

# Fabricação de sílica vítrea pelo método sol-gel (\*)

D.I. DOS SANTOS  
N.D.S. MOHALEM  
M.A. AEGERTER

Laboratório de Ciência dos Materiais Vítreos  
Instituto de Física e Química de São Carlos  
Universidade de São Paulo  
Caixa Postal, 369  
13560 — São Carlos — SP

## ABSTRACT

### Development of vitreous silica by the sol-gel method

*The synthesis of glasses using the sol-gel method appeared recently of great interest either from the technological or from the scientific point of view. We describe the process used to obtain pure vitreous silica (gel formation → hypercritical drying → densification) as well as some physical characteristics of the various products fabricated.*

## RESUMO

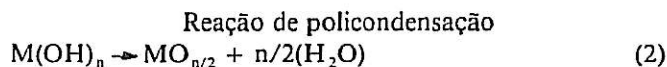
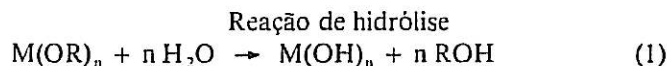
A síntese de vidros pelo método sol-gel tornou-se recentemente de grande interesse, tanto do ponto de vista técnico como científico. Descrevemos o processo utilizado para a obtenção de sílica vítrea pura (formação do gel → secagem hipercrítica → densificação) e algumas características físicas dos vários produtos realizados.

## INTRODUÇÃO

Soluções líquidas ou alcoólicas de alcóxidos metálicos  $M(OR)_n$ , onde M é um metal e R um grupo alquil são sujeitos a fenômenos de hidrólise, policondensação e desidratação em presença de água.

(\*) Menção honrosa entre os trabalhos inscritos ao prêmio "Proj. Dr. Francisco de Salles Vicente de Azevedo" para 1986 da Associação Brasileira de Cerâmica.

As reações que provavelmente regem esses fenômenos podem ser escritas da seguinte maneira:



Essas reações permitem obter geis monolíticos rígidos que podem ser convertidos em materiais vítreos a temperaturas relativamente baixas, sem passar pelo processo de fusão. Por outro lado este novo método de preparação de vidros tem inúmeros interesses tanto do ponto de vista científico como tecnológico. Por enquanto o método deve ser reservado para a preparação de produtos de alta tecnologia devido aos custos relativamente altos das matérias-primas.

a) Vidros de alta pureza podem ser preparados pois os métodos de purificação comuns (destilação, recristalização, etc) podem ser usados para as soluções de alcóxidos que encontram-se geralmente em forma líquida ou que podem ser dissolvidos em solventes orgânicos.

b) Vidros multi componentes de alta homogeneidade podem ser obtidos uma vez que as matérias-primas (geralmente líquidos) podem ser misturados à temperatura ambiente à nível molecular.

c) Vidros com novas composições podem ser obtidos, em particular os vidros de difícil ou mesmo impossível preparação com a técnica de fusão convencional devido aos problemas de cristalização, de separação de fase durante a fusão, o esfriamento ou recozimento, evaporação de componentes durante o processo de fusão, etc.

d) Do ponto de vista energético, a preparação de vidros usando o método sol-gel é bastante econômica porque a temperatura máxima necessária é muito menor que a temperatura requerida para a realização do mesmo produto com a técnica convencional de fusão. Do outro lado, esta técnica permite combinar vidros com materiais que não resistem a alta temperatura.

e) O método sol-gel pode ser usado para a preparação de vidros monolíticos, filmes finos, fibras, cerâmicas de alta tecnologia, etc.

Nesta comunicação nos limitamos à descrição do processo utilizado por nós para a preparação de sílica amorfa de grau óptico e de algumas características físicas destes produtos.

## PROCESSO DE FABRICAÇÃO

Dois alcóxidos de silício podem ser usados para a síntese de sílica vítrea: o tetra metoxisilano  $\text{Si(OCH}_3)_4$  ou TMOS e o tetra etoxisilano  $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$  ou TEOS. Ambos

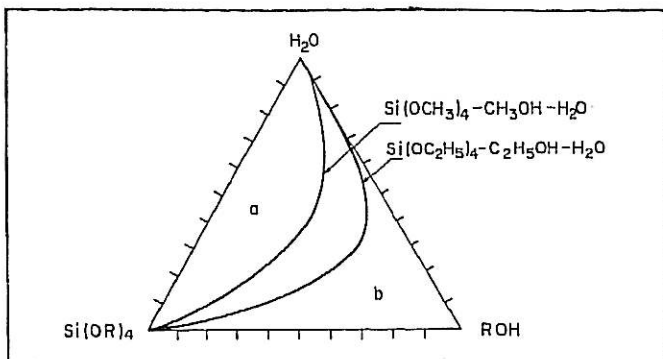


Figura 1 — Diagrama ternário  $\text{Si(OR)}_4$  —  $\text{ROH}$  —  $\text{H}_2\text{O}$ .

produtos apresentam uma pequena área de miscibilidade quando são misturados com água e seus álcoois correspondentes (Figura 1). Entretanto o TMOS pode ser usado com maior concentração em solução e é preferido quando a hidrólise deve ser feita com um excesso de água.

Os vários estágios do processo de fabricação de sílica vítrea estão descritos na Figura 2.

A preparação de vidros de certas composições ( $\text{SiO}_2$ — $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  — $\text{SiO}_2$  etc) é feita seguindo o mesmo esquema adaptando, entretanto, os vários parâmetros (pressão, temperatura, etc). Em certos casos, a adição de água não é necessária quando a preparação é feita em atmosfera úmida (1).

O processo é dividido em 4 estágios. No primeiro, o tetra metoxisilano —  $\text{Si(OCH}_3)_4$  ou TMOS (Fluka) — é diluído em metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$  p.a. Analítica). Esta solução, preparada à temperatura ambiente é agitada mecânica-mente durante 15 minutos. A totalidade de água de hidrólise (correspondendo ao valor estequiométrico de 4 moles de  $\text{H}_2\text{O}$  por 1 mole de TMOS) é introduzida na mistura sob agitação mecânica durante 30 minutos.

Em certos casos, o pH da solução foi alterado por adição de um ácido ( $\text{HNO}_3$ ) ou de base ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Usaremos a seguinte notação "M x S-y" para caracterizar os produtos realizados, onde x exprime a porcentagem em volume de TMOS na solução (álcool + TMOS), S simboliza a sílica, M o metanol e y o pH (Normal, Básico ou Ácido) da solução de hidrólise. Quando a hidrólise for realizada com água bi-distilada pura (meio neutro) usaremos a notação simplificada de M x S. A solução, assim preparada, é imediatamente colocada num recipiente de Pyrex e herméticamente fechado (por exemplo num tubo) dentro do qual efetuar-se-á a hidrólise e a transformação da solução líquida em um gel úmido. A duração de tempo necessário para a gelificação é variável e depende de vários fatores, tais como a concentração de metanol, a quantidade de água, o Ph e a temperatura. Em nosso caso efetuamos a gelificação a uma temperatura de  $50^\circ\text{C}$  colocando os tubos fechados numa estufa. Após a gelificação os geis são mantidos na mesma temperatura até que eles não adiram mais na parede, de maneira que eles possam ser manipulados sem riscos de danos. Neste estágio, os geis são monolíticos e consistem de um sistema de 2 fases: uma fase sólida formada por uma rede tridimensional de partículas de sílica impregnada de uma fase líquida proveniente da solução inicial.

No terceiro estágio o solvente é eliminado. Vários processos podem ser usados. O mais simples consiste em

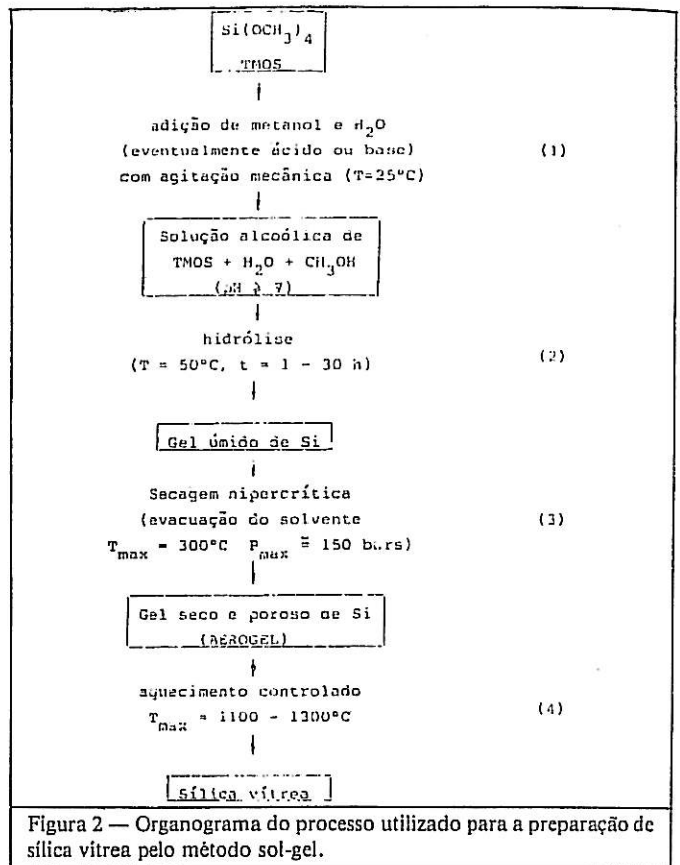


Figura 2 — Organograma do processo utilizado para a preparação de sílica vítrea pelo método sol-gel.

evaporar o solvente (metanol + água) lentamente (alguns dias ou semanas) a temperatura e pressão ambientes (formação de xerogel). Inicialmente o volume do gel diminui na proporção igual ao volume do solvente eliminado; o volume de contração torna-se, depois, menor que aquele da evaporação, o que dá origem a forças capilares que induzem a formação de trincas e que podem resultar até na destruição do gel (2-4).

Essas forças são inversamente proporcionais ao tamanho dos capilares e podem ser consideravelmente grandes ( $\sim 7 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$  para um capilar cilíndrico de raio  $r = 20 \text{ \AA}$  em presença de água).

A fim de eliminar totalmente estes problemas, usamos uma técnica chamada de evacuação do solvente sob condições hipercríticas inicialmente desenvolvida por Kistler (5) para a preparação de sílica gel com alta superfície específica. A técnica foi recentemente reaproveitada para a preparação de aerogel monolítico (6, 7). O esquema dos equipamentos construídos para este fim é mostrado na Figura 3. O princípio da evacuação do solvente sob condição hipercrítica é baseado no fato que, acima do ponto crítico de um sistema puro, não existe nenhuma descontinuidade entre a fase líquida e a fase gasosa. Assim, os problemas ligados a aparição de forças capilares e interfaciais que agem sobre as superfícies curvadas líquido-gás e sobre as linhas de contactos líquido-sólido-gás — empurrando ou puxando as partículas vizinhas de sílica é eliminado. Geis de grande dimensões, sem trincas, podem assim, ser obtidos.

O tubo (aberto) contendo o gel úmido é colocado num autoclave de construção própria capaz de suportar uma pressão hidrostática de 200 atm, construído de um

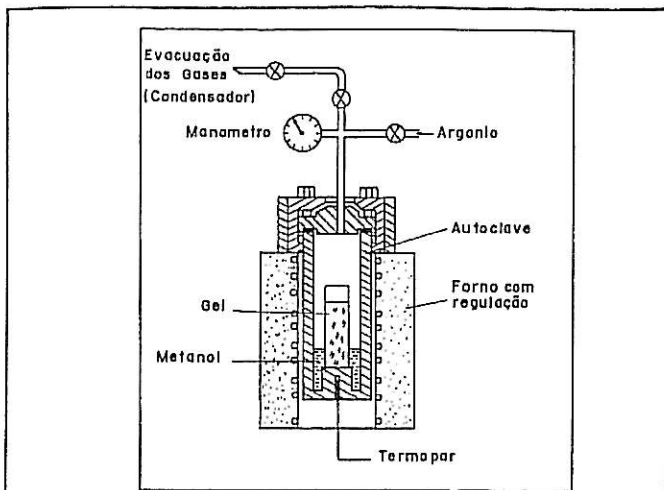


Figura 3 — Esquema do equipamento usado para a evacuação do solvente sob condição hiper crítica.

corpo em aço inoxidável de 1,9 l. A tampa, do mesmo material, é segurada por 6 parafusos e a vedação entre o corpo e a tampa é realizada por um anel de teflon. A fim de ultrapassar as condições críticas, uma quantidade suficiente de metanol (600 cc) é também colocada no fundo do autoclave. Enquanto o autoclave é aquecido, o metanol permite o aumento progressivo da pressão. Entretanto, a sua presença não é indispensável pois ele pode ser substituído em parte ou totalmente, estabelecendo-se uma pressão inicial com um gás neutro ( $N_2$  ou Ar) (8,9). Em ambos os casos, a composição do sistema binário —  $H_2O$  —  $CH_3OH$  — presente no autoclave não é bem conhecida e depende do grau de completude das reações (1) e (2) onde  $n=4$  em nosso caso.

Visto isto, torna-se impossível a determinação exata do ponto crítico do sistema. Para ter segurança total das condições hiper críticas calculamos os parâmetros do ponto crítico estimando que a quantidade de água presente no gel é de  $n$  moles em vez de  $\frac{n}{2}$  (eq. 2). Em um cálculo simples temos:

$$P_c = [X_{H_2O} \cdot P_c(H_2O) + Y_{CH_3OH} \cdot P_c(CH_3OH)] \cdot 10^2 \quad (3)$$

$$T_c = [X_{H_2O} \cdot T_c(H_2O) + Y_{CH_3OH} \cdot T_c(CH_3OH)] \cdot 10^2 \quad (4)$$

onde  $X_{H_2O}$  e  $Y_{CH_3OH}$  são as porcentagens ponderadas dos líquidos presentes dentro do autoclave e

$$\begin{aligned} P_c(H_2O) &= 218 \text{ bar} & T_c(H_2O) &= 374^\circ\text{C} \\ P_c(CH_3OH) &= 79 \text{ bar} & T_c(CH_3OH) &= 240^\circ\text{C} \end{aligned}$$

A figura 4 mostra o ciclo térmico usado.

O aquecimento até os valores máximos de pressão e temperatura é feito a uma taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . A relaxação da pressão à  $T_{\text{max}}$  (evacuação dos gases) deve ser lenta. Uma vez que o autoclave se encontra a pressão normal, o sistema de aquecimento é desligado e o autoclave é deixado esfriar até a temperatura ambiente. Os geis monolíticos e secos obtidos por este método são chamados de aerogeis (cilindros de diâmetro 17 mm e altura 200 mm).

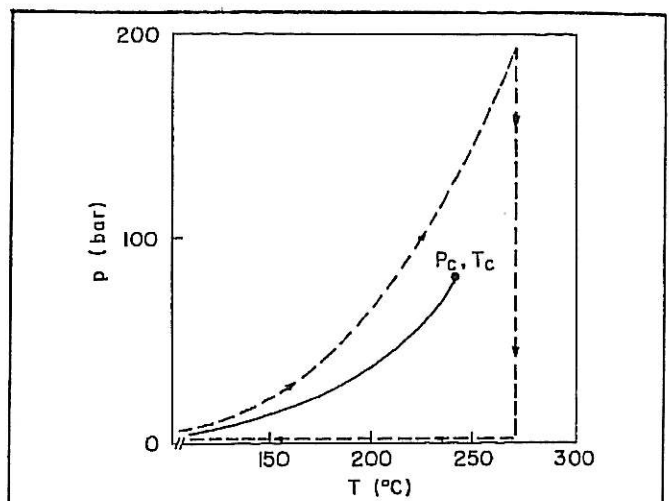


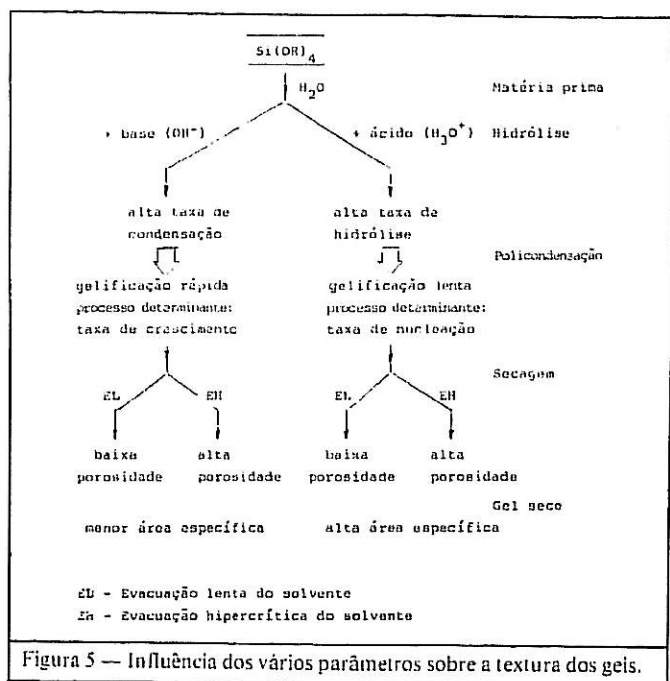
Figura 4 — Diagrama P-T do ciclo térmico do autoclave (a) e curva de equilíbrio líquido-gás (b) determinada pelo ponto crítico ( $P_c, T_c$ ).

o último estágio (4) (Figura 2) refere-se à transformação dos geis em sílica amorfa por tratamento térmico. Os aerogeis de sílica são materiais que possuem uma grande porosidade e que contêm ainda sob forma estrutural ou sob forma adsorvida uma certa quantidade de radicais orgânicos e de água. O tratamento de densificação dos geis deve assim assegurar a eliminação da porosidade e dos radicais indesejáveis, e evitar qualquer cristalização a fim de conservar o carácter amorfo do material até a sua total densificação.

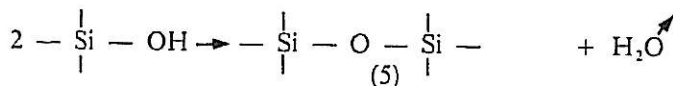
Woignier (8) estudou detalhadamente os vários parâmetros influenciando a evolução dos geis durante o tratamento térmico. Os mais importantes parecem ser a textura e a composição. Para um gel elaborado em meio ácido a sua hidrólise (eq. 1) é relativamente completa e poucos compostos carbonatos deverão ser eliminados. Por outro lado, a sua textura, constituída de microporos, dificulta a eliminação destes compostos. Para um gel preparado em meio básico a hidrólise é incompleta mas a velocidade de policondensação é grande (eq. 2). Assim teremos uma grande quantidade de resíduos orgânicos a eliminar mas esta eliminação será facilitada pela estrutura macroporosa. A taxa de aquecimento durante o processo de sinterização é também um parâmetro importante (10). Se a taxa é rápida demais os compostos orgânicos não podem ser oxidados e o gel carboniza e torna-se preto. A eliminação dos resíduos orgânicos aparecem assim, como um problema específico a cada tipo de gel e que precisa ser conhecido e controlado. (Fig. 5). Nas análises termogravimétricas (TGA) e termodiferencial (DTA) aparecem 4 estágios envolvendo:

1) A evaporação de água molecular (entre 25 e  $200^\circ\text{C}$ ) com uma taxa máxima em torno de  $80^\circ\text{C}$ . As perdas variam entre 2% e 0,5% em peso para os geis M20S e M60S respectivamente (DTA endotérmica).

É interessante notar que durante a sua permanência dentro do autoclave os geis sofrem um tratamento de metilação e conseqüentemente são hidrofobos. Este estado é temporário porque a superfície interna não é totalmente recoberta de grupos  $-O-CH_3$ ; grupos hidroxilas existem e permitem a adsorção de água atmosférica.



- 2) Oxidação dos resíduos orgânicos tipo  $-\text{OCH}_3$  a  $T \sim 270^\circ\text{C}$  com perda de 2% para todos os geis (DTA exotérmico).
- 3) Continuação da oxidação com várias perdas pequenas entre 400 e  $500^\circ\text{C}$  cuja natureza não é conhecida (DTA exotérmico).
- 4) Perda contínua até  $\sim 1000^\circ\text{C}$  correspondendo à decomposição das ligações silanol que formam pontes do tipo siloxanos.



As perdas são tanto maiores quanto menor for a densidade dos geis.

As perdas totais são da ordem de 5 a 6% para um gel M6OS e de 12% para um gel M2OS.

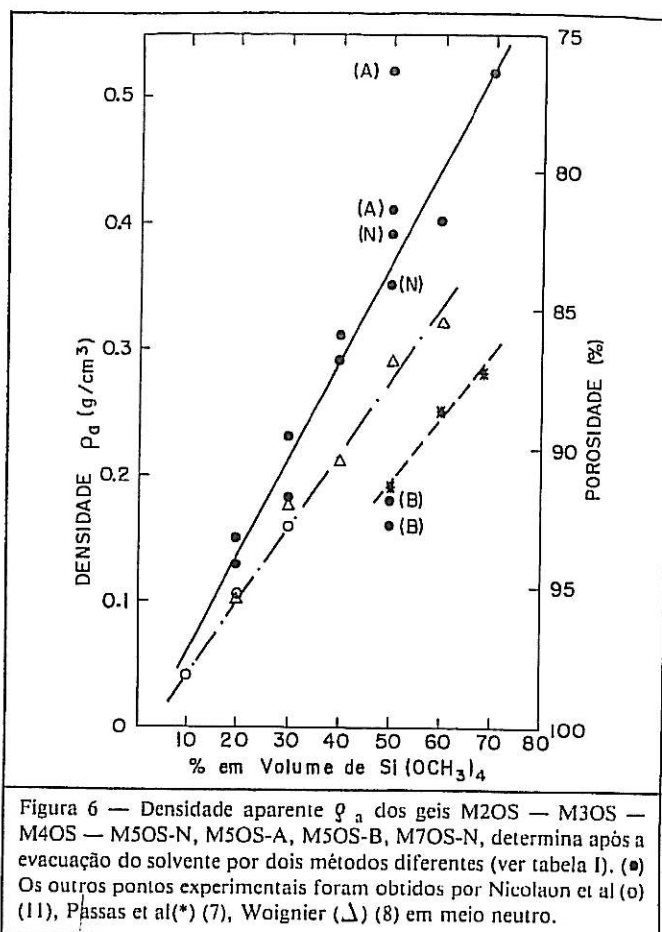
Medidas dilatométricas mostram que a densificação já inicia-se em torno de  $500^\circ\text{C}$  (8). Entretanto, para que a densificação seja total e que obtenha-se uma densidade do produto igual àquela de sílica fundida, precisamos atingir temperatura da ordem de  $1000 - 1300^\circ\text{C}$ . Os geis de baixa densidade (M2OS, M3OS) que têm um conteúdo maior de grupos hidroxilas e, portanto, menor viscosidade (a uma dada temperatura) densificam à temperatura mais baixa ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) que aquela necessária aos geis de maior densidade (M6OS, M7OS).

Em nosso caso adaptamos o seguinte processo.

Os geis foram aquecidos a  $T \sim 500^\circ\text{C}$  e submetidos a um fluxo de ar durante 10 horas a fim de oxidar todos os grupos orgânicos; em seguida a temperatura foi elevada até  $1070^\circ\text{C}$  e mantida nesta temperatura entre 1 e 2 horas.

## CARACTERIZAÇÃO DOS AEROGELIS

A fabricação de sílica vítrea pelo método sol-gel envolve vários estágios e parâmetros. A determinação das influências destes parâmetros sobre a qualidade final do produto e a otimização do processo de fabricação, requer um estudo de longo alcance que está em andamento.



A figura 5 mostra em resumo as conseqüências sobre a textura dos geis das várias condições de preparação possíveis.

### a) Gelificação

Os tempos de gelificação são difíceis de estudar porque a viscosidade da solução aumenta rapidamente e mesmo quando o gel está rígido, o processo de policondensação continua. Observamos que em meio neutro, o tempo de gelificação é tanto maior quanto menor for a concentração de TMOS. Em meio básico o tempo de gelificação diminui porque a reação de policondensação ocorre em presença do  $\text{OH}^-$  o que acelera a hidrólise. O inverso ocorre em meio ácido onde somente após alguns dias obtemos o gel.

### b) Aspecto visual

O aspecto visual dos alcogéis apresentam modificações de transparência dependendo das suas concentrações em sílica. Um alcogel de alta concentração, M6OS, por exemplo, mostrou-se praticamente transparente enquanto o alcogel M3OS é branco e opaco. Essas variações permanecem após a secagem hipercrítica, e são conseqüência de fenômenos de difusão devido à variação do tamanho dos poros.

### c) Propriedades mecânicas e texturais

A tabela I mostra as medidas da densidade aparente, área superficial, porosidade total e microdureza Vickers obtidas para aerogéis secos de várias composições realizados em meio neutro (N), ácido (A) e básico (B), M2OS até M7OS e aerogéis M5OS-N em vários estágios do tratamento térmico para densificação.  $\rho_a$  foi calculada como a razão do peso e do volume geométrico do gel e também medida com

Tabela 1 — Valores experimentais da densidade aparente, volume poroso, porosidade, área BET e microdureza Vickers obtidos para geis de várias composições e tempo de tratamento térmico a 1070°C.

| AEROGEL | t (h) (1070°C) | DENSIDADE APARENTE (g/cm <sup>3</sup> ) | VOLUME POROSO V (cm <sup>3</sup> ) | POROSIDADE P (%) | ÁREA BET (m <sup>2</sup> /g) | MICRO-DUREZA VICKERS (kg/mm <sup>2</sup> ) |
|---------|----------------|---|------------------------------------|------------------|------------------------------|--|
| M20S-N  | -              | 0,13 <sup>a</sup> (0,15 <sup>b</sup> )  | 7,24                               | 94,10            | 398                          | e  |
| M30S-N  | -              | 0,23 <sup>a</sup> (0,17 <sup>b</sup> )  | 3,90                               | 89,55            | 656                          | e  |
| M40S-N  | -              | 0,29 <sup>a</sup> (0,31 <sup>b</sup> )  | 3,00                               | 86,82            | 383                          | 0,89 <sup>c</sup>                          |
| M50S-A  | -              | 0,41 <sup>a</sup> (0,52 <sup>b</sup> )  | 2,00                               | 81,36            | 277                          | 0,2 <sup>d</sup>                           |
| M50S-N  | -              | 0,35 <sup>a</sup> (0,39 <sup>b</sup> )  | 2,41                               | 84,09            | 339                          | 0,24 <sup>c</sup>                          |
| M50S-B  | -              | 0,16 <sup>a</sup> (0,18 <sup>b</sup> )  | 5,80                               | 92,73            | 426                          | 1,0 <sup>c</sup>                           |
| M60S-N  | -              | - (0,40 <sup>b</sup> )                  | 2,05 <sup>e</sup>                  | 82,0             | 663                          | n.d.                                       |
| M70S-N  | -              | 0,52 <sup>a</sup>                       | 1,47                               | 76,36            | 496                          | 0,8 <sup>d</sup>                           |
| M50S-N  | 0,25           | 0,39 <sup>a</sup>                       | 2,11                               | 82,27            | n.d.                         | 2 <sup>c</sup>                             |
| M50S-N  | 0,50           | 0,45 <sup>a</sup>                       | 1,77                               | 79,55            | n.d.                         | 46 <sup>d</sup>                            |
| M50S-N  | 0,75           | 0,82 <sup>a</sup>                       | 0,77                               | 62,73            | n.d.                         | n.d.                                       |
| M50S-N  | 1              | 1,16 <sup>a</sup>                       | 0,41                               | 47,27            | n.d.                         | 321 <sup>d</sup>                           |
| M50S-N  | 2              | 2,2 <sup>a</sup>                        | 0                                  | 0                | n.d.                         | 757 <sup>d</sup>                           |

a - Densidade determinada por medidas das dimensões geométricas e peso

b - Densidade determinada com um volumetro de mercúrio

c - Erro ± 10%

d - Erro ± 5%

e - Amostra frágil demais para ser medida

f - Valores calculados a partir dos valores de densidade a

g - Valores calculados a partir dos valores de densidade b

n.d. - Não determinado.

um volumetro de mercúrio. O volume poroso  $V_p$  e a porosidade total  $P$  foram calculados com as seguintes relações:

$$\frac{V_p}{W} = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_s} \quad \text{cm}^3/\text{g} \quad (6)$$

$$P = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}\right) \cdot 10^2 \text{ \%} \quad (7)$$

onde  $\rho_a$  e  $\rho_s$  são respectivamente a densidade aparente do aerogel e a densidade da fase sólida ( $\rho_s = 2,2 \text{ g/cm}^3$  para a sílica) e  $W$  o peso da amostra em gramas.

A área superficial foi determinada pelo método BET (Micro-meritics) e a microdureza Vickers medida com um indentador de diamante carregado com um peso  $p = 2,5 \text{ g}$  (Microscópio Zeiss Vertical com Microhardness Tester) e calculada segundo a relação

$$MH_v = \frac{1854,4 \cdot p(g)}{d^2 (\mu\text{m})} \quad \text{Kg/mm}^2 \quad (8)$$

onde  $d$  é o comprimento diagonal da indentação.

A figura 6 mostra os resultados da densidade aparente  $\rho_a$  e a porosidade  $P$  junto com os resultados de outros pesquisadores (7, 8, 11). Após a evacuação sob condição hiper crítica, o aerogel ocupa um volume próximo àquele da solução inicial e sua densidade aparente deve ser proporcional à concentração em TMOS. Os nossos resultados, onde vemos o aumento sistemático da densidade, são comparáveis com aqueles obtidos pelos outros grupos.

Os geis que pertencem a curva pontilhada foram preparados com um método similar mas a gelificação foi feita diretamente no autoclave durante o aquecimento (7). Este tratamento mais rápido favorece a obtenção de geis com maior porosidade total. Os pontos experimentais ( $\Delta$  curva tracejada) foram obtidos para geis com condições de gelificação similares a nossa ( $T = 50^\circ\text{C}$ ) e com os mesmos pro-

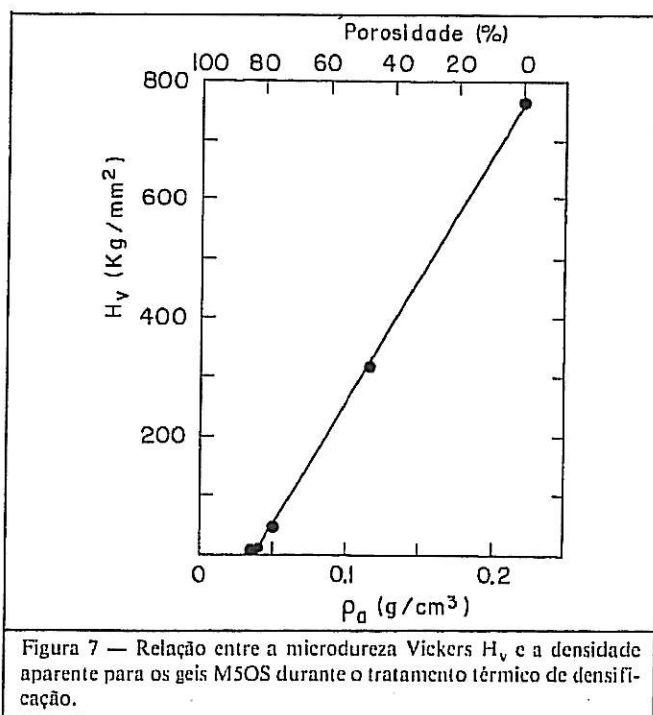


Figura 7 — Relação entre a microdureza Vickers  $H_v$  e a densidade aparente para os geis M50S durante o tratamento térmico de densificação.

cedentes químicos. Entretanto, a evacuação do solvente foi realizada sob pressão de gás neutro ( $P$  inicial 50 bars) em lugar da adição de metanol (8). Os resultados concordam com aqueles obtidos por Nicolaon et al (11). Não temos uma explicação plausível para explicar as diferenças entre os resultados. Entre os geis preparados em meio ácido, neutro e básico, verificou-se grandes variações de densidade embora tivessem a mesma composição M50S. O gel preparado em meio ácido tem a maior densidade e consequentemente a menor porosidade total, enquanto o gel preparado em meio básico tem a menor densidade e maior porosidade (Fig. 5).

A figura 7 mostra que durante o tratamento térmico de densificação dos geis M50S a microdureza Vickers,  $H_v$ , é proporcional à densidade do material  $H_v = H_v^0 + a \rho_a$

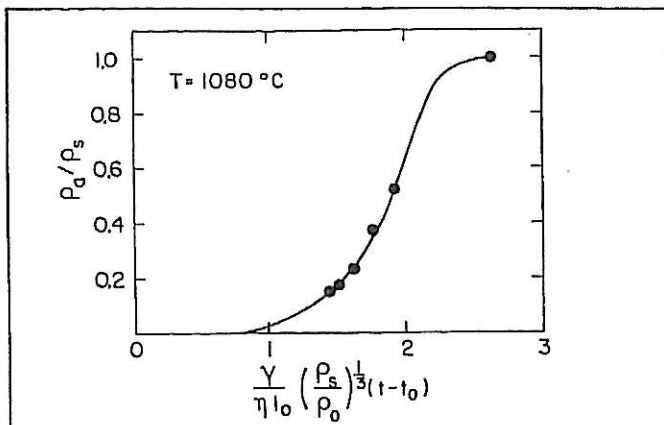


Figura 8 — Comparação entre os valores experimentais da densidade relativa  $\rho_d / \rho_s$  ( $\rho_s = 2,2 \text{ g/cm}^3$ ) com a teoria de densificação de Scherer (curva) para o gel M5OS durante o tratamento térmico de densificação.

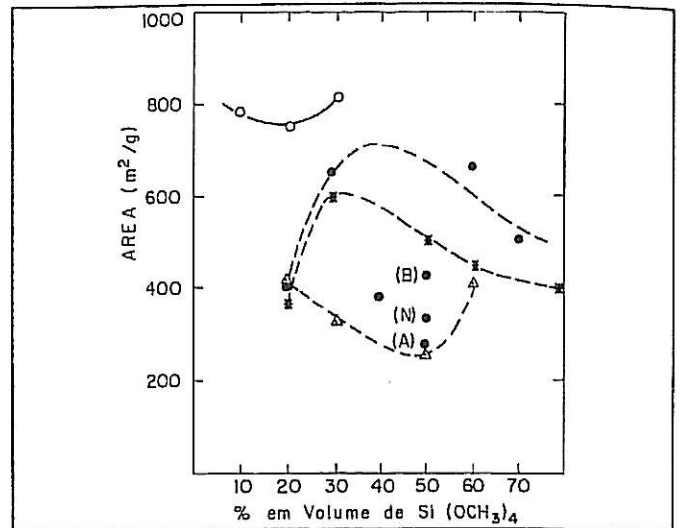


Figura 9 — Área superficial (BET) dos geis M2OS-N, M3OS-N, M4OS-N, M5OS-N, M5OS-, M5OS-B, M6OS-N e M7OS-N determinada após a evacuação do solvente (●). Os outros pontos experimentais foram obtidos por Nicolao et al (●) (11), Prassas et al (\*) (7) e Woignier (Δ) (8) em meio neutro.

(ou inversamente proporcional à sua porosidade). Não achamos uma relação entre  $H_v$  e a concentração de sílica para os aerogéis de várias composições. Neste caso a técnica usada é provavelmente inadequada devido a fragilidade dos geis e todos os valores foram menores que  $1 \text{ Kg/mm}^2$ .

Para vidros, a dureza Vickers é praticamente proporcional ao módulo de Young  $E$  ( $H_v \approx 0,07 E$ ). Supondo que esta relação ainda é válida para os aerogéis, os valores do módulo de Young destes serão de  $10^3$  a  $10^4$  vezes menor que para a sílica amorfa ( $E \approx 6.10^{10} \text{ N/m}^2$ ). Esses valores baixos são devidos aos pequenos pescoços ( $\theta < 1 \text{ nm}$ ) que interconectam as partículas de sílica ( $\theta \sim 5 \text{ nm}$ ) e que agem como "molas" mecânicas macias dentro do esqueleto microporoso. A velocidade longitudinal do som será conseqüentemente muito pequena o que deve conferir aos aerogéis interessantes propriedades acústicas.

A figura 8 mostra que o fenômeno de densificação dos aerogéis pode ser descrito pelo modelo de Scherer (12) na qual a energia dissipada no fluxo viscoso é igual a energia ganha pela diminuição da área específica dos poros durante a densificação. A densidade relativa das amostras mostra-se em bom acordo com a curva teórica.

A figura 9 mostra uma comparação entre as medidas da área superficial BET para os mesmos geis da figura 6. Os resultados são de novo comparáveis mas sem muita reprodutibilidade. Prassas et al (7) mencionam que geis de mesma composição preparados pelo mesmo processo, mas em condições ambientais ligeiramente diferentes (variação da temperatura do laboratório) apresentam um desvio médio padrão da ordem de  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ . Parâmetros tais como temperatura, tempo de agitação e tempo de envelhecimento são de grande importância para obter boa reprodutibilidade. Como deve se esperar, a área específica do gel M5OS preparado em meio básico é maior que aquela do gel preparado em meio ácido (ver figura 5 e 6).

#### d) Características dielétricas

A absorção dielétrica e acústica de sólidos amorfos a baixa temperatura é diferente em relação aos sólidos cristalinos. Um pico de absorção largo ocorre em torno de  $40 - 80 \text{ K}$  em vários vidros (13). A presença de defeitos estruturais localizados com uma distribuição larga de tempos de rela-

ção em várias configurações foi sugerida para explicar estas absorções. Anderson et al (14) propõem que uma fração dos átomos de oxigênio estão localizados em um duplo poço de potencial e podem mover-se de um poço para o outro com movimento transversal ou ao longo da ligação  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ . A figura 10 mostra o comportamento da constante dielétrica  $\epsilon'$  e da perda dielétrica  $\text{tg } \sigma = \epsilon'' / \epsilon'$  medida a  $1 \text{ KHz}$  em função da temperatura (15). A constante dielétrica é da ordem de  $\epsilon' = 1,4$ , valor bem menor que aquela da sílica amorfa  $\epsilon'_i = 3.8$ . O seu valor pode ser calculado usando a relação de Looyenga para uma mistura de duas componentes; sílica e vácuo.

$$\epsilon' = [1 + (1 - P(\%)) (\epsilon'_i)^{1/3} - 1]^3 \quad (8)$$

Os picos observados em torno da temperatura ambiente, são provavelmente devido à presença de impurezas. A diminuição rápida de  $\epsilon'$  para  $T \sim 40 \text{ K}$  é acompanhada de uma perda dielétrica quase 100 vezes maior que aquela observada em sílica fundida. O pico de relaxação medido em função da frequência é largo, mostrando que a distribuição dos tempos de relaxação é também larga. Atribuímos esses fenômenos à presença de defeitos localizados em grande concentração. A mais baixa temperatura,  $\epsilon'$  aumenta suavemente até  $T \sim 4,2 \text{ K}$ . Este aumento é provavelmente devido a adsorção de hélio sobre as paredes dos poros devido à interação de Van der Waals (16). À temperatura do hélio líquido a constante dielétrica pula quando o hélio líquido enche os poros. Esta diferença é também descrita pela relação de Looyenga. À mais baixa temperatura, a constante dielétrica aumenta muito pouco e passa para um máximo no ponto  $\lambda$ . Esta variação reflete a variação da constante dielétrica do hélio líquido para  $T < 4,2 \text{ K}$ . Nenhum efeito foi observado concernente à variação das taxas de relaxação de sistemas de dois níveis (TLS) devido a presença de hélio superfluido (17).

#### e) Características óticas

##### a) Aerogéis

Os aerogéis são materiais amorfos. As suas propriedades óticas foram estudadas por técnicas de espectroscopia óp-

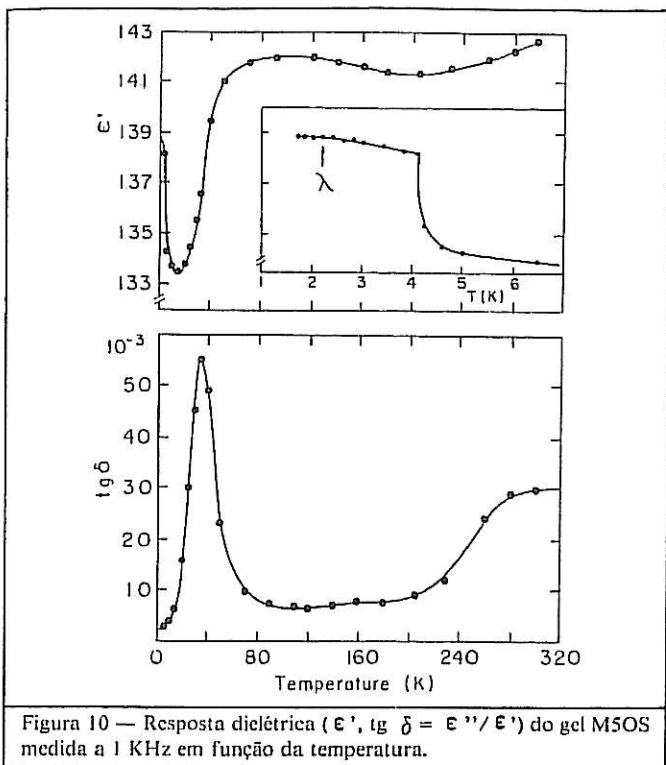


Figura 10 — Resposta dielétrica ( $\epsilon'$ ,  $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ) do gel M5OS medida a 1 KHz em função da temperatura.

tica convencionais (absorção e transmissão) nas regiões ultra violeta, visível e infravermelho próximo (até  $2,5 \mu\text{m}$ ). Para isso geis foram serrados com uma serra diamantada de precisão em forma de discos de  $\sim 2 \text{ mm}$  de espessura. A figura 11 mostra algumas medidas de absorção de aerogéis secos preparados em meio neutro, obtidos na faixa UV-visível. A absorção dos geis de menor concentração é maior que aquela dos geis de maior concentração. De fato, a absorção desses geis é provavelmente muito pequena nesta faixa espectral; o que estamos observando é um efeito de difusão da luz proporcional a  $\lambda^{-4}$  devido a presença de poros tendo uma distribuição cujo tamanho é da ordem do comprimento de onda da luz. Na faixa visível-infravermelho próximo, os geis são transparentes. A figura 12 mostra medidas efetuadas na faixa do infravermelho. As bandas observadas podem ser atribuídas a:

- 2460 nm — Combinação das vibrações e deformação da ligação Si — OH em presença da ligação hidrogênio.
- 2262 nm — Combinação das vibrações de estiramento e deformação da ligação C — H.
- 2200 nm — Combinação das vibrações de estiramento e deformação da ligação Si — OH livre (ombro).
- 1910 nm — Combinação das vibrações de estiramento e deformação da ligação H — OH.
- 1700 nm — Combinação das vibrações simétricas e assimétricas de estiramento da ligação C — H.

Os outros picos não foram identificados exatamente.

*b) Silica amorfa*

A figura 13 mostra o espectro de transmissão da faixa ultra violeta até infravermelho próximo para uma sílica fundida (TETRASIL A, conteúdo de OH<sup>-</sup> da ordem de 1200 ppm) e da sílica amorfa realizada pelo método sol-gel com tratamento térmico de densificação no ar. Observamos uma similaridade entre as duas curvas, sendo

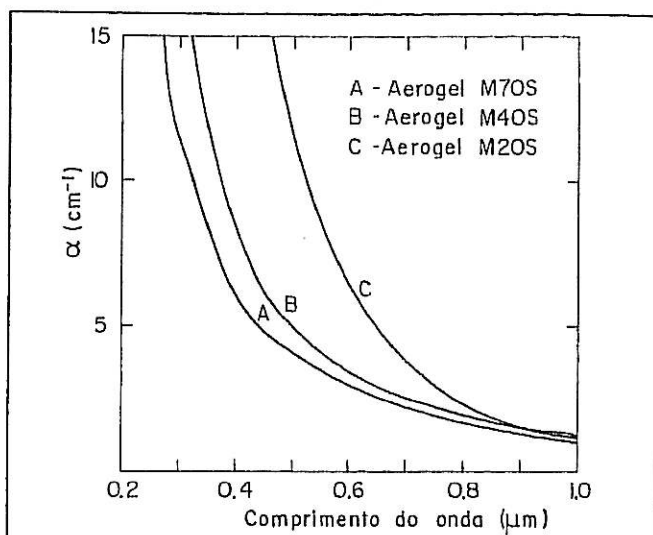


Figura 11 — Constante de absorção óptica  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) Vs comprimento de onda na faixa UV-visível para os aerogéis M7OS, M4OS e M2OS.

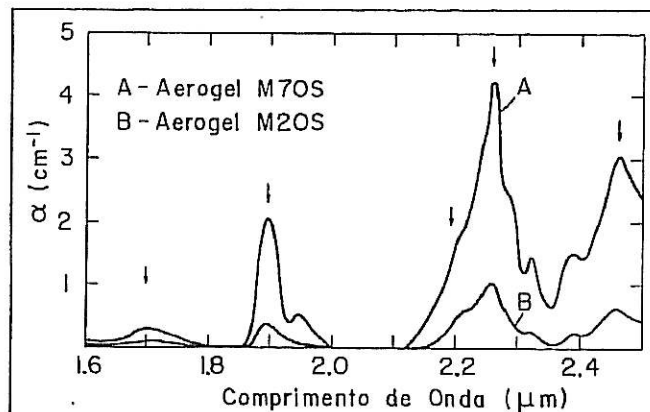


Figura 12 — Constante de absorção óptica  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) Vs comprimento de onda na faixa do infravermelho próximo para os aerogéis M7OS e M2OS.

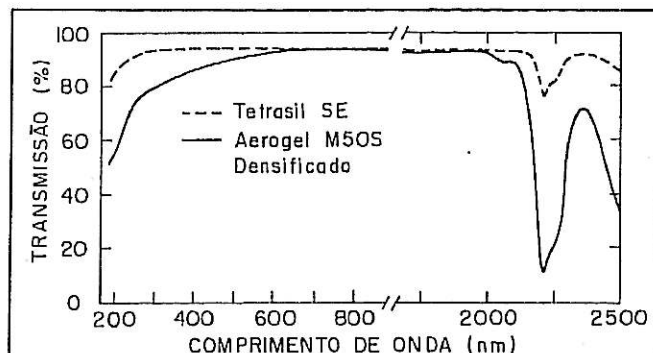


Figura 13 — Transmissão óptica do UV até infravermelho próximo de uma sílica TETRASIL SE (espessura 1 mm) e da sílica amorfa obtida a partir do aerogel M5OS-N por tratamento térmico a  $T = 1070^\circ\text{C}$  (espessura 3 mm). As perdas por reflexões estão incluídas.

que a curva para a sílica sol-gel (que tem espessura três vezes maior!) apresenta de maneira geral, menor transmissão, tanto no ultravioleta como no infravermelho. Este resultado é normal porque o tratamento térmico foi realizado no ar. Os picos ligados a ions OH (no infravermelho) ainda permanecem. Observamos também a cauda de um

pico localizado a 2,7  $\mu\text{m}$  devido a  $\text{OH}^-$ . As bandas ligadas aos produtos orgânicos desapareceram. No ultravioleta observamos uma cauda que estende-se até o visível para a sílica sol-gel e que não aparece para o tetrasil. Existe ainda uma pequena difusão devido, provavelmente, a presença de pequenos poros fechados ou provenientes de um fenômeno de espumamento (foaming) devido aos grupos hidroxilas. Os traços de ions  $\text{OH}^-$ , assim como o fenômeno de espumamento podem ser eliminados com tratamento térmico em presença de cloro ou fluor.

#### f) Outras espectroscopias

Várias técnicas são empregadas atualmente a fim de estudar os geis em vários estados de preparação. Os materiais amorfos e porosos foram recentemente reconhecidos como materiais formados de estruturas fractais (18). Técnicas tais como espalhamento por raio X e neutrons a baixo ângulo (SAXS e SANS) permitem estudar com certos detalhes a natureza das superfícies específicas destes materiais (19). Aerogeis de sílica aparecem naturalmente como protótipos e foram recentemente estudados por Schaefer et al (20) e por nós (21) com técnicas SAXS. A espectroscopia Raman e aquela de correlação de ftons podem ser aplicadas com vantagens, particularmente para estudar os fenômenos de gelificação durante a transição sol-gel.

### CONCLUSÃO

A fabricação de sílica vítrea de grau óptico foi realizado pela primeira vez no país, empregando o processo sol-gel que não envolve o fenômeno de fusão, e que se mostra bastante promissor.

A técnica constituiu-se de uma série de processos que transforma uma solução, ou sol, organometálica de tetrametoxisilano,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , em um gel que, após secagem e densificação com tratamento térmico a baixa temperatura (1070°C), transforma-se, por sua vez, em vidro.

O processo é descrito em detalhes e apresenta certas vantagens, tais como a pureza dos materiais, economia de energia do processo de fabricação, baixo custo dos equipamentos de preparação e rapidez na obtenção do produto final. A secagem dos geis por evacuação do solvente sob condições hipercríticas é o procedimento chave para a preparação de materiais monolíticos sem trincas. Apesar dos aerogeis e do vidro de sílica serem compostos de natureza diferentes e da transformação do material poroso em um material denso, necessitar de uma modificação importante da textura e mesmo da composição química, todas as propriedades físicas do gel durante o processo de densificação aproximam-se daquelas da sílica vítrea. Do ponto de vista científico, os geis aparecem nas várias etapas como materiais extremamente interessantes com propriedades físicas ainda pouco conhecidas. Resultados preliminares de pesquisa ainda em andamento foram brevemente discutidos.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração frutuosa do Prof. Dr. J. Zarzycki e do Dr. T. Woignier, da Universidade de Montpellier (França) durante a fase inicial deste trabalho.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da FAPESP, FINEP e CNPq.

### REFERÊNCIAS

- (1) SAKKA, S. — Gel Method for Making Glass, em *Treatise on Materials Science and Technology*, 22, 129-167 (1982). Ed. M. Tomazawa e R. H. Doremus, Academic Press.
- (2) YAMANE, M., ASO, S. e SAKANINO, T. — *J. MATER SCI. B*, 865, (1978).
- (3) KLEIN, L.C. e GARVEY, G.J. — "Monolithic dried gels" — *J. Non Cryst. Solids* 48, 97 (1982).
- (4) 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. Ulrich ed. John Wiley.
- (5) KISTLER, S.S. — *J. PHYS. CHEM.* 36, 52 (1932).
- (6) ZARZYCKI, J., PRASSAS, M. e PHALLIPOU, J. — "Synthesis of Glasses from Gels: the problem of monolithic gels" — *J. Mater Sci.* 17, 3371-3379 (1982).
- (7) PRASSAS, M., PHALLIPOU, J. e ZARZYCKI, J. — "Synthesis of Monolithic Silica Gels by Supercritical Solvent Evacuation" — *J. Mater Sci.* 19, 1656-1665 (1984).
- (8) WOIGNIER, T. — Thesis "Contribution à L'Obtention de Verres par la Voie des Gels", Universidade de Montpellier (1984).
- (9) VAN LIEROP, J.G., HUIZING, A., MEERMAN, W.C.P.M. e MULDER, C.A.P. — "Preparation of Dried Monolithic  $\text{SiO}_2$  Gel Bodies by an Autoclave Process" — *Proc. Int. Workshop "Glasses and Glass Ceramics from Gels*, 3, Montpellier, 1985, a ser publicação em *J. Non Cryst. Solids*.
- (10) YOLDAS, B.E. — *J. MATER SCI.* 14, 1843 (1979).
- (11) NICOLAON, G.A. e TEICHNER, S.J. — "Sur une nouvelle méthode de préparation de xérogels et d'aérogels de silice et leurs propriétés texturales" — *Bull. Soc. Chim. Fr.* 5, 1906 (1968).
- (12) SCHERER, G.W. — "Sintering of low density glasses I, theory" — *J. Am. Ceram. Soc.* 60, 236-239 (1977).
- (13) HUNKLINGER, S. e V. SCHICKFUS, M. — "Amorphous Solids Low Temperature Properties" — em *Topics in Current Physics* 24 (1981).
- (14) ANDERSON, A.L. e BÖMMEL, H.E. — *J. Am. Ceram. Soc.* 38, 125 (1985).
- (15) SANTOS, D.I., ZIEMATH, E.C., BASSO, H.C. e AEGERTER, M.A. — *Proc. Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 30, Rio de Janeiro (1986) (resumo).
- (16) DASH, J.G. e RUVALDS, J. — "Phase transitions in Surface films", *Nato Advanced Study, Institutes Series B*, vol 31 (1980).
- (17) BEAMISH, J.R., HIKATA, A. e ELBAUM, C. — *Effects of Helium on Two-Level Systems in Porous Vycor Glass*, *Phys. Rev. Letters* 52, 1790 (1984).
- (18) MANDELROT, B.B. — *The Fractal Geometry of Nature*, W.H. Freeman and Company (1982).
- (19) SCHMIDT, O.W. e BALE, D.H. — "Investigation of the Fractal Properties of Porous Materials by Small-Angle X-Ray Scattering" — *Proc. of Symposium P 1984 - Fall Meeting of the Materials Research Society*, 14-16 (1984) (resumo), B.B. Mandelbrot e D.E. Passaja, ed.
- (20) SCHAEFER, D.W. e KEEFER, K.D. — "Origin of fractal Structures in Amorphous Materials" — *idem* (p.30-32).
- (21) CRAIEVICH, A., SANTOS, D.I., AEGERTER, M.A., WOIGNIER, T. e ZARZYCKI, J. — *Proc. Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 30, Rio de Janeiro (1985) (Resumo). Acerto para publicação em *J. Non. Cryst Solids*. (1986).

Registro na ABC — nº 329