrás da parede.

6.- Caracterização Óptica e Térmica de Xerogéis Puros e Dopados

6.1.- Xerogéis Puros

Após a preparação do Sol conforme descrito no capítulo 5, as amostras foram envasadas em cubetas de quartzo de 1 x 1 x 3 cm³. Para que o SOL geleificasse e envelhecesse, as cubetas foram mantidas por 4 dias a 40 °C em atmosfera de água e etanol com relação molar de 3.8. Após esse período, o efeito da Synerese já é bastante visível e os Géis são facilmente retirados das cubetas. A secagem dos Géis foi realizada à temperatura de 40 °C em recipiente que permite a evaporação dos solventes (taxa < 0,08 g/h), e assim foram mantidas por um período de 30 dias. Tal procedimento permitiu a realização do estudo da evolução do espectro de absorção UV-Vis das amostras desde a preparação do Sol até o tratamento dos Xerogéis à temperatura de 400 °C.

Os espectros de absorção foram obtidos com o espectrofotômetro Cary 50 no intervalo de 190 nm a 1100 nm. A figura 35 (pág. 85) apresenta o comportamento da absorção UV/Vis do Sol (fig 35a), do Gel úmido (fig 35b) e do Xerogel seco após 30 dias à temperatura de 40 °C (fig. 35c). Nenhuma variação significativa é observada entre o Sol (fig 35a) e o Gel úmido (fig 35b). Após a secagem, nota-se um pequeno aumento da absorção na região acima de 220 nm, que é característica do espalhamento de luz pela superfície da amostra.

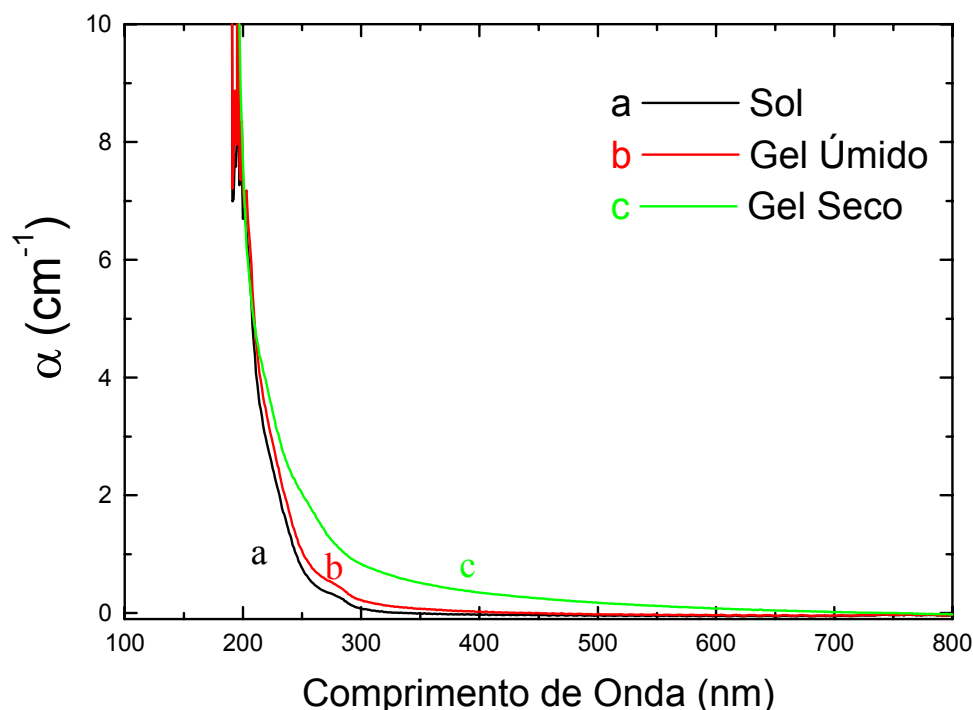


Figura 35: Espectro de Absorção:

- a: (preto) Sol pH=4,5, após correção do pH, (d=10 mm).**
- b: (vermelho) Gel úmido após geleificação a 40 °C, (d=10 mm)**
- c: (verde) Gel envelhecido (seco) 30 dias a 40 °C, (d=4.97 mm).**

Com o tratamento térmico em temperaturas de até 200 °C, observa-se um aumento da absorção UV (figura 36, pág. 86). De acordo com Stevels [51], a absorção UV dos vidros se dá devido à excitação dos elétrons de valência dos íons de oxigênio presentes na rede. Portanto, a diferença de absorção observada entre Gel seco e o tratado termicamente, pode estar relacionada com os íons de oxigênio e ou defeitos na rede (-O-C-O-) ou (-Si-C-) que estão sendo formados com a eliminação dos grupos hidroxilas.

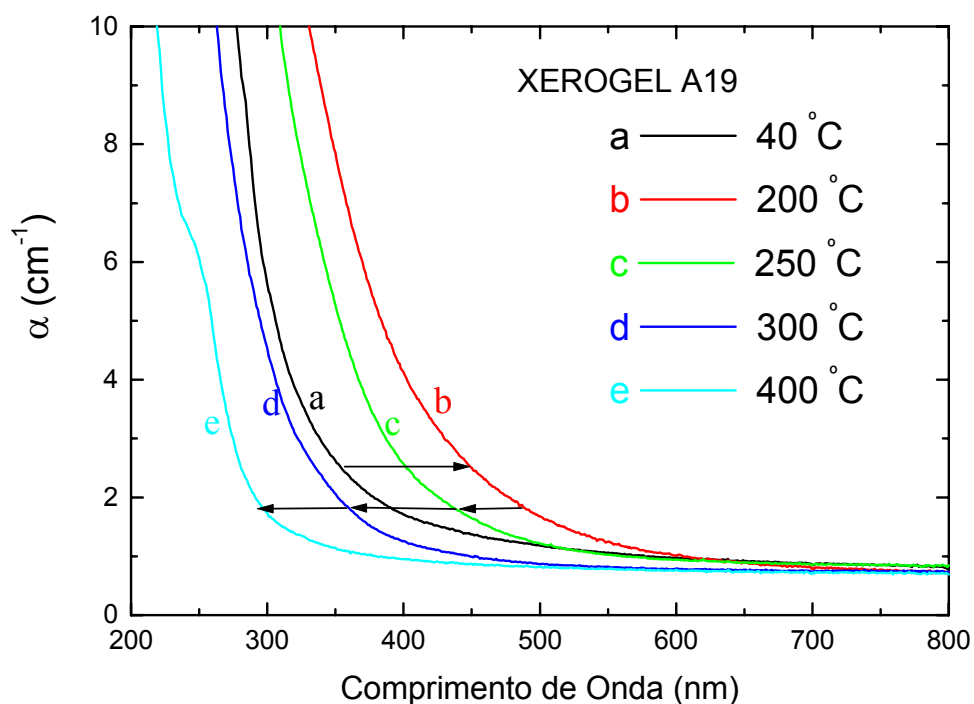


Figura 36: Espectro de Absorção do Xerogel puro A19.

- a: (preto) Xerogel tratado 60 dias a $T=40$ °C.**
- b: (vermelho) Xerogel tratado 10 horas a $T=200$ °C.**
- c: (verde) Xerogel tratado 10 horas a $T=250$ °C.**
- d: (azul) Xerogel tratado 10 horas a $T=300$ °C.**
- e: (azul claro) Xerogel tratado 10 horas a $T=400$ °C.**

Com o tratamento térmico acima de 250 °C, observamos uma redução na absorção UV (Fig.36). Tal fato está ligado à oxidação de radicais orgânicos que impediam a formação das ligações do oxigênio com o Silício (Si-O-Si). Com a oxidação dos radicais orgânicos, promoveu-se o aumento das ligações de oxigênio na rede, reduzindo assim o número de íons O^- e conseqüentemente a absorção UV.

A figura 37 apresenta o sinal de Análise Térmica Diferencial de um Xerogel previamente aquecido a 100 °C por 2 horas. O pico endotérmico próximo a 200 °C é atribuído à evaporação de água e compostos orgânicos. O pico exotérmico acima de 250 °C é atribuído à oxidação de grupos orgânicos incorporados à rede do Gel, confirmando assim os resultados espectroscópicos.

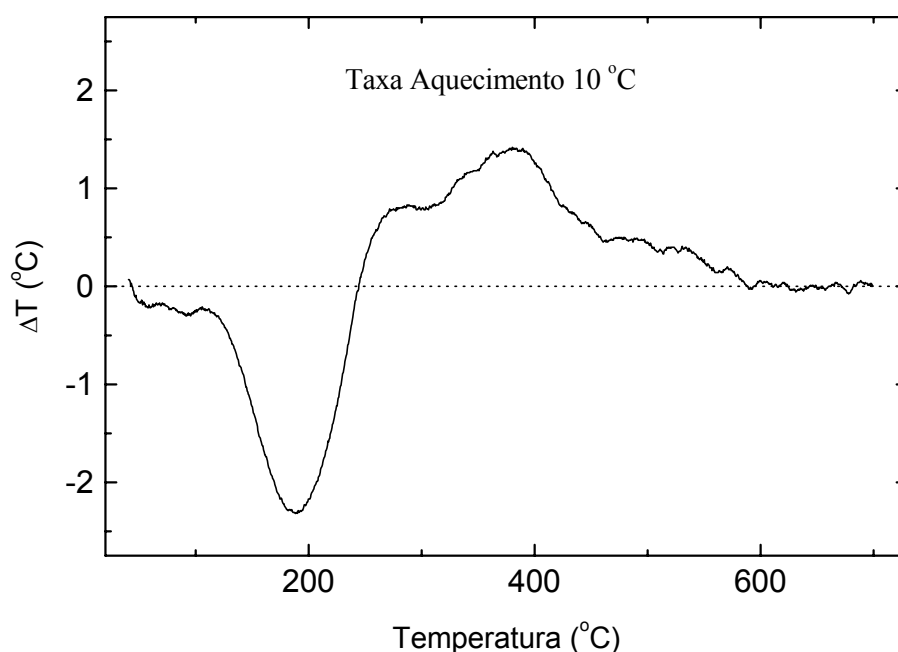


Figura 37: Análise Térmica Diferencial de um Xerogel puro previamente aquecido durante 2 horas a 100 °C.

Recentemente iniciamos a preparação de Alcogéis e Sonogéis puros. Tais amostras permitirão a realização de um estudo detalhado e comparativo sobre a presença e evolução de defeitos quando os Xerogéis são preparados por diferentes técnicas (Alcoogel e Sonogel) e tratados em diferentes atmosferas. Resultados preliminares mostram alterações no

espectro de absorção quando as amostras são tratadas em atmosfera de Oxigênio e Hélio.

6.2.- Xerogéis Dopados com Cromo

Após a preparação do Sol, a dopagem com Cromo, o envelhecimento e secagem como descrito no capítulo 5, iniciamos um estudo sistemático semelhante ao realizado para os Xerogéis puros. A figura 38 (pág. 89) apresenta o espectro de absorção de um Xerogel dopado com Cloreto de Cromo na proporção de $[Cr]/[Si] = 4,6 \times 10^{-3}$, envelhecido 30 dias a 60 °C. Nesse espectro, são observadas duas bandas centradas em 420-430 nm e 590-600 nm. Tais bandas são atribuídas às transições eletrônicas do íon Cr^{3+} no campo de simetria octaédrica, envolvendo o estado fundamental (4A_2) e os estados excitados (4T_2) e (4T_1) respectivamente [52 - 57].

Quando comparamos o espectro do Xerogel envelhecido 30 dias a 60 °C, com o tratado termicamente por 10 horas a 200 °C, (figura 38a e 38b), notamos que o tratado termicamente apresenta um aumento da absorção UV equivalente à observada nos Xerogéis puros, sendo também associada à evolução do número de defeitos. Observa-se também um pequeno deslocamento da posição de centro das bandas do Cr^{3+} , para comprimentos de onda maiores, um alargamento da banda centrada em 590-600 nm e uma pequena banda sobreposta em 690 nm, a qual aparentemente corresponde à transição proibida entre os níveis (4A_2) e (4E) [57, 58].

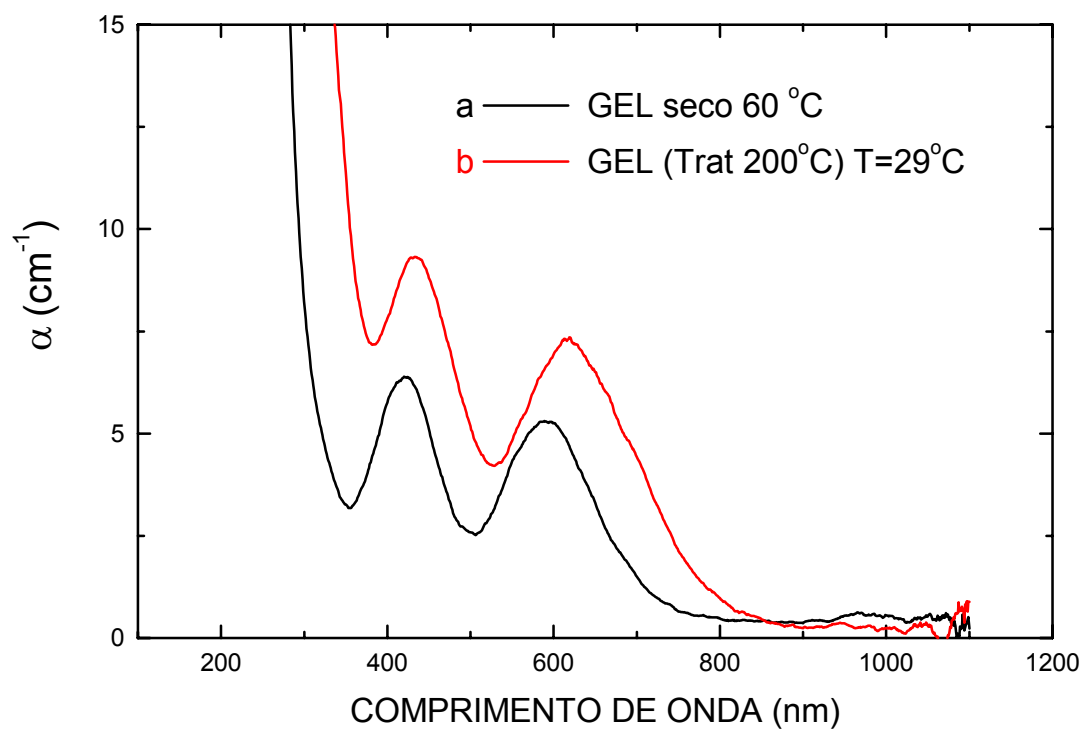


Figura 38: Espectro de Absorção Xerogel dopado $[\text{Cr}]/[\text{Si}]=4.6 \times 10^{-3}$.

a: (preto): Gel seco 30 dias a $T=60^\circ\text{C}$.

b: (vermelho): Gel com tratamento térmico 10 horas em $T=200^\circ\text{C}$.

Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente.

Com o tratamento a 250 °C, o Xerogel que apresentava uma tonalidade verde passa a ter coloração amarela e seu espectro é mostrado na figura 39 (pág.91). As duas bandas no visível que apareciam centradas em 420-430 e 590-600nm, associadas ao Cr^{3+} , desaparecem após o tratamento, dando lugar a duas bandas de absorção centradas em ~350 nm e ~450nm, as quais aumentam suas intensidades até a temperatura de 300°C (fig. 39e). A presença das bandas de absorção centradas em ~350 nm junto com as centradas em ~450 nm e ~600 nm, são compatíveis com a presença simultânea do Cr^{6+} e Cr^{3+} [59]. Entretanto no espectro da figura 39 após tratamento a 300 °C, nós não evidenciamos a presença da banda centrada em ~600 nm, atribuída ao Cr^{3+} . Portanto nós atribuímos às bandas centradas em ~350 nm e ~450 nm ao Cr^{5+} , sendo ele o responsável pela coloração amarela do Xerogel [60, 61]. A origem das bandas centradas em ~ 350 nm e ~450 nm pode estar associada ao desdobramento do nível de energia ^2D do Cr^{5+} no campo de simetria octaédrica dos dois níveis, do estado fundamental $^2\text{T}_2$ e do estado excitado ^2E [56]. Porém, também tem sido argumentado que as duas bandas são devido às transições $^2\text{T} \rightarrow ^2\text{E}$ do Cr^{5+} mas em simetria tetraédrica [62].

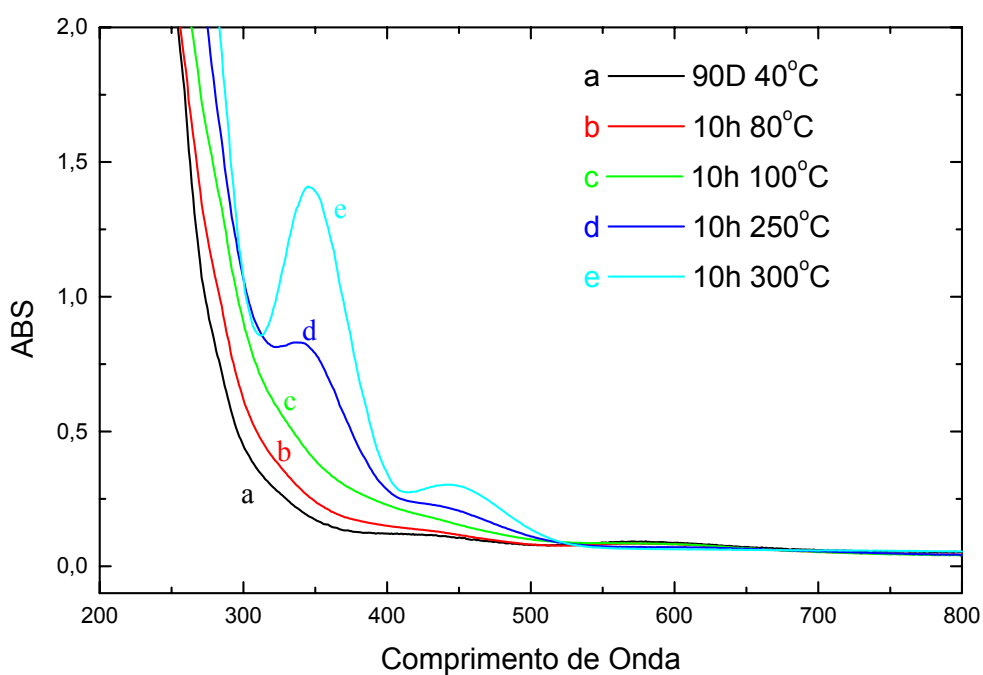


Figura 39: Espectro de Absorção de amostras envelhecidas em pH~5.

- a: (preto): Gel envelhecido por 90 dias a $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$.**
- b: (vermelho): Tratado termicamente 10 horas a $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$.**
- c: (verde): Tratado termicamente 10 horas a $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$.**
- d: (azul): Tratado termicamente 10 horas a $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$.**
- e: (azul claro): Tratado termicamente 10 horas a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.**

Um fato interessante e que está sendo estudado, é que a cinética da transformação do íon Cr^{3+} para Cr^{5+} com banda em 345 nm, depende não somente da temperatura do tratamento, mas também do pH da solução de envelhecimento [63]. Para soluções de envelhecimento com pH~2 (figura 40, pág. 93), a banda em 345 nm já é observada após tratamento a 40 °C. Essa banda não evidencia a presença do Cr^{3+} (~450 nm e ~600 nm) nem do Cr^{5+} (~350 nm e ~450 nm) e nem a do Cr^{6+} (~250 nm e ~600 nm) [58]. Após tratamento a 100 °C a banda em 345 nm desaparece completamente e uma nova banda de absorção aparece em 270 nm. Embora alguns autores associem as bandas centradas em ~270 nm e ~345 nm ao espectro de absorção do Cr^{6+} , elas não aparecem simultaneamente nessa amostra, portanto a banda centrada em 270 nm não pode ser associada à presença do Cr^{6+} . O aparecimento isolado das bandas em 345 nm (40 °C) e 270 nm (100 °C) ainda não podem ser definidas pelas técnicas de caracterização até aqui empregadas. Nós notificamos que o correspondente Xerogel apresenta-se transparente com aparência sem cor. Após tratamento em temperatura de 250 °C, as bandas de absorção centradas em 270 nm e 345 nm não são mais notadas e as bandas centradas em ~350 nm e ~450 nm devido ao Cr^{5+} , começam a aparecer e o gel torna-se amarelo até temperatura de 600 °C.

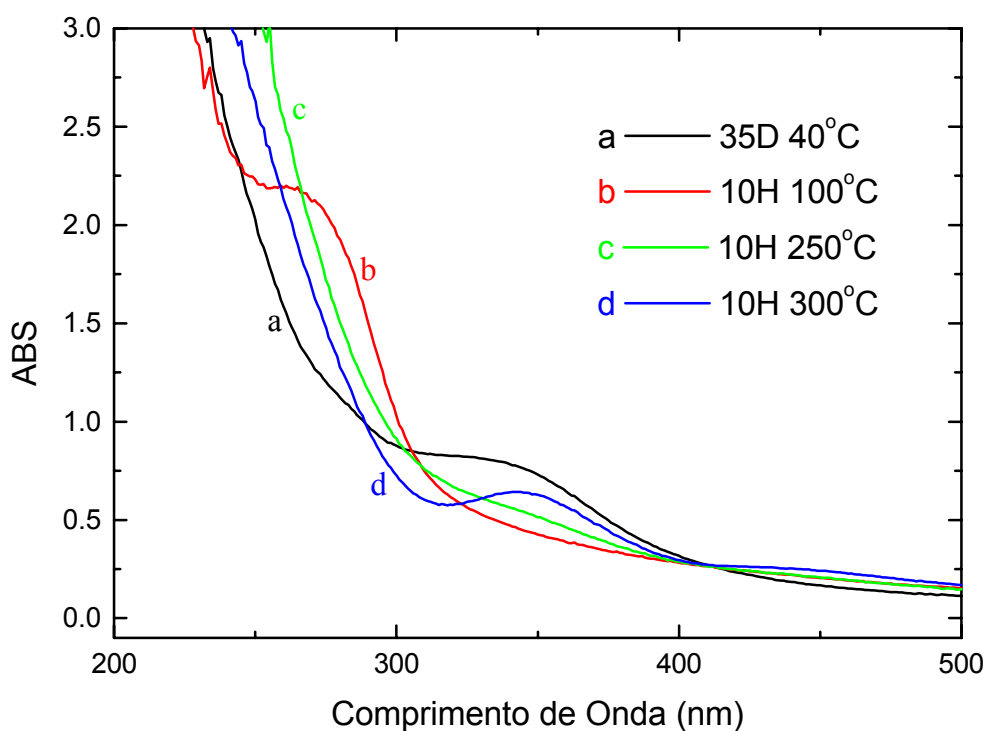


Figura 40: Espectro de Absorção de amostras intituladas (A06) envelhecidas em pH~2.

- a: (preto): Gel envelhecido por 35 dias a T=40 °C.**
- b: (vermelho): Tratado termicamente 10 horas a T=100 °C.**
- c: (verde): Tratado termicamente 10 horas a T=250 °C.**
- d: (azul): Tratado termicamente 10 horas a T=300 °C.**

Outro comportamento interessante é a mudança da absorção óptica em função da temperatura. A figura 41 (pág. 94), apresenta a variação da absorção óptica para o Xerogel com concentração molar $[Cr]/[Si] = 4.6 \times 10^{-3}$ após tratamento de 10 horas a 300 °C, quando a temperatura da medida de

absorção varia de 25 °C para 300 °C. Para o comprimento de onda do Laser He-Ne, ($\lambda=632.8$ nm), observa-se uma variação de aproximadamente 0.7 na densidade óptica, indicando que a intensidade do feixe emergente varia de aproximadamente 5 vezes. Recentemente montamos um sistema para estudar esse comportamento em temperaturas de até 77 K. No momento estamos estudando a reversibilidade do processo para aplicá-lo como um indicador de temperatura.

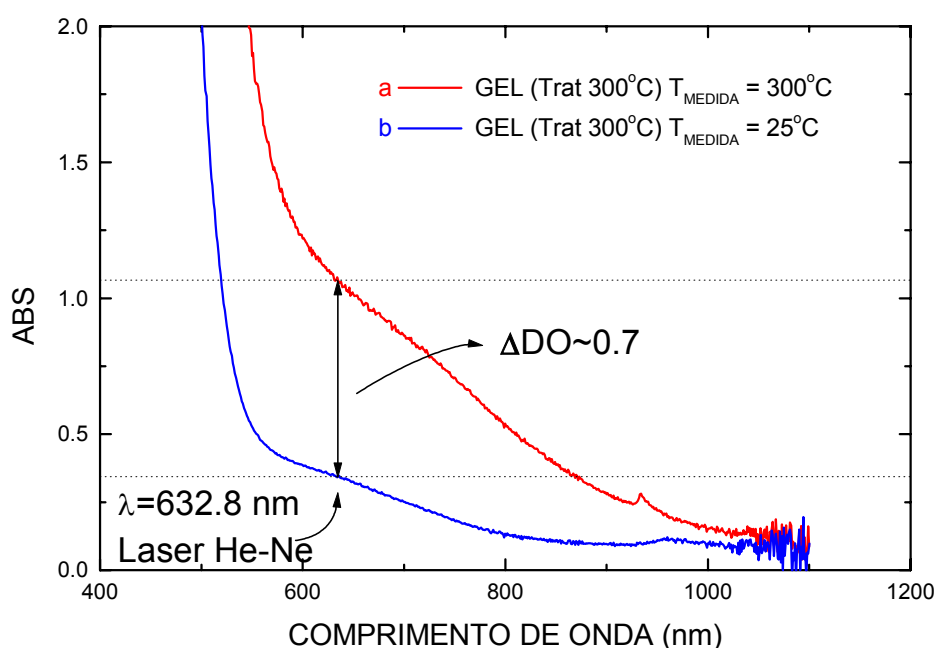


Figura 41: Espectro de Absorção para o Xerogel com concentração molar

$[\text{Cr}]/[\text{Si}] = 4.6 \times 10^{-3}$, após tratamento de 10 horas a $T=300$ °C.

a: (vermelho): Tratado a $T=300$ °C e medido a $T=300$ °C.

b: (azul): Tratado a $T=300$ °C e medido a $T=25$ °C.

6.3.- Xerogéis Dopados com PPV

Para o PPV (Poly(P-Phenylene Vinylene)) as amostras foram preparadas de forma idêntica ao exposto no capítulo 5, sendo a dopagem feita com 1.45 ml de solução de PPV na concentração de $1,6 \text{ mg/cm}^3$. A figura 42 (pág. 96), apresenta o espectro de absorção em função da temperatura do tratamento térmico. Essas amostras mostram uma banda de absorção que depende da temperatura do tratamento térmico. As amostras tratadas a 37°C , apresentam uma banda centrada em $\sim 315 \text{ nm}$ enquanto que as tratadas em temperaturas de 80°C , 120°C e 150°C , apresentam banda centrada em $\sim 360 \text{ nm}$, com o máximo da absorção observado após tratamento a 120°C . Para tratamento térmico em temperaturas superiores a 150°C , notamos o desaparecimento da banda em 360 nm e o aparecimento de uma nova banda em $\sim 260 \text{ nm}$. Essa mudança pode ser causada pela redução do comprimento de conjugação do polímero PPV na matriz Sol-Gel, [65]. O máximo da luminescência também foi observado após tratamento térmico à temperatura de 120°C , [64]. Paralelamente ao exposto preparamos algumas amostras de Xerogéis dopados com Rodhamina 610 em duas diferentes concentrações. Para fins ilustrativos o espectro dessas amostras é apresentado na figura 43 (pág 97). Ambas as amostras foram solicitadas pelo Prof. Dr. Tomaz Catunda (USP-São Carlos) e estão sendo estudadas a sua luminescência e a possibilidade de atuarem como lentes térmicas.

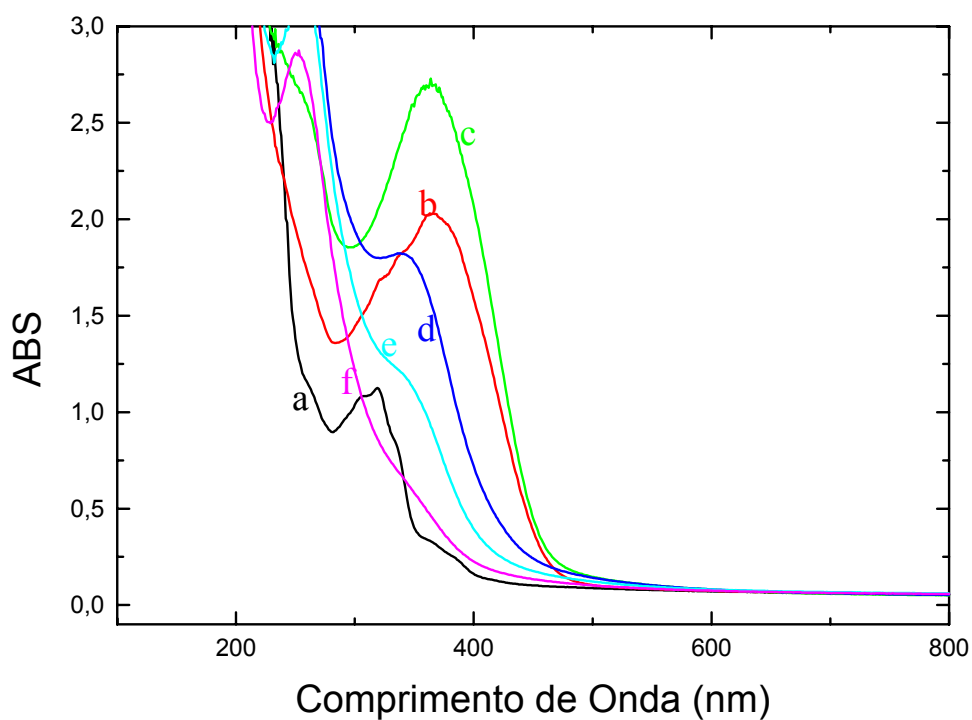


Figura 42: Espectro de Absorção para a amostra PPV12, após diversos tratamentos térmicos.

$$\frac{MassaPPV}{MassaSi} = 9.95 \times 10^{-5},$$

- (a) Xerogel envelhecido 30 dias a T=40 °C.**
- (b) Tratado por 10 horas a T=80 °C.**
- (c) Tratado por 10 horas a T=120 °C.**
- (d) Tratado por 10 horas a T=150 °C.**
- (e) Tratado por 10 horas a T=175 °C.**
- (f) Tratado por 10 horas a T=200 °C.**

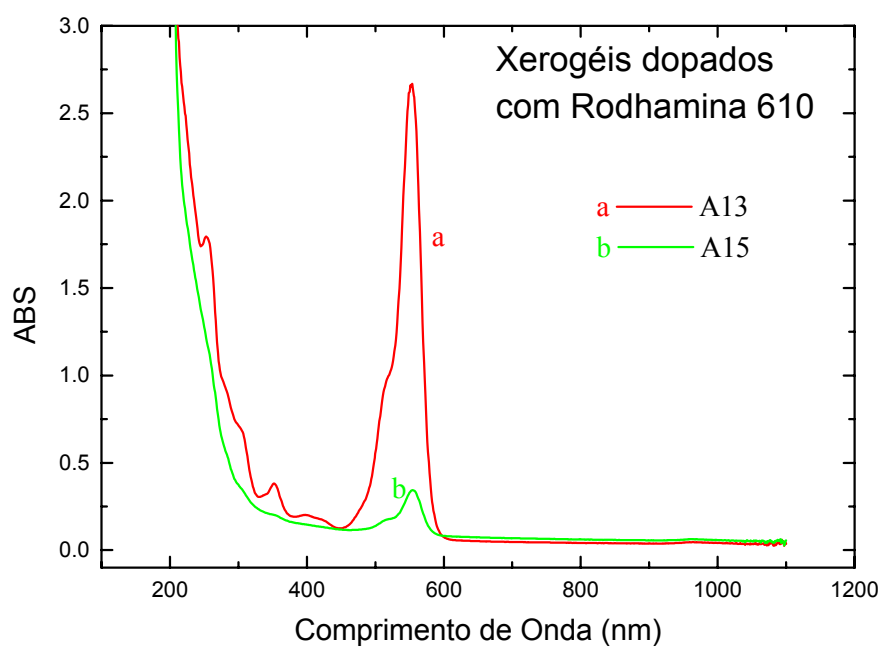


Figura 43: Espectro de Absorção para Xerogéis dopados com diferentes concentrações de Rodhamina 610.

$$\mathbf{a(Vermelho): \frac{MassaRodha}{MassaSi} = 6.60 \times 10^{-5}}$$

$$\mathbf{b(verde): \frac{MassaRodha}{MassaSi} = 3.36 \times 10^{-4}}$$

7. Conclusões

O método desenvolvido em nosso laboratório e apresentado neste trabalho, é baseado em medidas de fluxo de calor e foi capaz de estudar a reação de hidrólise do TEOS estimulada por ultra-som, em função dos seguintes parâmetros: Quantidade de Água, Concentração de HCl, Concentração de Etanol e da Temperatura em que a reação de Hidrólise se processa. Os resultados mostram que para que a maior quantidade de TEOS seja hidrolisada, é necessário que durante a reação de hidrólise os seguintes parâmetros sejam obedecidos:

1. Razão Molar Água-TEOS (r) deve situar-se entre 4 e 6. O valor de $r < 4$ evidencia um processo de policondensação simultâneo à reação de hidrólise. O valor de $r > 6$ indica que a quantidade de TEOS hidrolisada é menor do que a esperada.
2. A Concentração de HCl deve situar-se em aproximadamente 0.01 M, isto é, pH nominal aproximadamente 2. Para situações com $\text{pH} > 2$ torna-se difícil a determinação da quantidade de TEOS hidrolisada. Para $\text{pH} < 2$ a temperatura da reação atinge valores que pode levar a mistura à ebulição e conseqüentemente à evaporação de seus componentes.
3. O Etanol não deve ser utilizado para a homogeneização do sistema, pois sua utilização não produziu efeito significativo na quantidade de TEOS hidrolisada, podendo até contribuir negativamente para a reação de policondensação, pois favorece a reação de alcoólise, que é a reação reversa de policondensação com produção de álcool.

4. A reação de hidrólise deve ser realizada em temperatura entre 25 ou 30°C. A alta temperatura pode provocar a ebulição dos componentes da mistura, alterando a composição final do gel. Em baixa temperatura a reação de hidrólise pode não ser completa permanecendo ainda TEOS não hidrolisado.

O método também permitiu estudar a reação de hidrólise do TMOS, estimulada por ultra-som, na presença de Ácido Oxálico. Tal estudo permitiu determinar que a quantidade máxima de TMOS hidrolisada é obtida quando a reação se processa na presença de aproximadamente 0.01M de Ácido Oxálico. Permitiu-nos também observar separadamente a reação de hidrólise do sistema misto TEOS-TMOS, estimulada por ultra-som, na presença de Ácido Oxálico. O método evidenciou claramente que a reação de hidrólise do TMOS é mais rápida do que a reação de hidrólise do TEOS e que os picos térmicos das reações de hidrólise acontecem independentemente, podendo cada pico térmico de hidrólise ser associado com seu respectivo alcoóxido.

Conhecidas as regras ou procedimentos que determinam as melhores condições experimentais para a evolução da reação de hidrólise, prosseguimos nosso estudo de preparação de peças monolíticas dando seqüência às reações de policondensação fazendo a correção do pH para valores próximos de 5. Tal procedimento permitiu obtermos a partir do TEOS, (Sonogéis) Géis úmidos monolíticos puros e dopados com íons metálicos e materiais orgânicos como corantes e polímeros.

Os Xerogéis monolíticos puros e dopados foram obtidos através de secagem convencional em temperaturas de 40°C. Enquanto é comum na

literatura a citação de peças monolíticas com volumes de 2 a 3 cm³, nossas peças atingiram até aproximadamente 9 cm³. A técnica utilizada permitiu que as dopagens fossem realizadas com os íons Cr³⁺, Fe³⁺, com o polímero PPV (Poly(P-Phenylene Vinylene)) e com o corante orgânico Rodhamina 610. Em princípio, a técnica permite preparar Xerogéis Monolíticos com qualquer dopante solúvel em água, etanol ou acetona, pois estes são solúveis em silanol, que é produto da reação de hidrólise.

Para a obtenção dos Aerogéis, implantamos em nosso laboratório a técnica de secagem supercrítica do CO₂. Para tal, instalamos duas autoclaves com volumes de 1400 cm³ e 140 cm³. Hoje a técnica é perfeitamente dominada e nos tem levado à obtenção de Aerogéis monolíticos com densidade de 0,25 g/cm³ e área superficial de até 832 m²/g.

A caracterização óptica dos Xerogéis puros sujeitos a tratamentos térmicos, permitiu identificarmos a temperatura em que ocorre a eliminação de grupos hidroxilas e a incorporação de radicais orgânicos, formando ligações do tipo (-O-C-O-) ou (-Si-C-), bem como a temperatura na qual os radicais orgânicos são eliminados.

A caracterização óptica dos Xerogéis dopados com Cromo, permitiu identificar que o íon Cromo Cr³⁺ sofre uma transformação para Cr⁵⁺ em temperaturas em torno de 200 °C a 250 °C. Outro fato interessante é que a transformação do íon Cromo Cr³⁺ para Cr⁵⁺, não depende unicamente da temperatura, mas também do pH da solução de envelhecimento do Gel. Outro comportamento interessante foi à mudança da absorção óptica

desses xerogéis tratados em temperatura superiores a 300 °C, podendo ser eles candidatos a sensores termocrômicos.

Para os xerogéis dopados com PPV, notamos que a máxima absorção óptica e luminescência ocorre após tratamentos em temperaturas de 120 °C.

Hoje podemos dizer que dominamos a técnica de preparação de Xerogéis e Aerogéis monolíticos de Sílica, mas não podemos descrever as incontáveis aplicações que foram realizadas desde o surgimento do método e muito menos definir os limites de sua aplicação.

8. Estudos Propostos

8.1- Estudos em Andamento

- ✓ Caracterização óptica (em absorção e emissão) e térmica (DTA, TG, DL) de Xerogéis puros e tratados em função da temperatura em atmosfera de Oxigênio e Hélio.
- ✓ Caracterização óptica (em absorção e emissão) e térmica (DTA, TG, DL) de Xerogéis dopados com Cromo e tratados em função da temperatura em atmosfera de Oxigênio e Hélio.
- ✓ Caracterização óptica (em absorção e emissão) e térmica (DTA, TG, DL) de Xerogéis puros preparados com alcoóxido importado Aldrich e alcoóxido nacional produzido aqui em Rio Claro pela firma DPV.
- ✓ Medida da condutividade elétrica de Xerogéis preparados com alcoóxido marca DPV.
- ✓ Medida do tempo do pico térmico de hidrólise e do tempo de geleificação, em função da potencia do ultra-som.
- ✓ Estudo do espalhamento de luz visível em aerogéis.

8.2- Estudos Futuros

- ✓ Estudo da reação de hidrólise em condições básicas.
- ✓ Aquisição simultânea do sinal sonoro, da temperatura e do espalhamento de luz durante a reação de hidrólise estimulada por ultrassom.
- ✓ Difusão da água, do etanol e da acetona em géis úmidos envelhecidos.
- ✓ Geleificação, Envelhecimento e Secagem sob alta pressão.
- ✓ Estudo da absorção e emissão UV-Vis de Xerogéis puros em função dos seguintes parâmetros:
 - Temperatura de Hidrólise.
 - Relação Molar TEOS/H₂O.
 - pH da mistura na reação de hidrólise.
 - Quantidade de álcool na reação de hidrólise.
 - pH da reação de policondensação.
 - Agitação mecânica – alta rotação (~30.000 rpm).
- ✓ Caracterização óptica (em absorção e emissão) e térmica (DTA, TG, DL) de Xerogéis obtidos após envelhecimento em etanol e acetona.
- ✓ Caracterização óptica (em absorção e emissão) e térmica (DTA, TG, DL) de Xerogéis dopados com Ferro, PPV, Rodamina e outros, tratados em função da temperatura em atmosfera de Oxigênio e Hélio.

9.- Bibliografia

- [1] Sol-Gel Science and Tecnology ,Proceeding of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels, pag 257, World Scientific, São Carlos (SP), Brasil, 1989.
- [2] Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gekl Processing, Brinker, C. J., Scherer, G.W., Academic Press, Inc., San Diego, (1990).
- [3] D.C.Bradley, R.C.Mehrotra, and D.P.Gaur, Metal Alkoxides (academic Press, NY., (1978)
- [4] T. Graham, J. Chem, Soc, 17 (1864) 318-327.
- [5] C.B. Hurd, Chem. Rev., 22, (1938) 403-422.
- [6] S.S Kistler, J. Phys. Chem., 36 (1932) 52-64.
- [7] W.Greffcken and E.Berger, German Patent 736 411 (May 1939).
- [8] H.Schroeder, Phys. Thin films, 5 (1968) 87-141.
- [9] Roy, R., J. Am. Ceramics Soc., 39, 4, (1956), 145
- [10] Roy, R., J. Am. Ceramics Soc., 52, 6, (1964), 344.
- [11] R.M. Dell, Reactivity of Solids, eds. J.D.Anderson, M.W.Roberts and F.S.Stone. (Chapman and Hall, N.Y., 1972), pp. 553-566.
- [12] J.L. Woodhead, Silicates Ind., 37 (1972) 191-194.
- [13] Secrist, D.R. and Mackenzie, J.D., Modern Aspects os Vitreous State, 3, 149, (1964).
- [14] Pilla, V.; Catunda, T.; Donatti, D. A.; Vollet, D. R.; Ruiz, A. I. XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensanda, São Lourenço, 2001, 295.
- [15] Donatti, D. A.; Ruiz, A. I.; Vollet, D. R., XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço 2001 , 296.
- [16] D.A.Donatti, A,Ibañez Ruiz, D.R.Vollet, J. Non-Cryst. Solids 292, (2001), 44.
- [17] B.Jirgensons and M.E.Straumanis, Colloids Chemistry, McMillan Co., New York 1962.
- [18] Weiser, H.B. and Milligan, W.O. in “Advances in Colloids Science”, Kraemer, E., Ed.(Interscience, New York, 1942), Vol.1, pp.227-246.

- [19] Iler, R.K., "The Colloid Chemistry of Silica and Silicates" Coenell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1935; and "The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties", Wiley, N.Y., 1979.
- [20] K.Kamya and T.Yoko, J. Mater Sci. 21 (1986) 842.
- [21] S.Y.Chang and T.A.Ring, J. Non-Cryst. Solids 147&148 (1992) 56.
- [22] W.G.Klemperer and S.D.Ramamurthi, J. Non-Cryst. Solids 121 (1990) 16.
- [23] C.J.Brinker, J. Non-Cryst. Solids 100 (1988) 31-50.
- [24] J.C.Pouxviel, J.P.Boilet, J.C.Beloel and J.Y.Lallemant, J. Non-Cryst. Solids 89(1987) 345
- [25] R.A.Assink and B.D.Kay, J. Non-Cryst. Solids 99 (1988) 359.
- [26] R.Aelion, A.Loebel and F.Eirich, J. Am. Chem. Soc 72(12)(1950)5705.
- [27] H.Schmidt, H.Scholze and A. Kaiser, J. Non-Cryst. Solids 63 (1984) 1.
- [28] Pope J.A. and Mackenzie D., J. Non-Cryst. Solids 87(1986) 185-198.
- [29] C.J.Brinker, K.D.Keefer, D.W.Schaefer and C.S.Ashley, J. Non-Cryst. Solids 48(1982) 47-64.
- [30] W.Stöber, A.Fink, and E.Bohn, J. Colloids and interface Sci., 26 (1968)62-69.
- [31] Tarasevich, M., 86 Annual Meeting of the Amer. Cer. Soc. Pittsburgh (Pa), May 2,(1984).
- [32] Tarasevich,M., Am. Ceram. Bull., 63, 500 (1984).
- [33] Avnir D. and Kaufman V.R.,J. Non-Cryst. Solids 192(1987) 180-182.
- [34] Wenzel, J., J. Non-Cryst. Solids 73(1985) 693.
- [35] Hench, L.L., In Science of Ceramic Chemical Processing ed. Hench, L.L., Ulrich, D.R., Gainesville, Florida Washington, D.C. 1986 p52-64.
- [36] Shimizu, M. and Low, M.J.D., J.Am.Ceram.Soc. 54 (5), (1971) 150.
- [37] F.Brunet and B.Cabane., J. Non-Cryst. Solids 163 (1993) 211.
- [38] G. Orcel and L.Hench, J. Non-Cryst. Solids 79(1986) 177.
- [39] M.Ramirez-Del-Solar, N.De La Rosa-Fox, L.Esquivias, and J.Zarzicky, J. Non-Cryst. Solids 121(1990) 40.

- [40] M.Atik, PhD Thesis, Montpellier University (1990).
- [41] D. A. Donatti and D. R. Vollet, *J. Sol-Gel Sci. Tech*, 4, 99 (1995).
- [42] D. R. Vollet e D. A. Donatti, XVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (1995).
- [43] S.Sakka and T. Yoko, *J. Non-Cryst. Solids* 147&148, 394 (1992).
- [44] D.A. Donattil and D.R. Vollet, *J.Non-Cryst. Solids* 204 (1996) 301.
- [45] D.A. Donatti and D.R.Vollet, *J.Sol-Gel Sci.Tech*17,19, (2000).
- [46] D.A. Donatti and D.R. Vollet, *J.Non-Cryst. Solids* 208 (1996) 99.
- [47] D.R. Vollet, D.A. Donatti and J.R.Campanha, *J.Sol-Gel Sci.Tech* 6,57, (1996).
- [48] D.R. Vollet, D.A. Donatti and A. Ibañez Ruiz, *J.Sol-Gel Sci.Tech* 15, 5, (1999).
- [49] Lourenço Junior,M., Vollet, D.R., Donatti, D.A., Ruiz, A.I. XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (2001).
- [50] Dahmouche, K, PhD.Thesis, Lyon University, (1993).
- [51] G.H. Sigel, *Treatise on Materials Science and Technology-Glass I: Interaction with Electromagnetic Radiation – Minory Tomozawa, Robert . Doremus, Vol 12,1977.*
- [52] W.H.Green, K.P.Le, J.Grey, T.T.Au, M.J.Sailor, *Science*276, 1826, (1997).
- [53] P.Sujatha Devi, H.D.Gafney, V.Petricevic, R.R.Alfano, *J.Non-Cryst. Solids* 203 (1996) 78-83.
- [54] J.S.Stroud, *J.Am.Ceram.Soc.* 54 (1971) 401.
- [55] A.Lempicki, L.Andrews, S.O.Nettel, B.C.McCollun and E.I.Solomon, *Phys.Rev.Lett* 44 (1980) 1234.
- [56] C.R.Bamford, *Phys.Chem.Glass* 3 (1962)189.
- [57] S.R.Ramanan, D.Ganguli, *J.Non-Cryst. Solids* 212 (1997) 229.
- [58] T.Bates, *Modern Aspects of Vitreous States*, vol 2, Butterworths, London, 1962, 195.

- [59] J.M.Yáñez-Limón, J.F.Pérez-Roblez, J.González-Hernández, R.Zamorano-Ulloa and D.Ramírez-Rosales, Thin Solid Films 373, 184 (2000).
- [60] W.Jia, Y.Wang, I.R.Figueroa and H.Liu, Colloids and Surfaces a179, 185 (2001).
- [61] M.Herren, H.Nischiuchi and M.Motita, J.Chem.Phys. 101 (5), 4461 (1994).
- [62] W.Strek, P.L.Deren, E.Lukowiak, J.Hanuza, H.Drulis, A.Bednarkiewicz, V.Gaishun, J.Non-Cryst.Solids 99 (1988) 359.
- [63] D.A.Donatti, A.Ibañez Ruiz, D.R.Vollet, F.G.Moraes aceito no J.Sol-Gel Sci. Tech. (2003).
- [64] V.Pilla, A.A.Andrade, S.M.Lima, T.Catunda, D.A.Donatti, D.R.Vollet, A.Ibañez Ruiz, aceito no Optical Materials (2003).
- [65] W.T.Han, J.Non-Cryst. Solids 259 (1999) 107.