

# Preparação de géis secos monolíticos de $\text{SiO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ através de secagem hiper crítica (\*)

ADÃO ANTONIO DA SILVA  
MICHEL ANDRÉ AEGERTER  
NELCY DELLA SANTINA MOHALLEM  
Instituto de Física e Química de São Carlos USP  
Caixa Postal 369  
13560 São Carlos SP

## ABSTRACT

Preparation of dried monolithic  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  gels by the hypercritical drying

*Homogeneous  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  gels are made by hidrólise and polymerization of metal alkoxides in alcoholic solution. The drying of these gels is performed in an autoclave at super critical conditions with a nitrogen atmosphere. The influence of the pressure on the drying process and some features of the resulting gels are discussed.*

## INTRODUÇÃO

O processo sol-gel tem sido utilizado na obtenção de géis monolíticos rígidos que podem ser convertidos em materiais vítreos à temperaturas relativamente baixas, sem passar pelo processo de fusão (1). O processo é dividido em quatro estágios. No primeiro, alcóxidos organometálicos são misturados em álcool, água e alguns produtos necessários para o controle das reações químicas. Neste estágio é obtido um sol, sujeito a fenômenos de hidrólise e policondensação, que se gelifica depois de algum tempo (minutos, horas ou dias, dependendo do pH e da temperatura da solução). No terceiro estágio o solvente é eliminado. Uma evaporação à temperatura e pressão ambientes (formação do xerogel) dá origem à forças capilares, difíceis de serem controladas, que levam à formação de trincas e que podem resultar até na destruição do gel (2,3). Para eliminar esses efeitos é utilizada a secagem hiper crítica. No último estágio, o gel seco poroso (aerogel) é densificado através de um tratamento térmico controlado.

Neste trabalho é descrita a preparação dos géis úmidos de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , o processo de secagem hiper crítica utilizando-se um gás inerte e algumas características dos produtos obtidos.

## PREPARAÇÃO DOS GÉIS

Dois alcóxidos de silício tem sido usados para a síntese de sílica vítrea: o tetrametoxisilano  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  ou TMOS e o tetraetoxisilano  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  ou TEOS. O alcóxido é diluído em seu álcool correspondente à temperatura ambiente e agitado mecanicamente por 15 minutos. A água de hidrólise é introduzida na mistura gota a gota, com a agitação mecânica sendo mantida por mais 30 minutos. Neste caso não tem sido utilizado ácido ou base para a alteração do pH da solu-

ção, que é colocada num recipiente de pires e hermeticamente fechada, dentro do qual efetuar-se-á a hidrólise e a gelificação à uma temperatura de 50°C. Após a gelificação é obtido um sistema de duas fases, sendo a fase sólida formada por uma cadeia de sílica impregnada de uma fase líquida proveniente da solução inicial.

Para a preparação de 80%  $\text{SiO}_2$  — 20%  $\text{TiO}_2$  o TEOS é diluído em etanol à temperatura ambiente e agitado mecanicamente por 15 minutos. Após a adição da água, a solução é agitada por mais 30 minutos e depois da colocação do tetraisopropil ortotitanato, por mais 1 hora. É necessária a adição de agentes dispersantes para evitar a floculação e, neste caso, são usados o ácido clorídrico e acetil acetona. O processo de gelificação é idêntico ao descrito acima para  $\text{SiO}_2$ . Na Tabela I é apresentada a composição das soluções usadas neste trabalho.

## SECAGEM HIPERCÍTRICA

A técnica de evacuação do solvente sob condições hiper críticas foi desenvolvida por Kistler (4) e é baseada no fato de que, acima do ponto crítico de um sistema puro, não existe nenhuma descontinuidade entre a fase líquida e a fase gasosa, eliminando assim as forças capilares e interfaciais que teriam aparecido num sistema de duas fases. Recentemente, a secagem hiper crítica foi investigada por Zarzycki (5) et al para a obtenção de géis secos monolíticos livres de trincas. O processo também foi investigado com êxito em nosso laboratório, onde foi utilizado metanol dentro da autoclave a fim de se ultrapassar as condições críticas (6). Atualmente está sendo utilizado o nitrogênio, que não é um material perigoso e que nos leva a bons resultados (7,8).

O processo consiste em colocar os tubos abertos contendo géis dentro da autoclave que deve estar a 50°C (a mesma temperatura usada no processo de gelificação). Depois de fechada, é colocado um gás inerte dentro da mesma (no nosso caso foi usado o  $\text{N}_2$ ) suficiente para fornecer ao sistema uma pressão inicial (80 bar) que anula as forças capilares existentes nos géis. Na Figura 1 é mostrado o esquema do equipamento usado para evacuação do solvente sob condição hiper crítica. A temperatura é aumentada lentamente (1 a 2°C/min), o mesmo acontecendo com a pressão, sendo evitado as proximidades do ponto crítico. É muito difícil a determinação exata deste ponto no sistema e por isso foi utilizado um valor médio de acordo com valores encontrados na literatura. Se a fase líquida dos géis for muito escassa, torna-se necessária a colocação de uma quantidade de etanol (10 a 50 ml) dentro da autoclave, para que a pressão suba de acordo com o desejado, uma vez que a expansão de um gás é pequena. Ao alcançar a temperatura e pressão máximas (280°C e 180 atm), o sistema é mantido nesta condição por aproximadamente 2 horas, sendo então a pressão relaxada lentamente à temperatura máxima (evacuação dos gases) até se igualar à pressão atmosférica. Neste momento é desligado o sistema de aquecimento para que a autoclave esfrie até à temperatura ambiente. Nas figuras 2 e 3 são vistas as etapas deste processo.

No início dos testes foi usada a pressão inicial igual a zero, sendo obtidos géis secos muito trincados. Quanto mais alta a pressão melhor a qualidade do gel, até chegar à pressão inicial igual a 80 bar, suficiente para anular as forças capilares, onde foi conseguido géis secos monolíticos perfeitos e sem trincas. Este valor de pressão inicial coincide com o valor utilizado por J.G. Lierop et al (8).

## RESULTADOS

A fabricação de vidros pelo método sol-gel envolve vários estágios e parâmetros, cujas influências sobre a qualidade do produto final vem sendo largamente estudadas. Qualquer variação na concentração, no tempo de envelhecimento do gel úmido e na quantidade de água, produz uma variação no tempo de gelificação (que é definido como o estágio no curso da polimerização onde a solução se transforma subitamente de um líquido viscoso para um gel) e na estrutura do aerogel obtido. Aditivos químicos também tem sido usados para modificar os processos de hidrólise e policondensação para se obter melhores materiais. Alguns desses aditivos são os catalisadores ácidos e básicos que têm grande influência no tempo de gelificação, ao mudar o pH da solução. Experimentalmente (figura 4) foi verificado que em soluções ácidas o tempo de gelificação é maior do que em soluções básicas. A variação da viscosidade inicial de um gel com a quantidade de água adicionada é mostrada na figura 5.

Neste trabalho foram obtidos géis de sílica neutros e razão molar

(\*) Trabalho apresentado ao 32.º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal/RN, abril de 1988.

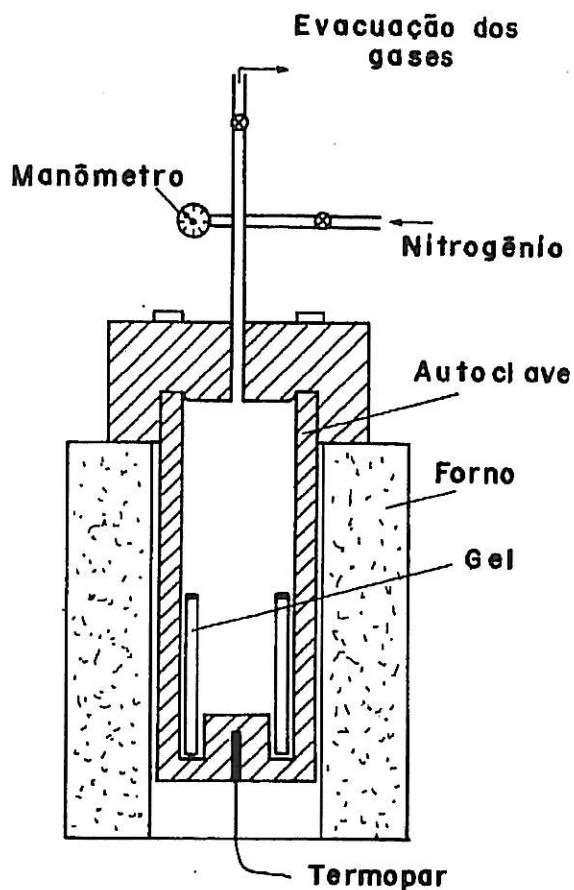


Figura 1 — Esquema do equipamento usado para a evacuação do solvente sob condição hiper-crítica.

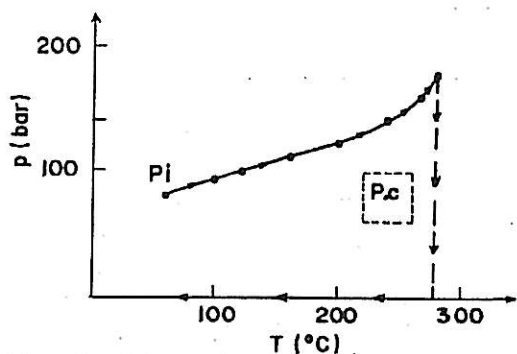


Figura 2 — Diagrama P-T do ciclo térmico da autoclave:  $P_i$  — início de operação/ $P_c$  — ponto crítico.

de água igual a 4 que é o valor onde se inicia a saturação da viscosidade. O gel de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  utilizado é ácido e possui tempo de gelificação muito curto. Sem a utilização de agentes inibidores como ácido acético e acetil acetona, não teria sido possível a preparação do sol devido a reação de precipitação muito violenta que ocorre.

Foram obtidos então géis secos de várias composições e de formas e dimensões diferentes. Estão sendo estudados mais detalhadamente os géis I, II e III, cujas características são vistas na Tabela II. Foram notadas grandes diferenças nos géis neutros feitos a partir de TMOS (gel I), que ficaram transparentes após a secagem hiper-crítica e nos feitos a partir de TEOS (gel II) que ficaram opacos e muito frágeis.

O gel I não se densificou totalmente com a temperatura de tratamento térmico de  $1100^\circ\text{C}$  e perdeu 12% de sua massa durante esse processo.

Gel	Razão molar	pH
I	TMOS/álcool/água 1:4:4	6,8
II	TEOS/álcool/água 1:4:4	6,5
III	TEOS/Ti(OR) <sub>4</sub> /álcool/água 1:0,2:4:4	4,5

TABELA II — Valores experimentais para os géis obtidos.

Aerogel	a Tratamento térmico ( $^\circ\text{C}$ )	b Densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	c Porosidade (%)	Micro-dureza Vickers ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )
I	—	0,32	85	9,0
I	1100	1,25	43	230
II	600	0,15	93	nd
II	1140	2,0	9	—
III	—	0,38	nd	0,12
III	1070	2,10	nd	720

a) Densidade determinada com um volúmetro de mercúrio (erro de  $\pm 7\%$ ).

b) Porosidade determinada pela fórmula  $\rho = (1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}) \cdot 10^2/\%$  onde  $\rho_a$  é a densidade aparente e  $\rho_s$  a densidade da fase sólida ( $\rho_s = 2,2 \text{ g}/\text{cm}^3$  para a sílica).

c) Microdureza Vickers medida com um microscópio Zeiss Vertival com Microhardness Tester (erro de  $\pm 6\%$ ).  
nd — não determinado.

O gel II, que era um material bem mais poroso, densificou-se durante o tratamento térmico e perdeu 14% de sua massa. Após a densificação ficou totalmente transparente.

O gel III que também era bem poroso, densificou-se totalmente, tornando-se um material muito resistente. Em medidas de difração de raios-X foi notado o aparecimento da fase anatase do óxido de titânio (figura 6), o que proporciona uma opacidade no material. A cristalização do  $\text{TiO}_2$  aparece já a partir de  $350^\circ\text{C}$ .

Na análise termogravimétrica foram verificados os seguintes estágios (figura 7): entre  $80\text{-}200^\circ\text{C}$  a água molecular se evapora; é verificada um D.T.A. exotérmico que indica a oxidação de resíduos orgânicos à temperatura de aproximadamente  $280^\circ\text{C}$ . A partir de  $420^\circ\text{C}$  é verificada uma perda contínua até  $1000^\circ\text{C}$  correspondente à decomposição das ligações Si-O-Ti e das ligações com as hidroxilas. As perdas em peso para os géis secos são da ordem de 12%.

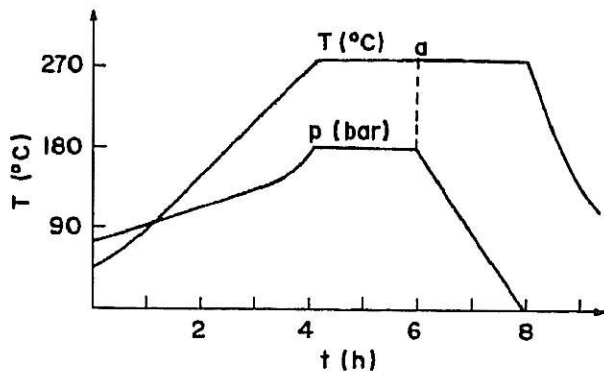


Figura 3 — Variação da temperatura e pressão durante o processo de secagem hiper-crítica.

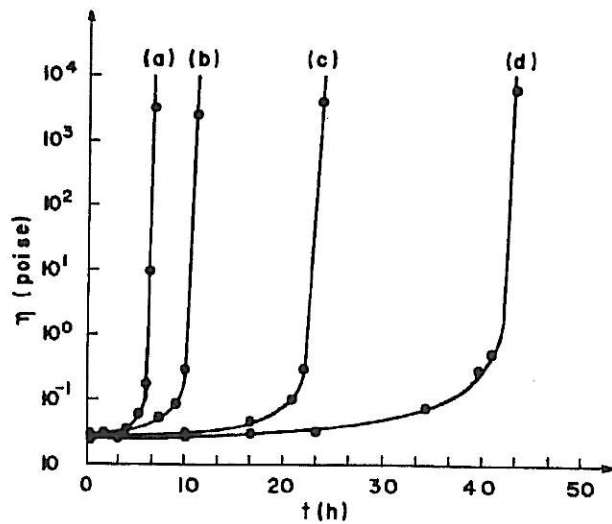


Figura 4 — Tempo de gelificação do sol: (a)  $\text{SiO}_2$  —  $\text{pH} = 9,4$  (b)  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$   $\text{pH} = 4,5$  (c)  $\text{SiO}_2$   $\text{pH} = 6,1$  (d)  $\text{SiO}_2$   $\text{pH} = 3,5$ .

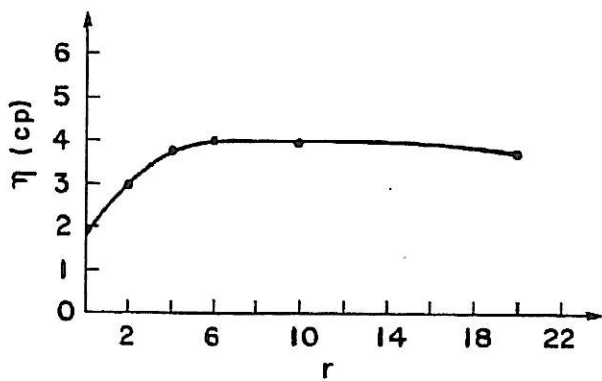


Figura 5 — Viscosidade inicial de um sol de  $\text{SiO}_2$  como função da razão molar  $r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]$  medida com um viscosímetro de rotação  $\text{pH} = 1,13$  [etanol]/[TEOS] = 2.

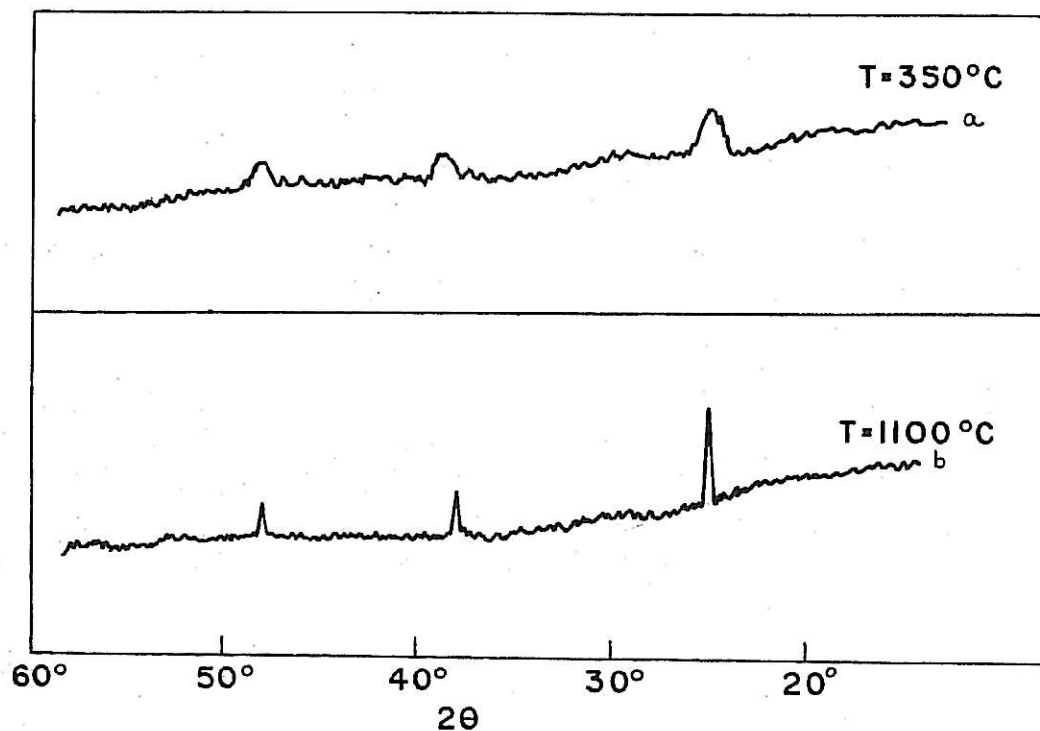


Figura 6 — Difração de raios-X: a) 80%  $\text{SiO}_2$  — 20%  $\text{TiO}_2 \rightarrow T = 350^\circ\text{C}$  b) 80%  $\text{SiO}_2$  — 20%  $\text{Ti}_2 \rightarrow T = 1100^\circ\text{C}$ .

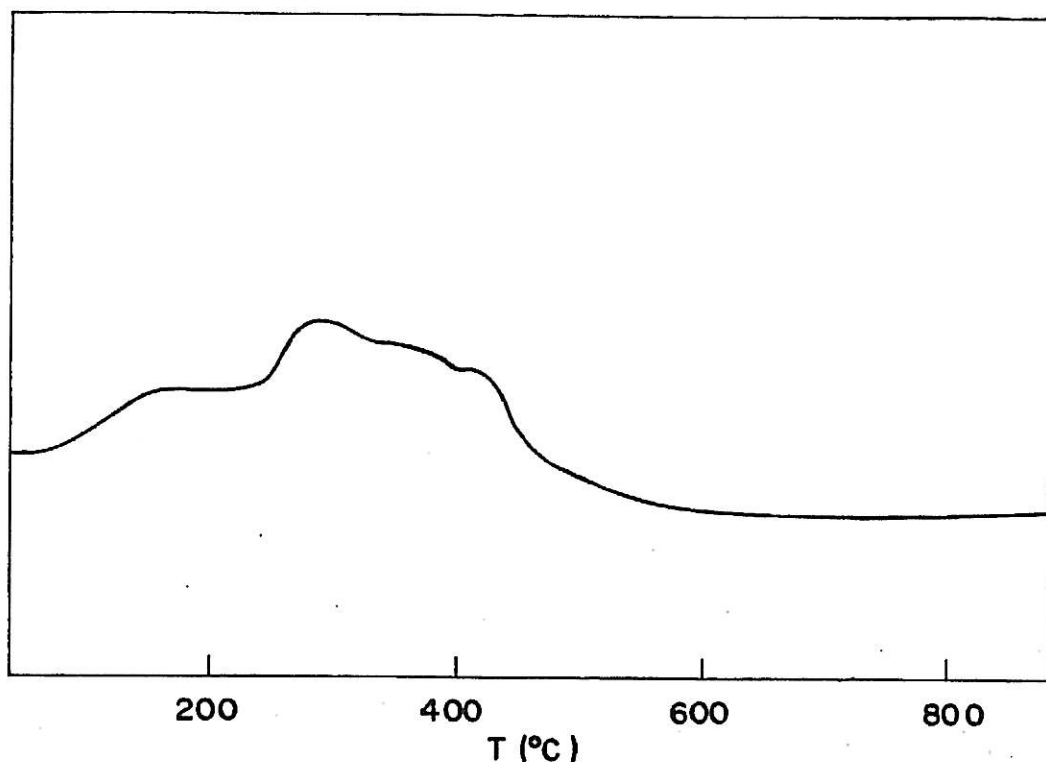


Figura 7 — Análise "DTA" do gel de 80%  $\text{SiO}_2$  — 20%  $\text{TiO}_2$ .

### CONCLUSÃO

A utilização do metanol, que é uma substância prejudicial à saúde, tinha causado vários problemas como por exemplo, vazamento de gás metano devido a ataques químicos, fazendo com que 50% das vezes em que a autoclave era manipulada, os géis eram perdidos.

Ao ser utilizado um gás inerte ( $\text{N}_2$ ) na secagem hipercrítica, além

de possibilitar a obtenção de géis secos de diversas composições com a mesma qualidade das obtidas com a utilização do metanol, nos dá melhores condições de manipulação sem perda de material. O método está sendo estendido também para a secagem de camadas finas porosas com grande sucesso.

Estudos mais detalhados a respeito dos géis de  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ , que possuem grande interesse tecnológico como refratários, serão apresentados posteriormente.

### REFERÊNCIAS

- (1) Sakka — "Treatise on Materials Science and Technology", Vol. 22, Glass III, Academic Press, New York, 1982, p. 129
- (2) Klein, L.C. e Garvey, J. — "Monolithic dried gels", J. Non Cryst. Solids 48 (1982) 97.
- (3) Zarzycki, J. — "Monolithic Xero and Aerogels for Gel-Glass Process em Ultra Structure Processing of Ceramics, Glasses and Composites" (1984), L.H. Hench and D.R. Ulich ed. John Wiley.
- (4) Kistler S.S. — "J. Phys. Chem. 36 (1932) 52.
- (5) Prassas, M.; Phallipou, J. and Zarzycki, J. — "Synthesis of Monolithic Silica Gels by Hypercritical Solvent Evacuation", J. Mat. Sci. 19 (1984) 1656-1665.
- (6) Santos, D.I.; Mohallem, N.D.S. e Aegerter, M.A. — "Fabricação de sílica vítrea pelo método sol-gel", Cerâmica 32 (1986) 197.
- (7) Woignier, T. — Thesis "Contribution à L'Obtention de Verres par la Voie des Gels", Universidade de Montpellier (1984).
- (8) Van Lierop, J.G.; Hizing, A.; Meerman, W.C.P.M. and Mulder, C.A.P. — "Preparation of Dried Monolithic  $\text{SiO}_2$  Gel Bodies by an Autoclave Process", Journal of Non Cryst. Solids 82 (1986) 265.

Registro na ABC: Trabalho nº 503.