

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

Estudo de Características Ópticas
de Materiais Obtidos via Sol-Gel

Autor: Nelício Faria de Sales
Orientador: Prof. Wander L. Vasconcelos

junho/2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Nelício Faria de Sales

ESTUDO DE CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS
DE MATERIAIS OBTIDOS VIA SOL-GEL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais

Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2004

À minha esposa, Lúcia e minha filha Estela, que sempre iluminaram meu caminho, pela compreensão e carinho.

Ao Vicente Daniel pela força de amigo quando eu mais precisei.

Ao Maurino pela confiança no meu trabalho.

Ao Evandro Rosa pelo eterno companheirismo, meu irmão de coração.

Ao Paulinho, meu querido irmão.

A Tâninha, minha querida irmã.

À Renata, minha irmãzinha de Pirapora.

Ao Rômulo, pelo apoio e incentivo.

Ao meu padrinho, astrônomo amador, Aldo.

Ao Waltinho, meu amigo pescador.

Aos amigos e irmãos do NAE.

Aos amigos do LMC.

Aos amigos da FHEMIG.

Aos amigos da OCP.

Aos amigos da IFN.

Ao meu orientador, Dr. Wander, pela força.

Aos membros da minha banca: Dr. Herman e Dra. Vilma com os quais compartilho o gosto pela óptica.

Ao Márcio Teixeira (Spin), pela excelência no que faz e pelo incentivo.

Ao Guilherme Gallo como incentivo para que termine seu mestrado.

A todos que colaboraram, direta e indiretamente, na minha dissertação.

Aqueles que porventura, venham precisar ler esta pequena dissertação de mestrado.

Ao caminho do meio.

O esforço feito neste trabalho, antes de tudo, sirva de incentivo, não de desânimo aos que se aventurarem em busca dos conhecimentos da óptica.

Nunca ouvi falar de pobreza num país onde a indústria óptica estivesse plenamente desenvolvida.

Aprender é descobrir aquilo que você já sabe.

Fazer é demonstrar que você já o sabe.

Ensinar é lembrar aos outros que eles sabem tanto quanto você.

Nós somos todos aprendizes, fazedores, professores.

A sua única obrigação em qualquer vida é ser sincero consigo mesmo.

Ser sincero com outra pessoa ou outra coisa não só é impossível, como ainda é a marca do falso messias.

As perguntas mais simples são as mais profundas.

Onde você nasceu? Onde é o seu lar? Para onde vai?

O que está fazendo?

Devemos pensar sobre isto de vez em quando e observar as respostas se modificarem.

Nós ensinamos melhor aquilo que mais precisamos aprender.

Richard Bach, em

Ilusões (As aventuras de um messias indeciso)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE NOTAÇÕES	xiii
GLOSSÁRIO	xvi
RESUMO	xxiv
ABSTRACT	xxv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS VIDROS	3
3.2 MÉTODOLOGIA SOL-GEL	7
3.2.1 MISTURA	8
3.2.2 MOLDAGEM	9
3.2.3 GELAÇÃO	9
3.2.4 ENVELHECIMENTO	10
3.2.5 SECAGEM	11
3.2.6 ESTABILIZAÇÃO	12
3.2.7 DENSIFICAÇÃO	12
3.3 MÉTODOLOGIA DE ANÁLISE DA POROSIDADE	13
3.3.1 DENSIDADE APARENTE	14
3.3.2 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO	15
3.4 ESPECTRO OSCILAÇÕES ELETROMAGNÉTICAS	18
3.5 DISPERSÃO DA LUZ	19
3.5.1 DISPERSÃO ANGULAR	19
3.5.2 DISPERSÃO MOLECULAR DA LUZ	22

3.5.3 CONSTANTES ÓPTICAS	23
3.5.3.1 ÍNDICE DE REFRAÇÃO (n_D)	23
3.5.3.2 DISPERSÃO MÉDIA ($n_F - n_C$).....	24
3.5.3.3 COEFICIENTE DE DISPERSÃO (v_D).....	24
3.5.3.4 DISPERSÃO PARCIAL ($n_{\lambda 1} - n_{\lambda 2}$).....	24
3.5.3.5 DISPERSÃO PARCIAL RELATIVA (γ).....	24
3.6 ÍNDICE DE REFRAÇÃO x GAP	26
3.6.1 REFRAATIVIDADE	26
3.6.2 LENTES TÉRMICAS	31
3.7 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS MEIOS ÓPTICOS	33
3.7.1 DILATAÇÃO LINEAR	33
3.7.2 PESO ESPECÍFICO	33
3.8 ABSORÇÃO DA LUZ	33
3.8.1 TEORIA DO CAMPO LIGANTE	36
3.9 CAMINHO ÓPTICO	37
3.10 MÉTODOS PARA MEDIÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO ...	38
3.10.1 CORPOS DE PROVA ÍNTEGROS.....	38
3.10.1.1 ÂNGULO MÍNIMO.....	38
3.10.1.2 ROTAÇÃO DE UM VIDRO PLANO PARALELO.....	41
3.10.1.3 MÉTODO SCHLIEREN	44
3.10.2 CORPOS DE PROVA PARTICULADOS	47
3.10.2.1 VARIAÇÃO DA TEMP. DE ÓLEO DE IMERSÃO	47
3.10.2.2 ILUMINAÇÃO OBLÍQUA	48
3.10.2.3 CONTRASTE DE FASE	50
3.11 APLICAÇÃO DE VIDROS OBTIDOS VIA SOL-GEL	53
3.11.1 EM ÓPTICA REFRAATIVA.....	53

3.11.2 EM ÓPTICA REFLECTIVA	54
3.12 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA INFRAVERMELHA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	55
4. METODOLOGIA	57
4.1 GÉIS DE SÍLICA PURA	58
4.2 GÉIS DE SÍLICA DOPADOS COM NITRATO DE COBRE	60
4.3 GÉIS DE SÍLICA PURA CATALISADOS COM HNO ₃	61
4.4 GÉIS DE SÍLICA DOPADOS COM NITRATO DE COBALTO ..	62
4.5 GÉIS DE SÍLICA ADITVADOS COM FORMAMIDA	63
4.6 GÉIS DE SÍLICA ADITIVADOS COM FORMAMIDA E DOPADOS COM NITRATO DE COBRE E COBALTO	64
4.7 AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE TRANSMISSÃO E MEDIDAS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO	65
5. RESULTADOS	66
5.1 GÉIS DE SÍLICA DOPADOS COM NITRATO DE COBRE E ENVELHECIDOS UM ANO	66
5.1.1 UV-VIS-NIR.....	66
5.1.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	68
5.1.3 FTIR	69
5.2 GÉIS DE SÍLICA DOPADOS COM NITRATO DE COBALTO E ENVELHECIDOS UM ANO.....	71
5.2.1 UV-VIS-NIR.....	71
5.2.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	73
5.2.3 FTIR	74
5.3 GÉIS DE SÍLICA ADITIVADOS COM FORMAMIDA	75
5.3.1 UV-VIS-NIR.....	75

5.3.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	76
5.4 GÉIS DE SÍLICA ADITIVADOS COM FORMAMIDA E DOPADOS COM NITRATO DE COBRE E COBALTO	81
5.4.1 UV-VIS-NIR.....	81
5.4.2 FORMAMIDA E NITRATO DE COBRE	82
5.4.3 FORMAMIDA E NITRATO DE COBALTO	83
5.4.4 FORMAMIDA	86
5.4.5 FTIR	89
5.5 CLASSIFICAÇÃO DE ALGUNS GÉIS OBTIDOS	90
5.6 ESTIMATIVA DE E_g PARA QUATRO GÉIS DE SÍLICA	92
6. CONCLUSÕES FINAIS	93
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
8. BIBLIOGRAFIA	96
ANEXOS.....	103
PROGRAMAS PARA CÁLCULO DAS RELAÇÕES MOLARES PARA CALCULADORA HP48G.....	103
RESUMO DE RESULTADOS ESTRUTURAIS.....	107
BIOGRAFIA DO AUTOR.....	108

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 3.1 - Unidade fundamental dos silicatos.
- Fig. 3.2 - Gráfico de Energia x Relação H₂O/TEOS [Fleming 1992].
- Fig. 3.3 - Espectro das oscilações eletromagnéticas [Begunov, 1976].
- Fig. 3.4 - Tipos de espectros de radiação [Begunov, 1976].
- Fig. 3.5 - Dispersão da luz por um prisma [Tarasov, 1986].
- Fig. 3.6 - Dispersão para raios monocromáticos.
- Fig. 3.7 - Curvas de dispersão de alguns materiais ópticos [Zaidel, 1976].
- Fig. 3.8 - Curvas de dispersão de alguns líquidos [Zaidel, 1976].
- Fig. 3.9 - Gráfico de densidade x n para R = 0,1202.
- Fig. 3.10 - Zona proibida de energia para o elétron ou “gap” de energia [Tarasov, 1986].
- Fig. 3.11 - Variações entre reflexão, absorção e transmissão [Kingery, 1976]
- Fig. 3.12 - Gráfico de T x λ para a região UV.[Hench e outros 1992].
- Fig. 3.13 - Gráfico de T x λ para região NIR. Zonas de absorção para os radicais –OH [Hench e outros 1992].
- Fig. 3.14 – Diagrama de níveis de energia d⁹ Cu²⁺ como íon livre em coordenação octaédrica, tetragonal e planar quadrada.
- Fig. 3.15 - Passagem da luz por um prisma de refração [Begunov, 1976].
- Fig. 3.16 - Esquema de Fuchs-Wodsworth. Raio monocromático e ângulo mínimo [Tarasov, 1986].
- Fig. 3.17 - Esquema óptico de um monocromador da firma Zeiss (SPM-1) [Zaidel, 1976].
- Fig. 3.18 - Refração da luz em um vidro plano paralelo.[Begunov 1976].
- Fig. 3.19 - Emissão e recepção do feixe para medida do deslocamento “e”.
- Fig. 3.20 - Busca do ponto focal e corte do feixe em seu retorno.
- Fig. 3.21 - Método Schlieren para análise de raios refratados em meios de densidade variável [Arnold, 1974].
- Fig. 3.22 - Variações do índice de refração do ar [Arnold,1974].
- Fig. 3.23 - Interferência mostrando diferenças de densidade [Arnold, 1974].

Fig. 3.24 - Método Schlieren em cores. a) Básico. b) Feixe de luz sem desviar passa somente pelo filtro verde. c) e d) Os raios desviados passarão pelo filtro azul ou vermelho [Arnold, 1974].

Fig. 3.25 - Sistema para análise de Foucault. Adaptação mostrando a igualdade da montagem com o método “Schlieren” básico.

Fig. 3.26 - Aparelho para medida de “n” pela variação da temperatura do óleo de imersão. [Glass 2003].

Fig. 3.27 - Líquido com baixo índice de refração, $n=1,528$. [Index 2003].

Fig. 3.28 - Líquido com índice de refração, $n=1,5446$, equivalente ao índice de refração ordinário do quartzo. [Index 2003].

Fig. 3.29 - Líquido com alto índice de refração, $n=1,5528$, igual ao índice de refração extraordinário do quartzo. [Index 2003].

Fig. 3.30 - Curva de dispersão de dois sólidos e um líquido que se cruzam. [Index 2003].

Fig. 3.31 - Líquido com baixo índice de refração, $n=1,528$. [Index 2003].

Fig. 3.32 - Líquido com índice de refração, $n=1,5394$, ligeiramente menor que o índice de refração ordinário do quartzo. [Index 2003].

Fig. 3.33 - Líquido com índice de refração, $n=1,5446$, equivalente ao índice de refração ordinário do quartzo. [Index 2003].

Fig. 3.34 - Líquido com alto índice de refração, $n=1,5528$, igual ao índice de refração extraordinário do quartzo. [Index 2003].

Fig. 3.35 - Esquema das vibrações do átomo de oxigênio em relação ao átomo de silício. Viart e Rehspringer [1996] e Ortega-Zarzosa e outros [2000].

Fig. 5.1 - Espectro de transmissão UV-VIS-NIR de géis tratados a 80°C .

Fig. 5.2 - Espectro de transmissão UV-VIS de géis tratados a 80°C . a) Como obtidos e (b) envelhecidos 01 ano.

Fig. 5.3 - Espectro de transmissão FTIR de géis tratados a 120°C .

Fig. 5.4 - Espectro de transmissão UV-VIS de géis tratados a 80°C .

Fig. 5.5 - Espectro de transmissão UV-VIS de géis tratados a 80°C . a) Como obtidos, (b) envelhecidos 01 ano e (c) gel de sílica pura (referência).

Fig. 5.6 - Espectro de transmissão infravermelho próximo. Géis de sílica dopados com cobalto envelhecidos durante um ano.

Fig. 5.7 - Espectro de transmissão FTIR de géis tratados a 120°C.

Fig. 5.8 - Influência da razão molar TEOS/formamida na transmissão de géis tratados a 90 °C.

Fig. 5.9 - Espectro de transmissão infravermelho próximo. Géis de sílica aditivados com formamida.

Fig. 5.10 - Distribuição de poros para um gel com TEOS/Fo = 0,013.

Fig. 5.11 - Distribuição de poros para um gel com TEOS/Co = 0,007.

Fig. 5.12 - Formação de partículas primárias e secundárias em géis de sílica contendo formamida.

Fig. 5.13 - Influência da razão molar TEOS/formamida na transparência e porosidade. Sentido do fluxo de calor e sentido do transporte da porosidade.

Fig. 5.14 - Espectro de transmissão visível e ultravioleta de géis de sílica aditivados com formamida e dopados com cobalto.

Fig. 5.15 - Espectro de transmissão infravermelho próximo. Gel de sílica aditivado com formamida e dopado com cobalto (Teos/Co = 1/0,0028). Resfriamento ao ar de 100 °C até temp. ambiente.

Fig. 5.16 - Géis de sílica aditivados com formamida e tratados a 80 °C e 100 °C.

Fig. 5.17 - Espectro de transmissão visível e ultravioleta de géis de sílica aditivados com formamida dopados com cobre e cobalto (tratados a 110 °C).

Fig. 5.18 - Espectro de transmissão visível e ultravioleta de géis de sílica aditivados com formamida e dopados com cobre e cobalto (tratados a 90 °C).

Fig. 5.19 - Espectro de transmissão infravermelho próximo. Géis de sílica aditivados com formamida e dopados com cobre e cobalto.

Fig. 5.20 - Espectro de transmissão FTIR de géis tratados a 120°C.

Fig. 5.21 – Goniômetro de Foucault. Montagem para medidas de n_D .

Fig. 5.22 – Goniômetro de Foucault. Montagem para medidas de n_D , n_F e n_C , utilizando led's.

Fig. 5.23 - Classificação de dois géis aditivados com formamida:

a) TEOS/formamida = 1/0,013, b) TEOS/formamida/nitrato de cobalto = 1/0,004/0,003.

Fig. 5.24 – Relação entre E_g e n_D para 97 compostos ajustada conforme a equação $E_g=100/e^n$. E_g estimado para géis aditivados com: cobre (a) e (d) e formamida (c) e cobalto (b), conforme Tabelas 5.2, 5.5 e 5.6.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Tipos comuns de vidros comerciais [Van Vlack, 1984].

Tabela 3.2 - Coeficiente linear de dilatação linear [Begunov, 1976].

Tabela 4.1 – Matriz dos experimentos

Tabela 5.1 - Propriedades estruturais de géis de sílica dopados com cobre, tratados a 80 °C e 120 °C.

Tabela 5.2 - Propriedades estruturais e ópticas de géis dopados com cobre.

Tabela 5.3 - Propriedades estruturais de géis de sílica dopados com cobalto, tratados a 80 °C e 120 °C.

Tabela 5.4 - Propriedades estruturais de géis de sílica aditivados com formamida.

Tabela 5.5 - Propriedades estruturais e ópticas de um gel de sílica aditivado com formamida.

Tabela 5.6 - Propriedades estruturais e ópticas de um gel aditivado com formamida e dopado com cobalto.

Tabela 5.7 - Propriedades estruturais de géis de sílica aditivados com formamida e dopados com cobre e cobalto, tratados a 120 °C.

LISTA DE NOTAÇÕES

c	Velocidade da luz no vácuo – 300000 km/s
D	Diâmetro equivalente
D_p	Diâmetro de poros
d	Espessura de um corpo de prova
e	Deslocamento de um raio refratado num vidro plano
E_g	Energia necessária para que o elétron passe da banda de valência para a banda de condução. “Gap” de energia
g	Constante gravitacional – 9,81 m/s ²
h	Constante de Planck – 6,62628 x 10 ⁻³⁴ J.s
I	Intensidade da luz após atravessar a espessura “d” de um corpo de prova
I_0	Intensidade da luz incidente no corpo de prova
i_1	Ângulo de incidência à aresta 1
i_2	Ângulo de refração à aresta 1
i_3	Ângulo de incidência à aresta 2
i_4	Ângulo de refração à aresta 2
i_5	Ângulo de prolongamento à aresta 1
J	Momento angular total
k	Índice de absorção da luz
L	Comprimento de um corpo de prova
L	Momento angular orbital
l	Caminho óptico
m_1	Massa do componente 1
m_n	Massa do enésimo componente
m_t	Massa total
M	Peso molecular
N_0	Número de Avogadro – 6,02252 x 10 ²⁶ kmol ⁻¹
n	Índice de refração para o espectro de sódio ou hélio. O mesmo que n_D
n_D	Índice de refração para o espectro do sódio (589,3nm), conforme Begunov [1976] e Kingery [1976], ou para o hélio (587,6nm) conforme Edmund Scientific Company [1998]

n_C	Índice de refração para o hidrogênio (486,1nm)
n_F	Índice de refração para o hidrogênio (656,3nm)
n_o	Índice de refração ordinário do quartzo
n_e	Índice de refração extraordinário do quartzo
R	Refratividade
R1	Refratividade do componente 1
Rn	Refratividade do enésimo componente
Rt	Refratividade total
R_∞	Refratividade molecular
r	Raio
S	Giro líquido
S	Área
s	Caminho geométrico da luz
Sp	Área superficial específica
v	Velocidade de sedimentação
V1	Volume do componente 1
Vn	Volume do enésimo componente
v_m	Velocidade da luz no meio considerado
V_a'	Volume de poros por unidade de massa
V_p	Volume total de poros
V_p	Fração volumétrica de poros
V_s	Fração volumétrica da fase sólida
W	Energia de um fóton

Letras Gregas

α	Ângulo de incidência quando referido ao ângulo com a normal à superfície de separação de dois meios.
α	Polarizabilidade
β	Ângulo de saída quando referido ao ângulo com a normal à superfície de separação de dois meios
γ	Dispersão parcial relativa

γ_{LV}	Tensão líquido-vapor
θ	Ângulo de contato
Δ	Dispersão de um vidro
Δt	Variação de temperatura
ϵ_0	Constante dielétrica do vácuo – $1/4\pi$ para sistema esu, $8,854 \times 10^{-12}$ para o sistema mks
η	Coefficiente de viscosidade
λ	Comprimento de onda (nm)
μ	Coefficiente de absorção da luz
v_D	Coefficiente de dispersão ou Número Abbe ou Dispersão relativa recíproca
ρ	Densidade
ρ_1	Densidade do componente 1
ρ_n	Densidade do enésimo componente
ρ_a	Densidade aparente
ρ_s	Densidade do sólido
ρ_p	Densidade dos poros
ρ_m	Densidade do meio
σ	Ângulo de aresta de um prisma
ν	Frequência de uma onda eletromagnética
$\Delta\chi^*$	Diferença de eletronegatividades
$\chi^*_{\text{ânion}}$	Eletronegatividade óptica do ânion
$\chi^*_{\text{cátion}}$	Eletronegatividade óptica do cátion
ω	Ângulo de desvio total em um prisma após as refrações nas superfícies de entrada e saída
$\omega_{\text{mín}}$	Menor ângulo de desvio num prisma para um raio incidente qualquer

GLOSSÁRIO

ABBE: Dr. Ernest Abbe, físico, admitido por volta de 1866 na oficina de Carl Zeiss para trabalhar na fabricação de lentes para microscópios para o laboratório da Universidade de Jena. Mais tarde (1875) parceiro e fundador da “Carl Zeiss Stiftung”, fundação, única proprietária das empresas Zeiss, após sua morte.

ABERRAÇÃO CROMÁTICA: Variação da distância focal de uma lente de acordo com o comprimento de onda. Ao atravessar uma lente, a luz branca sofre uma dispersão diferencial, desse modo, por exemplo, o ponto focal do comprimento de onda azul será diferente do ponto focal do comprimento de onda vermelho.

ABERRAÇÃO ESFÉRICA: Supondo um feixe de luz monocromático e paralelo ao eixo central de um espelho ou lente, os raios mais externos convergirão mais próximos à lente que os internos. A essa diferença de posição no foco é dado o nome de aberração esférica.

ABSORÇÃO (de uma radiação eletromagnética): Decréscimo na intensidade do feixe (de luz, raios-X, elétrons, etc) quando atravessando um corpo qualquer. Em muitos casos, comprimentos de onda específicos ou energias são preferencialmente absorvidas, formando a base da espectroscopia por absorção. [A.S.M. 1986].

ANÁLISE DE FOUCAULT: Permite visualizar as imperfeições da superfície de um espelho ou lente de modo a poder corrigi-las por meio de polimento. A precisão da superfície está relacionada com o comprimento de onda usada. Geralmente tal precisão vem escrita então como uma fração deste comprimento de onda. Ex.: $\lambda/4$, $\lambda/8$, $\lambda/12$. Basicamente parte-se do princípio que diz que “todo raio que parte do centro de curvatura de uma esfera retorna para o mesmo ponto”. Fazendo-se um pequeno deslocamento lateral da fonte emissora da luz é possível observar o retorno da luz e fazer a análise qualitativa da superfície quanto à localização das imperfeições e quantitativa quanto à sua profundidade desde que se conheça o comprimento de onda utilizado na análise.

ANISOTROPIA ÓPTICA: Mudança das propriedades ópticas do material de acordo com a mudança de direção do feixe de luz. Cabe ressaltar que a ordenação atômica responsável pela diferença de propriedades ópticas segundo a direção elegida também é responsável pelas diferenças de propriedades mecânicas como por exemplo a dilatação diferencial de certos cristais. Ex.: CsCl, NaCl. (Ver isotropia óptica).

A.S.M.: American Society for Metals. Sociedade Americana para Metais.

ATENUAÇÃO: Perda de potência de um sinal ao longo de sua propagação. Em geral é medida em dB ou dB/km. As principais causas de atenuação em uma fibra óptica são devidas à absorção por impurezas ou por íons OH⁻, espalhamento por irregularidades na deposição do material, trincas, deformações ou ainda devido a fatores externos, como emendas e conexões aos equipamentos.

C

CAOS – Ciência surgida em meados da década de 70 que busca compreender os fenômenos físicos não lineares.

COALESCIMENTO: É definido, de acordo com o Metals Handbook da A.S.M. como sendo qualquer processo de aquecimento e resfriamento que produza uma forma de carboneto arredondada e globular. Neste estudo, entenda-se, a formação de aglomerados globulares de sílica.

CONSTANTE DE PLANCK: $h = (6,62628 \pm 24 \times 10^{-6}) \times 10^{-34}$ J.s – É a base do princípio da incerteza, Hawking [2001]. O produto das incertezas da posição e velocidade deve ser maior do que a constante de Planck. É representada pelo símbolo h.

COMPRIMENTO DE ONDA: λ [nm] Distância percorrida em um ciclo pela frente de onda. Pode ser calculado pela divisão da velocidade de propagação da onda por sua frequência. (Ver também número de onda).

CONNECTIVIDADE: Representa o número de vezes que um corpo pode ser seccionado e ainda assim manter-se conectado.

D

DENSIDADE ÓPTICA: É o logaritmo do inverso do fator de transmissão T. $D = \log 1/T$.

DISPERSÃO: A causa de limitações de largura de banda numa fibra. A dispersão causa o alargamento dos pulsos ao longo do comprimento da fibra, resultando em distorção do sinal transmitido.

DISPERSÃO CROMÁTICA: Dispersão causada pela diferença de velocidade dos diferentes comprimentos de onda que compõem o espectro da luz transmitida.

DISPERSÃO MODAL: Dispersão causada devido aos diferentes modos (caminhos) de propagação em uma fibra óptica multimodo. Cada comprimento de onda viajará pelo caminho óptico obedecendo ao princípio de Fermat.

DISPERSÃO DE RAYLEIGH: Espalhamento da luz causado pela presença de partículas ou porosidades com tamanhos menores que o comprimento de onda. [A.S.M. 1986]. É uma das principais causas da atenuação de uma fibra óptica.

DOPAGEM: Introdução de um elemento dopante à sílica, para mudar suas características físico-químicas, índice de refração, propriedades estruturais, etc, tendo como principal controle a concentração do elemento dopante.

DOPANTE: Substância usada na dopagem.

E

ESPECTRO: Frequências que compõem uma onda eletromagnética.

F

FASE: Porção química e fisicamente homogênea de matéria, delimitada por uma interface.

FENDA: Abertura pela qual a luz passa após sua emissão pela fonte. A pontualidade da fonte será fator desta abertura, significa que quanto mais fechada maior será a precisão de uma correção óptica. A abertura em equipamentos automáticos tipo UV/VIS é determinada por um sensor que regula sua abertura, nestes equipamentos podemos também forçar determinada abertura. Inglês: “slit”. Espanhol: “rendija”.

FREQUÊNCIA: ν [Hz],[s⁻¹]. Número de ciclos de uma onda por uma unidade de tempo.

FOUCAULT, Jean Bernard Leon: (1819-1868). Físico francês. Aperfeiçoou a técnica de medição da velocidade absoluta da luz. Demonstrou que a terra gira em torno do próprio eixo, com o auxílio de um pêndulo e de um giroscópio. Lançou as bases da análise e correção das superfícies para telescópios. Na época os espelhos eram metálicos passando então a serem de vidro recobertos com prata. Aperfeiçoou a técnica que leva seu nome, análise de Foucault, em 1857.

G

GAP: Intervalo de valor proibido de energia que separa a banda de valência da banda de condução.

GEL: Um dos tipos de sistemas coloidais que apresenta uma fase dispersora líquida e uma fase dispersa sólida. Tem propriedades semelhantes às dos sólidos. Denomina a

fase final em que ocorre a imobilização das partículas geradas no processo por suas interconexões umas com as outras.

GIGA (G): Unidade que equivale a 1 bilhão = 10^9 . Ex.: 1 GHz = 10^9 Hertz.

H

HITC: (1,1',3,3',3'- iodeto de hexametilindotricarbocianina. Aditivo orgânico usado como corante para estudo de propriedades ópticas da sílica.

HERTZ: Unidade de medida de frequência. 1 Hz é igual a 1 ciclo por segundo.

I

ÍNDICE DE REFRAÇÃO: Propriedade de um meio de transmissão óptico, correspondente à proporção entre a velocidade da luz no vácuo e a sua velocidade no meio de transmissão.

INTERFERÊNCIA: Fenômeno resultante do reforço ou atenuação das oscilações de uma onda mecânica ou eletromagnética observável sob condições especiais.

ISOTROPIA ÓPTICA: Relaciona-se com a direção de propagação da luz no material. As propriedades ópticas não mudam com a mudança de direção do feixe incidente. Os materiais isotrópicos não mostram diferença entre a luz polarizada e a transmitida normalmente, possuindo índice de refração único que independe do plano de vibração do iluminante. Ex.: vidro, cristais cúbicos e alguns tipos de plásticos.

M

MEGA (M): Unidade que equivale a 1 milhão = 10^6 . Ex.: 1 MHz = 1×10^6 Hertz.

MICRÔMETRO (μm): Unidade de medida que equivale a um milionésimo. Ex.:
 $1 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-6}$ metro.

MICROONDA: Qualquer onda eletromagnética com frequência acima de 890 MHz. Normalmente dividida em três partes: UHF, SHF e EHF.

N

NANÔMETRO (nm): Unidade de medida que equivale a um bilionésimo. Ex.:
 $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9}$ m.

NÚMERO DE ONDA: (ν) [cm^{-1}] Quando λ é medido em cm o número de onda é dado por: $\nu = 1/\lambda$. Para λ dado em nm e μm o número de onda pode ser calculado, respectivamente, como: $\nu = 10\,000/\lambda$ e $\nu = 10\,000\,000/\lambda$.

NÚMERO DE ABBE: (ν_D) O mesmo que coeficiente de dispersão ou dispersão relativa recíproca. Número usado num gráfico $n \times \nu_D$ para classificação dos vidros.

O

ÓPTICA REFRACTIVA: Baseia-se na formação da imagem que passa por uma lente. Traz em si os problemas inerentes à refração tais como a aberração cromática e inerentes às superfícies tais como a aberração esférica.

ÓPTICA REFLETIVA: Baseia-se na formação de imagem que reflete em uma superfície que pode ser esférica, parabólica, elíptica, hiperbólica e plana quando conjugada com uma das anteriores. Neste caso a superfície plana não deve alterar significativamente a imagem, apenas direcioná-la.

P

PARÂMETROS TOPOLÓGICOS: Parâmetros relacionados às propriedades geométricas. Topologia: do Gr. τόπος, lugar + λόγος, tratado. Definição: (s.f.) ramo da Matemática que estuda as propriedades de figuras geométricas que não mudam quando a forma da figura é submetida a sucessivas deformações. A topologia é o estudo de parâmetros que envolvem contagem e, conforme a definição acima, que não afetam a forma do corpo. São exemplos de parâmetros topológicos: número e conectividade.

PÓS COLOIDAIS: Denominação atribuída a qualquer substância dispersa na forma de partículas maiores do que átomos ou moléculas comuns, cujas dimensões variam de 1 nm a 100 nm. Para maior precisão de conceito, em vez de caracterizar-se a partícula por sua dimensão, leva-se em conta que o número de átomos que a partícula coloidal pode ter, que é de 1×10^3 a 1×10^9 átomos.

R

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA: Emissão ou propagação de energia sob a forma de onda eletromagnética.

RADIAÇÃO ÓPTICA: Radiação que engloba a luz visível, infravermelha, ultravioleta e raios-X, correspondendo a uma faixa de comprimentos de onda de aproximadamente 4 nm a 1 mm.

S

SCHOTT: Dr. Otto Schott, químico, convidado por Zeiss em 1884 para melhorar a qualidade dos vidros usados nos microscópios fabricados pela Zeiss.

SÍLICA: Dióxido de silício. (SiO_2).

SÍLICA DOPADA: É a matriz obtida através da metodologia sol-gel, contendo pequenas porcentagens de outros componentes químicos capazes de alterar propriedades estruturais e ópticas tais como índice de refração , cor, transparência, etc.

SINÉRESE: Contração.

SOL: Suspensão diluída. Denomina a fase que precede a gelação no processo sol-gel, ou a fase em que não existe total imobilização das partículas geradas no processo. Se estas partículas geradas não se interconectarem e se precipitarem serão chamadas de partículas coloidais (1 nm a 100 nm).

SOL-GEL: Rota química empregada atualmente para obtenção de vidros, cerâmicas, metais revestidos com filmes finos de vidro ou cerâmica, etc. Geralmente parte-se de um componente básico (precursor), que é hidrolisado e catalisado de modo a aumentar as reações de policondensação. A catálise pode ser ácida ou básica. Em nosso caso, usamos o precursor tetraetilortosilicato (TEOS), hidrólise com água deionizada e álcool e catálise com ácido nítrico. Como aditivo foi usada a formamida e como dopantes os nitratos de cobre e de cobalto.

T

TESTE DE FOULCAULT: Partindo do princípio físico que diz que todo raio que sai do centro de curvatura de um espelho esférico retorna ao mesmo ponto, este teste interpreta as imagens obtidas pelo corte do cone de luz de retorno nas proximidades do centro de curvatura. (Ver figura 3.18).

Z

ZEISS, CARL: (1816-1888). Inventor e industrial alemão. Especializado em mecânica de precisão, fundou em 1846, uma pequena oficina de precisão para fazer equipamentos para o laboratório da Universidade de Jena. Por volta de 1866 alcançou fama mundial pela qualidade de seus microscópios.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da concentração e da temperatura nas propriedades estruturais de géis de sílica dopados com nitrato de cobre e de cobalto obtidos a partir da metodologia Sol-Gel e caracterizá-los tendo em vista possíveis aplicações ópticas. As amostras foram preparadas a partir da hidrólise e condensação do precursor tetraetilortossilicato (TEOS) em etanol e água deionizada e dopadas com nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nas razões molares crescentes de TEOS/nitrato de cobre iguais a 0,0085, 0,0425 e 0,085 e TEOS/nitrato de Cobalto iguais a 0,007, 0,035 e 0,07. Como catalisador foi usado o ácido nítrico (HNO_3), o pH inicial da síntese foi de 1,5. Como aditivo foi usada a formamida (HCONH_2), usada nas razões molares crescentes de TEOS/Formamida iguais a 0,013, 0,038 e 0,064. As amostras depois de preparadas foram agrupadas e passaram por igual tratamento térmico. Diferentes densidades puderam ser obtidas e foi possível observar a diferença entre o material básico e o efeito que as diferentes concentrações dos dopantes causaram nos géis. Através de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier foi possível analisar os vários picos de absorção das principais ligações entre Si-O e Si-O(H). A análise dos espectros de transmissão UV-VIS-NIR permitiu verificar as características de filtro de cor de cada amostra e observar a janela de transparência para cada amostra. A picnometria de hélio juntamente com resultados do BET permitiram calcular a densidade aparente, que serviu de base para o cálculo da refratividade final dos materiais juntamente com o índice de refração medido. O “gap” do material pôde então ser estimado, sendo apresentado na forma de um gráfico $E_g \times n$.

ABSTRACT

The goal of this work was to study the influence of concentration and temperature of reagents on structural properties of sol-gel silica xerogels doped with copper nitrate and cobalt nitrate obtained by sol-gel methodology and to characterize them in aiming future optical applications. The samples were prepared by hydrolysis and condensation of (TEOS) in alcohol (ethanol) and deionized water. Three samples were doped with copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and cobalt nitrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), in the crescent molar ratios of TEOS/dopant of 0.0085, 0.0425 and 0.085 and 0.007, 0.035 and 0.07, respectively. As catalyst we used nitric acid and the initial pH of sols during the synthesis was 1.5. As additive we used formamide in the crescent molar ratios of TEOS/formamide of 0.0013, 0.038 and 0.064. The samples were always grouped and treated in the same way. Different densities were obtained and it was possible to observe the differences between the basic and doped samples. Using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) it was possible analyze the absorption peaks of the principal bonds of Si-O and Si-O(H). Using visible-near infrared spectroscopy it was possible to verify the characteristic filter color of the samples and the visible window was measured for each sample. The structural properties obtained by helium pycnometry, the porosity evaluated by nitrogen gas adsorption and the refractive index (n), were used to evaluate the final refractivity of samples. The gap energy “Eg” was then estimated and presented in an Eg x n graphic.

Keywords: sol-gel; density; optical applications; nitrate; copper; cobalt; FTIR; UV-VIS-NIR.

1. INTRODUÇÃO

A partir do desenvolvimento das técnicas de fusão dos materiais vítreos (egípcios - 2500 a.C.), foi possível desenvolver recipientes para uso doméstico [Barsa 1999]. A lenta difusão dessa técnica levou milênios, até que no século XIX surgiram as primeiras aplicações ópticas do vidro obtido dessa maneira. Com certeza durante esse período a formação de imagens foi observada. Bolas de vidro podem ter sido usadas para produzir fogo. Cristais de quartzo foram trabalhados (técnica de percussão) e usados como pontas de flecha para a caça e nessa época a difração deve ter sido observada.

As estruturas presentes na natureza começaram a ser entendidas tanto em grau micro (meados do século XV) quanto em grau macro (início do século XVII).

Com o desenvolvimento da mecânica de precisão, da abrasão, do polimento e o conhecimento químico dos vidros (Zeiss, Abbe e Schott, 1884), a óptica refrativa permitiu um rápido desenvolvimento das ciências correlatas ao seu uso.

Por muitos anos a óptica refrativa foi a responsável direta pela expansão do conhecimento humano nas análises microscópicas, mas foi superada em praticidade a partir de Newton (1668) pela óptica reflectiva nas aplicações astronômicas [Begunov 1976].

A óptica do espelho primário de um telescópio refletor newtoniano utiliza apenas uma superfície óptica e a única aberração a ser corrigida é a esférica. Quando comparadas com um telescópio refrator as dificuldades construtivas deste telescópio são sete vezes menores se levarmos em conta: o número de superfícies deste telescópio a serem corrigidas (4), a aberração cromática (1), o peso total maior (1) e o controle da composição química dos vidros (1), inviabilizando quase que totalmente uma aplicação deste tipo de óptica na atualidade, principalmente para telescópios de grande porte.

Hoje com o surgimento da técnica sol-gel possibilitando obter vidros com alta pureza, controle químico adequado, menor gasto energético no processo que utiliza precursores

organometálicos (densificação realizada a 1200 °C), por si só já é um enorme ganho para a óptica refrativa [Hench e Vasconcelos 1990]. Acrescente-se a isso a possibilidade de controle estrutural a nível nanométrico e em consequência temos uma grande possibilidade de obter vidros com características ópticas controladas já no início do processo produtivo.

Um dos grandes campos de aplicação da metodologia sol-gel são as aplicações ópticas, por isso o entendimento do comportamento óptico para estes materiais é um dos pontos básicos, a serem alcançados no domínio desta metodologia. Tais aplicações envolvem geralmente um grande aporte financeiro, justificando o uso de novas tecnologias para atender em princípio a aplicações específicas e “a posteriore” poderem ser comercializadas.

Estudar um parâmetro, tal como o índice de refração, pode ajudar a conhecer o grau de homogeneidade do material obtido. Entender como a variação de porosidade e o uso de aditivos afetam as propriedades ópticas de transmissão, absorção e reflexão dos materiais ópticos obtidos via sol-gel pode ajudar a desenvolver novos tipos de vidros com aplicações específicas.

Otimizar a metodologia para atender tais aplicações oferece uma boa perspectiva de inserção neste campo para o nosso país, já que nossa indústria óptica é incipiente.

2. OBJETIVOS

Estudar as características ópticas de transmissão na região do visível e do infravermelho próximo e a absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier de materiais obtidos via sol-gel com o precursor tetraetilortossilicato (TEOS) e avaliar a porosidade, a densidade verdadeira e medir o índice de refração destes materiais, visando estabelecer correlações entre parâmetros ópticos e estruturais e avaliar o uso destes materiais para uso na óptica refrativa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS VIDROS

A unidade primária de um silicato é o tetraedro de silício “SiO₄”, no qual um átomo de silício é coordenado por quatro átomos de oxigênio (Figura 3.1).

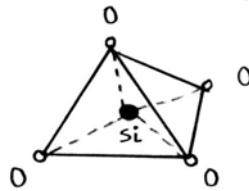


Fig. 3.1 - Unidade fundamental dos silicatos.

As forças de união entre estes átomos são intermediárias entre covalentes e iônicas. Cada oxigênio possui apenas sete elétrons em sua camada eletrônica mais externa, ao invés de oito. Neste contexto, existem duas formas do oxigênio superar sua deficiência de elétrons: 1) Um elétron é obtido de outros átomos metálicos. Neste caso, aparecem íons SiO₄⁴⁻ e Metal⁺. 2) Cada oxigênio compartilha um par de elétrons com um segundo átomo de Si. Neste caso formam-se grupos múltiplos de coordenação tetraédrica. O oxigênio compartilhado é a ponte de oxigênio. [Van Vlack 1984].

Cadeias de silicatos – Com o SiO₂ puro não existem íons metálicos e todo átomo de oxigênio situa-se entre dois átomos de silício (e todo átomo de silício está entre quatro átomos de oxigênio).

De acordo com Van Vlack [1984], os principais vidros comerciais são silicatos. A principal característica de um vidro é que eles não são cristalinos, isto é, não possuem ordem em suas cadeias quando analisados a longo alcance.

Esta falta de organização atômica a longas distâncias vem sendo estudada a nível nanométrico e conforme Hench [1990] seu entendimento pode ser feito através de modelagem geométrica, onde os parâmetros topológicos ocupam um papel de destaque. Conforme Hench [1990, 1992] existem vários tipos de vidros de sílica, classificados numericamente como tipo I, II, III, IV, V e VI, tendo como base o processo usado para a obtenção de cada um.

Tipo I – Fusão de cristais de quartzo.

SiO_2 (quartzo) \rightarrow Aquecimento em forno elétrico em vácuo \rightarrow SiO_2 (vidro)

Tipo II – Fusão de cristais de quartzo.

SiO_2 (quartzo) \rightarrow Aquecimento em forno a chama \rightarrow SiO_2 (vidro)

Tipo III – Hidrólise da fase-vapor do tetracloreto de silício

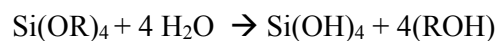
Tipo IV – Oxidação do tetracloreto de silício e sua fusão elétrica ou por plasma

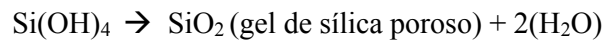
Tipo V – Gelação de soluções coloidais de silicatos alcalinos com densificação total (1500 a 1720 °C).

Hidrólise e condensação de precursores organometálicos com plena densificação (1150 a 1200 °C)



Tipo VI - Hidrólise e condensação de precursores organometálicos com densificação parcial (600 a 950 °C)





Quando lidamos com a óptica refrativa, um dos pontos mais importantes é que não existam flutuações no índice de refração de ponto para ponto no material. Quando isto ocorre dizemos que o material é isotrópico, o ocorre quando temos cristais cúbicos ou quando temos uma desordem estrutural da rede de sílica fazendo com que as propriedades não mudem com a direção de propagação da luz no material. A anisotropia, por outro lado, ocorre quando temos outros cristais (não cúbicos), quando a estrutura cristalina é ordenada ou quando conforme King [1992], existe desordem estrutural com flutuação do índice de refração de ponto a ponto devido a uma não densificação completa de um gel de sílica.

Em vidros comuns que contêm soda e cal, menos de três quartos dos átomos de oxigênio formam pontes entre os tetraedros. Conforme Van Vlack [1984] os óxidos como CaO e Na₂O ao serem introduzidos nos vidros, fornecem cátions para a estrutura e oxigênios negativos não formadores de ponte. Tais oxigênios se ligam a apenas um átomo de silício. O efeito desta presença maior de cátions será a redução da energia de ativação requerida para a movimentação atômica necessária à fluidez do vidro líquido. Assim o vidro resulta num estado termoplástico a altas temperaturas podendo ser moldado com facilidade.

Tal adição de elementos irá facilitar o uso comercial destes vidros, mas restringirá seu emprego para fins ópticos onde será requerido um baixo coeficiente de dilatação, principalmente na óptica refletiva.

Os vidros do tipo Pyrex[®] (CGW 7740) são borossilicatos, com composição: 81SiO₂, 13B₂O₃, 4Na₂O e 2Al₂O₃, conforme Zang e Pantano [1992], porém conforme Van Vlack [1984], existem milhares de combinações possíveis de serem obtidas para a fabricação dos vidros a partir de um número também grande de componentes e proporções. A Tabela 3.1 mostra algumas categorias de vidros comerciais.

Tanto os borossilicatos [Zang e Pantano 1992 e Janavicius e outros 1992] quanto outros tipos de vidros podem ser obtidos a partir da metodologia sol-gel. Estes vidros podem ter suas propriedades (mecânicas, físicas e químicas), controladas de diversas maneiras. Podem, por exemplo, serem reforçados com fibras [Pantano 1992], podem ser obtidos na forma de partículas [Janavicius e outros 1992], podem ser dopados com diversos sais contendo cátions, entre eles, o nitrato de cobre [Paulose e outros 2002, Silva e Navarro 1988 e Fugimoto e Nakatsuka 1997], o nitrato de cobalto [Orgaz e Rawson 1986 e Boos e outros 1994], além de poderem ser aditivados, por exemplo, com formamida, de modo a controlar o processo de secagem dos géis obtidos [Lenza e Vasconcelos 2003, Lenza e Vasconcelos 2001, Viart e Rehspringer 1996, Orצל e outros 1988].

Tabela 3.1 - Tipos comuns de vidros comerciais [Van Vlack, 1984].

Componentes, % em peso							
Tipo	SiO₂	Na₂O	CaO	Al₂O₃	B₂O₃	MgO	Exigências
Janelas	72	14	10	1		2	Alta durabilidade
Laminados (Arquitetura)	73	13	13	1			Alta durabilidade
Recipientes	74	15	5	1		4	Trabalhabilidade e resistência química
Bulbos lâmpadas	74	16	5	1		2	Facilidade de manejo
Fibras	54		16	14	10	4	Baixa alcalinidade
Pyrex®	81	4		2	12		Baixa expansão térmica, baixa troca iônica
Sílica fundida	99						Expansão térmica muito baixa

3.2 MÉTODOLOGIA SOL-GEL

A metodologia de produção de vidros via sol-gel surgiu em torno de 1800 com Ebelman e Graham e foi abandonada nesta época por problemas técnicos de processamento na etapa de secagem, que levava em torno de 1 ano. O estudo do método foi retomado a partir de 1950 tendo sido reconhecida como promissora por McCarthy e colaboradores [1971]. [Hench e Vasconcelos 1990].

Iler [1979], pioneiro no trabalho com química da sílica, inicialmente produziu pós de sílica denominados comercialmente como esferas “Ludox[®]”.

Stober e colaboradores [1968] usaram amônia como agente catalisador para reações de hidrólise para tetraetilortossilicato (TEOS), trazendo assim controle sobre ambos parâmetros de tamanho e forma dos pós. Estes eram funções das concentrações iniciais de água e amônia do tipo de alcóxido, do tipo de álcool misturado e da temperatura de reação.

O controle desses parâmetros, tão enfatizado para obtenção de pós-coloidais, no início dos estudos, é também fundamental para obtenção dos vidros.

A gelação dos pós-coloidais (obtidos pelo processo sol-gel) é descrito por Hench e Vasconcelos [1990] como o primeiro dos três métodos para obtenção de monólitos de géis de sílica.

O segundo método consta de hidrólise e policondensação de precursores sob condições hipercríticas de secagem em autoclave, onde os líquidos dos poros são substituídos por álcool e posteriormente eliminados. Não há redução de volume pois as pressões de vapor e de líquido estão em equilíbrio. Por este método obtém-se os chamados aerogéis que podem ter até 98% em volume de vazios e densidades muito baixas, da ordem $0,08 \text{ g/cm}^3$.

O terceiro método é similar ao segundo, exceto pelas baixas pressões no processo. As forças capilares envolvidas no processo causam redução do volume, conseqüentemente, um maior controle no processo é necessário para prevenir a quebra proveniente das tensões geradas no processo. Por esse método são produzidos os xerogéis.

3.2.1 MISTURA

No primeiro método, o principal cuidado é a prevenção da precipitação, para isto controla-se o pH. No segundo e terceiro métodos é feita a hidrólise e policondensação de um precursor metalorgânico apropriado sob condições ácidas ou básicas, de modo a formar a solução.

Nos estágios iniciais da formação dos géis a relação $H_2O/TEOS$ é um fator determinante na variação da entalpia da reação. Existe uma alta dependência para a relação $H_2O/TEOS$ até 2 quando esta dependência passa a ser praticamente constante até 16. Fleming e outros [1992]. (Figura 3.2).

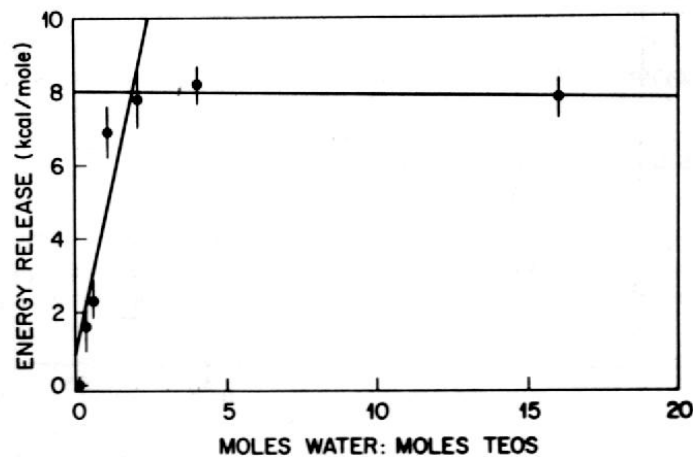


Fig. 3.2 – Gráfico de Energia x Relação $H_2O/TEOS$ [Fleming e outros 1992].

Uma vez formada, a solução é despejada em recipiente com a forma desejada para se transformar em gel.

No segundo e terceiro métodos é usado um precursor $\text{Si}(\text{OR})_4$ onde R pode ser CH_3 , C_2H_5 , etc, hidrolisado por mistura com água. Após as reações de condensação e hidrólise surgem ligações chamadas silanol e siloxana representando, respectivamente, $-\text{Si}-\text{OH}$ e $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Assim, os poros estão preenchidos por uma mistura de álcool e água. Nesta etapa as variáveis que controlam a cinética das reações são: temperatura, natureza ácida ou básica, concentração de aditivos, solvente, precursores e pressão, no caso dos aerogéis.

3.2.2 VAZAMENTO

A moldagem é feita geralmente em recipientes plásticos, pois existe a tendência de reação com metais e cerâmicas. A peça geralmente mantém as proporções das suas formas inalteradas. Desse modo pode-se prever o tamanho final da peça conhecendo-se a taxa de contração que ocorre durante o processo.

A moldabilidade dos géis de sílica obtidos pelo método polimérico é muito boa. Por este método pode-se produzir, por exemplo, lentes de Fresnel com a vantagem de terem o coeficiente de expansão menor e uma maior estabilidade quando expostas à radiação. Pode-se também obter peças com a forma final desejada, desde que se saiba o fator de redução que ocorre durante a densificação. [Hench e outros 1992].

3.2.3 GELAÇÃO

O ponto de gelação, t_{gel} , é definido como o ponto no qual a ligação no sol forma uma rede tridimensional capaz de suportar tensões elasticamente. Neste momento a fase sólida está permeada pela fase líquida que preenche os poros. [Hench 1992].

A catálise ácida produz estruturas com braços curtos de tendência linear, enquanto que a catálise básica mostra estruturas altamente ramificadas. [Hench 1992],

Resultados obtidos por Himmel e colaboradores [1987] sugerem que para géis de sílica via alcóxidos existem três níveis de estruturas formadas pelas partículas primárias.

Iniciando com partículas primárias de 2 nm, depois estas se aglomerando em partículas secundárias de 6 nm de diâmetro que contêm 10-13 partículas primárias. O ponto de início da gelação ocorre quando estas partículas secundárias se unem tridimensionalmente.

Davis e colaboradores [1988] mostraram que existe maior estabilidade para aglomerados contendo entre 3 e 6 tetraedros de silício (Fig.3.1), sendo o ponto de menor energia o aglomerado com 5 tetraedros.

As medidas de viscosidade podem perturbar as reações do sistema. Wonorahardjo [2000]. A espectroscopia FTIR mostra-se mais interessante por ser não invasiva, podendo ser usada antes e após a gelação, porém conforme Niznasky e Rehspringer [1995], não é possível uma indicação clara do ponto de gelação.

A espectroscopia ^{29}Si NMR mostra-se como uma ferramenta estrutural poderosa para determinar a coordenação nos sistemas durante a condensação, entretanto, durante as últimas fases de ligação necessárias para tornar o gel contínuo o espectro ^{29}Si NMR não se altera substancialmente e novamente não existe um indicador claro do ponto de gelação.

Ainda não existe um completo entendimento a nível molecular das modificações que ocorrem na estrutura quando ocorre a gelação, que é um ponto teórico, definido a partir da mudança de direção da curva de relaxação T versus tempo e segundo Wonorahardjo [2000], as medidas de relaxação por espectroscopia ^2H NMR dos solventes D_2O e CD_3OD , mostra-se como uma poderosa técnica para monitorar as reações que ocorrem nos sistemas com TMOS.

3.2.4 ENVELHECIMENTO

O termo envelhecimento envolve vários processos que ocorrem após a gelação: polimerização, sinérese, coalescimento e transformação de fase. [Hench e Vasconcelos

1990]. A polimerização aumenta a conectividade por meio de reações de poli-condensação, explicada pela presença de grupos hidroxila.

3.2.5 SECAGEM

De modo a obter um material mecanicamente estável para ser manuseado, o líquido contido na rede do gel deve ser retirado por evaporação (secagem).

Para obter grandes componentes ópticos, pela metodologia sol-gel, é essencial controlar: 1) razão de secagem, 2) defeitos durante o envase, 3) remoção da água quimicamente adsorvida antes de iniciar o fechamento dos poros na densificação. [Hench e outros 1992].

A remoção de água durante a fase em que os poros estão preenchidos e aquela em que começam a ficar vazios é crítica, pois é o momento em que podem ocorrer tensões e de conseqüência trincas. Para prevenir que o gel trinque é necessário controlar a razão de remoção da água neste período. [Hench e outros 1992].

Duas maneiras de secar são possíveis, produzindo então dois tipos diferentes de produtos: aerogéis e xerogéis. No caso de aerogéis o líquido dos poros é substituído por álcool (usualmente metanol), e levado à autoclave. Na autoclave as pressões de vapor e do líquido estão em equilíbrio, eliminando as forças capilares e não ocorrendo conseqüentemente a redução de volume durante o processo. Já no processo de produção de xerogéis existe a redução de volume e as pressões desenvolvidas internamente aos poros são da ordem de 100 MPa a 200 Mpa. [Hench e Vasconcelos 1990]. Desse modo um controle intensivo do aquecimento deve ser exercido para evitar a quebra.

As forças capilares em poros insaturados podem ser demonstradas se supomos uma distribuição uniforme de poros. [Scherer 1992]. A pressão capilar, P_c é dada pela equação

$$P_c = -\gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) \cdot S_p / V_p, \quad (3.1)$$

Onde : γ_{LV} é a tensão líquido-vapor,
 θ é o ângulo de contato,
 S_p é a área superficial específica,
e V_p é o volume específico de poros.

3.2.6 ESTABILIZAÇÃO

Os vidros do tipo VI, opticamente transparentes, podem ser usados para fabricar uma variedade de dispositivos ópticos diferenciados devido à sua característica de alta área superficial (>400 m²/g). Polímeros podem ser usados para impregnar os poros. Nestes poros existe uma alta concentração de pontes de silanol, -Si-OH, que os tornam instáveis quimicamente, de modo que, se quisermos estabilizar a estrutura, devemos reduzir a concentração destas pontes abaixo de um nível crítico. [Hench e Vasconcelos 1990].

Existe também a instabilidade térmica devido à grande área superficial que sendo reduzida também abaixo de um nível crítico permitirá que o material seja usado sem sofrer mudanças estruturais. Os dois mecanismos de estabilização estão inter-relacionados devido aos efeitos que as pontes de silanol e a água adsorvida quimicamente exercem sobre a estrutura.

Para conseguir densificação completa é necessário antes eliminar a água adsorvida quimicamente nos poros de modo a evitar sua expansão e quebra da estrutura.

3.2.7 DENSIFICAÇÃO

A densificação da estrutura formada depende inicialmente do tamanho dos poros e da área superficial. Géis obtidos pelo método de soluções coloidais (tipo V) com poros grandes demandam maiores temperaturas de densificação do que aqueles obtidos pelo método sol-gel (método polimérico), devido à uniformidade da sua ultraestrutura resulta

em uma densificação a uma baixa temperatura, 1150 °C, sem uma mudança no raio médio de poros. [Hench e Vasconcelos 1990 e Hench e outros 1992].

A maior parte das teorias que tentam explicar este processo, convergem para o fato de que deve haver uma redução da energia livre da superfície. Paralelo a isso ocorre arredondamento dos poros, isolamento dos poros e sua segregação. Para analisar a densificação Hench e Vasconcelos [1990], Vasconcelos [1989] e Vasconcelos e colaboradores [1989], desenvolveram modelos topológicos que usam como entrada dados de adsorção de nitrogênio para obter informações sobre parâmetros métricos e topológicos. Os dados obtidos por esta metodologia são: fração volumétrica de poros, densidade de superfície de poros, diâmetro médio de poros, números de braços, número de nós e genus. Os resultados das análises topológicas mostram um grande decréscimo na conectividade da rede de poros de monólitos de sílica com diâmetro de poros de 1,2 nm à temperatura de 750 °C.

3.3 METODOLOGIA DE ANÁLISE DE POROSIDADE

A área apresentada por um grama de pó é chamada de área superficial específica, podendo segundo Lowell e Shields [1987], variar enormemente dependendo do tamanho das partículas e também da porosidade. Considerando duas formas geométricas comuns contendo a mesma massa, esfera e cubo, podemos comparar suas áreas superficiais resultando que $S_{\text{cubo}}/S_{\text{esf.}} = 2r/l$, sendo l e r o lado e o raio, respectivamente. Podemos ver então que a forma geométrica da partícula, afetando a área superficial, irá afetar todas as reações químicas e todos os tratamentos físicos que dela dependam.

Para partículas esféricas, conforme Lowell e Shields [1987], a superfície específica é dada pela expressão

$$S = 3/\rho r. \quad (3.2)$$

Geralmente um material particulado possui uma ampla faixa de formas e tamanhos, variando em consequência também sua porosidade. Uma maneira de contornar este

problema é adotando um tamanho médio de partícula e uma forma geométrica de referência. O mais comum é adotar o “diâmetro esférico equivalente”.

A lei de Stokes, usada para obter este diâmetro é dada pela expressão

$$D = [18\eta v / (\rho_s - \rho_m) g]^{1/2}, \quad (3.3)$$

onde:

η	é o coeficiente de viscosidade;
v	é a velocidade de sedimentação;
D	é o diâmetro equivalente;
g	é a constante gravitacional;
ρ_s, ρ_m	são as densidades do sólido e do meio.

3.3.1 DENSIDADE APARENTE

Segundo Zarzycki [1992], quando usamos a adsorção de nitrogênio (BET) devemos assumir que os poros têm a forma cilíndrica. A faixa de tamanhos de poros medida pode ser bastante extensa, indo desde 5-10Å até alguns micrometros ou mais. Isto sugere que deve existir uma distribuição hierárquica da parte sólida, sendo que os poros na faixa de 5-10Å (microporos) corresponderiam ao empacotamento de partículas primárias em aglomerados de diversos níveis hierárquicos. O arranjo destes níveis (subunidades), deixaria entre eles poros na faixa entre 20-500Å (mesoporos) e também macroporos de dimensões macroscópicas. A microscopia eletrônica mostra a presença destes aglomerados de partículas em diferentes níveis, mas micrografias geralmente são difíceis de interpretar numa base quantitativa. Numa escala macroscópica, se V_s e V_p representam, respectivamente, a fração volumétrica da fase sólida e a fração volumétrica de poros, temos

$$V_s + V_p = 1. \quad (3.4)$$

Podemos dizer também que a fração volumétrica da fase sólida vezes a densidade da fase sólida mais a fração volumétrica de poros vezes a densidade dos poros é igual a densidade aparente:

$$V_s \rho_s + V_p \rho_p = \rho_a \quad (3.5)$$

Considerando a densidade interna aos poros igual a zero, ou seja, $\rho_p = 0$, podemos reduzir a Equação (3.5) a

$$V_s = \rho_a / \rho_s \quad (3.6)$$

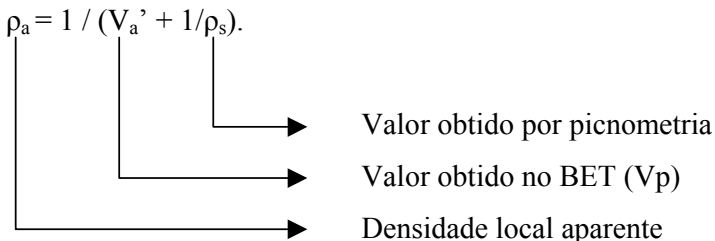
O volume de poros por unidade de massa V_a' , é definido como

$$V_a' = V_p / \rho_a \quad (3.7)$$

Podemos então obter a densidade aparente, fazendo

$$V_a' = (1 - V_s) / \rho_a \Rightarrow V_a' = (1 - \rho_a / \rho_s) / \rho_a \Rightarrow V_a' = (1 / \rho_a) - (1 / \rho_s) \Rightarrow$$

$$\rho_a = 1 / (V_a' + 1/\rho_s). \quad (3.8)$$



A densidade aparente poderá ser usada então para calcularmos a refratividade final do monólito ao final do processo, desde que conheçamos o índice de refração do material.

3.3.2 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A característica fundamental da sílica fundida produzida pelo método sol-gel é a sua estrutura de poros.

Os monólitos de sílica tipo VI possuem poros de raios entre 12 Å e 90 Å, portanto abaixo da resolução da microscopia eletrônica de varredura, SEM. [Hench 1993].

Segundo Lowell e Shields [1986], a adsorção é um fenômeno que a uma certa extensão sempre ocorre quando uma superfície sólida é exposta a algum vapor, a quantidade do material adsorvido dependendo da temperatura T , da pressão P e da energia potencial de interação E , entre o adsorvente (superfície) e o adsorbato (vapor).

À temperatura e pressão de equilíbrio, o peso W do gás adsorvido por unidade de peso é dado por

$$W = F(P, T, E), \quad (3.9)$$

sendo reduzido a,

$$W = F(P, E), \quad (3.10)$$

nas medidas tomadas a T_{const} , de onde se obtém a isoterma característica do sistema.

Conforme Lowell [1979], não fosse o fato da energia potencial de interação E , ser diferente para cada sistema, todas as isotermas seriam iguais.

Existem dois tipos de adsorção: a física e a química.

Na adsorção química apenas uma camada é formada entre o adsorvente e o adsorbato. As demais camadas quando formadas serão depositadas sobre o adsorbato.

A adsorção física se caracteriza por baixos potenciais de interação entre o adsorbato e o adsorvente, não formação de ligações químicas e total reversibilidade.

As características que tornam a adsorção física adequada à análise de poros são:

- baixos potenciais de interação entre adsorvente e adsorbato prevenindo a ocorrência de mudanças pronunciadas na superfície adsorvente.
- natureza do processo que pode levar à formação de mais de uma camada permitindo a análise do volume de poros.
- não envolve uma energia de ativação.
- equilíbrio alcançado rapidamente para dada condição de temperatura e pressão.
- possibilidade de estudar a dessorção devido à reversibilidade do sistema.
- moléculas livres para cobrir toda a superfície adsorvente, sendo o número de moléculas proporcional à área superficial do adsorvente.

A força básica que leva à adsorção física é o acoplamento dos momentos de dipolo elétrico do adsorvente e do adsorbato. [Lowell 1979]. Entre outras interações adsorvente-adsorbato contribuindo para a adsorção se encontram:

- íon-dipolo: entre um sólido iônico e um adsorbato eletricamente neutro mas polar.
- íon-dipolo induzido: entre um sólido polar e um adsorbato polarizável.
- dipolo-dipolo: entre um sólido polar e um adsorbato polar.
- interações quadrupolares: moléculas simétricas com átomos de diferentes eletronegatividades como o CO_2 não possuem momento de dipolo sim um quadrupolo $^-\text{O} \cdot \text{C}^+ \cdot \text{O}^-$, que pode interagir com superfícies polares.

3.4 ESPECTRO DAS OSCILAÇÕES ELETROMAGNÉTICAS

As oscilações eletromagnéticas têm ampla banda de frequências, desde 1 Hz a 10^{35} Hz. Begunov [1976]. (Fig.3.3).

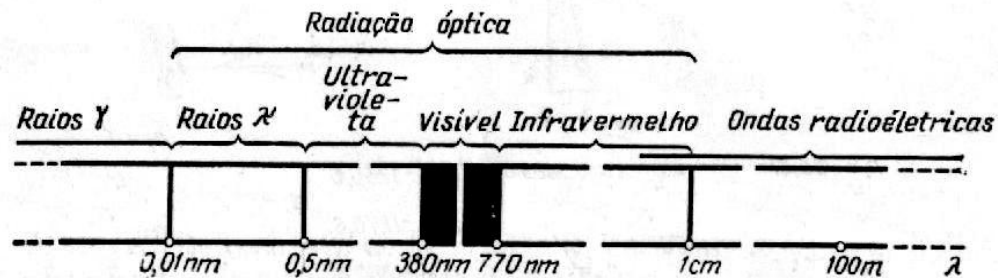


Fig. 3.3 - Espectro das oscilações eletromagnéticas [Begunov, 1976].

A velocidade de qualquer radiação eletromagnética no vácuo é constante e igual a 300.000 km/s. Dentro do espectro de oscilações eletromagnéticas definimos o espectro óptico como aquelas oscilações que tem seu comprimento variando entre 0,01 nm a 1cm, ou seja, do campo de raios X até o infravermelho. Por definição, chama-se luz, qualquer radiação emitida por um corpo físico dentro da faixa de radiação óptica. A radiação visível está compreendida entre 380 nm e 770 nm. [Begunov 1976].

Os limites da radiação óptica são apenas convencionais, pois um corpo pode ter uma ampla faixa de radiação podendo vir a extrapolar as faixas convencionadas.

A radiação pode ter espectros contínuos ou de raias (Fig. 3.4). Os espectros contínuos provêm, de sólidos ou líquidos aquecidos enquanto que os espectros de raias (que envolvem o fenômeno da absorção), provêm de gases, vapores incandescentes. Os lasers podem ter radiações de raias ou contínuas. Ex.: argônio (radiação de raias), laser de corante (radiação contínua).

O espectro de raias foi, primeiramente estudado por Fraunhofer (1787-1826), ao investigar a radiação solar e por isso são chamadas raias espectrais de Fraunhofer.

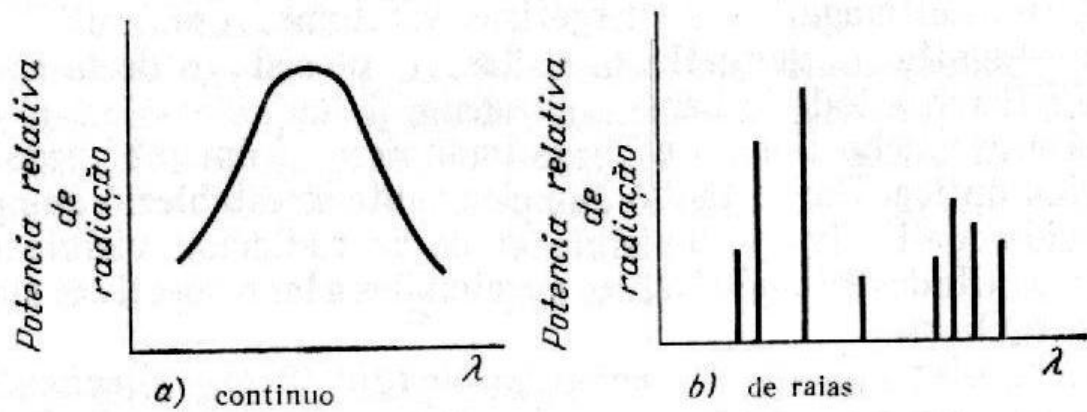


Fig. 3.4 - Tipos de espectros de radiação [Begunov, 1976].

3.5 DISPERSÃO DA LUZ

3.5.1 DISPERSÃO ANGULAR

Ao passar por um prisma a luz se dispersa. (Fig. 3.5). A dispersão consiste na divergência angular da luz incidente que ao sair se espalha sobre uma tela em que se vê diferentes cores, conforme um ângulo específico para aquele material.

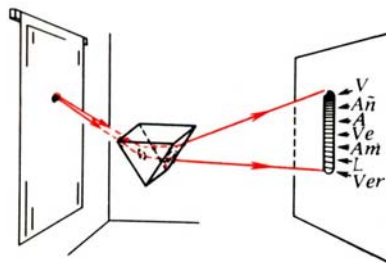


Fig. 3.5 - Dispersão da luz por um prisma [Tarasov, 1985].

A variação de tonalidades de cor representa a variação contínua no comprimento de onda da luz.

Sabemos que

$$n = c / v_m, \quad (3.11)$$

onde: v_m é a velocidade da luz no meio considerado;
 c é a velocidade da luz no vácuo e
 n é o índice de refração da luz do meio considerado.

e considerando que

$$\text{sen}\alpha / \text{sen}\beta = n, \quad (\text{Fig. 3.6}) \quad (3.12)$$

onde: α é o ângulo entre o raio incidente e o plano normal à superfície e
 β é o ângulo entre o raio refratado e o plano normal à superfície;

Considerando que o raio luminoso policromático na entrada era único e fazendo uma análise individual dos raios refratados na saída de um prisma, podemos concluir que

$$n_{\text{verm}} = \text{sen}\alpha / \text{sen}\beta_{\text{verm}}, \quad (3.13)$$

$$n_{\text{azul}} = \text{sen}\alpha / \text{sen}\beta_{\text{azul}}, \quad (3.14)$$

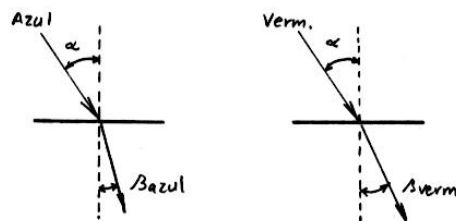


Fig. 3.6 - Dispersão para raios monocromáticos.

Como os raios vermelhos se refrataram menos que os azuis, podemos concluir que

$$n_{\text{verm}} < n_{\text{azul}}.$$

Para manter a igualdade na Equação (3.12), concluímos que para o prisma considerado, o índice de refração n_{verm} é menor porque a velocidade de fase v_{verm} , também o é.

As técnicas de medida do índice de refração são especialmente atraentes na caracterização dos materiais. Isso se deve a dois fatores básicos: em geral empregam métodos não destrutivos, e os resultados são alcançados rapidamente. Além da importância intrínseca, os índices de refração de um material têm, em técnicas ópticas, importância primordial. Entre estas aplicações, salientamos:

- Desenvolvimento de fibras ópticas para transmissão de dados.
- Desenvolvimento de lentes acromáticas para instrumentação óptica.
- Obtenção da concentração de produtos químicos em soluções transparentes. Ex.: medida da concentração da urina, medida do teor de açúcar em um refrigerante, etc.

O índice de refração “ n_D ” de um material refringente depende do comprimento de onda da luz incidente. [Resnick 1993]. A fórmula empírica de Cauchy relaciona n_D com λ (comprimento de onda):

$$n = A + B/\lambda, \quad (3.15)$$

onde: A e B são constantes particulares da substância do prisma a serem determinadas experimentalmente.

Se forem conhecidos, ou medidos, os índices de refração n_1 e n_2 para dois comprimentos de onda conhecidos, λ_1 e λ_2 , este par de valores substituídos na equação de Cauchy permite calcular A e B.

A Figura 3.7 mostra a variação do índice de refração “n” para alguns materiais sólidos, enquanto a Figura 3.8 mostra a variação do índice de refração “n” com o comprimento de onda para alguns líquidos mais comuns.

A dispersão é igual ao inverso do número de Abbe, que é usado para classificação dos vidros. [Resnick 1993]. Os vidros normalmente utilizados em sistemas ópticos, apresentam valores de dispersão Δ , entre 1/60 e 1/30.

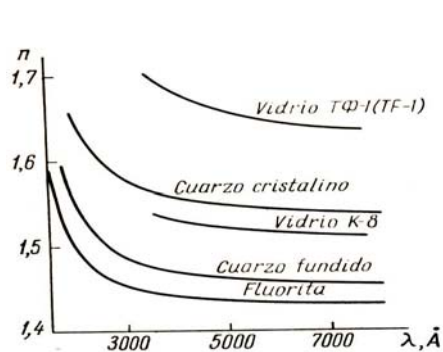


Fig. 3.7 - Curvas de dispersão de alguns materiais ópticos [Zaidel, 1976].

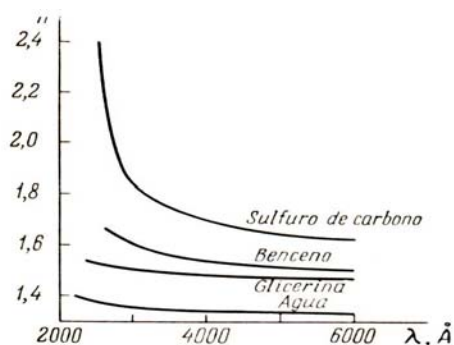


Fig. 3.8 - Curvas de dispersão de alguns líquidos [Zaidel, 1976].

3.5.2 DISPERSÃO MOLECULAR DA LUZ

A dispersão da luz é um processo de transformação da luz pela substância que vem acompanhado de uma mudança da direção na sua propagação e se revela por uma luminescência imprópria da substância. Tal luminescência se deve às oscilações forçadas dos elétrons nos átomos, moléculas e íons do meio dispersor, produzidas pela luz incidente.

1 – Nos meios homogêneos as oscilações forçadas produzem ondas secundárias que se anulam por interferência em todas as direções diferentes da direção do feixe de luz primário.

2 – Nos meios heterogêneos o índice de refração não é constante. A causa das variações de “n” são: as “flutuações” de densidade, presença de pequenas impurezas, partículas com índice de refração diferente do meio circundante, variações de porosidade entre outras.

A dispersão em meios turvos, para impurezas não maiores que $0,1\lambda$ a $0,2\lambda$, se denomina dispersão de Rayleigh ou efeito Tyndall.

Segundo a teoria das flutuações [Yavorski 1977], as dimensões das partes do meio que correspondem às flutuações de densidade consideráveis (portanto, do índice de refração “n”), em condições normais são muito menores que o comprimento de onda da luz visível. Por isso a dependência da intensidade da luz difundida com respeito ao comprimento de onda λ e o ângulo de difusão ν , para a difusão molecular é a mesma que para a difusão de Rayleigh em meios turvos de pequenas partículas de difusão.

3.5.3 CONSTANTES ÓPTICAS

O estudo de características ópticas dos materiais passa primeiro pelo entendimento dos parâmetros envolvidos, sua correta descrição e interpretação, já que muitos autores empregam nomenclatura bastante diferenciada.

Caso não esteja disponível a curva completa de dispersão para determinada substância uma maneira mais prática de abordar o problema seria usando as constantes ópticas.

As constantes ópticas dos meios são o índice de refração (n_D), a dispersão média ($n_F - n_C$), a dispersão parcial relativa (γ), as curvas espectrais do fator de transmissão da luz, a absorção da luz e outros tipos de dispersão (Rayleigh, molecular, etc).

3.5.3.1 ÍNDICE DE REFRAÇÃO (n_D)

Begunov [1976] e Kingery [1976] concordam que com a letra D se indica o centro entre as raias para os comprimentos 589 e 589,6 nm no espectro de sódio. Geralmente, se omite o D, neste caso se supõe que n se refere ao comprimento de onda 589,3 nm.

No catálogo da Edmund Scientific Company [1998], a letra D se refere ao comprimento de onda amarelo do hélio (587,6 nm).

3.5.3.2 DISPERSÃO MÉDIA ($n_F - n_C$)

A dispersão média é a diferença entre os valores de n para as raias de hidrogênio F e C (486,1 nm e 656,3 nm, respectivamente).

3.5.3.3 COEFICIENTE DE DISPERSÃO (v_D)

Também chamado de dispersão relativa recíproca ou Número de Abbe, é dado por

$$v_D = (n_D - 1)/(n_F - n_C) \quad (3.16)$$

3.5.3.4 DISPERSÃO PARCIAL ($n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}$)

Onde n_{λ_1} é o índice de refração para qualquer longitude de onda menor e n_{λ_2} é o valor de qualquer longitude de onda maior, por exemplo $n_F - n_C$.

3.5.3.5 DISPERSÃO PARCIAL RELATIVA (γ)

Relação entre a dispersão parcial e a dispersão média:

$$\gamma = (n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2})/(n_F - n_C) \quad (3.17)$$

3.6 ÍNDICE DE REFRAÇÃO X “GAP”

3.6.1 REFRAATIVIDADE

Quando a luz incide sobre o material, faz com que as partículas carregadas realizem oscilações forçadas devido à sua interação com o campo magnético variável da onda, portanto, deve-se levar em consideração a ação das cargas vizinhas dos demais átomos ou moléculas. Isto nos leva a considerar o índice de refração da luz em função do número de partículas por unidade de volume, quer dizer, da densidade da substância. [Yavorski 1977],

Conforme Frish e Timoreva [1968] a relação existente entre o índice de refração “n” e sua densidade “ρ” é uma constante chamada “refratividade” (Equação (3.18)) e foi deduzida simultaneamente por Lorentz e Lorenz em 1880 e a experiência mostra que variando a densidade dos corpos transparentes por meio de pressão, variação de temperatura ou do seu estado de agregação a mesma permanece invariável:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} = \text{const.} = R . \quad (3.18)$$

Da equação acima, podemos verificar que a refratividade pode ser entendida como

$$R = \lim_{n \rightarrow \infty} (1/\rho), \quad (3.19)$$

ou seja, é o valor que o inverso da densidade toma quando o valor de n tende ao infinito (Fig. 3.9).

O valor de R pode ser calculado desde que se conheça um par de valores (n, ρ) para uma dada condição de temperatura e pressão. Uma vez conhecido o valor de R e composição química inicial e tendo obtido diferentes porosidades para as amostras, a densidade (ρ), variará. Conhecendo esta nova densidade e sabendo o valor de R poderemos inferir o valor de n. Ex.: Para um valor de n = 1,55 e ρ = 2,65 → R = 0,1202 → 1/ R = 8,318.

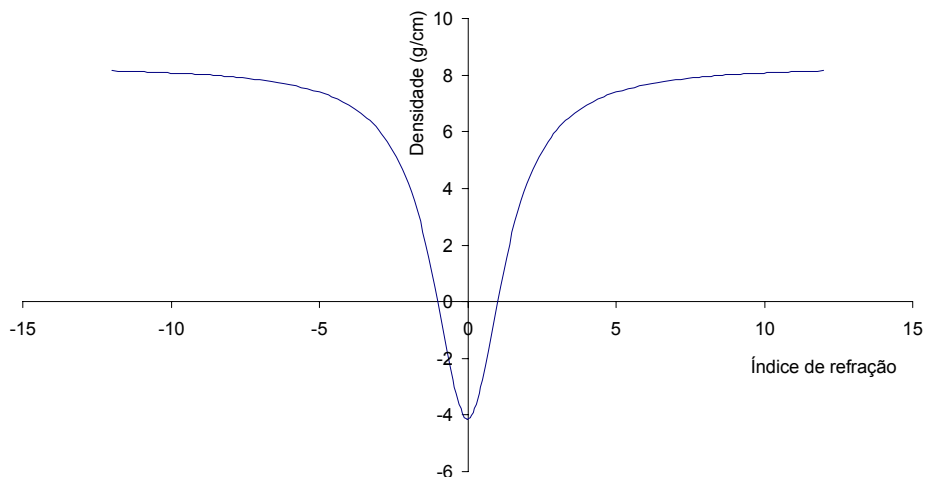


Fig.3.9 - Gráfico de densidade x n para R=0,1202.

Quando estamos lidando com uma reação envolvendo várias substâncias podemos saber a refratividade do produto final, pois a refratividade é um fator aditivo:

$$m_1 \times R_1 + m_2 \times R_2 = m_t \times R_t \rightarrow R_t = (\rho_1 V_1 R_1 + \rho_2 V_2 R_2 + \rho_n V_n R_n + \dots) / m_t \quad (3.20)$$

Onde: ρ_1 é a densidade do componente 1,
 ρ_n é a densidade do enésimo componente,
 m_1 é a massa do componente 1,
 m_n é a massa do enésimo componente,
 m_t é a massa total,
 V_1 é o volume do componente 1,
 V_n é o volume do enésimo componente,
 R_1 é a refratividade do componente 1,
 R_n é a refratividade do enésimo componente,
e R_t é a refratividade total.

Ex.: $R_t = (0,934 \times 4,36 \times 0,249166 + 1 \times 1,33 \times 0,202718 + 0,81 \times 4,23 \times 0,270289) / 8,8408$
 $R_t = 0,2503 \rightarrow$ Refratividade inicial de uma solução com volume inicial de 4,36 ml de TEOS + 1,33 ml de H₂O + 4,23 ml de EtOH

Multiplicando-se a refratividade pelo peso molecular chegamos a expressão da refratividade molar:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \text{const.} = R_\infty \quad (3.21)$$

Podemos exemplificar a equação acima usando os valores de n e M da água a 0°C : $n = 1,333$, $M = 18,0146$ e $\rho = 1$.

$$R_\infty = \frac{1,333^2 - 1}{1,333^2 + 2} \frac{18,0146}{1} = 3,7055$$

Considerando agora que a densidade tivesse variado para 0,998, teríamos:

$$\rho = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{18,0146}{3,7055} \rightarrow n = 1,3325,$$

ou seja, o índice de refração aumenta quando ρ aumenta, se o peso molecular se mantiver constante. As variações de n que ocorrem na obtenção de vidros via sol-gel são governadas por esta equação.

A refratividade molecular por sua vez se relaciona com a polarizabilidade através da equação de Clausius-Mossotti [Kingery 1976]:

$$\alpha = \frac{3 \epsilon_0}{N_0} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{3 \epsilon_0}{N_0} R_\infty = 0,3964 \times 10^{-24} R_\infty \quad (3.22)$$

Onde: ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo;
e N_0 é o número de Avogadro.

A partir dos trabalhos de Moss [1950], iniciou-se a sistematização das informações experimentais sobre os parâmetros ópticos tais como: índice de refração, “gap” de energia óptica ou banda de absorção dos materiais. Hoje é possível obter correlações que permitem estimar com bastante precisão o índice de refração a partir do conhecimento dos “gap’s” de cada material.

O entendimento e o conhecimento detalhado das estruturas de banda (Fig. 3.10), tem se tornado muito importante no desenho e no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos usando semicondutores. [Reddy 1994].

Inicialmente, Moss [1950], propôs uma relação geral entre n e E_g baseado no conceito de que em um dielétrico os níveis de energia são escalados pelo fator ϵ_x^2 ,

$$n^4 E_g = \text{const.} \quad (95) \quad (3.23)$$

Ravindra e outros [1979], propuseram uma outra relação (linear) entre n e E_g :

$$n = 4,084 - 0,62.E_g \quad (3.24)$$

Finkenrath [1988], mencionou que a relação de Ravindra mostra grandes desvios para pequenos e grandes valores de “gap’s” de energia ($\leq 0,3$ eV e $\geq 3,5$ eV). Todavia a relação de Ravindra é aplicável com boa aproximação para semicondutores. [Reddy 1994].

Da necessidade de se obter uma relação geral para todos os materiais tais como: isolantes, semicondutores, óxidos, etc, Reddy e outros [1994], começaram a desenvolver estudos, propondo inicialmente uma modificação da fórmula de Moss:

$$n = \sqrt{(12,47/(\sqrt{E_g - 0,365}))}, \quad (3.25)$$

que também pode ser escrita como

$$n^4 (E_g - 0,365) = 154. \quad (3.26)$$

Matematicamente a equação não se aplica a valores de E_g menores que 0,365 (divisão por zero), porém para os valores de E_g válidos apresentava desvios menores quando comparada com as relações de Ravindra e Moss.

A limitação da equação (3.26), não permite sua aplicação para algumas classes de semicondutores tais como sais, condutores, etc.

Reddy e colaboradores [1996], propuseram o uso da relação de Moss modificada (3.25) para o cálculo da polarizabilidade eletrônica. Conforme Kingery [1976], sendo a polarizabilidade α , dada pela equação

$$\alpha = \frac{3 \varepsilon_0 (n^2 - 1) \cdot M}{N_0 \cdot (n^2 - 1) \cdot \rho} \quad (3.27)$$

onde: ε_0 é a permissividade do vácuo,
 M é a massa molecular do material,
 N_0 é o número de Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$ e
 ρ é a densidade do material.

Substituindo 3.26 em 3.27, temos:

$$\alpha = \frac{0,395 \times 10^{-24} \cdot [12,41 - \sqrt{(E_g - 0,365)}]}{[12,41 + \sqrt{(E_g - 0,365)}]} \cdot M \quad (3.28)$$

Reddy e colaboradores [1998], evidenciaram o conceito da eletronegatividade óptica (Equação (3.29)) introduzido por Duffy [1980, 1990]. Tal conceito diz que materiais com valores de $\Delta\chi^*$ alto são considerados iônicos enquanto aqueles com baixos valores de $\Delta\chi^*$ são considerados covalentes na natureza. Sabe-se também que baixos valores de $\Delta\chi^*$ indicam um alto índice de refração. Diversos materiais são descritos e têm seus

índices de refração bem determinados. Uma relação completa destes materiais é dada e o conceito da eletronegatividade óptica $\Delta\chi^*$ é apresentado. Tal conceito relaciona o “gap” energético com o índice de refração:

$$\Delta\chi^* = 0,2688 E_g, \quad (3.29)$$

onde: E_g é o “gap” energético,

$$\Delta\chi^* = \chi^*_{\text{ânion}} - \chi^*_{\text{cátion}}, \quad (3.30)$$

onde: $\chi^*_{\text{ânion}}$ é a eletronegatividade óptica do ânion
e $\chi^*_{\text{cátion}}$ é a eletronegatividade óptica do cátion.

Reddy e colaboradores [1998] propuseram uma nova relação empírica (3.31) entre o índice de refração e a eletronegatividade óptica:

$$n = - \ln (0,102 \Delta\chi^*). \quad (3.31)$$

Reddy e colaboradores [2000], propuseram nova equação (3.33) para a polarizabilidade eletrônica usando uma relação empírica para o módulo geral “B” (Equação (3.32)) e aplicando o resultado deste na nova equação proposta.

$$B = 168,58 + 30,3 \ln(0,102 \cdot \Delta\chi^*), \quad (3.32)$$

$$\alpha = \frac{0,395 \times 10^{-24}}{[(5,56 - 0,033B)^2 - 1]} \cdot M \quad (3.33)$$

$$[(5,56 + 0,033B)^2 + 2] \cdot \rho$$

Substituindo 3.29 em 3.31, obtemos:

$$n = - \ln (0,102 \cdot 0,2688) E_g = - \ln (0,02734824) E_g$$

Neste estudo, o cálculo de E_g foi feito substituindo o valor 0,02734824 pelo valor aproximado “ $e/100$ ” (0,02718), obtendo as expressões (3.34) e (3.35), que podem ser usadas para obter um valor aproximado de n , quando temos E_g e vice-versa:

$$E_g = 100 / e^{(n+1)} \quad (3.34)$$

ou então:

$$n = 3,6051 + \ln(1/E_g) \quad (3.35)$$

Substituindo a expressão 3.38 em 3.30, podemos calcular a polarizabilidade:

$$\alpha = \frac{0,395 \times 10^{-24}}{\{[3,6051 + \ln(1/E_g)]^2 - 1\}} \cdot M \quad (3.36)$$

$$\{[3,6051 + \ln(1/E_g)]^2 + 2\} \cdot \rho$$

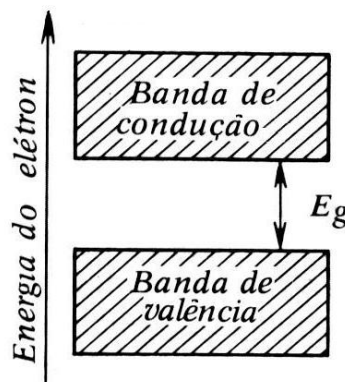


Fig. 3.10 – Zona proibida de energia para o elétron ou “gap” de energia [Tarasov, 1985].

3.6.2 LENTES TÉRMICAS

Para o vácuo podemos relacionar a energia W de um fóton e o seu momento p com sua correspondente onda eletromagnética de frequência ν e seu comprimento de onda λ como se segue:

$$W = h\nu = hc/\lambda, \quad (3.37)$$

$$p = h\nu/c = h/\lambda, \quad (3.38)$$

onde: h é a constante de Planck.

Quando fótons atingem um sistema qualquer, uma certa energia é adicionada ao mesmo.

Conforme Tarasov [1985] quando dielétricos são irradiados, elétrons passam da banda de valência para a banda de condução, desse modo, a radiação de um dielétrico permite controlar a concentração dos elétrons de condução e, por conseguinte, a eletrocondutibilidade. Ao terminar a radiação, os elétrons retornam ao estado inicial (banda de valência) em um tempo da ordem de $10 \mu\text{s}$ (tempo característico), para um dielétrico sem impurezas. A alteração da concentração dos elétrons de condução conduz a uma mudança no índice de refração do dielétrico. Aumentando a concentração dos elétrons de condução o índice de refração diminui.

Desse modo, pode-se, por exemplo, fazer um controle do índice de refração de um vidro qualquer por irradiação e variar a concentração dos elétrons na banda de condução através do controle da intensidade da irradiação e do tempo de irradiação. O controle do índice de refração feito desse modo produz as chamadas lentes térmicas.[Tarasov 1985].

3.7 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS MEIOS ÓPTICOS

3.7.1 DILATAÇÃO LINEAR

Tabela 3.2 Coeficiente linear de dilatação linear [Begunov, 1976].

Material	α_t
Pyrex®e semi-pyrex	40×10^{-7}
Vidro de quartzo	$0,2-0,5 \times 10^{-6}$
Cloreto de sódio	39×10^{-6}
Diamante	$0,58 \times 10^{-6}$
Silício	$2,23 \times 10^{-6}$
Duralumínio	23×10^{-6}
Latão	18×10^{-6}
Aço	11×10^{-6}

Levando-se em consideração os valores diferenciais das dilatações e respectivos suportes é possível prever a contração das peças metálicas de modo a evitar a tensão sobre as peças ópticas ou uma folga excessiva e a conseqüente soltura destas.

3.7.2 PESO ESPECÍFICO

É determinado a 20°C e medido em gf/cm^3 . Para vidros varia entre 2,27 a 5,19 gf/cm^3 . Para cristais varia de 1,98 (KCl) a 5,33 gf/cm^3 (Ge).

3.8 ABSORÇÃO DA LUZ

A luz ao incidir sobre um material qualquer tem inevitavelmente dois destinos prováveis, que são: ser refletida ou penetrar no material. Conforme Yavorski [1977], a absorção é a diminuição da energia luminosa que penetrou no material ao propagar-se por ele, pela sua transformação em energia interna do material ou em emissões secundárias. Durante sua interação com o material a luz pode ser absorvida parcial ou totalmente (Fig.3.11).

Fenômenos como a difração, aliados a outros tais como a dispersão molecular, poderão causar um espalhamento da luz, não impedindo necessariamente que ela venha a ser absorvida.

Como efeito da absorção, temos: o aumento da temperatura, a ionização de átomos e moléculas, reações fotoquímicas, fotoluminescência, etc. [Yavorski 1977],

A absorção é dada pela lei de Lambert-Bouguer [Yavorski 1977]:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d}, \quad (3.39)$$

onde: I é a intensidade depois de atravessar a espessura “d” do material;

I_0 é a intensidade incidente de luz;

μ é o coeficiente de absorção linear da luz pela substância (3.40);

e d é a espessura do corpo em estudo;

$$\mu = \frac{4 \pi k}{\lambda}, \quad (3.40)$$

onde: k é o índice de absorção;

e λ é o comprimento de onda incidente.

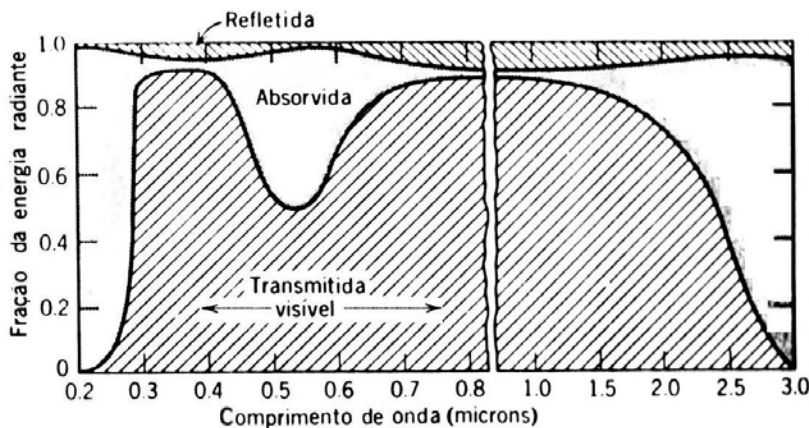


Fig. 3.11 - Variações entre reflexão, absorção e transmissão [Kingery, 1976].

Conforme Hench e outros [1992] a zona de transmissão UV é sensivelmente melhorada utilizando-se o processo de hidrólise e condensação de precursores organometálicos ao invés do processo de gelação de soluções coloidais de silicatos alcalinos devido ao nível de impurezas inerentes ao processo.

A transmissão nessa região piora claramente com o aumento da concentração de radicais $-OH$, Figura 3.12, sendo que quando estes radicais são eliminados, as suas bandas de absorção, situadas na região do infravermelho próximo são eliminadas (Figura 3.13).

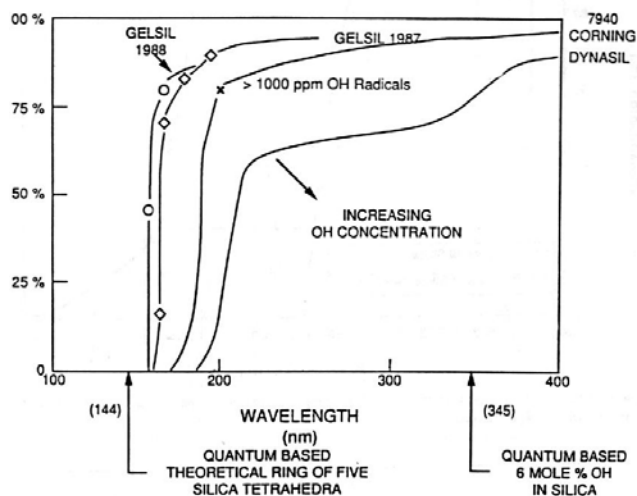


Fig. 3.12 – Gráfico de $T \times \lambda$ para a região UV. [Hench e outros 1992].

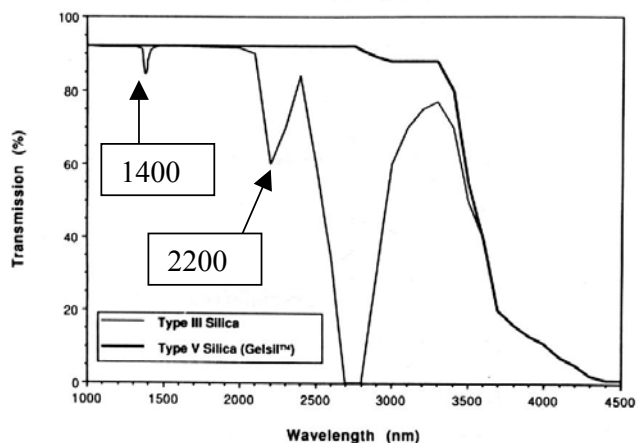


Fig. 3.13 – Gráfico de $T \times \lambda$ para região NIR. Zonas de absorção para os radicais $-OH$. [Hench e outros 1992].

3.8.1 TEORIA DO CAMPO LIGANTE

Os elementos de transição (Ni, Mn, Cu, Co, Fe, etc) são átomos com dois orbitais incompletos e têm muitas bandas de absorção ou linhas na região visível. Os estados eletrônicos dos orbitais 3d incompletos são extremamente influenciados pelo ambiente químico e de ligação local e assim a absorção e os centros de cor podem variar consideravelmente de material para material. A teoria de campo ligante dá uma explicação quantitativa para estas características espectrais dependentes da estrutura.

A notação Russel-Saunders, usada para descrever as transições dos íons “d” livres é dada por:

$$^{(2s+1)}L_J \quad (3.41)$$

onde S = giro líquido

J = momento angular total

L = momento angular orbital

As designações para o momento angular orbital são:

L = 0 = S ou A

L = 1 = P ou T

L = 2 = D

L = 3 = F

L = 4 = G

L = 5 = H

L = 6 = I

L = 7 = K

L = 8 = L

Para os íons livres de cobre em coordenação octaédrica existem transições ${}^2E_g-{}^2B_{1g}$ devido à separação Jahn-Teller dos níveis d dos íons Cu^{2+} no campo ligante, existindo 3

transições eletrônicas possíveis entre estes orbitais d, correspondendo às transições ${}^2E_g-{}^2B_{1g}$, ${}^2A_{1g}-{}^2B_{1g}$ e ${}^2B_{2g}-{}^2B_{1g}$ conforme mostrado na Figura 3.14 [Jones e outros 1996 e Paulose e outros 2002].

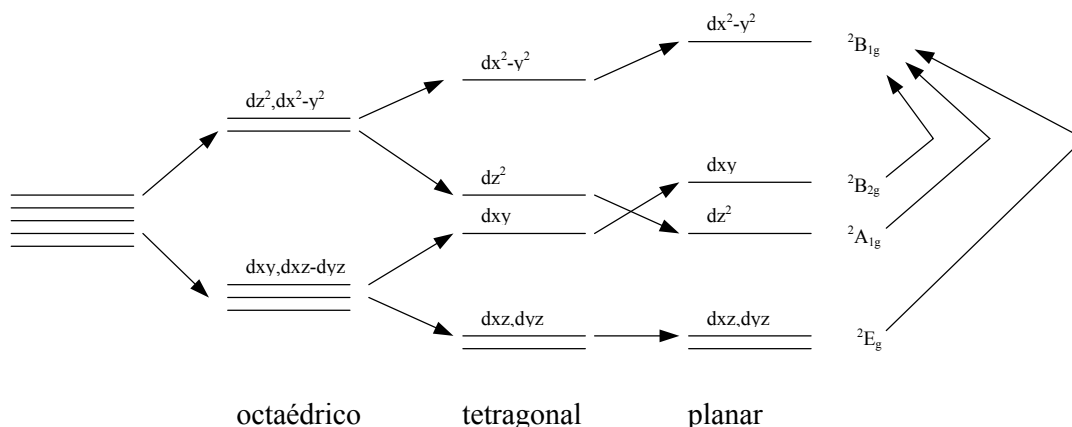


Fig. 3.14 – Diagrama de níveis de energia $d^9 \text{Cu}^{2+}$ como íon livre em coordenação octaédrica, tetragonal e planar quadrada.

Para os íons livres de cobalto em coordenação octaédrica existem transições ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ devido à separação Jahn-Teller dos níveis d dos íons Co^{2+} no campo ligante [Orgaz e Rawson 1986 e Boss e outros 1994].

3.9 CAMINHO ÓPTICO

Conforme Frish e Timoreva [1968] a propagação da luz em meios homogêneos (cujos índices de refração são iguais em todos os pontos) se dá em linha reta, ou seja, seguindo o caminho mais curto entre dois pontos. Isto pode se dar na reflexão e refração sendo que na reflexão existem dois segmentos de reta.

Em meios heterogêneos a luz se propaga em curvas obedecendo a um princípio geral chamado princípio de Fermat (1679). Tal princípio estabelece o conceito de caminho óptico (3.42) ou caminho percorrido pela luz, cuja definição é: “Quando um meio é homogêneo o caminho óptico é dado pelo produto do caminho geométrico s pelo índice de refração n ”.

$$l = n \cdot s \quad (3.42)$$

Quando a substância não é homogênea temos que dividir o caminho geométrico do raio em uma série de porções “ds” de modo a considerar em cada porção um índice “n” constante. Neste caso, temos:

$$dl = n \cdot ds \quad (3.43)$$

Segundo o princípio de Fermat a luz se propaga seguindo um caminho extremo, ou seja, máximo, mínimo ou estacionário. Para satisfazer este princípio é necessário que a variação da integral seja igual a zero.

$$n \cdot ds = 0 \quad (3.44)$$

Segundo o princípio de Fermat a luz se propaga seguindo um caminho extremo, ou seja, máximo, mínimo ou estacionário. Para satisfazer este princípio é necessário que a variação da integral seja igual a zero.

$$n \cdot ds = 0 \quad (3.45)$$

3.10 MÉTODOS PARA A MEDIÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

3.10.1 CORPOS DE PROVA ÍNTEGROS

3.10.1.1 ÂNGULO MÍNIMO

Quando consideramos o ângulo de desvio de um raio num prisma, esse pode variar conforme a variação do ângulo de entrada (Fig. 3.15). Begunov [1976] nos dá o ângulo mínimo de desvio pela fórmula:

$$\text{sen} \left(\omega_{\text{mín}} + \sigma \right) / 2 = n \cdot \text{sen} \sigma / 2, \quad (3.46)$$

onde: ω_{\min} é o ângulo mínimo de desvio do prisma considerado
 e σ é o ângulo de aresta entre as superfícies refratoras.

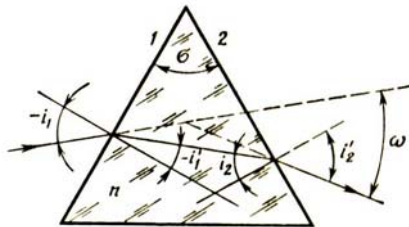


Fig.3.15 - Passagem da luz por um prisma de refração [Begunov, 1976].

Com a Expressão (3.46) podemos calcular o índice de refração do prisma considerado desde que tenhamos satisfeito a condição de ângulo mínimo de refração da luz ao atravessar o prisma.

Tal condição pode ser obtida com uma montagem conforme os esquemas das Fig. 3.16 e 3.17, de Fuchs-Wordsworth conforme Tarasov [1985], onde o eixo de rotação do prisma está no centro do lado que corta a metade do ângulo de refringência do mesmo.

Este esquema quando melhorado usando-se espelhos para focalização é chamado de monocromador.

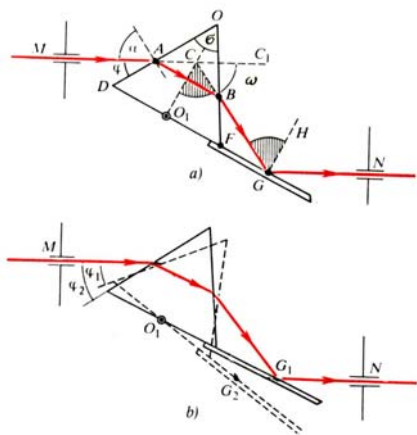


Fig.3.16 - Esquema de Fuchs-Wodsworth. Raio monocromático e ângulo mínimo
 [Tarasov, 1985].

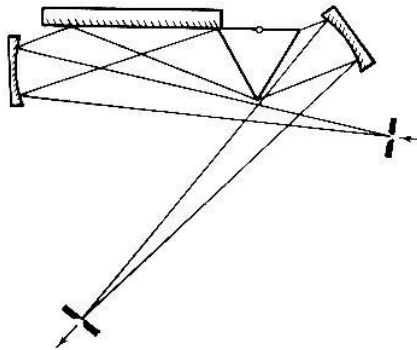


Fig.3.17 - Esquema óptico de um monocromador da firma Zeiss (SPM-1)[Zaidel, 1976].

A dispersão de um prisma é dada pela diferenciação da Equação (3.46), que dá a expressão:

$$\frac{d \omega_{\min}}{d\lambda} = \frac{2 \operatorname{sen} \sigma/2}{\sqrt{(1-n_{\text{med}}^2 \cdot \operatorname{sen}^2 \sigma/2)}} \cdot \frac{dn}{d\lambda}, \quad (3.47)$$

onde: $\frac{dn}{d\lambda}$ é a dispersão do material do prisma;

n_{med} é o valor do índice de refração em um intervalo dado $d\lambda$ de longitudes de onda.

A magnitude angular $d \omega_{\min}$ se calcula pela fórmula:

$$d \omega_{\min} = \frac{2 \operatorname{sen} \sigma/2}{\sqrt{(1-n_{\text{med}}^2 \cdot \operatorname{sen}^2 \sigma/2)}} \cdot dn, \quad (3.48)$$

onde: dn é a diferença dos índices de refração de um intervalo de comprimento de ondas $dn = \lambda_2 - \lambda_1$.

Exemplo do cálculo da magnitude angular de dispersão:

$$\sigma = 60^\circ, \quad dn = n_F - n_C = 0,00806, \quad n_{\text{med}} \approx n_D = 1,5163,$$

então: $d \omega_{\min} = 0,01236 \approx \text{rad } 41'$.

A magnitude angular de dispersão $d\omega_{\min}$ e a dispersão $d\omega_{\min}/d\lambda$ aumentam se o ângulo de desvio ω for diferente de ω_{\min} .

A metodologia de medição do índice de refração pelo ângulo mínimo se presta apenas se tivermos o material da amostra íntegro e pudermos confeccionar um prisma de dimensões apropriadas para uso em um espectrômetro óptico.

3.10.1.2 ROTAÇÃO DE UM VIDRO PLANO PARALELO

Conforme Begunov [1976] quando um raio de luz incide em um vidro de superfícies planas e paralelas, este experimentará uma refração conforme mostrado na Fig. 3.18. Este raio forma com o eixo óptico um ângulo i_1 . O ponto de intersecção do raio com o eixo óptico, no caso, é um ponto imaginário A, obtido pelo prolongamento do raio como se não houvesse refratado.

Estando o vidro, num meio homogêneo tal como o ar sabemos que: $i_1 = i_5 = i_6$.

Da lei de Snell sabemos que:

$$\text{sen } i_2 = \text{sen } i_1/n, \quad \text{onde } n = \text{índice de refração do vidro.} \quad (3.49)$$

$$\text{Sabemos também que: } \overline{M1M2} = d / \cos i_2 \quad (3.50)$$

Da lei dos senos temos as relações:

$$\text{sen } (i_1 - i_2) = \text{sen } i_1 \cdot \cos i_2 - \text{sen } i_2 \cdot \cos i_1 \quad (3.51)$$

$$\text{e } \text{sen}^2 i_2 + \cos^2 i_2 = 1 \Rightarrow \cos i_2 = \sqrt{(1 - \text{sen}^2 i_2)}, \quad (3.52)$$

$$\text{Sabemos que: } \sin \alpha = e / M_1M_2 \quad (3.53)$$

Substituindo (3.50) em (3.53), e sabendo que $\alpha = i_1 - i_2$, temos:

$$e = d \cdot \sin \alpha / \cos i_2 \rightarrow e = d \cdot \sin (i_1 - i_2) / \cos i_2 \quad (3.54)$$

Substituindo (3.51) em (3.54), temos:

$$e = d \cdot (\sin i_1 \cdot \cos i_2 - \sin i_2 \cdot \cos i_1) / \cos i_2 \quad (3.55)$$

Substituindo (3.49) em (3.55), temos:

$$e = d \cdot (\sin i_1 \cdot \cos i_2 - (\sin i_1/n) \cdot \cos i_1) / \cos i_2 \quad (3.56)$$

Colocando $\sin i_1$ em evidência e substituindo (3.52) em (3.56), temos:

$$e = d \cdot \sin i_1 (1 - \cos i_1/n \cdot \sqrt{1 - \sin^2 i_2}) \quad (3.57)$$

Incorporando n à raiz e substituindo (3.48) em (3.56), temos:

$$e = d \cdot \sin i_1 (1 - \cos i_1/ \sqrt{(n^2 - n^2 \cdot \sin^2 i_1)}) \quad (3.58)$$

Simplificando, obtemos a dependência de “e” em função da rotação do ângulo de incidência (i_1) e do índice de refração (n):

$$e = d \cdot \sin i_1 (1 - \cos i_1/ \sqrt{(n^2 - \sin^2 i_1)}) \quad (3.59)$$

Desse modo, sabendo-se a espessura “d” do vidro, o deslocamento “e” e o ângulo de giro (i_1) com o eixo óptico, podemos calcular o índice de refração de um vidro ou de um gel com a forma plana paralela.(Fig. 3.18).

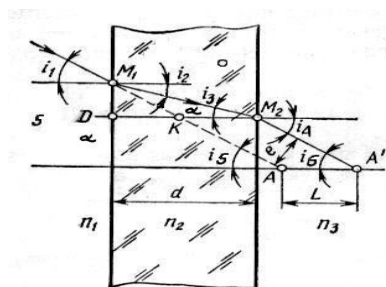


Fig.3.18 - Cálculo do índice de refração baseado no giro de um vidro plano paralelo.

Begunov [1976].

Da óptica clássica e conforme Texereau [1984], sabemos que todo raio que é emitido a partir do centro de curvatura de uma superfície esférica, retornará ao mesmo ponto de origem (Fig. 3.19). Se a fonte emissora for deslocada de um valor “ x ” dessa posição, devido à simetria, igual deslocamento e em sentido contrário sofrerá a imagem no retorno. Desse modo, ao girarmos à frente da fonte emissora uma amostra de um gel (ou vidro), com uma espessura conhecida, a sua imagem devido à refração obedecendo à Eq. 3.59, deverá se deslocar em sentido contrário o mesmo valor (Fig. 3.20).

Neste estudo, usando uma montagem similar à usada na análise de Foucault para correção de espelhos esféricos e parabólicos conforme Texereau [1984], foi possível medir o índice de refração de alguns géis.

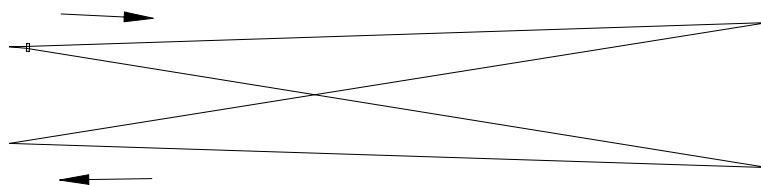


Fig. 3.19 - Emissão e recepção do feixe para medida do deslocamento “ e ”.

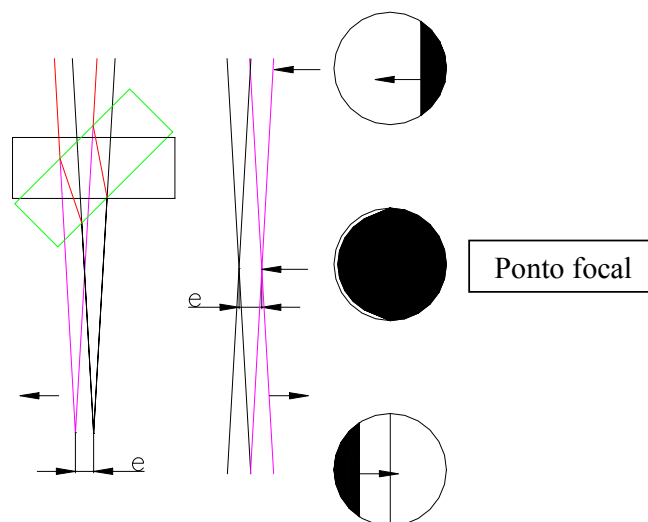


Fig. 3.20 - Busca do ponto focal e corte do feixe em seu retorno.

3.10.1.3 MÉTODO SCHLIEREN

Segundo Arnold [1974] os métodos “Schlieren” (Fig. 3.21) foram empregados em sua origem para estudo de variações do índice de refração no interior de vidros, a palavra vem do alemão “schliere”, que significa rastro. O princípio básico do método é o desvio dos raios luminosos quando estes passam através de um meio de densidade variável submetido à prova, vindo então até o bordo de uma lâmina reta que corta este feixe no foco de um sistema de condensadores que podem ser de lentes ou especular. O brilho de cada ponto no campo da imagem fica então modulado segundo sua variação de densidade. Pode-se fotografar a imagem que será monocromática, ou então simplesmente visualizá-la a simples vista por trás da lâmina. (Fig. 3.22). Este sistema mostra somente os raios deslocados perpendicularmente com respeito à lâmina.

Um ponto a ser considerado na colocação do corpo de prova na seção de trabalho é que este deve ser preferencialmente plano e de faces paralelas para que fique evidente qualquer desvio do feixe por heterogeneidades diversas (impurezas, n, bolhas, etc).

Algumas variáveis desse sistema são: a) Dividir o feixe luminoso, captando parte deste, que passará pelo campo de trabalho (local de colocação da amostra), neste caso cria-se uma figura de interferência entre os raios que passaram e os que não passaram pela seção de trabalho (Fig. 3.23). b) A colocação no lugar da lâmina de um filtro de tonalidade variável, ou um filtro de cor (Fig. 3.24).

A sensibilidade do sistema em cores está intimamente relacionada à largura da fenda na sua zona central. Se a zona verde é muito grande é necessário um desvio forte para que o raio atinja as zonas azuis ou vermelhas. As limitações do sistema são o diâmetro do espelho usado e suas imperfeições que afetarão no desvio dos raios da seção de trabalho.

A montagem usada no método “Schlieren” é igual à montagem usada para análise de “Foucault” (Fig. 3.25). A única diferença é que no método “Schlieren” o espelho usado

já foi corrigido e apresenta qualidade óptica e interessa o que está entre o espelho e a fonte de luz. Na análise de Foucault não interessam as variações de densidade do ar e sim a visualização da superfície do espelho a ser corrigida.

Outra particularidade é que as montagens “Schlieren” podem usar tanto espelhos quanto lentes.

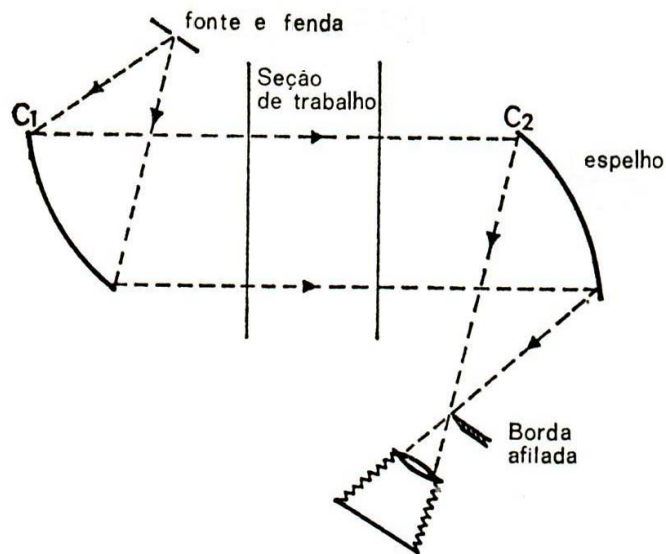


Fig. 3.21 – Método Schlieren para análise de raios refratados em meios de densidade variável [Arnold, 1974].

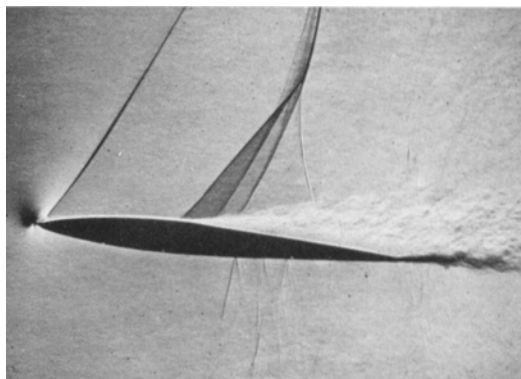


Fig. 3.22 – Variações do índice de refração de refração do ar [Arnold, 1974].

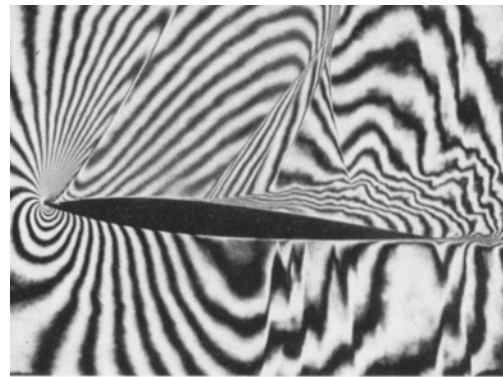


Fig. 3.23 – Interferência mostrando diferenças de densidade [Arnold, 1974].

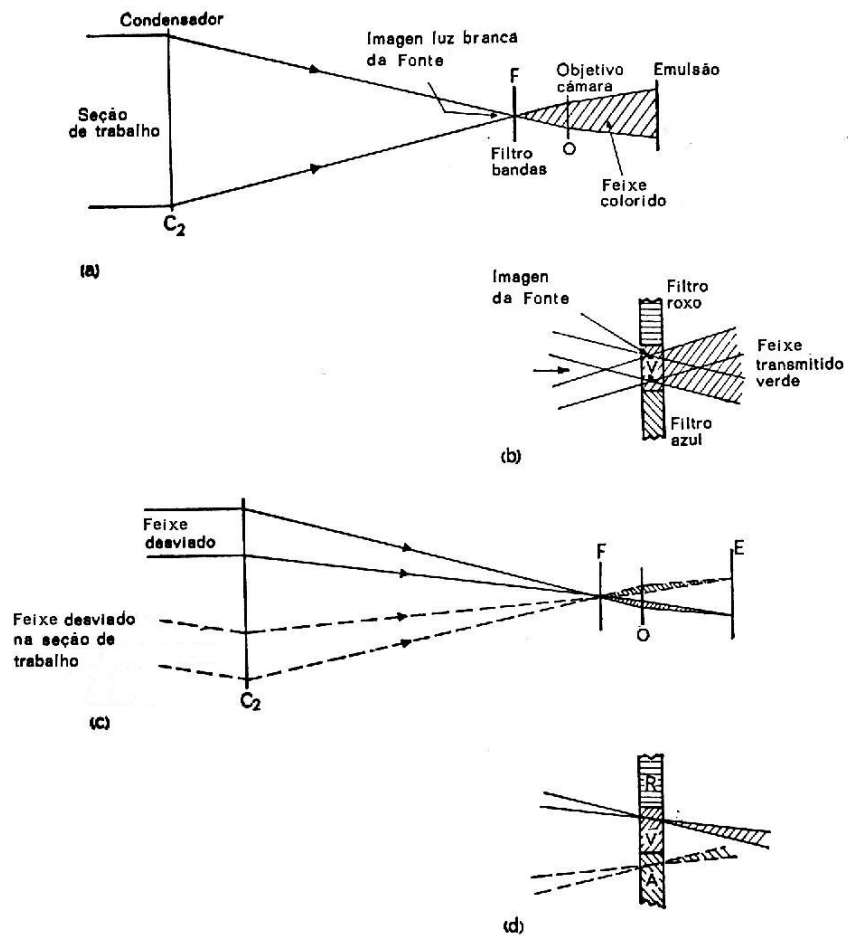


Fig. 3.24 – Método Schlieren em cores [Arnold, 1974]. a) Básico. b) Feixe de luz sem desviar passa somente pelo filtro verde. c) e d) Os raios desviados passarão pelo filtro azul ou vermelho.

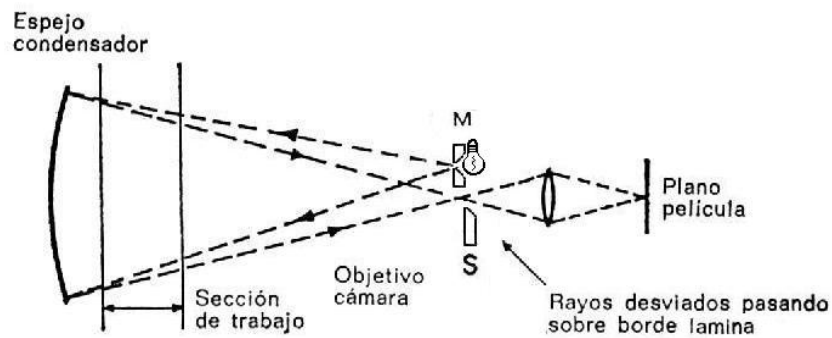


Fig. 3.25 – Sistema para análise de Foucault. Adaptação mostrando a igualdade da montagem com o método “Schlieren” básico.

3.10.2 CORPOS DE PROVA PARTICULADOS

Conforme El-Hinnawi [1966] e Stroiber [1994] se estivermos lidando com partículas de cristais ou de vidros, totalmente densificados, vários métodos de medida do índice de refração são descritos na literatura, dentre eles o método da variação de temperatura de um óleo de imersão, o contraste de fase, o método de iluminação oblíqua, entre outros.

3.10.2.1 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE UM ÓLEO DE IMERSÃO

Em equipamentos modernos (Fig. 3.26), a amostra particulada será colocada junto com óleo e a imagem analisada ao microscópio. Fazendo-se aquecer ou resfriar o óleo onde o particulado está imerso, automaticamente, pode-se verificar o ponto em que a refração é nula, que ocorre na interface da amostra com o óleo. Baseado na temperatura do óleo o índice é calculado. Este método exige a medida periódica do índice de refração de vidros padrões para manter o aparelho operando nos limites de precisão. Este método fornece uma precisão de até 5 casas decimais. [Glass 2004].



Fig. 3.26 - Aparelho para medida de n pela variação da temperatura do óleo de imersão.

[Glass 2004].

3.10.2.2 ILUMINAÇÃO OBLÍQUA

Conforme El-Hinnawi [1966] e Stroiber [1994] na metodologia usando a iluminação oblíqua, usamos um líquido de curva de dispersão conhecido ($n_d \times \lambda$) para analisar um sólido. Isto é válido se as curvas de dispersão se cruzam. Usando uma lâmina similar àquela usada na análise de Foucault, os raios provenientes do campo observado são cortados e a imagem, (metade clara, metade escura), analisada. A tonalidade da imagem e o sentido da iluminação observada servirão para saber qual fase tem maior índice de refração. É um método fácil de usar e recomendado para saber qual fase tem maior índice de refração.

No caso de cristais birrefringentes, como o quartzo, é possível observar as mudanças que ocorrem quando as partículas estão imersas em um meio com índices próximos aos dois índices de refração do quartzo. ($n_o = 1,542$ e $n_e = 1,5512$).

Na Fig.3.27, os cristais estão imersos em um líquido com baixo índice de refração e todos os cristais têm lados em azul escuro e amarelo claro e a imagem aparece num tom pálido. Na Fig.3.28, os cristais centrais que têm o índice de refração ordinário paralelo com o polarizador aparecem com os lados direitos na cor vermelho-alaranjados e os lados esquerdos na cor azul. Apenas os cristais que estão perto do lado escuro podem ser vistos com esta técnica. Na Fig. 3.29, os cristais centrais que têm o índice de refração orientados com o eixo óptico do polarizador têm os lados em vermelho escuro, os outros cristais randomicamente espalhados aparecem com o lado direito escuro e o esquerdo azul, devido aos seus baixos índices de refração.

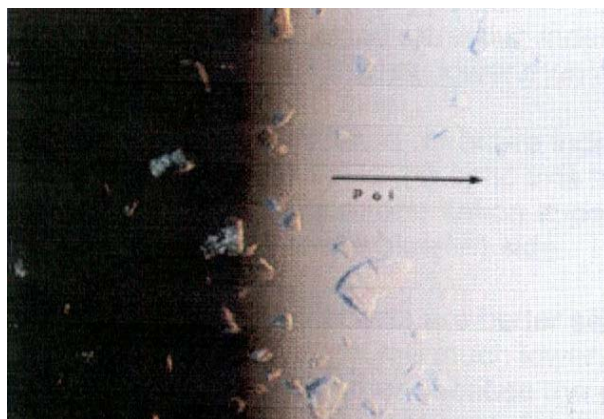


Fig. 3.27 - Líquido com baixo índice de refração, $n=1,528$. [Index 2004].

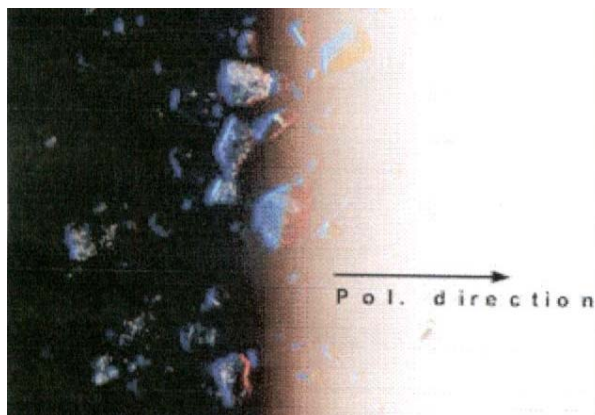


Fig. 3.28 - Líquido com índice de refração, $n=1,5446$, equivalente ao índice de refração ordinário do quartzo. [Index 2004].

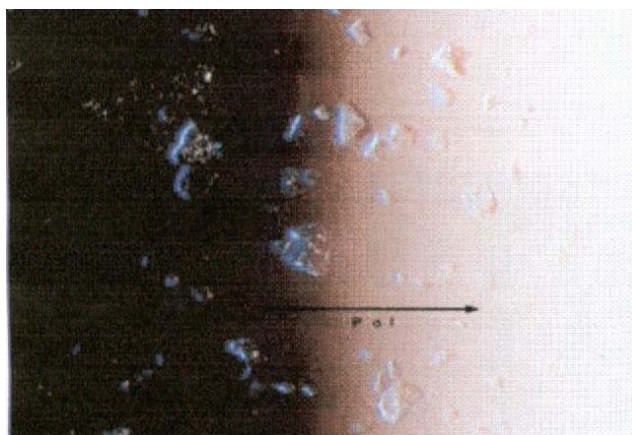


Fig. 3.29 - Líquido com alto índice de refração, $n=1,5528$, igual ao índice de refração extraordinário do quartzo. [Index 2004].

3.10.2.3 CONTRASTE DE FASE

O contraste de fase é amplamente usado em biologia para realçar o contraste da imagem de organismos vivos imersos em um meio líquido onde a diferença entre os índices de refração do meio e o objeto é pequena.

Na microscopia de contraste de fase, o objeto é envolvido em um halo com brilho oposto à cor da partícula. Os objetos, em nosso caso, partículas, aparecerão mais claras ou escuras que o líquido que as envolve, de acordo com a diferença de índice de refração entre o líquido e as partículas. [Schimidt 1958 e Richardson 1994].

Se os índices de refração do líquido e das partículas forem próximos e havendo cruzamento das curvas como mostrado na Fig. 3.30, o halo aparecerá escuro para baixos comprimentos de onda enquanto que será claro para altos comprimentos de onda.

Na Fig.3.31, os cristais estão imersos em um líquido com baixo índice de refração e todos os cristais são azuis escuros e com halos na cor amarelo claro. Na Fig.3.32, o líquido tem índice de refração ligeiramente menor que o índice de refração ordinário dos cristais. Todos os cristais têm halos na cor laranja para amarelo.

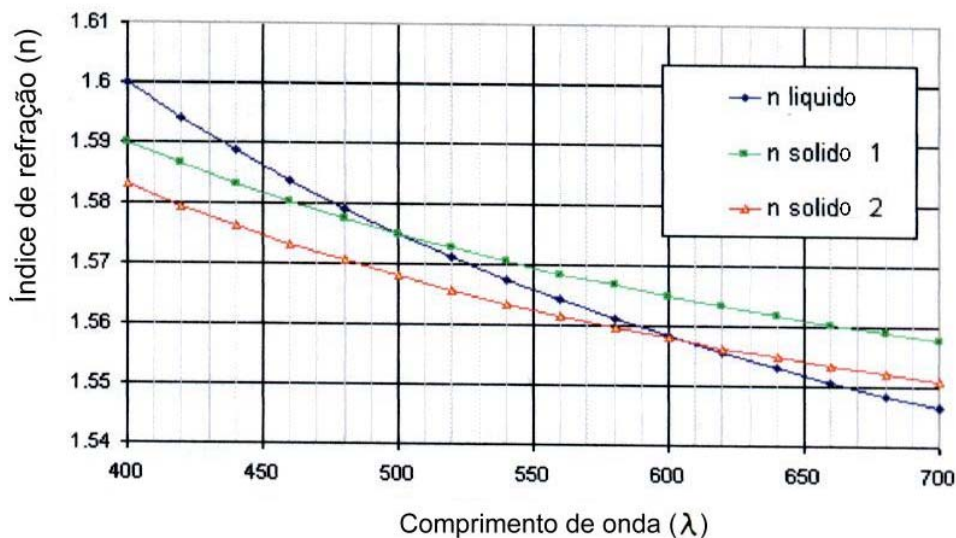


Fig. 3.30 - Curva de dispersão de dois sólidos e um líquido que se cruzam. [Index 2004].

Na Fig. 3.33, os cristais centrais que têm o índice de refração orientados com o eixo óptico do polarizador têm halos na cor vermelho-laranja. Na Fig. 3.34, os cristais centrais que têm o índice de refração orientados com o eixo óptico do polarizador têm halos na cor vermelha, outros cristais orientados randomicamente aparecem com halos na cor marrom ou preta devido ao seu baixo índice de refração.

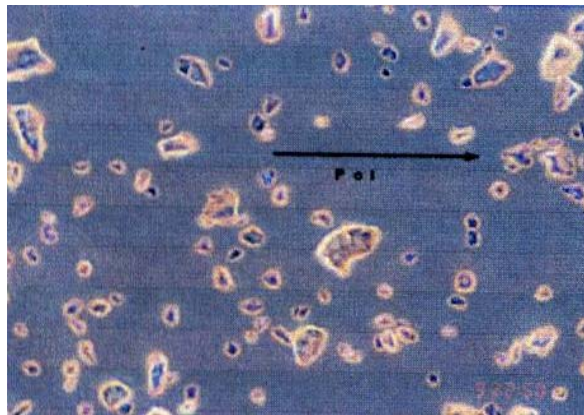


Fig. 3.31 - Líquido com baixo índice de refração, $n=1,528$. [Index 2004].

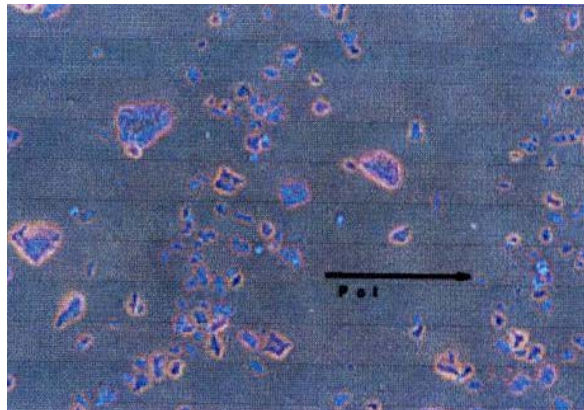


Fig. 3.32 - Líquido com índice de refração, $n=1,5394$, ligeiramente menor que o índice de refração ordinário do quartzo. [Index 2004].

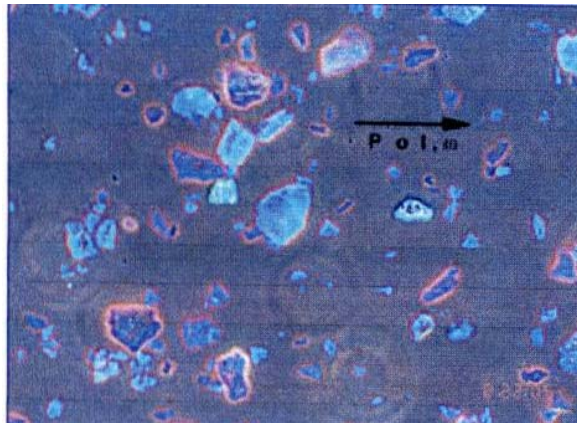


Fig. 3.33 - Líquido com índice de refração, $n=1,5446$, equivalente ao índice de refração ordinário do quartzo. [Index 2004].

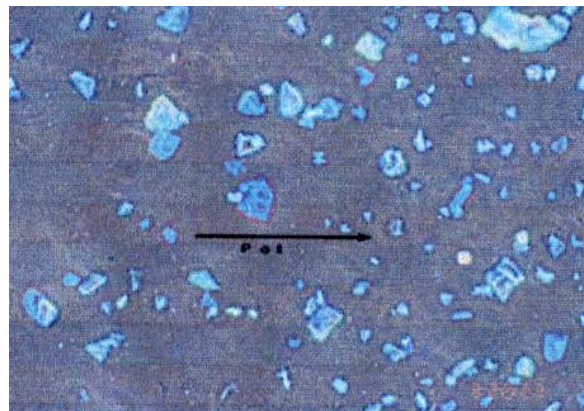


Fig. 3.34 - Líquido com alto índice de refração, $n=1,5528$, igual ao índice de refração extraordinário do quartzo. [Index 2004].

3.11 APLICAÇÕES DE VIDROS OBTIDOS VIA SOL-GEL

3.11.1 EM ÓPTICA REFRACTIVA

Quando falamos em aplicação da técnica para uso refrativo supomos superadas as dificuldades técnicas inerentes a esse processo. Neste caso a óptica refrativa exige, sobretudo o controle das características físico-químicas que afetem propriedades ópticas.

Pontos básicos a observar:

- Resistência mecânica satisfatória para que o corpo de prova possa ser trabalhado (trabalhabilidade).
- Redução do tempo de processamento para obtenção do produto.
- Forma final próxima da real.
- Características químicas definidas.

As características interessantes do processo que podem ser exploradas, são:

- Replicação → Produção em série.
- Obtenção de geometrias complexas.
- Possibilidade de associar controle químico e controle físico do corpo de prova.
- Moldes de plástico.
- Produção em série.

Basicamente, o primeiro passo a dar, é obter vidros com “n” constante. O segundo seria obter vidros com “n” variável. O terceiro e mais interessante seria combinar superfícies esféricas ou planas e uma gradual variação e “n”, lembrando que nesse caso, como o efeito químico é mais sutil, uma lente feita por esse processo teria uma espessura maior para se obter o efeito desejado. A grande diferença dessa lente para outras é seu formato que pode ser plano.

Yamane [1992] cita diversas aplicações para o processo Sol-Gel, dentre elas, aquelas que exigem uma maior precisão são as que se voltam para as aplicações optoeletrônicas. Aplicações mais comuns exigem controle do índice de refração da ordem de 10^{-3} para outras aplicações, no entanto, tal precisão não é suficiente (Ex.: guias de onda). Para esta aplicação Ramponi [2000] nos oferece uma metodologia em que uma precisão da ordem de 10^{-4} pode ser obtida nas medições de n.

A necessidade de tal precisão nas medições justifica a necessidade do controle preciso dos processos de obtenção dos corpos de prova.

3.11.2 EM ÓPTICA REFLECTIVA

Segundo Hensch e colaboradores [1992] uma das características importantes da sílica óptica é seu baixo coeficiente de expansão térmica (CET), que para o tipo V varia entre (0,35 a $0,55 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). As aplicações ópticas de maior interesse aqui são aquelas em que a dilatação é um problema.

Nesse caso, serve a técnica para fabricar bases para espelhos de telescópios, que são as partes que sustentam a superfície refletora, neste caso o espelho é dividido em superfície e sela. Pequenos telescópios também podem ser fabricados já com a curvatura esférica semi-pronta. É claro que a técnica não permite obter a superfície final acabada por motivos óbvios de precisão óptica, mas todo o trabalho de desbaste pode ser evitado, economizando cerca de 10 horas para superfícies com relação $f/D=8,5$ (telescópios newtonianos) e cerca de 30 horas para $f/D=4$ (telescópios cassegrainianos).

Deve-se observar, entretanto, que a técnica de construção desses telescópios, no entanto, exigirá que se faça o molde da parte que servirá de ferramenta para término do trabalho de esmerilhamento.

3.12 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA INFRAVERMELHA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A metodologia de análise FTIR permite monitorar a presença de ligações atômicas pela sua associação com uma frequência ou faixa de frequências em que ocorre.

A espectroscopia FTIR é um bom método para seguir a evolução das reações de hidrólise e condensação no processo sol-gel. [Viart e Rehspringer 1996]. De acordo com Viart e Rehspringer [1996] e Ortega-Zarzosa e outros [2000], durante a formação da estrutura dos géis de sílica, normalmente aparecem algumas bandas de absorção bastante características (Fig. 3.35):

- 1650 cm^{-1} : vibrações das moléculas livres de água nos poros da estrutura do gel.
- 1080 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} : respectivamente a vibração óptica transversal (T.O.) e a vibração de alongamento assimétrico longitudinal óptico (L.O.), também chamada de banda (S), de “stretching”.
- 950 cm^{-1} : vibrações de alongamento dos grupos silanóis, Si-O(H);
- 800 cm^{-1} : vibrações de alongamento simétrico dos grupos siloxanos, Si-O(-Si), também chamada de banda (B), de “bending”;
- 460 cm^{-1} : vibrações dos átomos de oxigênio perpendiculares, também chamada de banda (R), de “rocking”.

Ortega-Zarzosa e outros [2000] e Martinez e outros [1998], relatam que o aparecimento da vibração (S) em 1078 cm^{-1} é bastante comum, porém sua presença na faixa que vai de 1150 cm^{-1} até 1300 cm^{-1} não está clara, sendo atribuída a condições específicas de preparação onde a relação TEOS/água era menor do que 1/5 e sob condições ácidas.

Anappara e outros [2004] relatam que a vibração que aparece na forma de ombro centrada em torno de 559 cm^{-1} está relacionada com as vibrações de alongamento dos anéis quádruplos de siloxanas, O-Si-O.

Ortega-Zarzosa e outros [2000] relatam que os modos de vibração do óxido cúprico (Cu-O) aparecem em 420 cm^{-1} , 425 cm^{-1} , 528 cm^{-1} , podem também aparecer vibrações em torno de 1450 cm^{-1} relativas a grupos nitrato.

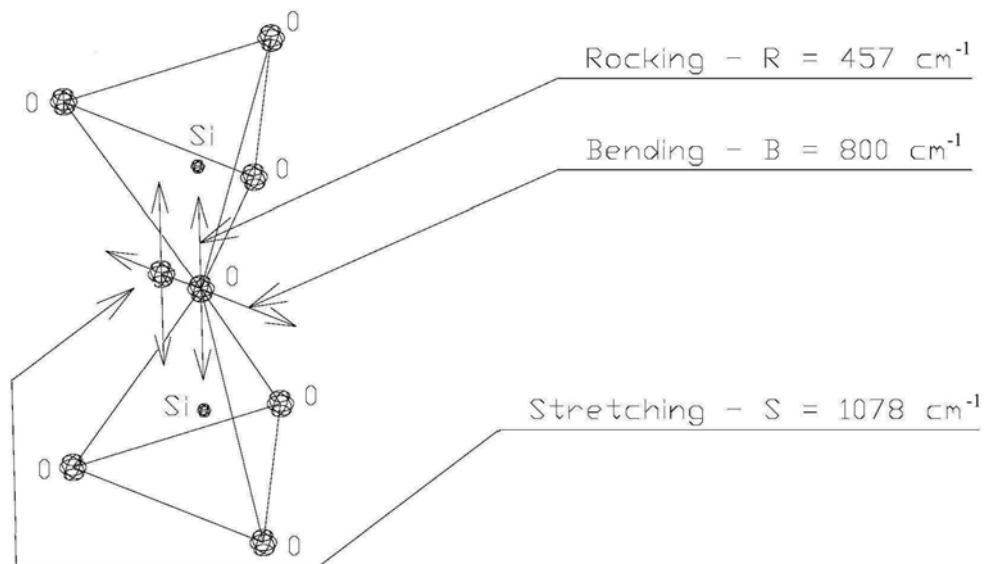


Fig. 3.35 - Esquema das vibrações do átomo de oxigênio em relação ao átomo de silício. Viart e Rehspringer [199] e Ortega-Zarzosa e outros [2000].

A introdução de um elemento novo num material básico serve de referência para descoberta do número de onda associado à ligação que este elemento faz na rede tridimensional.

Conforme del Monte [1999] uma série de tipos de ligações podem ser observadas num vidro de sílica dopada com HITC: ligação assimétrica de Si-O-Si em 1088 cm^{-1} e 794 cm^{-1} , Si-O-Si em 456 cm^{-1} , SiO-H a 3440 cm^{-1} , Si-OH ou Si-O em 950 cm^{-1} e 560 cm^{-1} , H₂O adsorvido na superfície em 3440 cm^{-1} e de 1620 a 1660 cm^{-1} , C-H em 2936 a 2826 cm^{-1} e Si-OCH₃ em 836 cm^{-1} . Tais ligações, conforme o processo de obtenção da amostra, aparecerão em menor ou maior intensidade, sendo visualizadas no gráfico de absorção x número de onda (ν).

4. METODOLOGIA

Neste estudo foram realizados 7 experimentos básicos com o intuito de verificar as mudanças estruturais ocorridas e suas conseqüências sobre as propriedades ópticas dos géis de sílica obtidos. Para avaliação do efeito dos aditivos e dopantes, em cada um dos 7 experimentos, cada aditivo, catalisador e dopante foi adicionado sozinho ou em conjunto um com o outro:

Exp. 01: Géis catalisados com ácido nítrico.

Exp. 02: Géis dopados com concentrações crescentes de cobre (envelhecidos 1 ano).

Exp. 03: Géis catalisados com concentrações crescentes de ácido nítrico.

Exp. 04: Géis dopados com concentrações crescentes de cobalto (envelhecidos 1 ano).

Exp. 05: Géis aditivados com concentrações crescentes de formamida.

Exp. 06: Géis aditivados com formamida e dopados com cobre e cobalto.

Exp. 07: Gel aditivado com formamida e dopado com cobalto.

Tabela 4.1 – Matriz dos experimentos

EXPERIMENTO	Designação	Objetivo básico	Relação molar inicial
			Teos / H ₂ O / C ₂ H ₆ O / HNO ₃ / Adit. / Dop.
EXP01	Si	Referência	1/3,8/3,8/0,005/0/0
	Cu 0,0085		1/3,8/3,8/0,005/ 0 /0,0085
EXP02	Cu 0,0423	Sinérese	1/3,8/3,8/0,005/ 0 /0,0425
	Cu 0,0846	Concentração	1/3,8/3,8/0,005/ 0 /0,0850
	HNO ₃ 0,006	Tempo de	1/3,8/3,8/0,006/ 0 / 0
	HNO ₃ 0,012	gelação	1/3,8/3,8/0,012/ 0 / 0
EXP03	HNO ₃ 0,018	à temperatura	1/3,8/3,8/0,018/ 0 / 0
	HNO ₃ 0,024	ambiente	1/3,8/3,8/0,024/ 0 / 0
	HNO ₃ 0,030		1/3,8/3,8/0,030/ 0 / 0
	Co 0,007		1/3,8/3,8/0,005/ 0 /0,007
EXP04	Co 0,035	Estrutura	1/3,8/3,8/0,005/ 0 /0,035
	Co 0,07		1/3,8/3,8/0,005/ 0 /0,07
	Fo 0,0128		1/3,8/3,8/0,01/0,013/ 0
EXP05	Fo 0,0384	Estrutura	1/3,8/3,8/0,01/0,038/ 0
	Fo 0,064	Transmissão	1/3,8/3,8/0,01/0,064/ 0
	Fo		1/3,8/3,8/0,01/0,015/ 0
EXP06	Fo + Cu 0,01	Transmissão	1/3,8/3,8/0,01/0,015/0,01
	Fo + Co 0,01		1/3,8/3,8/0,01/0,015/0,01
EXP07	Si + Co 0,003	Transm.x Temp.	1/3,9/3,9/0,01/0,004/0,003

As amostras de géis de sílica foram preparadas a partir da hidrólise e condensação do precursor tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, Co) em álcool (etanol, Merck, Co) e água deionizada. Como catalisador foi usado o ácido nítrico (Merck, Co). Em alguns dos experimentos foi usada como aditivo a formamida (Merck, Co) e como dopantes o nitrato de cobre (Vetec Química Fina Ltda) e o nitrato de cobalto (Vetec Química Fina Ltda).

As amostras foram caracterizadas pela medida da densidade verdadeira por picnometria de hélio (Quantachrome, Co) e pela medida da porosidade por adsorção e dessorção de nitrogênio (BET) (Autosorb1, Quantachrome, Co).

A caracterização por espectrofotometria UV-VIS-NIR foi feita por transmissão usando o espectrofotômetro U-3501 (Hitachi). A faixa usada foi de 200 nm a 2000 nm. A velocidade de escaneamento foi de 300 nm/min e a resolução foi de 5 nm.

A caracterização por espectrofotometria infravermelha por transformada de Fourier foi feita no modo absorção usando a reflexão difusa (DR), usando o espectrofotômetro Paragon-1000 FTIR (Perkin Elmer Co.). A faixa usada foi de 2000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Foram feitas 64 varreduras e a resolução foi de 2 cm^{-1} .

4.1 GÉIS DE SÍLICA PURA

Como referência para os experimentos posteriores foi preparada uma amostra de gel de sílica sem aditivos e dopantes.

Preparação das amostras

As razões molares TEOS/H₂O/EtOH/HNO₃ usadas neste experimento foram de 1/4/4/0,005. O pH inicial foi de 1,5±0,2.

TEOS foi adicionado cuidadosamente a uma mistura de água, etanol e ácido nítrico sob agitação e mantido assim durante 30 minutos. As amostras foram então colocadas em

estufa a 37 ± 3 °C, permanecendo aí até a gelação. Posteriormente as amostras foram tratadas a 80 ± 3 °C por 48 horas.

Densidade verdadeira

As amostras obtidas a 80 ± 3 °C foram trituradas na forma de pó e colocadas no porta amostras “micro” até cobrirem a metade deste. Antes de serem efetuadas as medidas foi feita uma calibração do picnômetro, sendo encontrados os valores de $V_{c_{micro}} = 12,2908$ e $V_{r_{micro}} = 6,8134$. Após a calibração foram feitas 6 medidas da densidade verdadeira.

Porosidade

As amostras trituradas foram colocadas no porta amostras e tratadas durante cerca de 12 horas à temperatura de 120 ± 3 °C sob vácuo, para eliminação de quaisquer contaminantes fisicamente adsorvidos na superfície.

Espectrofotometria UV-VIS-NIR

A amostra foi cortada com rebolo diamantado e lixada com abrasivo 1000 sendo este o acabamento superficial final. As medidas foram tomadas entre 200 nm e 2000 nm.

Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier

A amostra foi triturada e colocada no porta amostras. As medidas de absorção foram tomadas com e sem adição de KBr.

4.2 GÉIS DE SÍLICA DOPADOS COM NITRATO DE COBRE

Preparação das amostras

As razões molares TEOS/H₂O/EtOH/HNO₃ usadas neste experimento foram de 1/4/4/0,005. As razões molares TEOS/Cu(NO₃)₂.3H₂O foram de 1/0,0085, 1/0,0425 e 1/0,085. O pH inicial foi de 1,5±0,2.

TEOS foi adicionado cuidadosamente a uma mistura de água, etanol e ácido nítrico sob agitação e mantido assim durante 30 minutos. Ao final da agitação a mistura foi separada em 03 tubos de plástico já contendo a quantidade de nitrato de cobre específica para se obter a razão molar desejada. As amostras foram então colocadas em estufa a 37±3 °C, permanecendo aí até a gelação. Posteriormente as amostras foram aquecidas a 51±3 °C, 60±3 °C e 70±3 °C durante cerca de 4 horas e finalmente a 80±3 °C por 48 horas.

Densidade verdadeira

As amostras obtidas a 80±3 °C foram secadas posteriormente a 120±3 °C, trituradas na forma de pó e colocadas no porta amostras “micro” até cobrirem a metade deste. Antes de serem efetuadas as medidas foi feita uma calibração do picnômetro, sendo encontrados os valores de $V_{\text{micro}} = 12,2908$ e $V_{\text{r}_{\text{micro}}} = 6,8134$. Após a calibração foram feitas 6 medidas da densidade verdadeira para as amostras secadas a 80 °C e 10 medidas para as amostras secadas a 120 °C.

Porosidade

Procedimento igual ao do gel de sílica pura.

Espectrofotometria UV-VIS-NIR

Procedimento igual ao do gel de sílica pura.

Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier

Procedimento igual ao do gel de sílica pura.

4.3 GÉIS DE SÍLICA PURA CATALISADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO NÍTRICO

Preparação das amostras

As razões molares TEOS/H₂O/EtOH usadas neste experimento foram de 1/4/4. As razões molares TEOS/HNO₃ foram de 1/0,006, 1/0,011, 1/0,017, 1/0,023 e 1/0,028. O pH inicial para cada relação molar, foram respectivamente, 2; 1,5; 1; 0,5 e 0,5.

TEOS foi adicionado cuidadosamente a uma mistura de água e etanol durante 40 minutos. A mistura foi separada em 5 frascos plásticos, o ácido nítrico foi então adicionado a cada frasco. As amostras foram deixadas à temperatura ambiente até gelarem. Posteriormente a gelação observou-se o tempo para o aparecimento da fase líquida devido à expulsão da água dos poros, correspondendo ao início da sinérese.

Densidade verdadeira

As amostras obtidas a 80±3 °C foram secadas posteriormente a 120±3 °C, trituradas na forma de pó e colocadas no porta amostras “micro” até cobrirem a metade deste. Foram feitas 6 medidas da densidade verdadeira para os géis secados a 120 °C.

Porosidade

Não foi feita para este experimento.

Espectrofotometria UV-VIS-NIR

Não foi feita para este experimento. Os monólitos ficaram trincados.

Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier

Não foi feita para este experimento.

4.4 GÉIS DE SÍLICA DOPADOS COM NITRATO DE COBALTO

Preparação das amostras

As razões molares TEOS/H₂O/EtOH/HNO₃ usadas neste experimento foram de 1/4/4/0,005. As razões molares TEOS/Co(NO₃)₂.6H₂O foram de 1/0,007, 1/0,035 e 1/0,07. O pH inicial foi de 1,5±0,2.

TEOS foi adicionado cuidadosamente a uma mistura de água, etanol e ácido nítrico sob agitação e mantido assim durante 30 minutos. Ao final da agitação a mistura foi separada em 3 tubos de plástico já contendo a quantidade de nitrato de cobalto específica para se obter a razão molar desejada. As amostras foram então colocadas em estufa a 37±3 °C, permanecendo aí até a gelação. Posteriormente as amostras foram aquecidas a 51±3 °C, 60±3 °C e 70±3 °C durante cerca de 4 horas e finalmente a 80±3 °C por 48 horas.

Densidade verdadeira

As amostras obtidas a 80±3 °C foram secadas posteriormente a 120±3 °C, trituradas na forma de pó e colocadas no porta amostras “micro” até cobrirem a metade deste. Foram feitas 6 medidas da densidade verdadeira para os géis secados a 80 °C e 6 medidas para os géis secados a 120 °C.

Porosidade

Procedimento igual ao do gel de sílica pura.

Espectrofotometria UV-VIS-NIR

Procedimento igual ao do gel de sílica pura.

Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier

Procedimento igual ao do gel de sílica pura.

4.5 GÉIS DE SÍLICA ADITIVADOS COM FORMAMIDA

Preparação das amostras

As razões molares TEOS/H₂O/EtOH/HNO₃ usadas neste experimento foram de 1/4/4/0,009. As razões molares TEOS/HCONH₂ foram de 1/0,013, 1/0,038 e 1/0,064. O pH inicial foi de 1,5±0,2.

TEOS foi adicionado cuidadosamente a uma mistura de água, etanol e ácido nítrico sob agitação e mantido assim durante 30 minutos. Ao final da agitação a mistura foi separada em 3 tubos de plástico já contendo a quantidade de formamida específica para se obter a razão molar desejada. As amostras foram então colocadas em estufa a 37±3 °C, permanecendo aí até a gelação. Posteriormente as amostras foram aquecidas a 66±3 °C e 70±3 °C durante cerca de 1 hora e finalmente a 90±3 °C por 48 horas.

Densidade verdadeira

As amostras obtidas a 90±3 °C foram secadas posteriormente a 120±3 °C, trituradas na forma de pó e colocadas no porta amostras “micro”. Foram feitas 6 medidas da densidade verdadeira para os géis secados a 120 °C.

Porosidade

Procedimento igual ao do gel de sílica pura.

Espectrofotometria UV-VIS-NIR

Procedimento igual ao do gel de sílica pura.

Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier

Procedimento igual ao do gel de sílica pura.

4.6 GÉIS DE SÍLICA ADITIVADOS COM FORMAMIDA E DOPADOS COM NITRATO DE COBRE E NITRATO DE COBALTO

Preparação das amostras

As razões molares TEOS/H₂O/EtOH/HNO₃ usadas neste experimento foram de 1/4/4/0,009. A razão molar TEOS/Cu(NO₃)₂.3H₂O foi de 1/0,0104. A razão molar TEOS/Co(NO₃)₂.6H₂O foi de 1/0,0091. Um dos frascos foi apenas aditivado com formamida para controle. O pH inicial foi de 1,5±0,2. Para estudar melhor o comportamento dinâmico de variação da transmissão durante o resfriamento, nas regiões VIS-NIR, um dos géis foi preparado com relação molar TEOS/nitrato de cobalto igual a 1/0,003. Medidas da transmissão foram tomadas a cada 4 minutos.

TEOS foi adicionado cuidadosamente a uma mistura de água, etanol, ácido nítrico e formamida sob agitação e mantido assim durante 30 minutos. Ao final da agitação a mistura foi separada em 3 tubos de plástico já contendo a quantidade de nitrato de cobre e nitrato de cobalto, específica para se obter a razão molar desejada. As amostras foram então colocadas em estufa a 37±3 °C, permanecendo aí até a gelação. Posteriormente as amostras foram aquecidas a 51±3 °C, 60±3 °C e 70±3 °C durante cerca de 4 horas e finalmente a 80±3 °C por 48 horas.

Densidade verdadeira

As amostras foram secadas a 120±3 °C, trituradas na forma de pó e colocadas no porta amostras “micro”. Foram feitas 10 medidas da densidade verdadeira para as amostras secadas a 120 °C.

Porosidade: Procedimento igual ao do gel de sílica pura.

Espectrofotometria UV-VIS-NIR: Procedimento igual ao do gel de sílica pura.

Espectrofotometria infravermelha por transformada de Fourier: Procedimento igual ao do gel de sílica pura.

4.7 AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE TRANSMISSÃO E ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Para utilizar o UV/VIS as amostras devem possuir paralelismo nas faces e uma espessura padrão para análise de transmissão.

Por padronização e comparação as amostras foram cortadas na espessura de 3 mm, conforme Záidel [1976].

5. RESULTADOS

5.1 GÉIS DE SÍLICA DOPADOS COM COBRE E ENVELHECIDOS UM ANO

5.1.1 UV-VIS-NIR

Os géis de sílica dopados com cobre e tratados a 80°C apresentaram o início da janela de transparência na região UV em torno de 320 nm para a relação molar TEOS/dopante igual a 1/0,0085 e em torno de 340 nm para a relação molar TEOS/dopante igual a 1/0,0425. Houve um deslocamento do início da janela de transparência para comprimentos de onda maiores com o aumento da concentração do dopante, sendo esta uma indicação de que este gel deve ter um maior conteúdo de grupos –OH, que pode ser notado pela maior banda de absorção em torno de 1450 nm, concordando com Hench e outros [1992].

A presença da banda de absorção centrada em torno de 780 nm, indica claramente a presença de íons Cu^{2+} em coordenação octaédrica na matriz do gel conforme mostrado na Figura 5.1. [Bever 1987 e Paulose 2002].

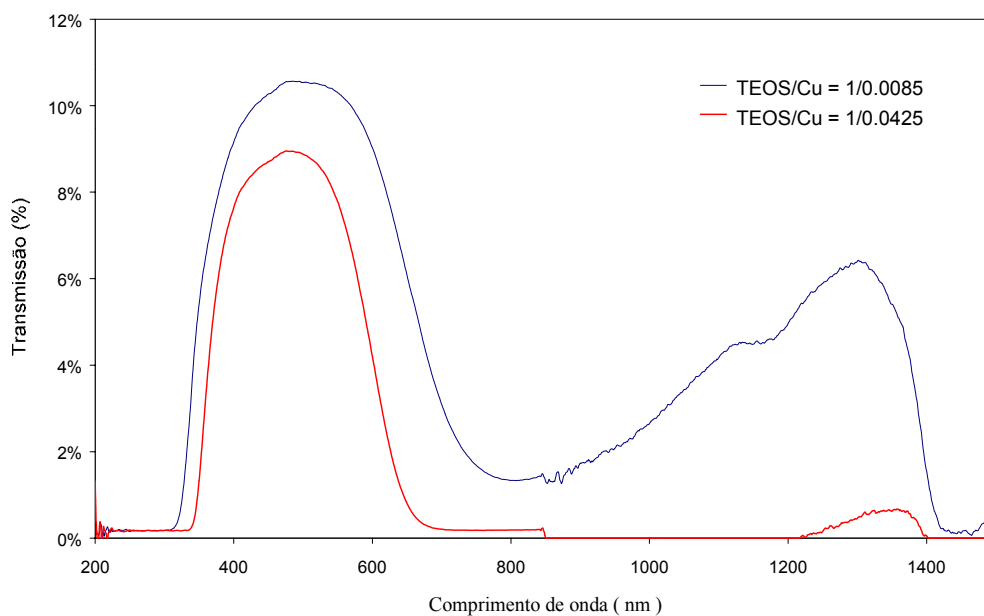


Fig. 5.1 – Espectro de transmissão UV-VIS-NIR de géis tratados a 80°C.

O espectro de absorção das amostras pode ser analisado usando o diagrama de níveis de energia dos íons Cu^{2+} [Jones e outros 1996 e Paulose e outros 2002].

O pico centrado em torno de 780 nm está associado à transição ${}^2\text{E}_g-{}^2\text{B}_{1g}$ devido à separação Jahn-Teller dos níveis d dos íons Cu^{2+} no campo ligante, existindo 3 transições eletrônicas possíveis entre estes orbitais d, correspondendo às transições ${}^2\text{E}_g-{}^2\text{B}_{1g}$, ${}^2\text{A}_{1g}-{}^2\text{B}_{1g}$ e ${}^2\text{B}_{2g}-{}^2\text{B}_{1g}$ [Jones e outros 1996 e Paulose e outros 2002].

Estes géis apresentaram-se na cor azul claro quando obtidos (Figura 5.2) e após envelhecimento de um ano esta cor praticamente não se alterou. Nota-se uma expansão da banda de absorção atribuída ao aumento da concentração do dopante, já que a espessura das amostras era constante e igual a 3,4 mm. O envelhecimento parece ter causado um aumento na transmissão destes géis, provavelmente, um efeito da adsorção física de umidade e a uma conseqüente diminuição da dispersão destes géis. Devemos também considerar uma possível variação na regulagem do equipamento que pode afetar as leituras. A largura da banda de transmissão praticamente não se alterou mostrando o mesmo corte no início e no fim da janela de transmissão.

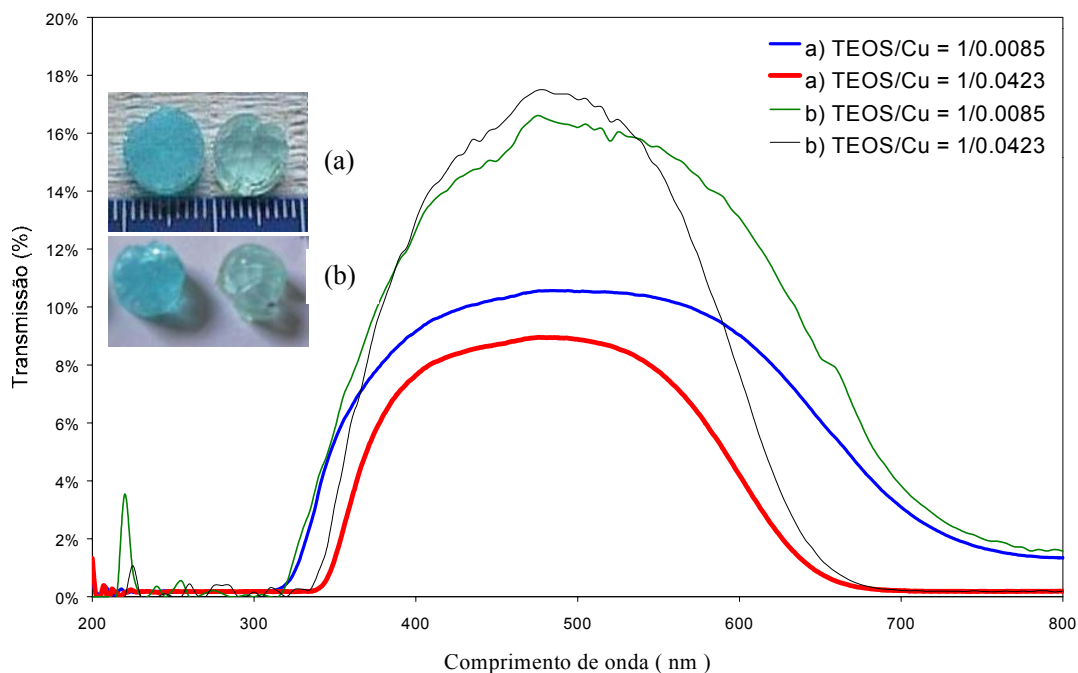


Fig. 5.2 - Espectro de transmissão UV-VIS de géis tratados a 80°C.

(a) Como obtidos e (b) envelhecidos 01 ano.

5.1.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

A Tabela 5.1 mostra os valores das propriedades estruturais tais como área superficial específica (Sp), volume específico de poros (Vp) e diâmetro médio de poros (Dp) para os géis tratados a 120 °C.

A densidade verdadeira dos géis tratados a 80 °C, são bem menores do que daqueles tratados a 120 °C. Os géis tratados a 80 °C, estando ainda com os poros impregnados com os produtos das reações de hidrólise e condensação, apresentaram uma leitura de densidade inferior àquela feita após a secagem a uma temperatura de 120 °C. Os valores de densidade encontrados para a temperatura de 120 °C devem ser vistos com cautela já que estão acima de 2,2 (resultado esperado para géis densificados a 1000 °C).

Estes géis possuem uma fina estrutura de poros. Conforme Lenza e Vasconcelos [2001], esta característica estrutural está de acordo os modelos cinéticos de agregação encontrados na literatura: condições de catálise ácida induzem nestes géis uma agregação do tipo aglomerado-aglomerado, gerando estruturas mais lineares.

Parece não existir variação do diâmetro médio de poros e do volume de específico de poros com o aumento da concentração do dopante. A opacidade do gel mais dopado pode estar relacionada à solubilidade do nitrato. A área superficial específica também parece não ser afetada pela concentração do dopante.

Tabela 5.1. Propriedades estruturais de géis de sílica dopados com cobre, tratados a 80 °C e 120 °C.

Relação TEOS/aditivo	Sp (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (nm)	ρ (80 °C) (g/cm ³)	ρ (120 °C) (g/cm ³)
1/0,0085	639±32	0,34±0,02	2,1±0,1	1,55	2,3
1/0,0425	663±32	0,38±0,02	2,3±0,2	1,51	2,4
1/0,085	658±32	0,40±0,02	2,4±0,2	1,60	2,5

As propriedades estruturais e ópticas de alguns géis com relação molar TEOS/dopante igual a 0,0085, 0,0425 e 0,085 são mostrados na Tabela 5.2. Para estes géis a refratividade R_i e a refratividade molar R_∞ , iniciais foram, 0,234 e 29,44,

respectivamente. O valor da densidade aparente ρ_a , foi calculado pela Fórmula (3.8), o índice de refração n_D , pela Fórmula (3.59), a refratividade final da solução $R_{f_{\text{solução}}}$, pela Fórmula (3.18) e o “gap” E_g , pela Fórmula (3.34). A refratividade final R_{ref} foi estimada supondo que ao final tínhamos apenas SiO_2 , ou seja, multiplicamos o valor R_f pela massa molecular do SiO_2 .

Tabela 5.2. Propriedades estruturais e ópticas de géis dopados com cobre.

Amostras	\emptyset (mm)	ρ_v (80 °C) (g/cm ³)	ρ_v (120 °C) (g/cm ³)	V_p (120 °C)	ρ_a (120 °C) (g/cm ³)	n_D	R_f (solução)	R_{ref} (solução)	E_g (Ev)
Cu 0,0085	7,96	1,49	2,28	0,34± 0,02	1,28	1,44± 0,07	0,206	12,39	8,71
Cu 0,0425	8,08	1,46	2,4	0,38± 0,02	1,25	1,29± 0,02	0,145	8,71	10,12
Cu 0,085	-	1,58	2,51	0,40± 0,02	-	-	-	-	-

5.1.3 FTIR

Os espectros FTIR dos géis dopados com cobre apresentam uma banda de absorção centrada em torno de 1638 cm^{-1} , relativa à água adsorvida quimicamente. A banda relativa ao pico centrado em 1424 cm^{-1} está relacionada com os grupos nitratos conforme Ortega-Zarzosa e outros [2000]. A larga banda de absorção entre 1090 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} surge da formação da estrutura de sílica conforme Viart e Rehspringer [1996]. Ela está associada às vibrações assimétricas do átomo de oxigênio com respeito ao átomo de silício com o qual ele faz ligação, conforme Ortega-Zarzosa, Martinez e outros [2000]. Segundo Martinez e outros [1998] seu aparecimento em comprimentos de onda entre 1150 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} está associado ao grau de desordem da estrutura e ligada a condições de preparo onde as relações água/TEOS são menores do que cinco. Neste estudo usando a reflexão difusa não observamos o pico característico de absorção relativo à vibração assimétrica (S) que deveria aparecer em torno de 1070 cm^{-1} ou 1080 cm^{-1} , conforme Viart e Rehspringer [1996], Martinez e outros [1998] e Ortega-Zarzosa, Martinez e outros [2000]. A banda centrada em 1024 cm^{-1} parece estar associada à vibração C-O(H) conforme Viart e Rehspringer [1996]. A banda centrada em torno de 960 cm^{-1} está associada às vibrações do Si-O(H) conforme Ortega-Zarzosa, Martinez e outros [2000]. A banda centrada em torno de 810 cm^{-1} está associada ao modo de

vibração (B) do oxigênio, transversal à linha que une os dois átomos de silício conforme Ortega-Zarzosa, Martinez e outros [2000] e conforme Viart e Rehspringer [1996] é chamada de vibração de alongamento simétrico. Não foi observada a banda centrada em torno de 460 cm^{-1} , associada ao modo de vibração (R) do oxigênio numa linha que une os dois átomos de silício conforme Ortega-Zarzosa, Martinez e outros [2000], entretanto observou-se uma banda centrada em torno de 560 cm^{-1} que pode estar associada às vibrações de alongamento dos anéis quádruplos de siloxanas conforme Anappara e outros [2004], (Figura 5.3).

Neste estudo a banda (S) do gel mais concentrado apresentou-se mais larga que as demais bandas dos géis menos concentrados indo de 1090 cm^{-1} a 1280 cm^{-1} , indicando talvez um maior grau de desordem da estrutura deste gel, conforme Martinez e outros [1998], e talvez aumentado pela maior presença deste dopante.

Baseado nos resultados da Tabela 5.1 vemos que esta maior concentração, causou um aumento do diâmetro médio de poros e talvez tenha contribuído para o aumento da absorção verificada para o gel mais concentrado, todavia outros fatores, aqui não discutidos, devem ser considerados ao analisarmos a absorção, já que para baixas concentrações esta afirmativa não é verdadeira.

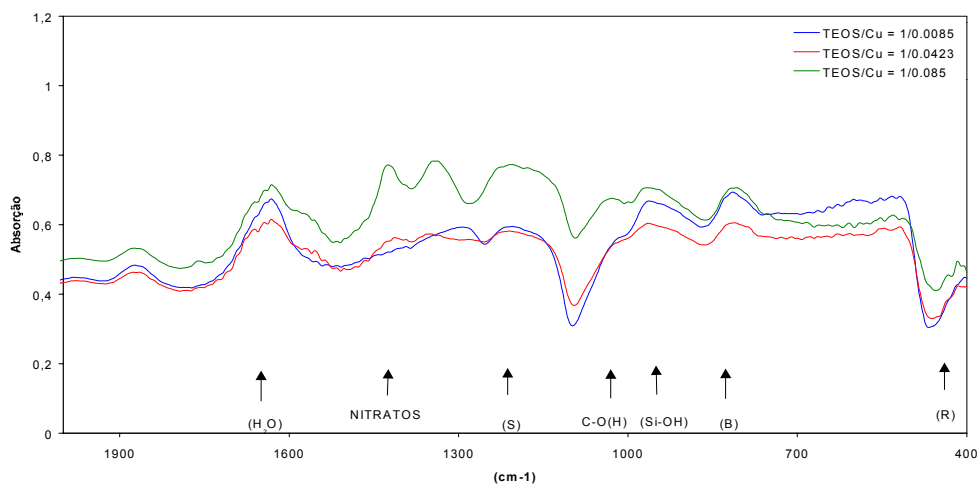


Fig. 5.3 – Espectro de transmissão FTIR de géis tratados a 120°C .

5.2 GÉIS DE SÍLICA DOPADOS COM COBALTO E ENVELHECIDOS UM ANO

5.2.1 UV-VIS-NIR

Géis de sílica dopados com cobalto, tratados a 80 °C (Figura 5.4), apresentaram o início da janela de transparência na região UV em torno de 300 nm para a relação molar TEOS/dopante igual a 1/0,007 e em torno de 320 nm para as relações molares TEOS/dopante igual a 1/0,035 e 1/0,07.

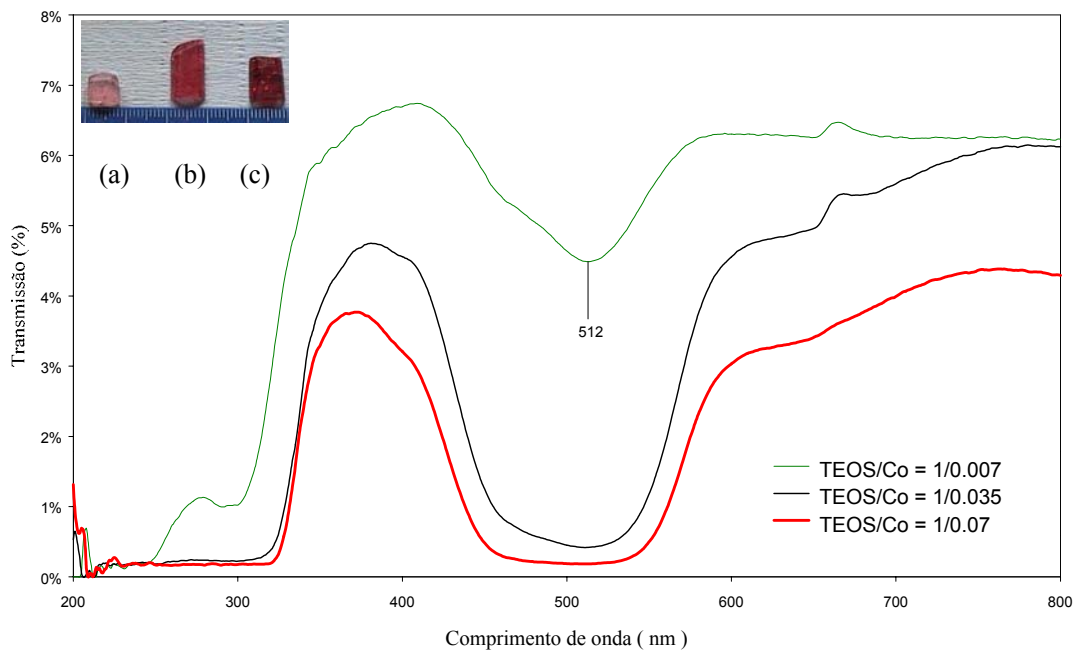


Fig. 5.4 - Espectro de transmissão UV-VIS de géis tratados a 80°C.

TEOS/Co: (a) 1/0,007, (b) 1/0,035 e (c) 1/0,07.

Estes géis apresentaram-se nas cores vermelho claro, vermelho e vermelho escuro quando obtidos, e, após um ano de envelhecimento, estas cores praticamente não se alteraram.

O pico máximo de absorção para todos os géis mostrou-se centrado em torno de 512 nm está associado ao Co^{2+} em coordenação octaédrica [Orgaz e Rawson 1986], associado à transição ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ [Boss e outros 1994]. Parece ter havido um aumento global na transmissão dos géis devido à adsorção física de umidade. A largura da banda de transmissão praticamente não se alterou mostrando o mesmo corte no início e no fim da janela de transmissão, (Figura 5.5).

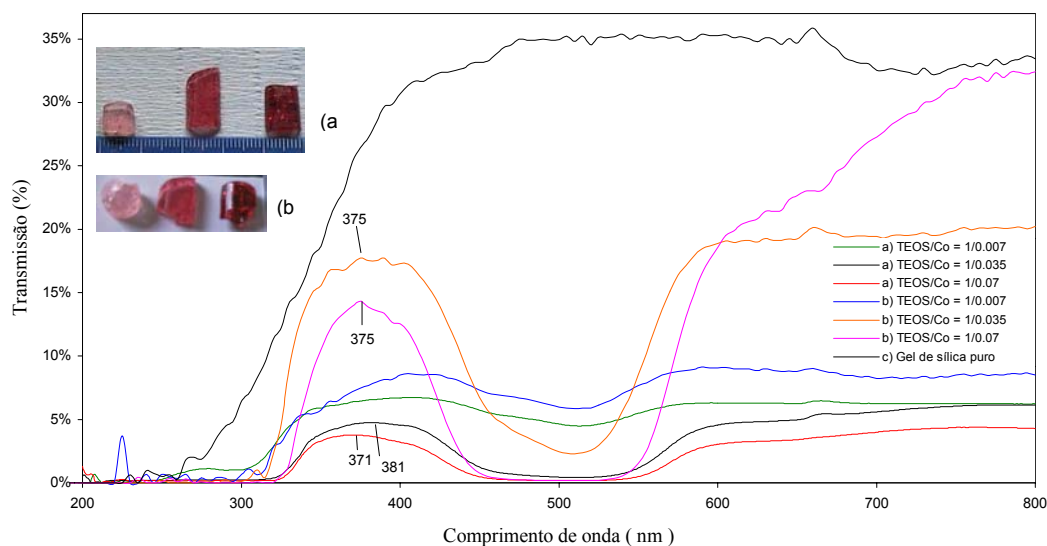


Fig. 5.5 - Espectro de transmissão UV-VIS de géis tratados a 80 °C.

(a) Como obtidos, (b) envelhecidos 01 ano e (c) gel de sílica pura (referência).

Estes géis apresentam duas bandas de absorção na região do infravermelho próximo, uma centrada em torno de 1440 nm e outra acima de 1860 nm (centro da banda não definido com a medição efetuada até 2000 nm) (Figura 5.6). Estas bandas indicando a presença de grupos OH^- explicam o início da janela de transmissão em torno de 320 nm.

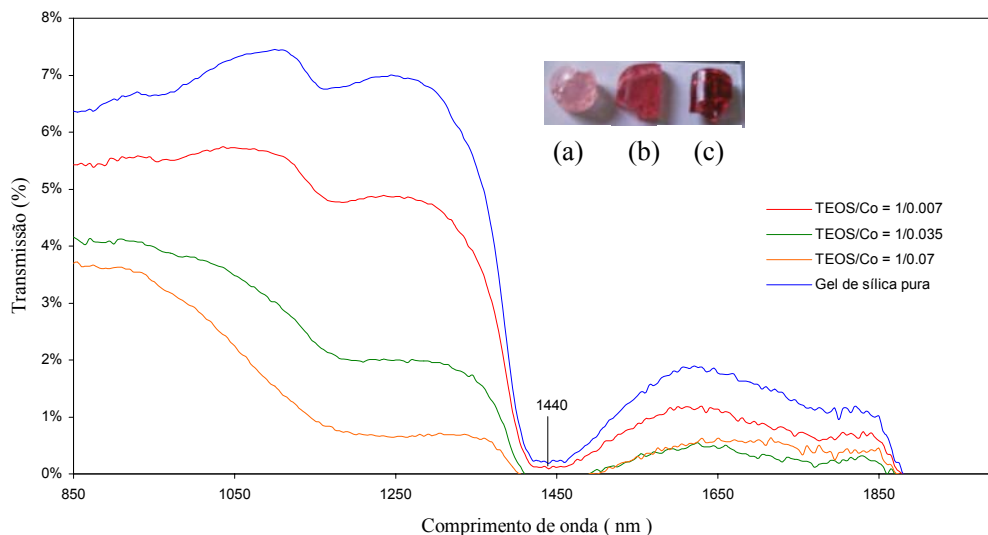


Fig. 5.6 - Espectro de transmissão NIR de géis tratados a 80 °C envelhecidos um ano.
TEOS/Co: (a) 1/0,007, (b) 1/0,035 e (c) 1/0,07.

5.2.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

A Tabela 5.3 mostra os valores das propriedades estruturais tais como área superficial específica (S_p), volume de poros total (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p) para os géis tratados a 120 °C.

A densidade verdadeira dos géis tratados a 80 °C, são bem menores do que daqueles tratados a 120 °C. Os géis tratados a 80 °C estando ainda com os poros impregnados com os produtos das reações de hidrólise e condensação apresentaram uma leitura de densidade inferior àquela feita após a secagem a uma temperatura de 120 °C.

Parece não existir variação do diâmetro médio de poros e do volume de específico de poros com o aumento da concentração do dopante. A área superficial específica também parece não ser afetada pela concentração do dopante.

Tabela 5.3 - Propriedades estruturais de géis de sílica dopados com cobalto, tratados a 80 °C e 120 °C.

Relação TEOS/aditivo Amostra	Sp (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (nm)	ρ (80 °C) (g/cm ³)	ρ (120 °C) (g/cm ³)
1/0,007	380±19	0,21±0,01	2,2±0,1	1,47	1,72
1/0,035	349±17	0,20±0,01	2,3±0,1	1,50	1,79
1/0,07	399±20	0,24±0,02	2,4±0,1	1,61	2,10

5.2.3 FTIR

Os espectros FTIR dos géis dopados com nitrato de cobalto apresentam o espectro de absorção FTIR com as mesmas bandas características dos géis de sílica dopados com nitrato de cobre (Figura 5.7). Para estes géis também, a banda associada à banda (S) do gel mais concentrado, apresentou-se mais larga que as demais bandas dos géis menos concentrados variando de 1092 cm⁻¹ a 1294 cm⁻¹, indicando, talvez, do mesmo modo que nos géis dopados com cobre, um maior grau de desordem da estrutura deste gel.

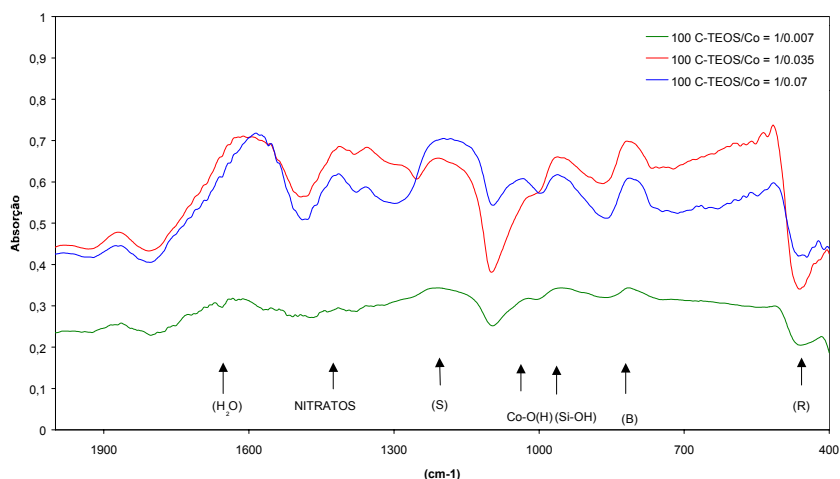


Fig. 5.7 – Espectro de transmissão FTIR de géis tratados a 120°C.

5.3 GÉIS DE SÍLICA ADITIVADOS COM FORMAMIDA

5.3.1 UV-VIS-NIR

Géis de sílica aditivados com formamida, obtidos inicialmente a 90 °C e posteriormente tratados a 100 °C (Figura 5.8), apresentaram o início da janela de transparência na região UV em torno de 310 nm para as relações molares TEOS/aditivo igual a 1/0,064 e 1/0,038 e em torno de 350 nm para a relação molar 1/0,013.0 O gel com menor aditivação evoluiu de um ligeiro amarelado (quando obtido) para um amarelado mais intenso (após tratamento a 100 °C) que pode ser notado pela inclinação do corte e deslocamento da janela de transmissão para comprimentos de onda maiores.

Conforme Hench e Vasconcelos [1990] e Araújo [1994], géis com diâmetro médio de poros menor que 8 nm, são transparentes, o que de fato observa-se pelo espectro, porém quando consideramos a intensidade transmitida isto nos leva a considerar não só o tamanho de poros, mas também a superfície específica de poros, o volume total de poros e principalmente sua distribuição ao avaliarmos o efeito da porosidade sobre as características ópticas obtidas. Acrescente-se a isto os efeitos do ácido nítrico e da formamida, o primeiro tendendo a amarelar a amostra com o aumento da sua concentração e a segunda tendendo a clarear a amostra conforme pode ser notado na Figura 5.8.

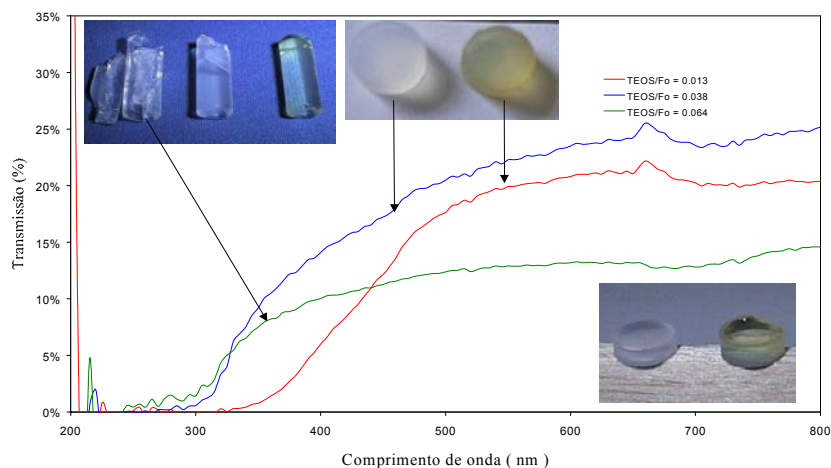


Fig. 5.8 – Influência da razão molar TEOS/formamida na transmissão de géis tratados a 100 °C.

Estes géis mostraram dois picos de absorção na região do infravermelho próximo uma centrada em torno de 1450 nm e outra acima de 1860 nm não definida para os géis menos aditivados. O gel mais aditivado apresentou três bandas de absorção, uma centrada em torno de 1405 nm, uma centrada em torno de 1455 nm e outra centrada em torno de 1860 nm (Figura 5.9).

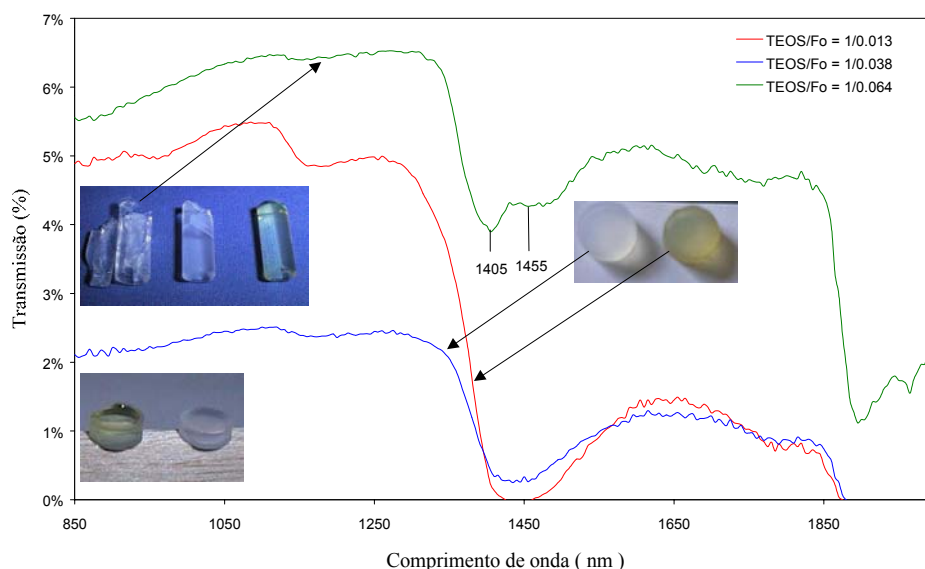


Fig. 5.9 - Espectro de transmissão infravermelho próximo.
Géis de sílica aditivados com formamida.

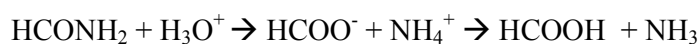
5.3.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Nota-se que nestes géis, já durante a síntese existe a formação de voláteis. Devido a estes voláteis, existe um aumento da pressão interna dos recipientes (que pode causar seu rompimento) que deve ser atenuada pela introdução de capilares quando estes recipientes são colocados para gelar.

Conforme Lenza e Vasconcelos [2003], um controle preciso na secagem é essencial para prevenir trincas e fraturas de membranas produzidas via sol-gel e aditivadas com formamida. Neste trabalho pôde-se notar que a variação da concentração inicial deste

aditivo conduziu a diferentes susceptibilidades a trincas e fraturas. Os géis com menores teores apresentaram melhor resistência a trincas e maior transparência quando submetidos ao mesmo tratamento térmico de secagem indicando que deve existir um valor ótimo de concentração para o uso deste aditivo que alie estas duas características.

Conforme Viart e outros [1996] e Lenza e Vasconcelos [2003], um dos principais fatores associados à diferença estrutural entre os géis não aditivados com formamida e aqueles aditivados, está relacionado à evolução do pH do sol, notadamente, durante os primeiros 120 minutos de reação. Neste período o pH dos géis aditivados aumenta de modo aparentemente logarítmico. Este aumento é explicado pela reação de hidrólise da formamida formando ácido fórmico e amônia:



Este aumento de pH faz com que o tempo de gelação destes géis seja bem menor do que aqueles sem a sua adição.

Para estes géis, resultados da análise de distribuição de poros, BJH Adsorption $D_v(d)$ (Figura 5.10), mostram que a maior quantidade de poros está centrada entre 20 nm e 40 nm, concordando com Orcel e outros [1988]. Para os outros géis, não aditivados com formamida, este gráfico mostra um decaimento exponencial (Figura 5.11).

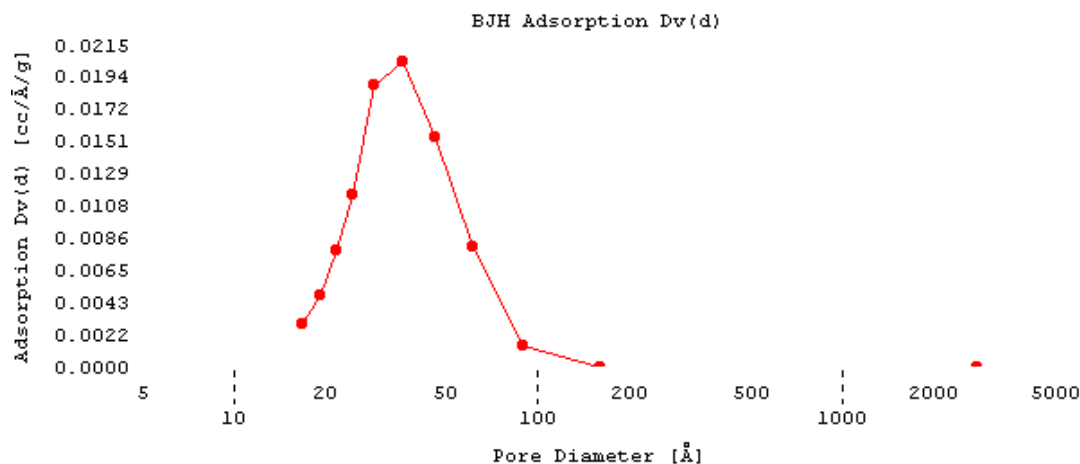


Fig.5.10 - Distribuição de poros para um gel com TEOS/Fo = 0,013.

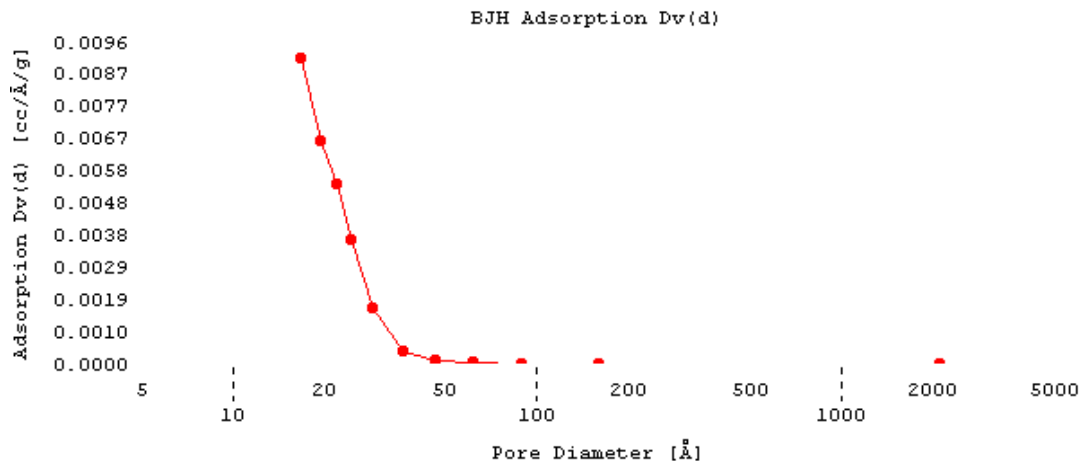


Fig. 5.11 – Distribuição de poros para um gel com TEOS/Co = 0,007

Orcel e outros [1988] sugerem que nestes géis, ocorre a formação de partículas primárias, com diâmetros da ordem de 20 nm, que posteriormente se unem em partículas de 60 nm, contendo treze partículas primárias (Figura 5.12).

Podemos inferir que a rápida hidrólise inicial dos géis aditivados com formamida, causando a formação de partículas primárias, que posteriormente se agregam em partículas secundárias, são os fatores básicos dos quais resultam as altas áreas superficiais iniciais destes géis. Conforme Hench e Vasconcelos [1990], géis catalisados “basicamente”, com poros acima de 20 nm (obtidos pelo método de gelação de partículas coloidais, método 1, ou por catálise básica, método 3) têm razão de encolhimento independente do tempo, sendo equivalente à perda de líquido que evapora. Isto faz com que durante o primeiro estágio da secagem estes géis resistam melhor à secagem, porém, nota-se que existe uma evolução diferenciada entre o centro e a parte externa destes géis dependendo da taxa de aquecimento. Este estudo indica que géis mais aditivados com formamida evoluem estruturalmente mais rapidamente que os menos aditivados, tendendo a uma densificação mais rápida. Conforme a taxa de aquecimento, a parte externa evoluirá (densificando primeiro) diminuindo a área superficial específica e o volume total de poros, levando a uma segregação da porosidade interna e à ruptura (Figura 5.13).

Conforme Scherer [1992] as tensões aumentam proporcionalmente à espessura, razão de evaporação e inversamente à permeabilidade, ou seja, as tensões aumentam devido àqueles fatores que aumentam o gradiente de pressão.

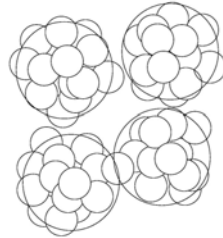


Fig. 5.12 – Formação de partículas primárias e secundárias em géis de sílica contendo formamida.

Poderíamos pensar inicialmente que uma adição progressiva de formamida teria como efeito uma diferença progressiva no diâmetro de poros, que estando mais influenciados pela formamida, tenderiam a ser maiores. Este raciocínio mostrou-se errôneo, pois os géis menos aditivados tratados da mesma maneira, apresentaram diâmetro médio de poros maiores. Mostra-se mais eficaz pensarmos em termos de distribuição de poros e na influência do tempo durante a densificação para géis mais aditivados.

Comparando-se a curva de distribuição de poros BJH de adsorção dos géis aditivados com formamida com outros sem aditivos, nota-se que os géis aditivados exibem um aumento de mesoporos entre 20 Å e 40 Å, enquanto que os não aditivados mostram um decaimento exponencial progressivo na distribuição de poros. Isto nos conduz a pensar que o problema da secagem dos géis aditivados com formamida esteja na dificuldade de remoção deste tipo de porosidade.

No tratamento térmico convencional, os géis, ou qualquer amostra colocada no forno, serão aquecidos progressivamente de fora para dentro, desse modo existe um gradiente de temperatura entre o interior e o exterior do gel.

Este estudo sugere que os géis mais aditivados com formamida tendem primeiro a uma redução da superfície de poros e do volume de poros que os menos aditivados. Isto está

de acordo com Lenza e Vasconcelos [2001] que dizem que géis aditivados com formamida formam fortes ligações de hidrogênio entre as espécies em reação, garantindo uma condensação mais eficiente. Este fato, aliado às características isolantes do gel devido às altas áreas superficiais, ao volume total de poros e à formação deste gradiente de temperatura, nos permite afirmar que existirá para cada diâmetro de monólito um valor limite de aditivção, para cada taxa de aquecimento, acima da qual haverá a tendência na diminuição da superfície específica de poros e no volume de poros externos, impedindo a densificação interna do monólito. As diferenças nas características do monólito são observáveis a olho nu. (Figura 5.13).



Fig. 5.13 – Influência da razão molar TEOS/formamida na transparência. 1) Sentido do fluxo de calor e 2) sentido do transporte da porosidade.

Conforme Lenza e Vasconcelos [2001], usando-se a relação TEOS/formamida igual a 1, estes materiais apresentam-se com mesoporos. Neste estudo verificou-se que mesmo para relações TEOS/formamida da ordem de 1/0,0013 já existe um sensível efeito sobre as propriedades estruturais destes géis conforme pode ser verificado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Propriedades estruturais de géis de sílica aditivados com formamida.

Relação TEOS/aditivo	Sp (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (nm)	ρ (g/cm ³)
Parte da Amostra				
1/0,064 - Externa	581±29	0,28±0,014	1,9±0,1	1,92
1/0,064 -Interna	710±35	0,34±0,017	1,9±0,1	-
1/0,038	711±35	0,62±0,031	3,5±0,2	1,90
1/0,013	640±32	0,73±0,037	4,5±0,2	2,09

As propriedades estruturais e ópticas de um gel com relação molar TEOS/aditivo igual a 0,013 são mostrados na Tabela 5.5. Para este gel a refratividade Ri e a refratividade

molar R_{∞} , iniciais foram, 0,252 e 29, respectivamente. O valor da densidade aparente ρ_a , foi calculado pela Fórmula (3.8), os índices de refração n_D , n_F e n_C pela Fórmula (3.59), a refratividade final da solução $R_{f_{solução}}$, pela Fórmula (3.18) e o “gap” E_g , pela Fórmula (3.34). A refratividade final $R_{\infty f}$ foi estimada supondo que ao final tínhamos apenas SiO_2 , ou seja, multiplicamos o valor R_f pela massa molecular do SiO_2 .

Tabela 5.5. Propriedades estruturais e ópticas de um gel de sílica aditivado com formamida.

Amostras	\emptyset (mm)	ρ_v (100 °C) (g/cm ³)	V_p (120 °C)	ρ_a (100 °C) (g/cm ³)	n_D	n_F	n_C	R_f (sol.)	$R_{\infty f}$ (sol.)	E_g (Ev)	ν_D
Fo 0,013	8,96	2,09	0,73	0,82	1,37± 0,05	1,38± 0,06	1,34± 0,04	0,276	16,6	9,34	9,3

A importância da refratividade é a de poder inferir sobre o índice de refração baseando-se apenas no conhecimento da densidade do material e também servir de indicativo da evolução da densificação do gel durante sua evolução já que ela é constante quando não há perda de massa.[Frish e Timoreva 1968].

5.4 GÉIS DE SÍLICA ADITIVADOS COM FORMAMIDA E DOPADOS COM COBRE E COBALTO

5.4.1 UV-VIS-NIR

Ao compararmos os espectros de transmissão (Figura 5.17 e 5.18) de alguns vidros obtidos via sol-gel entre 80°C e 120°C, verificamos que durante a evolução desses géis, suas características de transmissão mudam completamente. A remoção parcial da água contida nos poros desses géis pode ter efeitos diversos sobre o espectro de transmissão visível desses géis dependendo do tipo de dopante ou aditivo que está sendo usado. Ao mesmo tempo existe uma evolução contínua destes géis quando expostos à umidade atmosférica durante seu envelhecimento que pode ser evidenciada através dos espectros de transmissão. Conforme Orgaz e Rawson [1986] e Paul [1982], géis dopados com cobalto apresentam variações de cor, passando do azul ao rosa e podem ser usados como indicador colorido dando informações sobre a evolução estrutural do gel. Géis dopados com cobre apresentam uma mudança do azul para o verde quando obtidos a 80°C e tratados posteriormente a 120°C.

Géis aditivados com formamida e dopados com cobre apresentam uma banda de absorção centrada em torno de 780 nm, indicando a presença de íons Cu^{2+} em coordenação octaédrica [Bever 1987 e Paulose 2002].

Géis aditivados com formamida e dopados com cobalto apresentam uma banda de absorção centrada em torno de 512 nm, indicando a presença de íons Co^{2+} em coordenação octaédrica [Orgaz e Rawson 1986].

Estes géis apresentaram duas bandas de absorção na região do infravermelho próximo sendo uma em torno de 1410 nm e outra em torno de 1900 nm (Figura 5.20), indicando uma alta presença de grupos OH^- [Hench e outros 1992].

5.4.2 FORMAMIDA E COBRE

Géis de sílica aditivados com formamida e dopados com nitrato de cobre (Figura 5.16) apresentaram-se na cor azul quando obtidos e quando aquecidos entre 100°C até 120°C, mostraram uma mudança de cor, passando para o verde. Esta mudança de cor pode ser comprovada pela mudança no pico máximo de transmissão que mudou de 480 nm para 530 nm e pela pequena alteração no pico máximo de absorção que mudou de 790 nm para 785 nm. A mudança no pico máximo de absorção parece indicar uma pequena variação nas energias de ligação, atribuídos à uma variação na coordenação do íons Cu^{2+} . No caso da dopagem com nitrato de cobre esta alteração de cor mostrou-se estável após o resfriamento do monólito até a temperatura ambiente, ou seja, após o tratamento não houve uma alteração na cor indicando uma mudança estrutural permanente.

Visualmente o gel dopado com cobre mostra uma redução no diâmetro maior que a ocorrida com os outros dois géis. Poderíamos pensar que isto significa uma maior densificação, porém, os resultados da picnometria mostram que este gel tem menor densidade verdadeira, conforme pode ser visto na Tabela 5.7.

5.4.3 FORMAMIDA E COBALTO

Conforme Orgaz e Rawson [1986], géis de sílica preparados via sol-gel, usando ácido clorídrico como catalisador apresentaram a cor azul quando secados a 70 °C. Estes géis podem mudar de cor passando do azul ao rosa. A cor azul está associada às absorções que ocorrem na banda tripla com picos em 640 nm, 590 nm e 530 nm (Co^{2+} em coordenação tetraédrica), quando mudam para a cor rosa a banda associada é a centrada em 510 nm (Co^{2+} em coordenação octaédrica). Em nosso estudo, géis de sílica aditivados com formamida, dopados com nitrato de cobalto e catalisados com ácido nítrico (Figuras 5.14 e 5.16.) apresentaram-se na cor rosa claro quando obtidos.

Neste estudo, verificou-se que quando obtidos a 90 °C, estes géis apresentam uma banda larga de absorção que está entre 405 nm e 640 nm, com um pico máximo de transmissão centrado em 515 nm (Figura 5.18). Conforme Orgaz e Rawson 1986 este pico está associado ao Co^{2+} em coordenação octaédrica, sendo atribuído à transição ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ [Boss e outros 1994] e o espectro inicial que se espera deve ser similar ao da solução de nitrato de cobalto contendo íons $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Quando aquecido a 100 °C este gel passou da cor rosa claro para o ameixa escuro. O pico máximo de transmissão evoluiu de 405 nm para 455 nm e o pico máximo de absorção passou de 515 nm para 525 nm (Figura 5.17). Deixado resfriar ao ar a 50% de umidade relativa ele apresentou um aumento na sua transmissão entre o momento em que foi retirado da estufa e após 25 minutos. Este aumento caracterizou-se pela tendência do corte da curva espectral que mudou em direção a comprimentos de onda menores. A cor desse gel mostrou-se variável de acordo com a temperatura mostrando um rápido clareamento no retorno à temperatura ambiente. Este clareamento ocorreu de fora para dentro, provavelmente indicando uma re-hidratação do gel para as dadas condições ambientes.

Para verificar melhor o comportamento dinâmico de variação da transmissão com a temperatura nas regiões VIS-NIR (Figura 5.14 e 5.15), um dos géis obtidos, com relação molar TEOS/nitrato de cobalto igual a 1/0,003 foi monitorado em seu

resfriamento de 100°C até a temperatura ambiente. Não foi feita a medição da temperatura do monólito, apenas evidenciou-se o aumento na transmissão e as alterações de cor durante o resfriamento.

Deixado resfriar ao ar a 50%, inicialmente o monólito apresentou-se na cor rosa escuro evoluindo para o rosa claro e após 12 minutos observa-se o aparecimento do tom amarelado. Após sete dias o monólito tem uma cor amarelo claro uniforme e apresentou um aumento em sua transmissão. O pico máximo de absorção, centrado em 520 nm ainda pôde ser observado após esses 7 dias, indicando ainda a presença do Co^{2+} em coordenação octaédrica.

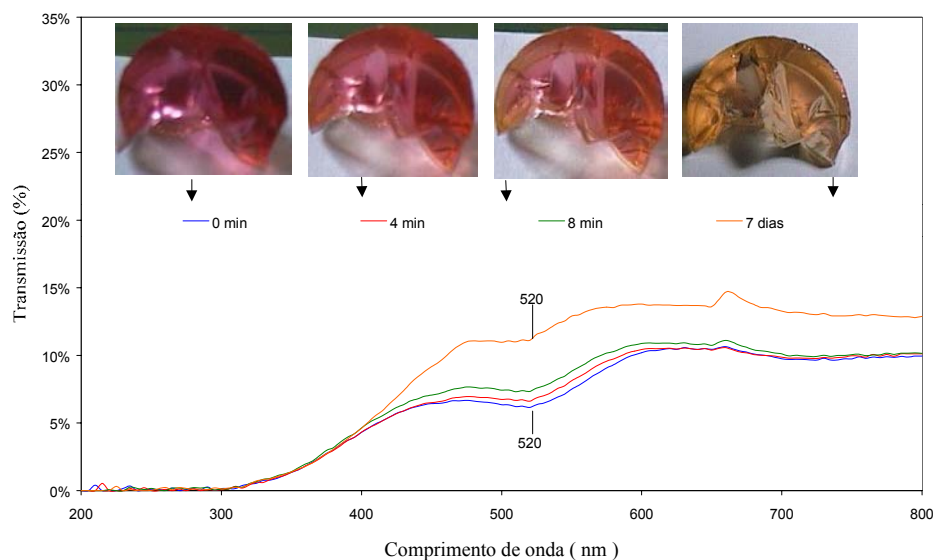


Fig. 5.14 - Espectro de transmissão visível e ultravioleta de géis de sílica aditivados com formamida e dopados com cobalto (Resfriamento de 100 °C até a temperatura ambiente).

Conforme Boss e outros [1994], quando o cobalto é introduzido na forma de nitratos o pico máximo de absorção que ocorre em torno de 33.333 cm^{-1} (300 nm), pode ser atribuído aos íons nitrato, que têm sua banda de absorção centrada em 33.060 cm^{-1} (302 nm) e o cobalto introduzido está em coordenação octaédrica. Neste estudo este pico, ocorreu em torno de 310 nm (33.258 cm^{-1}) correspondendo ao início da janela de

transmissão deste gel. Com o aumento da temperatura o início da janela de transmissão deslocou-se drasticamente para cerca de 580 nm (Figura 5.17).

Durante a evolução até a temperatura ambiente a transmissão aumentou até 1450 nm e diminuiu a partir deste comprimento de onda, sendo a banda centrada em 1450 nm o ponto de inflexão do espectro (Figura 5.15).

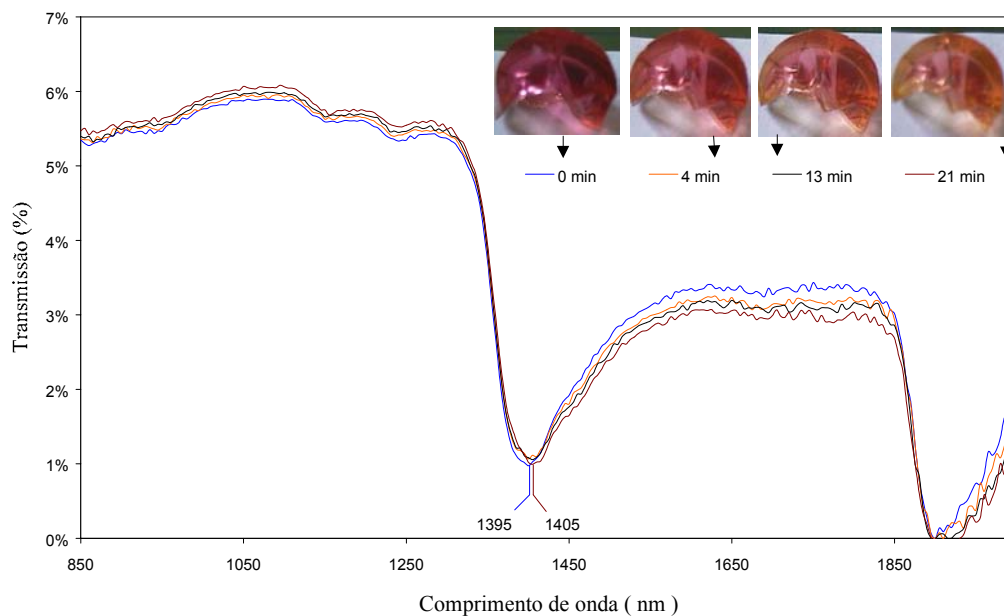


Fig. 5.15 - Espectro de transmissão no infravermelho próximo. Gel de sílica aditivado com formamida e dopado com cobalto (TEOS/Co = 1/0,0028).

Resfriamento ao ar de 100 °C até temperatura ambiente.

Conforme Orgaz e Rawson [1986], devido a estas características, o cobalto pode ser usado como um indicador para obter informações estruturais dos géis por ele dopados.

As propriedades estruturais e ópticas de um gel com relação molar TEOS/formamida/nitrato de cobalto igual a 1/0,004/0,003 são mostrados na Tabela 5.6. Para este gel a refratividade R_i e a refratividade molar R_∞ , iniciais foram, 0,252 e 29,18, respectivamente. O valor da densidade aparente ρ_a , foi calculado pela Fórmula (3.8), os índices de refração n_D , n_F e n_C pela Fórmula (3.59), a refratividade final da

solução $R_{f_{\text{solução}}}$, pela Fórmula (3.18) e o “gap” E_g , pela Fórmula (3.34). A refratividade final R_{ref} foi estimada supondo que ao final tínhamos apenas SiO_2 , ou seja, multiplicamos o valor R_f pela massa molecular do SiO_2 .

Tabela 5.6. Propriedades estruturais e ópticas de um gel aditivado com formamida e dopado com cobalto.

Amostras	ρ_v (100 °C) (g/(cm ³))	V_p (120 °C)	ρ_a (100 °C) (g/(cm ³))	n_D	n_F	n_C	R_f (sol.)	R_{ref} (sol.)	E_g (Ev)	ν_D
Co 0,004	1,78	0,31±0,02	1,14	1,32± 0,02	1,45± 0,03	1,27± 0,03	0,174	10,45	9,82	1,8

5.4.4 FORMAMIDA

Géis de sílica aditivados com formamida (Figura 5.16) apresentaram-se incolores quando obtidos e quando aquecidos entre 100°C até 120°C, mostram uma mudança de cor passando para o amarelo. Esta mudança de cor pode ser comprovada pela evolução no corte que ocorre entre 300 nm e 340 nm ficando entre 335 nm de 480 nm. Interessante notar que essa alteração de cor (claro para amarelo), observada no monólito de controle contendo formamida pode ser notada nos monólitos aditivados com cobre e cobalto, basicamente, pela alteração na inclinação dos cortes do início das janelas de transparência (Figura 5.17 e 5.18), alteração esta atribuída à catálise pelo ácido nítrico nas temperaturas acima de 100 °C. A presença de formamida em maiores concentrações parece inibir o aparecimento da cor amarela nessa faixa de temperatura, dando ao gel uma cor que vai do esbranquiçado ao leite.



Fig. 5.16 - Géis de sílica aditivados com formamida e tratados a 80 °C e 100 °C.

Tabela 5.7 - Propriedades estruturais de géis de sílica dopados com cobalto, tratados a 100 °C.

Relação TEOS/aditivo/dopante Amostra	Sp (m ² /g)		Vp (cm ³ /g)	Dp (nm)	ρ (100 °C) (g/cm ³) pó	ρ (100 °C) (g/cm ³) monólito
	LMC	NOVA				
Fo - 1/0,015	-	605±30	-	-	1,83	1,63
Cu - 1/0,015/0,01	462±23	300±15	0,18±0,01	2,4±0,1	1,76	1,60
Co - 1/0,015/0,009	450±23	329±16	0,37±0,02	4,5±0,2	2,1	1,75
Co - 1/0,004/0,003	566±28	-	0,31±0,02	2,2±0,1	1,78	1,61

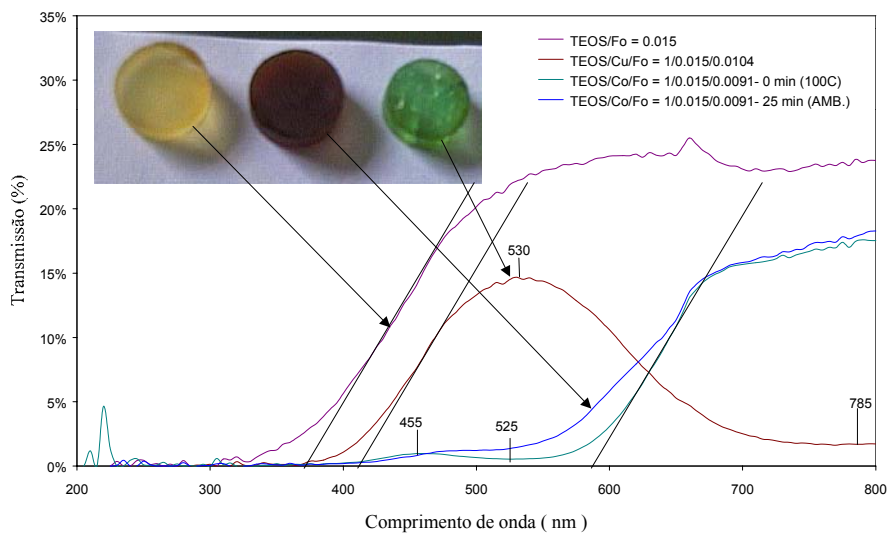


Fig. 5.17 - Espectro de transmissão visível e ultravioleta de géis de sílica aditivados com formamida dopados com cobre e cobalto (tratados a 110 °C).

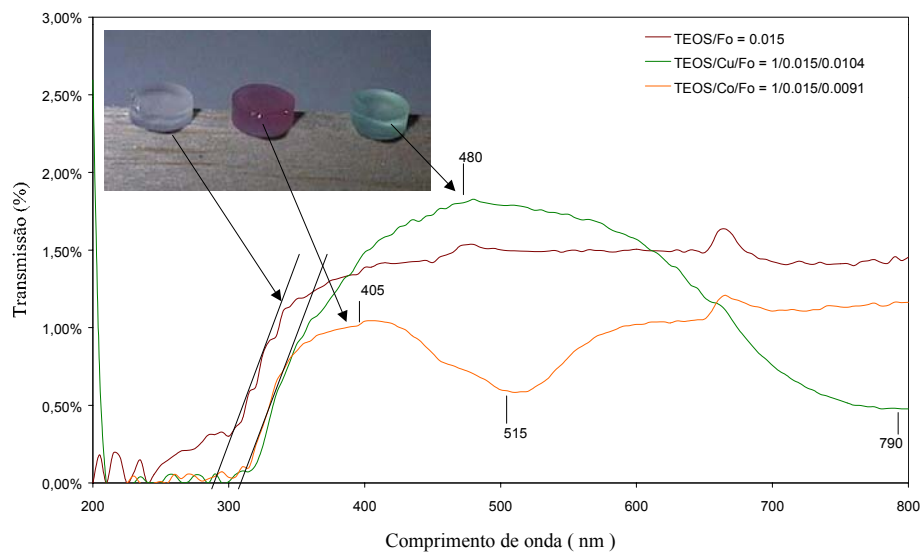


Fig. 5.18 - Espectro de transmissão visível e ultravioleta de géis de sílica aditivados com formamida e dopados com cobre e cobalto (tratados a 90 °C).

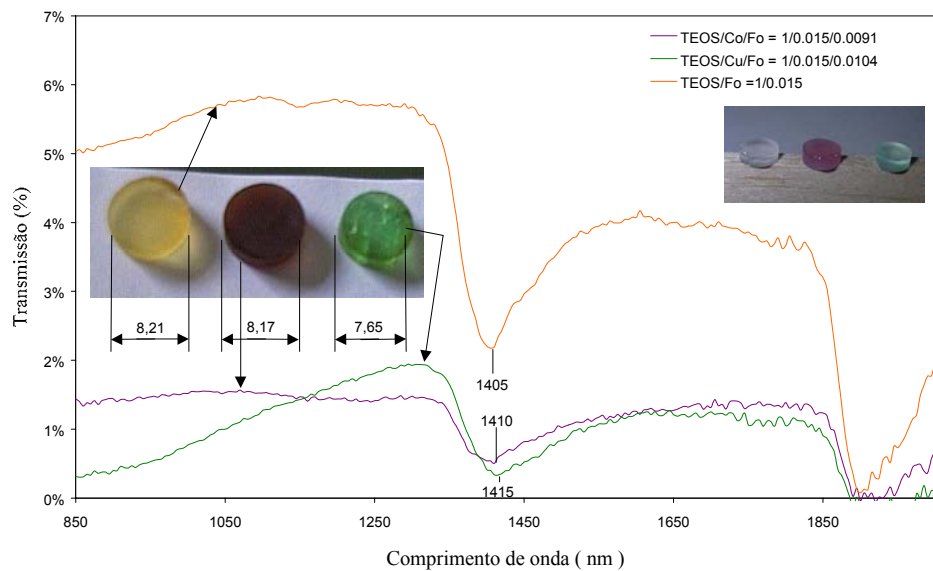


Fig. 5.19 - Espectro de transmissão no infravermelho próximo. Géis de sílica aditivados com formamida e dopados com cobre e cobalto.

5.4.5 FTIR

Os espectros de FTIR dos géis dopados com nitrato de cobalto e nitrato de cobre aditivados com formamida apresentam o espectro de absorção FTIR com as mesmas bandas características dos géis de sílica dopados com nitrato de cobre (Figura 5.20). Para estes géis a absorção mostrou-se estar mais acentuada para o gel não dopado seguido do gel dopado com cobre e do gel dopado com cobalto.

Para estes géis o pico centrado em 1200 cm^{-1} é atribuído à vibração de alongamento assimétrico longitudinal óptico (LO), conforme Lenza e Vasconcelos [2003] e Viart e Rehspringer [1996].

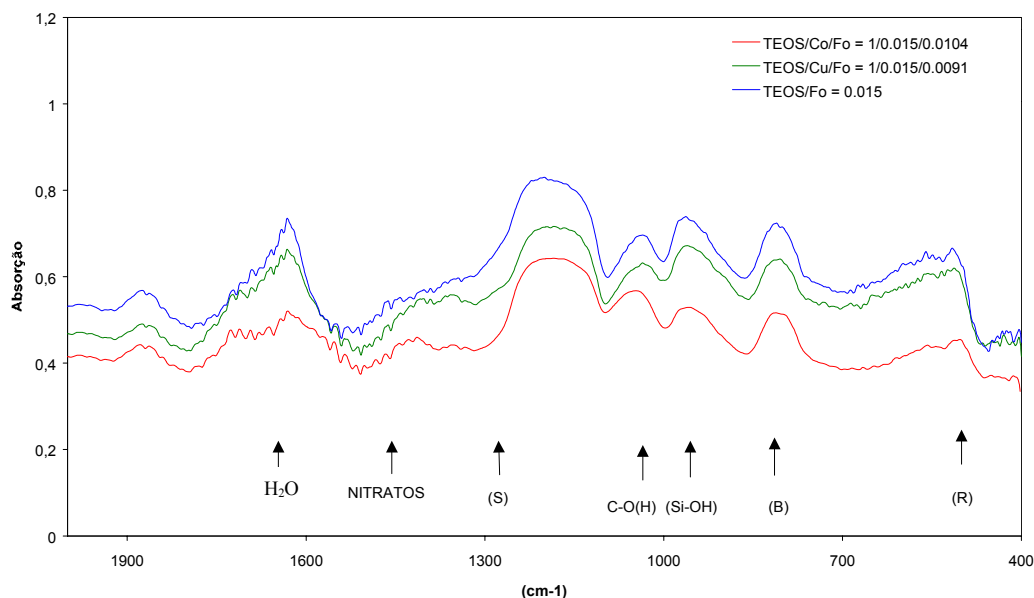


Fig. 5.20 – Espectro de transmissão FTIR de géis tratados a 120°C .

É possível notar que a adição dos dopantes parece anular o efeito causado pela formamida no aumento da área superficial específica.

5.5 CLASSIFICAÇÃO DE ALGUNS GÉIS OBTIDOS

Usando as montagens das Figuras 5.21 e 5.22, foi possível estimar os valores de n_D , n_F e n_C , indicados nas Tabelas 5.2, 5.5 e 5.6 e deste modo classificá-los no gráfico $n_D \times \nu_D$ (Figura 5.23). A montagem da Figura 5.21 utiliza uma lâmpada de filamento, enquanto que a montagem da Figura 5.22 utiliza 3 led's, sendo um amarelo, um azul e um vermelho de comprimentos de onda de $n_D = 590 \text{ nm}$, $n_F = 470 \text{ nm}$ e $n_C = 650 \text{ nm}$, respectivamente.

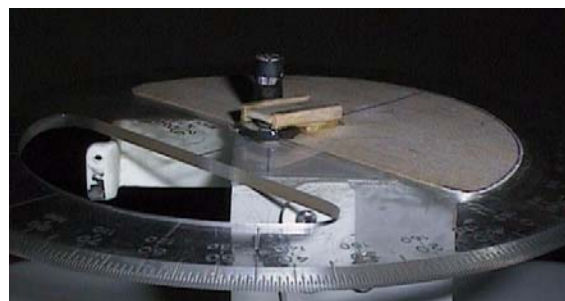


Fig. 5.21 – Goniômetro de Foucault. Montagem para medidas de n_D .



Fig. 5.22 – Goniômetro de Foucault. Montagem para medidas de n_D , n_F e n_C , utilizando led's.

Em se confirmando que os géis não plenamente densificados, possuem realmente um número Abbe baixo (9 no caso do gel “a”), significa que o número Abbe destes géis deverão evoluir, provavelmente, seguindo uma linha quase reta até estarem plenamente densificados (Figura 5.23).

As medidas experimentais deste estudo podem ser melhoradas usando-se no lugar de led's, que não possuem uma faixa de comprimento de onda estreita, um monocromador que irá permitir seleccionar os comprimentos de onda C, F e D mais corretamente.

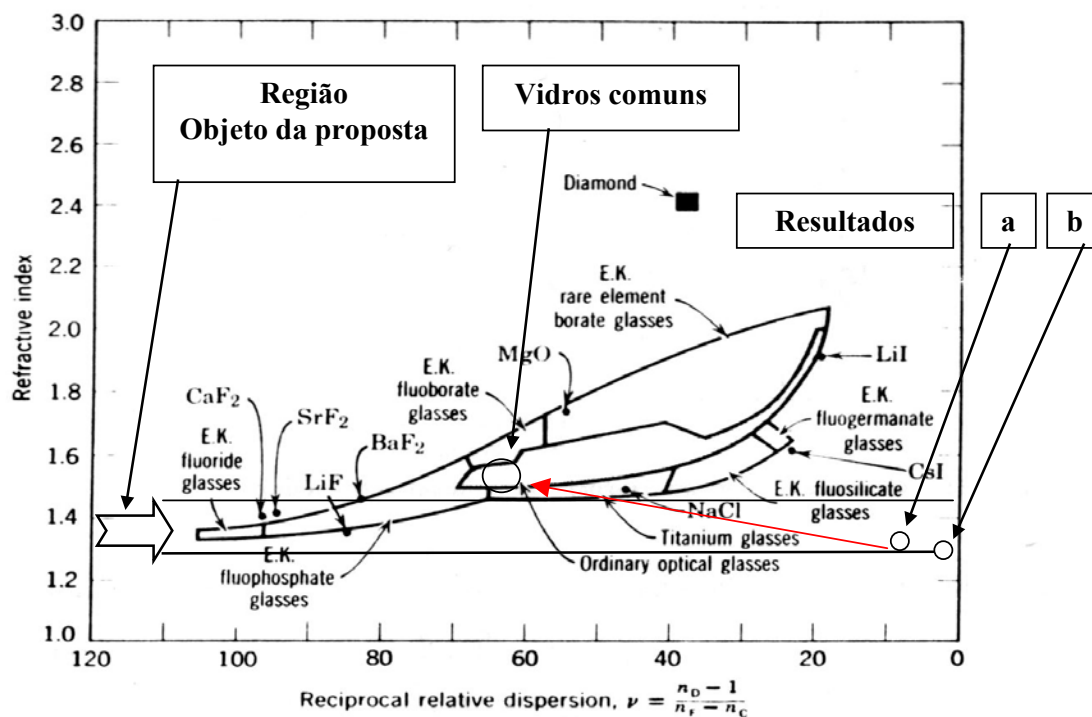


Fig. 5.23 – Classificação de dois géis aditivados com formamida:

- a) TEOS/formamida = 1/0,013 e b) TEOS/formamida/nitrato de cobalto = 1/0,004/0,003.

5.6 ESTIMATIVA DE E_g PARA QUATRO GÉIS DE SÍLICA

Baseado nos valores do índice de refração medido para três géis de sílica, foi possível estimar o valor de E_g conforme a Equação (3.34), deduzida a partir de Reddy e Nazeer e outros [1998] (Fig. 5.24).

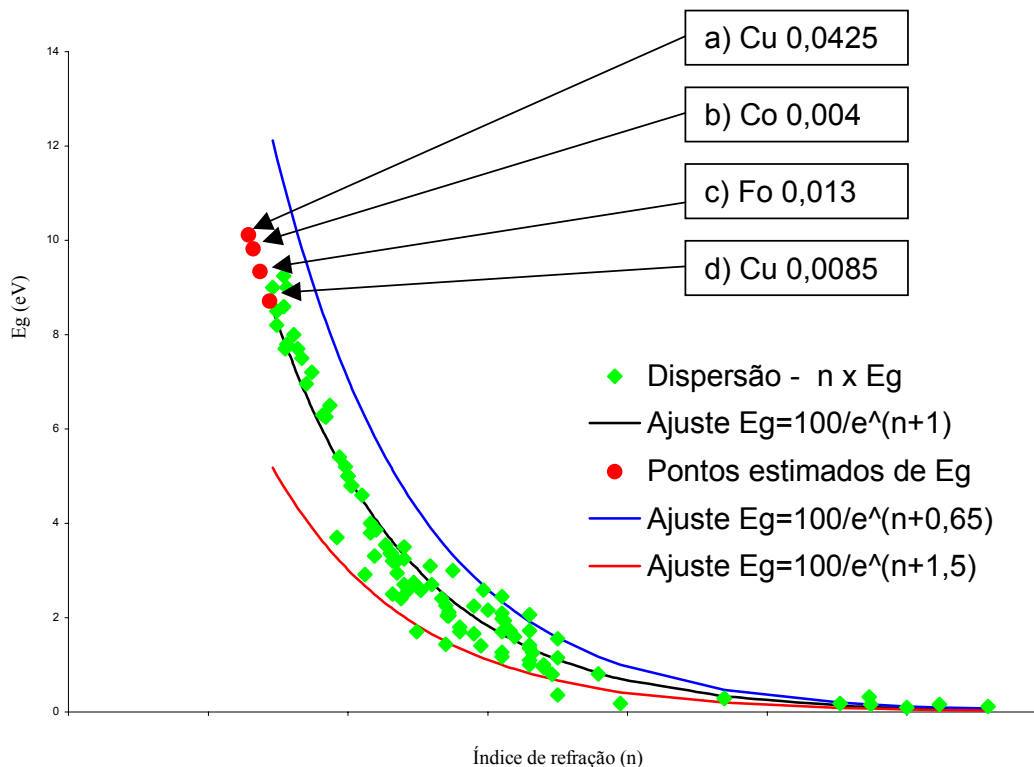


Fig. 5.24 – Relação entre E_g e n_D para 97 compostos ajustada conforme a equação $E_g=100/e^n$. E_g estimado para géis aditivados com: cobre (a) e (d), formamida (c) e cobalto (b), conforme Tabelas 5.2, 5.5 e 5.6.

Os valores encontrados para o índice de refração variaram entre 1,2 e 1,4 o que parece concordar com King [1992], que encontrou valores entre 1,4 a 1,46 para géis densificados entre 100 °C e 1100 °C. Isto nos permite estimar os “gap’s” destes géis não plenamente densificados que devem estar variando entre 8,5 e 9,5. Importante salientar que as flutuações, conforme King [1992], ocorrem de ponto para ponto para géis densificados até 800 °C com variações de $n = 1,32 \pm 0,07$ e que géis plenamente

densificados mostram um valor mais uniforme de $n = 1,45 \pm 0,001$. Isto quer dizer que os valores encontrados neste estudo devem ser vistos com cautela, já que estamos lidando com géis no início de sua densificação e por isso mesmo sujeitos a maiores flutuações pontuais de “n” e de consequência do “gap”.

6. CONCLUSÕES

Neste estudo foi possível perceber basicamente que a evolução estrutural dos géis de sílica é altamente dependente das concentrações iniciais dos reagentes usados.

O agrupamento das amostras mostra-se eficaz para uma análise posterior da evolução dos géis e para avaliar as susceptibilidades de cada gel quando submetidos ao mesmo tratamento.

Os géis dopados com cobre mostraram uma evolução aparentemente permanente quando tratados entre 100 °C e 120 °C, mudando da cor azul para a cor verde.

O uso da formamida como aditivo não alterou esta característica de mudança de cor, observando-se a mudança de cor do azul para o verde também nestes géis.

Os géis dopados com cobalto mostraram uma evolução variável em sua cor, tendendo a uma diminuição na intensidade transmitida com o aumento da temperatura.

O cobalto pode ser usado para análise da condição estrutural do gel que está sendo estudado. Esta característica é uma das mais interessantes para o uso dos géis estudados na faixa de secagem situada entre 80 °C e 120 °C.

Duas etapas básicas parecem ocorrer durante o retorno do gel à temperatura ambiente após o aquecimento até cerca de 110 °C, a primeira é um aumento na transmissão devido à rápida queda de temperatura e a outra é um aumento na transmissão em todo o espectro aparentemente devido à absorção da umidade ambiente após um período de até 7 dias.

Os géis aditivados com formamida, mesmo em concentrações TEOS/formamida muito baixas, 1/0,013, apresentaram efeitos importantes na estrutura de poros, podendo ser usada para melhoria da resistência estrutural dos géis durante a secagem.

Parece ocorrer uma evolução estrutural mais rápida nos géis aditivados com formamida em maiores concentrações, neste caso, quanto maior a concentração, menor deveria ser a taxa de aquecimento para secagem destes géis.

Os géis dopados com nitrato de cobalto e aditivados com formamida apresentaram o pico de absorção característico dos íons Co^{2+} em torno de 520 nm enquanto que o gel não aditivado com formamida, apresenta este pico centrado em torno de 512 nm. Esta alteração em direção a comprimento de onda maiores parece indicar o efeito que a formamida causa na distribuição de poros nos géis por ela aditivados. Este deslocamento, se comprovado indicaria uma redução na tensão da estrutura do gel formado devido à redução da energia associada na ligação.

Após a secagem, os géis envelhecidos tendem a aumentar a sua transmissão quando, em contato com a umidade do ar, tendem a adsorver esta umidade e a se estabilizar. Esta característica pode ser observada desde alguns minutos a dias ou meses.

Os materiais obtidos neste estudo, no ponto de vista do autor, mostram-se extremamente interessantes para a confecção de componentes ópticos para produção em pequena escala, onde o custo não seja o fator preponderante. Ex.: construção de oculares, filtros de cor, ou mesmo pequenas objetivas. O conhecimento dos aspectos da metodologia Sol-Gel com certeza será de grande interesse para a comunidade astronômica, sendo este talvez, o maior público alvo das futuras aplicações deste conhecimento.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Verificar o efeito que a adição de formamida causa em temperaturas maiores. Verificar se permanecem resíduos de carbono ou se estes são removidos até a temperatura de densificação completa.

Avaliar a transmissão na região visível para os vidros assim obtidos.

Avaliar até qual temperatura os géis dopados com cobalto apresentam o efeito de aumento de mesoporos induzidos pela formamida e quando o gráfico de adsorção BJH se altera.

Confirmar se em géis dopados com cobre inexistente o aumento de mesoporos induzido pela formamida e tentar avaliar o porquê.

Avaliar a dinâmica da transmissão de géis de sílica monitorando também sua temperatura.

Medir por outros meios os índices de refração n_D , n_F e n_C de géis de sílica dopados.

Avaliar a absorção e transmissão de géis de sílica usando FTIR com pastilhas de KBr e comparar com resultados da reflexão difusa.

Comparar a evolução estrutural de géis aditivados com formamida secados em forno convencional e em forno de microondas.

8. BIBLIOGRAFIA

American Society for Metals. Metals Handbook. Materials Characterization. v.10. 1986.761p.

Anappara, A. A., Rajeshkumar, S., Mukundan, P., Warriar, P.R.S., Ghosh, S., Warriar, K.G.K. **Impedance spectroscopy studies of sol-gel derived subcritically dried silica aerogels.** Journal Acta Materialia. v. 52. p. 369-375. 2004.

Araújo, F. G. S., **Processamento sol-gel da sílica e seu modelamento molecular.** Tese de doutorado. Escola de Engenharia. CPGEM. UFMG. Belo Horizonte. 1994.

Arnold, C. R., Rolls, P.J., Stewart, J. C. J., **Fotografia aplicada.** Ediciones Omega, S.A. Barcelona. 1974.

Begunov, B. N., Zakaznov, N. P., **Teoria de sistemas ópticos.** Editorial Mir. Moscou. 1976.

Boss, A., Pourroy, G., Rehspringer, J.L., Guille, J.L. **Optical properties of Co²⁺-doped silica gel monoliths.** J. Non-Cryst. Solids. 176:172-178. 1994.

Cruz, R.S., Silva, J.M.S., Arnold, U., Sercheli, M.S., Schuchardt, U., J.Brazilian Chemical Society., v.13. n.2, p.170-176, 2002.

Davis, L. P., Burggraf, L. W., Gordon, M. S., **J. Am. Chem. Soc.** 110:3056. 1988.

del Monte, F., Levy, D. **Spectroscopy and optical properties of HITC-doped silica sol-gel glasses.** Elsevier Science. Optical Materials 13. 17-25. 1999.

Duffy, J. A., **Phys.** C13 2979. 1980.

Duffy, J. A., **Bonding, energy level and bonds in inorganic solids.** Longman. England. 1990.

Duval, E., Bovier, C., Roux, H., Serughetti, J., Tuel, A., Wicker, G., Journal of Non-Crystalline Solids, v.189, p. 101-106. 1995.

Edmund Scientific Company. **Optics and optical instruments catalog**. Industrial Optics Division. Barrington. New Jersey. N981A. p9. 1998.

El-Hinnawi, Essan E., **Methods in chemical and mineral microscopy**. Elsevier. 1996.

Fleming, J. W., Fleming, S. A., Kelly, D., **Calorimetric study of sol and gel formation**. Ultrastructure Processing of Advanced Materials. Cap. 7.77-85. John Wiley & Sons, Inc. New York. 1992.

Frish, S., Timoreva, A., **Curso de física general**. Editorial Mir. Moscou. 1968.

Fugimoto, Y., Nakatsuka, M., Journal of Luminescence. v.75, p.213-219, 1997.

Gupta, V.P., Srivastava, V.K., Gupta, P.N.L., **J. Phys. Chem. Sol.** 42. 1079. 1981.

Glass refractive index measurement. www.fosterfreeman.co.uk/grim2.html. 2004.

Halliday, Resnick and Walker, **Fundamentos de Física**, volume 3, quarta edição, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1993.

Hawking, S., **O universo numa casca de nós**. Editora Arx. São Paulo. 2001.

Hench, L. L., Araújo, F. G. S., West, J. K., Latorre, G. P., **Gel silica optics: theory and application**. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1993.

Hench, L. L., Vasconcelos W.L., **Gel-silica science**. Annu. Rev. Matter. Sci., v.20, p.269-298, 1990.

Hench, L. L., Wilson M.J.R., Balaban C., and. Noguès J.L., **Sol-gel processing of large silica optics**. Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics edited by Uhlmann, D.R., Ulrich, D.R., Cap. 15. p.159-177. John Willey & Sons, Inc. New York. 1992.

Himmel, B., Gerber, Th., Burger, H., **J. Non-Cryst. Solids**. 91:122. 1987.

Iler, R. K., **The chemistry of silica**. John Willey & Sons, Inc. New York. 1979.

Index measurement. users.skynet.be/jm_derochette/index_measurement.htm. 2004.

Janavicius, L.V., Barringer, E.A., Hardy, A.B., Bowen, H.K., Dynys, J., **Preparation of narrow-size-distribution borosilicate powders by alkoxide hydrolysis**. Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics edited by Uhlmann, D.R., Ulrich, D.R., Cap. 24. p.269-276. John Willey & Sons, Inc. New York. 1992.

Kingery, W. D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R., **Introduction to ceramics**. Cap. 13. 1976.

King, T.A., **Lasers and ultrastructure processing**. Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics edited by Uhlmann, D.R., Ulrich, D.R., Cap. 90.p.997-1019. John Willey & Sons, Inc. New York. 1992.

Kirk, C.T., Phys. Rev. B, v.38, p.255. 1988.

Lange, P., Journal of Applied Physics, v.66, p.201. 1989.

Lenza, R. F. S., **Obtenção de materiais avançados via método sol-gel**. Tese de doutorado. Escola de Engenharia. CPGEM. UFMG. Belo Horizonte. 2002.

Lenza, R. F. S., Vasconcelos, W.L., **Study of the influence of some DCCAs on the structure of sol-gel silica membranes**. J. Non-Cryst. Solids. 330:216-225. 2003.

- Lenza, R.F.S., Vasconcelos, W.L., *Materials Research*, v.4, n.3, p.175-179. 2001.
- Lowell, S., **Introduction to powder surface area**. Pag. 63. John Wiley & Sons, Inc. New York. 1979.
- Lowell, S., Shields, Joan E., **Powder surface area and porosity**. Chapman and Hall. New York. 1987.
- Lutz, T., Estournès, C., Merle, J.C., Guille, J.L., *Journal of Alloys and Compounds*, v.262-263, p. 438-442. 1997.
- Martinez, J.R., Ruiz, F., Vorobiev, Y.V., Perez-Robles, F., Gonzáles-Hernandez, J., *Journal of Chemical Physics*. v.109, n.17, p.7511-14. 1998.
- McCarthy, G. J., Roy, R. McKay, J.M., **J. Am. Ceram. Soc.** 54:637. 1971.
- Niznasky, D., Rehspringer, J.L., *J. Non-Cryst. Solids*. 180:191. 1995.
- Barsa, Nova Encyclopedia. *Encyclopedia Britannica do Brasil Publicações*. Obra em 18 volumes. Vol.14. p. 375-377. São Paulo. 1999.
- Orcel, G., Hench, L.L., Artaki, I., Jonas, J., **Effect of formamide additive on the chemistry of silica sol-gels**. *J. Non-Cryst. Solids*. 105:223-231. 1988.
- Orgaz, F., Rawson, H. **Characterization of various stages of the sol-gel process**. *J. Non-Cryst. Solids*. v.82, p.57-68.1986.
- Orgaz, F., Rawson, H., *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.82, p.378-390. 1986a.
- Ortega-Zarzosa, G., Martinez, J.R., Dominguez-Espinós O., Ruiz, F., Matutes-Aquino, J.A., *Superficies y Vacío*, n.11, p. 61-65. 2000.

Paulose, P.I., Gin J., Vinoy T., Gijo J., Unnikrishnan, N.V. and Warriar M.K.R., Bull. Mater. Sci., v.25, n.1, p. 69-74. Indian Academy of Sciences. 2002.

Ramponi, R., Osellame, R., Marangoni, M., Sorbello, G., Laporta, P., Jiang, S., Hu, Y., Peyghambarian, N., **New Er-doped phosphate glass for ion-exchange active waveguides: accurate determination of refractive index.** Elsevier Science. Optical Materials 14. 291-296. 2000.

Reddy, R.R., Nazeer Ahammed, Y., **A study on the Moss relation.** Elsevier Science. Infrared Physics & Technology 36. 825-830. 1995.

Reddy, R.R., Nazeer Ahammed, Y., **Relation between energy gap and electronic polarizability of ternary chalcopyrites.** Elsevier Science. Infrared Physics & Technology 37. 505-507. 1996.

Reddy, R. R., Nazeer Ahammed, Y., Rama Gopal, K., Raghuram, D.V., **Optical Eletronegativity and Refractive Index of Materials.** Elsevier Science. Optical Materials 10. 95-100. 1998.

Richardson, J.H., **Handbook for the light microscope.** Noyes Publication. 1991.

Sakka S. e outros, J. Mat. Sci. Lett.2.(395). 1983.

Scherer, G.W., **Physics of drying.** Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics edited by Uhlmann, D.R., Ulrich, D.R., Cap. 16. p.179-199. John Willey & Sons, Inc. New York. 1992.

Schmidt, K.G., Heidermanns, G., **Zur technik der staubmikroskopie mit phasenkontrast und grensdunkelfeld.** Staub 18:236. 1958.

Silva M.G.M.F., Navarro, J.M.F., Journal of Non-Crystalline Solids, v.100, p. 452-470. 1988.

Stober, W., Fink, A. Bohn, E., **J. Colloid interface sci.** 28:65. 1968.

Stroiber, R.E., Morse, S.A., **Crystal identification with the polarizing microscope.** Chapman & Hall, 1994.

Tarasov, L., Tarasova, A., **Charlas sobre la refracción de la luz.** Editorial Mir. Moscou. 1986.

Texereau, J., **How to Make a Telescope.** Second Edition, [Willmann-Bell](#), p.59-85. 1984.

Van Vlack, Lawrence Hall, **Princípios de ciências e tecnologia dos materiais.** Editora Campus. Rio de Janeiro. 1984.

Vasconcelos, W. L., **Topological evolution and properties of sol-gel silica monoliths.** PhD thesis. Univ. Fla. Gainesville. 1989.

Vasconcelos, W. L., DeHoff, R. T., Hench, L. L., **A Topological model of the sintering of sol-gel silica.** 4th Int. Conf. Ultrastruct. Process. Ceram., Glasses Compos. Tucson. 1989.

Vasconcelos, W. L., **Elementos de física dos materiais.** Cap. 4. 2001.

Viard, N., Rehspringer, J.L., **Study of the action of formamide on the evolution of a sol by pH measurements and Fourier transformed infrared spectroscopy.** J. Non-Cryst. Solids. 195:223-231. 1996.

Wonorahardjo, S., Ball, G.E., Hook, J., Moran, G. **²H NMR relaxation monitoring of gelation in tetramethoxysilane sol-gels.** J. Non-Cryst. Solids. 271:137-146. 2000.

Xavier, A.L., **Vida e obra de Ernst Abbe, fundador da Óptica Moderna.** Jornal CPTEC/UNISAL, maio. 2000.

Yamane, Masayuki, **Graded-index materials by the sol-gel process.** Cap. 45. 509-517. John Willey & Sons, Inc. New York. 1992.

Yavorski, B. M., Detlaf, A. A., **Manual de física.** Editorial Mir. Moscou. 1977.

Záidel, A. N., Ostróvskaya, G. V., Ostrovski, Yu I., **Técnica e practica de espectroscopia.** Editorial Mir. Moscou. 1976.

Zang, H., Pantano, C.G., **Sol-gel processing of oxycarbide glasses and glass matrix composites.** Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics edited by Uhlmann, D.R., Ulrich, D.R., Cap. 19. p.223-232. John Willey & Sons, Inc. New York. 1992.

Zarzycki, J., **Ultrastructural models.** Chemical processing of advanced materials. Cap.8 p.77-92. John Willey & Sons. New York 1992.

A história da Carl Zeiss. <http://www.opatopografia.com.br/zeiss.htm>. Consultada em 20/02/2003.

ANEXOS

PROGRAMAS PARA CÁLCULO DAS RELAÇÕES MOLARES PARA CALCULADORA HP-48G

APAGA {Apaga variáveis temporárias dos programas a comando}

<<

'F' 'CU' 'CO' 'H2O' 'ETOH' 'TEOS' 'HNO3' 'NFRSC' 'RMF' 'RMN' 'RME'
'RMH' 'RMT' 'RMO' 'RMU' 'MO' 'MU' 'MF' 'MN' 'MT' 'ME' MH' PURGE
PURGE PURGE PURGE PURGE PURGE PURGE PURGE PURGE PURGE PURGE
PURGE PURGE PURGE PURGE PURGE PURGE PURGE PURGE PURGE PURGE
PURGE

>>

RAZAOPESO {Exibe as razões molares entre TEOS e dopantes}

<<

CLLCD " RAZOES MOL ADIT" 1 DISP "TEOS/CU/CO" 3 DISP RMT →STR
"/" + RMU 4 RND →STR "/" ++ RMO 4 RND →STR + 5 DISP 5 WAIT

RAZAOMOLAR {Exibe as razões molares entre TEOS e aditivos}

<<

CLLCD " RAZOES MOLARES" 1 DISP "TEOS/H2O/ETOH/HNO3/F" 3 DISP
RMT →STR "/" + RMH 2 RND →STR "/" ++ RME 2 RND →STR "/" ++ RMN 3
RND →STR "/" ++ RMF 3 RND →STR + 5 DISP 5 WAIT

>>

MOLES {Calcula o número de moles – F e N com entrada em µl}

<<

H2O δH * MMH / 'MH' STO ETOH δE * MME / 'ME' STO TEOS δT * MMT /
'MT' STO HNO3 1000 / δF * MMN / 'MMF' / 'MF' STO CU MMU / 'MU' STO CO
MMO / 'MO' STO

>>

RAZAO {Calcula as razões molares – se o aditivo ou dopante é colocado em um frasco deve-se informar o seu número pois se o volume total é dividido a razão se altera}

<<

MH MT / 'RMH' STO ME MT / 'RME' STO MT MT / 'RMT' STO MN MT / 'RMN'
STO MF MT NFRSC // 'RMF' STO MU MT NFRSC // 'RMU' STO MO MT NFRSC
// 'RMO' STO

>>

ARM2 {Armazena variáveis}

<<

'NFRSC' STO 'CO' STO 'CU' STO 'F' STO

>>

ARM1 {Armazena variáveis}

<<

'HNO3' STO 'TEOS' STO 'ETOH' STO 'H2O' STO

>>

RELMOL {Entrada de dados para cálculo da relação molar resultante de uma quantidade aleatória}

<<

CLLCD "RELACAO MOLAR" { "H20(ml): " "ETOH(ml): " "TEOS(ml): "
"HNO3(μl): " } { 1 4 } { } { } INFORM DROP OBJ→ DROP ARM1 CLLCD
" ADITIVOS" { "FORMAMIDA(μl): " "CU(g): " "CO(g): " "QTOS FRASCOS? :"
} { 1 4 } { } { } INFORM DROP OBJ→ DROP ARM2 MOLES RAZAO
RAZAOMOLAR RAZAOPESO

>>

ARM3 {Armazena variáveis}

<<

'NFRSC' STO 'RMO' STO 'RMU' STO 'RMF' STO 'RMN' STO 'RME' STO
'RMH' STO 'VG' STO

>>

VOLUME {Calcula o volume molar de cada componente}

<<

```
MMT δT / 'VT' STO MMH δH / RMH * 'VH' STO MME δE / RME * 'VE' STO
MMN δN / RMN * 'VN' STO MMF δF / RMF * NFRSC / 'VF' STO MMU RMU *
NFRSC / 'VU' STO MMO RMO * NFRSC / 'VO' STO VG VT VH VE VN + + + /
'MT' STO
```

>>

MVOL {Calcula os volumes necessários de cada componente para obter a relação molar desejada}

<<

```
CLLCD "VOLUMES" 1 DISP "TEOS/H2O/ETOH" 3 DISP VT MT * 2 RND →STR
"/" + VH MT * 2 RND →STR "/" + VE MT * 2 RND →STR + + 5 DISP 5 WAIT
CLLCD "VOLUMES" 1 DISP "HNO3/F/CU/CO" 3 DISP VN MT * 3 RND →STR "/"
+ VF MT * 3 RND →STR "/" + VU MT * 3 RND →STR "/" + VO MT * 3 RND
→STR "/" + + + 5 DISP 5 WAIT
```

>>

VOL {Entrada de dados para cálculo dos volumes necessários de acordo com a relação molar desejada}

<<

```
CLLCD "VOLUMES" {"Volume total: " "RMH: " "RME: " "RMN: " } { 1 4 } { } { }
INFORM DROP OBJ→ DROP CLLCD "VOLUMES" { "RMF: " "RMU: " "RMO: "
"QTOS FRASCOS: " } { 1 4 } { } { } INFORM DROP OBJ→ DROP ARM3
VOLUME MVOL
```

>>

Constantes utilizadas nos programas:

Densidades a 20°C:

$\delta H = 1$	densidade da água
$\delta E = 0,81$	densidade do etanol
$\delta T = 0,934$	densidade do tetraetilortosilicato
$\delta F = 1,13$	densidade da formamida
$\delta N = 1,4$	densidade do ácido nítrico

Massas Moleculares Médias:

MMN = 63,0129	(Ácido Nítrico)
MMF = 45,0407	(Formamida)
MMT = 208,327	(TEOS)
MME = 46,068	(Etanol)
MMO = 291,03	(Nitrato de cobalto)
MMH = 18,0153	(Água)
MMU = 241,6	(Nitrato de cobre)

Definições das outras variáveis:

HNO ₃	Volume em μl de ácido nítrico
TEOS	Volume em ml de tetraetilortosilicato
ETOH	Volume em ml de etanol
H ₂ O	Volume em ml de água
NFRSC	Número de frascos utilizados na diluição
CO	Massa em gramas de Nitrato de Cobalto
CU	Massa em gramas de Nitrato de Cobre
F	Volume em μl de formamida
MH	Moles de H ₂ O
ME	Moles de etanol

MT	Moles de tetraetilortosilicato
MN	Moles de ácido nítrico
MF	Moles de formamida
MU	Moles de Nitrato de Cobre
MO	Moles de Nitrato de Cobalto
RMH	Razão molecular da água
RME	Razão molecular de etanol
RMT	Razão molecular de tetraetilortosilicato
RMN	Razão molecular de ácido nítrico
RMF	Razão molecular de formamida
RMU	Razão molecular de nitrato de cobre
RMO	Razão molecular de nitrato de cobalto

RESUMO DE RESULTADOS ESTRUTURAIS

EXPERIMENTO	PICNOMETRIA	PICNOMETRIA	BET	BET	BET
	ρ (g/cm ³) 80C	ρ (g/cm ³) 100C	Sp (cm ² /g)	Vp (cm ³ /g)	dp (nm)
EXP01	1,52	-	672	0,38	2,3
EXP02	1,55	2,24	639	0,34	2,1
	1,51	2,39	663	0,38	2,3
	1,6	2,51	658	0,4	2,4
EXP03	-	1,82	-	-	-
	-	1,65	-	-	-
	-	1,74	-	-	-
	-	1,63	-	-	-
	-	1,77	-	-	-
EXP04	1,47	1,72	380	0,21	2,2
	1,5	1,79	348	0,2	2,3
	1,61	2,08	399	0,24	2,4
EXP05	-	2,09	641	0,73	4,5
	-	1,9	711	0,62	3,5
	-	1,92	581	0,29	2
	-	-	710	0,35	2
EXP06	1,83	1,63	605	-	-
	1,76	1,6	462 - 300	0,18	2,4
	2,1	1,75	450 - 329	0,37	4,5
EXP07	1,61	1,78	566	0,31	2,2

BIOGRAFIA DO AUTOR:

Engenheiro Mecânico Nelício Faria de Sales, formado pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais em 1989. Foi professor na Escola Politécnica de Minas Gerais (Polimig), onde lecionou a disciplina “metalografia”.

Trabalhou na montadora de automóveis “Fiat” onde cuidava da análise de problemas relacionados ao acabamento externo dos veículos Palio em seu lançamento. Ajudou a desenvolver o painel do veículo Tempra “evoluzione” em 1992.

Anteriormente fez parte do Centro de Estudos Astronômicos de Minas Gerais e foi autodidata na construção e controle de superfícies esféricas e seu espelhamento para telescópio refletor “newtoniano” e “cassegrianiano”.

Atualmente tem como hobby o estudo e levantamento topográfico de cavidades naturais (espeleologia) e faz parte do Núcleo de Atividades Espeleológicas desde 1994.

Trabalhou na Indústria Ferroviária Nacional em projeto de vagão torpedo para transporte de carga de laminados a quente até 80 tons e vagão para transporte de escória até 50 toneladas.

Trabalha na FHEMIG desde 2003 na especificação de equipamentos de ar condicionado de grande capacidade para aplicações hospitalares.