

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Gabriel Leonardo Tacchi Nascimento

Caracterização de ORMOSILs na forma de monólitos e filmes
finos preparados pelo processo sol-gel para aplicações ópticas

Belo Horizonte

2007

UFMG-ICEX/DQ 659^a

T. 256^a

GABRIEL LEONARDO TACCHI NASCIMENTO

**“CARACTERIZAÇÃO DE ORMOSILS NA FORMA DE
MONÓLITOS E FILMES FINOS PREPARADOS PELO
PROCESSO SOL-GEL PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS”**

Tese apresentada ao Departamento de Pós-Graduação do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do Doutor em Ciências-Química.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Belo Horizonte

2007

N244t Nascimento, Gabriel Leonardo Tacchi
2007 Caracterização de ORMOSIL na forma de monólitos
T e filmes finos preparados pelo processo sol-gel
pra aplicações ópticas e mecânicas. Gabriel
Leonardo Tacchi. - Belo Horizonte: 2007.
166f. : il.

Orientadora: Nelcy Della Santina Mohallem

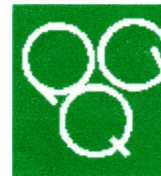
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Bibliografia p.142-150.

1. Híbridos Orgânicos - Teses. 2. Processo Sol-
Gel - Teses. 3. Filmes Finos - Teses. 4. Ormosil -
Teses I. Título II. Orientador

CDU 043



CURSO DE PÓS -GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA -ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br

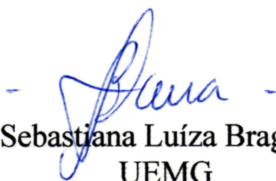


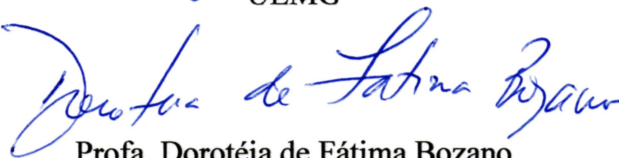
**"Caracterização de ORMOSILs na Forma de Monólitos e Filmes Finos
Preparados pelo Processo Sol-Gel para aplicações Ópticas"**

Gabriel Leonardo Tacchi Nascimento

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Neley Della Santana Mohallem - Orientadora
UFMG


Prof. Sebastiana Luíza Bragança Lana
UEMG


Prof. Dorotéia de Fátima Bozano
UFMS


Prof. José Caetano Machado
UFMG


Prof. Tullio Matencio
UFMG

Belo Horizonte, 27 de fevereiro de 2007.

A minha Sandra Lindinha

AGRADECIMENTOS

A Nelcy, minha segunda mãe, pelo apoio, orientação, paciência e atenção dispensada.

A Sandra pelo apoio, carinho, paciência e falta de paciência durante todo o tempo em que não pude dar a ela.

Ao Prof. Caetano pela paciência, esclarecimentos e ajuda nos trabalhos.

Ao Vítor pela inestimável e fundamental ajuda na reta final do trabalho.

Ao Elton pela ajuda e pelos “passeios” no Departamento de Física.

Ao Marcelo pela ajuda e desenvolvimento nos trabalhos e faxina do dipcoating.

A Cristina, Hállen, Rodrigo, Ronald, Rose-Marie, Mercês, Flávio, Fábio e demais colegas de laboratório pela companhia, bate-papos e apoio durante essa longa etapa da minha vida.

Aos meus queridos bichinhos de estimação July, Bella, Nino, Meg e Roxy pela companhia e carinho, sempre atentos aos meus passos durante os trabalhos em casa.

A Meiriane e Daniela pelo auxílio nas análises de EVMP.

A Professora Terezinha e a Viviane no auxílio às análises de infravermelho.

Ao Professor Bernardo Neves, Departamento de Física, pelas análises de MFA.

Ao Professor Edward pelo apoio nas análises de Uv-Vis.

Aos demais que cruzaram o meu caminho e contribuíram de alguma forma para esta jornada.

Ao Departamento de Química.

Ao CNPq pelo apoio financeiro

RESUMO

A presente tese detalha a obtenção dos materiais chamados híbridos orgânicos-inorgânicos, com enfoque na modificação de materiais de sílica, obtidos pelo processo sol-gel, chamados ORMOSIL's (*OR*ganic *MO*dified *SIL*icates). Com o uso de ácido metacrílico (AMA) e trimetóxi-silil-propil-metacrilato (TMSPM) como agentes modificadores de uma solução padrão de sílica sol-gel obtida a partir de tetra-etil-orto-silicato (TEOS), foram preparados xerogéis e filmes finos. Os xerogéis foram obtidos a temperatura ambiente, e apresentaram capacidade regenerativa em condições especiais. A partir de um controle rigoroso da composição, viscosidade e da velocidade de deposição foram produzidos filmes homogêneos, aderentes, transparentes e livres de trincas. As soluções foram caracterizadas quanto à densidade, viscosidade e tensão superficial. Os xerogéis foram caracterizados através da espectrometria de infravermelho, análise térmica, adsorção gasosa, microscopia óptica e eletrônica de varredura, e espectroscopia de vida-média de pósitrons. Os filmes finos foram caracterizados, utilizando microscopia de força atômica e eletrônica de varredura, e espectroscopia na região ultravioleta e visível. Os resultados da espectroscopia UV-vis foram utilizados para calcular a espessura e as constantes ópticas dos filmes finos a partir do software PUMA.

ABSTRACT

This thesis details the preparation of materials called organic-inorganic hybrids, aiming the modification of silica materials obtained from sol-gel process, that are named ORMOSILs (*OR*ganic *MO*dified *SIL*icates). Methacrylic acid and trimethoxysilylpropylmethacrylate (TMSPM) were used as modifier agents of a sol-gel silica solution standard obtained from tetraethylorthosilicate (TEOS) to prepare xerogels and thin films. The xerogels were synthesized at room temperature and showed regenerative capacity in special conditions. From a rigorous control of composition, viscosity and dipping velocity was produced homogeneous, adherent, transparent and crack free films. The density, viscosity and surface tension of the solutions were determined. The xerogels were characterized by infrared spectroscopy, thermal analysis, gas adsorption, optical and electronic scanning microscopy and positron annihilation lifetime spectroscopy. The thin films were characterized by atomic force and electronic scanning microscopy and by ultraviolet-visible spectroscopy. The results obtained by UV-Vis spectroscopy were used to calculate thickness and optical constants of the thin films, using the PUMA software.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 ASPECTOS MERCADOLÓGICOS	6
2. OBJETIVO	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 FILMES FINOS	13
3.1.1 INTRODUÇÃO	13
3.1.2 TIPOS DE RECOBRIMENTO	14
3.2 PROCESSO SOL-GEL	17
3.2.1 HISTÓRICO	18
3.2.2 HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO	19
3.2.3 GELIFICAÇÃO	24
3.2.4 ENVELHECIMENTO	25
3.2.5 SECAGEM	28
3.2.6 DENSIFICAÇÃO	29
3.2.7 FILMES FINOS	30
3.3 FILMES FINOS DE SÍLICA	35
3.4 ORMOSIL	38
3.5 CARACTERIZAÇÃO DE XEROGÉIS	42
3.5.1 ADSORÇÃO GASOSA	42
3.5.2 ESPECTROSCOPIA DE VIDA-MÉDIA DE PÓSITRONS	48
3.5.3 MICROSCOPIA DE VARREDURA DE ELÉTRONS	50
3.6 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS	51
3.6.1 PERFILOMETRIA	51
3.6.1 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	52
3.6.2 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA/VÍSEL	55
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	63
4.1 DESENVOLVIMENTO DAS SOLUÇÕES	63
4.1.1 CARACTERIZAÇÃO	65
4.2 DESENVOLVIMENTO DOS XEROGÉIS	66

4.3	DESENVOLVIMENTO DOS RECOBRIMENTOS	68
4.3.1	SUBSTRATO	68
4.3.2	RECOBRIMENTOS	68
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1	SOLUÇÃO PRECURSORA	71
5.1.1	DENSIDADE DAS SOLUÇÕES	72
5.1.2	VISCOSIDADE	78
5.1.3	TENSÃO SUPERFICIAL	83
5.2	XEROGÉIS	87
5.2.1	CARACTERÍSTICAS GERAIS	87
5.2.2	ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	90
5.2.3	ANÁLISE TÉRMICA	93
5.2.4	ADSORÇÃO GASOSA	97
5.2.5	MICROSCOPIAS	105
5.2.6	ESPECTROMETRIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRONS	113
5.3	FILMES FINOS	116
5.3.1	CARACTERÍSTICAS GERAIS	116
5.3.2	MICROSCOPIAS	117
5.3.3	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	126
5.3.4	AVALIAÇÃO DA ESPESSURA	132
5.3.5	AVALIAÇÃO DOS FILMES E DAS SOLUÇÕES	136
6.	CONCLUSÃO	139
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	141
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Vantagens e Desvantagens da fase gasosa e do processo sol-gel para a geração de filmes finos híbridos orgânico-inorgânicos.</i>	4
<i>Tabela 2 - Movimento financeiro do mercado de nanomateriais dos EUA e Japão, de acordo com as suas aplicações, em milhões de dólares. (Fonte: Freedonia, janeiro de 2005).</i>	8
<i>Tabela 3 – Mercado Global de produção de materiais via processo sol-gel de 2001, dividido por países. (Fonte: BCC, Junho 2002).</i>	9
<i>Tabela 4 – Sumário do mercado mundial das diversas tecnologias ópticas e eletro-ópticas de 1997. (Fonte: BCC, Setembro 1998).</i>	10
<i>Tabela 5 - Distribuição do mercado mundial de filmes finos ópticos, em (US\$ Bilhões). (Fonte: BCC, Fevereiro 2003).</i>	11
<i>Tabela 6 – Investimentos do mercado dos EUA de revestimentos protetivos para os anos de 1999 e 2004, em US\$ milhões. (Fonte: Freedonia, março de 2005).</i>	11
<i>Tabela 7 – Sumário dos principais métodos de evaporação a vácuo e exemplificação destes. (Fonte: Rickerby e Matthews, 1991).</i>	16
<i>Tabela 8 – Alcoxidos mais comuns empregados em sínteses de gel de sílica. (Fonte: Anderson, Arkles e Larson, 1987).</i>	21
<i>Tabela 9 – Tempo de gelificação para diversos catalisadores em um sol de sílica. A concentração dos catalisadores é de 0,05 mol/mol de TEOS. (Fonte: Mackenzie, 1986).</i>	22
<i>Tabela 10 – Solventes mais comuns empregados no processo sol-gel classificados segundo a possibilidade de liberar prótons. (Fonte: Brinker e Scherer, 1990).</i>	24
<i>Tabela 11 – Métodos de obtenção de sílica pura para aplicações ópticas. (Fonte: Hench, Wang, e Noguez, 1988).</i>	37
<i>Tabela 12 – Classificação da faixa de tamanhos de poro, de acordo com a respectiva largura. (IUPAC, 1972; Gregg e Sing, 1982).</i>	45
<i>Tabela 13 – Identificação dos sensores de deflexões de mola de um Microscópio de Força Atômica com suas vantagens e desvantagens.</i>	55
<i>Tabela 14 – Tabela com as formulações, de acordo com as relações TMSPM/TEOS e AMA/TEOS, a serem utilizadas nos trabalhos iniciais da pesquisa.</i>	64
<i>Tabela 15 – Tabela com as proporções estequiométricas das soluções preparadas.</i>	71
<i>Tabela 16 – Tabela resumo dos valores calculados das amostras analisadas por adsorção gasosa pelo software Autosorb 1. Cada propriedade calculada tem a sua técnica indicada.</i>	100
<i>Tabela 17 – Resultados da análise EVMP, indicada pelo tempo de vida e intensidade relativa dos o-Ps.</i>	114
<i>Tabela 18 – Resultados da aplicação da análise EVMP no cálculo do diâmetro médio dos poros.</i>	115
<i>Tabela 19 – Resultados da avaliação textural das imagens de microscopia de força atômica para os filmes finos da solução F1.</i>	121
<i>Tabela 20 - Resultados da avaliação textural das imagens de microscopia de força atômica para os filmes finos da solução SF, 10F1 e 10F2.</i>	121

<i>Tabela 21 - Resultados da avaliação textural das imagens de microscopia de força atômica para os filmes finos da solução 10F2 a 1,31 mm/s para diferentes substratos: vidro e policarbonato.</i>	123
<i>Tabela 22 - Resultados da avaliação textural das imagens de microscopia de força atômica para os filmes finos da solução 10F2 a diferentes velocidades.</i>	124
<i>Tabela 23 – Tabela comparativa de medidas de espessuras dos filmes finos pelos métodos: manual, perfilometria e PUMA.</i>	133
<i>Tabela 24 – Tabela dos resultados apurados pelo método PUMA aos filmes preparados.</i>	134
<i>Tabela 25 – Tabela dos resultados das espessuras calculadas pelas equações (6) e (9) e as medidas para os filmes produzidos pela solução SF.</i>	138
<i>Tabela 26 – Tabela dos resultados das espessuras calculadas pelas equações (6) e (9) e as medidas para os filmes produzidos pelas soluções com 10% de agente modificador no dia 1.</i>	138

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Gráfico ilustrativo da Lei de Moore, acompanhada da evolução dos microprocessadores e de eventos aplicados a Lei de Moore. (Fonte: Montemerlo, 1996).</i>	1
<i>Figura 2 – Categorias básicas de materiais híbridos orgânico-inorgânico: a) incrustação de pequena quantidade de fase inorgânica em fase orgânica; b) formação de redes interpenetrantes (IPN); c) formação de ligação de grupos inorgânicos a fase orgânica; e d) formação de uma única rede com fases orgânicas e inorgânicas. (Kickelbick, 2003)</i>	3
<i>Figura 3 – Pesquisa no site www.scirus.com, do número de publicações por período usando as palavras-chave “hybrid organic-inorganic” e “nanocomposite”.</i>	6
<i>Figura 4 – Definição de raios de curvatura positivos (r_p) e negativos (r_n). (Fonte: Brinker e Scherer, 1990).</i>	27
<i>Figura 5 – Estreitamento entre as partículas devido a dissolução e reprecipitação. (Fonte: Brinker e Scherer, 1990).</i>	27
<i>Figura 6 – Representação esquemática estrutural de : (1) gel catalisado por ácido, (2) gel catalisado por base, (3) gel a partir de partículas coloidais e (4) aerogéis. (Fonte: Brinker, Drotning e Scherer, 1984).</i>	30
<i>Figura 7 – Representação esquemática do recobrimento sol-gel por imersão: I. batelada (Estágios: I.a - imersão, I.b - start up, I.c - deposição e drenagem, I.d - drenagem e I.e - evaporação) e II. Contínuo (Com os estágios: II.1 - imersão e II.2 - deposição e drenagem.). (Fonte: Scriven, 1988).</i>	32
<i>Figura 8 – Representação esquemática do comportamento do sol durante a retirada do substrato. U = velocidade de retirada, S = ponto de estagnação, h = espessura do filme líquido e δ = camada limite. (Fonte: Scriven, 1988).</i>	33
<i>Figura 9 – Representação esquemática da seqüência do desenvolvimento estrutural de um filme fino resultante da drenagem acompanhada da evaporação do solvente e das reações de condensação. (Fonte: Brinker, 1996).</i>	34
<i>Figura 10 – Modelos generalizados da estrutura de um vidro de sílica (a) e de um ORMOSIL (b). Fonte: Wen e Wilkes, 1996.</i>	39
<i>Figura 11 – Representação esquemática do fenômeno de adsorção.</i>	43
<i>Figura 12 – Classificação BDDT para as isotermas de adsorção gasosa. (Fonte: Lowell, e Shields, 1991).</i>	44
<i>Figura 13 – Classificação de Boer para histerese observada em isotermas. (Fonte: Gregg e Sing, 1982).</i>	46
<i>Figura 14 – Desenho do poro de formato tipo cunha: (a) de finais fechados e (b) de finais abertos. (Fonte: Lowell e Shields, 1991).</i>	47
<i>Figura 15 - Desenho do poro de formato tipo cilíndrico: (a) de final fechado, (b) de finais abertos e (c) esférico. (Fonte: Lowell e Shields, 1991).</i>	47
<i>Figura 16 - Desenho do poro de formato tipo gargalo de garrafa: (a) de bojo cilíndrico, (b) de bojo estreito e (c) de bojo largo. (Fonte: Lowell e Shields, 1991).</i>	47
<i>Figura 17 – Classificação da IUPAC para histerese observada em isotermas. (Fonte: Gregg e Sing,</i>	

1982).	48
Figura 18 – Representação gráfica de aniquilação do pósitron livre, para-positrônio e orto-positrônio com liberação de dois fótons gama.	49
Figura 19 – Desenho esquemático de um microscópio eletrônico de varredura. (Fonte: Maliska, 2006)	51
Figura 20 – Representação esquemática da perfilometria.	52
Figura 21 – Esquema básico de funcionamento da Microscopia de Força Atômica	53
Figura 22 – Modos de operação de um Microscópio de Força Atômica	54
Figura 23 – Funcionamento simplificado de um espectrômetro de ultravioleta e luz visível de duplo feixe (Fonte: OCLI, 1998).	56
Figura 24 – Espectro de luz utilizado por um espectrômetro de ultravioleta e luz visível.	56
Figura 25 – Espectro de Ultravioleta e Visível para uma lâmina de vidro de 0,9 mm de espessura.	57
Figura 26 – Representação esquemática da transmissão e reflexão da luz em uma amostra recoberta por filme fino nas duas faces.	59
Figura 27 – Gráfico do índice de refração de filmes de SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 em função da porosidade (Fonte: Yoldas, 1981).	61
Figura 28 - Desenho esquemático de um equipamento de imersão para o método sol-gel.	69
Figura 29 – Indicação das medidas de densidade das soluções SF preparadas nas datas indicadas e o valor médio dessas medidas. As barras indicam o valor do erro de 0,4% das medidas e na média indica o desvio padrão das medidas. As linhas servem apenas de guia para os olhos.	73
Figura 30 – Gráfico da variação da densidade em função das concentrações de agente modificador das soluções F1 em comparação a solução SF.	73
Figura 31 - Gráfico da variação da densidade em função das concentrações de agente modificador das soluções F2 em comparação a solução SF.	74
Figura 32 - Gráfico da variação da densidade em função das concentrações de agente modificador das soluções F3 em comparação a solução SF.	74
Figura 33 - Gráfico da variação da densidade das soluções 10F2 com e sem alumínio em comparação a solução SF.	76
Figura 34 - Gráfico da variação da densidade em função da variação dos agentes modificadores em comparação a solução SF para concentrações a 10 % de razão molar.	77
Figura 35 - Gráfico da variação da densidade em função da variação dos agentes modificadores em comparação a solução SF para concentrações a 40 % de razão molar.	77
Figura 36 - Gráfico da variação da densidade em função da variação dos agentes modificadores em comparação a solução SF para concentrações a 90 % de razão molar	78
Figura 37 – Gráfico da evolução da viscosidade da solução de formulação F1.	79
Figura 38 – Gráfico da evolução da viscosidade da solução de formulação F2.	79
Figura 39 – Gráfico da evolução da viscosidade da solução de formulação 10F2B.	80
Figura 40 – Gráfico da evolução da viscosidade da solução de formulação F3.	80
Figura 41 – Gráfico da evolução da viscosidade das soluções de formulação F2 contendo alumínio.	81
Figura 42 – Gráfico da evolução da viscosidade das soluções com 10% em massa molar de agente	

<i>modificador.</i>	82
<i>Figura 43 – Gráfico da evolução da viscosidade das soluções com 40% em massa molar de agente modificador.</i>	82
<i>Figura 44 – Gráfico da evolução da viscosidade das soluções com 90% em massa molar de agente modificador.</i>	83
<i>Figura 45 – Gráfico da evolução da tensão superficial das soluções F1.</i>	84
<i>Figura 46 – Gráfico da evolução da tensão superficial das soluções F2.</i>	84
<i>Figura 47 – Gráfico da evolução da tensão superficial das soluções F3.</i>	85
<i>Figura 48 – Gráfico da evolução da tensão superficial das soluções F2 contendo alumínio em sua composição.</i>	85
<i>Figura 49 – Gráfico da evolução da tensão superficial das soluções com 10% em massa molar de agente modificador.</i>	86
<i>Figura 50 – Gráfico da evolução da tensão superficial das soluções com 40% em massa molar de agente modificador.</i>	86
<i>Figura 51 – Gráfico da evolução da tensão superficial das soluções com 90% em massa molar de agente modificador.</i>	87
<i>Figura 52 – Fotos da trinca e do xerogel regenerado da amostra 10F1, respectivamente. Em detalhe a indicação da trinca ocasionada em 10 segundos de exposição ao ar.</i>	89
<i>Figura 53 – Fotos da trinca e do xerogel regenerado da amostra 40F1, respectivamente. Em detalhe, as indicações das trincas ocasionadas em 10 segundos de exposição ao ar.</i>	89
<i>Figura 54 – Fotos da trinca e do xerogel regenerado da amostra 90F1, respectivamente. Em detalhe, as indicações das trincas ocasionadas em 10 segundos de exposição ao ar.</i>	89
<i>Figura 55 – Fotos da trinca e do xerogel regenerado da amostra 10F2, respectivamente. Em detalhe, as indicações das trincas ocasionadas em 10 segundos de exposição ao ar.</i>	90
<i>Figura 56 – Espectro de transmissão de FTIR dos xerogéis produzidos pela solução F1.</i>	92
<i>Figura 57 – Espectro de transmissão de FTIR dos xerogéis produzidos pela solução F2.</i>	92
<i>Figura 58 – Espectro de transmissão de FTIR dos xerogéis produzidos pela solução F3.</i>	93
<i>Figura 59 – Gráficos da análise termogravimétrica dos xerogéis da solução F1.</i>	94
<i>Figura 60 – Gráficos da análise termogravimétrica dos xerogéis da solução F2.</i>	95
<i>Figura 61 – Gráficos da análise termogravimétrica dos xerogéis da solução F3.</i>	96
<i>Figura 62 – Gráfico da análise termogravimétrica dos xerogéis da solução 10F2, antes e após o processo de secagem.</i>	97
<i>Figura 63 – Isoterma de adsorção gasosa para a série F1.</i>	98
<i>Figura 64 – Isoterma de adsorção gasosa para a série F2.</i>	98
<i>Figura 65 – Isoterma de adsorção gasosa para a série F3.</i>	99
<i>Figura 66 – Gráfico da área superficial específica obtida pelo método BET em função da concentração dos agentes modificadores de ORMOSIL's.</i>	101
<i>Figura 67 – Gráfico do volume de poros obtido pelo método BET em função da concentração dos agentes modificadores de ORMOSIL's.</i>	102
<i>Figura 68 – Gráfico da distribuição de poros para os xerogéis da formulação F1, a linha vermelha</i>	

<i>indica o limite entre microporos e mesoporos.</i>	103
<i>Figura 69 – Gráfico da distribuição de poros para os xerogéis da formulação F2, a linha vermelha indica o limite entre microporos e mesoporos. O segundo gráfico apresenta em detalhe a distribuição de poros da solução 90F2.</i>	103
<i>Figura 70 – Gráfico da distribuição de poros para os xerogéis da formulação F3, a linha vermelha indica o limite entre microporos e mesoporos.</i>	104
<i>Figura 71 – Gráfico da fractalidade em função da concentração dos agentes modificadores de ORMOSIL's.</i>	105
<i>Figura 72 – Micrografia óptica de transmissão da amostra SF, indicando a presença de fibras de diversas formas e tamanhos. Ampliação de 10 X.</i>	106
<i>Figura 73 – Micrografia óptica de transmissão da amostra SF, indicando a presença de fibras de diversas formas e tamanhos. Ampliação de 20 X.</i>	106
<i>Figura 74 – Micrografia óptica de reflexão da amostra SF, indicando a presença de espaços de fibras dentro de pedaços das amostras. Ampliação de 40 X.</i>	107
<i>Figura 75 – Micrografia óptica de transmissão da amostra SF, indicando a presença de fibras presas em blocos das amostras. Ampliação de 40X.</i>	107
<i>Figura 76 – Micrografia óptica de transmissão da amostra SF, indicando a forma das fibras: A) bifurcada e B) em forma de raiz. Ampliação de 40 X.</i>	108
<i>Figura 77 – Micrografias da microscopia eletrônica de varredura, indicando a forma das fibras para as amostras: A) 10F1; B) 10F3; e C) 90F1.</i>	108
<i>Figura 78 – Micrografias da microscopia eletrônica de varredura, indicando a variação da textura das amostras: A) SF; B) SF3.</i>	109
<i>Figura 79 – Micrografias da microscopia eletrônica de varredura, indicando a variação da textura das amostras: A) SF; B) 10F1; C) 40F1; e D) 90F1.</i>	110
<i>Figura 80 – Micrografias da microscopia eletrônica de varredura, indicando a variação da textura das amostras: A) SF; B) 10F2; C) 10F2B; D) 40F2; E) 90F2.</i>	111
<i>Figura 81 – Micrografias da microscopia eletrônica de varredura, indicando a variação da textura das amostras: A) SF3; B) 10F3; C) 40F3; e D) 90F3.</i>	112
<i>Figura 82 – Micrografias da microscopia eletrônica de varredura, indicando a variação da textura das amostras: A) 10F2; B) 10F2-ALC; C) 10F2-Ni.</i>	113
<i>Figura 83 – Gráfico da evolução do tamanho médio de poro apurado pela técnica EVMP em função da concentração dos agentes modificadores de ORMOSIL's.</i>	115
<i>Figura 84 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura: A) interface do filme depositado sobre vidro; B) filme com microtrincas; C) ampliação de detalhe da imagem B; D) ampliação maior de detalhe da imagem B.</i>	118
<i>Figura 85 – Imagem de microscopia de força atômica para o filme de SF depositada sobre vidro a velocidade de 0,48 mm/s.</i>	119
<i>Figura 86 – Imagens de microscopia de força atômica para filmes depositados em vidro para a formulação F1: A) 10F1; B) 40F1; C) 90F1.</i>	120
<i>Figura 87 – Imagens de microscopia de força atômica para filmes depositados em vidro para</i>	

<i>formulações diferentes: A) 10F1; B) 10F2.</i>	122
<i>Figura 88 – Imagens de microscopia de força atômica para filmes depositados em vidro em diferentes substratos: A) vidro; B) policarbonato.</i>	123
<i>Figura 89 – Imagens de microscopia de força atômica para filmes depositados em vidro para diferentes velocidades de deposição: A) 0,48 mm/s; B) 1,33 mm/s; c) 1,91 mm/s.</i>	125
<i>Figura 90 – Espectro de transmissão de luz comparativo entre acrílico, policarbonato e vidro.</i>	126
<i>Figura 91 – Espectro de transmissão de luz comparativo entre o vidro (substrato), os filmes de formulação F1 e o filme de sílica de mesma velocidade de deposição (0,49 mm/s).</i>	127
<i>Figura 92 – Espectro de transmissão de luz comparativo entre o vidro (substrato) e os filmes de formulação F2 para diversas velocidades de deposição.</i>	128
<i>Figura 93 – Espectros de transmissão de luz comparativos entre o vidro (substrato), os filmes de formulação 10F2 e 10F2B, e, ainda comparando o primeiro e o último dia de solução.</i>	129
<i>Figura 94 – Espectros de transmissão de luz comparativos entre o substrato, os filmes de formulação 10F2, 10F2-ALC e 10F2-Ni; e, ainda, comparando-se os filmes sobre diversos substratos. A velocidade de deposição dos filmes foi de 0,48 mm/s.</i>	130
<i>Figura 95 – Espectros de transmissão de luz comparativo entre o substrato (vidro), os filmes de formulação SF, 10F2, 10F2-ALC e 10F2-Ni; sem tratamento e com tratamento térmico a 300°C. A velocidade de deposição dos filmes foi de 1,33 mm/s.</i>	131
<i>Figura 96 – Espectros de transmissão de luz comparativo entre os filmes de formulação SF e 10F2-ALC, antes e após terem sofrido abrasão.</i>	132
<i>Figura 97 – Espectro de transmissão de luz para o filme 10F2 na velocidade de deposição 1,91 mm/s, depositado sobre vidro, com as curvas traçadas visualmente para visualização dos máximos e mínimos.</i>	134
<i>Figura 98 – Gráfico 3D da correlação entre a viscosidade, velocidade de deposição e espessura dos filmes para a solução 10F1. A escala ilustra as espessuras dos filmes (nm).</i>	136
<i>Figura 99 – Gráfico 3D da correlação entre a viscosidade, velocidade de deposição e espessura dos filmes para a solução 10F2. A escala ilustra os dias após o preparo das soluções.</i>	137

1. INTRODUÇÃO

O homem sempre buscou desenvolvimento de tecnologias aplicadas à sua comodidade. Essa comodidade pode se apresentar de diversas maneiras, mas, principalmente, na sua forma. Nos dias de hoje é difícil não pensar na influência da tecnologia no cotidiano e, ainda, nas conseqüências disso.

Um exemplo disso é a tecnologia diretamente ligada aos computadores. Computadores deixaram de ser equipamentos que ocupavam andares inteiros de um edifício para caberem na palma da mão como *handhelds*. O processador de computador deixou de ser uma placa composta de 10 transistores por centímetro quadrado para ter mais de 40 milhões de transistores pela mesma área, em virtude da redução de tamanho dos transistores. A Lei de Moore diz que a cada 18 meses o tamanho dos elementos ativos (transistores) é reduzido por um fator de 2. Essa Lei tem sido seguida, mesmo com alguns desvios, durante as últimas 4 décadas. Na Figura 1, pode-se ver a evolução de um processador computacional ao longo de sua existência acompanhada da linha de tendência da Lei de Moore. (Nabok, 2005).

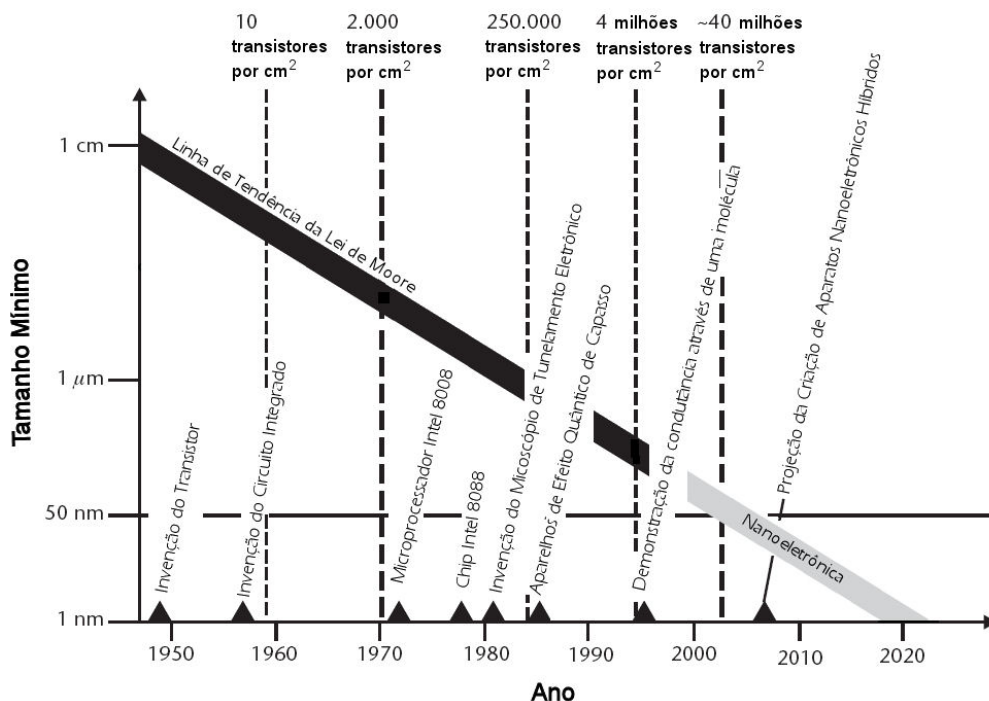


Figura 1 – Gráfico ilustrativo da Lei de Moore, acompanhada da evolução dos microprocessadores e de eventos aplicados a Lei de Moore. (Fonte: Montemerlo, 1996).

O desenvolvimento de processadores cada vez menores é apenas uma das inúmeras conseqüências do desenvolvimento da área de ciência dos materiais. Praticamente, os

materiais utilizados para produzir ferramentas e bens para a humanidade se reduzem a três classes: metais, cerâmicas e polímeros (plásticos). Cada uma dessas classes tem as suas características intrínsecas distinguindo-as das demais. O metal pode ser bom condutor de eletricidade, duro, mecanicamente resistente, resistente a altas temperaturas, etc. As cerâmicas podem ser boas ou más condutoras de eletricidade, duras, frágeis, resistentes a altas temperaturas, etc. Já os polímeros, de maneira geral, podem ser maus condutores de eletricidade, macios, mecanicamente resistentes, pouco resistentes a altas temperaturas, etc. Portanto, a mescla dessas classes é pesquisada para se obter materiais mais apropriados para determinadas aplicações, buscando uma sinergia das classes de materiais. As mesclas de materiais são chamadas de compósitos. Por exemplo, uma mescla de vidro (cerâmica) com uma matriz de fios de arame de aço (metal), produz um vidro com maior resistência mecânica. Compósitos são formados por misturas de materiais tidas como heterogêneas, uma vez que a olho nu, se percebe as fases que compõem a mescla. Entretanto, a partir de percepções e pesquisas na década de 1980, propôs-se o termo nanocompósitos para determinar a mescla de materiais diferentes, que a olho nu mostram apenas uma fase, mas em escalas inferiores a um micron apresentam separação de fases, que podem chegar a ser distintas apenas em escalas moleculares. (Roy, Komarneni e Roy, 1984).

Nanomateriais são os tijolos da nanotecnologia, por ajudarem a criar as ferramentas necessárias para os produtos comercializáveis dessa tecnologia. A fim de se racionalizar esses materiais, é feita a distribuição deles em quatro grandes categorias: (BCC, setembro de 2005)

- a) nanopartículas – partículas sólidas ultrafinas na escala de nanômetros, incluindo nanocristais e nanopós;
- b) nanotubos – partículas ocas, na forma de tubos, chifres ou cápsulas sempre na escala nanométrica;
- c) materiais nanoestruturados e recobrimentos – materiais cujos elementos constituintes (clusters, cristalitos ou moléculas) têm dimensões inferiores a algumas centenas de nanômetros, podendo estar na forma de filmes finos ou monólitos de formas variadas;
- d) nanocompósitos – mistura de dois ou mais componentes de diferentes naturezas, tendo pelo menos um desses em escala nanométrica.

É possível definir ainda quatro categorias básicas de materiais híbridos, obtidos com ou sem ligações químicas, sendo: incrustação de pequenas quantidades de materiais

inorgânicos a uma matriz orgânica e vice-versa; criação de redes interpenetrantes (IPN – *Interpenetrating Network*), ou seja, formação simultânea das redes orgânicas e das inorgânicas; incorporação de grupos inorgânicos ligando-os a rede orgânica; e formação de uma rede única contendo as fases orgânicas e inorgânicas. As categorias são sumarizadas graficamente na Figura 2. (Kickelbick, 2003; Morrison, 2005; Wen e Wilkes, 1996).

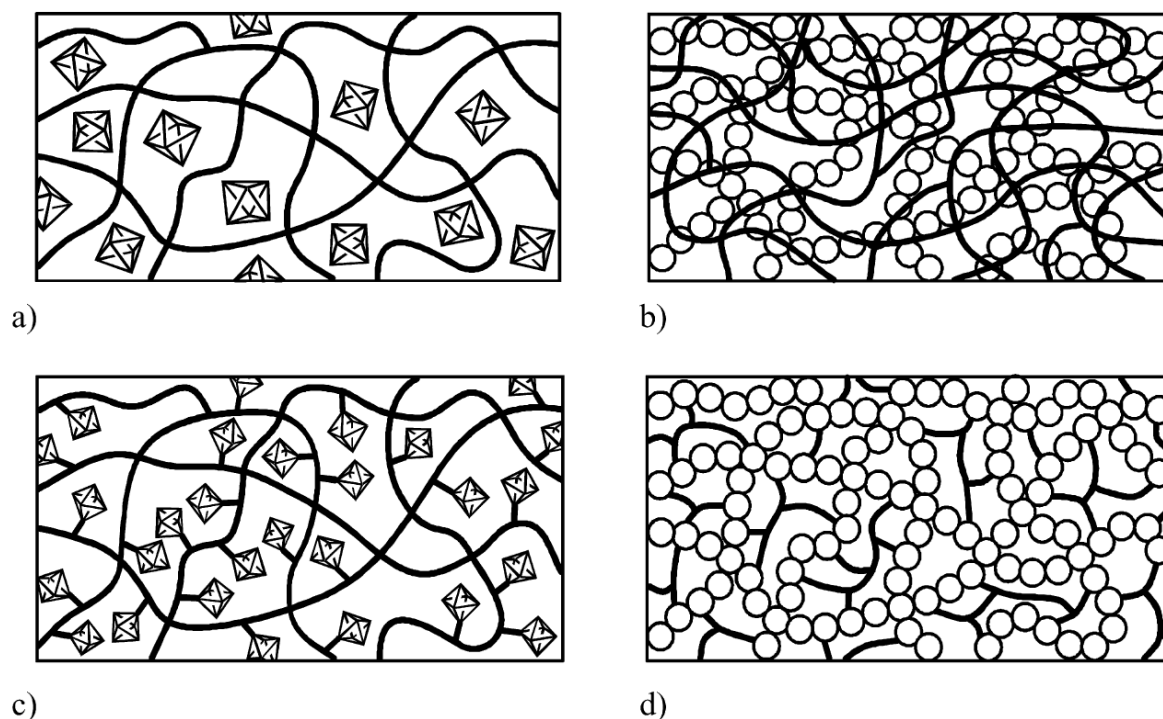


Figura 2 – Categorias básicas de materiais híbridos orgânico-inorgânico: a) incrustação de pequena quantidade de fase inorgânica em fase orgânica; b) formação de redes interpenetrantes (IPN); c) formação de ligação de grupos inorgânicos a fase orgânica; e d) formação de uma única rede com fases orgânicas e inorgânicas. (Kickelbick, 2003)

Atualmente, há duas maneiras de se obter materiais híbridos orgânico-inorgânicos: uma por via úmida e outra por fase gasosa. A obtenção por fase gasosa pode ser feita, em geral, por Deposição Química de Vapor (CVD). Já por via úmida, também chamada de *Chimie Douce* (“Química Suave”, em francês), é obtida através do processo sol-gel. O nome *Chimie Douce* é uma forma de contrastar com o método de produção convencional utilizando processos a altas temperaturas. (Alcott, 2004 e Mitzi, Chondroudís e Kagan, 2001).

As técnicas de obtenção de híbridos por fase gasosa são exclusivamente para a produção de filmes orgânico-inorgânicos e partículas, em virtude dos processos utilizados. Mesmo assim, o processo de fase gasosa rivaliza, nessa área, com o processo sol-gel dos materiais híbridos, gerando propriedades diferentes para

materiais de mesma composição (Alcott, 2004).

O processo sol-gel se mostrou o único processo capaz de, a baixas temperaturas, produzir material híbrido orgânico-inorgânico com composição controlada e pura, em escala nanométrica. Ou seja, o processo gera a incorporação de moléculas orgânicas oligômeras/poliméricas e de baixa massa molecular em material inorgânico a temperatura suficientemente baixa para evitar a decomposição dos precursores orgânicos (Wen e Wilkes, 1996). Além disso, o processo sol-gel gera um grande número de possíveis composições, rotas de síntese e potenciais aplicações, tornando-o o mais atrativo processo para esse tipo de material, sendo possível obter materiais híbridos nas formas de monólito, fibra ou filme. (Schottner, 2001). A desvantagem do processo sol-gel é o cuidado necessário com o conteúdo orgânico no produto final, a porosidade e a temperatura moderada de tratamento para se evitar trincas no material gerado. (Atkins, Krolokowska e Samoc, 2000)

A Tabela 1 ilustra as principais vantagens e desvantagens da fase gasosa e do processo sol-gel para a geração de filmes finos híbridos orgânico-inorgânicos.

Tabela 1 – Vantagens e Desvantagens da fase gasosa e do processo sol-gel para a geração de filmes finos híbridos orgânico-inorgânicos.

PROCESSO	VANTAGEM	DESvantAGEM
Processo Sol-gel	Excelente controle da estequiometria	Uso de solventes potencialmente tóxicos
	Relativamente baixos custos de investimentos	Períodos de cura muito longos
	Baixas temperaturas de preparação	Necessidade de tratamentos térmicos
Fase Gasosa	Deposição por apenas uma etapa	Baixo controle da estequiometria
	Não usa solvente	Relativamente altos custos de investimentos
	Não há necessidade de cura após a deposição	Necessidade de vácuo

Gerar compostos híbridos ou compósitos de componentes orgânicos (polímeros) e inorgânicos (cerâmicos) vem sendo objeto de pesquisas para a obtenção de materiais

únicos. Tais materiais constituem uma nova classe de materiais multifuncionais e de alto desempenho, atuando como intermediários entre cerâmicos puros e polímeros puros, sendo chamado de CERAMERs (*CERAMics e polyMERS*), por alguns autores (Foussaier, Menetrier, Videau et al, 2000).

Organic Modified Ceramics (ORMOCER[®]s) é uma marca registrada cunhada pelo Instituto Fraunhofer-Gesellschaft na Alemanha e introduzida pelos seus pesquisadores Schmidt e Wolter. Esses autores demonstraram a possibilidade de se preparar materiais híbridos orgânico-inorgânicos comerciais através do processo sol-gel, no fim da década de 80 do século XX. Dentro dessa nova classe de materiais, foram produzidas pesquisas com as modificações dos silicatos, gerando a linha dos ORMOSILs (*ORganic MOdified SILicates*), também marca registrada (Haas e Wolter, 1999).

Os nanocompósitos podem ser caracterizados por diversas técnicas de análise, que terão a ênfase determinada pela concentração de precursores utilizados no preparo do material e pela aplicação desejada. Porém, há técnicas que são básicas para caracterizar o material produzido. Essas técnicas são enumeradas abaixo: (Material Evaluation and Engineering, 2001)

- composicional: espectroscopia do infravermelho (convencional ou FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN), análise térmica, difração de raios-X, difração de raios-X de baixo ângulo (SAXD), dispersão de raios-X (EDX), espectroscopia de elétrons Auger (EAS), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), cromatografia;
- morfologia: microscopias óptica, varredura e transmissão de elétrons (SEM e TEM) e força atômica (AFM);
- textural: adsorção gasosa;
- ópticas: espectroscopia de ultravioleta e visível.

Em uma pesquisa realizada ao site Scirus (www.scirus.com), no período de abril de 2006, verificou-se a evolução das publicações em artigos científicos envolvendo as seguintes palavras-chave: “organic-inorganic hybrid” e “nanocomposite”. Verificou-se um crescimento exponencial de pesquisas a respeito dos materiais híbridos ou nanocompósitos. Ressalta-se que se diferenciou a pesquisa no site nas duas palavras-chaves, em virtude de alguns autores definirem os seus materiais apenas como híbridos orgânico-inorgânicos e outros usam exclusivamente nanocompósitos. Alguns autores utilizam as duas palavras-chaves para se referenciar às suas publicações. A

Figura 3 resume a pesquisa no site da Scirus pelos períodos de 1920 a 1970; de 1971 a 1980; de 1981 a 1990; de 1991 a 1995; de 1996 a 2000; e de 2001 a abril de 2006.

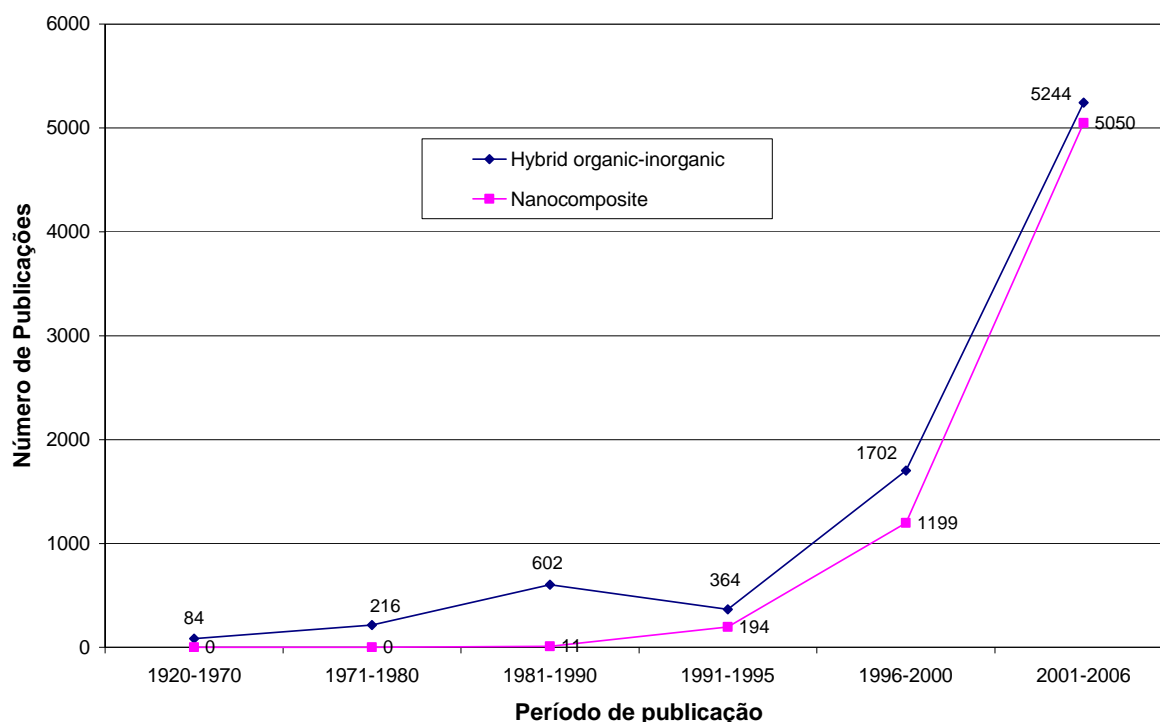


Figura 3 – Pesquisa no site www.scirus.com, do número de publicações por período usando as palavras-chave “hybrid organic-inorganic” e “nanocomposite”.

1.1 ASPECTOS MERCADOLÓGICOS

A nanotecnologia é um mercado emergente, e, ainda encontra dificuldades em se ampliar, mas é considerado muito promissora para um futuro estimado para daqui a 10 ou 15 anos. A estimativa para o ano de 2003 da demanda global de materiais, ferramentas e aparelhos nanométricos foi de 7,6 bilhões de dólares. Em comparação com a tecnologia da informática, que rendeu cerca de 800 bilhões de dólares no mesmo período, o mercado de nanotecnologia tem muito que crescer, mas espera-se que nos próximos anos a taxa de crescimento dos produtos nanométricos seja o dobro dos de informática (RNCOS, 2005; BCC, julho de 2005).

Há diversos tipos de nanomateriais em uso ou em desenvolvimento, tanto na forma pura ou em compósitos. Em 2004 o consumo do mundo inteiro de todos os tipos de nanomateriais foi de 8,7 milhões de toneladas com o valor estimado em US\$ 12,5

bilhões. Em 2004, os nanomateriais por si só corresponderam a 97,5% do mercado de nanotecnologia, mostrando um salto de 69% em comparação ao valor de 2003 para o mesmo mercado. Cerca de 60 % do mercado de materiais em 2004 foi destinado aos materiais orgânicos não-poliméricos, tipo nanotubos de carbono e negro de fumo (carbon black). Nanomateriais metálicos atingiram 21 % do mercado, seguidos de nanomateriais óxidos e de poliméricos. Em termos de morfologia, os nanoparticulados movimentaram mais de dois terços do consumo de 2004, sendo seguidos por filmes finos, monólitos e compósitos (BCC, setembro de 2005).

Os nanomateriais começaram a promover impacto comercial, particularmente nas regiões mais avançadas como a Europa Ocidental, EUA, e o Japão. Os EUA detêm a maior fatia do mercado, o Japão está em segundo lugar, porém é o país que mais investe em pesquisa e desenvolvimento em base per capita. As nações da Comunidade Européia (CE) têm o mercado concentrado nas mãos da Alemanha, França e Reino Unido. Em virtude da Ásia possuir os países que produzem muitos produtos eletrônicos de ponta, onde há também muitas aplicações financeiras em pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias, espera-se que no futuro, países como a Coreia do Sul, Taiwan e, especialmente a China, devam ser essenciais ao desenvolvimento do mercado de nanotecnologia. (RNCOS, 2005; BCC, julho de 2005; Freedonia, março de 2005).

Financiamento governamental de pesquisa tem-se mostrado a peça fundamental para o desenvolvimento da nanotecnologia. Praticamente em todos os países desenvolvidos ou em desenvolvimento há investimentos dos governos em pesquisa dessa tecnologia emergente. Obviamente, os EUA lideram os investimentos federais em instituições envolvidas no crescimento da aplicabilidade e desenvolvimento de novas técnicas nanométricas. Em 2001 foram alocados cerca de US\$ 442 milhões, e já em 2004 foram US\$ 889 milhões. O Japão investiu US\$ 800 milhões em 2003. A Alemanha aplicou US\$ 225 milhões em 2003, mais de quatro vezes o que investiu em 1998. O Brasil, em sua tentativa de incentivar as pesquisas, alocou em quatro editais do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) para Rede Nacional de Materiais Nanoestruturados cerca de US\$ 1,7 milhões no ano de 2004. Ressalta-se, que em comparação às aplicações per capita dos governos Federais o Japão lidera o ranking com aplicação de mais de US\$ 6, em segundo vem os EUA com cerca de US\$ 3 e seguida da CE com cerca de US\$ 2. (Freedonia, março de 2005; Knapp, 2004).

O mercado estadunidense para nanomateriais movimentou em 2000, cerca de US\$ 125 milhões, já em 2003, US\$ 263 milhões. Nesse mercado estão inclusos: semicondutores, abrasivos e armazenamento de dados para a indústria eletrônica; novos sistemas de diagnóstico e de remédios para uso medicinal; protetores solares e bronzeadores, roupas mais resistentes a manchas, novos equipamentos atléticos e pisos anti-risco para os consumidores em geral; componentes de economia de combustível para a indústria automobilística; e recipientes para bebidas com sistemas de barreira mais eficientes ao meio exterior para os fabricantes de refrigerantes e cervejas. Já o mercado japonês mostra uma clara mudança de ponto de vista, já que em 2000 o Japão detinha um mercado de cerca de US\$ 6 milhões, mas cresceu assustadoramente em dois anos, tendo em 2003 um mercado de mais de US\$ 132 milhões. Essa tendência foi puxada, essencialmente, pelo desenvolvimento da área de eletrônica. O mercado japonês, porém, não mostra uma diversidade tão grande quanto o mercado estadunidense. A Tabela 2 apresenta o movimento financeiro do mercado estadunidense e japonês para os anos de 2000 e 2003 (Freedonia, janeiro de 2005).

Tabela 2 - Movimento financeiro do mercado de nanomateriais dos EUA e Japão, de acordo com as suas aplicações, em milhões de dólares. (Fonte: Freedonia, janeiro de 2005).

ITEM	EUA		JAPÃO	
	2000	2003	2000	2003
Eletrônica	100	148	—	100
Bens de consumo	6	23	—	—
Assistência médica	10	21	2	5
Papel, impressão e embalagem	6	17	—	—
Construção	—	9	—	—
Aeroespacial	—	8	—	—
Instrumentos e equipamentos pesados	—	5	—	—
Veículos motorizados	—	3	—	—
Outros	3	29	4	27
Demanda total de nanomateriais	125	263	6	132

O processo sol-gel é um método que produz cerâmica e vidro a baixa temperatura com maior pureza e homogeneidade que os métodos convencionais. Além disso, é uma das principais rotas de obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânico. O processo gera uma ampla variedade de composições em diversas formas de cerâmicas, tais como: pós; fibras; recobrimentos e filmes finos; monólitos; compósitos; nanocompósitos e membranas porosas. Em 1998, o mercado norte-americano de

materiais obtidos pela rota sol-gel movimentou US\$ 182 milhões e o mundial US\$ 630 milhões. As áreas de maior crescimento, para os próximos anos, eram as de materiais ópticos e de aplicações biomédicas. (BCC, Dezembro 1998). Mas, em 2001, foi observado no mercado estadunidense um movimento de US\$ 231,5 milhões e o mundial de US\$ 741,5 milhões. Em virtude das turbulências vistas nos EUA ao fim de 2001, houve uma retração do mercado no ano seguinte, mas logo em seguida foi visto uma retomada ao comportamento de crescimento semelhante ao esperado anteriormente a 2001. Espera-se que para o ano de 2006, a produção de materiais via processo sol-gel alcance cerca de US\$ 1 bilhão (BCC, Junho 2002).

Apesar dos EUA liderarem a pesquisa e desenvolvimento, e deter 30 % do mercado mundial de sol-gel, o Japão está hábil para comercializar e produzir mais rápido que os norte-americanos. Outros mercados competidores são detectados na Europa, principalmente na Alemanha. Na Tabela 3 estão apresentados os valores de mercado para o processo sol-gel no ano de 2001 para os EUA, Japão e CE, os quais concentraram praticamente toda produção desse setor (BCC, Dezembro 1998 e Junho 2002).

Tabela 3 – Mercado Global de produção de materiais via processo sol-gel de 2001, dividido por países. (Fonte: BCC, Junho 2002).

PAÍS	US\$ MILHÕES
EUA	231,5
Japão	350,0
Comunidade Européia	160,0
Total	741,5

As novas tecnologias ópticas vêm transformando a eletrônica, medicina, comunicações, entretenimento e pesquisa científica. Essas transformações são conseqüências das extensas pesquisas para expandir as fronteiras das aplicações ópticas e eletro-ópticas. O mercado mundial das diversas tecnologias ópticas e eletro-ópticas é mostrado na Tabela 4, juntamente com os seus valores para o ano de 1997 (BCC, Setembro 1998). O mercado mundial de filmes finos ópticos movimentou cerca de US\$ 5,95 bilhões em 2002. Mesmo com desaquecimento de 2001 para 2002, o mercado aumentou em cinco anos cerca de 350 % (BCC, Fevereiro 2003).

Filmes ópticos, geralmente, são depositados por técnicas sob vácuo, o que encarece o processo e impossibilita produção em linha contínua. As especificações de qualidade são as mais altas e precisas, para se poder atender um mercado tão voraz.

Atualmente, o mercado vem sentindo a pressão para a redução de custos de tais materiais (BCC, Fevereiro 2003).

Tabela 4 – Sumário do mercado mundial das diversas tecnologias ópticas e eletro-ópticas de 1997. (Fonte: BCC, Setembro 1998).

MATERIAL	PARTICIPAÇÃO (U\$ MILHÕES)
Materiais ópticos avançados	609
Materiais não-lineares	60
Filmes Finos ópticos ¹	1.685
Lasers	1.656
Detectores/Sensores	800
Componentes ópticos	900

1- Valor total inclui materiais, equipamento e serviços.

Na Tabela 5 é apresentada a movimentação do mercado de filmes finos ópticos pelos diversos segmentos nos anos de 2001 e 2002. No segmento arquitetônico estão incluídas as deposições de camadas em painéis para janelas e vidros decorativos. Em telecomunicações, o segmento de crescimento mais rápido, é observado através das camadas depositadas para melhoria da eficiência das fibras ópticas e amplificadores utilizados na transmissão de dados e voz. No campo automotivo podem-se enumerar as aplicações em vidros e espelhos utilizados nos automóveis, proporcionando características eletrocromicas e protetoras aos acessórios. Lentes de câmaras, computadores, telas de televisão e laser, são algumas aplicações dos filmes finos no maior segmento desse mercado, o de eletrônica e instrumentação. As propriedades medicinais dos filmes são inteiramente voltadas para o campo oftalmológico, para melhoria nas lentes oftálmicas. O pequeno investimento no segmento de defesa é justificado pela sua restrição de desenvolvimento, apenas pelas forças armadas dos países mais ricos.

Vidros, metais e plásticos muitas vezes precisam de proteção às intempéries e aos ambientes que são expostos e a deposição de camadas de recobrimento, garantem a sua durabilidade. Proteção anticorrosiva e anti-risco ou antidesgaste são as principais aplicações de revestimentos protetivos. Na Tabela 6 são apresentados os principais investimentos no mercado dos EUA de revestimentos protetivos para os anos de 1999 e 2004 (Freedonia, março de 2005).

**Tabela 5 - Distribuição do mercado mundial de filmes finos ópticos, em (US\$ Bilhões).
(Fonte: BCC, Fevereiro 2003).**

MERCADO	2001	2002
Arquitetônico	0,31	0,30
Telecomunicações	0,50	0,48
Eletrônica & Instrumentação	3,71	3,67
Automotivo	0,55	0,56
Medicinal	0,91	0,90
Defesa	0,04	0,04
Total	6,02	5,95

Tabela 6 – Investimentos do mercado dos EUA de revestimentos protetivos para os anos de 1999 e 2004, em US\$ milhões. (Fonte: Freedonia, março de 2005).

ITEM	1999	2004
Revestimento anticorrosivo	7210	7890
Resvestimento antidesgaste	1518	1675
Outros	1039	1135
Demanda Total de revestimentos protetivos	9767	10700

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento e a caracterização de materiais de sílica e de híbridos orgânico-inorgânicos (*Organic Modified Silanes - ORMOSILs*), na forma de monólitos e filmes finos obtidos via processo sol-gel, para aplicações ópticas e antiabrasivas.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Obtenção de matrizes híbridas de sílica sintetizadas a partir do processo sol-gel de tetra-etil-ortossilano (TEOS), trimetóxi-silil-propil-metacrilato (TMSPM) e ácido metacrílico (AMA) para a produção de amostras de monólitos e de filmes finos;
- Avaliação da melhor estequiometria utilizada para hidrólise e policondensação destes materiais;
- Avaliar as mudanças ocorridas nas propriedades físicas e estruturais dos materiais obtidos, tanto na forma de monólitos ou de filmes finos;
- Verificar viabilidade técnica de aplicação de filmes finos em diversos substratos;
- Caracterização dos materiais produzidos utilizando as várias técnicas de análises disponíveis em nossos laboratórios;
- Utilização e verificação de modelos para predição da espessura dos filmes finos e descrições fenomenológicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para o presente trabalho uma extensa revisão bibliográfica foi elaborada, procurando-se obter o máximo de trabalhos relevantes na área a ser desenvolvida, além de normas para a confecção do texto. É importante ressaltar que, durante a busca por material de produção de cerâmicas via processo sol-gel, verificou-se que o livro de Brinker e Scherer (1990) condensa todos os trabalhos relevantes na área até a década de 90. Portanto, diversas referências são feitas através dessa obra. Cabe ressaltar os estudos realizados pela Dra. Sebastiana Lana (1994), em sua tese de doutorado, que foram utilizados ao longo deste trabalho.

Para a confecção do presente texto, seguiu-se a normatização indicada pela obra de França (1996), a qual foi baseada nas normas de publicações da ABNT (Associação Brasileira de Normas e Técnicas).

3.1 *FILMES FINOS*

3.1.1 INTRODUÇÃO

Recobrir a superfície de um vidro com camadas transparentes, possibilita a alteração das suas propriedades. Essa é uma forma mais simples e econômica de se conseguir determinadas propriedades ópticas sem alterar a composição do vidro. Apesar de estar sendo exemplificado o vidro, as mesmas alterações podem ser produzidas em diversos outros tipos de substratos. Através do conhecimento prático (Faderlik, 1983) podem-se definir camadas finas ou filmes finos, como uma camada em que a diferença do caminho de raios de radiação visível que a atravessa não exceda a 5λ , onde λ é o comprimento de onda da radiação. Sendo assim, equaciona-se a relação da diferença de caminho, como (Faderlik, 1983):

$$2 \cdot n_1 \cdot h = 5 \cdot \lambda \quad (1)$$

Onde n_1 é o índice de refração do filme e h é a espessura do filme. Assim, se

considerarmos um filme de sílica, cujo índice de refração é $\approx 1,5$ (Faderlik, 1983), então para λ igual a $0,6 \mu\text{m}$, teremos:

$$h = \frac{5 \cdot \lambda}{2 \cdot n_1} \Rightarrow h = 1 \mu\text{m} \quad (2)$$

Dessa forma determinou-se a espessura crítica para uma camada fina de sílica, como sendo $1 \mu\text{m}$ (1000nm). Assim, Vasícek (1960) determinou que para um filme ser considerado fino deve ter espessura menor ou igual a $1 \mu\text{m}$ (1000nm).

As propriedades dos filmes finos são intrínsecas ao método de deposição, ao material utilizado para substrato, à temperatura do substrato, à taxa de deposição e à pressão do ambiente de deposição. Para aplicações específicas, são enumeradas as propriedades relevantes dos filmes finos, tais como: reflexão/transmissão óptica, dureza, adesão, porosidade, dieletricidade, resistência a ambientes corrosivos, estabilidade com respeito à temperatura e a estequiometria, entre outras (George, 1992).

3.1.2 TIPOS DE RECOBRIMENTO

A aplicação e as propriedades de um dado material a recobrir determinarão o método de deposição adequado. Dentre as principais técnicas de recobrimento podemos enumerar as mais utilizadas, que são: deposição química de vapor (CVD), deposição física de vapor (PVD) e processo sol-gel. Essas técnicas e suas variantes são detalhadas nos próximos itens. Existem diversas outras técnicas, porém as mais difundidas são essas (George, 1992; Rickerby e Matthews, 1991; Brinker et al., 1996).

3.1.2.1 DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR

A deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition – CVD*) é uma das mais populares e importantes técnicas de recobrimento, devido à possibilidade de gerar filmes de alta pureza e qualidade, tendo-se um controle da composição da camada depositada. O princípio da técnica consiste na formação de um filme sobre um

substrato através de uma reação gasosa dos constituintes desejados, a uma temperatura apropriada. Os principais tipos de reações químicas na técnica envolvem decomposição térmica (pirólise), redução, oxidação, nitração, carbetação e reações de transferência química (George, 1992).

A deposição segue três processos fundamentais:

- Transporte dos reagentes ao reator;
- Provimento da energia de ativação da reação;
- Remoção dos subprodutos gasosos e vapores.

Para prover a energia de ativação necessária às reações do recobrimento, diversas variantes para essa técnica básica foram desenvolvidas. Atualmente, as principais são: deposição química de vapor a laser (LCVD), foto-deposição química de vapor, deposição química de vapor a plasma (PACVD ou PECVD), deposição química de vapor induzida por feixe de elétrons (EBCVD) e deposição química de vapor induzida por feixe de íons (IBCVD) (Rickerby e Matthews, 1991).

A técnica CVD é atualmente empregada para:

- Crescimento de monocristais;
- Produção de pós utilizando nucleação homogênea no vapor;
- Densificação de superfícies;
- Produção de monólitos de diversas formas geométricas de materiais frágeis;
- Produção de filmes finos e recobrimentos para diversas áreas de aplicações. Dentre elas destacam-se as aplicações em: microeletrônica, ferramentas de corte, camadas passivantes, células fotovoltaicas, entre outras.

As principais desvantagens da técnica CVD são: complexidade do equipamento; altas temperaturas de operação; muitas variáveis de controle; e toda a superfície é sempre recoberta (George, 1992).

3.1.2.2 DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR

A deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition – PVD*) não é apenas uma técnica de recobrimento, mas sim uma variedade de técnicas que utilizam um mesmo princípio. Esse princípio consiste da evaporação ou ionização de, principalmente, um

metal ou uma liga metálica que é condensado sobre um substrato. Dessa forma, a aderência da camada formada é, principalmente, regida por forças físicas. Entre as técnicas mais utilizadas pode-se citar: a evaporação a vácuo, sputtering e a implantação iônica (II) (George, 1992).

A evaporação a vácuo é uma das mais antigas técnicas de recobrimento, mas mesmo assim, ainda continua sendo uma das técnicas mais utilizadas em laboratórios e indústrias (George, 1992; Rickerby e Matthews, 1991). A deposição por evaporação segue três passos básicos (George, 1992):

1. Geração de vapor de uma fase condensada, sólida ou líquida;
2. Transferência do vapor de sua fonte ao substrato;
3. Condensação do vapor na superfície de um substrato na forma de um filme sólido.

Existem diversos métodos para evaporação, porém todos os métodos necessitam de vácuo para favorecer a deposição do material. A evaporação a vácuo é utilizada em diversas aplicações. Na Tabela 7 é apresentada um sumário dos principais métodos e as respectivas aplicações dessa técnica de PVD. (Rickerby e Matthews, 1991).

Tabela 7 – Sumário dos principais métodos de evaporação a vácuo e exemplificação destes. (Fonte: Rickerby e Matthews, 1991).

TÉCNICA DE EVAPORAÇÃO	APLICAÇÕES TÍPICAS	MATERIAIS
Resistiva	Espelhos	Ag, Al
	Metalização de folhas (plásticos, papéis e aço)	Al, Co, 10F2-Ni
Indutiva	Industria nuclear	Ti, Be
Feixes de elétrons	Óptica (e.g. lentes plásticas)	SiO ₂
	Camadas ligantes (e.g. resistência à corrosão)	MCrAlY
	Barreiras térmicas	ZrO ₂
	Metalização	10F2-Ni, Co, Fe
Arco	Camadas condutoras	C, W
Laser	Filmes supercondutores	Óxidos mistos de Y, Cu e Ba

Sputtering é uma técnica que utiliza um feixe de íons positivos de alta velocidade para gerar a ejeção de átomos da superfície da fonte de recobrimento. Os átomos ejetados da fonte se condensam na superfície do substrato gerando o filme fino. Esse processo é realizado, geralmente, a baixas pressões em uma atmosfera inerte (Rickerby e

Matthews, 1991).

Processos reativos e não-reativos, plasma de diodo, radiofrequência, triodo e *magnetron* são alguns dos métodos utilizados para realizar recobrimento pela técnica de *sputtering*. Essa técnica é utilizada essencialmente para produzir camadas antiabrasivas, decorativas e condutoras. (George, 1992; Rickerby e Matthews, 1991).

Implantação iônica é uma técnica intermediária entre a evaporação a vácuo e o *sputtering*. A evaporação é rápida, mas os filmes têm pouca aderência ao substrato, alta porosidade, espessura pouco uniforme, diferindo do *sputtering* na baixíssima velocidade de deposição (George, 1992). Essa é uma técnica relativamente recente, introduzida há pouco mais de 35 anos (Rickerby e Matthews, 1991).

3.2 PROCESSO SOL-GEL

Colóide é um sistema aparentemente homogêneo, mas constituído por uma fase dispersa com partículas da ordem de ~ 1 a 1000 nm misturadas homogeneamente numa fase dispersora. As forças gravitacionais são negligenciáveis e as interações predominantes vêm de forças como as de Van der Waals e das cargas superficiais. Um *sol* pode ser definido como uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um meio líquido. (Brinker e Scherer, 1990).

O processo sol-gel consiste na preparação de um sol de precursores metálicos ou metalóides cercados de vários ligantes, que após reações de hidrólise e condensação gerarão géis, como resultado. Os diversos ligantes utilizados no processo não contêm átomos metálicos ou metalóides. Os precursores podem ser sais inorgânicos, como nitratos ou óxidos, ou compostos orgânicos, como alcóxidos, sendo estes últimos os mais utilizados.

Durante as reações de condensação, a parte sólida do sol sofre transformações que criam uma intrincada rede molecular no meio líquido, sendo que as duas fases são contínuas nas dimensões coloidais. Este sistema binário formado é chamado de gel.

Após a formação do gel, o processo passa por mais duas etapas. Uma é o envelhecimento, na qual o gel tem a estrutura e as propriedades alteradas. Durante essa etapa, o gel pode sofrer sinérese, ou seja, um encolhimento espontâneo devido à

contração da rede e da expulsão do líquido pelos poros formados. A outra etapa é a secagem, que pode ser através da evaporação da fase líquida do gel sob condições normais controladas ou sob condições supercríticas ou hiper-críticas. As secagens sob condições supercríticas ou hiper-críticas originam os aerogéis e as secagens sob condições normais os xerogéis. (Brinker e Scherer, 1990).

Mesmo após a formação dos xerogéis ou aerogéis, ainda pode-se realizar transformações estruturais nos géis, densificando-os ou rearranjando a sua microestrutura, através de aquecimento (sinterização) ou absorção de reagentes, e.g. amônia.

Os mecanismos das reações químicas envolvidas no processo sol-gel não serão detalhados no presente trabalho, porém para um esclarecimento a respeito disto, pode-se consultar a obra de Brinker e Scherer, 1990.

3.2.1 HISTÓRICO

Em 1845, Selmi registrou estudos de dispersões coloidais de cloreto de prata e em 1847 estudos com soluções de Azul da Prússia, denominadas por ele de emulsões e pseudo-soluções, respectivamente. Porém, a denominação “colóide” só foi utilizada em 1861 por Graham para descrever materiais com aparência de “grude”, obtidos através de acidificação com ácido salicílico em solução de silicatos e, de espécies orgânicas, como albumina, tanino e caramelo. Graham, também, observou que esse “colóide” não se cristalizava e, ainda, possuía difusividade menor do que as de espécies moleculares, concluindo que o tamanho de partícula obtida era maior que essas espécies. No fim de 1950, começou o interesse de pesquisadores em utilizar o gel obtido pelas dispersões coloidais como meio de gerar *pellets* de combustível nuclear misto e, que também, utilizasse temperaturas mais baixas que o método convencional. Diversos países desenvolveram pesquisas nessa área, dentre eles pode-se destacar: Estados Unidos da América (E.U.A.), Reino Unido, Holanda e Itália. Através das pesquisas desenvolvidas para o campo de combustível nuclear, verificou-se que era possível gerar materiais a temperaturas relativamente baixas com controle de sua morfologia mantendo a sua composição homogênea. Além disso, existia a vantagem de que a transição de sol para gel é usualmente reversível (Segal, 1991). Em paralelo a evolução do processo sol-gel através de colóides, outro tipo de

processo sol-gel gerado por meio de alcóxidos foi desenvolvido. Através da mistura de tetracloreto de silício e álcool iso-amílico obteve-se, em 1846, o primeiro alcóxido metálico por Ebelman, o qual observou a gelificação da substância quando exposta a atmosfera. Por quase um século, essa descoberta permaneceu restrita a pesquisa de químicos. Em 1932, Kistler inventou o processo de produção de aerogéis através de secagem supercrítica, demonstrando o esqueleto formado pela rede de um gel. No fim de 1930, Geffcken e Berger observaram que os alcóxidos poderiam ser utilizados para a preparação de filmes de óxidos. A companhia alemã Schott de vidros realizou grandes avanços aperfeiçoando o processo de transformação para recobrimento de vidros, criando novos produtos para o mercado. Porém, essa linha de processo ficou no ostracismo até o fim da década de 60 e meados de 70, quando a indústria cerâmica interessou-se por fibras de vidro, monólitos e vidros multicomponentes (Brinker e Scherer, 1990; Castro, 2000).

A partir da década de 80, as pesquisas sobre o processo sol-gel cresceram exponencialmente. Ambos os tipos de processo são alvos de inúmeras pesquisas para os diversos campos de aplicação, tais como: óptica, eletroeletrônica, nanoestruturas entre outros (Brinker e Scherer, 1990).

Atualmente, prefere-se o processo sol-gel com alcóxidos como precursor, devido à pronta reação destes com água (Payne, 2001).

3.2.2 HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO

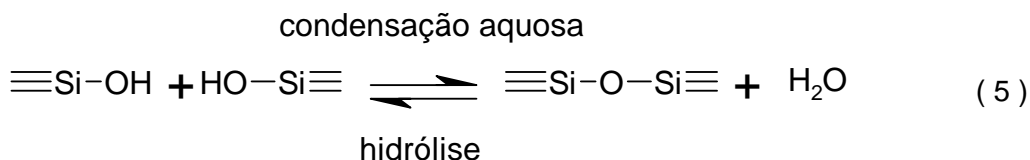
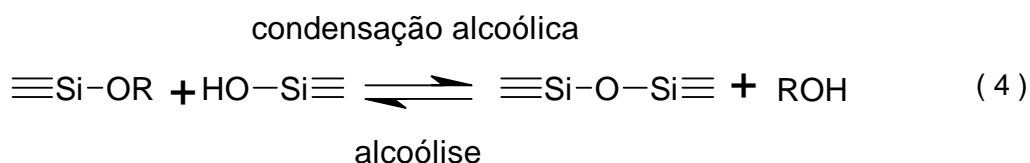
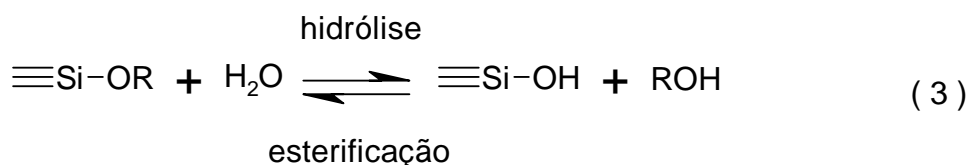
Diversos elementos são utilizados no processo sol-gel. Dentre eles destacam-se: os metais de transição como Ti, V e Zr entre outros; os metais do grupo IIIA (B e Al); e o Si, o mais utilizado. Porém, devido a diferenças de eletronegatividade e os diversos números de coordenação que podem ser assumidos quando esses elementos são expostos à água e outros reagentes nucleofílicos, as reações de hidrólise e condensação podem ser explicadas de maneiras diferentes entre os silicatos e os demais materiais. Dessa forma, será dada uma ênfase maior para as reações e mecanismos dos sistemas que empregam o Si como elemento do processo.

Devido à abundância do silício na crosta terrestre, os sistemas sol-gel baseados nesse elemento são os mais explorados.

Pode-se ainda dividir os esforços dos estudos sobre o processo sol-gel para silicatos em dois grupos: um relacionado aos estudos de “silicatos aquosos”, referentes aos estudos de obtenção de géis a partir de sóis inorgânicos; e outro relacionado aos “alcóxidos de silício” onde os processos sol-gel partem dos alcóxidos de silício. O foco do presente estudo será feito nos estudos dos processos de alcóxidos de silício, por estes serem mais facilmente controlados e, ainda, os mais estudados.

Para que o processo sol-gel se inicie, o sol deve ter os seguintes componentes: precursor (sal e/ou alcóxido), solvente, água e um catalisador. No caso de sóis com sais, a água é o próprio solvente. Já para casos de utilização de alcóxidos, os solventes são, preferencialmente, álcoois, geralmente, com o mesmo radical do precursor alcóxido. Os catalisadores empregados podem ser ácidos ou bases, podendo-se utilizar um ou os dois para um mesmo sol. (Brinker e Scherer, 1990).

Nas equações (3), (4) e (5) estão resumidas as reações relacionadas com a sintetização de géis a partir de alcóxidos de silício, onde R é um grupo alquil de composição: C_xH_{2x+1} (Brinker e Scherer, 1990).



Na reação de hidrólise, indicada pela equação (3), os grupos alquilas (OR) são substituídos pelos grupos hidroxilas (OH). As reações indicadas pelas equações (4) e (5) são as chamadas reações de condensação. Devido à imiscibilidade da água e dos alcóxidos, é necessário um solvente para que se homogeneíze o sol. Porém, géis podem ser preparados sem solvente, uma vez que a reação de hidrólise pode gerar álcool para que as reações de condensação se sucedam (Brinker e Scherer, 1990).

Diversos estudos têm demonstrado que variações nos parâmetros de síntese causam modificações na estrutura e nas propriedades dos géis formados. Os parâmetros mais importantes são: o precursor, a razão molar $H_2O:Si$, o tipo e a concentração do catalisador, o solvente utilizado, a temperatura e a pressão. (Brinker e Scherer, 1990).

A hidrólise ocorre por meio de uma reação nucleofílica do átomo de oxigênio da água com o átomo de silício, produzindo um álcool e uma molécula hidrolisada do alcóxido de silício, independente do catalisador utilizado.

Estudos de ressonância magnética nuclear do ^{29}Si têm demonstrado que são formados produtos como monômeros, dímeros, trímeros lineares, trímeros cíclicos, tetrâmeros cíclicos e outros anéis de ordens superiores. (Brinker e Scherer, 1990).

3.2.2.1 PRECURSORES

Na Tabela 8 são apresentados alguns dos precursores mais comuns empregados nos processos sol-gel com alcóxidos de silício. Podem-se destacar os TMOS e o TEOS como os precursores mais estudados. Comercialmente, podem-se encontrar precursores mais complexos que os apresentados na Tabela 8. (Anderson, Arkles e Larson, 1987).

Tabela 8 – Alcóxidos mais comuns empregados em sínteses de gel de sílica. (Fonte: Anderson, Arkles e Larson, 1987).

NOME DO COMPOSTO	FORMULA MOLECULAR
Tetrametoxisilano (TMOS)	$Si(OCH_3)_4$
Tetraetoxisilano (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$
Tetra-n-propoxisilano	$Si(n-C_3H_7O)_4$
Tetra-n-butoxisilano	$Si(n-C_4H_9O)_4$
Tetrakis (2-metoxietóxi) silano	$(MeOCH_2CH_2O)_4Si$
Metiltriethoxisilano	$MeSi(OEt)_3$
Metiltrimetoxisilano	$MeSi(OMe)_3$
Metil tri-n-propoxisilano	$MeSi(n-OPr)_3$
Feniltriethoxisilano	$PhSi(OEt)_3$
Viniltriethoxisilano	$H_2C=CH-Si(OEt)_3$

A escolha de um precursor específico deve ser feita com base em sua solubilidade

e/ou estabilidade térmica de seus substituintes orgânicos. A seleção do precursor também é diretamente influenciada pela cinética das reações envolvidas e pela compatibilidade deste com os demais componentes do sol que irão compor a rede estrutural do gel. Efeitos indutivos e estéricos dos precursores devem ser observados nas reações com os demais componentes do sol (Brinker e Scherer, 1990).

3.2.2.2 CATALISADOR

A hidrólise é mais rápida e completa quando são utilizados catalisadores. Entre os catalisadores mais empregados estão: os ácidos minerais, amônia, ácido acético, hidróxido de potássio, aminas, fluoreto de potássio, ácido fluorídrico, alcóxidos de titânio, alcóxidos e óxidos de vanádio. Os ácidos minerais são tidos como mais eficientes catalisadores que as bases de concentração equivalente, por diminuir o tempo de gelificação. As soluções catalisadas com ácidos fracos demoram mais tempo para atingirem o ponto de gel do que as com ácidos fortes. (Brinker e Scherer, 1990).

De maneira a exemplificar, é apresentada na Tabela 9 (Mackenzie, 1986) o tempo de gelificação utilizando TEOS como precursor, etanol como solvente e os diversos catalisadores experimentados.

Tabela 9 – Tempo de gelificação para diversos catalisadores em um sol de sílica. A concentração dos catalisadores é de 0,05 mol/mol de TEOS. (Fonte: Mackenzie, 1986).

CATALISADOR	pH INICIAL	TEMPO DE GELIFICAÇÃO (h)
HF	1,90	12
HCl	0,05	92
HBr	0,20	285
HI	0,30	400
HNO ₃	0,05	100
H ₂ SO ₄	0,05	106
CH ₃ COOH	3,70	72
NH ₄ OH	9,95	107
Nenhum	5,00	1000

Salienta-se que o íon F⁻ tem quase o mesmo tamanho que o OH⁻ e tem a habilidade de aumentar o número de coordenação do silício acima de quatro em um estado

metaestável. Muitas das propriedades dos géis catalisados pelo HF são similares aos de géis catalisados por bases.

Os catalisadores também influenciam as reações de condensação, pois aumentam a cinética das reações diretas (4) e (5) e pouco afetam as reações inversas. Porém, os efeitos dos catalisadores são melhores observados na faixa de pH de 2 a 10. Fora dessa faixa, os catalisadores têm pouca influência nas reações de condensação. Observa-se que, para reações catalisadas por ácidos, o melhor pH é em torno de 4 e para catalisadores básicos, o pH deve ficar próximo a 8, otimizando a ação destes catalisadores. (Brinker e Scherer, 1990).

3.2.2.3 *ÁGUA*

O aumento da razão molar H_2O : Si geralmente aumenta a velocidade da reação de hidrólise, equação (3), enquanto aumentando-se essa razão e mantendo a relação solvente:Si constante, a concentração de silicatos formados é reduzida. Essa redução diminui a taxa das reações de hidrólise e condensação, aumentando o tempo de gelificação. Observando-se a equação (5), nota-se que o aumento da razão H_2O : Si causa um aumento da velocidade da reação inversa, diminuindo a taxa de condensação aquosa pela alteração do equilíbrio da equação de reações condensação aquosa/hidrólise.

3.2.2.4 *SOLVENTE*

Como descrito anteriormente, o solvente é adicionado para evitar a separação inicial das fases durante o processo sol-gel e, ainda, para controlar a concentração da água e do silicato que influenciam a cinética da gelificação.

Os solventes podem ser classificados como: polares ou apolares e próticos e apróticos. A polaridade do solvente serve para solvatar as espécies do processo e, assim, auxiliar na cinética das reações. Já a possibilidade de haver prótons ionizáveis, através de ligações de hidrogênio, auxilia na liberação dos cátions ou ânions pelas espécies das reações. Além disso, a protonação dos solventes, ou a ausência desses,

pode interferir nas reações inversas apresentadas nas equações (4) e (5), alterando as propriedades dos géis a serem obtidos (Brinker e Scherer, 1990). Na Tabela 10 (Brinker e Scherer, 1990) são apresentados alguns dos solventes mais empregados, classificados pela disponibilidade de gerar prótons.

Os co-solventes vêm sendo empregados para auxiliar em uma secagem controlada e rápida para a fabricação de géis monolíticos. (Brinker e Scherer, 1990).

Tabela 10 – Solventes mais comuns empregados no processo sol-gel classificados segundo a possibilidade de liberar prótons. (Fonte: Brinker e Scherer, 1990).

PRÓTICOS	APRÓTICOS
Água	Dimetilformamida
Metanol	Dioxano 1,4
Etanol	Tetrahidrofurano
2-etóxi-etanol	
Formamida	

Para as reações de condensação, os efeitos dos solventes podem ser percebidos dependendo do pH. Devido à ligação de hidrogênio entre solventes e silanóis a serem formados, os solventes próticos podem retardar as reações de condensação catalisadas por base e acelerar as reações catalisadas por ácido. Em solventes apróticos são observados efeitos contrários aos dos próticos. (Brinker e Scherer, 1990).

Os solventes apresentam um efeito secundário nos géis a serem formados. Estes efeitos são melhores observados quando as reações (4) e (5) inversas são suprimidas, resultando em redes de estruturas altamente condensadas, alterando as propriedades do gel. Este efeito é obtido através do uso de solventes apróticos e de catalisadores alcalinos (Brinker e Scherer, 1990).

3.2.3 GELIFICAÇÃO

O crescimento de agrupamentos por condensação dos polímeros ou agregação de partículas é uma forma simplificada de explicar a gelificação. Quando estes agrupamentos estiverem todos ligados em um grande agregado, essa aglutinação será chamada de gel. Essas ligações formadas entre os agrupamentos são

responsáveis pela elasticidade da rede formada no gel. Nenhum calor latente é observado nessa etapa do processo sol-gel, mas nota-se um grande aumento da viscosidade do sol.

As súbitas mudanças das respostas reológicas são utilizadas para identificar o ponto de gelificação. O tempo de gelificação (t_{gel}) é definido como o tempo em que ocorre um aumento significativo da viscosidade de um gel. Algumas vezes pode, também, ser definido como um ponto em que o gel propicia uma resposta elástica específica a uma sonda. Outras definições para o tempo de gelificação são baseadas no comportamento viscoelástico do gel em função de tensões cisalhantes (Brinker e Scherer, 1990).

Os tempos de gelificação de um determinado sol podem variar de um milhar de horas a alguns minutos dependendo das condições. Usualmente, além do controle de pH do sol, o t_{gel} pode ser diminuído pelos fatores que aumentam as reações de condensação. O aumento da razão água/alcóxido, temperatura e concentração de alcóxido e diminuição dos grupos alquila do precursor, todos estes fatores diminuem o t_{gel} . (Brinker e Scherer, 1990). Como já apresentado na Tabela 9 (Mackenzie, 1986), os tempos de gelificação variam para os diversos tipos de catalisadores utilizados.

Vários trabalhos são, hoje, desenvolvidos para os estudos de simulação e predição da cinética do crescimento e da estrutura fractal, que leva aos agrupamentos formados no gel. Outra gama de trabalhos é encaminhada em análises experimentais, fazendo assim um contraste com as teorias e predições teóricas (Brinker e Scherer, 1990).

3.2.4 ENVELHECIMENTO

Mesmo após o ponto de gelificação, são encontrados oligômeros livres se difundindo no gel e dando continuidade às reações de condensação. Essa etapa do processo é conhecida como envelhecimento e pode ocasionar ou alterações estruturais da rede do gel ou, simplesmente, enrijecimento da rede com ligações cruzadas adicionais. Nessa fase do processo, geralmente ocorre o fenômeno chamado sinérese. (Brinker e Scherer, 1990).

Os processos de alterações durante a etapa de envelhecimento podem ser divididos

em três: polimerização, espessamento e transformação de fase.

A polimerização é o aumento da conectividade da rede produzida pelas reações de condensação. Pela natureza das ligações formadas, as reações aumentam o enrijecimento e/ou fortalecimento da rede. As taxas de reação são dependentes da temperatura, concentração e pH da solução. Nessa fase, ocorre a sinérese, que é o encolhimento da rede do gel resultando na expulsão da fase líquida dos poros. Este fenômeno é atribuído às mesmas reações de condensação da gelificação. Geralmente, a contração do material é de aproximadamente 10 % (linear) (Brinker e Scherer, 1990).

O espessamento ou amadurecimento é um processo de dissolução e reprecipitação ocasionadas pelas diferenças de solubilidade entre as várias superfícies com diferentes raios de curvatura. Como apresentado na Figura 4 (Brinker e Scherer, 1990), partículas de material têm raio de curvatura (r_p) positivo, fazendo com que sejam mais solúveis que um material plano. Sendo assim, partículas com menor tamanho têm maior solubilidade que as maiores. Quando essas partículas de soluto são precipitadas tornam-se maiores. Já fissuras e estrangulamentos entre as partículas possuem um raio de curvatura negativo (r_n) e a solubilidade é muito baixa fazendo com que material se acumule nesses pontos. O resultado da dissolução-reprecipitação é a redução do raio de curvatura da fase sólida, fazendo com que as partículas menores sumam e que pequenos poros sejam preenchidos, diminuindo a área superficial e aumentando o tamanho médio de poros, como mostrado na Figura 5 (Brinker e Scherer, 1990).

A taxa de espessamento é influenciada por fatores que afetam a solubilidade, como: temperatura, pH, concentração e tipo de solvente.

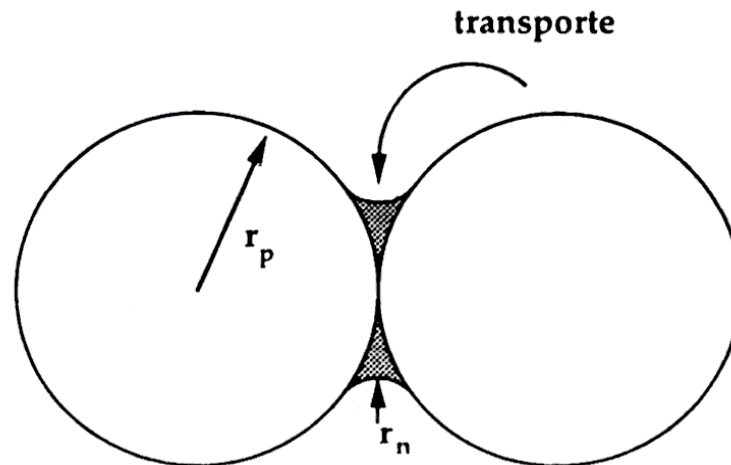


Figura 4 – Definição de raios de curvatura positivos (r_p) e negativos (r_n). (Fonte: Brinker e Scherer, 1990).

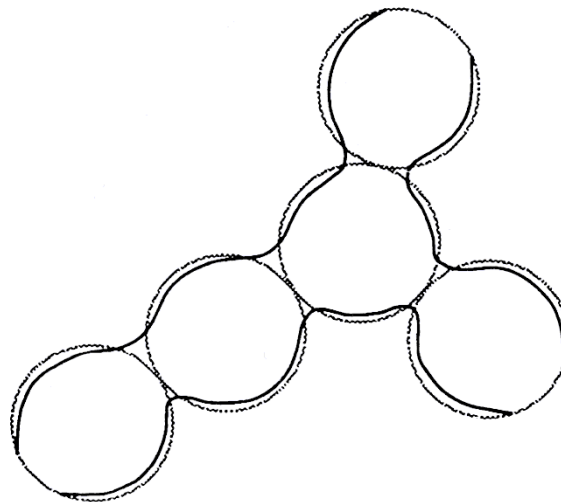


Figura 5 – Estreitamento entre as partículas devido a dissolução e reprecipitação. (Fonte: Brinker e Scherer, 1990).

Nas transformações de fase que ocorrem durante o envelhecimento, podem-se enumerar as seguintes etapas: a separação da fase sólida da líquida em escalas pontuais, chamada de micro-sinérese; segregação de duas ou mais fases líquidas; e cristalização. Essas transformações são comumente obtidas em condições hidrotérmicas (altas temperaturas e pressões), devido à aceleração do processo nessas condições. (Brinker e Scherer, 1990).

As mudanças estruturais obtidas na fase de envelhecimento refletirão durante a secagem e, conseqüentemente, influenciarão as propriedades do gel.

3.2.5 SECAGEM

A etapa de secagem de um gel pode ser dividida em vários estágios, seguindo a ordem: período de taxa constante, primeiro período de taxa decrescente e segundo período de taxa decrescente (Brinker e Scherer, 1990).

O período de taxa constante recebe este nome devido à evaporação, independente do tempo, do solvente do gel. Essa evaporação gera um encolhimento do gel diretamente proporcional ao volume do evaporado. No período de taxa constante da secagem, um gel pode diminuir o tamanho de 5 a 10 vezes. Durante este estágio, observam-se as seguintes forças atuantes: pressão capilar, forças de adsorção, pressão osmótica (difusão) e repulsão eletrostática. As forças mais atuantes são as das pressões capilares e osmóticas (Brinker e Scherer, 1990).

À medida que ocorre a evaporação do solvente, o gel vai se tornando mais rígido, devido ao aumento das ligações, até um determinado ponto em que a rede do gel supera a tensão capilar e pára de encolher. Este ponto é chamado de ponto crítico. No ponto crítico, é comum observar o trincamento do corpo do gel (Brinker e Scherer, 1990).

No primeiro período decrescente da secagem, ocorre a diminuição da evaporação do solvente, e a secagem passa a ser afetada pela temperatura ambiente e pressão de vapor. Sendo assim, nesse novo estágio, a difusão se torna uma parte importante da secagem por causa do gradiente de concentração do solvente ao longo dos poros do gel. A difusão do solvente ocorre, essencialmente, nos poros mais externos, levando o solvente até a superfície do gel para evaporar. Com a entrada de ar nos poros, originada pela saída do solvente, o corpo do gel pode se tornar menos translúcido.

Já no segundo período decrescente da etapa de secagem, o gradiente da pressão capilar diminui e a difusão influencia a evaporação do solvente dos poros mais internos do corpo do gel. Nesse estágio, pode ocorrer, além do aumento da opacidade, o empenamento do gel, por haver poros saturados de ar e outros com solvente (Brinker e Scherer, 1990).

A fim de se evitar as fraturas causadas pelo gradiente de pressão, alguns cuidados podem ser tomados, tais como (Brinker e Scherer, 1990):

- Gerar géis com poros maiores para evitar grandes pressões capilares.
- Aumentar a rede estrutural do gel durante o envelhecimento, fortalecendo-a, deixando-a mais rígida.
- Usar aditivos químicos para controle da secagem dos géis reduzindo a tensão superficial do solvente.
- Realizar secagem supercrítica ou hipercrítica, colocando o sol ou o gel úmido em uma autoclave, aumentando a pressão e a temperatura, diminuindo a tensão das forças internas dos poros.
- Realizar secagem por congelamento, ou seja, congelar o solvente do gel e sublimá-lo com o uso do vácuo, evitando o gradiente de pressão do líquido evaporando. (Nesse processo não são produzidos corpos monolíticos).

No processo de deposição de camadas finas observam-se situações diferentes durante a secagem. Geralmente, devido à espessura da camada formada, as forças capilares e osmóticas não exercem muita tensão na estrutura do gel formado. Recobrimentos com camadas mais finas que 0,5 μm de espessura, usualmente, não trincam. Já em casos de espessuras maiores é necessário realizar algumas alterações, como a utilização de precursores não-hidrolisados, preferencialmente com substituintes fenílicos, para evitar a formação de trincas no recobrimento realizado (Brinker e Scherer, 1990).

3.2.6 DENSIFICAÇÃO

Os géis após secos podem ser classificados em dois grupos, de acordo com a forma de secagem: os xerogéis e os aerogéis. Os géis se diferenciam dos outros materiais cerâmicos, porque possuem enormes áreas superficiais e poros diminutos. A densificação ou consolidação desses materiais é consequência dessas enormes áreas e porosidades do material (Brinker e Scherer, 1990).

A Figura 6 (Brinker, Drotning e Scherer, 1984) apresenta esquemas das estruturas dos quatro tipos de géis: gel catalisado por ácido, gel catalisado por base, partículas coloidais e aerogéis.

A consolidação dos géis acontece com o aumento da temperatura destes, de forma que ocorre a relaxação estrutural (encolhimento) e, ao mesmo tempo, o fortalecimento

da estrutura do gel. Ocorrem, também, reações de condensação que, somadas ao encolhimento e fortalecimento da estrutura, aumentam a densidade do material e diminuem a porosidade e a área superficial do gel. Os géis tratados termicamente, abaixo da temperatura de vitrificação, diferem estruturalmente de materiais cerâmicos de mesma composição, proporcionando áreas superficiais e porosidades diferentes (Brinker e Scherer, 1990).

3.2.7 FILMES FINOS

Uma das mais importantes aplicações do processo sol-gel é a formação de camadas finas a partir de um sol ou solução. Comparado com as outras formas de deposições de camadas, o processo sol-gel necessita de uma quantidade menor de equipamentos e condições, além de oferecer a excepcional vantagem de exercer um controle preciso da microestrutura (porosidade, área superficial, etc.) do filme fino (Brinker e Scherer, 1990).

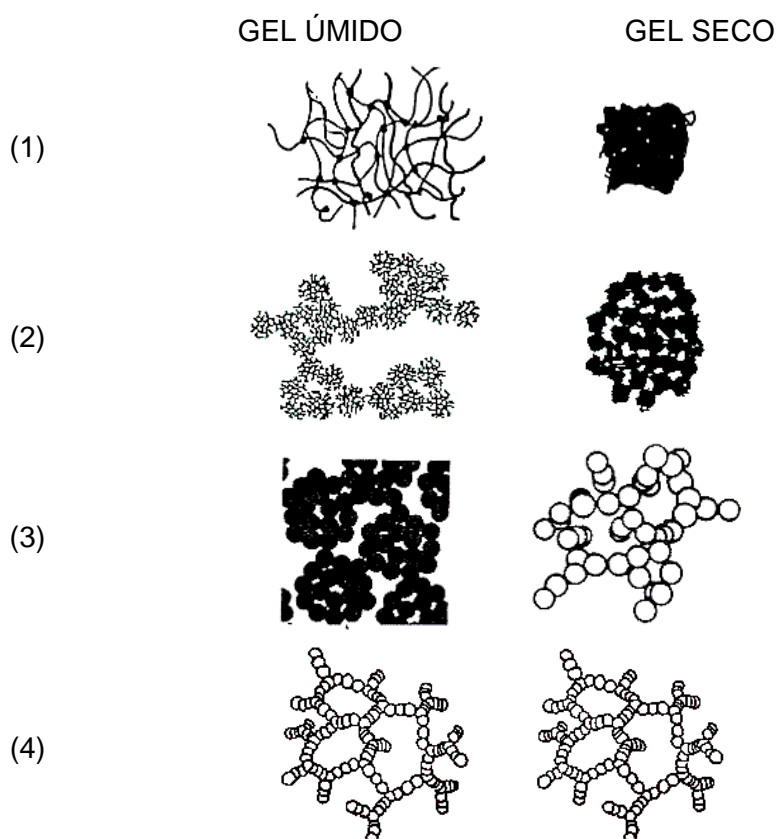


Figura 6 – Representação esquemática estrutural de : (1) gel catalisado por ácido, (2) gel catalisado por base, (3) gel a partir de partículas coloidais e (4) aerogéis. (Fonte: Brinker, Drotning e Scherer, 1984).

Dos processos de deposição de camadas através do processo sol-gel pode-se destacar os seguintes métodos: eletroforése, termoforése, sedimentação, spraying, rotação (*spin*) e imersão (*dipping*). Os dois últimos são os métodos mais utilizados atualmente, porém, os outros métodos têm as suas vantagens e cobrem as deficiências desses dois. Entre as principais desvantagens dos métodos de rotação e imersão estão: a dificuldade do recobrimento de superfícies complexas e de obtenção de monocamadas mais grossas. (Brinker e Scherer, 1990).

Além dos métodos citados, ainda, são utilizados métodos híbridos ou mistos para se obter filmes de propriedades únicas. Inclui-se nas tentativas híbridas, além dos métodos do processo sol-gel, as técnicas convencionais de recobrimento, tais como: CVD, PVD, Sputtering, etc.

3.2.7.1 IMERSÃO

O método de imersão pode ser utilizado de duas formas: em batelada ou contínuo. Na Figura 7 (Scriven, 1988), são apresentadas as duas formas de deposição. O processo por batelada é dividido em cinco etapas: imersão, *start up*, deposição e drenagem, drenagem e evaporação. Observa-se que, com a utilização de solventes voláteis, a etapa de evaporação acontece simultaneamente nas etapas de *start up*, deposição e drenagem. Para o processo contínuo são apresentadas as regiões em que se divide a deposição: 1) imersão e 2) deposição e drenagem.

Na Figura 8 (Scriven, 1988), detalha-se o comportamento do sol durante a retirada do substrato. Nota-se que a camada limite formada se divide em duas partes, uma retorna para o sol, e a segunda parte acompanha o substrato. O fato ocorre devido à atuação de seis forças:

- 1) arraste viscoso ascendente no fluido pelo movimento do substrato;
- 2) força da gravidade;
- 3) força resultante da tensão superficial na concavidade do menisco;
- 4) força inercial da camada limite no líquido aderido no substrato;
- 5) gradiente da tensão superficial;
- 6) pressão de combinação ou de separação da camada limite (importante para filmes com espessuras inferiores a 1 μm).

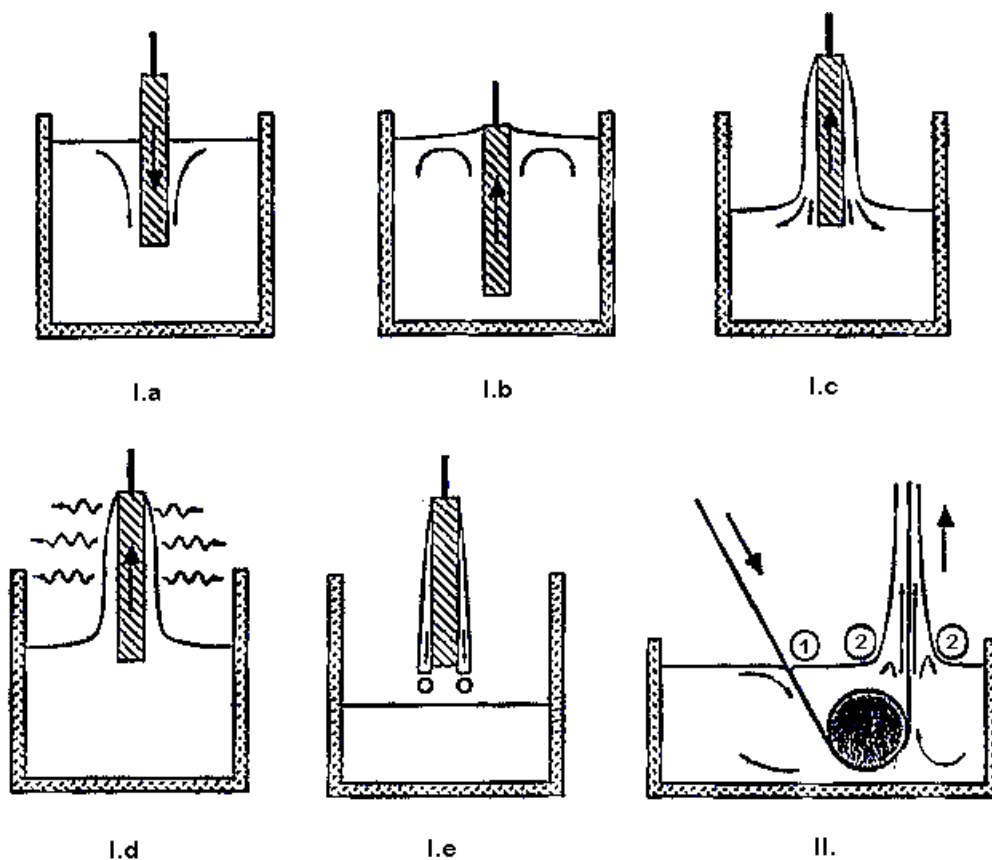


Figura 7 – Representação esquemática do recobrimento sol-gel por imersão: I. batelada (Estágios: I.a - imersão, I.b - start up, I.c - deposição e drenagem, I.d - drenagem e I.e - evaporação) e II. Contínuo (Com os estágios: II.1 - imersão e II.2 - deposição e drenagem.). (Fonte: Scriven, 1988).

Landau e Levich (1942) observaram o comportamento de filmes líquidos e relacionaram as forças envolvidas através da velocidade de imersão do substrato (U), da viscosidade do líquido (η), da densidade da solução (ρ), da força gravitacional (aceleração da gravidade - g) e da tensão superficial (γ_{LV}), determinando assim sua espessura (h) usando a seguinte equação:

$$h = 0,94 \cdot \left(\frac{\eta \cdot U}{\gamma_{LV}} \right)^{1/6} \cdot \left(\frac{\eta \cdot U}{\rho \cdot g} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Para a equação (6), tendo-se a viscosidade em centiPoise (cP), a densidade em gramas por centímetro cúbico (g/cm³), a velocidade de imersão em milímetros por segundo (mm/s), a tensão superficial em milinewtons por metro (mN/m) e a aceleração da gravidade em metros por segundo ao quadrado (m/s²); a espessura será dada em micrômetros (μm).

Fatores como pH, viscosidade, fluidos de comportamento não-Newtonianos e tensão cisalhante na superfície nula, podem causar certos desvios na equação teorizada por Landau e Levich.

A Figura 9 (Brinker, 1996) é uma representação esquemática da deposição por imersão do processo sol-gel. O filme é formado pela evaporação vigorosa ocasionada pela drenagem gravitacional que ocorre no substrato quando é retirado do sol. As reações de condensação induzem a formação de uma estrutura mais compacta para o gel formado no substrato. O ponto de gelificação é, como definido anteriormente, considerado quando o gel se torna rígido o suficiente para resistir a força gravitacional. A partir deste ponto, o filme pode trincar ou aumentar a sua porosidade.

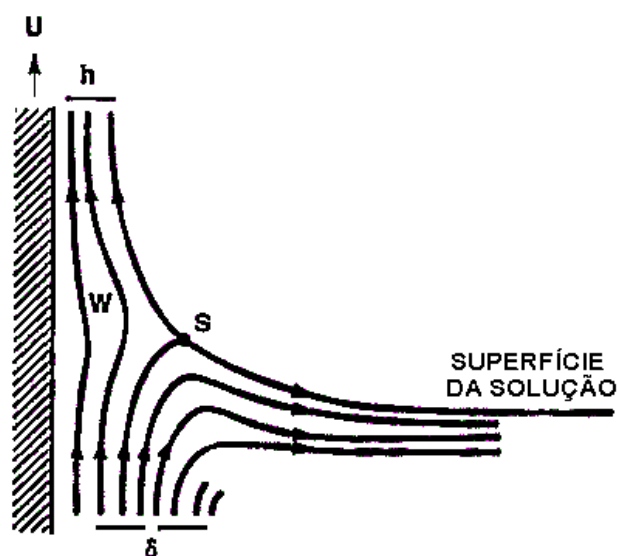


Figura 8 – Representação esquemática do comportamento do sol durante a retirada do substrato. U = velocidade de retirada, S = ponto de estagnação, h = espessura do filme líquido e δ = camada limite. (Fonte: Scriven, 1988).

As características das soluções precursoras na preparação de um filme utilizando a metodologia sol-gel, como discutida anteriormente, podem alterar a qualidade dos filmes. Entretanto, a evolução estrutural dos filmes difere dos sistemas densos, já apresentados. Entre as suas diferenças podem ser citadas (Brinker e Scherer, 1990):

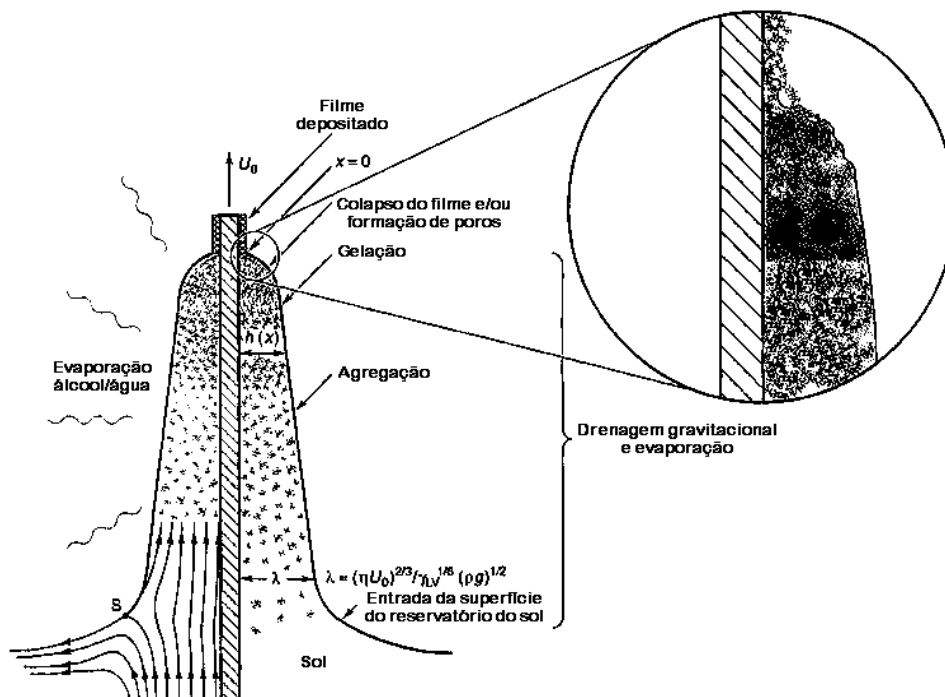


Figura 9 – Representação esquemática da seqüência do desenvolvimento estrutural de um filme fino resultante da drenagem acompanhada da evaporação do solvente e das reações de condensação. (Fonte: Brinker, 1996).

- Em sistemas densos, a gelificação e a secagem são etapas distintas, nos filmes essas etapas e as reações de condensação se sobrepõem;
- Com relação ao tempo, as etapas de agregação, gelificação e secagem dos géis de sistemas densos são muito mais lentas que os de filmes;
- Os filmes possuem estruturas secas mais densas, devido à deposição e a secagem serem muito mais rápidas, diminuindo a quantidade de ligações cruzadas;
- O fluxo do sol impõe uma tensão cisalhante durante a deposição que pode causar danos às estruturas dos filmes. Sistemas densos não sofrem este tipo de tensão.

Conclui-se que um controle da estrutura do material precursor e das condições de deposição resulta na produção de filmes com determinadas características, tais como: porosidade, tamanho de poro, área superficial e índice de refração. Essas características influenciam diretamente as propriedades dos filmes.

A equação de Landau-Levich (6), como apresentada anteriormente, indica o comportamento do filme úmido. Yang et al. (1980) através de estudos sobre sistemas poliméricos, propôs o seguinte sistema:

$$h = J \xi \left(\frac{\eta - \eta_s}{\eta_0} \right)^{0,84} \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (7)$$

onde J é um número adimensional do fluxo, ξ é a razão entre as densidades do solvente (ρ_s) e do gel gelificado (ρ_p), η_s é a viscosidade do solvente, η_0 é uma constante relacionada a viscosidade da solução obtida empiricamente e os demais fatores são similares a equação (6). A equação só é válida para valores do segundo termo da equação for menor ou igual 10^{-4} , pois esse termo é conhecido como o número adimensional da capilaridade.

Strawbridge e James (1986) utilizaram o procedimento de Yang et al. (1980) de maneira similar e puderam obter um novo fator para a equação, que corrigiria a sinérese do filme depositado sobre o substrato:

$$h = 0,944 \cdot \left(\frac{\rho - \rho_s}{\rho_p - \rho_s} \right) \cdot \left(\frac{\eta \cdot U}{\gamma_{LV}} \right)^{1/6} \cdot \left(\frac{\eta \cdot U}{\rho \cdot g} \right)^{1/2} \quad (8)$$

A equação (8) pode ser resolvida empiricamente para a resolução dos seus fatores para sílica obtida pelo processo sol gel, utilizando-se como solvente o etanol ($\rho = 0,789$ g/mL) e tendo como densidade para o monólito igual a 2,2 g/mL e $J=0,21$. O fator empírico J da equação (9), é calculado empiricamente, utilizando-se a relação de Landau Levich (6). Esse fator J é válido somente para uma determinada formulação de solução.

$$h = J \cdot \left(\frac{\rho - 0,789}{2,2 - 0,789} \right) \cdot \left(\frac{\eta \cdot U}{\rho \cdot g} \right)^{1/2} \quad (9)$$

3.3 FILMES FINOS DE SÍLICA

Como citado anteriormente, o silício é uma das substâncias mais abundantes da crosta terrestre e, portanto, a sílica, seu óxido mais encontrado, se tornou essencial para a humanidade desde o seu começo (Vogel, 1985).

Hench, Wang, e Nogues (1988) resumiram a obtenção de sílica pura para

propriedades ópticas através de seis tipos de processos apresentados na Tabela 11. O processamento tradicional de SiO_2 pura envolve a fusão de quartzo, como mostrado nos Tipos I e II. Os Tipos III e IV utilizam a oxidação de SiCl_4 como meio de obtenção da sílica, sendo métodos mais refinados que os Tipos I e II. Os Tipos V e VI são técnicas utilizando o método sol-gel.

Wenzel (1985) lista as seguintes vantagens do método sol-gel sobre os Tipos I, II, III e IV:

- 1- Alta pureza da matéria-prima e, conseqüente, pureza do produto obtido;
- 2- Flexibilidade na dopagem da SiO_2 , para obtenção de maior variedade de cores e propriedades;
- 3- Alta homogeneidade do produto;
- 4- Variedade de densidade, área superficial e tamanho de poros através da secagem dos géis;
- 5- Sinterização dos géis ocorre a temperaturas relativamente baixas;
- 6- Formação de fibras, filmes e compósitos, a partir dos géis.

As etapas envolvidas no processo sol-gel já foram apresentadas no Item 3.2, dando ênfase na produção de géis de sílica.

Para o controle estrutural do gel de sílica são selecionados os precursores organometálicos, os solventes, os catalisadores e as temperaturas de secagem. Dessa maneira, é possível obter um tipo de sílica específica com uma determinada propriedade e, por conseguinte, uma aplicação específica.

Recobrimentos que oferecem proteção contra abrasão e melhoria na resistência mecânica têm sido estudados atualmente (Nikolic, 1997). Este tipo de revestimento é utilizado em uma diversidade de materiais, tais como: vidro (Wu et al, 2000), alumínio (Thim et al., 2000), aço inox (Castro, 2000) entre outros materiais.

Antibrilho e anti-reflexão são propriedades do gel de sílica de crescente interesse comercial. Entre as diversas aplicações pode-se destacar: revestimentos de tubos de raios catódicos, de tubos de monitor colorido, de painéis de display de vídeo e de coletores solares. (Wu et al, 2000).

Tabela 11 – Métodos de obtenção de sílica pura para aplicações ópticas. (Fonte: Hensch, Wang, e Nogueira, 1988).

MÉTODO	TIPO	DESCRIÇÃO
Quartzo Fundido	I	Fusão elétrica de cristais de quartzo naturais $\text{SiO}_2(\text{quartzo}) \xrightarrow{\text{calor+v\u00e1cuo}} \text{SiO}_2(\text{v\u00edtreo})$
	II	Fusão térmica de cristais de quartzo naturais $\text{SiO}_2(\text{quartzo}) \xrightarrow{\text{calor+oxi-hidrog\u00e9nio}} \text{SiO}_2(\text{v\u00edtreo})$
Sílica Fundida	III	Hidrólise da fase vapor de tetracloreto de silício puro em chama $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{SiO}_2(\text{v\u00edtreo}) + 4\text{HCl}$
	IV	Oxidação de tetracloreto de silício puro fundido eletricamente ou por meios de plasma $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2(\text{v\u00edtreo}) + 2\text{Cl}_2$
Gel de Sílica	V	Gelificação de soluções coloidais de silicatos alcalis com densificação total (1500 a 1720 °C)
	Vi	Hidrólise e condensação de precursores organometálicos com total densificação (1150 a 1200°C)
		Hidrólise e condensação de precursores organometálicos com parcial densificação (600 a 950°C)

Na microeletrônica os filmes de sílica são utilizados para segregação da difusão de junções superficiais (Hong et al., 1997), guia de ondas de luz planar (Liu et al., 1997), camada dielétrica em circuitos integrados (Liu et al., 2001), fibras ópticas (Zhuravlev, 2000) entre outras aplicações.

Entre outras aplicações da sílica produzida pelo método sol-gel pode-se destacar: biocerâmicas (monólitos, camadas e fibras), dissolução de drogas no organismo, membranas, filtros, catalisadores, sensores, etc. (Hench, 1990; Brinker e Scherer, 1990).

3.4 ORMOSIL

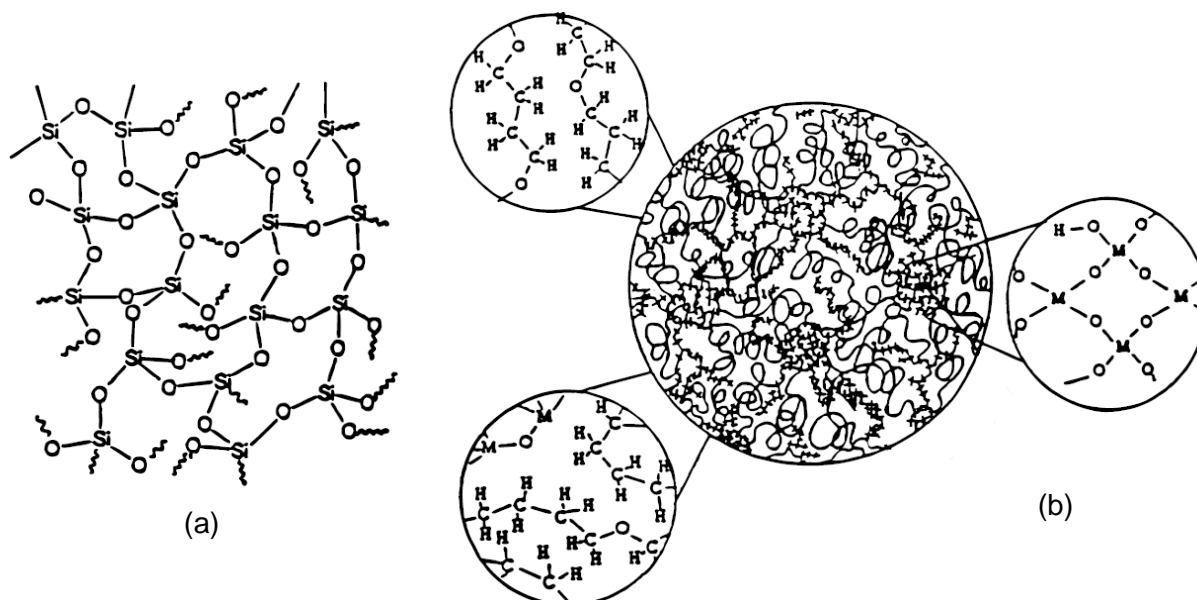
Materiais orgânicos oferecem flexibilidade estrutural, propriedades eletrônicas ajustáveis, fotocondutividade, luminescência eficiente e potencial para comportamento semicondutor. Compostos cerâmicos inorgânicos provêm potencial para mobilidade de altas cargas, ajuste da banda de valência, uma ampla faixa de propriedades magnéticas e dielétricas e estabilidade mecânica e térmica (Mitzi, 2001).

As possibilidades de combinação entre materiais de características diferentes podem gerar novos materiais com propriedades diferentes ou sinérgicas dos precursores. A essa classe é dado o nome de compósitos. Gerar compostos híbridos ou compósitos de componentes orgânicos (polímeros) e inorgânicos (cerâmicos) vem sendo objeto de pesquisas para a obtenção de materiais únicos. Tais materiais constituem uma nova classe de materiais multifuncionais e de alto-desempenho, atuando como intermediários entre cerâmicos puros e polímeros puros, sendo chamado de CERAMERs (*CERAMics e polyMERS*), por alguns autores (Foussaier, Menetrier, Videau et al, 2000).

Os CERAMERs podem ser resultados de misturas que terão propriedades (ópticas, elétricas e/ou mecânicas) diferentes entre si, de acordo com o tamanho dos radicais orgânicos dos precursores. Dessa forma, tem-se macrocompósitos, com distinção das fases orgânicas e inorgânicas visíveis a olho nu e os nanocompósitos, com separação de fases em escalas inferiores a microscópicas ou, ainda, sem distinção de fases visível (Foussaier, Menetrier, Videau et al, 2000).

Muitos estudos recentes envolvem pesquisas de incorporação de orgânicos dentro de derivados de gel de sílica, através da síntese de vidros híbridos onde cadeias macromoleculares são quimicamente ligadas ao seu constituinte óxido (Foussaier,

Menetrier, Videau et al, 2000). Na Figura 10 são apresentadas modelos generalizados das estruturas de um vidro de sílica pura e um ORMOSIL obtido através da mistura de Tetra-Etil-OrtoSilicato (TEOS) e de Poli(óxido de tetrametileno) (PTMO).



**Figura 10 – Modelos generalizados da estrutura de um vidro de sílica (a) e de um ORMOSIL (b).
Fonte: Wen e Wilkes, 1996.**

Introduzindo-se um grupo orgânico na rede inorgânica, esse grupo pode se comportar de duas maneiras, como agente modificador ou agente formador dessa rede. Sendo R' um grupo organofuncional, utilizado como dopante de um material cerâmico. Se R' for um grupo não reativo no processo pode-se considerá-lo um agente modificador da rede. Porém, se ele for um grupo atuante na reação, seja com um grupo similar ou outro componente da mistura, o R' é um agente formador. (Li e King, 1996)

Pope (1994) relata dois métodos distintos para obtenção de nanocompósitos ORMOSILs:

- impregnar um xerogel poroso com um monômero orgânico, seguido por polimerização in situ;
- utilizar silanos organo-substituídos ou dopantes orgânicos no processo sol-gel produzindo, assim, um xerogel com componentes orgânicos integrados em sua rede inorgânica.

De acordo com o método de produção dos nanocompósitos estes materiais se dividem em duas grandes classes (Sanchez e Ribot, 1993; Ou e Seddon, 1997; Schottner, 2001; Chaumel, Jiang e Kakkar, 2001):

- Classe I – moléculas orgânicas, pré-polímeros ou mesmo polímeros são embebidos em uma matriz inorgânica. Esses materiais orgânicos não participam das reações de

hidrólise ou a condensação do composto inorgânico, ou seja, não fazem parte da rede inorgânica. Os compostos orgânicos são polimerizados ou as moléculas são adsorvidas nos poros da rede. Somente ligações fracas interagem entre as fases, como Van der Waals ou ligações de hidrogênio.

- Classe II – os componentes orgânicos e inorgânicos são conectados por ligações covalentes. Esse tipo de classe necessita de precursores da rede inorgânica contenham ligações químicas estáveis entre os elementos que formarão a rede inorgânica e as suas partes orgânicas, permitindo as reações de hidrólise.

É importante ressaltar que a Classe I de ORMOSILs podem ser produzidos por ambos os métodos relatados por Pope (1994) (Wen e Wilkes, 1996).

ORMOSILs de Classe II continuam sensíveis a utilização de altas temperaturas para densificação do material, pois se gera degradação de seus componentes orgânicos (Lana, 1994; Seddon, 1997)

Mesmo sendo um material muito utilizado ultimamente, os ORMOSILs ainda não têm um mecanismo de reação identificado claramente. A literatura tem mostrado que a natureza, a aparência e a estrutura são dependentes da composição geral da mistura reagente, sendo mais notável o tipo de alcoxisilano e do catalisador utilizados para a policondensação. Produtos transparentes só têm sido obtidos pela utilização de catalisadores ácidos em misturas de TMOS ou TEOS e poliácridatos silanos. Isso se deve ao fato da baixa hidrólise dos grupos acrilatos diminuindo a reação de formação de ligações covalentes entre os grupos orgânicos e os inorgânicos, propiciando uma separação de fases e diminuindo a eficiência da modificação da rede pelos grupos orgânicos (Brus e Kotlik, 1996).

É possível produzir filmes de ORMOSILs transparentes com misturas de TEOS e alcoxisilanos com cadeias carbônicas de até 12 C. Entretanto, mesmo com as otimizações do processo e pesquisas, preliminarmente, verifica-se que não se obtém filmes homogêneos com alcoxisilanos com 14 ou mais átomos de carbono (Shimojia e Kuroda, 2002).

ORMOSILs geralmente possuem boa resistência mecânica e estabilidade química (Wei e Collinson, 1999), e através dos precursores utilizados pode-se obter características diferentes, como:

- a não utilização de componentes nanocristalinos, a mistura das fases orgânica e inorgânica na maioria dos casos levará a produção de materiais amorfos. (Schottner, 2001)

- a razão da concentração e da polaridade dos grupos orgânicos pode conferir hidrofobicidade ao híbrido produzido (Lana, 1994; Nivens, Zhang e Angel, 1998).
- a razão de concentração de orgânicos pode gerar aumento da elasticidade dos ORMOSILs (Lana, 1994; Foussaier, Menetrier, Videau et al, 2000).
- a utilização de corantes e pigmentos como agentes dopantes para alterações da transmissão e/ou reflexão de luz, porém o seu acréscimo na rede de sílica não é trivial (Lana, 1994; Reifeld, 1997).

Devido à flexibilidade do processo sol-gel é possível otimizar certas propriedades independentemente. Especialmente, introduzir grupos orgânicos que proporcionem características como: flexibilidade, rigidez, condutividade, colorações, óptica linear, óptica não-linear, dureza, maciez entre outras. Dessa forma, podem-se citar algumas das aplicações potenciais dos ORMOSILs (Wen e Wilkes, 1996; Wei e Collinson, 1999):

- Camadas protetoras (anti-risco e antiabrasivas) para polímeros, metais ou cerâmicos (Schmidt e Wolter, 1990; Schottner, 2001);
- Materiais elétricos (Walcarius, 2001; Schottner, 2001);
- Materiais de óptica linear (Lana, 1994; Ultowska, Kudrawiec, Podbielska et al., 2001; Schottner, 2001);
- Materiais de óptica não-linear e lasers de estado sólido de emissões sintonizáveis (Reifeld, 1997; Levy, 1997; Schottner, 2001);
- Adesivos;
- Materiais estruturais: nanopartículas, aerogéis, monólitos e fibras (Schottner, 2001);
- Lentes e lentes de contato (Schottner, 2001);
- Peneiras moleculares mesoporosas (Melde, Holland, Blanford et al., 1999);
- Reforço em plásticos e elastômeros (Chen, Ellis, Wong et al., 1995);
- Suportes catalíticos e materiais adsorventes (Seneviratne e Cox, 2000; Pagliaro e Ciriminna, 2001; Schottner, 2001);
- Sensores químicos ou biomédicos (Butler, MaCraith e McDonagh, 1998; Makote e Collinson, 1999; Schottner, 2001).

Uma das propriedades que vem chamando mais a atenção do meio acadêmico e da indústria é a preparação de camadas protetoras, com capacidade a resistir a riscos e a abrasões, para materiais poliméricos. Filmes obtidos pelo processo sol-gel de alcóxidos metálicos já possuem uso comercial para proteção de vidros e metais. Devido a fraca adesão e diferenças nos coeficientes de expansão térmica das camadas cerâmicas e os substratos poliméricos, se mostra a dificuldade em obter os filmes protetores. Com o uso de materiais híbridos são esperados a redução do encolhimento da parte inorgânica dos

revestimentos e incrementar a adesão desses nos substratos. Além disso, esses tipos de camadas podem proporcionar propriedades ópticas passivas como fluorescência e variados índices de refração (Wen e Wilkes, 1996).

Há décadas foram produzidos materiais para revestimento de materiais plásticos com o objetivo de serem resistentes à abrasão e riscos. Produtos comerciais como AS 4000 da General Eletrics Co e Lucite da Dupont Co são exemplos desses materiais (Schottner, 2001).

Devido a sua natureza de enormes ligações cruzadas, os compostos híbridos são duros, permitindo uma resistência muito maior que os compostos orgânicos a abrasão e riscos. Essa extraordinária propriedade mecânica somada a sua alta transparência e processabilidade a baixas temperaturas permitem que filmes desse material sejam utilizados industrialmente na proteção de materiais macios como plásticos transparentes (Schottner, 2001).

A maioria das lentes oftálmicas utilizadas atualmente são de resina (dietileno-glicol-bis(alil-carbonato)) ou de policarbonato e necessitam de proteção antiabrasiva para conferir maior durabilidade as lentes dos óculos (Schottner, 2001).

Outras propriedades como anti-refletividade e hidrofobicidade podem ser conferidas a materiais com camadas de ORMOSILs que, atualmente, vem crescendo comercialmente entre os produtos obtidos pelos compósitos. (Schottner, 2001)

3.5 CARACTERIZAÇÃO DE XEROGÉIS

3.5.1 ADSORÇÃO GASOSA

A adsorção é um fenômeno espontâneo que ocorre com a acumulação de uma substância sobre a superfície de outra (ver Figura 11). Dependendo da força da adsorção, ou seja, da força de ligação ou interação entre as moléculas a serem adsorvidas e a superfície (adsorvente), pode-se determinar dois tipos de adsorção: a química e a física (Lowell e Shields, 1991).

Na adsorção química ocorre formação de ligações químicas entre o material adsorvido e o adsorvente. Já na adsorção física a interação entre os dois materiais se dá por ligações de Van der Waals ou Forças de London. Devido à característica da adsorção física, de não alterar as características do adsorvente, este tipo de adsorção pode ser utilizada em análises para determinação da área superficial (Lowell e Shields, 1991).

A utilização do método de adsorção gasosa para determinação da área superficial possibilita a investigação da superfície e dos poros de um determinado material em nível molecular. Esse tipo de avaliação é dependente da pressão, temperatura e interação potencial entre o adsorvente e o adsorvido. Fixando-se a temperatura para as medições pode-se analisar o equilíbrio da adsorção e avaliar as características de sua superfície (Gregg e Sing, 1982).

A fim de se analisar as isotermas, diversas teorias foram desenvolvidas. Apesar disso, a de Brunauer, Emmer e Teller (1938), conhecida como método BET, é atualmente a mais utilizada. (Vieira, 2000).

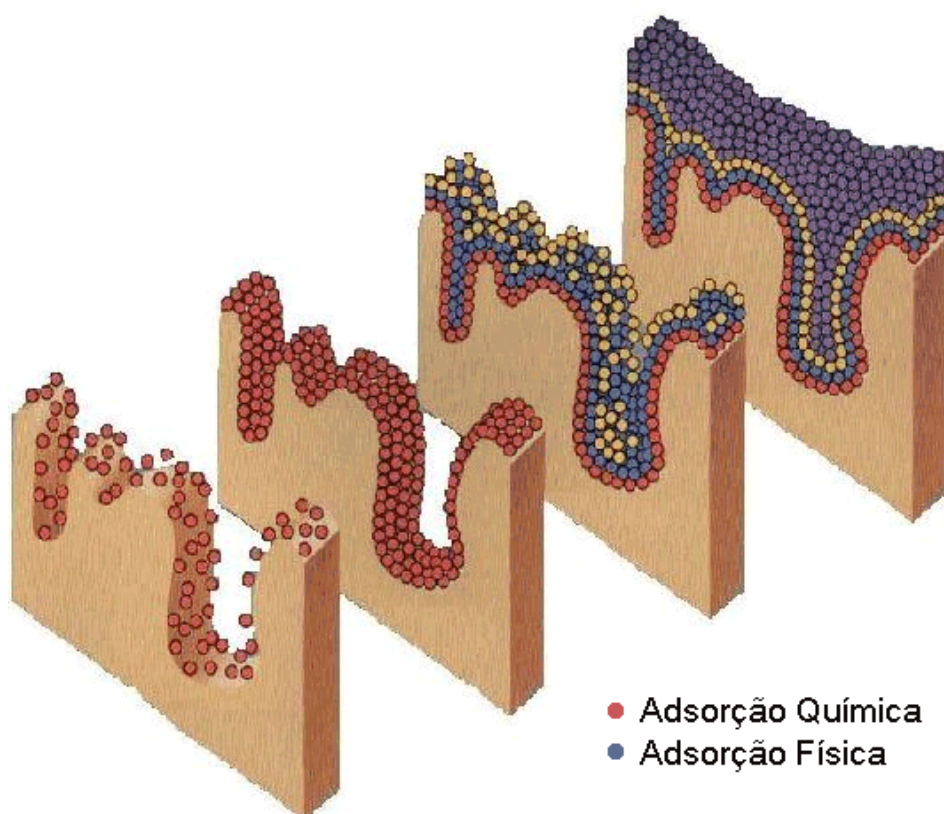


Figura 11 – Representação esquemática do fenômeno de adsorção.

Brunauer, Demming, Demming e Teller (1940) observaram que as isotermas obtidas em análises de adsorção poderiam ser agrupadas em 4 tipos. Posteriormente, descobriram-se mais dois tipos de agrupamentos (Gregg e Sing, 1982). Na Figura 12 são apresentados os

seis tipos de isotermas, da denominada classificação BDDT (em homenagem aos autores).

As principais características das isotermas são observadas abaixo (Vieira, 2000):

- Isotermas I - A adsorção ocorre em poucas camadas moleculares. A aproximação assintótica a uma quantidade limite indica que todos os sítios superficiais foram ocupados. Isso ocorre em materiais microporosos (o tamanho do poro é menor que o diâmetro da molécula do adsorbato). Em baixas pressões relativas, as moléculas do gás encontram o potencial coincidente com o aumento da quantidade de gás adsorvido. Em altas pressões relativas não ocorrem praticamente nenhuma adsorção adicional;

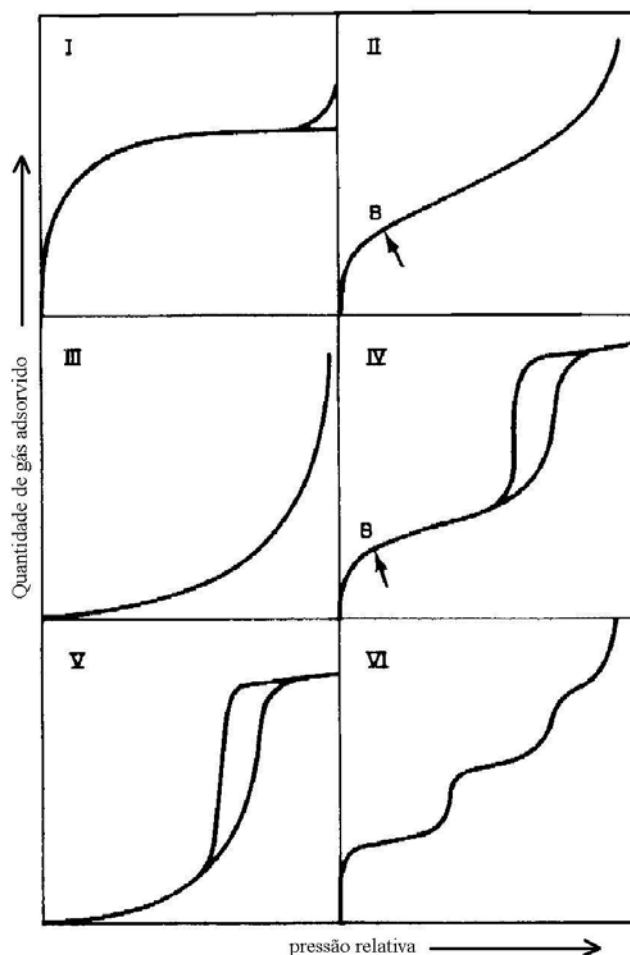


Figura 12 – Classificação BDDT para as isotermas de adsorção gasosa. (Fonte: Lowell, e Shields, 1991).

- Isotermas II - Ocorre em materiais não porosos ou com poros de diâmetro maior que microporos. Um ponto de inflexão ocorre geralmente perto do término da primeira monocamada adsorvida e com o aumento da pressão relativa, as outras são adsorvidas sucessivamente;

- Isotermas III - A adsorção adicional é facilitada porque a interação adsorbato/camada adsorvida é maior que a interação adsorbato/superfície adsorvente. Essa isoterma é característica de materiais não porosos ou macroporosos;
- Isotermas IV - Adsorventes porosos com raio variando de 1,5-100 nm. A inclinação aumenta com o aumento da pressão relativa devido ao aumento da quantidade de adsorbato nos poros. Como no tipo II, o ponto de inflexão ocorre próximo ao término da primeira monocamada;
- Isotermas V - Resultam da pequena interação potencial adsorvente/adsorbato como no tipo III. São características de materiais mesoporosos ou microporosos.
- Isotermas VI - É relativamente rara. Ainda em estudos.

Através da adsorção gasosa é possível avaliar outras propriedades de materiais além da área superficial. Existe a possibilidade de se avaliar os poros em sua forma, tamanhos e quantidade (Gregg e Sing, 1982).

Para a avaliação dos poros, é necessário classificá-los quanto ao seu tamanho, uma vez que poros de tamanhos diferentes podem apresentar propriedades distintas. Na Tabela 12, é apresentada a classificação adotada pela União Internacional da Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC*) (IUPAC, 1972). Cada faixa de tamanho de poros representará um efeito diverso na isoterma. Além das denominações utilizadas pela IUPAC para poros (macroporo, mesoporo e microporo), foram estabelecidas na literatura outras denominações que estratificam os microporos em medidas menores. Ultramicroporos ou ultraporos designam microporos com medidas entre 3 e 7 Å, e supermicroporos identificam poros que estejam na faixa de 7 a 18 Å. (Gregg e Sing, 1982). Entretanto, a técnica de adsorção gasosa é limitada. Possibilita apenas diagnosticar os mesoporos, podendo incluir os microporos na faixa superior, ou seja, acima de 1 nm (10 Å), em virtude do tamanho da sonda (molécula de nitrogênio tem diâmetro de 4 Å) e limitações da sensibilidade do equipamento em detectar a adsorção de quantidades relativas de gás adsorvido nos microporos.

Tabela 12 – Classificação da faixa de tamanhos de poro, de acordo com a respectiva largura. (IUPAC, 1972; Gregg e Sing, 1982).

CLASSIFICAÇÃO	LARGURA
Macroporos	Maiores que ~ 50 nm (500 Å)
Mesoporos	Entre ~ 2 e 50 nm (20 e 500 Å)
Microporos	Menores que ~ 2nm (20 Å)
Supermicroporos	Entre ~ 0,7 e 1,8 nm (7 e 18 Å)
Ultraporos	Entre ~ 0,3 e 0,7 nm (3 e 7 Å)

Para a avaliação da forma dos poros, as informações são obtidas através das isotermas medidas. Uma isoterma do tipo I, geralmente, corresponde a microporosidade. Já isotermas dos tipos IV e V estão associadas a poros com tamanhos entre 15 a centenas de Å. O tipo IV se diferencia do tipo V, por ter poros mais adsorventes. Os tipos II e III são semelhantes, respectivamente, aos tipos IV e V de isotermas, entretanto quando a pressão parcial tende a unidade, a isoterma tende a infinito (Gregg e Sing, 1982).

Com relação à forma dos poros, as informações podem ser retiradas na forma das histereses que são observadas nas isotermas. Boer (1958) classificou 5 tipos diferentes de histerese, como pode ser verificado na Figura 13.

Para a classificação de Boer a histerese do tipo A representa poros cilíndricos abertos dos dois lados, que causa a condensação do gás adsorvido produzindo um menisco com raio de curvatura igual ao do poro. Histerese do tipo B é associada a poros com forma de ranhuras ou espaço entre placas paralelas. O tipo C da figura apresenta uma mistura de poros de formato de cunha com os de finais abertos. Tipo D de histerese é produzida por poros de formato de cunha, mas com gargalos estreitos em um ou nos dois finais abertos. Já as curvas do tipo E representam poros com forma de gargalo de garrafa, onde o gás adsorvido demora mais a sair do bojo do poro devido ao estreitamento do gargalo.

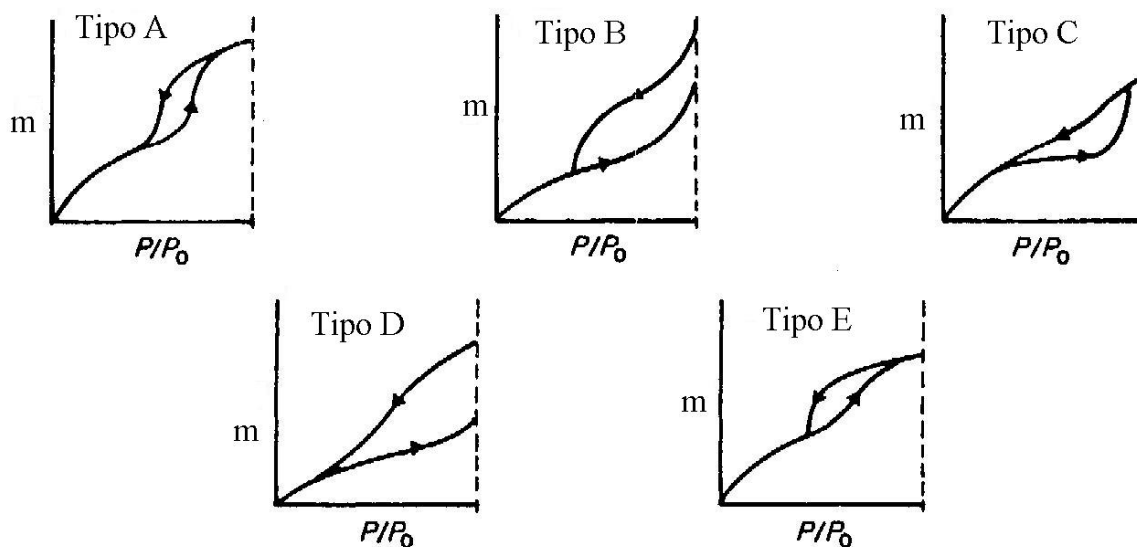


Figura 13 – Classificação de Boer para histerese observada em isotermas. (Fonte: Gregg e Sing, 1982).

Nas Figura 14, Figura 15 e Figura 16 são apresentados, respectivamente, desenhos dos formatos de poros tipo cunha, cilíndrico e gargalo de garrafa.

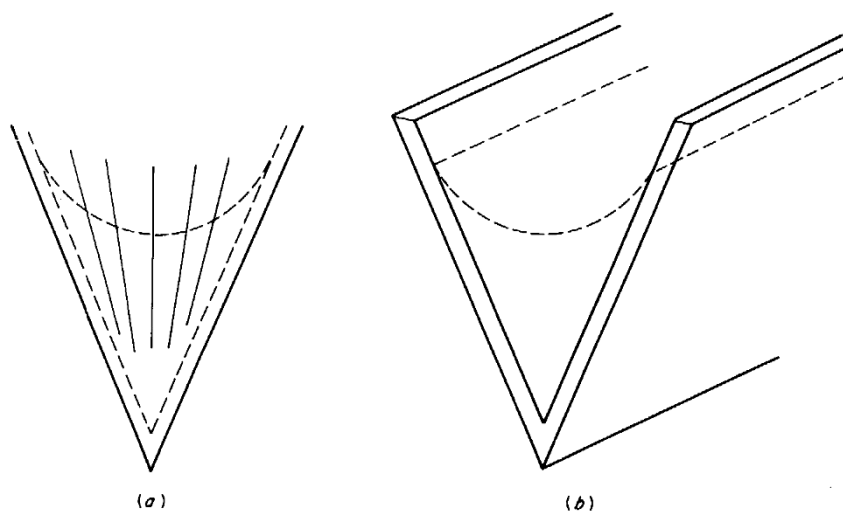


Figura 14 – Desenho do poro de formato tipo cunha: (a) de finais fechados e (b) de finais abertos. (Fonte: Lowell e Shields, 1991).

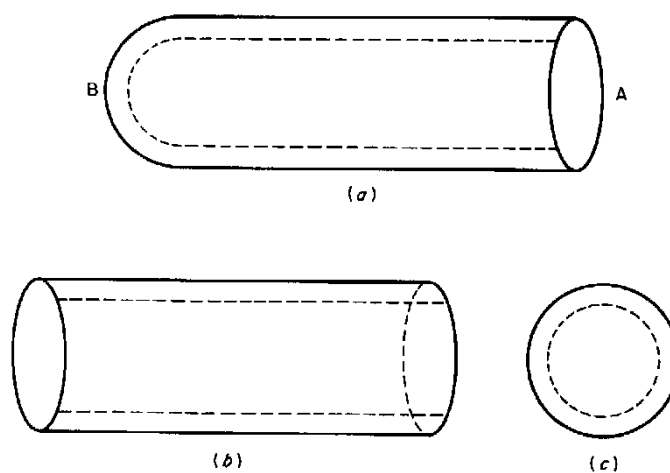


Figura 15 - Desenho do poro de formato tipo cilíndrico: (a) de final fechado, (b) de finais abertos e (c) esférico. (Fonte: Lowell e Shields, 1991).

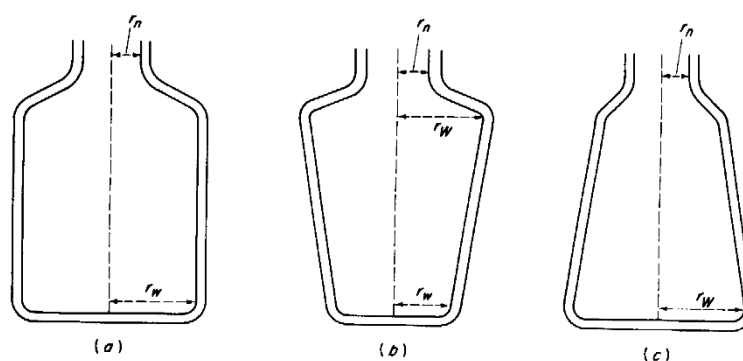


Figura 16 - Desenho do poro de formato tipo gargalo de garrafa: (a) de bojo cilíndrico, (b) de bojo estreito e (c) de bojo largo. (Fonte: Lowell e Shields, 1991).

A IUPAC (1985) gerou uma classificação que contempla apenas 4 histereses diferentes, como é observado na Figura 17.

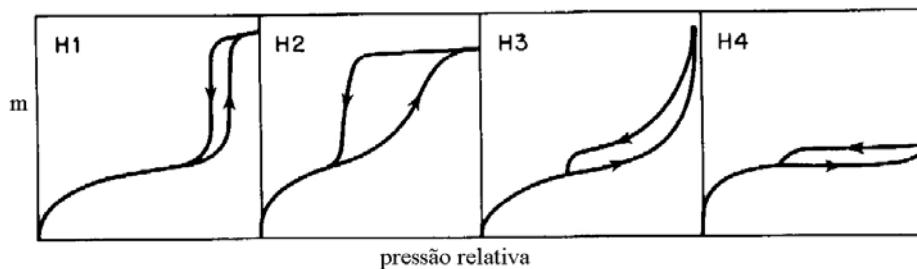


Figura 17 – Classificação da IUPAC para histerese observada em isotermas. (Fonte: Gregg e Sing, 1982).

Histerese do tipo H1 indica materiais de partículas esferoidais de tamanho e disposição completamente uniformes. Já materiais de partículas corpusculares produzem curvas semelhantes a H2, com distribuição de tamanho e tipos de partículas não muito bem definidos. A histerese H3 mostra partículas tipo placas e poros tipo fenda ou cunha. O tipo H4 também possui poros tipo fenda, que associada com o isoterma tipo I, é indicativo de microporosidade. Nota-se que as histereses H1, H2 e H3 são compatíveis com as do tipo A, E e B, respectivamente, da classificação de Boer (Gregg e Sing, 1982).

Durante a adsorção gasosa, quando a pressão parcial está próxima da unidade ocorre uma condensação capilar em um poro e que se relaciona com o tamanho do poro. Portanto, sabendo-se a pressão de condensação pode-se estimar o tamanho do poro. Entre os diversos métodos pode-se destacar o método desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda (1951), conhecido como método BJH, indicado para materiais mesoporosos.

Na técnica de adsorção gasosa pode-se avaliar a fractalidade das superfícies dos xerogéis. A fractalidade é uma propriedade que pode auxiliar no entendimento do comportamento dos materiais adsorventes, ressaltando a morfologia dos materiais analisados. Quanto mais próximo de 2, menores serão as contribuições dos poros para a adsorção de gases. E, fractalidade próxima a 3, indica um material infinitamente poroso (Huang et al., 2002).

3.5.2 ESPECTROSCOPIA DE VIDA-MÉDIA DE PÓSITRONS

O pósitron (e^+), antipartícula do elétron, é um importante instrumento para se avaliar defeitos e poros dos materiais cerâmicos, polímeros, metais e suas ligas, sendo uma sonda muito eficiente para o estudo de nanoestruturas. (Jean, Malon e Schrader, 2003)

Em virtude de sua natureza, o pósitron quando injetado na matéria, será aniquilado com

emissão de fótons na forma de energia gama. O tempo de vida do pósitron em meio material, pode ser medido, e dependerá das propriedades físico-químicas da matéria em que foi inserido. Entre as propriedades físico-químicas que podem interferir no tempo de vida do pósitron pode-se enumerar: a estrutura (rede cristalina, amorficidade, densidade, viscosidade, tensão superficial, etc.); a composição química e a reatividade química (Jean, Malon e Schrader, 2003; Oliveira, 2005).

Antes de se aniquilar, um pósitron pode formar um par ligado com um elétron, o átomo positrônio (Ps). Conforme a associação dos spins do par pósitron-elétron, paralelo e antiparalelo, o positrônio poderá existir em duas formas, respectivamente, orto-positrônio (o-Ps) e para-positrônio (p-Ps). Cada uma dessas espécies tem um tempo de vida, o o-Ps tem, no vácuo, o tempo médio de vida $\tau_3 = 140$ ns e o p-Ps tem um tempo igual a $\tau_1 = 0,125$ ns. Após o seu tempo de vida os pares se aniquilam liberando energia (Jean, Malon e Schrader, 2003)

O positrônio quando interage com a matéria terá a sua função de onda alterada e, conseqüentemente, terá o seu tempo de vida diminuído significativamente. O pósitron do o-Ps se aniquilará com um elétron da matéria, de spin oposto ao seu. A este processo dá-se o nome de aniquilação *pick-off* (Brandt, Berko e Wlaker, 1960; Carvalho, 1992).

O processo de aniquilação do pósitron livre, para-positrônio e orto-positrônio é ilustrado na Figura 18.

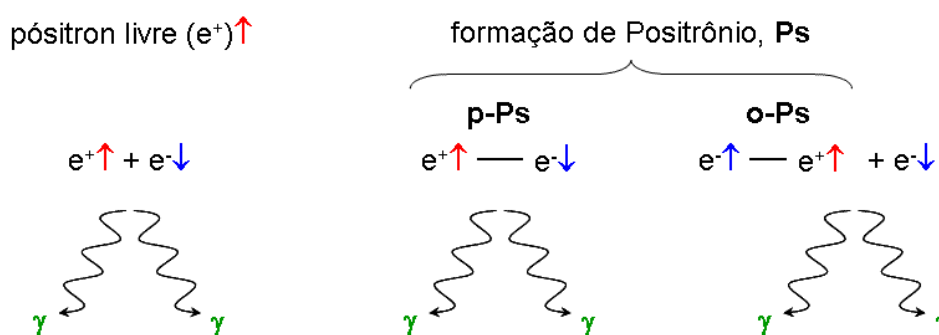


Figura 18 – Representação gráfica de aniquilação do pósitron livre, para-positrônio e orto-positrônio com liberação de dois fótons gama.

Para explicar a formação do positrônio, existem vários modelos, sendo que dois deles são os mais utilizados: o modelo do Volume Livre e o modelo do *Spur*. O modelo do volume livre é aplicado exclusivamente no estudo de materiais sólidos. De acordo com esse modelo, o positrônio se formaria nas vizinhanças de regiões de matéria com densidade eletrônica muito baixa, poros ou volumes livres, para aumentar o tempo de sobrevivência. (Wallace,

1955; Tao, 1972; Oliveira, 2005).

O modelo do volume livre propõe que o o-Ps estaria em um poço de potencial infinito esférico de raio r_0 e que o tempo de vida (τ_3) estaria diretamente relacionado ao tamanho dessa esfera. Através da integração da equação de Schrödinger para a função de onda desse o-Ps, tem-se a equação (10) para o tempo médio de vida do positrônio, sendo r o raio do poro ou volume livre. A esfera podendo ser um poro ou outro tipo de volume livre pode-se calcular o volume livre verificado pelo o-Ps, conforme a equação (10). (Eldrup et al., 1981)

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{r}{r_0} + \frac{1}{2} \pi \operatorname{sen} \left(2\pi \frac{r}{r_0} \right) \right]^{-1} \quad (10)$$

$$V = \frac{4\pi r^3}{3} \quad (11)$$

A espectroscopia de vida média de pósitron (EVMP) é uma das técnicas utilizadas no estudo da aniquilação de pósitron. O pósitron é uma sonda sub-nanométrica ímpar, não destrutiva, no estudo microestruturas da matéria. Aplicando-se uma fonte de pósitrons ao material a ser analisado, mede-se o tempo de vida média das espécies positrônicas, em especial o tempo de vida médio do o-Ps, sabendo-se que esse parâmetro, de acordo com a equação (10), é diretamente proporcional ao raio do espaço vazio em que o Ps é formado. Esses espaços, de densidade eletrônica muito baixa, podem ser: sítio intersticial, defeito pontual, deslocamento de planos, poros, etc. Dessa forma, poderia ser verificado em materiais sólidos: diâmetro médio dos poros, distribuição do volume médio de poros, as propriedades físico-químicas das superfícies dos poros e outras mais. Para realizar os cálculos envolvidos no modelo adotado, é utilizado um software livre chamado Positronfit-Extended. O software analisa os espectros de aniquilação formados, em termos de n componentes, normalmente com $n = 3$, correspondendo às espécies p-Ps, e^+ livre e o-Ps, fornecendo os parâmetros τ_i e I_i , em que $i = 1, 2, 3$, respectivamente (Jean, Malon e Schrader, 2003; Miranda, 2005).

3.5.3 MICROSCOPIA DE VARREDURA DE ELÉTRONS

A microscopia de varredura de elétrons é uma ferramenta de caracterização para diversos materiais muito utilizada por mostrar detalhes às microestruturas das amostras analisadas

com melhor resolução que a microscopia óptica (Maliska, 2006).

Seu princípio consiste em acelerar os elétrons dentro de uma coluna de vácuo, com lentes magnéticas colimando os elétrons em um feixe até atingir a amostra, penetrando entre um a seis micrometros de profundidade. Então, o feixe ao atingir a amostra, pode fazer com que os elétrons da amostra sejam emitidos, sendo chamados de elétrons secundários, ou que os elétrons do feixe sejam refletidos ou retroespalhados. Esses elétrons resultantes da interação amostra-feixe são então detectados e fornecem a imagem da amostra. A energia do feixe de elétrons define a resolução da imagem obtida. Um desenho esquemático de um microscópio eletrônico de varredura é apresentado na Figura 19 (Maliska, 2006).

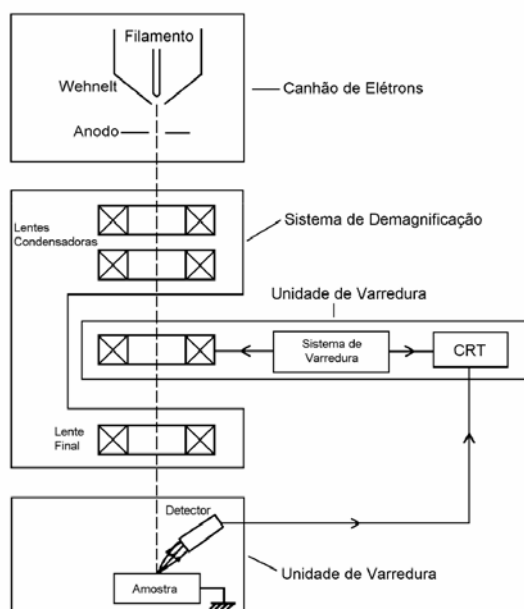


Figura 19 – Desenho esquemático de um microscópio eletrônico de varredura. (Fonte: Maliska, 2006)

3.6 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

3.6.1 PERFILOMETRIA

A perfilometria é uma técnica simples de observação da topologia micro ou nanoscópica da superfície de materiais. As medidas são realizadas eletromecanicamente pelo movimento da amostra sob a ponta de uma agulha, como representado na Figura 20. A precisão da

medição dependerá da velocidade e do comprimento da varredura da agulha. Através da ligação mecânica da agulha a um transformador diferencial linear variável, as variações verticais da agulha, causadas pela superfície durante a varredura, são convertidas em sinais digitais ou analógicos e enviadas a um conversor, que apresenta o resultado das medidas. A análise pode ser destrutiva ou não, de acordo com as características da superfície analisada (Dektak, 2001).

Atualmente, desenvolveram-se novas técnicas para análise da topologia em que a perfilometria é baseada na técnica de interferometria da luz em varredura vertical. O princípio consiste na interferência da reflexão de uma luz branca da superfície da amostra com a da reflexão da luz em uma superfície referencial. Observando as franjas de interferência resultantes pode-se observar a forma da superfície analisada. Sendo uma análise de não-contato, as análises são não-destrutivas. Este tipo de análise permite uma maior precisão da observação da topologia por evitar os efeitos de ponta da superfície (Jetro, 2000).

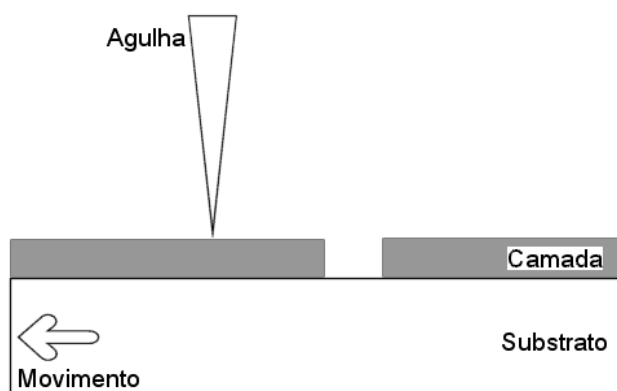


Figura 20 – Representação esquemática da perfilometria.

3.6.1 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Em 1981, foi criado o Microscópio de Tunelamento Eletrônico (*Scanning Tunneling Microscope* - STM) por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer (IBM). Esse microscópio foi o primeiro instrumento capaz de gerar imagens reais de superfícies com resolução atômica. Porém, essa técnica necessitava que as amostras a serem observadas fossem condutoras. Binnig, Quate e Gerber, em 1986, associaram um perfilômetro de agulha ao STM e obteve-se, assim, o Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM). Com essa técnica se tornava possível realizar análises de resoluções atômicas em qualquer tipo de material, condutor ou não (Binnig, Quate e Gerber, 1996).

No AFM, uma ponta é acoplada a uma mola do tipo plana, também, conhecida como cantilever. Essa mola é defletida pelas interações atômicas entre a ponta da mola com a superfície da amostra analisada. Conhecendo-se os valores da constante de deformação da mola, que estão na faixa de 0,001 – 100 N/m, e aplicando-os na lei de Hooke, conhece-se a força das interações interatômicas e dessa forma é possível traduzí-las de forma gráfica, através de softwares específicos. Na Figura 21 observa-se a forma esquemática de operação do AFM (Mansur, 2000).

As pontas ou ponteiros das molas podem ser de quatro tipos (Mansur, 2000):

- Ponteiros piramidais. Ponteira mais comum, constituída por uma pirâmide de nitreto de silício, cuja base é um quadrado de $\sim 5 \mu\text{m}$ de lado. Existem, ainda, ponteiros de base triangular;
- Ponteiros por deposição química de vapor. Ponteiros muito finas podem ser fabricadas a partir de um feixe de elétrons combinados com deposição química de vapor. Têm 1,5 a 2 μm de comprimento;
- Ponteiros piramidais gravadas. São vendidas comercialmente, na forma piramidal, mas podem ser trabalhadas com ácido de forma que suas extremidades fiquem muito mais agudas;
- Ponteiros cônicos de silício. Essas ponteiros possuem raios na base do cone de 3 a 6 μm e alturas de 10 a 20 μm . No modo contato, as ponteiros cônicos quebram mais facilmente que as piramidais.

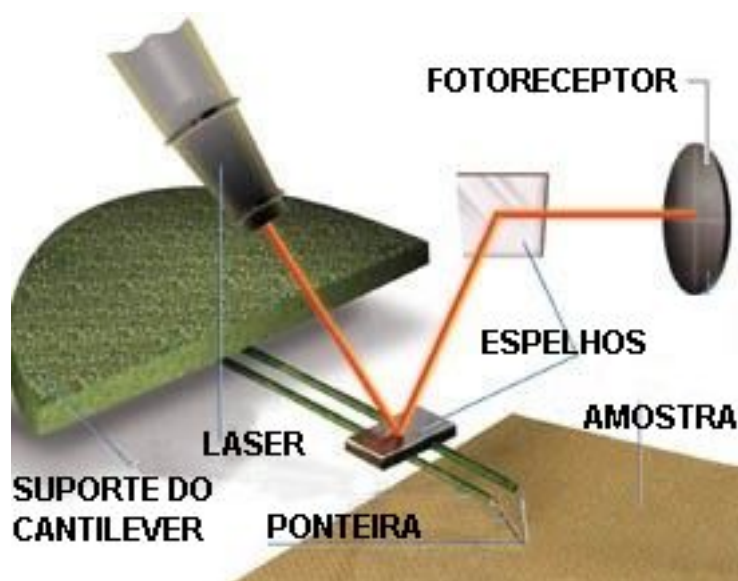


Figura 21 – Esquema básico de funcionamento da Microscopia de Força Atômica

Para a operação do AFM, existem três modos de operação: contato, não-contato e intermitente. Na Figura 22 são apresentadas formas esquemáticas desses modos. No modo

de contato, ocorre um leve contato físico entre a ponteira e a amostra analisada, onde as forças predominantes são: Van der Waals, capilar e a exercida pela mola. Esse modo é utilizado, principalmente, em amostras planas que apresentam mais corrugações atômicas. Já o modo de não-contato, a ponteira não toca a superfície da amostra, aumentando a separação entre a ponteira e a amostra para a faixa de 10 a 100 nm, permanecendo só as forças de interação de longo alcance, eletrostáticas, e forças dipolares magnéticas, para defletir a mola do microscópio. A resolução espacial depende das dimensões da ponteira e da distância entre a ponteira e a amostra. Mesmo com uma ponteira ideal e condições ideais de fazer a imagem (sem ruído e com alta sensibilidade), a resolução no modo de não-contato é limitada em última instância, pela medida da distância ponteira-amostra. No modo intermitente, a mola oscila a uma frequência próxima de sua frequência de ressonância fazendo contato intermitente (*Tap*) e, através de um controlador, mantém a amplitude de sua oscilação constante durante a varredura. As alterações na amplitude e fase da mola, causadas pelas forças de interação, são utilizadas para produzir a imagem. Esse modo é mais indicado para: polímeros, amostras biológicas e amostras de materiais não aderentes ao substrato (Mansur, 2000).

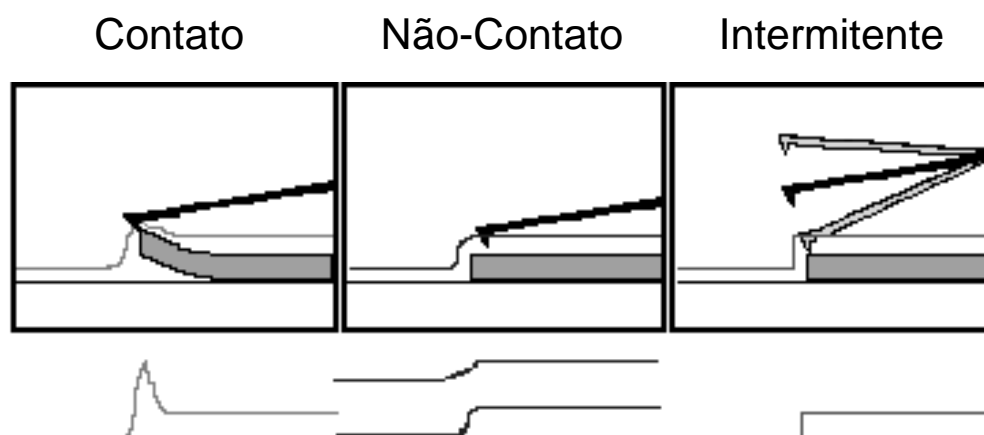


Figura 22 – Modos de operação de um Microscópio de Força Atômica

Para detectar as deflexões da mola durante a análise, observam-se quatro tipos de sensores que são apresentados na Tabela 13 com suas vantagens e desvantagens (Mansur, 2000).

Tabela 13 – Identificação dos sensores de deflexões de mola de um Microscópio de Força Atômica com suas vantagens e desvantagens.

TIPO DE SENSOR	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Tunelamento	Permite medidas de 5-10 nm Sensível	Correntes da ordem de nA Contaminantes de superfície como óxidos e hidrocarbonetos
Interferometria	A escala de calibração é dada pelo comprimento de onda (λ) do laser Correntes da ordem de microampères	Menos sensível à variação de deflexão do que o sensor de tunelamento Laser de alta energia
Deflexão do feixe	É o mais bem adaptado e utilizado Simples e fácil de operar Pequenas interações com o material	Reflexão dos espelhos, preparação delicada Laser de alta energia
Capacitância	Resolução da ordem de 0,01 nm Muito sensível Microfabricação	Interação entre os eletrodos Meio dielétrico

3.6.2 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA/VÍSEL

A Espectroscopia de Ultravioleta/Visível consiste na análise de um feixe de luz com espectro variando de 190 a 1100 nm de comprimento de onda (λ) varrendo uma amostra e avaliando a quantidade de luz refletida, absorvida ou transmitida pela amostra. O espectrômetro mais comum é o de duplo feixe como apresentado na Figura 23.

O espectro de luz avaliado para essa análise, de 190 a 1100 nm, como pode ser verificado na Figura 24, abrange os espectros chamados de ultravioleta, visível e infravermelho próximo. Mas, os enfoques principais das análises realizadas são as regiões do ultravioleta e do visível.

Essa espectroscopia é muito utilizada na avaliação de concentração de amostras líquidas, nas determinações estruturais de moléculas orgânicas e nas caracterizações ópticas de vidros, filtros, lentes, etc (Skoog e Leary, 1992). Para o presente trabalho, serão avaliadas apenas as propriedades ópticas envolvidas na quantidade de luz transmitida ou refletida.

Como apresentado na Figura 23, feixes de luz são gerados por fontes de luz específicas, uma fonte para luz na região do ultravioleta e outra fonte para a visível. O feixe é refletido

em um espelho e reemitido para aparatos ópticos a fim de obter uma colimação e monocromação do mesmo. O feixe de luz é assim dividido em dois feixes, de mesmas propriedades, para analisar a amostra colocada junto a uma referência, para comparação dos feixes transmitidos (Skoog e Leary, 1992).

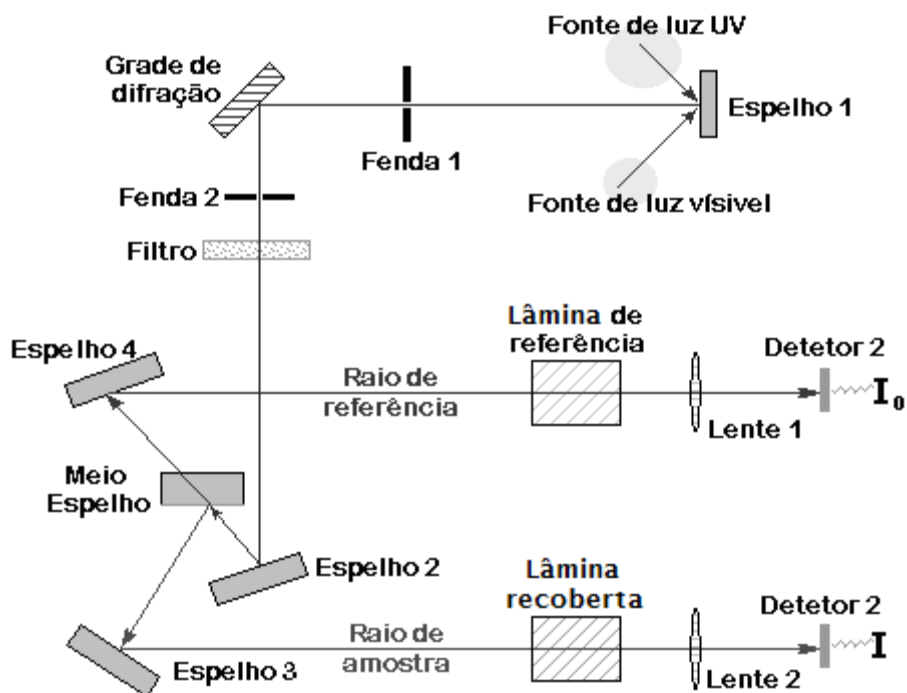


Figura 23 – Funcionamento simplificado de um espectrômetro de ultravioleta e luz visível de duplo feixe (Fonte: OCLI, 1998).



Figura 24 – Espectro de luz utilizado por um espectrômetro de ultravioleta e luz visível.

A transmitância (T) é definida como

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (12)$$

Onde I_0 é a intensidade da energia radiante que incide na amostra e I é a intensidade da radiação que emerge da amostra. A transmitância é usualmente expressa em porcentagem, multiplicando-se o quociente da equação (12) por 100 %.

São utilizadas normalmente como fonte de radiação ultravioleta lâmpadas de mercúrio, xenônio, hidrogênio ou deutério. Essa última gera feixes de luz que abrangem de 175 a 370 nm de comprimento de onda. A desvantagem deste tipo de lâmpada é que a sua vida útil é limitada. Quando é necessário estudar na região do visível, a lâmpada fonte de ultravioleta é substituída por uma lâmpada incandescente de tungstênio. Ainda, pode ser utilizado como fonte de radiação, tubo de raios catódicos como os de telas fósforo verde aluminizadas (OCLI, 1998).

Existem duas formas de se registrar as radiações transmitidas pela amostra e pela referência: por detectores ou por tubos fotomultiplicadores. Os detectores, geralmente feitos de arseneto de gálio ou de silício, produzem uma diferença de potencial elétrico proporcional à energia incidente. Já os tubos fotomultiplicadores utilizam superfícies fotoemissivas que geram uma corrente proporcional a energia incidente. A utilização de um tipo ou outro depende do fabricante do espectrômetro (OCLI, 1998).

Na Figura 25 é apresentado um espectrograma de ultravioleta e visível de uma lâmina de vidro (do tipo utilizado em microscópios ópticos simples) de 0,9 mm de espessura, utilizando uma lâmpada de deutério para a radiação UV e uma incandescente de tungstênio para a radiação visível. Observa-se que abaixo de 370 nm a transmitância sofre uma queda até o limite de emissão de luz da lâmpada em 325 nm. Isso acontece, devido ao fato de que vidros absorvem e refletem as radiações de ultravioleta distante, abaixo de 300 nm de comprimento de onda (Mohallem, 1990).

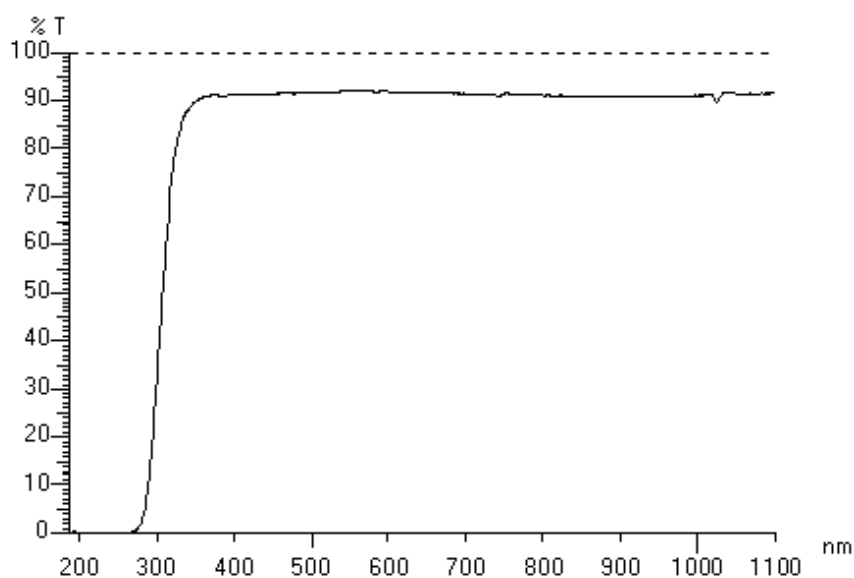


Figura 25 – Espectro de Ultravioleta e Visível para uma lâmina de vidro de 0,9 mm de espessura.

Considerando-se que camadas finas têm uma absorção desprezível, e que as camadas são homogêneas, ou seja, não variam o índice de refração ao longo do recobrimento, pode-se fazer o desenvolvimento apresentado da equação (8) a equação (12) (Faderlik, 1983):

$$T' = 1 - R' \quad (13)$$

Onde T' é a transmitância e R' é a refletância de um filme em uma superfície do substrato.

$$T' = 1 - \frac{\rho_1^2 + \rho_2^2 - 2 \cdot \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot \cos(\delta)}{1 + \rho_1^2 \cdot \rho_2^2 - 2 \cdot \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot \cos(\delta)} \quad (14)$$

sendo

$$\delta = \frac{2 \cdot \pi \cdot n_1}{\lambda} \cdot 2 \cdot t \cdot \cos(\theta) \quad (15)$$

$$-\rho_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad (16)$$

$$\rho_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (17)$$

Onde θ é o ângulo de incidência sobre a amostra, t a espessura do filme (em nm), λ o comprimento de onda (em nm), δ é a diferença de fase entre dois raios consecutivos refletidos dentro do filme, ρ_1 e ρ_2 são os coeficientes de reflexão do filme e do substrato, e n_0 , n_1 e n_2 são respectivamente os índices de refração do meio, do filme e do substrato.

Para o caso de recobrimento nas duas faces do substrato, a transmitância total (T) é dada por (Mohallem, 1990):

$$T = \frac{T'}{2 - T'} \quad (18)$$

Observando o esquema apresentado na Figura 26, verificam-se as interferências ocasionadas pela transmissão e reflexão da luz em uma amostra recoberta pelas duas faces por um filme fino. As interferências ocasionadas pelas reflexões internas ocasionam a seguinte simplificação para que se obtenha o mínimo de refletividade e o máximo de

transmissão (Faderlik, 1983)

$$n_1 \cdot t = \frac{\lambda}{4} \cdot K \Rightarrow t = K \cdot \frac{\lambda}{4 \cdot n_1} \quad (19)$$

onde K é um número inteiro da ordem da interferência. Essa simplificação resulta na espessura óptica do filme do quarto-de-onda.

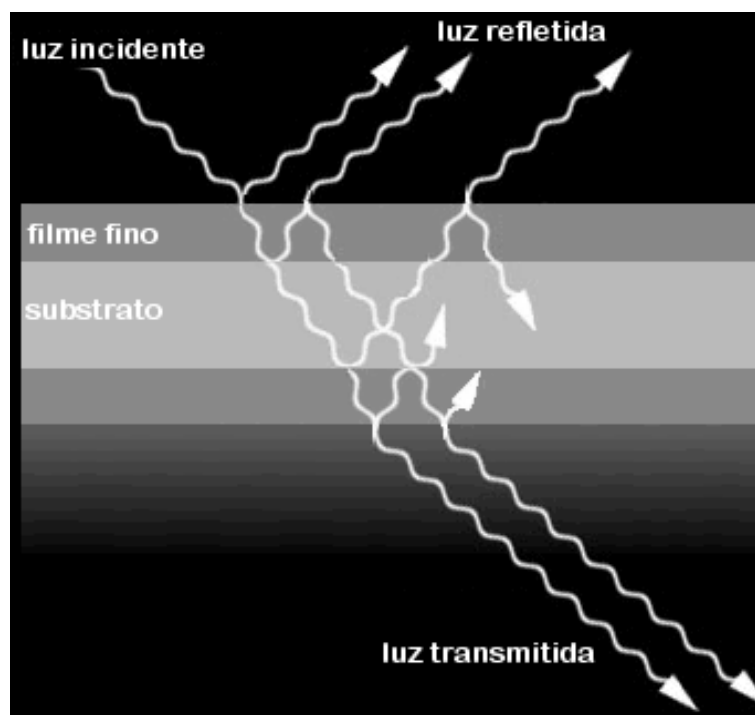


Figura 26 – Representação esquemática da transmissão e reflexão da luz em uma amostra recoberta por filme fino nas duas faces.

Considerando a incidência normal da luz, aplica-se a equação (19) na (15), fazendo com que o valor de $\delta = \pi$, tendo o $\cos \delta = -1$, e aplicando este resultado na equação (14),

$$T' = 1 - \frac{(\rho_1^2 + \rho_2^2)^2}{(1 + \rho_1 \cdot \rho_2)^2} \quad (20)$$

Fazendo-se as devidas substituições com as equações (16) e (17)

$$T' = 1 - \left(\frac{n_1^2 - n_0 \cdot n_2}{n_1^2 + n_0 \cdot n_2} \right)^2 \quad (21)$$

A equação (21) é conhecida como a equação de Fresnel para refletividade mínima. A partir dessa equação pode-se deduzir uma equação conhecendo-se o índice de refração do filme necessário para não ocorrer reflexão ($R=0$), como apresentado abaixo

$$n_1 = \sqrt{n_0 \cdot n_2} \quad (22)$$

Portanto, segundo a equação (22), para uma superfície de vidro ($n_2 \approx 1,5$) ser anti-refletora quando exposta ao ar ($n_0 \approx 1,0$) é necessário que a camada depositada possua um índice de refração de aproximadamente 1,22.

Como o índice de refração de um material está relacionado com a sua densidade, a qual pode ser diminuída pelo controle da sua porosidade, torna-se possível alcançar valores mais baixos de índice de refração do que para o MgF_2 . Porém, é necessário que o tamanho dos poros seja menor que o comprimento de onda da luz e, ainda, que a distribuição de poros seja uniforme para se evitar o espalhamento do raio de luz. A relação entre o índice de refração e a porosidade pode ser observada nas equações abaixo (Yoldas, 1980).

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_2^2 - 1} = \frac{d_1}{d_2} = 1 - P \quad \Rightarrow \quad P = 1 - \frac{n_1^2 - 1}{n_2^2 - 1} \quad (23)$$

Na equação (23), d_1 e d_2 representam a densidade do filme depositado e do substrato, respectivamente; e P é a porosidade do filme expressa em porcentagem. Sendo assim, para que um filme de SiO_2 alcance um índice de refração de 1,22, para recobrir o vidro, é necessário que este filme tenha pelo menos 60 % de porosidade.

Aplicando-se o mesmo raciocínio no caso de células solares, que possuem um índice de refração em torno de 4, verifica-se que seria necessário para uma camada anti-refletora um índice de refração em torno de 2, tendo uma espessura de filme de quarto-de-onda igual a $\lambda/4$ (Yoldas, 1979).

Uma outra maneira de se observar a porosidade de filmes finos através de suas propriedades ópticas é através da equação de Lorentz-Lorenz apresentada abaixo (Born e Wolf, 1975).

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} = (1 - P) \cdot \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} + P \cdot \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \quad (24)$$

Sendo que n_s é o índice de refração do esqueleto do filme e que n_p é o índice de refração do poro. Ou seja, para n_s verifica-se o índice do material depositado como se fosse denso e para n_p o índice do material que preenche o poro, seja água, solvente ou ar.

Na Figura 27, é apresentada um exemplo de filmes de óxidos metálicos e de silício em função da porosidade que estes possuem.

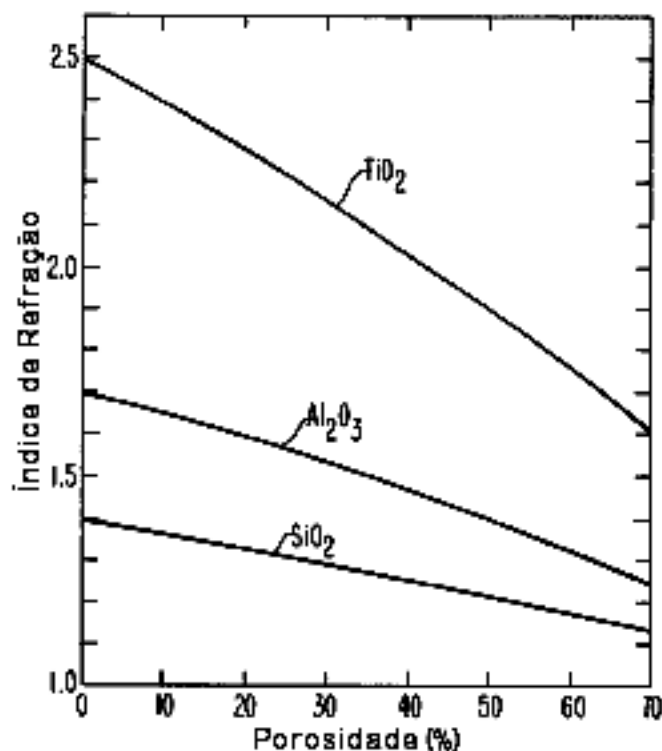


Figura 27 – Gráfico do índice de refração de filmes de SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂ em função da porosidade (Fonte: Yoldas, 1981).

Outra abordagem usada na avaliação da transmissão de luz por sistemas compostos por filmes finos e substratos transparentes é dada por Hall e Ferguson (1955). Nessa nova abordagem é considerado um filme depositado em apenas um lado do substrato e faz-se a determinação da transmissão de luz pelas franjas de interferências ocasionadas pelo substrato, podendo-se utilizar a equação para calcular a sua espessura. Essa equação foi simplificada para substratos de pouca absorção de luz, por Manificier, Gasiot e Fillard (1976). Deixando a equação na seguinte forma

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \phi + Dx^2} \quad (25)$$

onde

$$A=16n_1^2 n_2 \quad (26)$$

$$B=(n_1+1)^3(n_1+ n_2^2) \quad (27)$$

$$C=2(n_1^2-1)(n_1^2- n_2^2) \quad (28)$$

$$D=(n_1-1)^3(n_1- n_2^2) \quad (29)$$

$$\phi=4\pi n_1 t/\lambda \quad (30)$$

$$x=\exp(-\alpha t) \quad (31)$$

sendo os termos das equações α o coeficiente de absorção, t a espessura do filme, λ o comprimento de onda, n_1 índice de refração do filme e n_2 índice de refração do substrato.

Swanepoel (1983) elaborou um método numérico para se resolver as equações de Manifacier e colaboradores (1976). Essa abordagem foi sistematizada por Birgin, Chambouleyron e Martínez (1999), em um software patentado (UNICAMP, 2000) chamado PUMA (Pointwise Unconstrained Minimization Approach). Através de um espectrograma de UV-vis (faixa de 400-900 nm do comprimento de onda) alimenta-se o PUMA e que após realizar diversos cálculos iterativos, produz um valor de espessura e outros para as constantes ópticas: índice de refração (n) e coeficiente de absorção (α).

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para o estudo com ORMOSILs optou-se por utilizar dois métodos de produção desses materiais: adição de um composto orgânico simples e a adição de um silano na solução alcoólica preparada com o TEOS. Sendo assim, escolheram-se como precursores para modificação da rede inorgânica os compostos: ácido metacrílico (AMA) e trimetóxi-propil-silano-metacrilato (TMPSM). A motivação para essa escolha advém das propriedades interessantes geradas pelo grupo metacrilato, que entre outras aplicações é utilizado para fabricação das folhas de acrílico, utilizadas como substituto do vidro, em virtude de sua transparência.

4.1 DESENVOLVIMENTO DAS SOLUÇÕES

Inicialmente, buscaram-se as informações de segurança dos seguintes precursores: Tetra-etil-ortosilicato (TEOS) (Merck, 2002), ácido metacrílico (AMA) (Merck, 2002 e Aldrich, 2002) e trimetóxi-propil-silano-metacrilato (TMPSM) (Sigma, 2002 e Aldrich, 2002). Além disso, foram verificadas as regras de manuseio e segurança da Atofina Canadá Inc. (2002) para monômeros acrílicos. Dessa forma, foi possível verificar as condições de trabalho e de manuseio, fazendo-se as adaptações necessárias à execução da pesquisa.

No caso do uso de precursores acrílicos se mostrou necessário realizar o trabalho em capelas, devido o seu odor irritante e sua toxicidade.

Para a preparação das soluções de ORMOSIL determinaram-se premissas baseadas nos valores utilizados para o processo sol-gel de obtenção de gel de sílica obtidos em trabalhos anteriores e que serviram como ponto de partida para o trabalho proposto (Strawbridge e James, 1986; Mohallem, 1990 e Nascimento, 2002). As principais premissas assumidas foram:

- o catalisador do processo sol-gel foi o ácido clorídrico em concentração de 8 mol/L;
- a solução do catalisador foi a única fonte de água na solução;
- a razão molar de água:TEOS foi de 3:2;
- o solvente mais apropriado para a solução é o etanol;
- a razão molar etanol:TEOS foi de 3:2;

Não foram preparadas soluções com catalisadores básicos, pois como relatado por Lana (1994) e Brus e Kotlik (1996) este tipo de precursor não originavam xerogéis transparentes e sem trincas.

O ar-condicionado instalado no laboratório melhorou o controle de umidade e temperatura do ambiente, diminuindo as reações de hidrólise e policondensação, possibilitando a preparação de soluções com maior durabilidade.

Prepararam-se soluções em volume de 30 mL, e com três formulações diferentes, conforme a Tabela 14. Na primeira formulação chamada F1, foi preparado o ORMOSIL contendo como modificador o AMA. Já na fórmula F2, prepararam-se soluções cujo componente orgânico era o TMSPM. E, finalmente na F3, as soluções preparadas tinham a composição semelhante a F2, mas com a diferença que o catalisador ácido clorídrico foi substituído pelo AMA, e, ainda o teor de água foi acrescentado à parte, porém na mesma quantidade da solução catalisadora das duas primeiras formulações. Os valores numéricos das codificações das amostras correspondem a razão molar dos conteúdos orgânicos usados para a modificação da solução de sílica sol-gel pura.

Tabela 14 – Tabela com as formulações, de acordo com as relações TMSPM/TEOS e AMA/TEOS, a serem utilizadas nos trabalhos iniciais da pesquisa.

AMOSTRAS	RAZÃO MOLAR		
	TMSPM/TEOS	AMA/TEOS	HCl/TEOS
<i>10F1</i>	-	0,1	0,3
<i>10F2</i>	0,1	-	0,3
<i>10F3</i>	0,1	0,1	-
<i>40F1</i>	-	0,4	0,3
<i>40F2</i>	0,4	-	0,3
<i>40F3</i>	0,4	0,1	-
<i>90F1</i>	-	1,0	0,3
<i>90F2</i>	0,9	-	0,3
<i>90F3</i>	0,9	0,1	-
<i>SF</i>	-	-	0,3
<i>SF3</i>	-	0,1	-

Foram realizadas, ainda, mais três variações nas formulações, que não foram amplamente estudadas, e cujos resultados obtidos são apenas preliminares. Mesmo assim, os resultados comparativos foram significativos. Na primeira variação, dobrou-se o teor de etanol da solução na fórmula 10F2. O intuito dessa alteração foi de aumentar o tempo de gelificação possibilitando uma solução mais duradoura que as demais de formulação semelhante. E,

ainda, com a fórmula 10F2, acrescentou-se nitrato de alumínio $\{Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O\}$ e triisopropilato de alumínio. O acréscimo de compostos de alumínio foi motivado pelo relato de Haas et al. (1999) de que ORMOSIL contendo alumínio gera filmes mais resistentes a abrasão.

Todas as soluções foram produzidas em temperaturas entre 22 e 28°C e umidade relativa do ar entre 20 e 40 %, sempre misturadas em capela e em temperatura e pressão ambiente. Após o tempo de mistura de cerca de 2 horas, iniciou-se a contagem de tempo para se proceder as caracterizações e as medidas do tempo de gelificação.

4.1.1 CARACTERIZAÇÃO

Com a finalidade de caracterizar a solução mediu-se a densidade, a viscosidade e a tensão superficial. Esses dados subsidiarão a avaliação de modelos teóricos para a espessura de deposição de filmes.

A densidade foi medida através de picnometria utilizando água destilada como líquido padrão. Utilizou-se uma balança analítica com precisão de 4 casas decimais de grama e um picnômetro de 5 mL, para realizar as medições. Foram anotadas as temperaturas das soluções para realizar as devidas correções nas medidas. As medições foram realizadas em triplicatas.

Para a viscosidade foi utilizado o viscosímetro de Ostwald em banho homeotérmico, sendo utilizada a água como líquido padrão. Todas as temperaturas durante as medições foram anotadas para se fazer as devidas correções. As medições foram realizadas em triplicatas.

Já para as medidas de tensão superficial utilizou-se o método de ascensão capilar. Utilizando um capilar de diâmetro interno conhecido, insere-se o capilar na superfície da solução e espera-se o tempo de equilíbrio para verificar a altura de ascensão. Tendo-se a altura de ascensão aplica-se a equação de Poisson (32) para o cálculo do valor da tensão superficial, onde r é o raio interno do capilar, g é a gravidade, d é a densidade absoluta da solução e h_0 é a altura de ascensão.

$$\gamma = \frac{1}{2} r g d \left(h_0 + \frac{r}{3} \right) \quad (32)$$

4.2 DESENVOLVIMENTO DOS XEROGÉIS

Todas as soluções preparadas, após atingir o ponto de gelificação, foram envasadas em frascos de polietileno de 20 mL, com tampas hermeticamente fechadas. Fizeram-se furos na tampa para proporcionar o prosseguimento da gelificação em tal velocidade, que evitasse a formação prematura do xerogel e, que em virtude das tensões geradas pela capilaridade dos poros, não ocasionasse trincas aos géis. Realizou-se a secagem a temperatura ambiente e em estufa de temperatura controlada. Na estufa de temperatura controlada as amostras submetidas a esse tratamento foram aquecidas de 30° a 90°C, com aumento de 1° por dia. As amostras secas a temperatura ambiente, depois de certas propriedades observadas, foram secas a 90°C. A temperatura de 90°C foi estabelecida como limite em virtude das temperaturas de decomposição dos TMSPM e AMA, pois a decomposição de qualquer um desses componentes poderia ocasionar em alterações estruturais e texturais nos xerogéis. O processo de secagem consistiu em secar o material a 90°C por 15 minutos, após esse material ter gelificado totalmente ao ar ambiente. Em seguida, para preservação das amostras, guardaram-se as amostras em sacos plásticos, que por sua vez foram guardados em um recipiente de vidro hermeticamente fechado com sílica gel em seu interior.

Para caracterizar os xerogéis formados pelas soluções preparadas fizeram-se análises texturais e composicional. Para tanto, retirou-se pedaços das amostras secas, que foram moídas em um gral de ágata e depois encaminhadas às análises. Utilizou-se as técnicas de picnometria a hélio, adsorção gasosa, aniquilação de pósitrons, microscopias óptica e eletrônica de varredura, infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transformed infrared spectroscopy* - FTIR), e análises termogravimétricas (TG).

As análises de espectroscopia de vida média de pósitrons (EVMP), feitas no Laboratório de Aniquilação de Pósitron do Departamento de Química da UFMG, de responsabilidade do Prof. Dr. José Caetano Machado, foram realizadas a temperatura de 21°C em atmosfera de ar. Ainda, foi utilizada como fonte de pósitrons $^{22}\text{NaCl}$ colocado entre duas folhas de Kapton de espessura de 7 μm . As amostras foram manipuladas de forma a fazer um “sanduíche” da fonte. As medidas foram tomadas por um sistema de coincidência rápido-rápido (ORTEC), com resolução de 280 picosegundos. Os espectros de tempo médio de vida foram analisados no software Positron Fit Extended, em três componentes, para os parâmetros de tempo de vida (τ_i) e intensidade relativa de emissões (I_i), onde $i=1, 2, 3$, que representam respectivamente as espécies: para-positrônio (p-Ps); pósitron (e^+); e orto-positrônio (o-Ps). As amostras foram analisadas em medições triplicadas.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório de Microanálise pertencente ao convênio Física/Química/Geologia – UFMG/CDTN - CNEN. As amostras na forma de pó foram colocadas em porta amostras de latão e recobertas com ouro para serem analisadas em um microscópio eletrônico JEOL JXA-8900RL.

Microscopias ópticas foram realizadas no Microscópio Óptico modelo Olympus 50-X, nas ampliações de objetivas de 4, 10, 20 e 40 vezes do tamanho original. O equipamento é pertencente ao Laboratório de Materiais Nanoestruturados do Departamento de Química da UFMG, sob os cuidados, da Professora Doutora Nelcy Della Santana Mohallem.

Para as análises de FTIR as amostras foram colocadas em pastilhas de KBr e analisadas em um equipamento Perkin-Elmer Spectrum GX, sob os cuidados da Profa. Dra. Maria Terezinha Caruso do Departamento de Química da UFMG.

A análise termogravimétrica foi realizada em um aparelho Shimadzu TGA-50, em atmosfera de nitrogênio, de 25 a 1400°C a uma taxa de 10°C/min.

Para as análises de densidade dos xerogéis utilizou-se o equipamento Multipicnômetro da Quantachrome e para as análises de adsorção gasosa foi utilizado o Nova 1200, também da Quantachrome, ambos os equipamentos sob responsabilidade da Prof. Nelcy D. S. Mohallem. Para ambas as técnicas as amostras foram tratadas termicamente a 90°C por duas horas, diferenciando-se apenas que para a picnometria o tratamento foi feito sob pressão atmosférica e atmosfera ambiente, enquanto que para a adsorção as amostradas foram tratadas a vácuo sob atmosfera de nitrogênio. As medidas de adsorção gasosa foram analisadas no software Autosorb 1 da Quantachrome.

Na técnica de adsorção gasosa pode-se avaliar a fractalidade das superfícies dos xerogéis. A fractalidade é uma propriedade que pode auxiliar no entendimento do comportamento dos materiais adsorventes, ressaltando a morfologia dos materiais analisados. Quanto mais próximo de 2, menores serão as contribuições dos poros para a adsorção de gases. Fractalidade próxima a 3 indica um material infinitamente poroso (Huang et al., 2002). Espera-se que a produção de poros, sinérese e complexidade da textura da superfície dos géis aumentem a dimensão fractal, enquanto que para o aumento da suavidade e diminuição da porosidade da superfície tem-se o efeito reverso (Huang et al., 2002). Os métodos utilizados têm as limitações evidenciadas pelos tipos e tamanhos de poros observados nos materiais analisados.

4.3 DESENVOLVIMENTO DOS RECOBRIMENTOS

4.3.1 SUBSTRATO

Foram utilizados como substrato lâminas de vidro comuns, utilizadas para análises de microscopia óptica, com dimensões de 25 mm x 75 mm e espessura variando entre 0,8 a 1,0 mm. Essas lâminas foram lavadas com detergente alcalino diluído em 20 %, enxaguadas com acetona, secas e mantidas em estufa a 60°C até a sua utilização, para evitar possíveis defeitos nos filmes a serem depositados (Mohallem, 1990; Nascimento, 2002).

Além desse tipo de substrato, foram fornecidos pelo Centro Ótico Ltda., indústria sediada em Sete Lagoas - MG e especializada na fabricação de lentes oftalmológicas, outros materiais para serem utilizados na pesquisa. Os substratos fornecidos são lentes oftalmológicas de policarbonato. Ainda, foram preparadas amostras de uma folha de acrílico comercial em formas retangulares. O material a ser recoberto foi lavado por uma hora em detergente alcalino concentrado, sob agitação ultra-sônica. Após a lavagem, os substratos foram enxaguados com água destilada e secos com lenços de papel suave.

4.3.2 RECOBRIMENTOS

Foram produzidos recobrimentos de sílica e ORMOSIL, depositados sobre os substratos de vidro, policarbonato e acrílico, através do método sol-gel utilizando-se a técnica de imersão.

Para a imersão das amostras foi utilizado um equipamento fabricado pelo Laboratório de Materiais Nanoestruturados do Departamento de Química da UFMG, sob a responsabilidade da Professora Doutora Nelcy Della Santina Mohallem. Nesse equipamento, os substratos são presos ao braço do aparelho, permitindo o controle da velocidade e do tempo de imersão. O desenho esquemático do aparelho de imersão é apresentado na Figura 28.

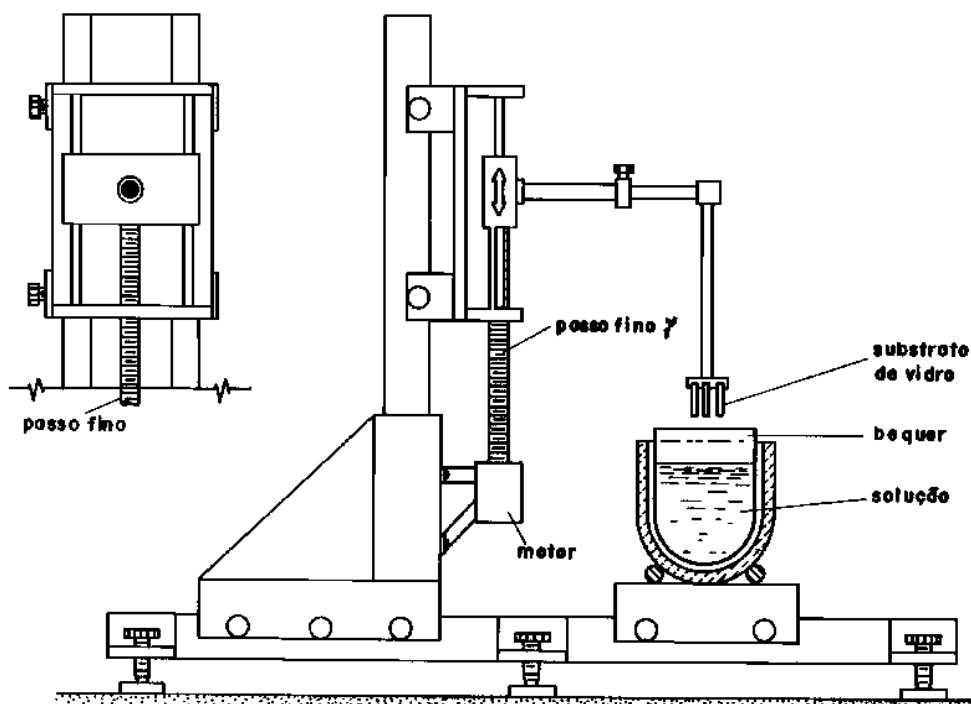


Figura 28 - Desenho esquemático de um equipamento de imersão para o método sol-gel.

Todos os recobrimentos foram realizados até a metade do corpo da amostra a fim de se evitar defeitos de bordas nas amostras. As velocidades de retirada dos substratos foram variadas de 0,5 a 5,1 mm/s.

Após o recobrimento, as amostras ficaram em repouso no equipamento e, posteriormente, foram encaminhadas para o tratamento térmico. No tratamento térmico das amostras preliminares foi fixado o tempo em quinze minutos e a temperatura de tratamento em uma faixa de 80 a 90°C.

A fim de se observar comportamento de apenas uma camada foi realizado recobrimentos em amostras de substrato de vidro, entretanto, logo após a imersão, uma de suas faces foi limpa com lenço de papel embebido em álcool etílico, proporcionando a retirada de uma das camadas.

A transmissão óptica dos filmes depositadas nos diferentes substratos foi medida em um espectrômetro de luz visível e ultravioleta U3010 da Hitachi. O equipamento de responsabilidade do Prof. Dr. Edward de Souza do Departamento de Química da UFMG. Através da espectrometria, pode-se obter o índice de refração e a espessura do filme. Assim sendo, após a análise espectral foram inseridos os dados em um software, patentado com o nome PUMA pelos professores da UNICAMP José Mario Martínez, Ivan Emilio Chambouleyron, Ernesto Julián Goldberg Birgin (1999), que produz como resultado as constantes ópticas do filme depositado e sua respectiva espessura. O programa patentado

(UNICAMP, 2000) foi baixado pela internet do endereço: <http://www.ime.usp.br/~egbirgin/puma>.

Com a finalidade de verificar os resultados produzidos pelo software PUMA foi utilizado um perfilômetro para medir a espessura de filmes pelo método de perfilometria. O perfilômetro utilizado foi o Alphastep 100 da Tencor Instruments, sob responsabilidade do Prof. Dr. Flávio Plentz do Departamento de Física da UFMG.

Para as análises descritivas da superfície dos substratos e das camadas formadas no substrato, as amostras foram analisadas no equipamento de Microscopia de Força Atômica (Nanoscope III da Digital Instruments, Laboratório de Microanálise pertencente ao convênio Física/Química/Geologia – UFMG/CDTN – CNEN, operado pelo Prof. Dr. Bernardo Ruegger Almeida Neves), utilizando-se o modo intermitente, e no de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Objetivando verificar a resistência a abrasão dos filmes depositados, tendo especial atenção para os substratos macios e orgânicos, utilizou-se o método do tambor, relatado por Urreaga et al. (2000). O processo consiste em colocar as amostras em um tambor, semelhante ao usado em moinho de bolas, e colocar como carga uma mistura de areia lavada, lixa e feltro industrial. Para os ensaios utilizados, foram colocados como carga: 67 g de feltro industrial de 2 mm de espessura cortados em quadrados de 1 cm de lado, 56 gramas de lixa de gramatura de #100 cortadas em quadrados de 1 cm de lado e 100 g de areia lavada. Para a agitação do tambor utilizou-se a velocidade de 65 rotações por minuto (RPM) por 60 minutos. As medidas para avaliar a resistência a abrasão são realizados espectrografias de UV-Vis antes e após as amostras serem processadas no tambor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SOLUÇÃO PRECURSORA

A Tabela 15 mostra todas as soluções elaboradas durante o presente estudo, e que foram caracterizadas pelas técnicas descritas na metodologia. A solução SF é a solução de preparo de xerogel de sílica sem modificações, considerada padrão.

Tabela 15 – Tabela com as proporções estequiométricas das soluções preparadas.

SOLUÇÕES	NÚMERO DE SOLUÇÕES	RAZÃO MOLAR					
		TMSPM TEOS	AMA TEOS	ETANOL TEOS	ÁGUA TEOS	HCl TEOS	Al TEOS
10F1	4	-	0,1	1,4	1,6	0,3	-
10F2	6	0,1	-	3,0	1,6	0,3	-
10F3	2	0,1	0,1	3,0	1,6	-	-
40F1	3	-	0,4	1,5	1,6	0,3	-
40F2	2	0,4	-	3,0	1,6	0,3	-
40F3	2	0,4	0,1	3,0	1,6	-	-
90F1	2	-	1,0	1,5	1,6	0,3	-
90F2	2	0,9	-	3,0	1,6	0,3	-
90F3	2	0,9	0,1	3,0	1,6	-	-
SF	3	-	-	1,6	1,6	0,3	-
SF3	1	-	0,1	1,6	1,6	-	-
10F2B	1	0,1	-	6,0	1,6	0,3	-
10F2-Ni	1	0,1	-	3,0	1,6	0,3	0,1
10F2-Alc	1	0,1	-	3,0	1,6	0,3	0,1

Ressalta-se que as soluções, anteriormente à instalação de ar condicionado no laboratório, se mostraram muito sensíveis à umidade do ar, o que já era esperado. Devido a maior umidade no ar, aumentam-se as reações de hidrólise e, conseqüentemente, as de condensação de uma solução sol-gel contida em um béquer. Pôde-se observar que a sensibilidade era maior quando o ar estava com umidade superior a 55%, fazendo com que as soluções gelificassem de um dia para o outro. Não se viu alterações no comportamento das soluções entre as que contêm alumínio e as demais F2.

Durante o preparo das soluções de formulação F3, onde se substituiu o HCl a 8 mol/L como catalisador pelo AMA, observava-se a formação de duas fases ao se adicionar água as

soluções, que com o passar do tempo de mistura verificava-se apenas uma fase na solução. As soluções preparadas se comportaram diferentemente com relação as suas concentrações de agente modificador. De maneira geral, as soluções demoraram 3 dias para atingirem o ponto de gelificação. A solução com o dobro de concentração de etanol planejada, 10F2B, obteve um maior tempo de gelificação, chegando a quase três vezes mais que as demais. A solução SF3 foi preparada e não foi possível caracterizá-la, pois o tempo de gelificação foi muito curto, de apenas algumas horas.

5.1.1 DENSIDADE DAS SOLUÇÕES

A densidade foi medida após a verificação da estabilidade das soluções. Ressalta-se que a incerteza das medidas ficou em torno de 0,2% para todas as soluções. Entretanto, observa-se que a fonte de erro das medidas não fica apenas por conta da medição em si, mas há uma fonte não mensurável que contribuiu em aumentar a variabilidade. Essa fonte é a evaporação do solvente, em virtude, dos pequenos volumes utilizados nas medições. Sendo assim, foi dobrado o valor da incerteza medida, a fim de diminuir a sua variabilidade. Para as soluções que foram preparadas mais de uma vez e que foram possíveis caracterizar, fez-se as médias e o respectivo desvio padrão. Na Figura 29 é apresentado o valor médio das densidades e as medidas das amostras da solução SF com suas respectivas incertezas.

Observando-se a série de Figuras a seguir, pode-se notar que houve alterações nas densidades em comparação à solução padrão SF. As variações das densidades das soluções F1, F2, e F3 podem ser vistas nas Figuras 31, 32 e 33, respectivamente. As linhas indicadas no gráfico que ligam os pontos têm o objetivo de meramente servir de guia para os olhos, sem qualquer significado físico. O comportamento esperado para as soluções sol-gel é um aumento da densidade juntamente com a gelificação, devido ao agrupamento das partículas coloidais e a formação da rede com ligações cruzadas, diminuindo o volume ocupado pelas mesmas. Na Figura 30, observa-se que a amostra 90F1 só possui o ponto do medido no Dia 1, em virtude da solução ter gelificado na passagem do Dia 1 para o Dia 2. Também pode ser observado na Figura 32 que para a amostra 90F3, falta o resultado do Dia 2, que não foi medido por problemas técnicos.

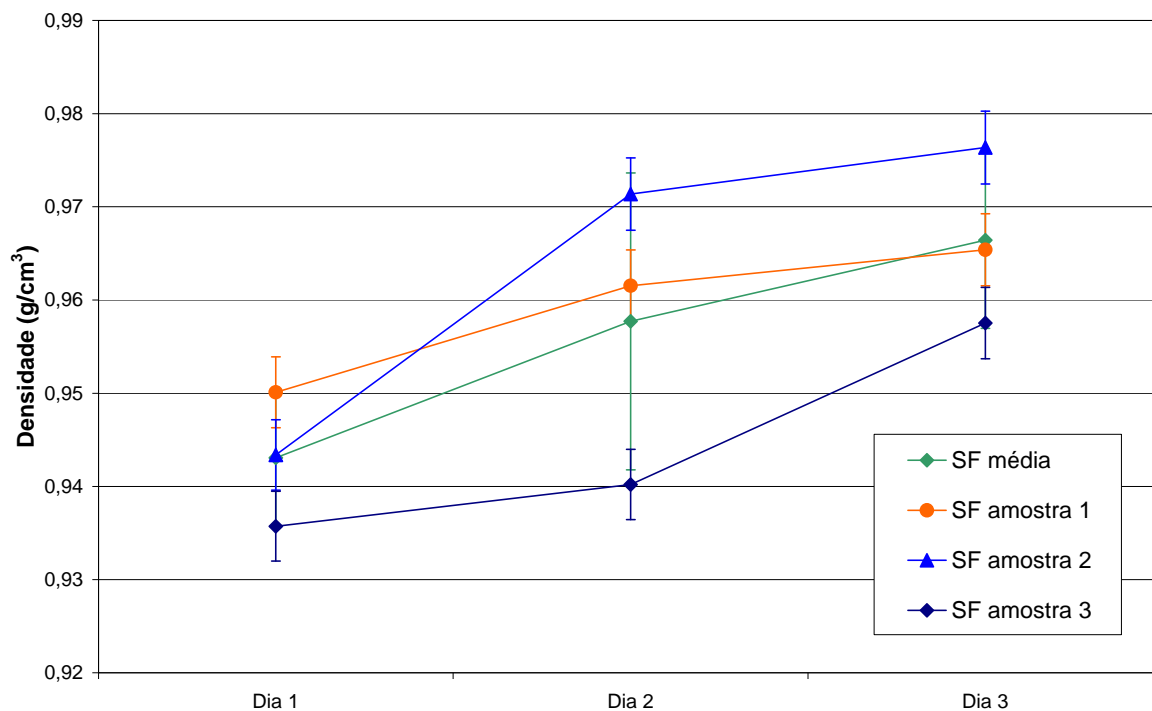


Figura 29 – Indicação das medidas de densidade das soluções SF preparadas nas datas indicadas e o valor médio dessas medidas. As barras indicam o valor do erro de 0,4% das medidas e na média indica o desvio padrão das medidas. As linhas servem apenas de guia para os olhos.

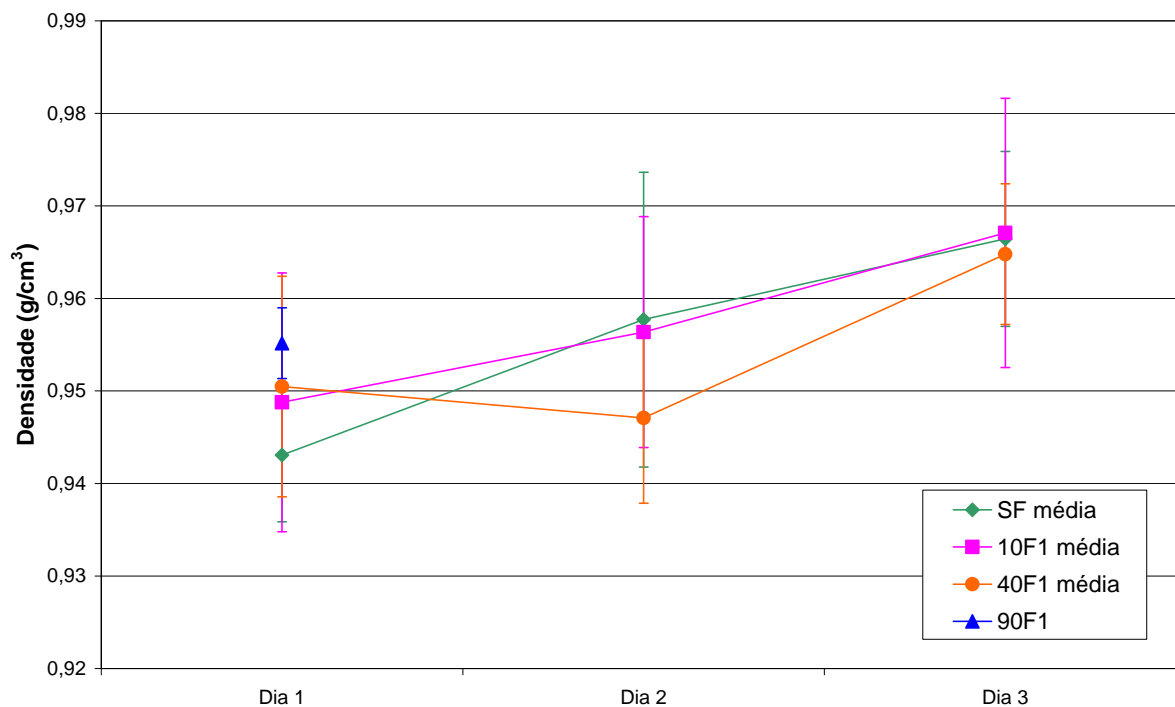


Figura 30 – Gráfico da variação da densidade em função das concentrações de agente modificador das soluções F1 em comparação a solução SF.

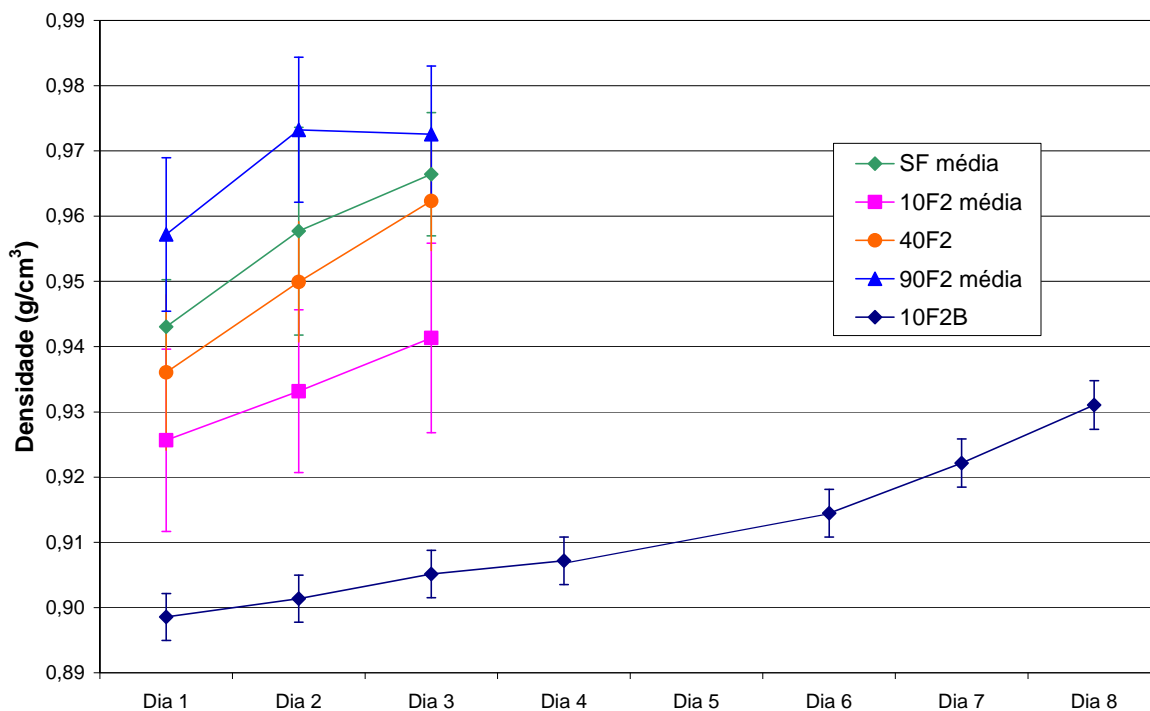


Figura 31 - Gráfico da variação da densidade em função das concentrações de agente modificador das soluções F2 em comparação a solução SF.

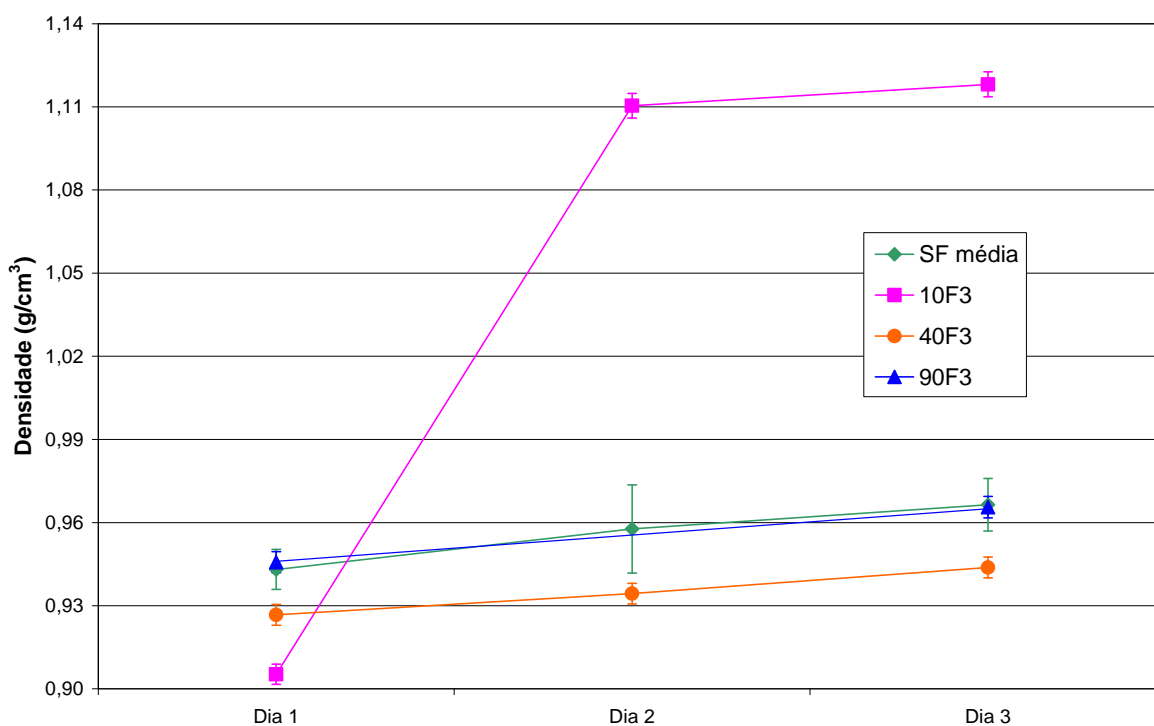


Figura 32 - Gráfico da variação da densidade em função das concentrações de agente modificador das soluções F3 em comparação a solução SF.

As Figuras 31, 32, e 33 apresentadas demonstram como a concentração de álcool interfere fortemente na densidade das soluções. Mesmo com a variação da concentração de etanol, observa-se que as soluções contendo o TMSPM têm variações relativamente maiores entre

as diferentes concentrações. Isso pode ser explicado, inicialmente, pela interferência do TMSPM na rede do gel produzido. Em baixas concentrações de TMSPM observa-se uma redução da densidade que pode ser explicada pelo impedimento estérico causado pelos radicais orgânicos na rede de sílica. Quando há um aumento da concentração do agente modificador, observa-se um maior ordenamento da estrutura da rede fazendo com que os radicais orgânicos se “encaixem” como se fosse um zíper. É necessário realizar estudos mais aprofundados para se comprovar essa teoria.

As soluções contendo AMA como único agente modificador indicaram que não houve alteração significativa das densidades em comparação as soluções SF. Isso pode indicar que não há modificação da estrutura do gel, podendo o agente modificador apenas ficar adsorvido na sua superfície alterando outras características do material preparado.

Ocorreu um comportamento anômalo da solução 10F3, vide Figura 32, que apresentou um súbito aumento em sua densidade, em escala maior do que a esperada, necessitando de um maior aprofundamento em trabalhos posteriores.

As soluções contendo alumínio podem ser comparadas com as de mesma concentração de TMSPM, de acordo com a Figura 33 apresentada. Observam-se, inicialmente, que ambas as soluções têm um comportamento semelhante, em termos de densidade, e, posteriormente, mostram diferenças significativas, sendo que a solução contendo alcóxido de alumínio forma uma rede mais densa do que a que contém nitrato de alumínio.

Avaliando-se as mesmas concentrações de agentes modificadores para cada uma das formulações, observamos uma tendência de acréscimo da densidade em virtude do aumento da rede do gel (Figuras 35, 36 e 37).

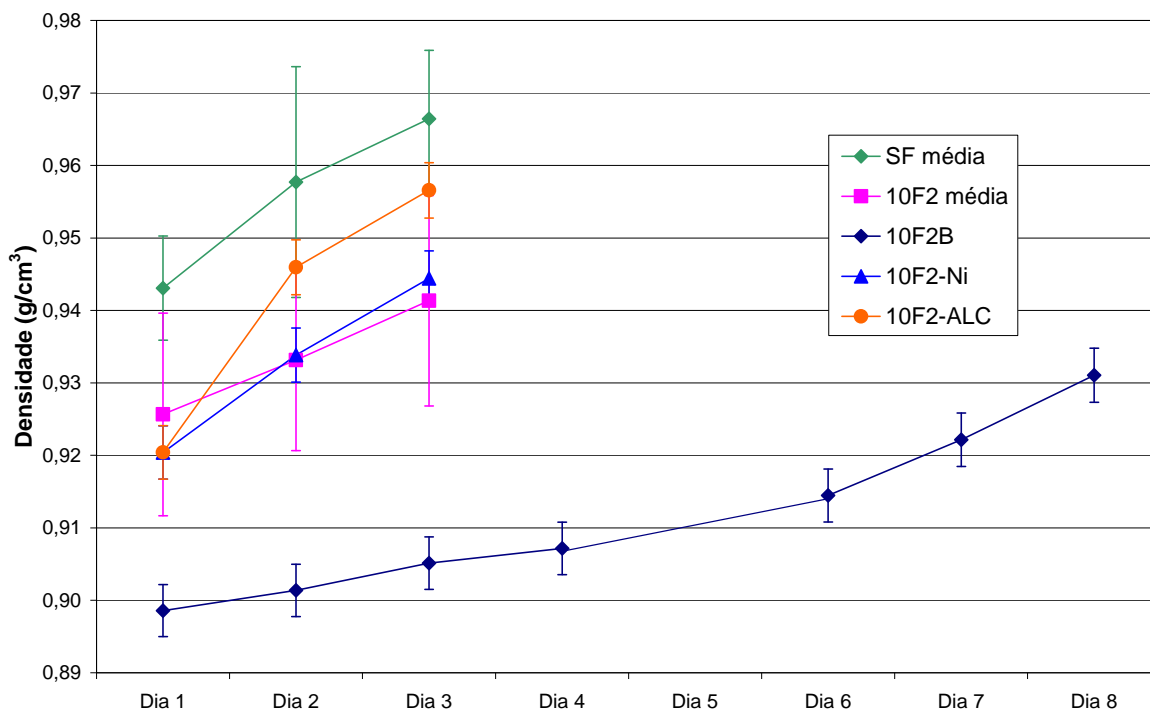


Figura 33 - Gráfico da variação da densidade das soluções 10F2 com e sem alumínio em comparação a solução SF.

A Figura 34 mostra o comportamento anômalo da solução 10F3, pois todas as demais soluções de formulação F3 possuem uma densidade sempre inferior a da solução sem agentes modificadores. No primeiro dia, a solução 10F3, teve uma reação de gelificação diferente que a de TEOS puro, e apesar de ter uma concentração de etanol semelhante à SF, a solução catalisada com AMA e modificada com TMSPM, teve sua densidade muito menor que quaisquer uma das outras soluções. Isto pode indicar que, inicialmente, as reações de hidrólise e condensação ocorrem a uma baixa velocidade, já que a solução tem uma tendência hidrofóbica, semelhante aos seus componentes modificadores. Como a primeira medida de densidade é realizada logo depois da realização da mistura, pode-se dizer que os componentes hidrofílicos estão emulsionados na solução. Provavelmente, após o repouso, as fases se separam, e a fase hidrofóbica contendo o TEOS permanece na parte superior, propiciando um contato maior com a umidade do ar, aumentando a velocidade das reações de hidrólise e, conseqüentemente a de condensação, fazendo a rede do gel crescer, aumentando a densidade da solução. Mesmo assim, essa teoria não explica a mudança de escala da densidade da solução, o que permanece uma incógnita, sendo necessários estudos posteriores.

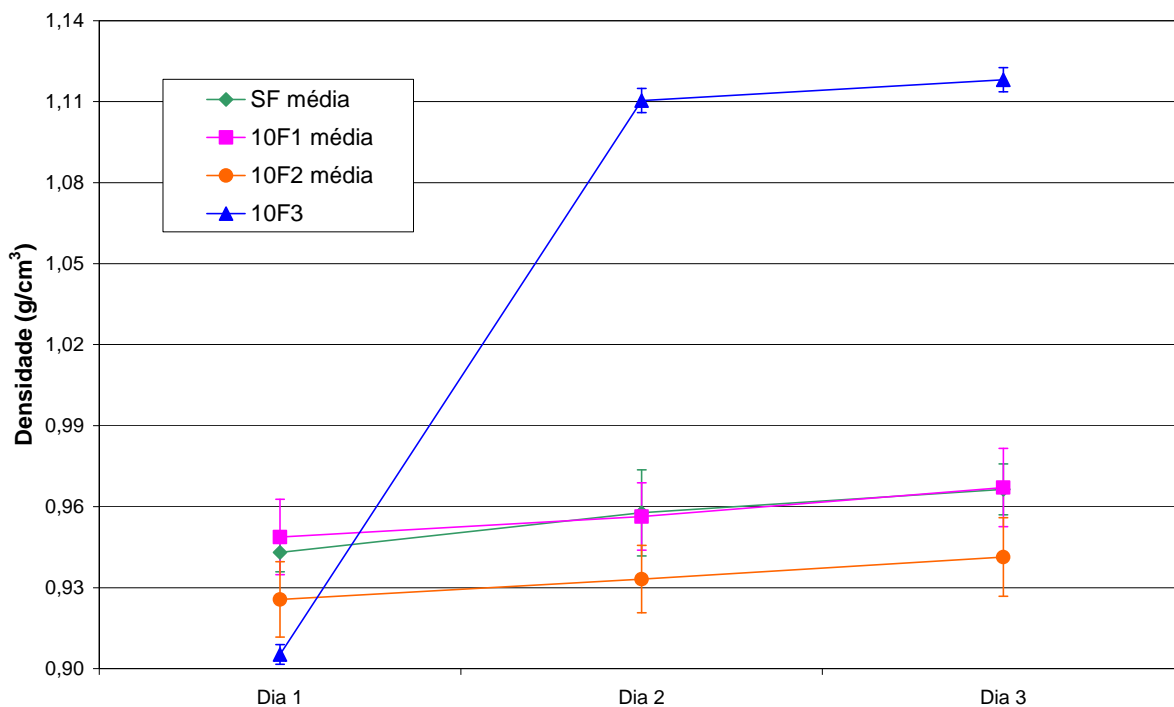


Figura 34 - Gráfico da variação da densidade em função da variação dos agentes modificadores em comparação a solução SF para concentrações a 10 % de razão molar.

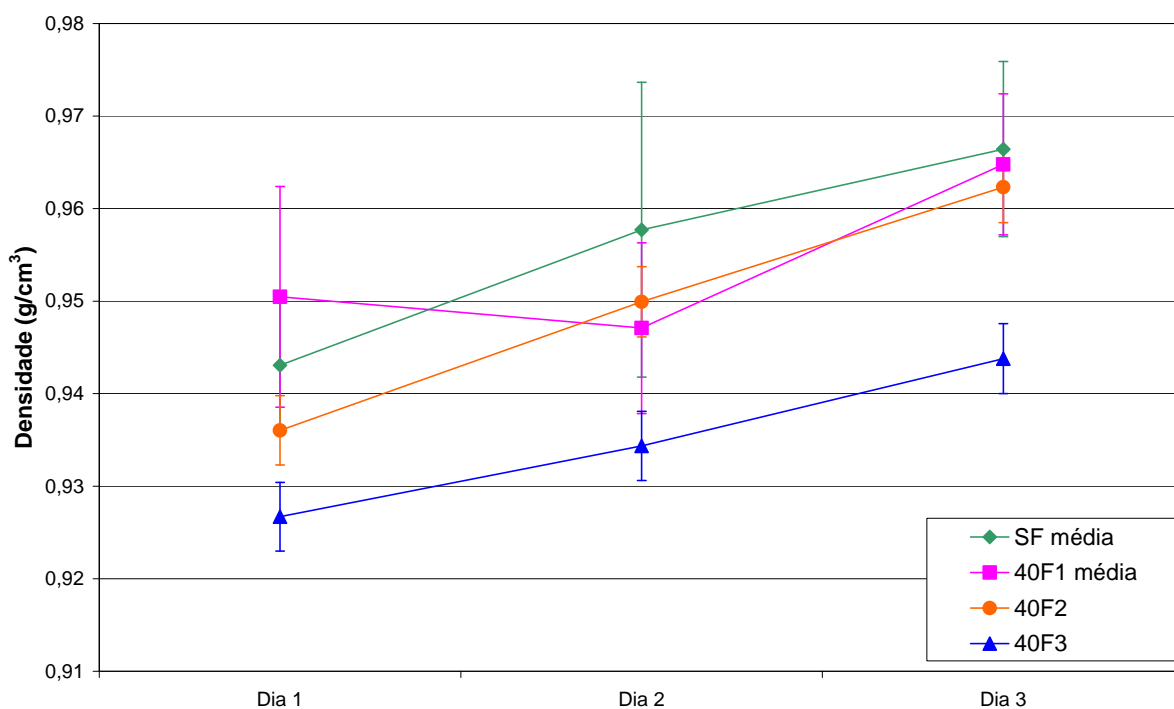


Figura 35 - Gráfico da variação da densidade em função da variação dos agentes modificadores em comparação a solução SF para concentrações a 40 % de razão molar.

Já na Figura 36, observa-se um aumento da densidade de praticamente todas as soluções, talvez, em virtude de uma polimerização dos agentes modificadores, que se agregando de uma forma ou de outra à rede do gel, gera uma diminuição do volume da rede. Destaca-se a

solução 90F2, que teve um aumento de densidade além do valor da densidade da SF, indicando maiores formações de redes de gel com mais ligações cruzadas entre o TEOS e TMSPM, o agente modificador, que as demais soluções de mesma formulação.

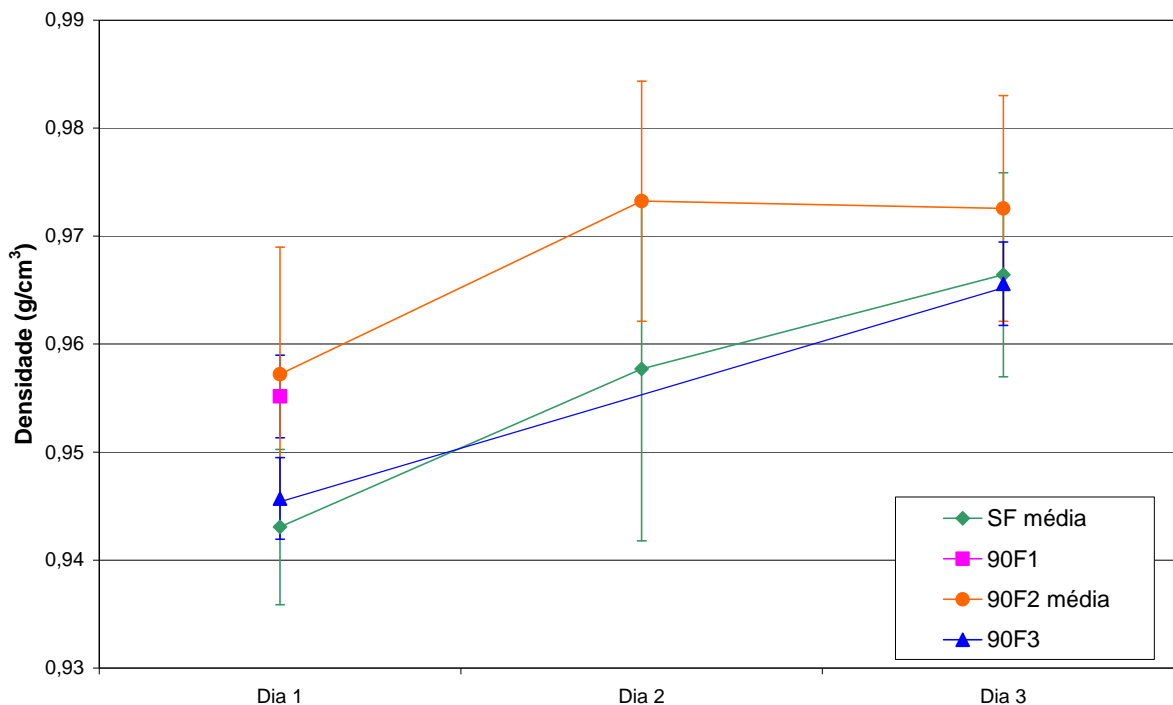


Figura 36 - Gráfico da variação da densidade em função da variação dos agentes modificadores em comparação a solução SF para concentrações a 90 % de razão molar

5.1.2 VISCOSIDADE

De maneira análoga a densidade, a viscosidade foi medida após a verificação da estabilidade das soluções. Ressalta-se que o erro experimental das medidas indicou uma margem em torno de 1% para todas as soluções. Os gráficos dos resultados não indicam as margens de erro, que graficamente não se mostraram visíveis.

Na Figura 37 verifica-se que não houve alterações significativas nas viscosidades das formulações F1, entretanto, houve alteração nos tempos de gelificação das soluções 90F1 e 10F1, sendo que a primeira durou apenas um dia e na segunda pode-se observar a mudança drástica da viscosidade indicando a gelificação da solução.

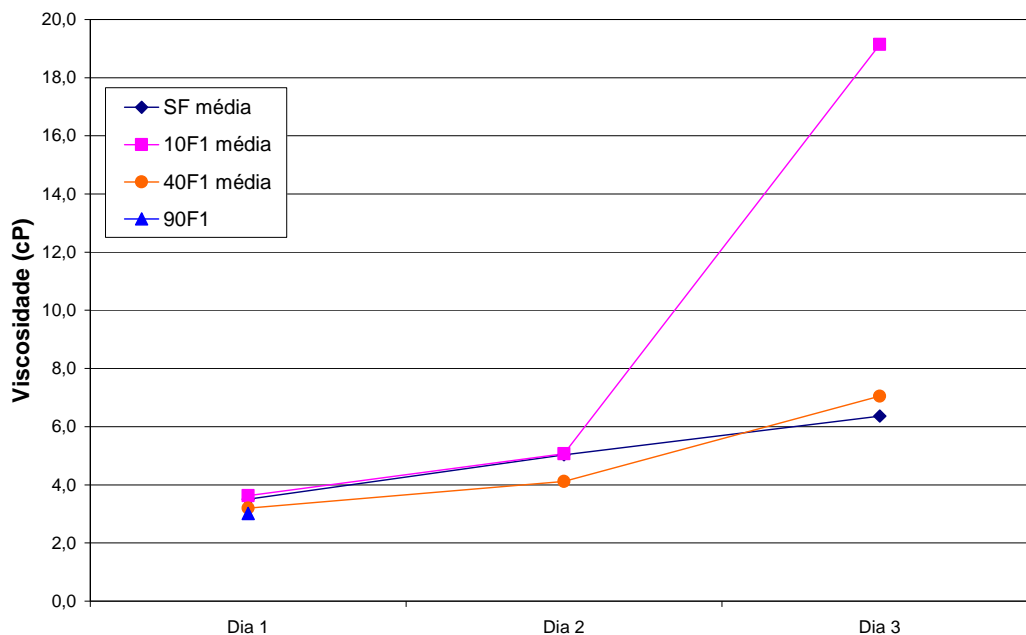


Figura 37 – Gráfico da evolução da viscosidade da solução de formulação F1.

Para a formulação F2, apresentada na Figura 38, o teor do agente modificador altera a viscosidade de maneira significativa, fazendo com que todas as soluções tenham viscosidade menor que as SF e, ainda, que essa alteração se mostra inversamente proporcional a esse teor. A Figura 39, mostra a formulação 10F2B, com o comportamento esperado para a sua viscosidade, mostrando a mudança do sol para gel entre o sétimo e oitavo dia após o preparo da solução.

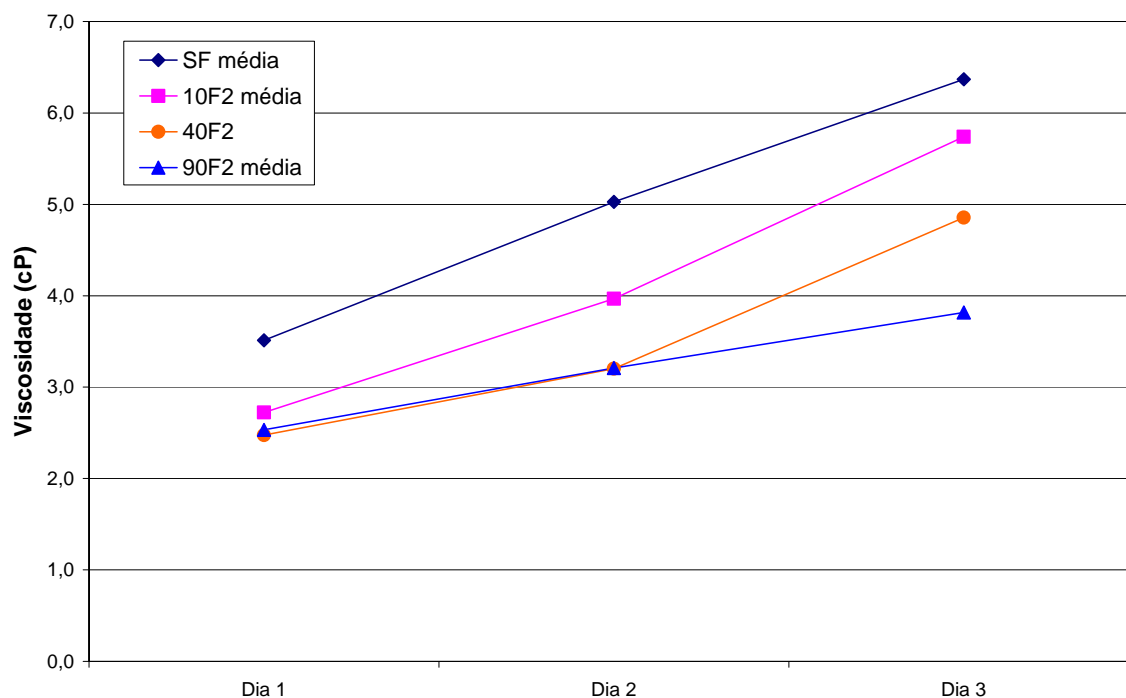


Figura 38 – Gráfico da evolução da viscosidade da solução de formulação F2.

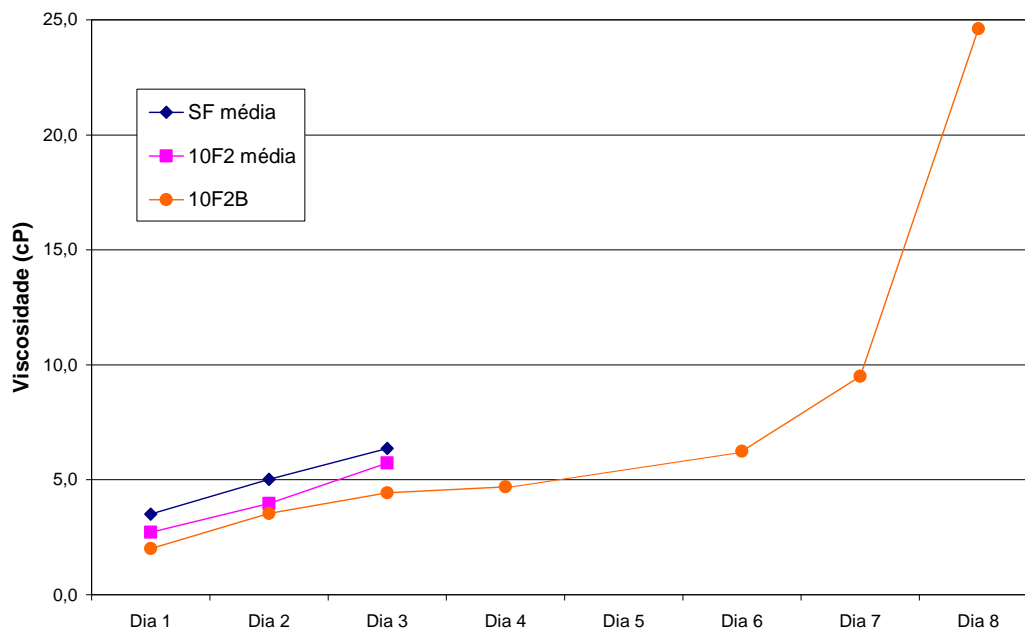


Figura 39 – Gráfico da evolução da viscosidade da solução de formulação 10F2B.

O gráfico do comportamento da viscosidade da solução de formulação F3 é apresentado na Figura 40. Observa-se que as soluções não tiveram uma variação significativa da viscosidade independente do teor do agente modificador, para a mesma formulação, mas tiveram uma alteração significativa quanto à solução de sílica original.

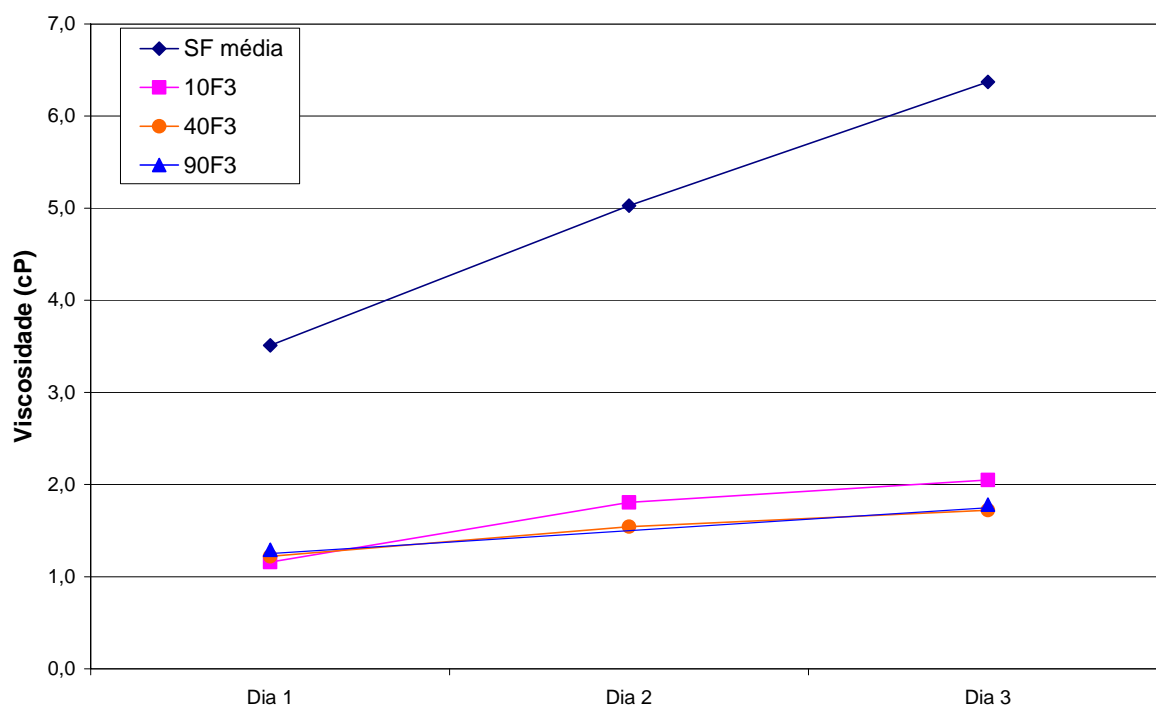


Figura 40 – Gráfico da evolução da viscosidade da solução de formulação F3.

A inclusão de alumínio na formulação F2 influenciou a viscosidade medida e o tipo de

composto de alumínio utilizado atuou significativamente nessa influência, diferentemente do que aconteceu com a densidade. As soluções contendo o nitrato de alumínio tiveram uma baixa viscosidade, enquanto as contendo alcóxido de alumínio formaram um material com uma viscosidade sempre na área intermediária entre a SF e a 10F2, como pode ser visto na Figura 41.

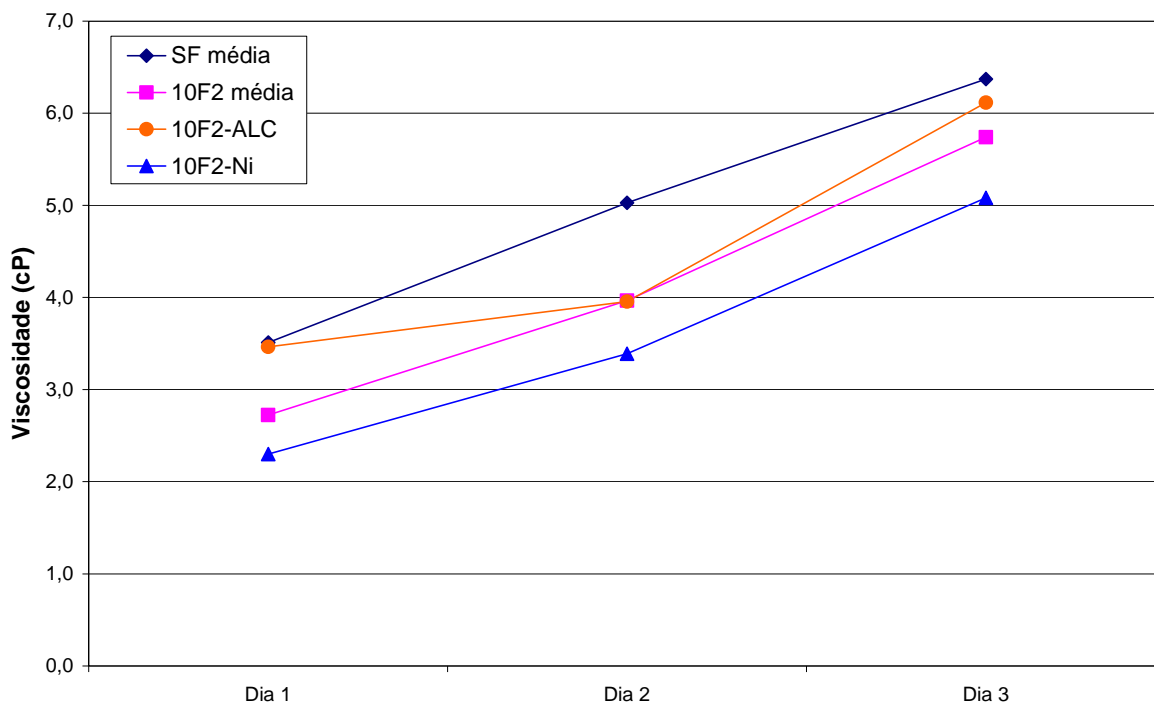


Figura 41 – Gráfico da evolução da viscosidade das soluções de formulação F2 contendo alumínio.

Os gráficos apresentados nas Figuras 43 a 45 mostram a evolução da viscosidade das soluções preparadas nas suas diferentes formulações em comparação com as de mesmo teor de agente modificador. As soluções apresentam comportamentos semelhantes, porém, em escalas de viscosidade diferentes. Em todos os gráficos, os pontos crescem na seqüência das soluções F3, F2, F1 e SF.

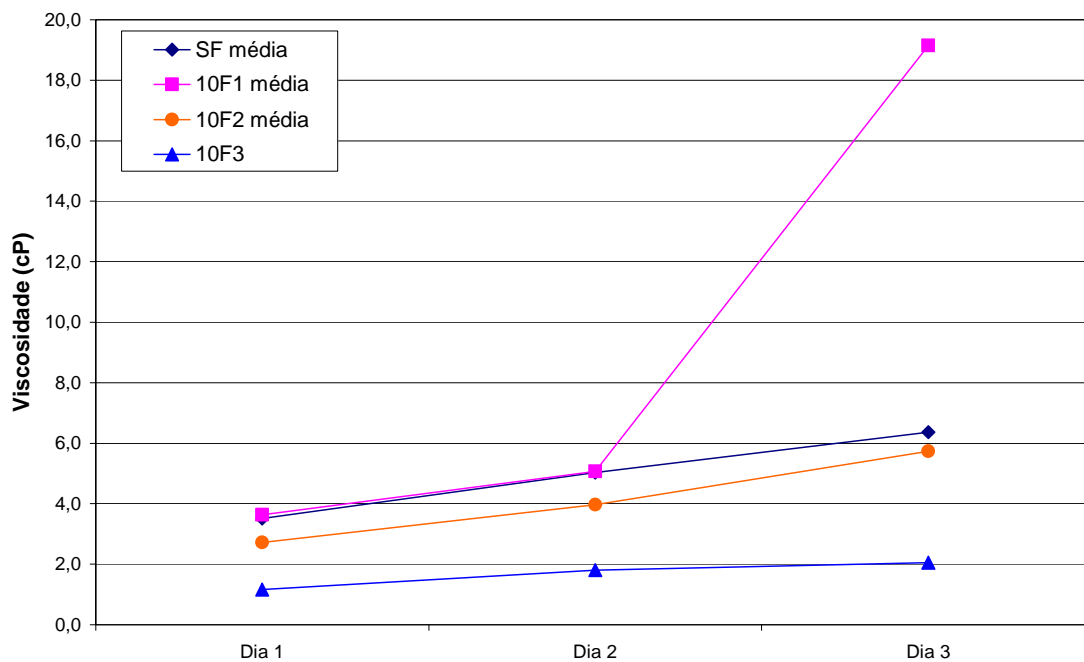


Figura 42 – Gráfico da evolução da viscosidade das soluções com 10% em massa molar de agente modificador.

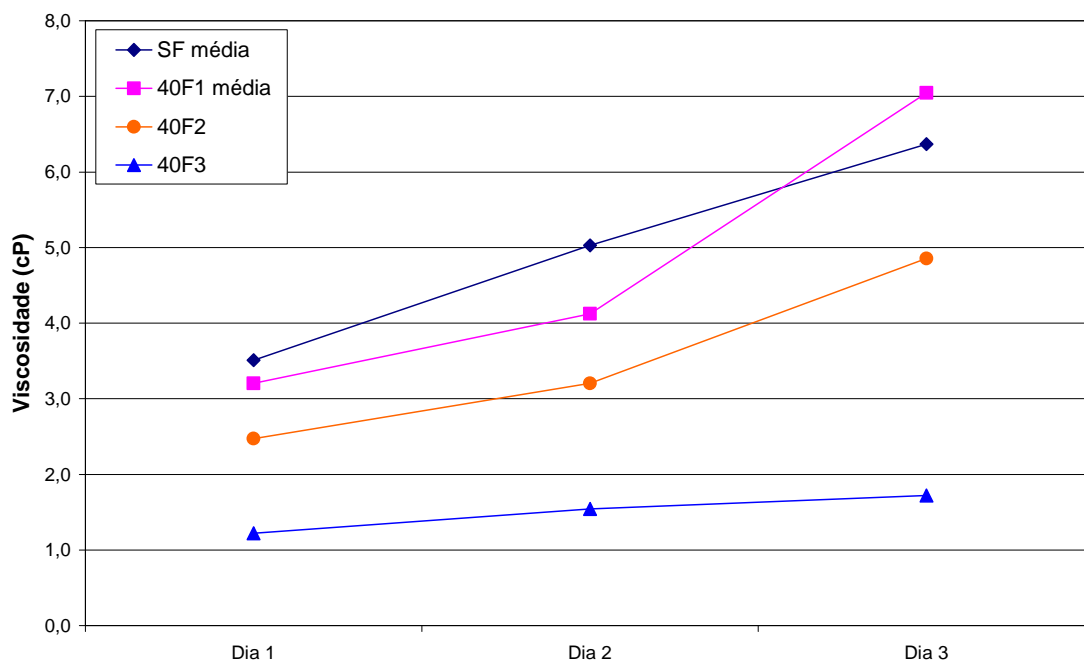


Figura 43 – Gráfico da evolução da viscosidade das soluções com 40% em massa molar de agente modificador.

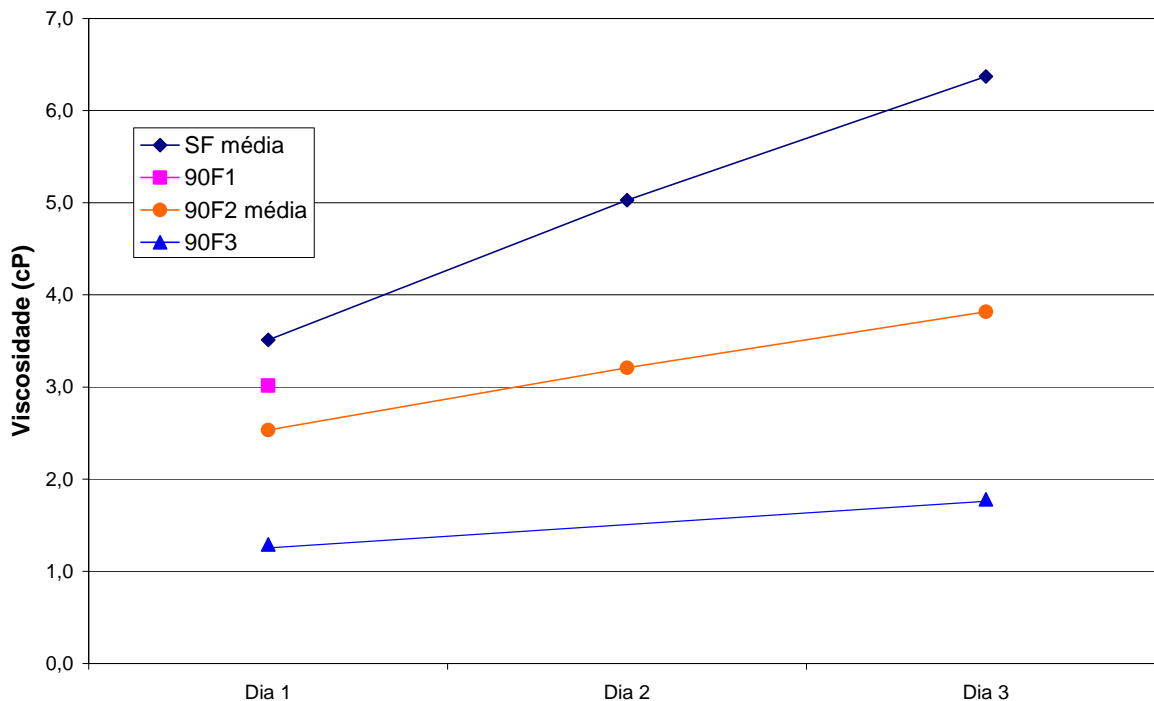


Figura 44 – Gráfico da evolução da viscosidade das soluções com 90% em massa molar de agente modificador.

5.1.3 TENSÃO SUPERFICIAL

Em virtude da metodologia empregada para a medição da tensão superficial, os valores obtidos foram pouco precisos, pois a régua utilizada não possuía escalas inferiores a 1 mm, impossibilitando medidas mais precisas. Mesmo assim, as medições se mostram relevantes, já que se tem uma propriedade com valores semi-quantitativos que possibilitam dar uma noção tanto de valores quanto de variação para as soluções precursoras.

Nos gráficos elaborados com os resultados, não se verificou padrões de comportamento em função da concentração dos agentes modificadores, excetuando a solução F2 que teve todas as medidas com valores inferiores a solução SF. Os gráficos elaborados são apresentados nas Figuras 46 a 48.

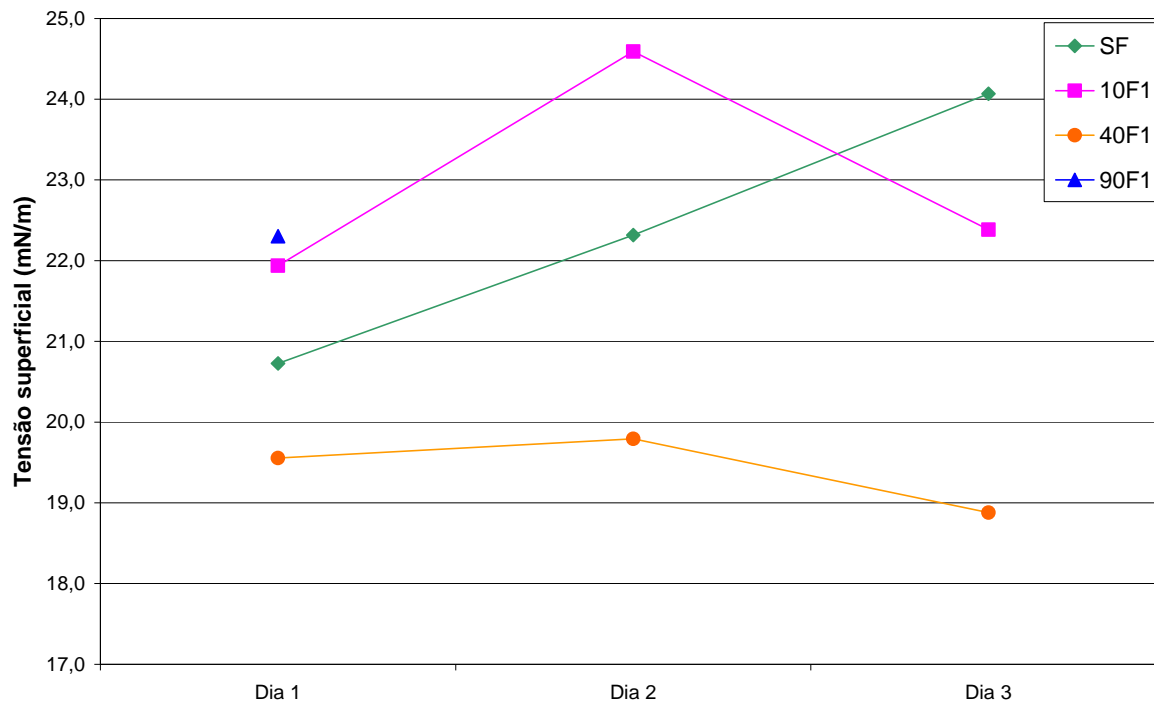


Figura 45 – Gráfico da evolução da tensão superficial das soluções F1.

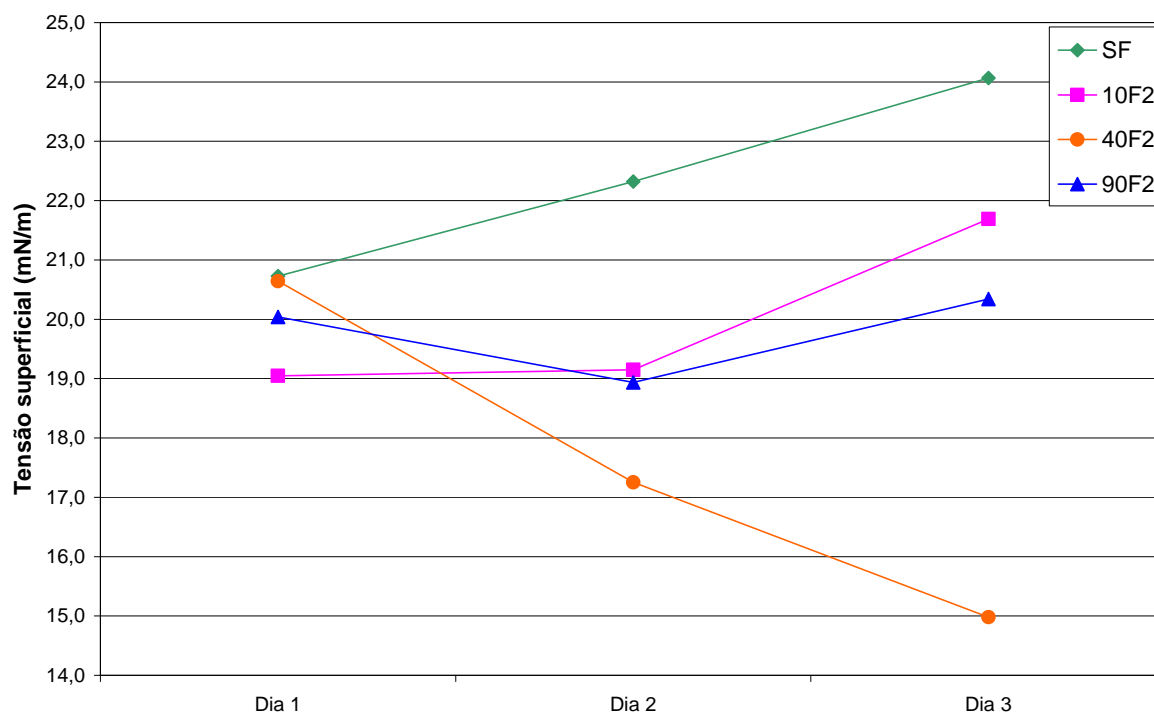


Figura 46 – Gráfico da evolução da tensão superficial das soluções F2.

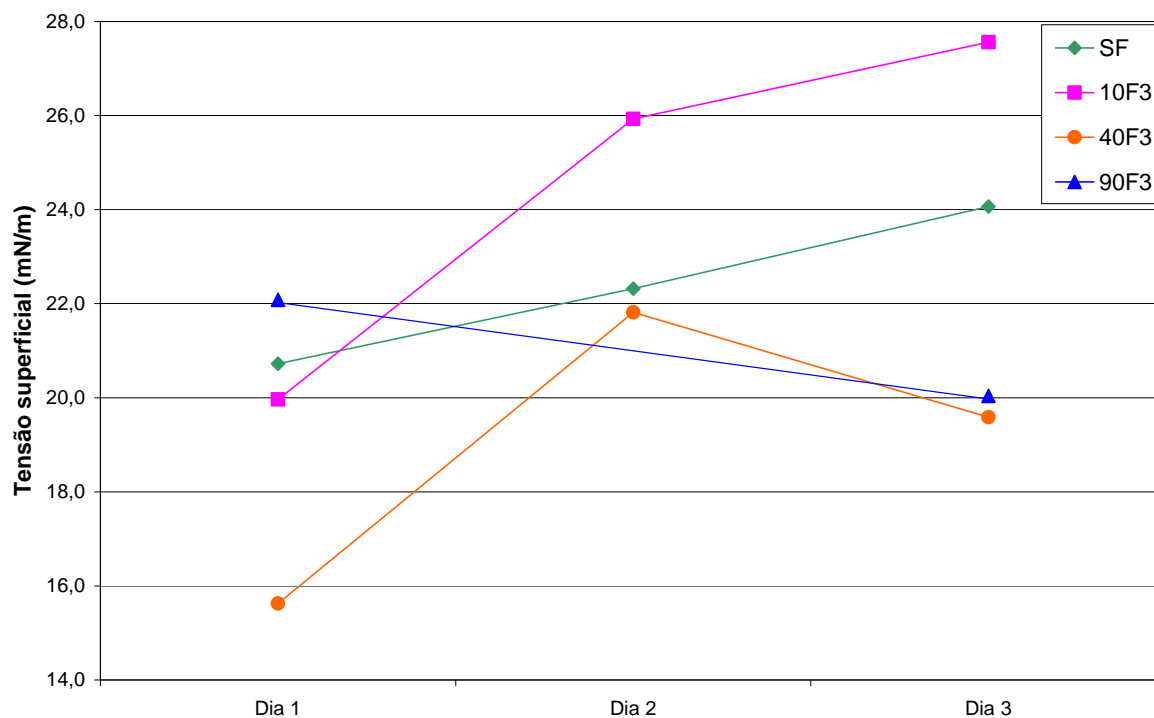


Figura 47 – Gráfico da evolução da tensão superficial das soluções F3.

A presença dos compostos de alumínio indicou a redução da tensão superficial das soluções em função do tempo, contrariando aparentemente as demais soluções preparadas, como pode ser verificado na Figura 48.

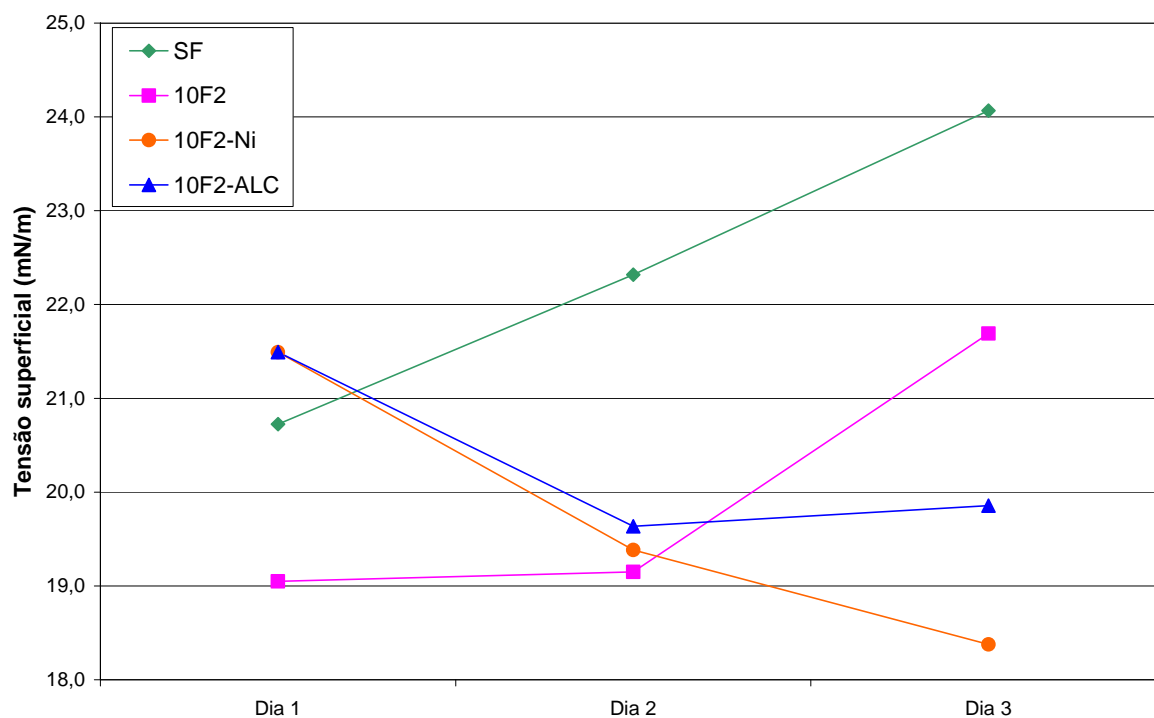


Figura 48 – Gráfico da evolução da tensão superficial das soluções F2 contendo alumínio em sua composição.

Nas Figuras 50 a 52, que mostram o comparativo da evolução das soluções de diversas formulações para o mesmo teor de agente modificador, também, não foi possível se verificar um comportamento consistente.

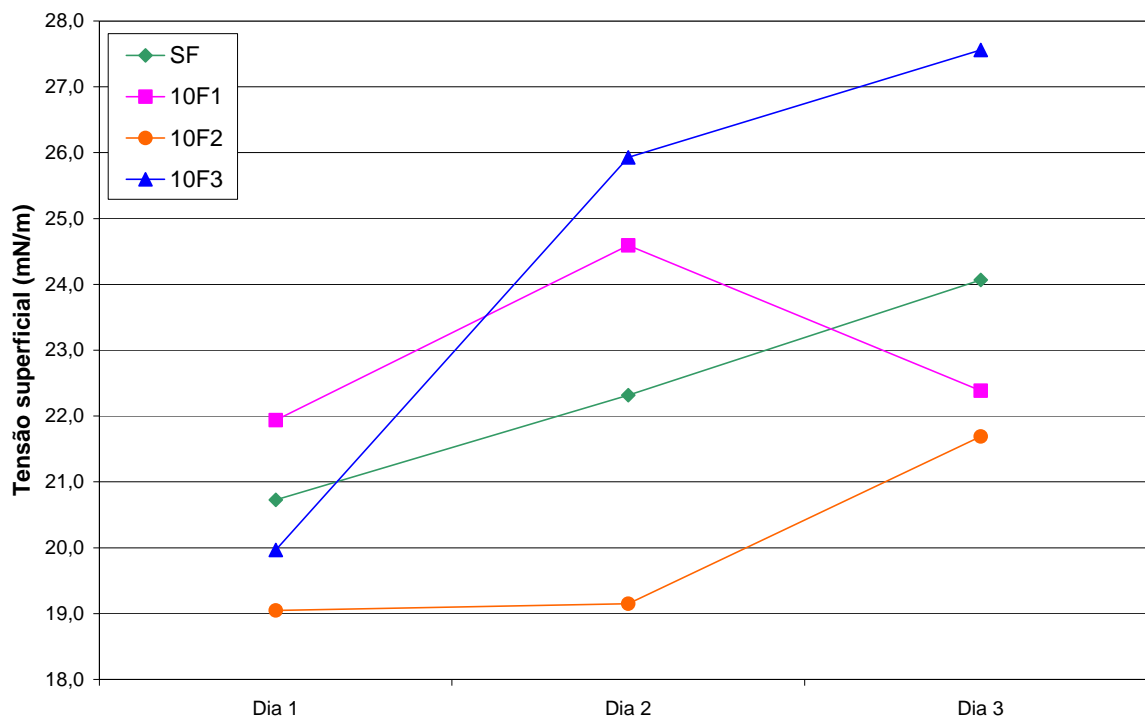


Figura 49 – Gráfico da evolução da tensão superficial das soluções com 10% em massa molar de agente modificador.

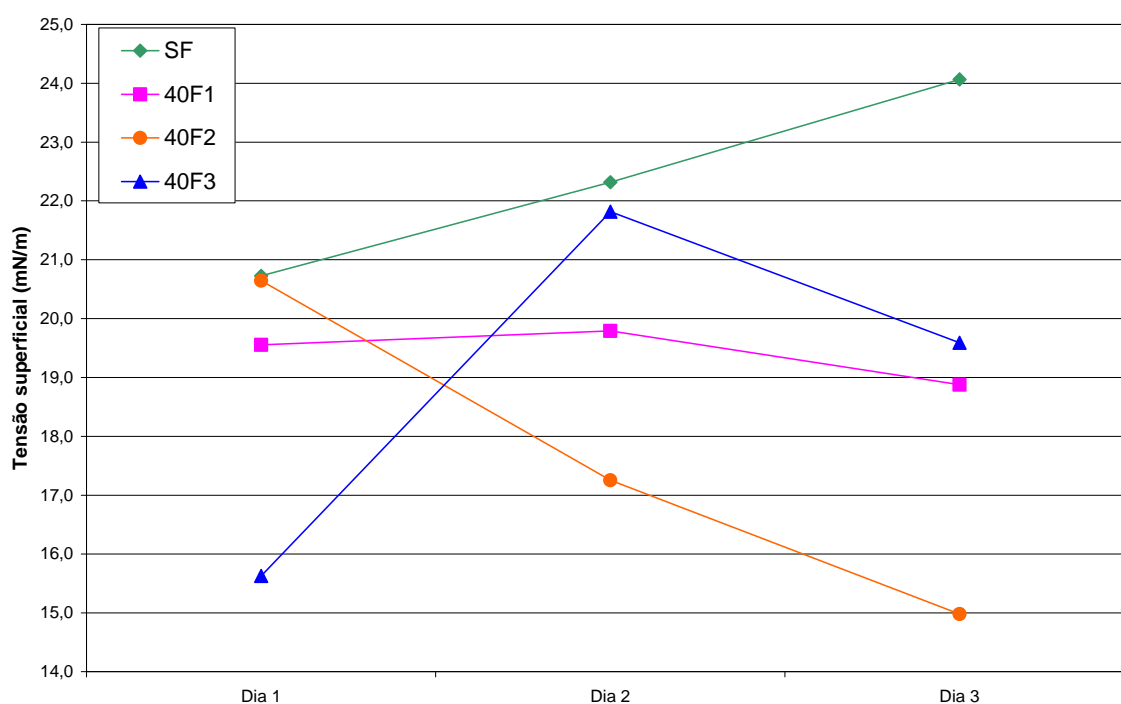


Figura 50 – Gráfico da evolução da tensão superficial das soluções com 40% em massa molar de agente modificador.

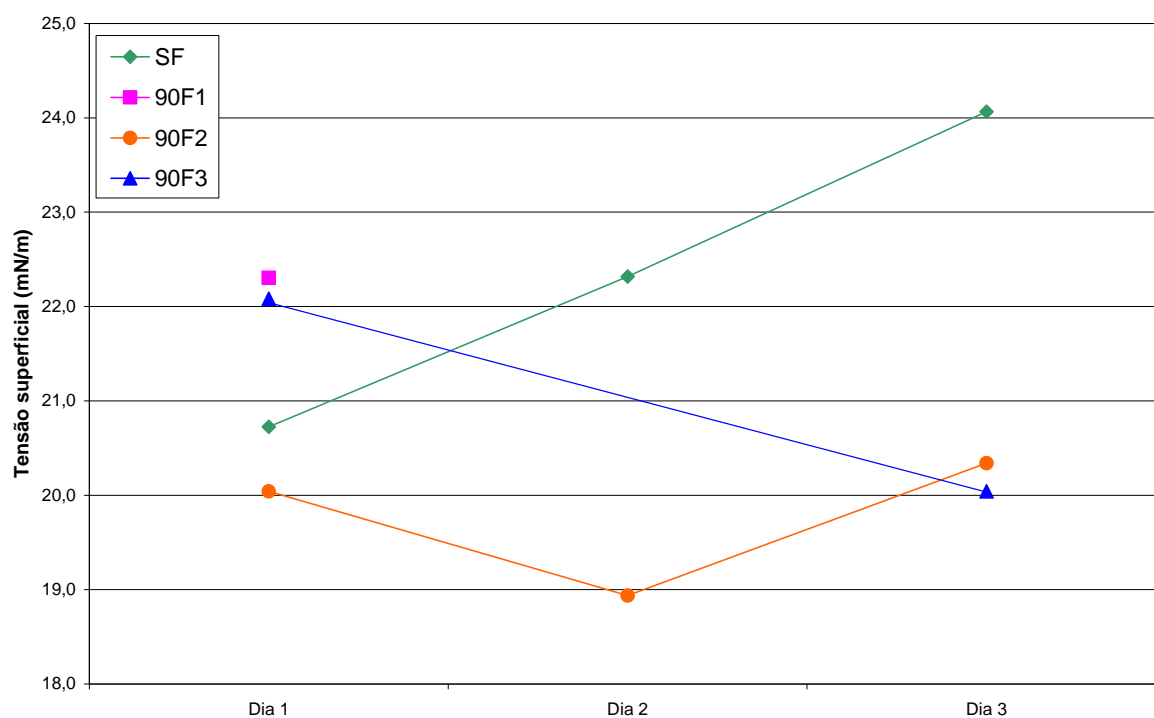


Figura 51 – Gráfico da evolução da tensão superficial das soluções com 90% em massa molar de agente modificador.

5.2 XEROGÉIS

5.2.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS

Os xerogéis foram produzidos conforme a descrição do processo no item 4.2. Todas as amostras assumiram formas cilíndricas e foram obtidos materiais duros e transparentes, exceto as amostras 10F3 e 40F3, que trincaram e se quebraram em pequenos pedaços, apesar de serem muito duros e as amostras SF3 e 90F3 que se mostraram opacas. Ainda, as amostras da formulação F3, demonstraram pequena sinérese, ou seja, tiveram pouca redução em suas dimensões originais.

Uma série de amostras foi seca a temperatura ambiente por 30 dias. Essas amostras foram embaladas em sacos plásticos de polietileno, rotuladas e guardadas em um recipiente plástico de fechamento hermético. Quando essas amostras foram retiradas do recipiente e do saco plástico, verificou-se a formação rápida de trincas longitudinais, demonstrando uma

sensibilidade ao ambiente exterior aos pacotes plásticos. Porém, ao serem guardados nos sacos plásticos esses materiais se regeneraram e os tarugos de xerogéis, após alguns minutos, se tornavam livres de quaisquer trincas visíveis. Verificou-se mesmo ao microscópio que não havia quaisquer trincas aparentes. É importante, ressaltar que essas trincas geram barulhos relativamente altos, e sente-se um pulsar ao segurar as amostras quando estão trincando.

Para documentar essa propriedade dos xerogéis, foi realizado o seguinte experimento: retirava-se o tarugo dos sacos plásticos e registrava-se fotograficamente a evolução do trincamento por 10 segundos. Em seguida, eles eram recolocados nos sacos e observava-se em intervalos de 1 minuto a recuperação do material. Após a regeneração realizava-se outra fotografia do material completamente livre das trincas registradas inicialmente.

Na amostra 10F1, verifica-se pela Figura 52, que o tempo de exposição gerou apenas uma trinca, e que após 1 minuto de guardada no saco plástico, já não se notava qualquer trinca existente. Nas fotografias tiradas da amostra 40F1, Figura 53, e da amostra 90F1, Figura 54, observa-se a formação de duas trincas, sendo que as da 90F1 começam nas extremidades opostas. Já na 40F1 as trincas começam pelo mesmo lado, porém, a segunda trinca segue pela superfície cilíndrica quase desprendendo uma lasca do tarugo. Na amostra 10F2, Figura 55, vê-se uma trinca maior que a trinca da 10F1, podendo ser explicada pela alteração da composição.

A possível explicação para essa propriedade regenerativa das amostras é que apesar das amostras terem sido secas ao ar ambiente, o solvente não teria sido evaporado por completo, e ao enclausurarem-se as amostras os solventes se concentravam nos poros dos materiais. Mas, ao serem expostas novamente ao ar ambiente, os solventes evaporavam-se rapidamente e de forma desigual nos poros, ocasionando variações nas pressões capilares dos poros, forçando-os e causando rupturas nas paredes e gerando as trincas no xerogel (Brinker e Scherer, 1990).



Figura 52 – Fotos da trinca e do xerogel regenerado da amostra 10F1, respectivamente. Em detalhe a indicação da trinca ocasionada em 10 segundos de exposição ao ar.

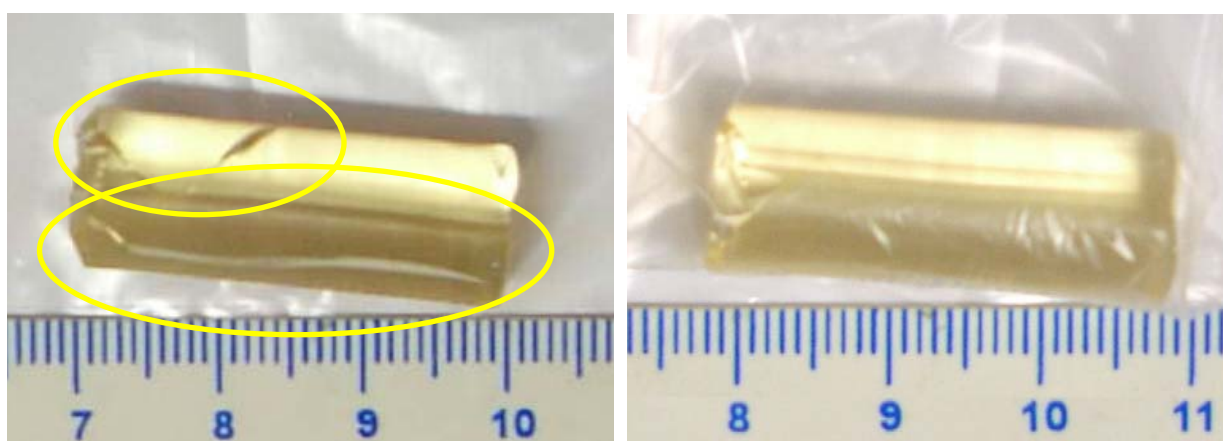


Figura 53 – Fotos da trinca e do xerogel regenerado da amostra 40F1, respectivamente. Em detalhe, as indicações das trincas ocasionadas em 10 segundos de exposição ao ar.



Figura 54 – Fotos da trinca e do xerogel regenerado da amostra 90F1, respectivamente. Em detalhe, as indicações das trincas ocasionadas em 10 segundos de exposição ao ar.

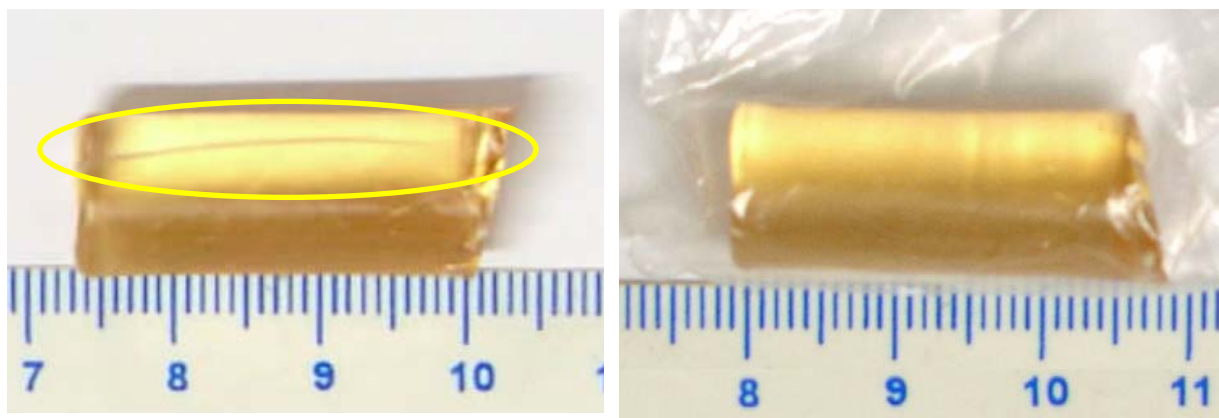


Figura 55 – Fotos da trinca e do xerogel regenerado da amostra 10F2, respectivamente. Em detalhe, as indicações das trincas ocasionadas em 10 segundos de exposição ao ar.

5.2.2 ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As Figuras 57, 58 e 59 mostram a evolução dos espectros vibracionais na região do infravermelho com as formulações utilizadas para este estudo. Todos os espectros apresentam com maior ou menor intensidade bandas de absorção entre 3100 e 3700 cm^{-1} referentes às vibrações de estiramento de OH composta de diversas bandas de grupos OH diferentes. Entre esses, pode-se destacar os mais importantes (Nocún et al., 2005): ligações de hidrogênio entre grupos OH e grupos alcoólicos ($3300 - 3600\text{ cm}^{-1}$); água fisicamente adsorvida ($3300-3650\text{ cm}^{-1}$); grupos OH terminais ($\sim 3700\text{ cm}^{-1}$); grupos silanóis Si-OH (3700 cm^{-1}); cadeias hidroxílicas de Si-OH ($3200-3650\text{ cm}^{-1}$). Observa-se que nas Figuras 58 e 59, quanto maior o conteúdo orgânico menor a intensidade da banda de 3100 a 3700 cm^{-1} , isso se deve ao fato dos grupos orgânicos serem hidrofóbicos e, assim, diminuem a quantidade de água adsorvida nas amostras. Quanto às quantidades do conteúdo do material orgânico modificador, ainda, pode-se observar os picos posicionados na região de 2900 a 3000 cm^{-1} atribuídos às vibrações de estiramento das ligações C-H de CH_2 e CH_3 , que também evoluem de acordo com a quantidade material orgânico colocada no híbrido. Ressalta-se que na série F1 verifica-se que os picos dessas ligações só ficam um pouco evidentes na amostra 90F1.

Ainda, é possível visualizar picos de vibrações de hidroxilas adsorvidas na região de 1635 cm^{-1} , que se mostram bem mais intensas nas amostras da série F1, vide Figura 56. (Nocun et al., 2005).

Todos os espectros apresentaram três bandas de absorção forte que são referentes à rede

de sílica (SiO_2), em torno de 1220-1080, 810 e 460 cm^{-1} . A banda entre 1200 e 1080 cm^{-1} é devido ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si de SiO_4 tetraédrico, associado com o movimento do oxigênio no estiramento assimétrico. A banda em 810 cm^{-1} é devido ao estiramento simétrico Si-O-Si e a banda a 460 cm^{-1} atribuída ao modo de vibração de deformação O-Si-O. A banda a 950 cm^{-1} é devido à contribuição do estiramento da ligação Si-OH.

Nas regiões em torno dos números de onda 580, 1450 e 1600 cm^{-1} dos espectros das séries F2 e F3 são atribuídos a vibrações de deformação e estiramento das ligações C=H do grupo Si-CH=CH₂, evidenciando ligações da estrutura de sílica modificada por agentes orgânicos. (Lana, 1994; Ou e Seddon, 1997).

O pico que aparece em todos os espectros em 1650 cm^{-1} é devido ao etanol residual e/ou água molecular, que se sobrepõem aos picos de estiramento de CH=CH do grupo acrilato, nas séries F1 e F2. Mas, na série F3, devido à hidrofobicidade das amostras, não há sobreposição em função da água ou etanol (Lana, 1994; Bonilla et al., 2006).

Para o grupo F2, na Figura 57, aparece outro pico próximo a 1700 cm^{-1} e para o grupo F3 esse pico se intensifica com o aumento da razão TMSPM/TEOS, que pode ser atribuído as bandas de C=O do grupo acrilato (Rubio et al., 2005).

Na Figura 58, picos na região de 1470 cm^{-1} se mostram visíveis em relação aos demais espectros e podem ser atribuídos a vibração de CH ligado em (Si)O-CH₃. Esses picos não estão evidentes nas séries F1 e F2, pois podem estar encobertos por sinais das ligações CH-CH na região vizinha (Nocun et al., 2005).

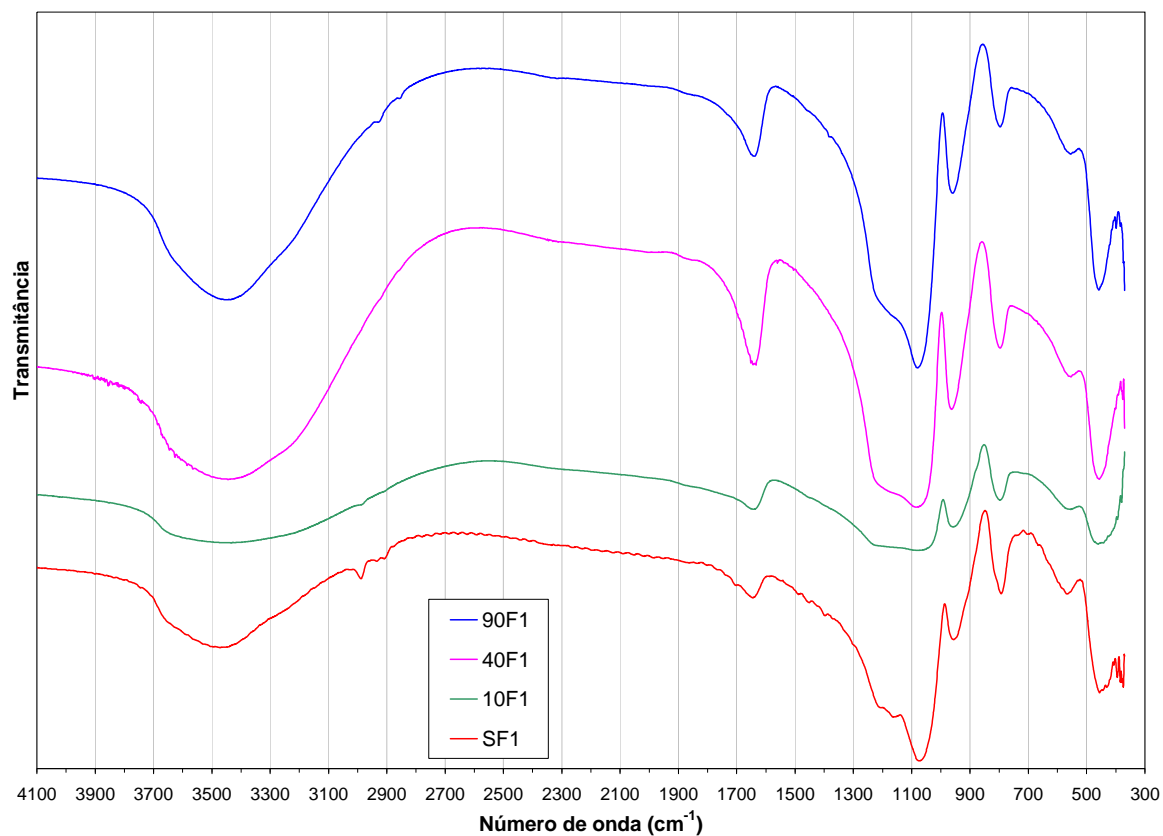


Figura 56 – Espectro de transmissão de FTIR dos xerogéis produzidos pela solução F1.

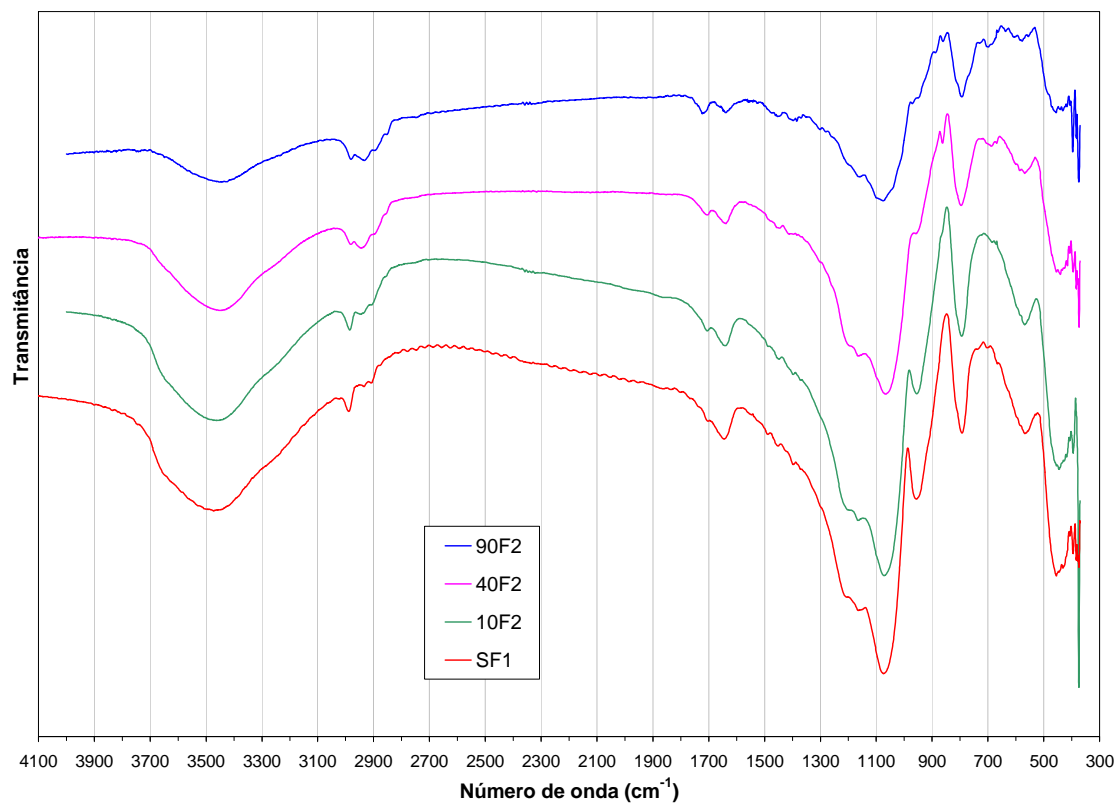


Figura 57 – Espectro de transmissão de FTIR dos xerogéis produzidos pela solução F2.

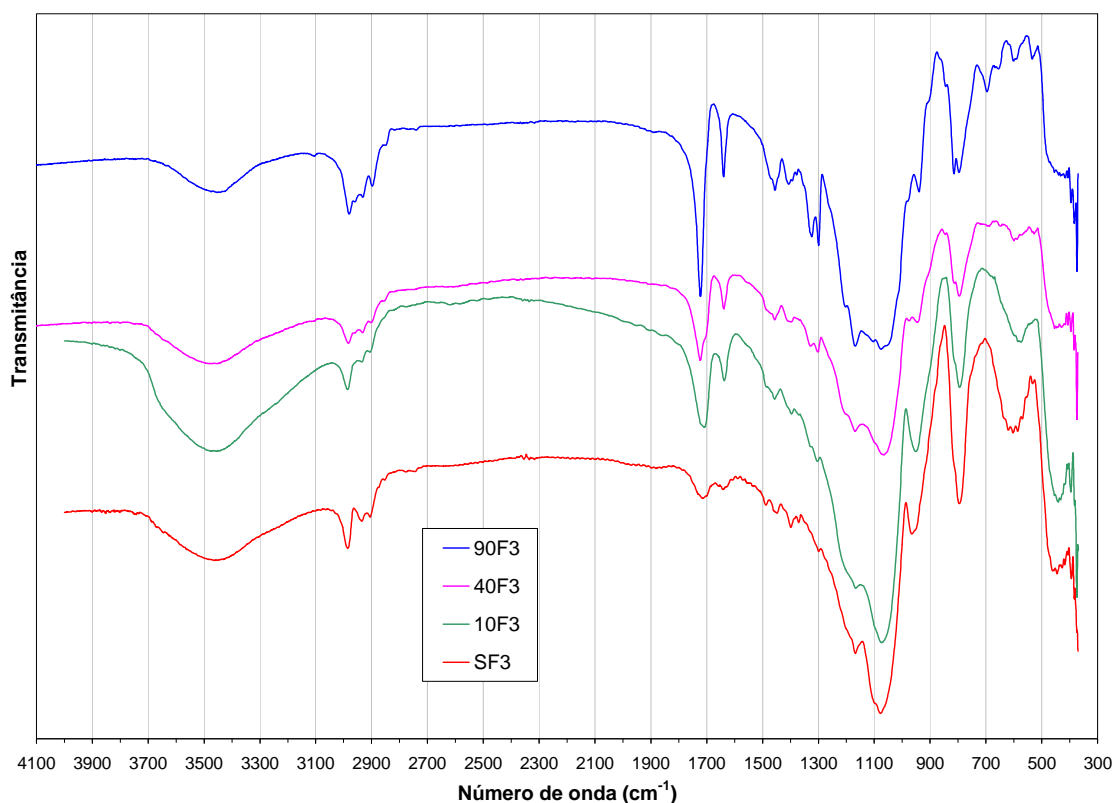


Figura 58 – Espectro de transmissão de FTIR dos xerogéis produzidos pela solução F3.

5.2.3 ANÁLISE TÉRMICA

As análises térmicas das amostras foram focadas, principalmente, nas análises termogravimétricas, para se ter uma avaliação das perdas que poderiam ser geradas aos ORMOSILs ao longo dos tratamentos térmicos. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio.

As variações termogravimétricas dos xerogéis produzidos pelas soluções de formulação F1 podem ser observadas na Figura 59. Ocorrem perdas de massa dos géis, principalmente em duas faixas de temperatura, uma entre 50 e 150°C e outra a taxa constante de 150 até 550°C. As perdas na faixa de 50 a 150°C estão vinculadas à perda de água adsorvida ao material e, também, à decomposição do AMA. A decomposição do AMA acontece por volta de 110°C, segundo a FISPQ, o que indica que o AMA não estava ligado diretamente à rede do gel, mas sim apenas adsorvido. A outra faixa de temperatura de perdas está diretamente ligada aos demais compostos orgânicos que compõem os géis, como os radicais orgânicos do alcóxido e solventes.

Os materiais oriundos das soluções F2 apresentam comportamentos diversos aos da

solução F1, como pode se ver na Figura 60. Há três faixas de temperaturas principais, para as perdas de massa dos xerogéis dessa formulação: de 50 a 150; de 220 a 370; e de 390 a 620°C. Essas faixas de temperatura correspondem respectivamente à perda de água, perda de substâncias orgânicas não ligadas à rede de gel, e à perda/decomposição de substâncias orgânicas ligadas na rede do xerogel. A solução 90F2 possui pequena concentração de água adsorvida em comparação aos demais géis da formulação.

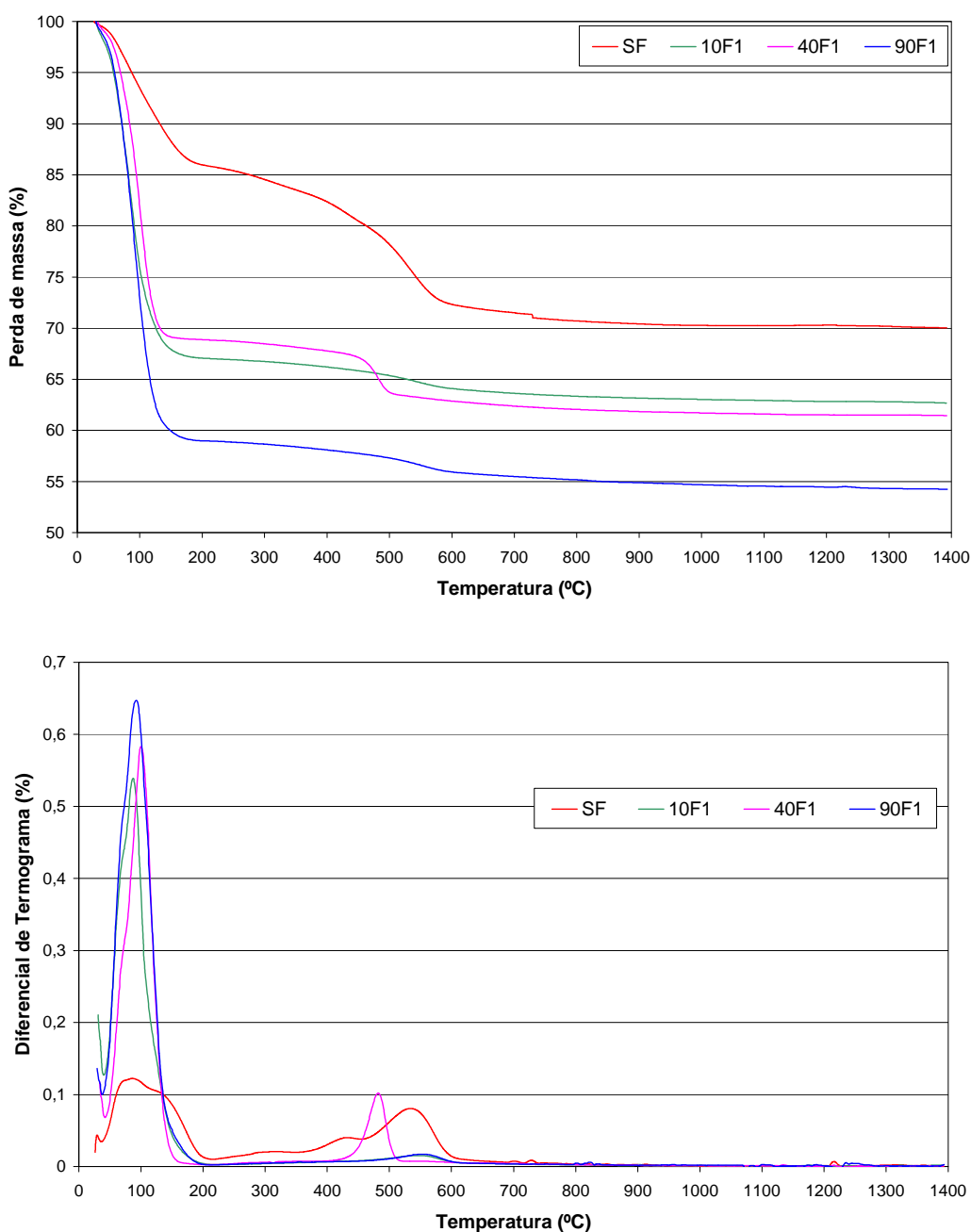


Figura 59 – Gráficos da análise termogravimétrica dos xerogéis da solução F1.

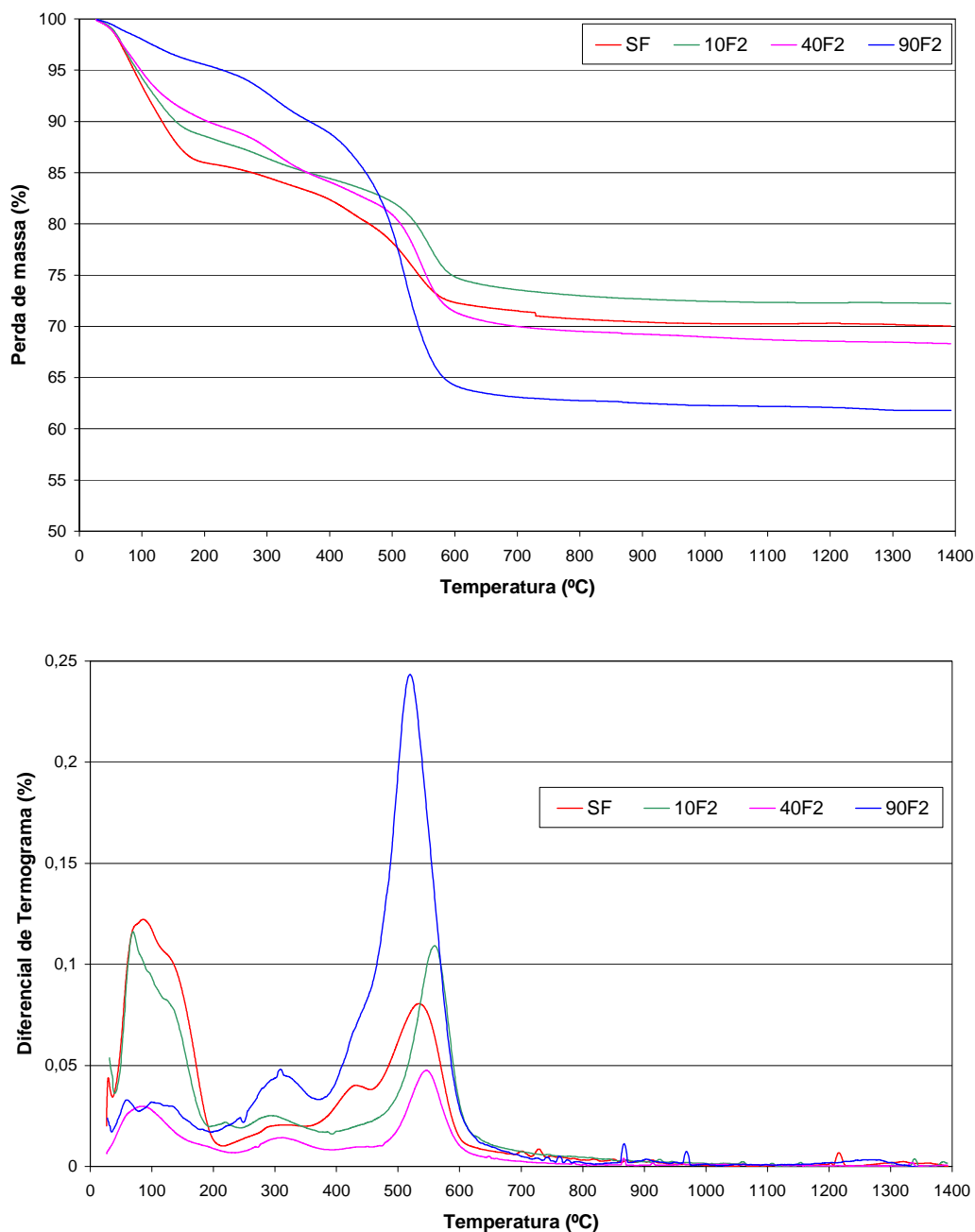


Figura 60 – Gráficos da análise termogravimétrica dos xerogéis da solução F2.

Os xerogéis da solução F3 se comportam de maneira diferente em comparação aos demais xerogéis. Têm a menor quantidade de água adsorvida, principalmente a 90F3, pois com maior quantidade de componentes orgânicos o material tende a ser mais hidrofóbico do que os outros xerogéis. Na terceira faixa de temperatura, se vê um desdobramento das perdas em duas faixas de temperatura. Esse desdobramento pode ser explicado pela perda inicial do AMA e da parte orgânica do TMSPM, que têm uma sensibilidade maior a temperatura, e a posterior saída e reorganização estrutural da sílica é indicada no pico posterior.

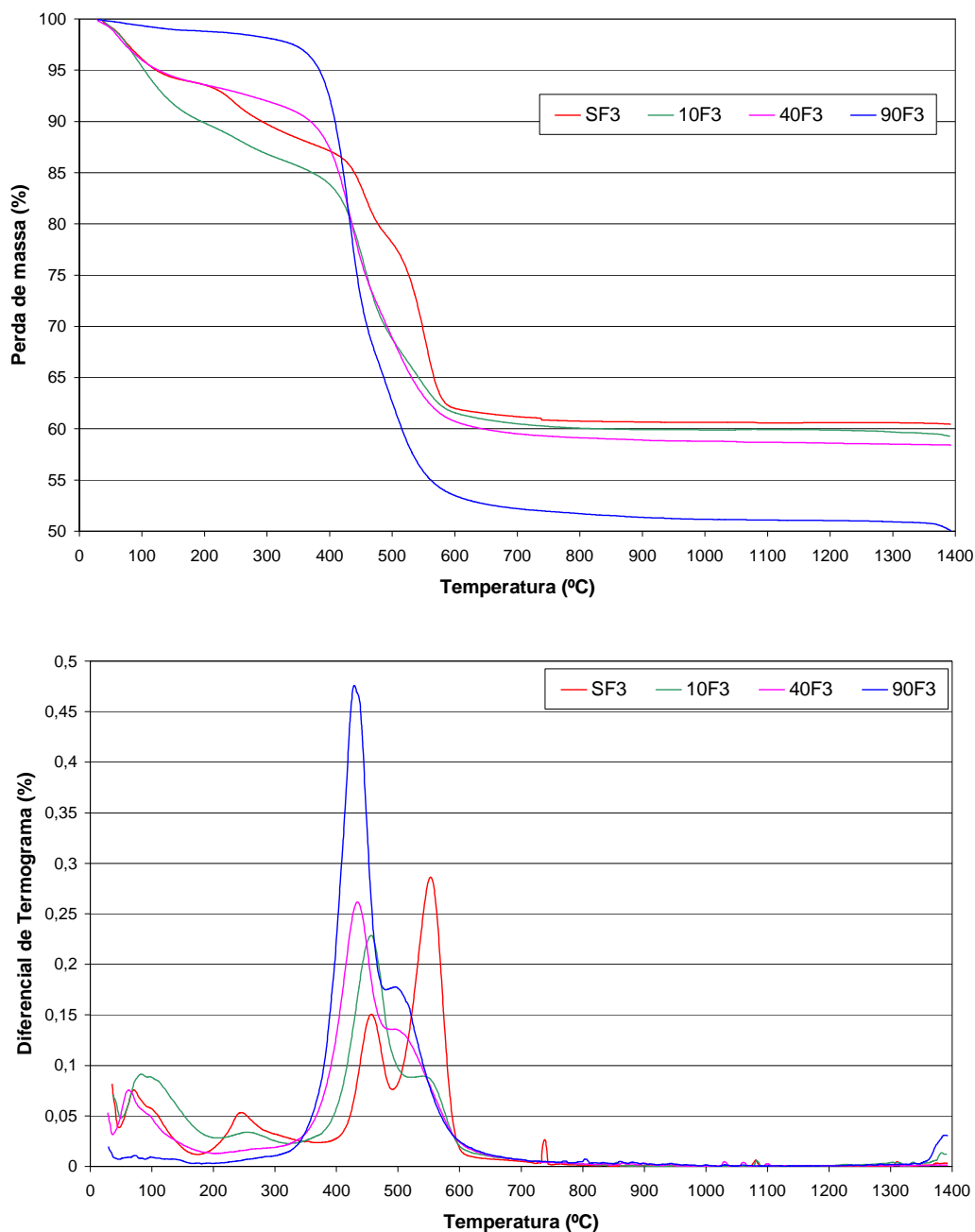


Figura 61 – Gráficos da análise termogravimétrica dos xerogéis da solução F3.

Verificou-se ao longo do trabalho, que os xerogéis das soluções F1 e F2 tinham comportamentos higroscópicos. Sendo assim, fez-se um processo de secagem e prevenção para evitar a adsorção de água do material para evitar interferências em análises de caracterização. A curva apresentada na Figura 62 mostra que um gel da solução 10F2 pôde reter até cerca de 35% de umidade adsorvida em sua rede.

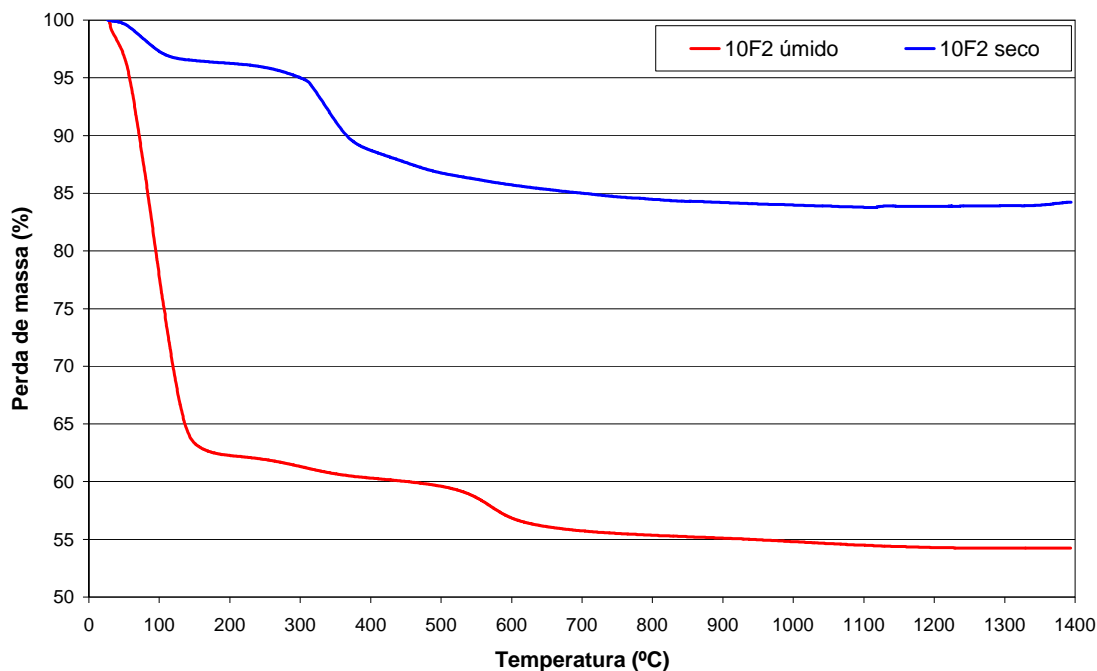


Figura 62 – Gráfico da análise termogravimétrica dos xerogéis da solução 10F2, antes e após o processo de secagem.

5.2.4 ADSORÇÃO GASOSA

Primeiramente, foi retirada uma quantidade dos xerogéis que, em seguida, foram moídos em gral de ágata, produzindo um pó de aparência esbranquiçada. Esse pó foi tratado termicamente a 90°C sob vácuo, para não alterar as características dos materiais, e encaminhado para análise.

A Figura 63 mostra as isotermas da série F1 que indicam, conforme a classificação de BDDT e de Boer, que são materiais mesoporosos, com poros na forma de vidro de tinta (*ink bottle*), e a amostra SF tem característica de material micro poroso. Já na série F2 (Figura 64), verifica-se que o material se comporta como micro poroso. A exceção fica com a amostra 90F2 que se comporta como um material não poroso. Comportamento de material não poroso também é uma característica observada para a série F3, conforme indica as isotermas na Figura 65. Ressalta-se que na Figura 65, não se faz uma comparação aos materiais da amostra SF, pois o volume adsorvido por SF é da ordem de 70 vezes maior que as amostras da série F3.

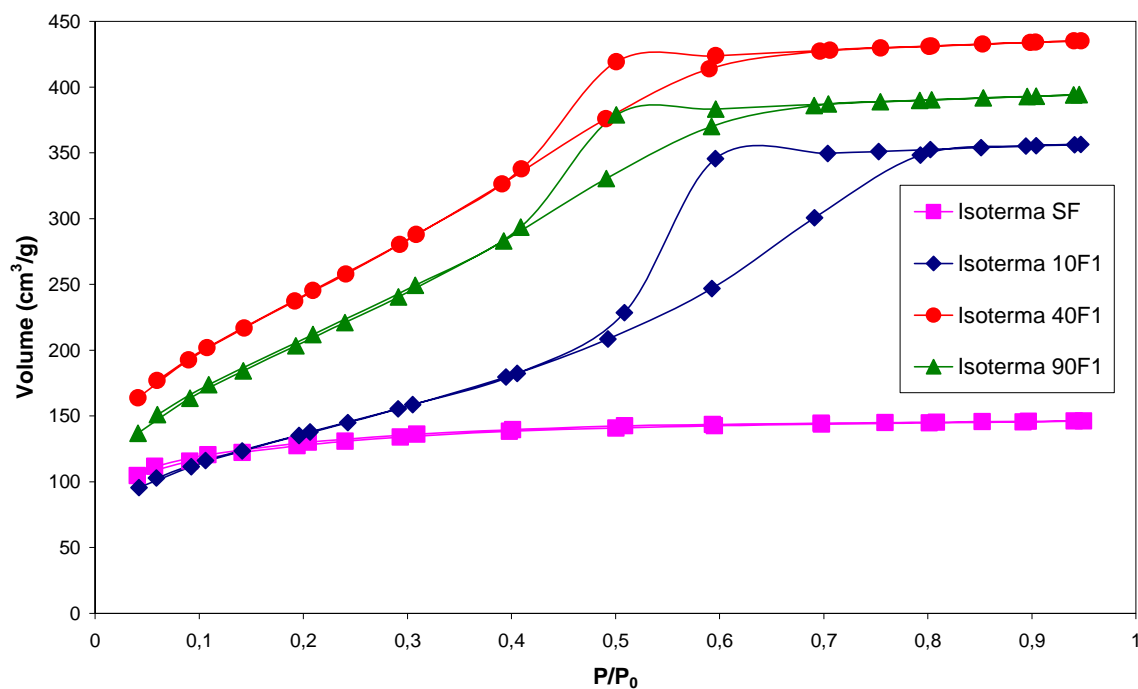


Figura 63 – Isoterma de adsorção gasosa para a série F1.

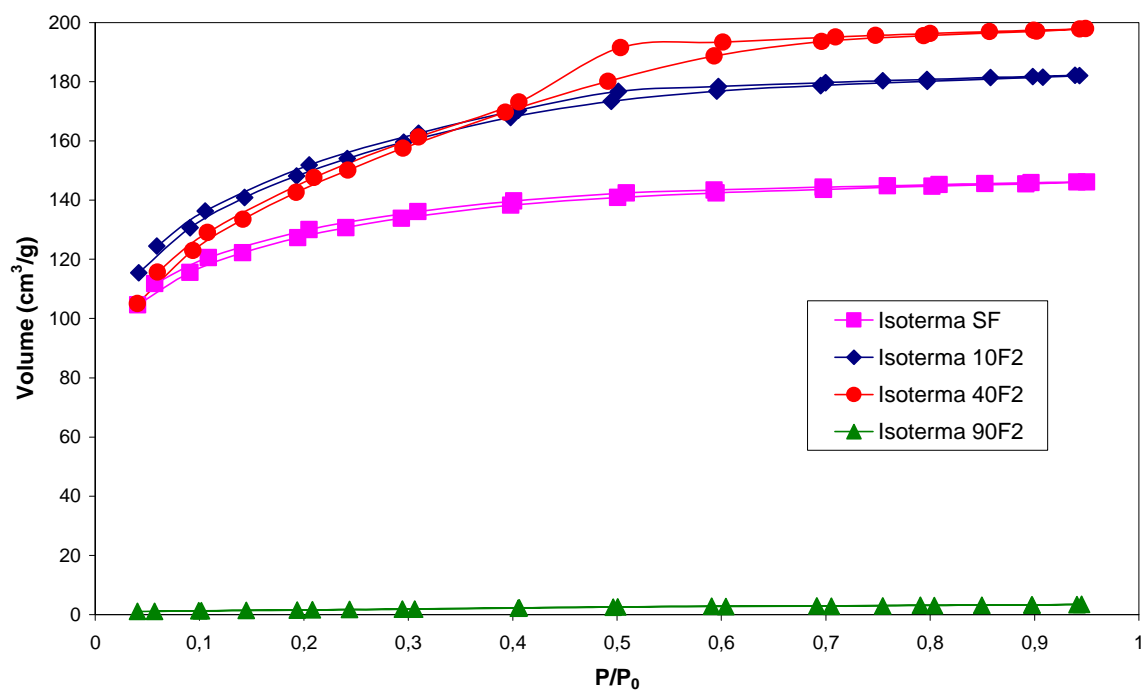


Figura 64 – Isoterma de adsorção gasosa para a série F2.

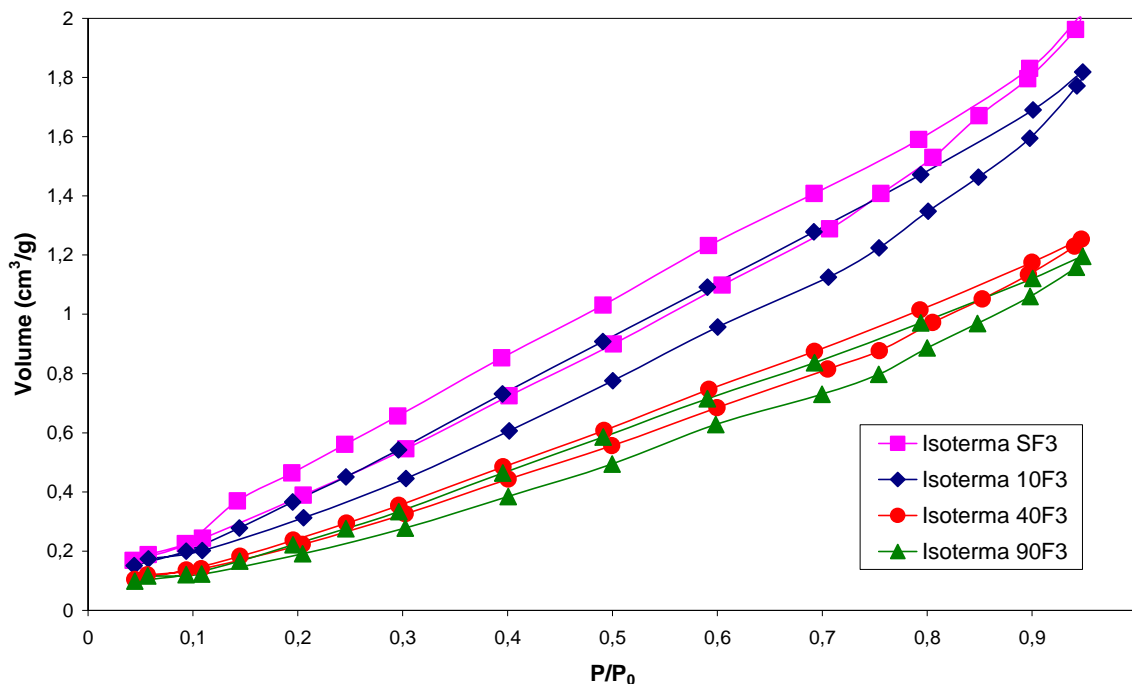


Figura 65 – Isoterma de adsorção gasosa para a série F3.

Utilizando-se o software Autosorb 1, incluso no equipamento de adsorção gasosa, foi possível, através dos dados coletados, calcular usando as técnicas indicadas: a área superficial – método de multiponto BET; volume poros – BJH; tamanho médio dos poros e sua distribuição – BJH; e fractalidade - NK e FHH, a fim de verificar as alterações morfológicas dos monólitos obtidos. Os valores obtidos estão resumidos na Tabela 16.

Tendo-se obtido os valores das áreas superficiais específicas pelo método multiponto BET, gerou-se o gráfico apresentado na Figura 66. As linhas usadas no gráfico servem apenas como guias para os olhos. Para a formulação da série F1 o aumento da concentração do agente modificador da rede de sílica provocou um aumento na porosidade do xerogel produzido. Isso pode ser atribuído ao fato do AMA não estar inserido na rede do gel e, por isso, fazer com que o poro seja o local onde o ácido fica “alojado” no processo de gelificação e, posteriormente, fique adsorvido na superfície dessas áreas. Esta é uma característica de ORMOSIL's tipo I. Para se determinar a melhor relação porosidade e concentração de agente modificador são necessários estudos mais aprofundados. Para a série F2, há pouca variação textural na contribuição do TMSPM entre concentrações de 10 e 40%, porém com 90% de concentração o gel obteve poucos poros. Essa alteração no comportamento pode ser explicada pelo fato de que com o aumento do teor do agente modificador as ligações cruzadas entre os componentes da rede do gel aumentam significativamente, ocasionando em poucos poros detectáveis à adsorção gasosa.

Tabela 16 – Tabela resumo dos valores calculados das amostras analisadas por adsorção gasosa pelo software Autosorb 1. Cada propriedade calculada tem a sua técnica indicada.

AMOSTRAS	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m ² /g)	VOLUME TOTAL DE PORO (cm ³ /g)	TAMANHO MÉDIO DE PORO (φ/Å)	FRACTALIDADE	
	Multi BET	BJH	BJH	NK	FHH (com tensão superficial)
SF	415	0,1133	15	<i>4,12</i>	2,73
10F1	493	0,5643	46	<i>2,75</i>	2,48
40F1	892	0,685	37	<i>3,04</i>	2,44
90F1	770	0,6362	37	<i>3,00</i>	2,41
10F2	496	0,1835	15	<i>3,88</i>	2,64
40F2	494	0,2423	15	<i>3,54</i>	2,56
90F2	6	0,0052	37	<i>3,01</i>	2,37
SF3	3	0,0038	29	<i>2,88</i>	1,42
10F3	2	0,0027	29	<i>2,68</i>	1,72
40F3	1	0,0024	29	<i>2,66</i>	1,67
90F3	1	0,0022	29	<i>2,63</i>	1,67

* Os valores em *itálicos* indicam valores sem significado físico.

Observa-se, que tanto a série F1 e F2 obtiveram áreas superficiais específicas superiores aos dos géis sem modificação. Já para a série F3, em todas as concentrações de agentes modificadores houve alterações nas áreas superficiais em relação à solução padrão de sílica. As soluções sempre geraram xerogéis que se comportavam como materiais densos e de porosidade extremamente baixas, mesmo a de sílica com catalisador substituído, a formulação TSF3. As reações catalisadas pelo AMA se mostraram muito rápidas, talvez, por esse ter agido como agente de polimerização do TMSPM. Este fato sugere o crescimento da rede de forma mais rápida por ocorrer a reação de condensação e a de polimerização ao mesmo tempo. Quanto ao TSF3, o AMA pode ter alterado a velocidade das reações de condensação por ser um catalisador hidrofóbico. Assim, não precisaria da água para poder catalisar as reações e disporia mais água para as reações de hidrólise, ou seja, teria mais água para ocorrer às reações sol-gel, propiciando a produção da rede do gel mais rápida do que quando se usa o ácido clorídrico.

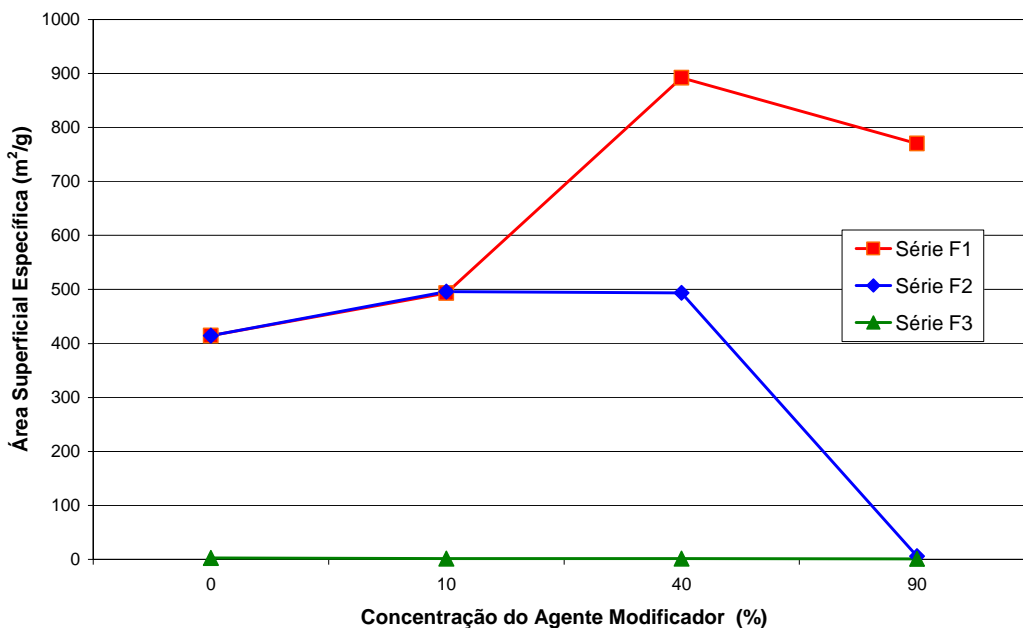


Figura 66 – Gráfico da área superficial específica obtida pelo método BET em função da concentração dos agentes modificadores de ORMOSIL's.

O volume de poros dos xerogéis indica uma distribuição média dos poros em sua superfície, que contribuem para o aumento da área superficial. Dessa forma, utilizando os dados apresentados na Tabela 16, construiu-se o gráfico da Figura 67, indicando a evolução do volume de poros dos xerogéis em função do teor de agentes modificadores de rede. As linhas são apenas guias para os olhos. A série F1 tem um aumento significativo no volume dos poros, indicando uma grande presença de poros de tamanho meso, mostrando que o AMA influenciou na quantidade de poros maiores formados no material. Já para a formulação F2, verifica-se que para os teores de 10 e 40% de agentes modificadores há um aumento gradativo no volume dos poros, podendo indicar uma presença de mesoporos, além dos microporos. Na concentração de 90% vê-se que o volume de poros é baixo, indicando o comportamento de um material não poroso, semelhante ao comportamento da série F3.

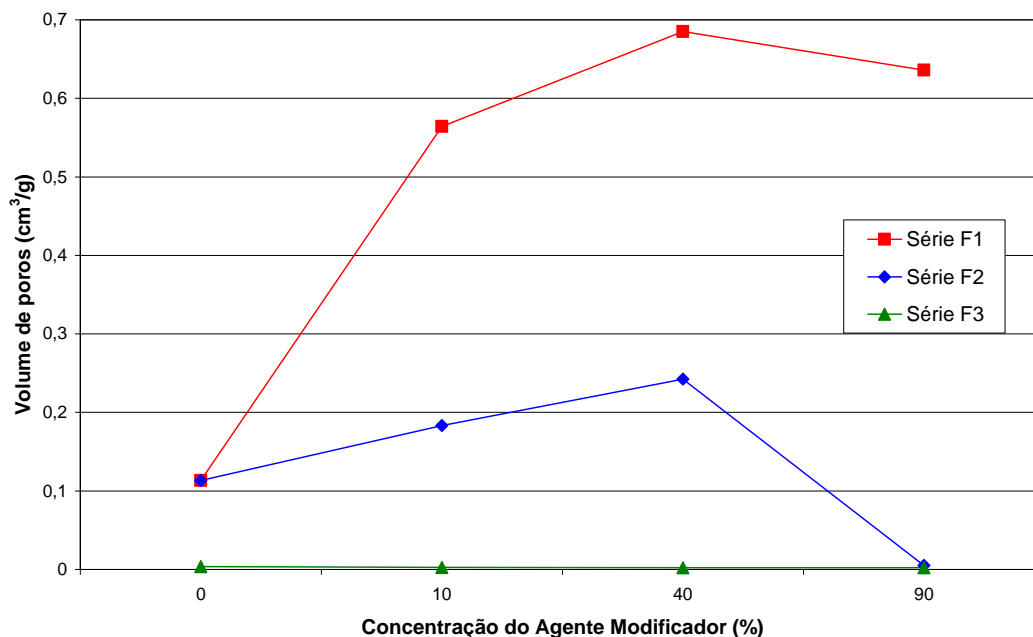


Figura 67 – Gráfico do volume de poros obtido pelo método BET em função da concentração dos agentes modificadores de ORMOSIL's.

Avaliando-se a distribuição do tamanho médio de poros dos xerogéis com relação ao tamanho dos poros têm-se as Figuras a seguir. Para os géis das soluções de formulação F1, a Figura 68 mostra que os géis preparados possuem a maior parte da população de poros na faixa de mesoporos, mas, ainda assim, possui uma grande quantidade de microporos. Na Figura 69, verifica-se que os materiais preparados a partir das soluções F2, são de natureza microporosa, tendo uma alta concentração desse tipo de poro. Em detalhe da Figura 69, vê-se o comportamento da solução 90F2, que apesar de possuir uma baixa quantidade de poros, estes se concentram mais na faixa dos microporos, próximo ao limite. Da mesma forma, nos géis produzidos pelas soluções de formulação F3, os poucos poros encontrados se concentram no limite entre os microporos e os mesoporos, tendendo mais aos mesoporos. A explicação para esses padrões de comportamentos dos géis produzidos pelas soluções das diferentes formulações segue a mesma utilizada para avaliação das isotermas de adsorção e dessorção.

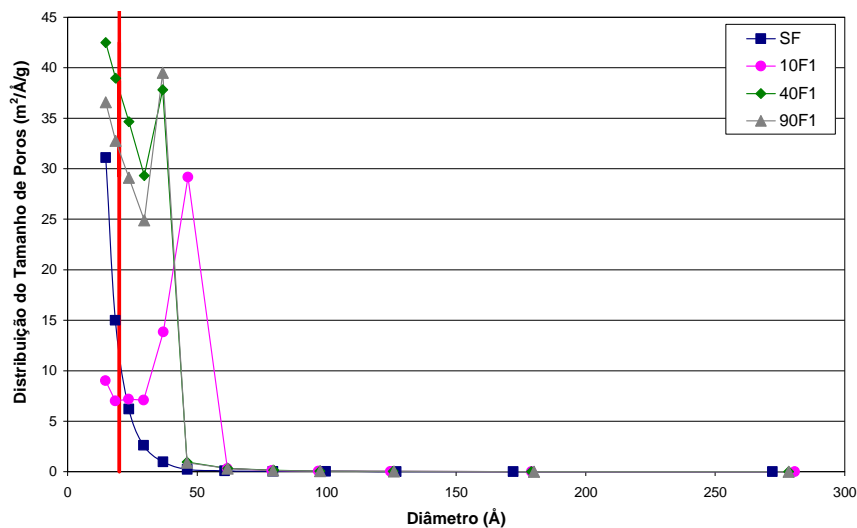


Figura 68 – Gráfico da distribuição de poros para os xerogéis da formulação F1, a linha vermelha indica o limite entre microporos e mesoporos.

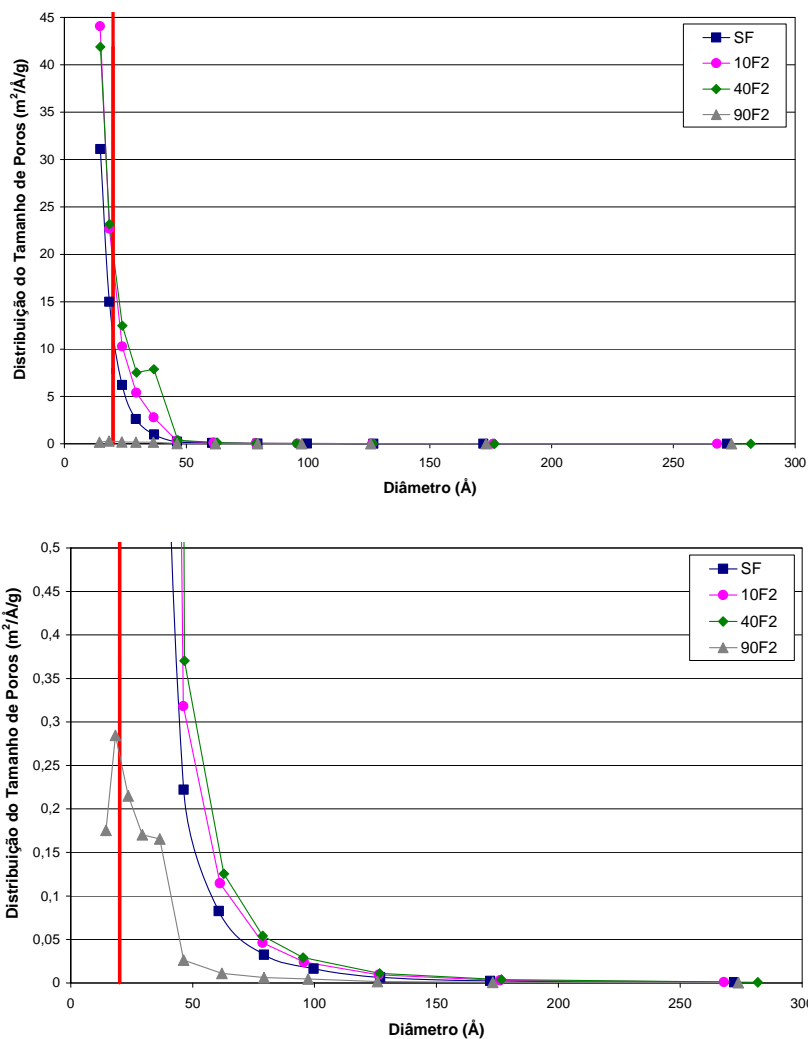


Figura 69 – Gráfico da distribuição de poros para os xerogéis da formulação F2, a linha vermelha indica o limite entre microporos e mesoporos. O segundo gráfico apresenta em detalhe a distribuição de poros da solução 90F2.

O método NK de análise de fractalidade, que utiliza apenas os mesoporos nos cálculos (Neimark e Unger, 1993), não pôde produzir resultados com significado físico, mesmo para os géis da solução F1, por esses terem uma quantidade significativa de microporos. Já o método FHH, que é um método empírico, não foi adequado para se fazer uma avaliação dos géis da solução F3, por esses serem considerados materiais densos pela técnica. Portanto, os comportamentos dos géis das soluções F1 e F2 são observados na Figura 71, e são consistentes com a teoria de Huang et al. (2002), quando as formulações são analisadas individualmente ou comparativamente. Quanto maior a concentração de agentes modificadores, menores são as suas porosidades, e a sua fractalidade diminui. A explicação origina-se do fato que o TMPMS como agente modificador tende a aumentar as ligações das redes de géis diminuindo o tamanho e quantidade dos poros. Quanto a AMA, a sua modificação está na superfície do material, pois ficando adsorvido na superfície esse agente diminui, também, os tamanhos de poros e a porosidade.

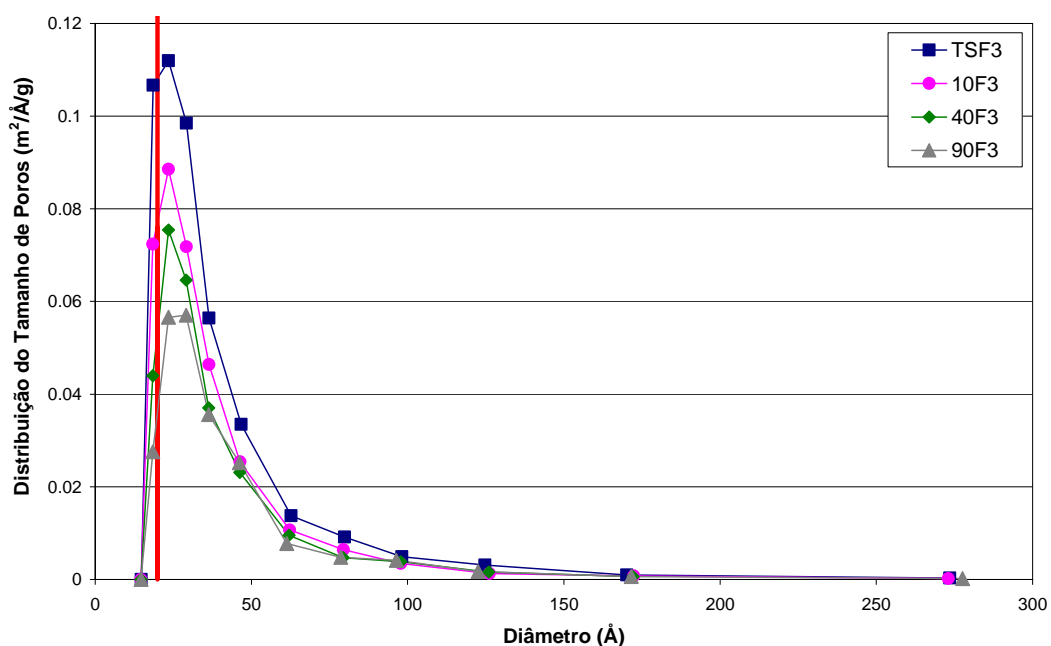


Figura 70 – Gráfico da distribuição de poros para os xerogéis da formulação F3, a linha vermelha indica o limite entre microporos e mesoporos.

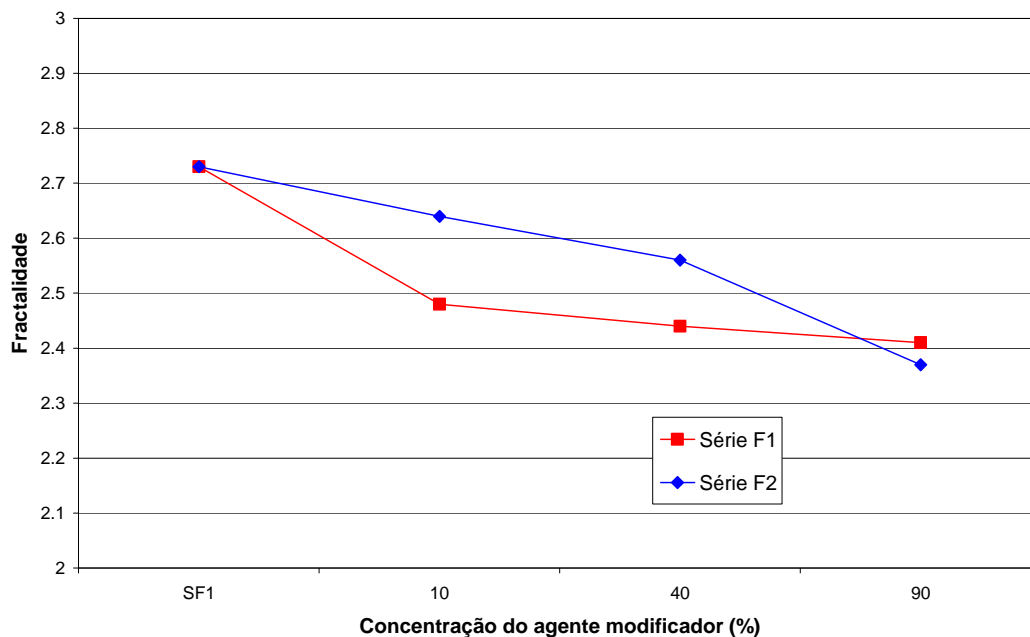


Figura 71 – Gráfico da fractalidade em função da concentração dos agentes modificadores de ORMOSIL's.

5.2.5 MICROSCOPIAS

Ao se iniciar uma avaliação topográfica da superfície dos materiais produzidos, verificou-se a presença de fibras de escalas microscópicas nos materiais. Inicialmente, pensava-se que eram produtos do processo de moagem, mas em análises fotográficas verificou-se que se tratava de fibras com formas cilíndricas, semelhantes a agulhas, ou tubos. Na Figura 72 é apresentada uma micrografia obtida em um microscópio óptico da amostra SF, por transmissão de luz, mostrando uma série de formas e tamanhos diferentes de espaços livres. Estes espaços indicam a saída de fibras, como é mostrada no centro superior da Figura 73, e melhor detalhado em outra amostra SF, obtida por reflexão de luz, apresentada na Figura 74. Outras imagens identificaram fibras presas a blocos sólidos, como mostra a Figura 75. O método de observação por reflexão foi utilizado para visualizar detalhes internos que alguns fragmentos encontrados, que não foram possíveis de serem observados por transmissão.

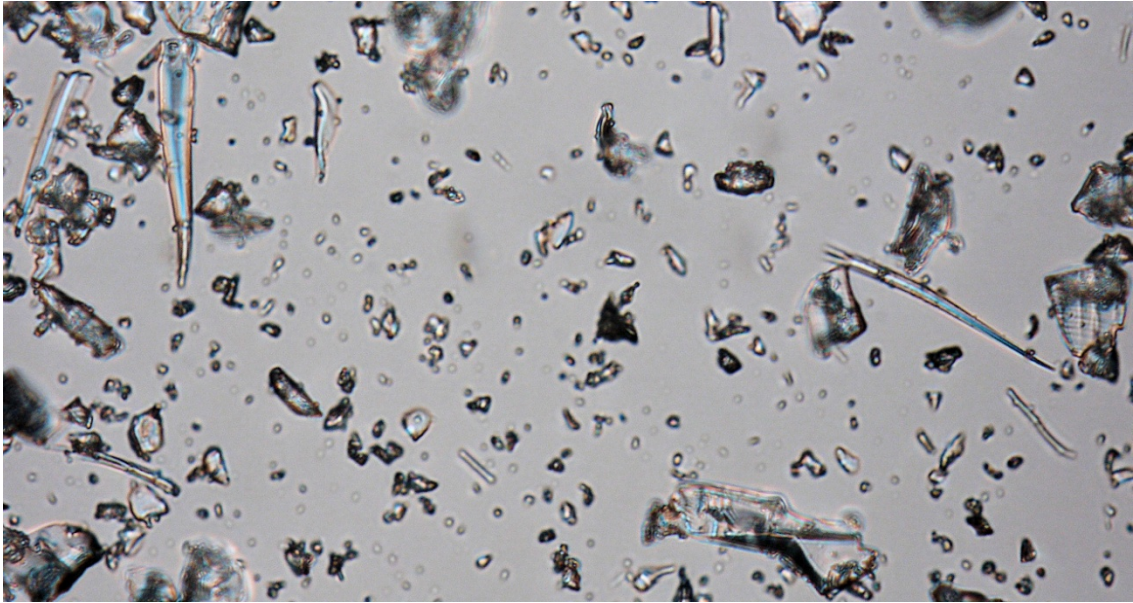


Figura 72 – Micrografia óptica de transmissão da amostra SF, indicando a presença de fibras de diversas formas e tamanhos. Ampliação de 10 X.



Figura 73 – Micrografia óptica de transmissão da amostra SF, indicando a presença de fibras de diversas formas e tamanhos. Ampliação de 20 X.

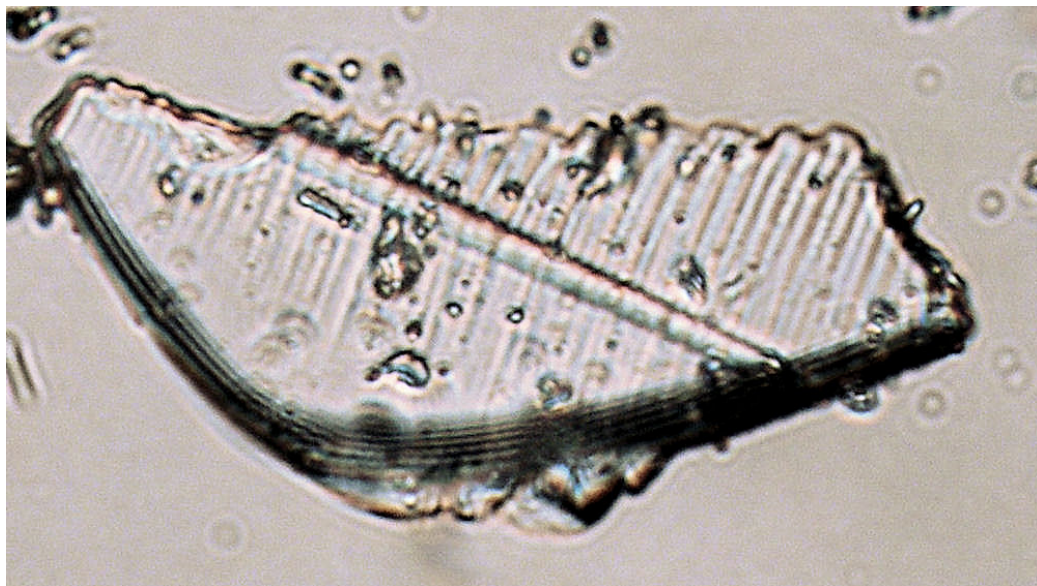


Figura 74 – Micrografia óptica de reflexão da amostra SF, indicando a presença de espaços de fibras dentro de pedaços das amostras. Ampliação de 40 X.

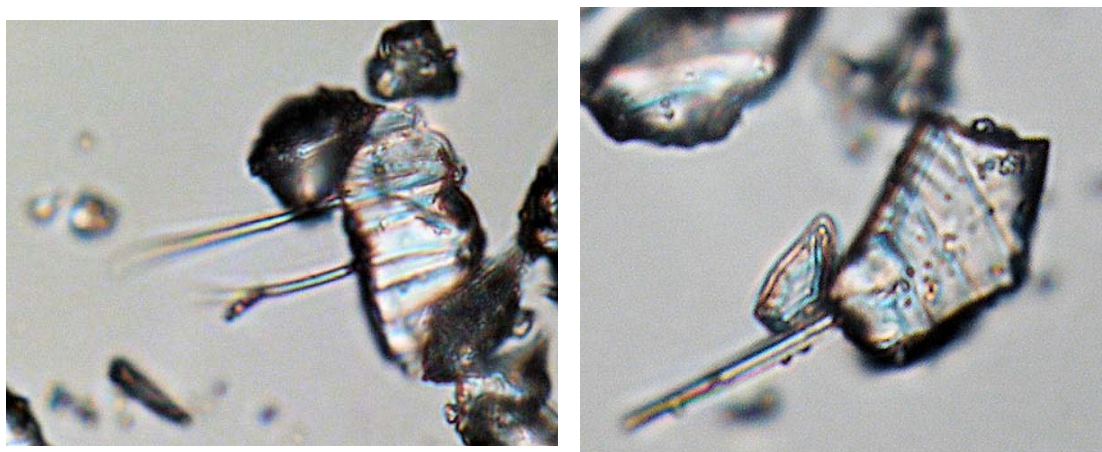


Figura 75 – Micrografia óptica de transmissão da amostra SF, indicando a presença de fibras presas em blocos das amostras. Ampliação de 40X.

Entre as formas das fibras verificou-se a presença de fibras unidas, na forma de bifurcações (Figura 76, letra A) e na forma de raízes (Figura 76, letra B). Dessa maneira, pode-se concluir que essas fibras foram formadas no interior de poros, posterior a gelificação da maior parte do sol, ou então, seria a inclusão de uma rede de gel com alta viscosidade pela maior parte do sol com viscosidade menor.

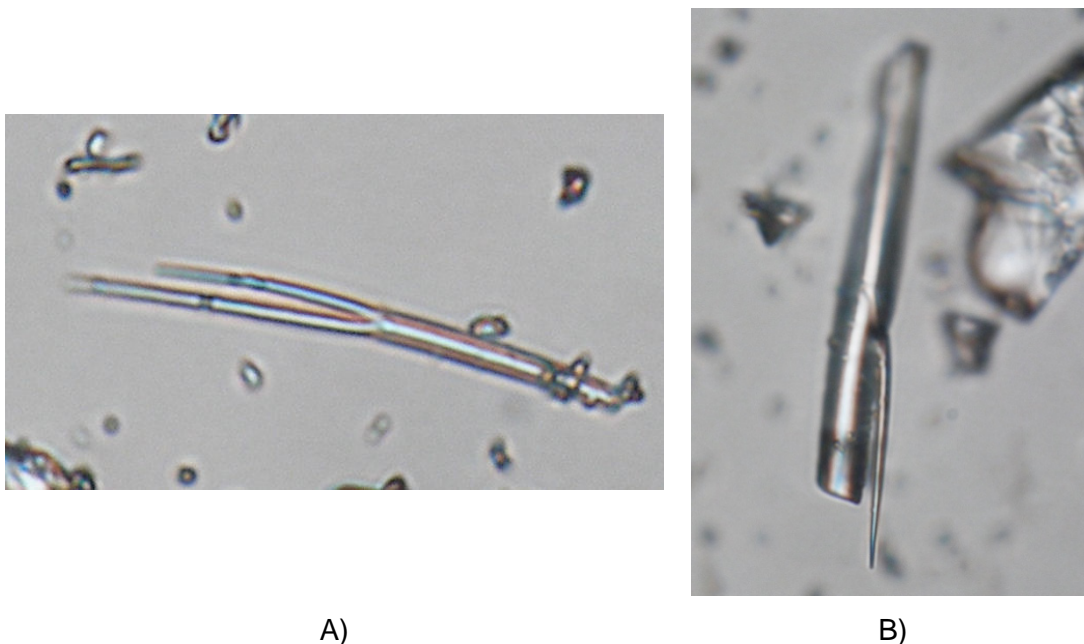


Figura 76 – Micrografia óptica de transmissão da amostra SF, indicando a forma das fibras: A) bifurcada e B) em forma de raiz. Ampliação de 40 X.

As fibras também foram observadas em todas as outras amostras de formulações diferentes. Na Figura 77 é apresentada imagens feitas durante uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

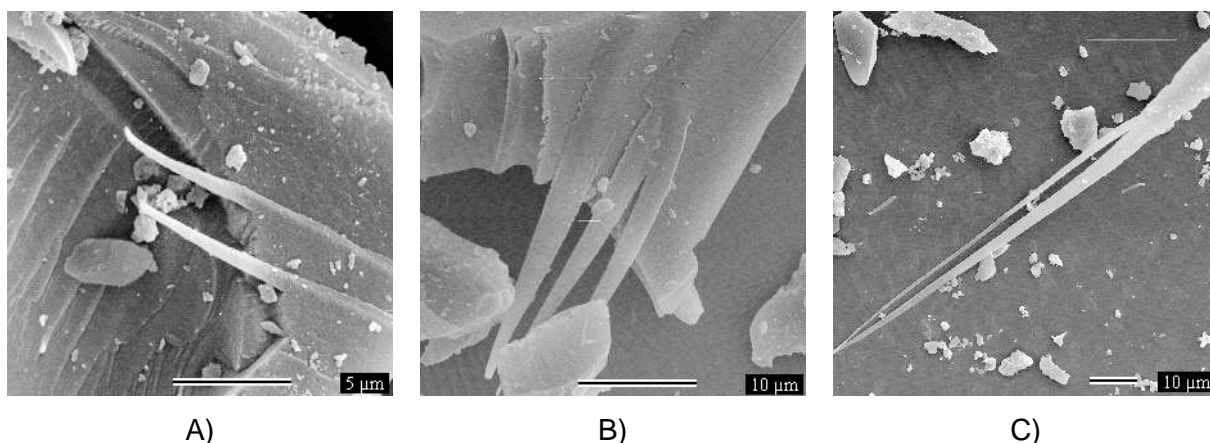


Figura 77 – Micrografias da microscopia eletrônica de varredura, indicando a forma das fibras para as amostras: A) 10F1; B) 10F3; e C) 90F1.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), ainda foram avaliadas as texturas das superfícies das amostras preparadas. A mudança do tipo de catalisador na solução de preparo de sílica altera a textura do material, podendo mudar diversas outras propriedades, inclusive sua transparência. Na Figura 78 é apresentada a mudança da textura do gel resultante da solução catalisada por ácido clorídrico, catalisador usual para preparo sol-gel de sílica, e da solução catalisada por AMA. A rota usual produz grãos e poros menores, e já na rota com AMA vêem-se grãos maiores e poros menores alternados por poros grandes

(pontos mais escuros). Observam-se, também, pelas imagens, que os materiais analisados possuem macroporos, poros maiores que 50 nm ($0,05 \mu\text{m}$). A adsorção gasosa não indicou a presença de macroporos, justamente em virtude da limitação que essa técnica possui. A adsorção gasosa visualiza, principalmente, mesoporos e indica a presença de microporos, porém não apresenta quaisquer informações a respeito de macroporos. Portanto, a MEV possibilita completar a análise dos poros presentes nos materiais preparados.

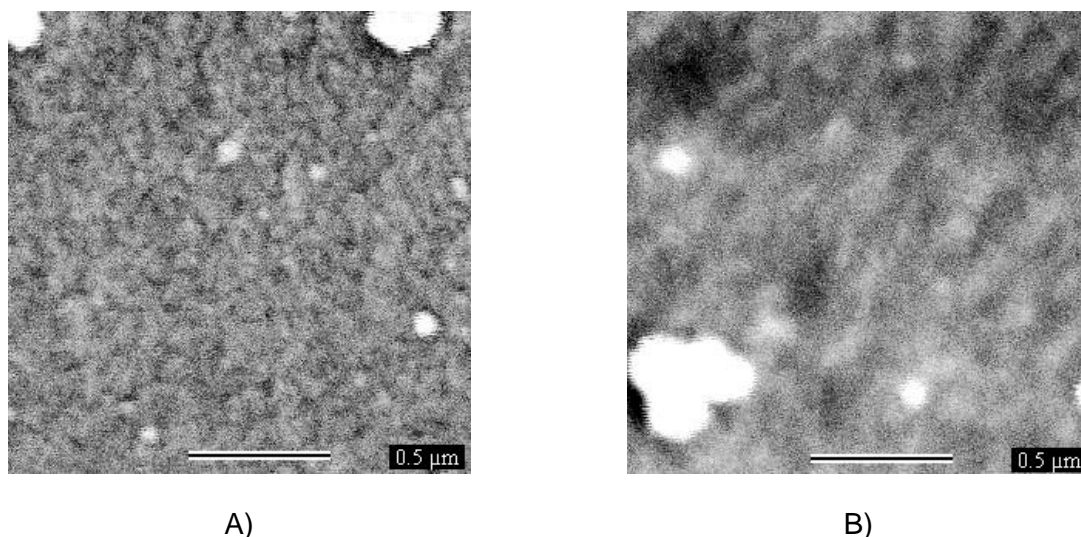


Figura 78 – Micrografias da microscopia eletrônica de varredura, indicando a variação da textura das amostras: A) SF; B) SF3.

Já na Figura 78B, fica evidente uma dificuldade que houve na obtenção das imagens de MEV para os géis obtidos. Essa dificuldade vem do fato do material depositado ter características fortemente dielétricas. A camada condutora sobre o material não produz os efeitos necessários devido à limitação do equipamento utilizado para a análise de materiais porosos.

A Figura 79 mostra que os macroporos aumentaram significativamente de tamanho e o tamanho dos grãos que compõem os géis da solução F1 ficaram maiores. Dessa forma, o material modificado é mais macroporoso que a sílica. Também, houve um aumento nos poros até 40% de concentração do agente modificador, mas em 90% de teor visualiza-se uma pequena redução nos tamanhos.

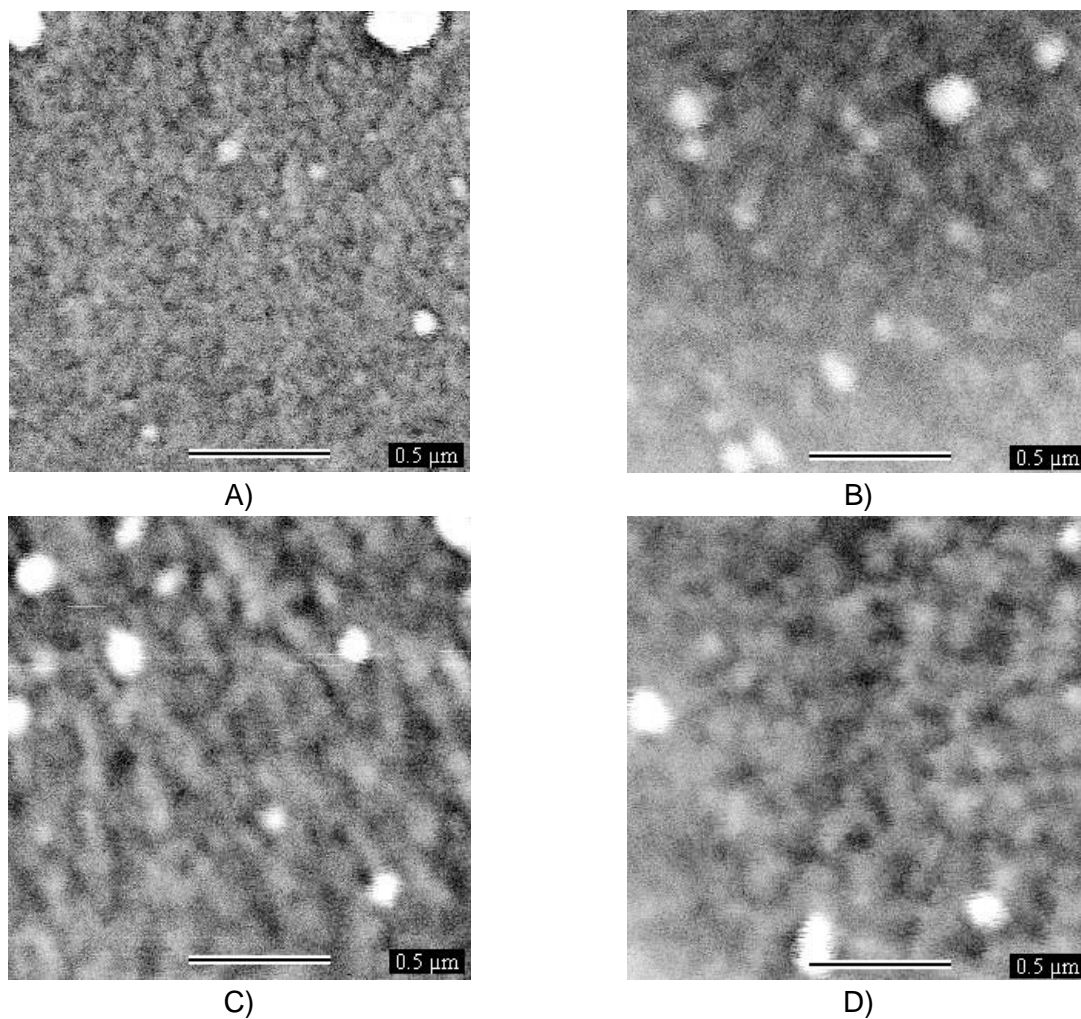


Figura 79 – Micrografias da microscopia eletrônica de varredura, indicando a variação da textura das amostras: A) SF; B) 10F1; C) 40F1; e D) 90F1.

Nos xerogéis de formulação F2, observa-se a evolução do material de maneira similar a F1, porém, em 90% de agente modificador não se verifica a formação de macroporos. A superfície do xerogel 90F2 possui uma rugosidade maior que solução padrão SF e que a 40F2. O gel obtido pela solução 10F2B, possui um aumento de grãos e um pouco de aumento nos poros em relação à 10F2. As micrografias referentes são apresentadas na Figura 80.

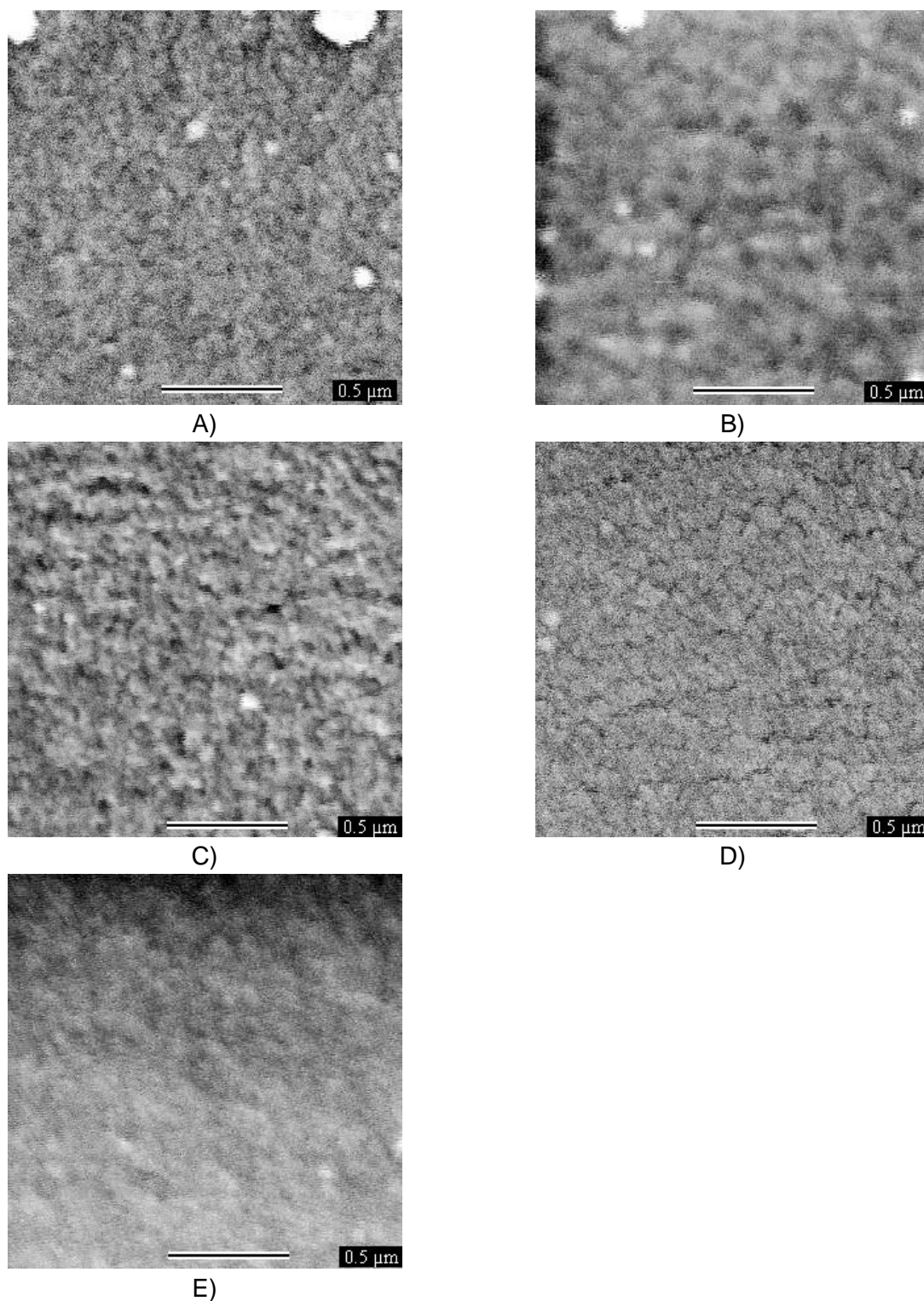


Figura 80 – Micrografias da microscopia eletrônica de varredura, indicando a variação da textura das amostras: A) SF; B) 10F2; C) 10F2B; D) 40F2; E) 90F2.

As soluções preparadas na série F3 geraram géis com grandes diferenças texturais. A Figura 81 ilustra a evolução da textura dos géis conforme a concentração dos agentes modificadores. É possível de verificar que quase não há macroporos nas amostras. O ponto na imagem B da figura consiste de um defeito gerado pelo feixe de elétrons energético, que queimou a amostra no ponto indicado. À medida que o teor de agente modificador foi

aumentado, a rugosidade aumenta nas amostras até 40%, mas na concentração de 90%, ocorre uma diminuição da rugosidade do material.

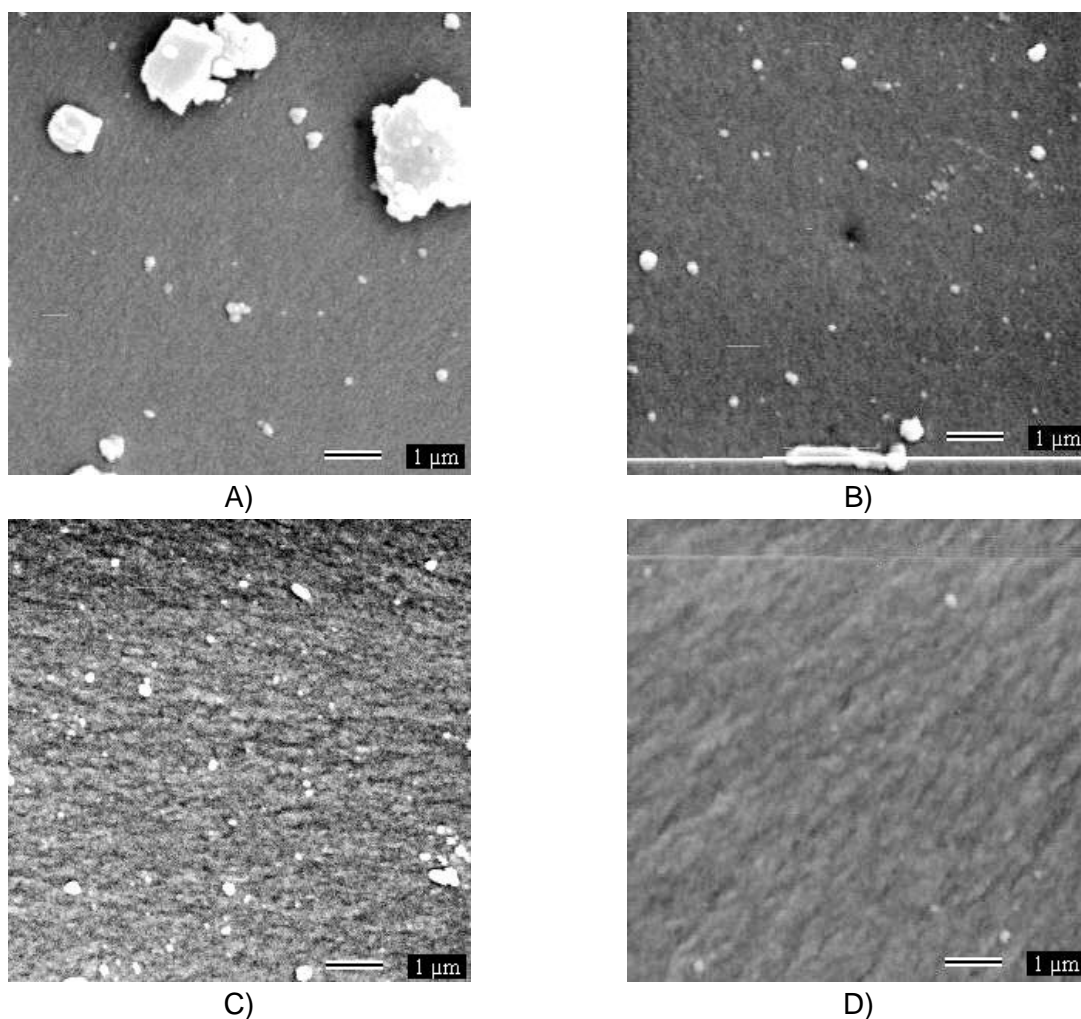


Figura 81 – Micrografias da microscopia eletrônica de varredura, indicando a variação da textura das amostras: A) SF3; B) 10F3; C) 40F3; e D) 90F3.

Em avaliação às soluções que tiveram a inserção de alumínio, quando comparado com a solução 10F2, verifica-se a alteração da rugosidade da superfície. Porém, não se verificam diferenças significativas entre as texturas dos géis produzidos pelas soluções 10F2-ALC e 10F2-Ni. As micrografias são apresentadas na Figura 82.

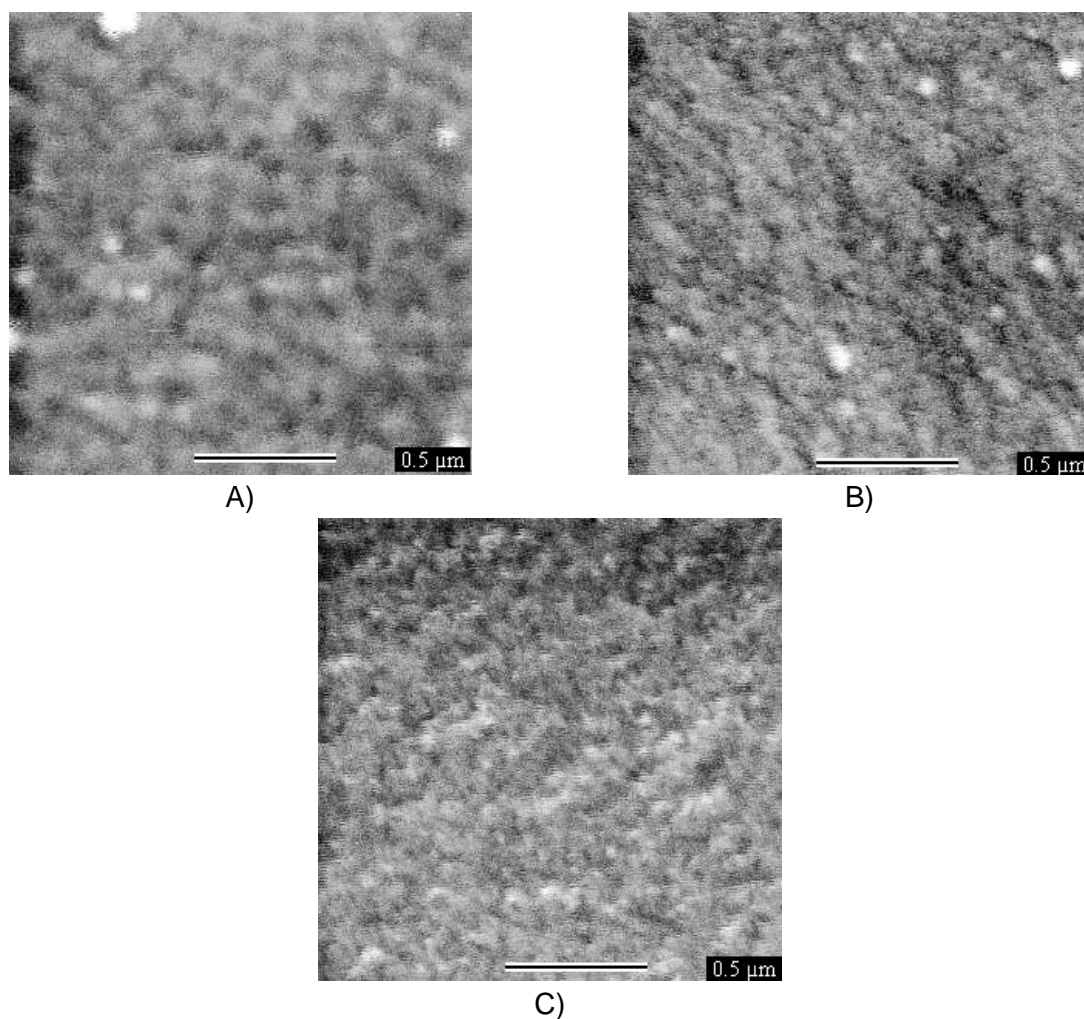


Figura 82 – Micrografias da microscopia eletrônica de varredura, indicando a variação da textura das amostras: A) 10F2; B) 10F2-ALC; C) 10F2-Ni.

5.2.6 ESPECTROMETRIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRONS

Na análise de Espectrometria de Vida Média de Pósitrons (EVMP) fixou-se o tempo de vida para a aniquilação do p -Ps, τ_1 , em 0,120 ns, tendo em vista a resolução do equipamento (260 ps).

Primeiramente, foram realizadas as análises de EVMP nas amostras que ficaram nas condições ambientais e depois nas amostras secas. A secagem foi feita a 90°C por duas horas em estufa, evitando-se a degradação do conteúdo orgânico do xerogel. Para garantir a durabilidade da secagem, as amostras foram colocadas dentro de um saco plástico e armazenadas em um frasco de vidro de fechamento hermético, com sílica gel no interior. Dessa forma, verificou-se que havia grandes diferenças nos resultados das medidas, em

especial para as séries F1 e F2. Essa diferença de resultados pode ser explicada pela adsorção da água nas paredes do gel, que com isso diminuem o tamanho do poro ou espaço interior que poderia ser detectado pela técnica, mostrando que esses materiais possuem uma higroscopicidade alta. Aparentemente, a série F3 teve pequenas alterações significativas, explicada pela sua baixa capacidade de absorver a umidade do ambiente, em virtude do teor de materiais hidrofóbicos nos géis.

A Tabela 17 sumariza os resultados obtidos pela análise EVMP, indicando o tempo médio de vida do orto-positrônio (o-Ps) e a sua intensidade relativa na amostragem. Nessa Tabela evidencia-se a diferença nos resultados obtidos entre os géis úmidos tanto em termos dos tempos das vidas médias quanto das intensidades relativas.

Tabela 17 – Resultados da análise EVMP, indicada pelo tempo de vida e intensidade relativa dos o-Ps.

	Amostras	F1		F2		F3	
		τ_3 / ns	$I_3 / \%$	τ_3 / ns	$I_3 / \%$	τ_3 / ns	$I_3 / \%$
Úmido	SF	2,62 ± 0,05	24,5 ± 0,3	2,62 ± 0,05	25,7 ± 0,1	2,34 ± 0,01	25,8 ± 0,1
	10	2,61 ± 0,10	10,1 ± 0,3	2,89 ± 0,04	21,7 ± 0,1	2,60 ± 0,03	23,5 ± 0,2
	40	2,70 ± 0,06	10,5 ± 0,3	2,97 ± 0,09	18,0 ± 0,3	2,51 ± 0,02	26,6 ± 0,1
	90	2,99 ± 0,10	9,4 ± 0,1	3,19 ± 0,01	23,9 ± 0,2	2,61 ± 0,03	27,2 ± 0,3
Seco	SF	4,21 ± 0,16	15,5 ± 0,2	4,21 ± 0,16	15,5 ± 0,2	2,46 ± 0,01	25,9 ± 0,2
	10	2,88 ± 0,27	10,1 ± 0,6	4,62 ± 0,18	14,5 ± 0,1	2,90 ± 0,05	24,4 ± 0,2
	40	3,77 ± 0,22	7,7 ± 0,1	4,53 ± 0,02	18,9 ± 3,5	2,43 ± 0,02	30,7 ± 0,4
	90	4,00 ± 0,03	6,3 ± 0,1	3,33 ± 0,06	28,2 ± 0,2	2,47 ± 0,02	32,1 ± 0,3

Aplicando-se a equação do modelo de Volume Livre (10) foi possível calcular o raio médio dos poros das amostras, cujos resultados estão sumarizados na Tabela 18, para amostragem úmida e seca. Para avaliação dos resultados obtidos foram utilizadas apenas as medidas para os materiais secos. Os xerogéis da série de formulação F1 mostram tamanhos médios de microporos entre 7,1 e 8,7 Å, na faixa de supermicroporos. Os da série de formulação F2 mostram tamanhos médios de poros entre 7,7 e 9,1 Å, também, na faixa de supermicroporos. Já a formulação F3 indica a presença de ultraporos, pois tem tamanhos médios de poros na faixa de 6,4 a 7,1 Å. De forma a melhor ilustrar essas medidas, elaborou-se gráficos com as evoluções do tamanho médio de poros em função da concentração de agente modificador, tanto para as amostras úmidas (contendo água) como

para as secas. Esses gráficos estão apresentados na Figura 83.

Tabela 18 – Resultados da aplicação da análise EVMP no cálculo do diâmetro médio dos poros.

	Amostras	Diâmetro médio dos poros (Å)		
		F1	F2	F3
Úmido	SF	6,7	6,7	6,3
	10	6,7	7,1	6,7
	40	6,8	7,2	6,6
	90	7,2	7,5	6,7
Seco	SF	8,7	8,7	6,5
	10	7,1	9,1	7,1
	40	8,2	9,0	6,4
	90	8,5	7,7	6,5

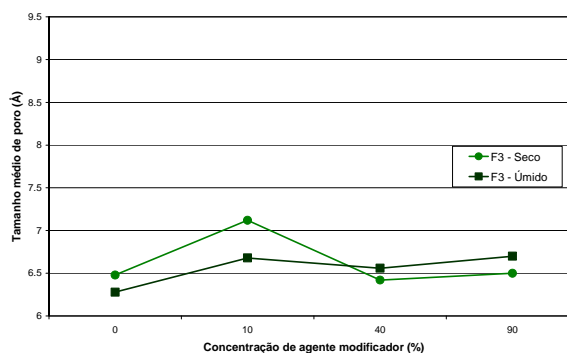
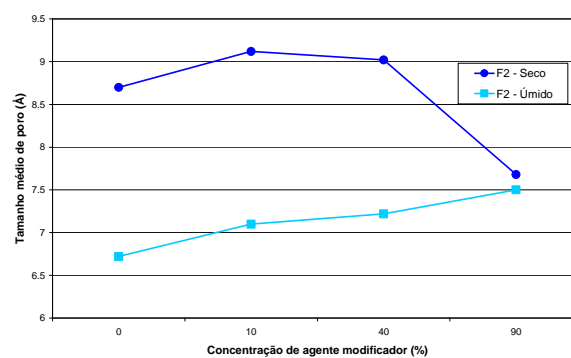
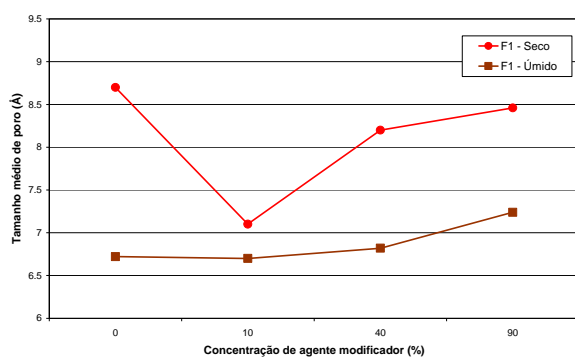


Figura 83 – Gráfico da evolução do tamanho médio de poro apurado pela técnica EVMP em função da concentração dos agentes modificadores de ORMOSIL's.

Comparando os resultados obtidos para os xerogéis secos preparados com as distribuições

de tamanhos de poros da adsorção gasosa, verifica-se que a solução 40F1 produziu materiais com microporosidade maior que a solução padrão e as demais da mesma série. Porém, os resultados de EVMP indicam que os materiais com maior microporosidade da série F1 são justamente os obtidos com a solução padrão e a solução 90 F1. Entretanto, fazendo a mesma comparação para os géis da solução F2, observa-se uma concordância dos resultados, ou seja, as duas técnicas propõem uma ordem crescente de poros: 10F2, 40F2, SF e 90F2. Quando se faz a mesma verificação para os materiais produzidos pelas soluções F3, novamente esses resultados não se compatibilizam. Isso pode ser explicado pela presença do AMA, pois ele tem como característica geral não participar da rede de gel e ficar adsorvido na superfície dos poros. Dessa forma, o ácido pode gerar impedimentos estéricos para a adsorção do nitrogênio e, ainda, competir pelos sítios dos poros. A EVMP não teria esse problema, por poder analisar poros internos em materiais, e atravessar os impedimentos estéricos das moléculas de AMA.

Os diâmetros médios dos poros obtidos pela técnica de EVMP apresentam poros muito pequenos, com apenas alguns ângstrons. A princípio, pode-se questionar se esses resultados estão relacionados a poros ou a espaços intermoleculares. Porém, através de uma observância técnica de EVMP, permite-se afirmar que esses resultados são realmente de poros (Jean, Mallon, Schrader, 2003). Uma vez que os positrônios são formados, seus tempos de vida-média são afetados diretamente pelas nuvens de elétrons dos materiais sólidos, pois as nuvens de elétrons dos sólidos, com a sua blindagem, diminuirão drasticamente o tempo de vida-média dos positrônios, dificultando a passagem dessas “moléculas”. Portanto, a técnica de EVMP, associada à adsorção gasosa e à MEV, possibilita caracterizar completamente os xerogéis preparados em termos de sua porosidade, podendo-se diagnosticar os macro, meso e microporos existentes nos materiais.

5.3 FILMES FINOS

5.3.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS

O processo de imersão ou dip-coating permite a utilização de uma faixa ampla de velocidade de recobrimento, de 0,48 até 5,0 mm/s. Foram realizados vários testes para se estudar a influência da velocidade na formação de filmes homogêneos e sem trincas. Foram escolhidas três velocidades de trabalho, consideradas baixas, para um estudo sistemático, sendo elas 0,48; 1,33 e 1,91 mm/s.

Os filmes obtidos, em geral, eram transparentes, homogêneos e livres de trincas. Os filmes que não se mostraram transparentes, trincaram ou por serem muito espessos ou por secarem rápido demais. Os filmes transparentes demonstraram boa adesão aos substratos, pois não se verificou qualquer desprendimento do material durante o seu manuseio e emprego nas análises. Ressalta-se que os filmes preparados com as soluções de formulação F1, não eram aderentes aos substratos orgânicos (policarbonato e acrílico), indicando que tais materiais não adquiriram características híbridas típicas de ORMOSIL's do tipo II, e concluindo-se que seriam do tipo I. (Samson, 1996; Lee, Hsu e Jaing, 1997; Rats e Martinu, 1999; Lee, Lee e Yang, 1999; Díaz-Flores et al., 2001).

As demais características dos filmes finos obtidos são apresentadas nos itens a seguir.

5.3.2 MICROSCOPIAS

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que os filmes, de maneira geral, eram homogêneos, não havendo alterações na superfície dentro dos limites de ampliação obtida pelo equipamento. Mas, em filmes com micro trincas foi possível observar melhor a homogeneidade dos filmes, pois mostraram nitidamente a diferenciação entre o filme e o substrato. Na Figura 84, fotografia A, observa-se que na área intermediária da imagem está a borda do filme, sendo o substrato de vidro na parte inferior e o filme na parte superior. A superfície do filme é tão homogênea quanto à do substrato, sendo possível apenas visualizar a "franja" do escorrimento do filme, quando estava úmido. Nas demais imagens da Figura 84 vêem-se as ampliações de uma área contendo filme com micro trincas.

Inicialmente, visou-se utilizar as trincas para se obter espessuras desses filmes, porém, verificou-se que a deposição de ouro, utilizada para possibilitar a geração de imagens, alterou as espessuras dos filmes, gerando uma grande imprecisão. Concluiu-se que os filmes eram mais finos ($< 1\mu\text{m}$) que as medidas realizadas.

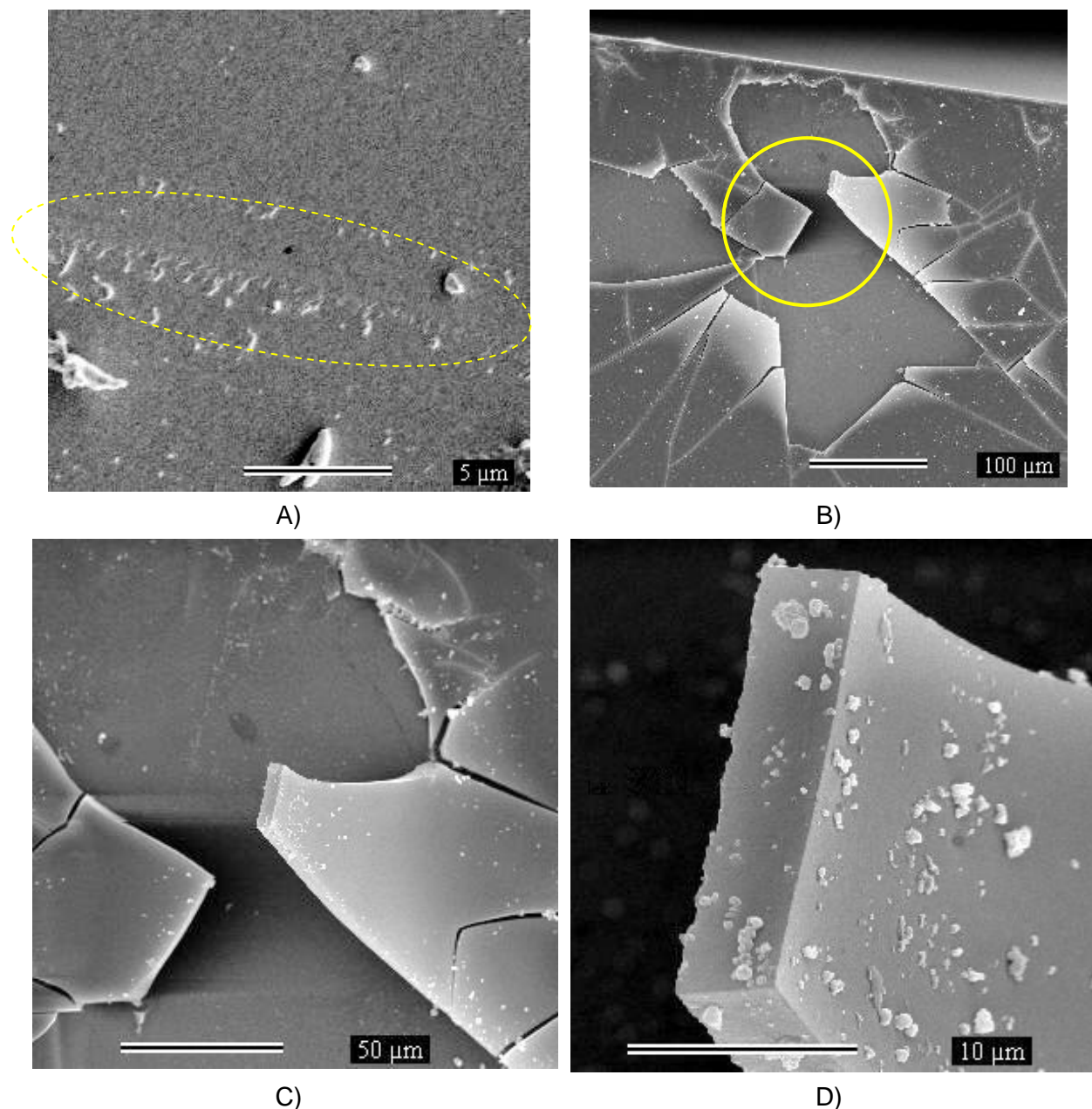


Figura 84 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura: A) interface do filme depositado sobre vidro; B) filme com microtrincas; C) ampliação de detalhe da imagem B; D) ampliação maior de detalhe da imagem B.

Já as imagens de microscopia de força atômica proporcionaram uma melhor ampliação da topografia dos filmes preparados. Uma imagem do filme obtido através da solução de sílica (SF) é apresentada na Figura 85 para se ter uma referência para as demais imagens apresentadas. O filme mostrou-se bastante homogêneo sem grandes alterações de topografia na imagem.

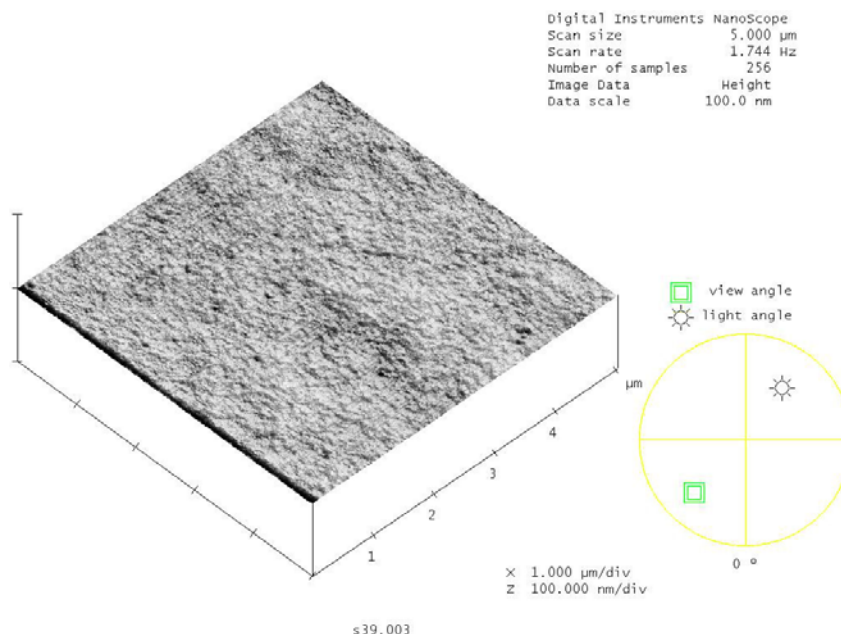


Figura 85 – Imagem de microscopia de força atômica para o filme de SF depositada sobre vidro a velocidade de 0,48 mm/s.

A Figura 86 apresenta as imagens da evolução da superfície dos filmes de formulação F1 depositados sobre vidro. Verificou-se uma significativa alteração na textura dos filmes em comparação a de sílica pura (Figura 85). Observa-se também a textura através da rugosidade medida no software Nanoscope da Digital Instruments, na Tabela 19, utilizando as imagens das amostras obtidas. É nitidamente observável a evolução, para mais ou para menos, do tamanho de poros à medida que a concentração do agente modificador vai aumentando, corroborando, em parte, com os resultados obtidos em adsorção gasosa para os xerogéis. A amostra 90F1 diferiu do esperado, em relação aos resultados obtidos para o xerogel. Entretanto, os tamanhos médios dos poros dos filmes se mostram diferentes quando comparados aos observados aos medidos na adsorção gasosa. Essa diferença pode ser explicada por duas razões: o método de calcular-se a média de tamanho para adsorção gasosa se concentra nos mesoporos e parte dos microporos, já a da microscopia de força atômica se faz pela média de tamanho dos micro, meso e macroporos. Os filmes se mostraram mais mesoposoros que os xerogéis, especificamente pela maneira que o material é preparado, deixando os filmes mais expostos a evaporação dos solventes, ocasionando uma maior saída dos solventes tanto em quantidade quanto em velocidade, aumentando o tamanho dos poros. Ressalta-se que a fractalidade da superfície dos filmes remetem as suas texturas, porém essa rugosidade mantém os filmes em uma ordem crescente semelhante as dos xerogéis, indicando que apesar da mudança do tipo de aplicação a natureza do material se mantém constante.

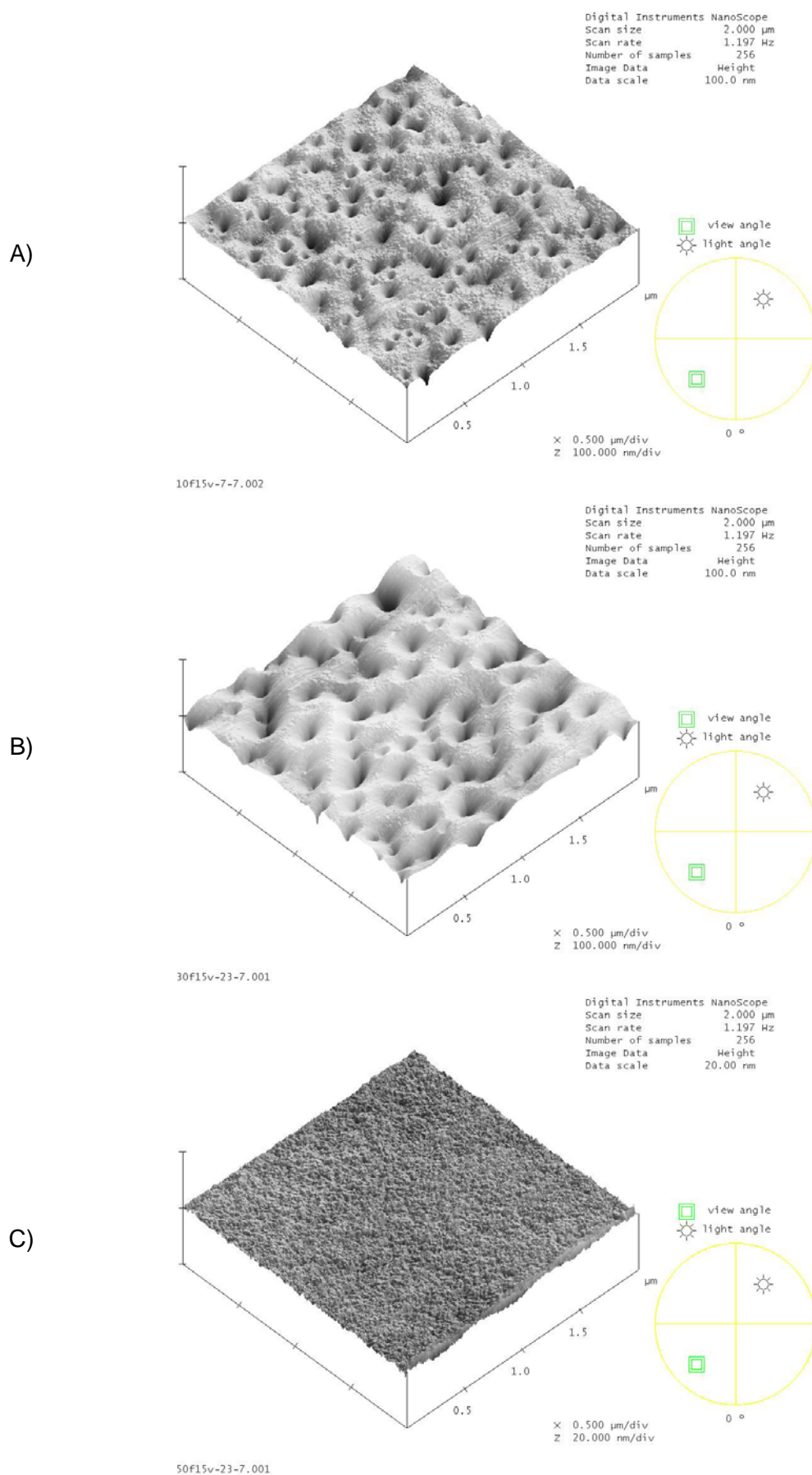


Figura 86 – Imagens de microscopia de força atômica para filmes depositados em vidro para a formulação F1: A) 10F1; B) 40F1; C) 90F1.

Tabela 19 – Resultados da avaliação textural das imagens de microscopia de força atômica para os filmes finos da solução F1.

AMOSTRAS	RUGOSIDADE MÉDIA (nm)	DIMENSÃO FRACTAL	DIÂMETRO MÉDIO DE PORO (nm)	DIÂMETRO MÍNIMO DE PORO (nm)	DIÂMETRO MÁXIMO DE PORO (nm)
SF	0,171	2,43	36,9	11	356
10F1	3,06	2,73	62,2	4,4	227
40F1	6,65	2,87	113,4	7,6	337
90F1	0,356	2,46	15,9	4,4	143

As micrografias na Figura 87, apresentam as diferenças entre as superfícies dos filmes 10F1 e 10F2, indicando a influência que a formulação tem sobre os filmes depositados. Observa-se que para filmes preparados com a solução F2, tanto o tamanho de poros quanto a porosidade sofreram variações quando comparados com a solução F1 e com a SF. Conforme os dados da Tabela 20 indicam, o tamanho de poros observado nos filmes 10F2 são menores que os das demais formulações, confirmando os resultados apresentados na Figura 87.

Tabela 20 - Resultados da avaliação textural das imagens de microscopia de força atômica para os filmes finos da solução SF, 10F1 e 10F2.

AMOSTRAS	RUGOSIDADE MÉDIA (nm)	DIMENSÃO FRACTAL	DIÂMETRO MÉDIO DE PORO (nm)	DIÂMETRO MÍNIMO DE PORO (nm)	DIÂMETRO MÁXIMO DE PORO (nm)
SF	0,171	2,43	36,9	11	356
10F1	3,06	2,73	62,2	4,4	227
10F2	0,793	2,4	12,7	4,4	141

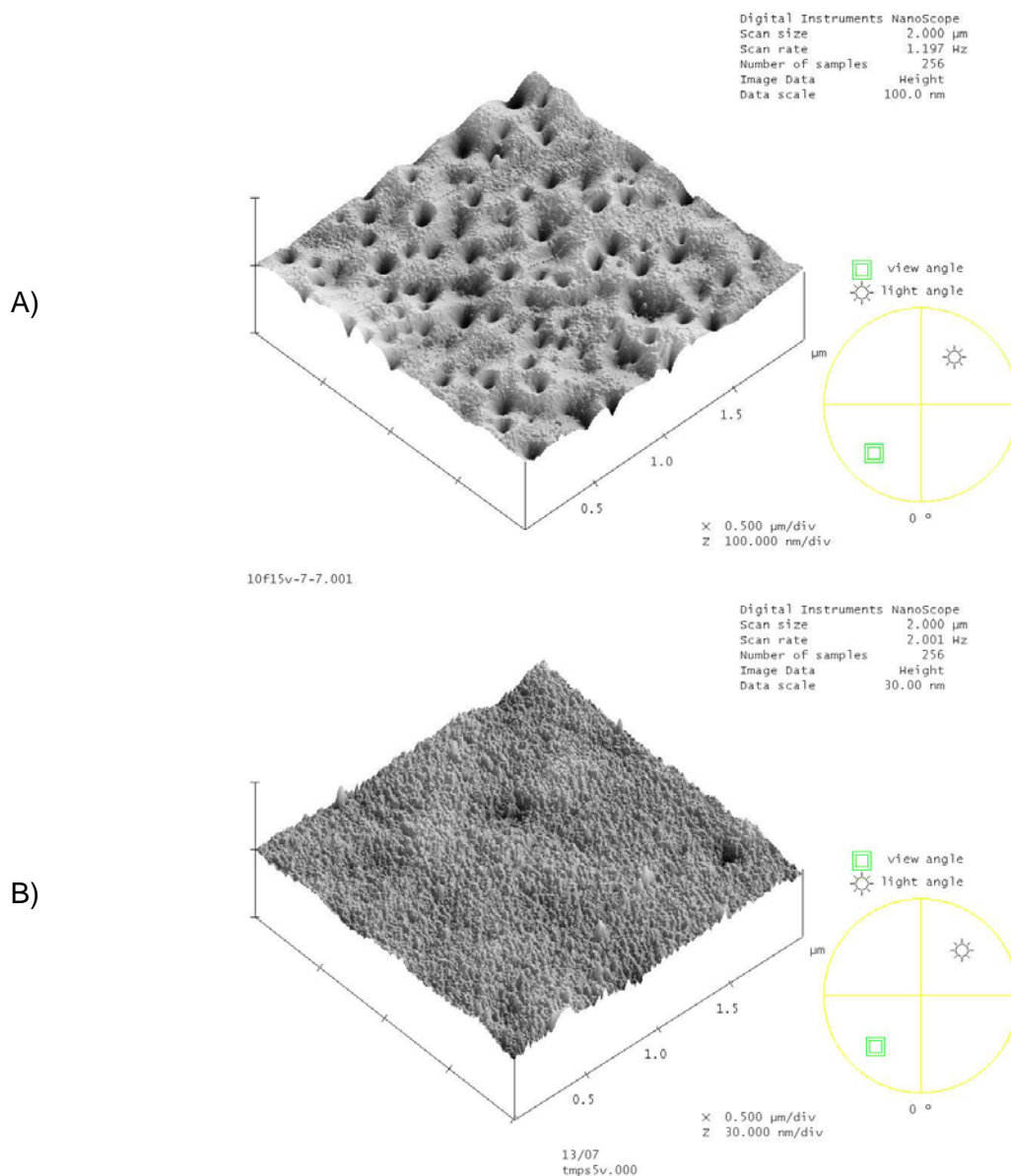


Figura 87 – Imagens de microscopia de força atômica para filmes depositados em vidro para formulações diferentes: A) 10F1; B) 10F2.

É apresentada na Figura 88 a influência do substrato na textura dos filmes depositados. Depositando-se a mesma formulação, 10F2, a uma mesma velocidade, 1,31 mm/s em vidro e policarbonato, observa-se uma mudança na textura do filme. Isso pode ser explicado pela diferença das ligações que ocorrem entre o filme e o substrato. A Tabela 21 mostra que a fractalidade do filme depositado em vidro é maior que a do filme em policarbonato, apresentando, ainda, uma diferença significativa na rugosidade. Inclusive verifica-se que o tamanho dos poros do filme depositado em policarbonato é menor do que aquele depositado em vidro, indicando que o filme sobre o policarbonato é mais espesso, possibilitando uma evaporação mais lenta dos solventes, mantendo assim a característica observada no xerogel.

Tabela 21 - Resultados da avaliação textural das imagens de microscopia de força atômica para os filmes finos da solução 10F2 a 1,31 mm/s para diferentes substratos: vidro e policarbonato.

SUBSTRATO	RUGOSIDADE MÉDIA (nm)	DIMENSÃO FRACTAL	DIÂMETRO MÉDIO DE PORO (nm)	DIÂMETRO MÍNIMO DE PORO (nm)	DIÂMETRO MÁXIMO DE PORO (nm)
Vidro	0,766	2,48	8,3	4,4	485
Policarbonato	0,36	2,26	2,2	1,1	61

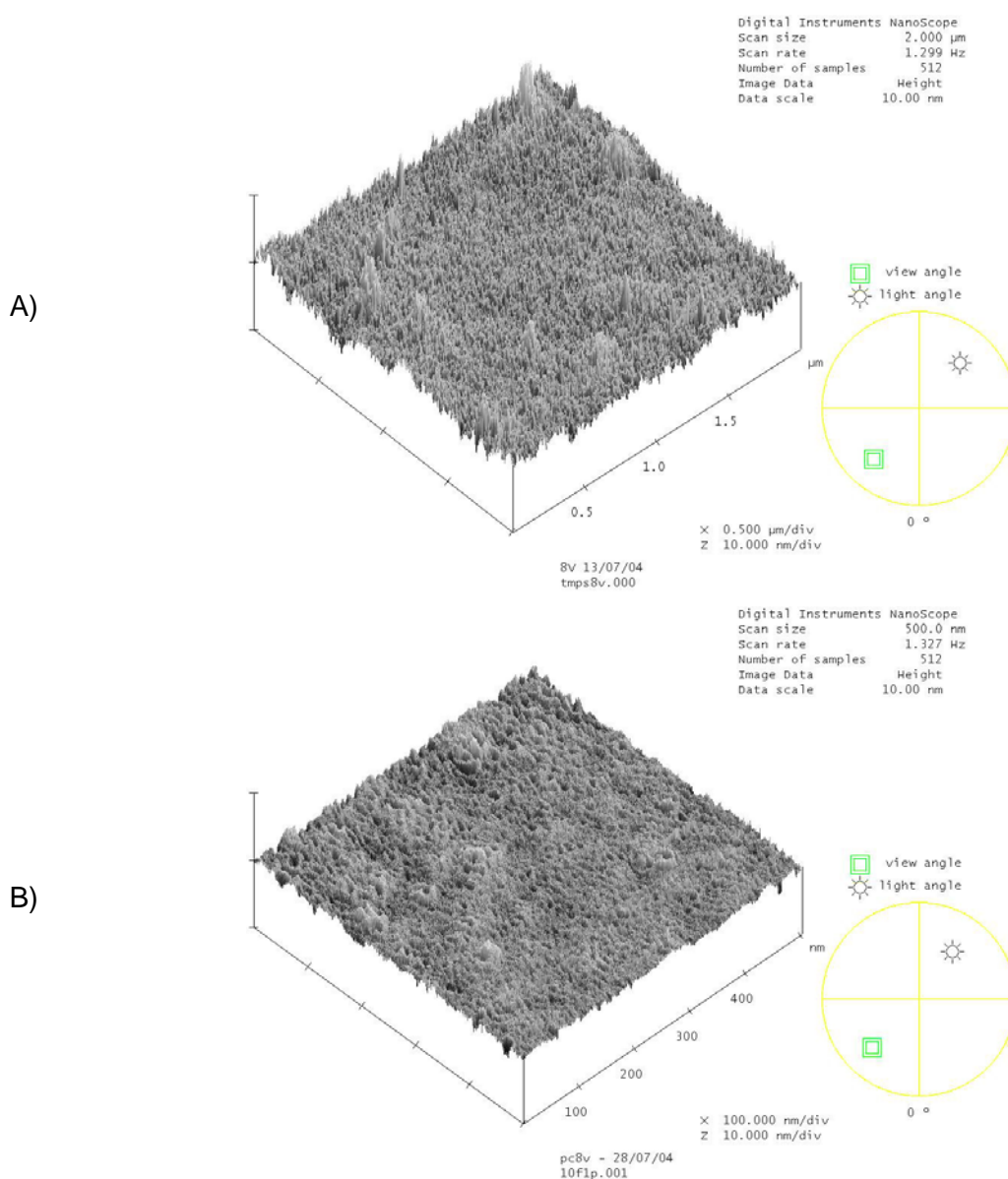


Figura 88 – Imagens de microscopia de força atômica para filmes depositados em vidro em diferentes substratos: A) vidro; B) policarbonato.

Foi, ainda, observada a influência da velocidade de deposição dos recobrimentos. A Figura 89 sumariza as imagens de microscopia de força atômica para as diferentes velocidades de deposição da solução 10F2 sobre vidro. Não ocorre uma alteração clara da porosidade dos

filmes, mas, nota-se uma alteração da rugosidade desses filmes. Isto pode ser explicado por que os filmes depositados a velocidades maiores têm uma espessura maior suavizando sua textura, pois os filmes se mantêm mais úmido por mais tempo, diminuindo as alterações na rede do gel em virtude da evaporação mais lenta do solvente. A Tabela 22 apresenta os dados obtidos pela análise do software das imagens obtidas, apresentando uma rugosidade decrescente com o aumento da velocidade, porém com uma fractalidade oscilante. Essa fractalidade oscilante pode ser atribuída a uma variação da textura da amostra, já que há poros maiores na amostra, que seriam ocasionados em virtude da amostra atingir uma porosidade máxima próxima a velocidades de 1,31 mm/s e acima dessas velocidades, em virtude do aumento da espessura, teriam a sua porosidade diminuída.

Tabela 22 - Resultados da avaliação textural das imagens de microscopia de força atômica para os filmes finos da solução 10F2 a diferentes velocidades.

VELOCIDADE (mm/s)	RUGOSIDADE MÉDIA (nm)	DIMENSÃO FRACTAL	DIÂMETRO MÉDIO DE PORO (nm)	DIÂMETRO MÍNIMO DE PORO (nm)	DIÂMETRO MÁXIMO DE PORO (nm)
0,48	0,793	2,4	12,7	4,4	141
1,31	0,743	2,51	10,6	4,4	445
1,99	0,74	2,38	8,5	4,4	262

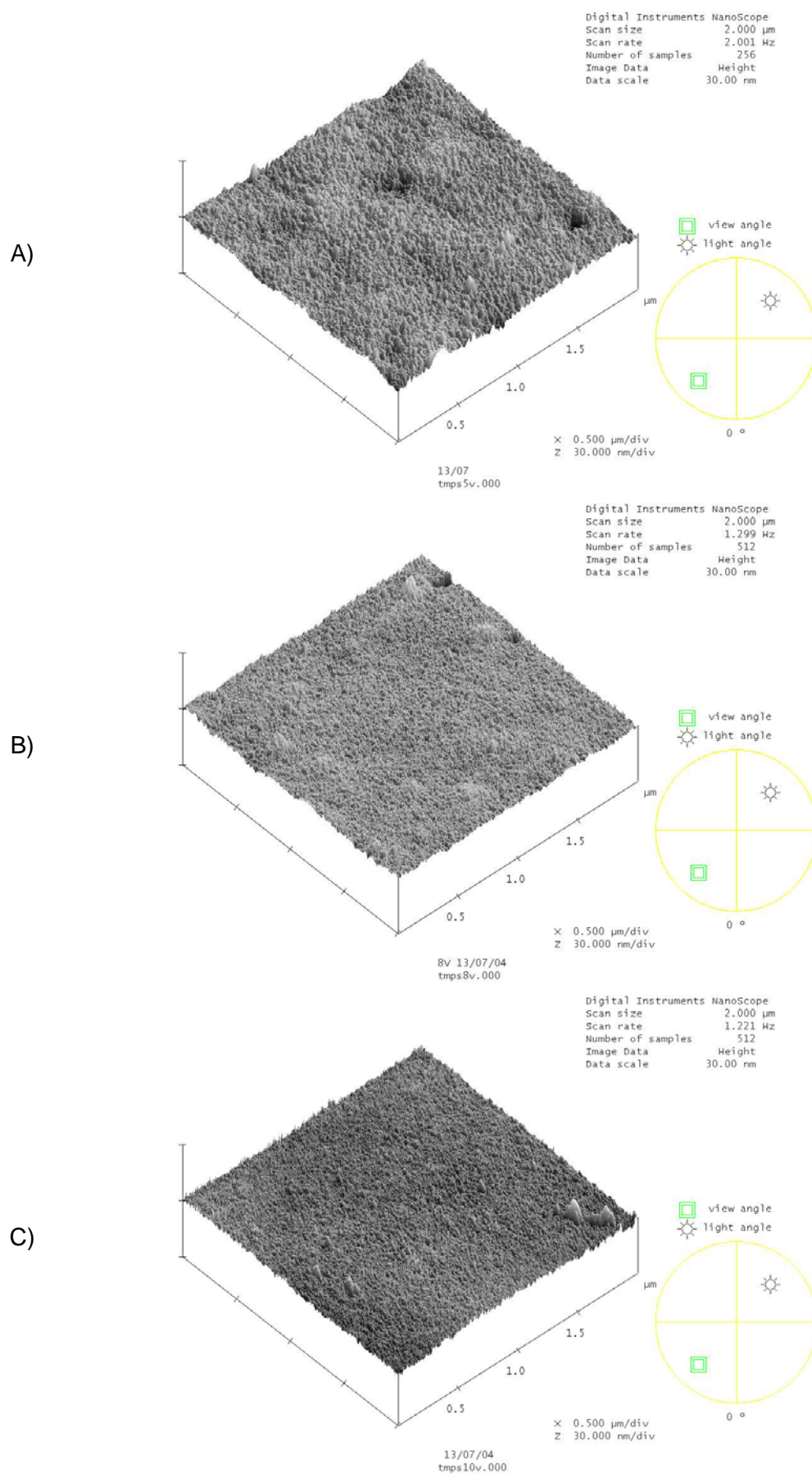


Figura 89 – Imagens de microscopia de força atômica para filmes depositados em vidro para diferentes velocidades de deposição: A) 0,48 mm/s; B) 1,33 mm/s; c) 1,91 mm/s.

5.3.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Os espectros de ultravioleta foram medidos tendo como linha base o ar. Dessa forma, é possível comparar os resultados das características ópticas dos filmes depositados com os substratos. Verificou-se assim, as capacidades de transmissão de luz, e as características refletoras e anti-refletoras dos filmes.

A Figura 90 mostra o espectro UV-Vis para os diversos substratos. Observou-se que o vidro transmite mais luz que os outros substratos na região UV e o acrílico mais que o vidro acima de 600 nm. O policarbonato transmite menos luz que os outros substratos em toda região medida. Todos os filmes que aumentarem a transmissão de luz dos substratos são considerados como anti-refletores e aqueles que diminuïrem a transmissão são denominados como sendo refletores. Sendo que quaisquer alterações superiores a 0,5 % na transmissão de luz são tidas como significativas, por proporcionarem, no caso do vidro, uma variação de mais de 6 % na melhora ou piora na eficiência de transmissão de luz. Em aplicações eletro-ópticas, como fibras ópticas, essa variação pode significar uma maior eficiência de transmissão de dados (Lana, 1994).

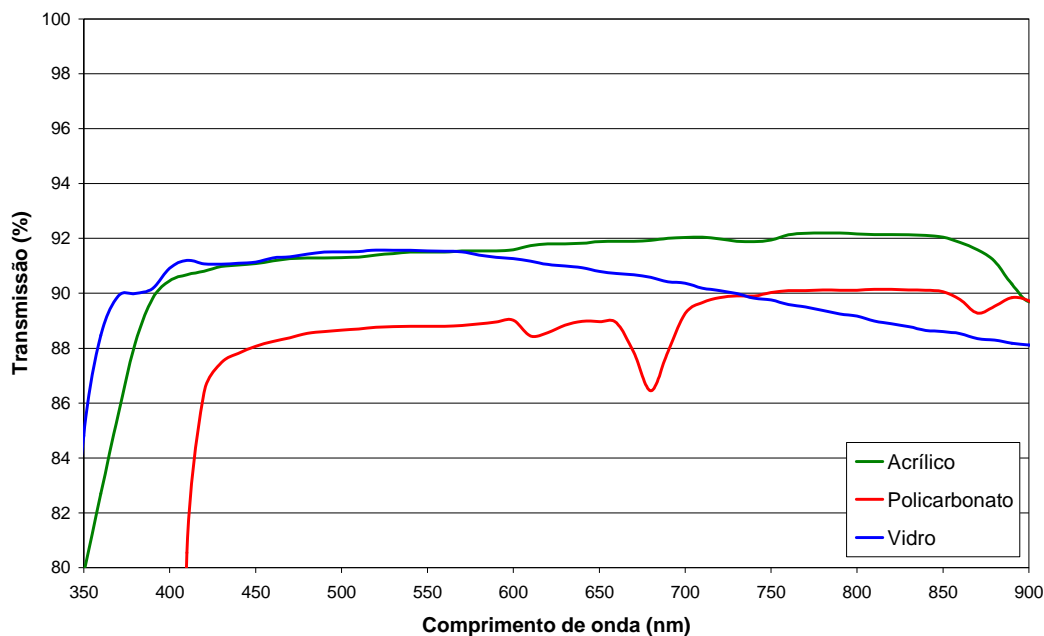


Figura 90 – Espectro de transmissão de luz comparativo entre acrílico, policarbonato e vidro.

Entre os filmes produzidos durante esta pesquisa, foram selecionados os espectros dos recobrimentos de formulação F1 e SF produzidos sobre vidro, conforme a Figura 91, para ilustrar a influência da concentração do agente modificador na alteração das transmissões de luz. Sendo assim, na Figura 91, todas as camadas produzidas geraram materiais anti-

refletores, destacando-se os filmes da solução F1, que tiveram faixas de aumento de transmissão, diferentes da solução de sílica sem modificação. A solução 10F1 apresenta-se como uma ótima opção para se aumentar às transmissões de luz nas faixas de 450 a 550 nm e 700 a 900 nm. Não se pôde observar nos casos estudados e nessa figura se há uma tendência comportamental, da variação dos espectros em função da variação da concentração de agentes modificadores. Ou seja, não houve como avaliar se uma determinada concentração de agente modificador gerará uma maior transmissão de luz numa determinada faixa do espectro.

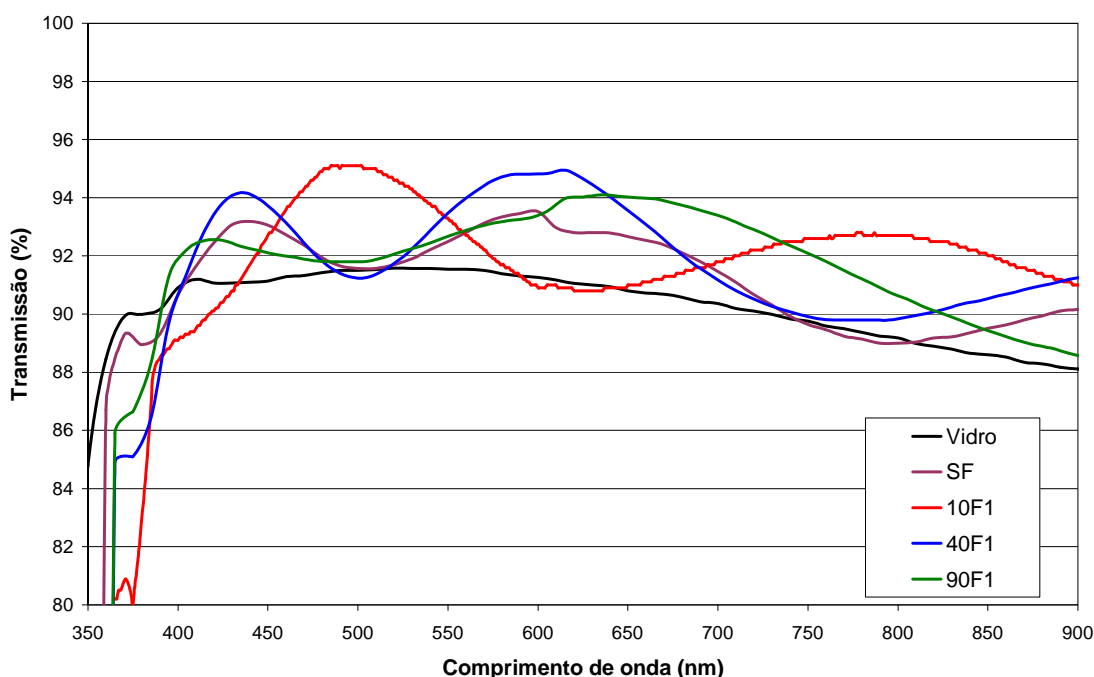


Figura 91 – Espectro de transmissão de luz comparativo entre o vidro (substrato), os filmes de formulação F1 e o filme de sílica de mesma velocidade de deposição (0,49 mm/s).

Através de uma avaliação feita a todas as formulações de solução, e ilustrada pela Figura 92, observou-se que as velocidades de retirada dos substratos das soluções influenciaram no comportamento dos materiais produzidos. Isso pode ser explicado pelo fato de que velocidades maiores geram filmes mais espessos, e dessa forma, ocorre uma alteração do caminho óptico. Filmes de maior espessura, como os de velocidade 1,91 mm/s apresentam mais franjas de interferência, ocorrendo no gráfico um maior número de picos e vales que nos demais filmes.

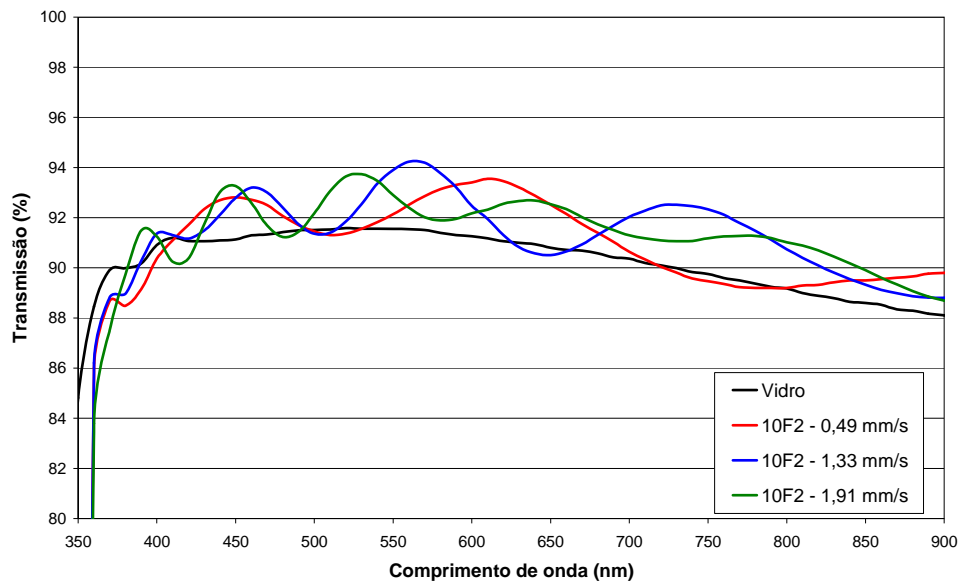


Figura 92 – Espectro de transmissão de luz comparativo entre o vidro (substrato) e os filmes de formulação F2 para diversas velocidades de deposição.

As soluções 10F2 e 10F2B, cuja diferença está focada na concentração de álcool. Uma maior concentração de solvente estabiliza a solução e a faz durar mais tempo e, conseqüentemente, gerar mais deposições com propriedades ópticas semelhantes, por não haver muitas variações das viscosidades da solução. No caso estudado, uma concentração de álcool duas vezes maior, aumentou o tempo de duração da solução em mais de três vezes. Porém, mantendo-se uma viscosidade mais baixa que as soluções com menos solvente, faz com que os filmes fiquem mais finos, como foi observado no estudo realizado. Os gráficos da Figura 93, justificam a explicação dada, e mostram que as soluções com maior teor de álcool produzem filmes com menor transmissão de luz, mas mantêm os filmes com características anti-reflexivas. Na Figura 93, que representa os filmes preparados no último dia de cada uma das soluções, o filme preparado com a solução que contém menos álcool (10F2) apresenta o mesmo número de franjas de interferência que o de formulação 10F2B. Entretanto, a amplitude das oscilações do primeiro é menor e mais regular, mantendo a transmissão do sistema substrato+filme acima de 92% em praticamente todo o espectro visível.

Substituindo-se o substrato de vidro por acrílico e policarbonato, verificou-se um comportamento diferente entre os filmes das soluções 10F2, 10F2-ALC e 10F2-Ni. A Figura 94 apresenta os gráficos dos filmes depositados a partir das três soluções para cada um dos substratos mencionados. As ilustrações apresentam uma mudança drástica no comportamento dos filmes preparados com a solução 10F2, passando de anti-reflexivos, no caso do vidro, para serem reflexivos para os demais substratos. Isso pode ser explicado pelo tipo de ligações de fixação entre o recobrimento e o substrato. Neste caso, concluiu-se

que o alumínio auxilia na fixação dos filmes em substratos orgânicos, melhorando as qualidades de transmissão de luz em todo o espectro analisado.

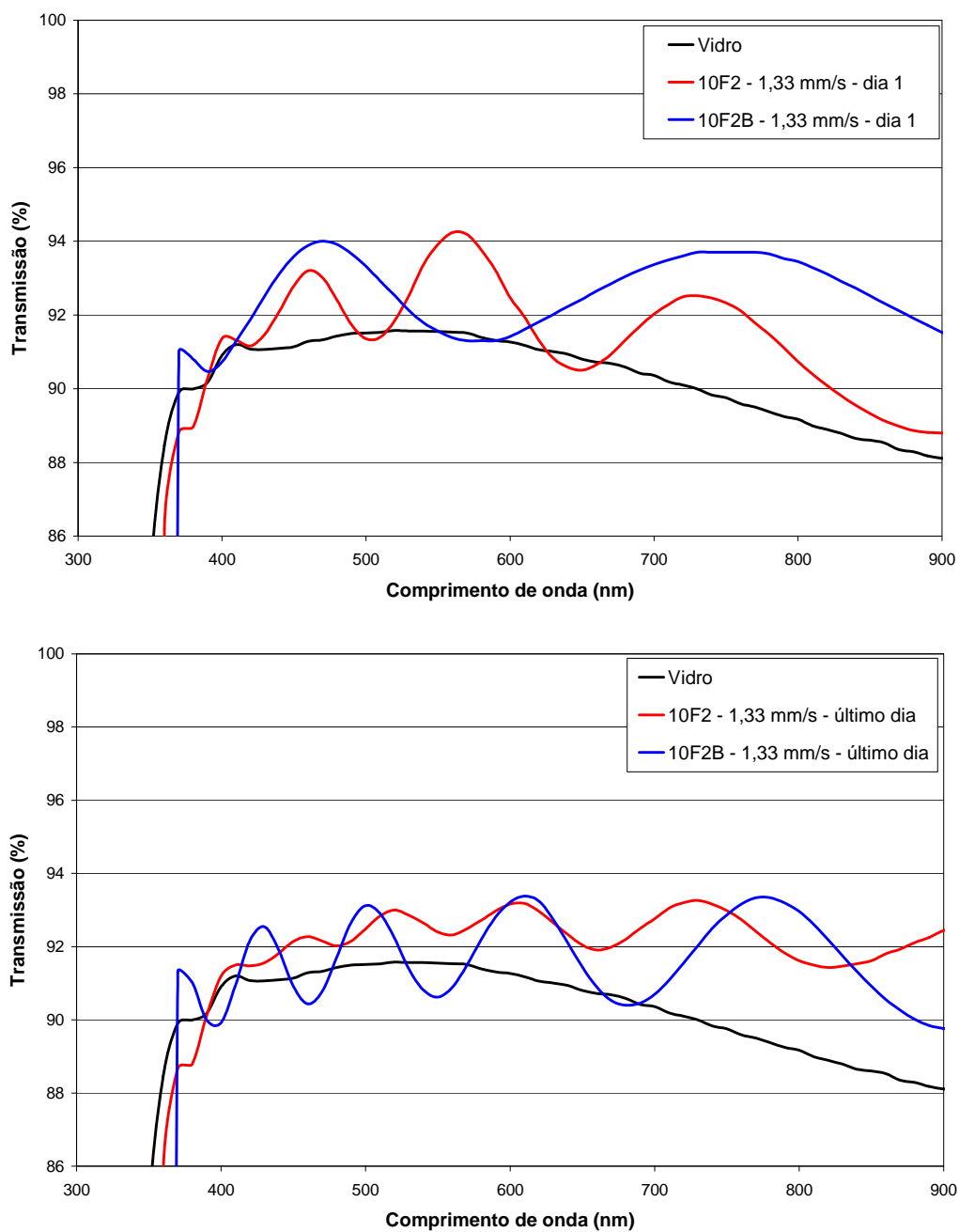


Figura 93 – Espectros de transmissão de luz comparativos entre o vidro (substrato), os filmes de formulação 10F2 e 10F2B, e, ainda comparando o primeiro e o último dia de solução.

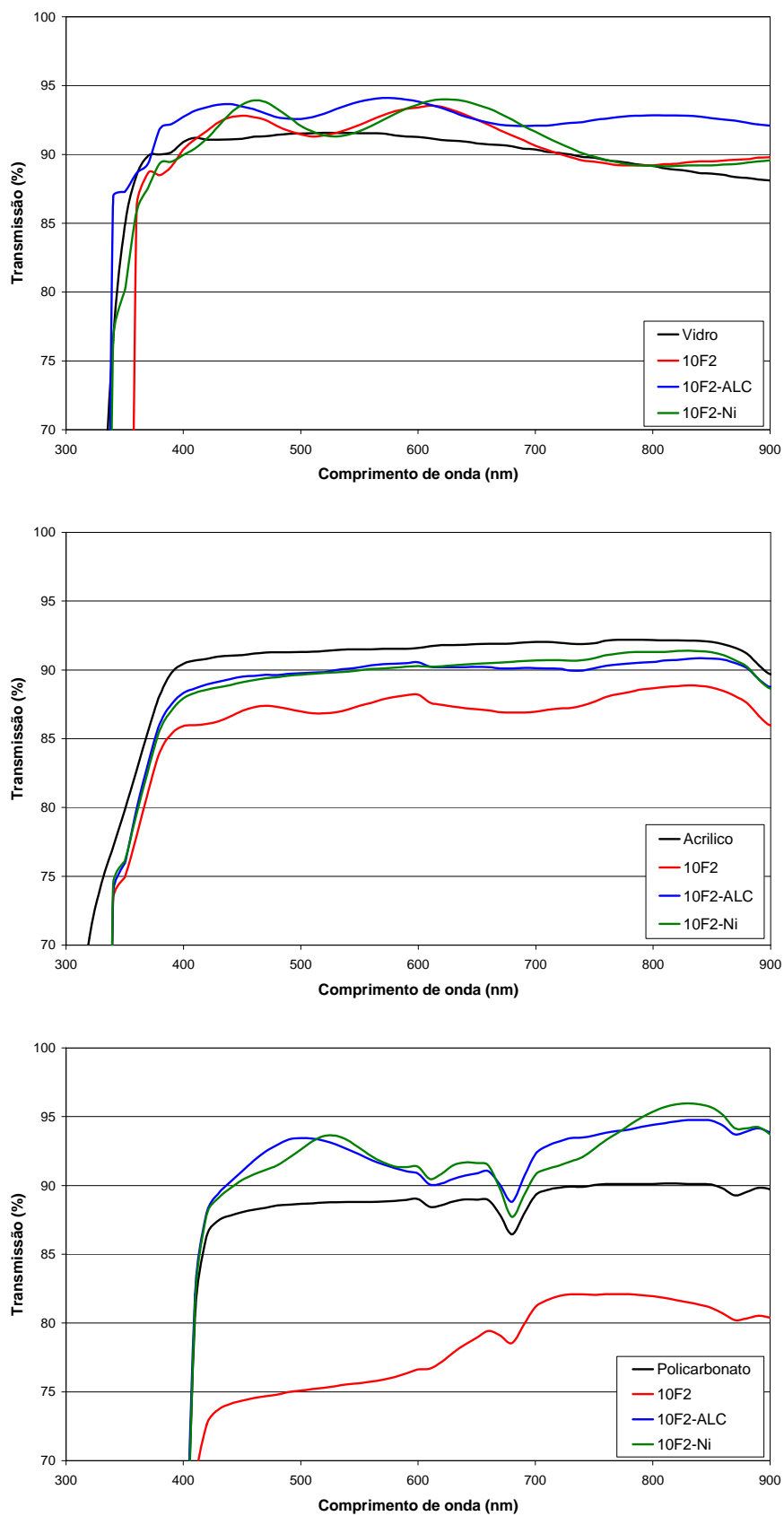


Figura 94 – Espectros de transmissão de luz comparativos entre o substrato, os filmes de formulação 10F2, 10F2-ALC e 10F2-Ni; e, ainda, comparando-se os filmes sobre diversos substratos. A velocidade de deposição dos filmes foi de 0,48 mm/s.

Tratamentos térmicos acima de 110°C alteram as características dos filmes híbridos, em virtude da degradação dos componentes modificadores orgânicos. Tratamentos a maiores temperaturas provocam a degradação dos componentes orgânicos dos filmes, como observado nas análises termogravimétricas. Realizou-se, ainda, o estudo de alguns filmes tratados termicamente a 300°C por 15 minutos, verificando-se as mudanças de suas características, com a saída de todo o seu conteúdo orgânico. Conforme a Figura 95, os filmes não têm alteração em seus desempenhos ópticos após o tratamento térmico para a retirada dos modificadores e outros componentes orgânicos, excetuando pela solução SF. No caso da solução de formulação 10F2, há apenas uma mudança das fases de máximo e mínimo. A porosidade do material, que é aumentada com a saída dos componentes orgânicos, compensa a alteração estrutural dos filmes, para acomodar a saída dos agentes modificadores. Nas camadas que contêm alumínio, a eliminação dos componentes orgânicos propicia uma reorganização na rede que altera a estrutura do gel depositado, fazendo-o assumir a forma condensada de sílica dopada com alumínio (José e Prado, 2005)

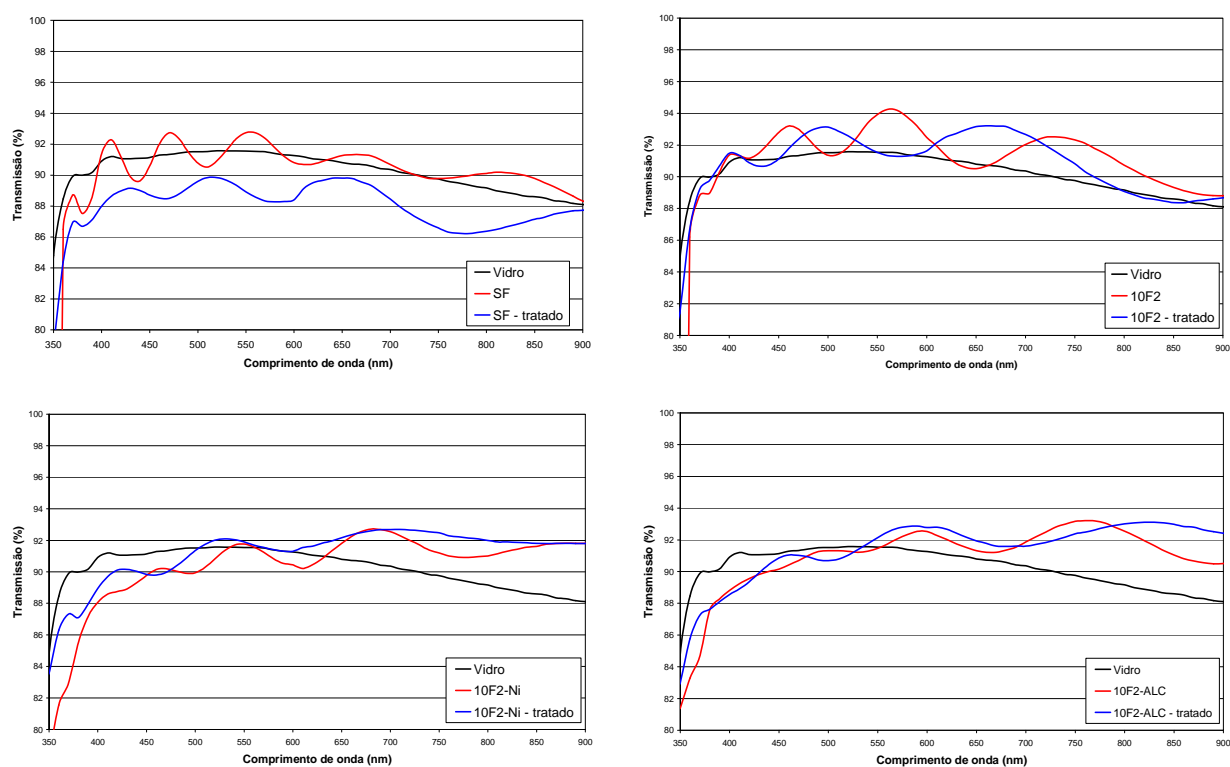


Figura 95 – Espectros de transmissão de luz comparativo entre o substrato (vidro), os filmes de formulação SF, 10F2, 10F2-ALC e 10F2-Ni; sem tratamento e com tratamento térmico a 300°C. A velocidade de deposição dos filmes foi de 1,33 mm/s.

Nos testes realizados para abrasão, como detalhado no item 4.3.2, verificou-se que os filmes obtidos a baixas velocidades sobre vidro, tiveram desgaste após o processo, conforme mostra a Figura 96. Porém, para espessuras maiores não se verificou alterações

significativas nos filmes depositados sobre o substrato após o processo abrasivo utilizado. Filmes finos obtidos por situações que aumentem a sua espessura tendem a ser mais duros, pois com maior espessura a evaporação do solvente se dá mais devagar, condensando mais o filme, e assim, aumentando a sua dureza e, conseqüentemente, a sua resistência a abrasão. Será necessário, propor sistemas mais agressivos de abrasão para verificar se essa explicação se mantém.

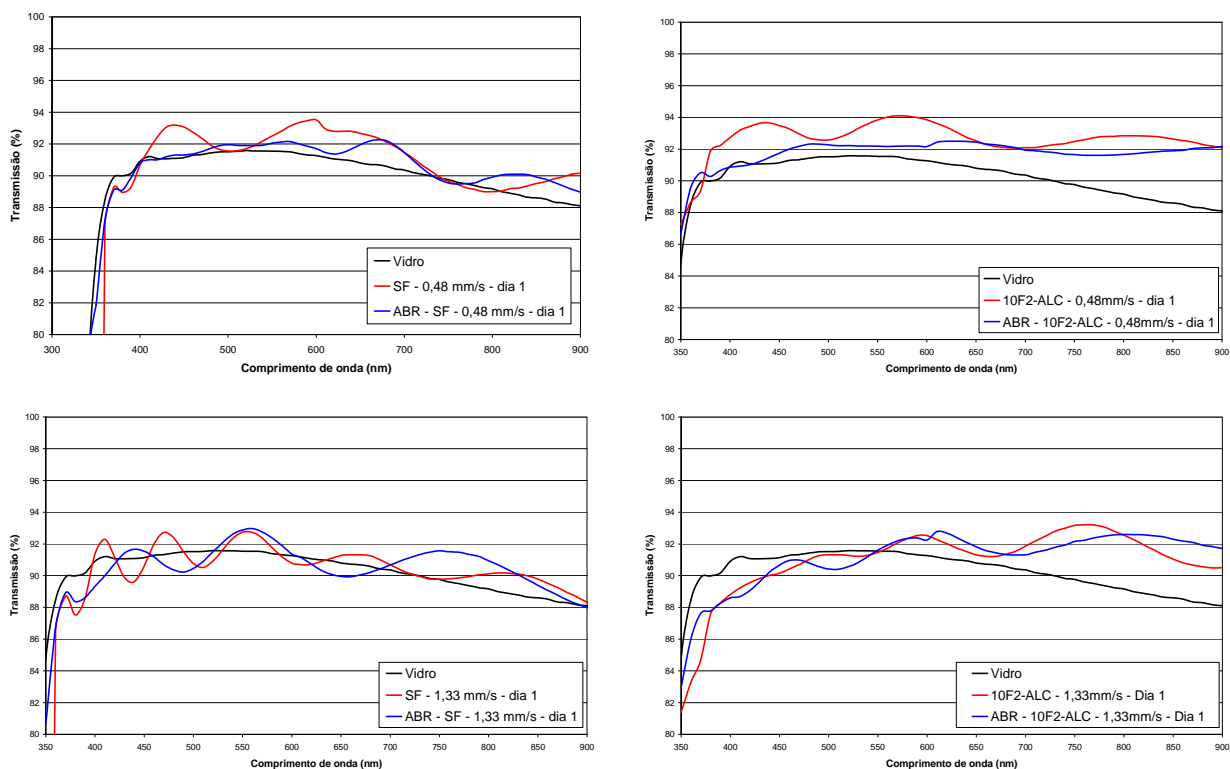


Figura 96 – Espectros de transmissão de luz comparativo entre os filmes de formulação SF e 10F2-ALC, antes e após terem sofrido abrasão.

5.3.4 AVALIAÇÃO DA ESPESSURA

Para validar os resultados encontrados a partir do software PUMA, utilizou-se a técnica de perfilometria em algumas amostras e, na resolução das equações básicas utilizadas no software, doravante chamado de método manual. Os resultados encontrados pelos três métodos são sumarizados na Tabela 23. Excetuando as duas amostras marcadas em negrito da tabela, as variações ficaram abaixo de 5%, o que foi considerado um bom resultado. Quando se compara o método PUMA com o método manual há uma margem de erro relativamente grande. Esse método indica que por inspeção gráfica ao espectrograma de UV-vis devem-se achar os valores máximos e mínimos do espectro (vide Figura 97), para

realizar um cálculo interativo para encontrar o valor da espessura. Na perfilometria, a fonte de erros da técnica se concentra no ponto de amostragem. Para as medidas, selecionaram-se as áreas onde o filme acabava no substrato, podendo os defeitos de borda influenciarem significativamente nas medições.

Tabela 23 – Tabela comparativa de medidas de espessuras dos filmes finos pelos métodos: manual, perfilometria e PUMA.

AMOSTRA		VELOCIDADE (mm/s)	ESPESSURA (nm)		
			MANUAL	PERFILOMETRIA	PUMA
Dia 1	10F2	0,48	456	-	465
		1,33	577	-	613
		1,91	707	-	734
Dia 1		0,48	506	441.7	466
		1,33	555	986.1	593
		1,91	659	861.1	727
Dia 2	10F2B	0,48	-	493.1	483
		1,33	-	687.5	685
		1,91	-	965.3	796
Dia 3		0,48	-	555.6	546
		1,33	-	777.8	793
		1,91	-	1020.8	962

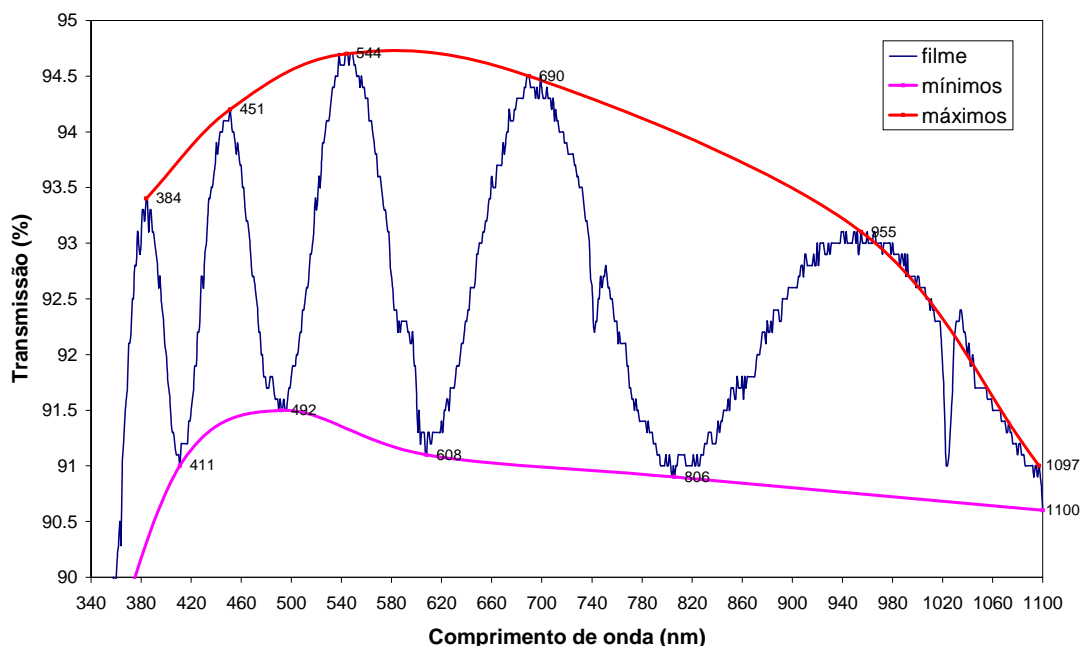


Figura 97 – Espectro de transmissão de luz para o filme 10F2 na velocidade de deposição 1,91 mm/s, depositado sobre vidro, com as curvas traçadas visualmente para visualização dos máximos e mínimos.

Após a validação do método PUMA, fez-se as medições das espessuras através da entrada numérica dos espectros de UV-vis obtidos de cada filme no programa. O programa apresentava como resultados a espessura e as constantes ópticas relacionadas ao filme obtido. Os resultados se encontram na Tabela 24.

Tabela 24 – Tabela dos resultados apurados pelo método PUMA aos filmes preparados.

AMOSTRA	VELOCIDADE (mm/s)	ESPESSURA (nm)	AMOSTRA	VELOCIDADE (mm/s)	ESPESSURA (nm)
Dia 1 10F1	0,48	405	Dia 1 10F3	1,33	412
Dia 1 10F1	1,33	571	Dia 1 10F3	1,91	597
Dia 1 10F1	1,91	789	Dia 2 10F3	0,48	433
Dia 2 10F1	0,48	569	Dia 2 10F3	1,33	659
Dia 2 10F1	1,33	798	Dia 2 10F3	1,91	848
Dia 2 10F1	1,91	1053	Dia 3 10F3	0,48	751
Dia 3 10F1	0,48	731	Dia 1 30F2	0,48	404
Dia 3 10F1	1,33	977	Dia 2 30F2	0,48	430
Dia 3 10F1	1,91	1290	Dia 2 30F2	1,33	608
Dia 1 10F2	0,48	465	Dia 2 30F2	1,91	802
Dia 1 10F2	0,48	650	Dia 3 30F2	0,48	696

AMOSTRA	VELOCIDADE (mm/s)	ESPESSURA (nm)	AMOSTRA	VELOCIDADE (mm/s)	ESPESSURA (nm)		
Dia 1	10F2	0,48	433	Dia 3	30F2	1,33	761
Dia 1	10F2	1,33	613	Dia 3	30F2	1,91	930
Dia 1	10F2	1,33	740	Dia 1	ALC	0,48	465
Dia 1	10F2	1,33	619	Dia 1	ALC	1,33	772
Dia 1	10F2	1,91	734	Dia 1	ALC	1,91	818
Dia 1	10F2	1,91	891	Dia 2	ALC	0,48	592
Dia 1	10F2	1,91	769	Dia 2	ALC	1,33	1042
Dia 2	10F2	0,48	477	Dia 2	ALC	1,91	1192
Dia 2	10F2	0,48	587	Dia 3	ALC	0,48	704
Dia 2	10F2	1,33	678	Dia 3	ALC	1,33	1275
Dia 2	10F2	1,33	730	Dia 3	ALC	1,91	1646
Dia 2	10F2	1,91	784	Dia 1	Ni	0,48	451
Dia 2	10F2	1,91	926	Dia 1	Ni	1,33	669
Dia 3	10F2	0,48	544	Dia 1	Ni	1,91	984
Dia 3	10F2	0,48	781	Dia 2	Ni	0,48	626
Dia 3	10F2	0,48	619	Dia 2	Ni	1,33	1299
Dia 3	10F2	1,33	768	Dia 1	TSF	0,48	277
Dia 3	10F2	1,33	1187	Dia 1	TSF	1,33	431
Dia 3	10F2	1,33	1013	Dia 1	TSF	1,91	512
Dia 3	10F2	1,91	961	Dia 2	TSF	0,48	312
Dia 3	10F2	1,91	1403	Dia 2	TSF	1,33	524
Dia 3	10F2	1,91	1254	Dia 2	TSF	1,91	728
Dia 1	10F2B	0,48	466	Dia 3	TSF	0,48	399
Dia 1	10F2B	1,33	593	Dia 3	TSF	1,33	696
Dia 1	10F2B	1,91	727				
Dia 2	10F2B	0,48	483				
Dia 2	10F2B	1,33	685				
Dia 2	10F2B	1,91	796				
Dia 3	10F2B	0,48	546				
Dia 3	10F2B	1,33	793				
Dia 3	10F2B	1,91	962				

5.3.5 AVALIAÇÃO DOS FILMES E DAS SOLUÇÕES

Como se verificou ao longo das análises dos resultados obtidos, existe uma clara relação entre as propriedades físico-químicas das soluções e as espessuras dos filmes produzidos. Sendo assim, fizeram-se os gráficos ilustrados na Figura 98 para a solução 10F1 e os filmes produzidos. Observou-se que a espessura cresce à medida que a viscosidade e a velocidade de deposição aumentam. Na Figura 99 é apresentada uma relação similar a anterior, porém salientando que com o passar do tempo a viscosidade aumenta e, por conseguinte, há um aumento da espessura dos filmes produzidos. Estes resultados são similares a dados apresentados na literatura (Brinker e Scherer, 1990).

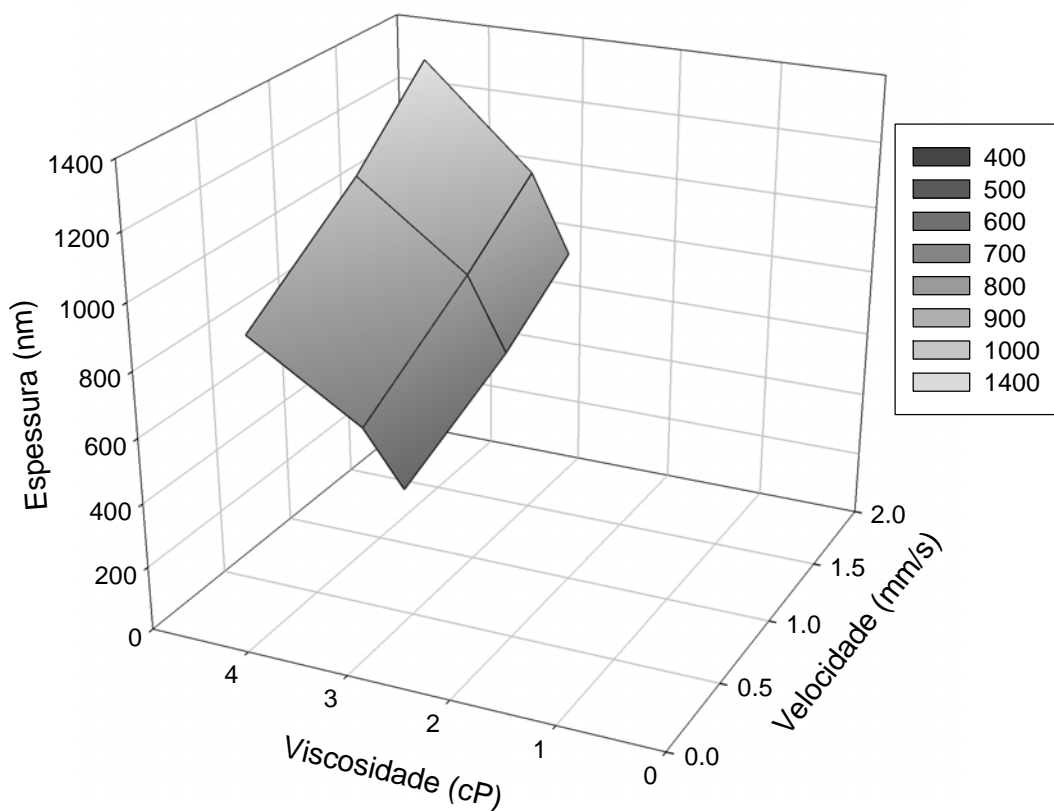


Figura 98 – Gráfico 3D da correlação entre a viscosidade, velocidade de deposição e espessura dos filmes para a solução 10F1. A escala ilustra as espessuras dos filmes (nm).

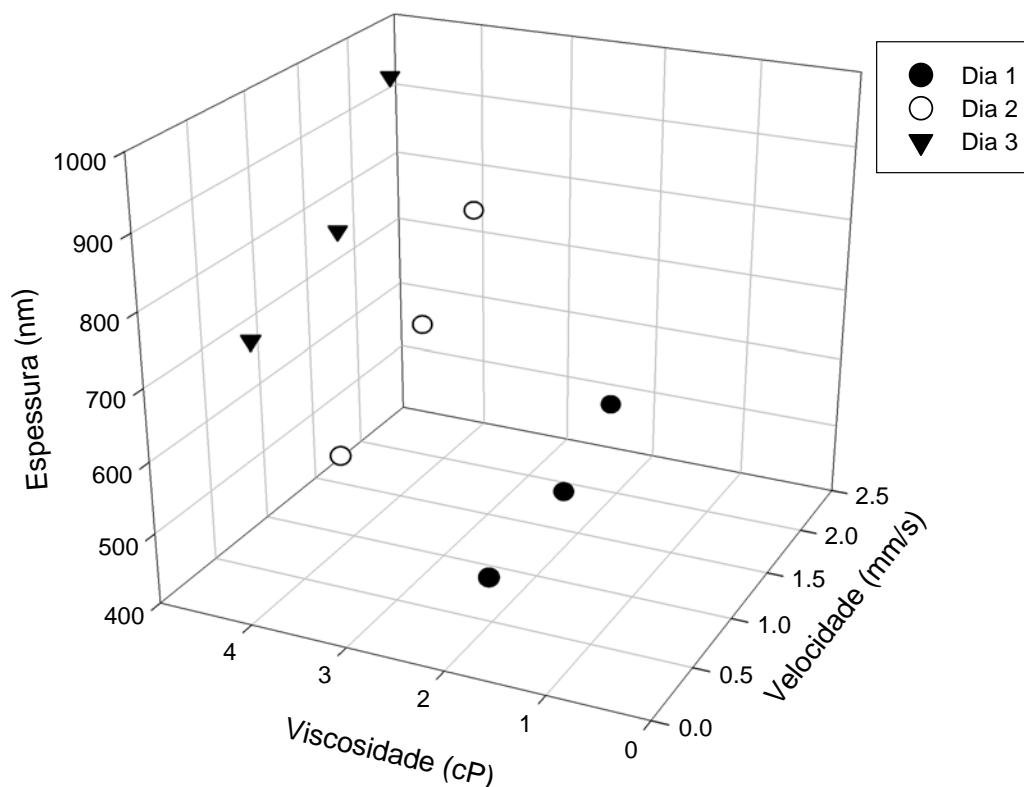


Figura 99 – Gráfico 3D da correlação entre a viscosidade, velocidade de deposição e espessura dos filmes para a solução 10F2. A escala ilustra os dias após o preparo das soluções.

As relações entre as forças viscosas de arraste e as forças capilares foram profundamente estudadas por Landau e Levich (1942), que equacionaram esses sistemas conforme a equação (6). Porém, aplicando-se a equação para os dados mensurados obtêm-se valores de outra grandeza. Utilizando-se o fator de correção proposto por Yang et al. (1980) e a equação modificada por Strawbridge e James (1986), para a solução de sílica SF, verifica-se que a equação fica dentro de uma margem de erro de 10%. Na Tabela 25 são apresentados os resultados para as equações de Landau-Levich e a equação (9), juntamente com a comparação do resultado medido com o calculado. Na Tabela 25 falta a medida do filme do dia 3, com velocidade 1,91 mm/s, em virtude do filme ter trincado.

Para as soluções modificadas pelos conteúdos orgânicos, a metodologia proposta por Yang e Strawbridge não funcionou, e não se conseguiu um fator que pudesse ajustar adequadamente a equação (9). Outros cálculos realizados geraram resultados de mesma ordem de grandeza que a espessura dos filmes medidos. Isso é explicado justamente pela modificação gerada pelos materiais orgânicos na estrutura dos géis, que provoca uma leve, porém significativa alteração no comportamento nas interações entre os componentes existentes na solução, mudando as forças viscosas do fluido. Na Tabela 26 são apresentados alguns resultados da aplicação das equações de Landau-Levich (6) e de Strawbridge e James (9).

Tabela 25 – Tabela dos resultados das espessuras calculadas pelas equações (6) e (9) e as medidas para os filmes produzidos pela solução SF.

Dia	Velocidade (mm/s)	Espessura pela equação (6) (μm)	Espessura pela equação (9) (nm)	Espessura medida (nm)	Diferença entre a espessura medida e a calculada pela equação (9)
1	0,48	2,12	269	277	2,9%
	1,33	4,19	448	431	4,0%
	1,91	5,35	538	512	5,1%
2	0,48	2,50	332	312	6,5%
	1,33	4,93	554	524	5,7%
	1,91	6,29	665	728	8,7%
3	0,48	3,30	438	399	9,7%
	1,33	6,52	730	696	4,9%
	1,91	8,31	876	-	-

Tabela 26 – Tabela dos resultados das espessuras calculadas pelas equações (6) e (9) e as medidas para os filmes produzidos pelas soluções com 10% de agente modificador no dia 1.

Solução	Velocidade (mm/s)	Espessura pela equação (6) (μm)	Espessura pela equação (9) (nm)	Espessura medida (nm)	Diferença entre a espessura medida e a calculada pela equação (9)
10F1	0,48	1,32	468	405	15,4%
	1,33	2,61	779	571	36,5%
	1,91	3,33	935	789	18,5%
10F2	0,48	1,28	334	650	48,7%
	1,33	2,53	556	740	24,9%
	1,91	3,23	667	891	25,1%
10F3	0,48	2,54	371	-	-
	1,33	5,02	619	412	50,3%
	1,91	6,40	743	597	24,5%

6. CONCLUSÃO

Através da metodologia empregada, foram preparados filmes finos de sílica e híbridos inorgânico-orgânicos com propriedades ópticas definidas. Os filmes foram depositados em diversos substratos, e se mostraram livres de trincas, aderentes, transparentes e homogêneos. Os filmes preparados apresentaram propriedades reflexivas e anti-reflexivas, dependendo do tipo de formulação de solução e do substrato, proporcionando alterações que podem dar proteção mecânica e aprimoramento das características ópticas dos substratos.

Foram também preparados xerogéis de sílica e híbridos que apresentaram propriedades inesperadas, incluindo propriedades regenerativas, que poderão ser pesquisadas mais profundamente para aplicações variadas. Também, os resultados obtidos para os xerogéis demonstraram que há uma correlação, pelo menos na morfologia, entre os mesmos e os filmes finos preparados pela mesma solução precursora.

Através do controle estequiométrico de preparação da solução precursora, foram produzidos dois tipos de materiais híbridos, um do tipo classe I, onde o agente modificador não participa da rede do gel da solução; e outro tipo, de classe II em que o agente modificador altera a estrutura do gel de sílica proporcionando novas propriedades e aplicações. Uma dessas propriedades é a possibilidade de se recobrir substratos de material orgânico, alterando a sua superfície, com filmes de matriz de sílica (ORMOSIL), o que não era possível apenas com a rota de preparação sol-gel padrão.

Durante a pesquisa, verificou-se a influência exercida pelo ambiente na deposição de filmes finos, sendo que para se depositar filmes livres de trincas e outros defeitos, é necessário controlar as condições de preparo do sol e do ambiente de deposição dos filmes finos.

Através da associação de técnicas como adsorção gasosa, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de vida-média de pósitrons foram caracterizados os micro, meso e macroporos dos xerogéis obtidos de forma complementar.

Alterações da rede do gel, empregando a inserção de alumínio, geraram materiais híbridos, que puderam ser preparados na forma de xerogéis e filmes finos e criou mais oportunidades de se gerar novos materiais com propriedades e aplicações variadas, desde proteção mecânica a catálise.

O programa PUMA desenvolvido pelos professores José Mario Martínez, Ivan Emilio Chambouleyron e Ernesto Julián Goldberg Birgin da UNICAMP (2000), se mostrou uma ferramenta muito útil para a utilização de técnicas simples, como o espectrofotômetro de UV-vis, para se obter caracterizações ópticas detalhadas de materiais como os filmes finos.

Finalmente, este trabalho desenvolvido participa de um projeto mais amplo que tem como objetivos produzir, caracterizar e aplicar diversos materiais na forma de xerogéis (monólitos) e filmes finos a partir do processo sol-gel. Portanto, este trabalho, bem como, a metodologia otimizada, será utilizado para o desenvolvimento de trabalhos e pesquisas subseqüentes.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

- Prosseguir com o procedimento proposto para assim mapear vários sóis de diferentes formulações;
- Ampliar a variação de agentes modificadores;
- Preparar filmes finos de múltiplas camadas em associação a outros materiais na forma de filmes, para avaliar a preparação de filmes com refletância ou antirefletância de maior grau;
- Investigar adaptações da equação de Landau-Levich e validar outras equações que procuram determinar a espessura do filme depositado através das características do sol;
- Estudar e propor meios de se relacionar à morfologia dos filmes finos com os materiais particulados ou monólitos de mesma solução precursora;
- Pesquisar outras propriedades dos filmes finos híbridos, como eletro-ópticas, elétrica, mecânica, etc.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abraham, Thomas. "Growth Prediction Lowered for U.S. Advanced Ceramics Industry". Business Communications Co., Inc., Norwalk, Conn. 01/2001. <<http://www.ceramicindustry.com>>
- Abraham, Thomas. "U.S. Advanced Ceramics Growth Continues". Business Communications Co., Inc., Norwalk, Conn. 11/2000. <<http://www.ceramicindustry.com>>
- Alcott, Gregory Robert. "Plasma Deposition of Nanocomposite Thin Films: Process Concept and Realisation". Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, Alemanha, 2004. (Tese de Doutorado)
- Aldrich Chemical Co., "Material safety data sheet: 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate, 98 %", Junho de 2002. <www.aldrich.com>, consultado em agosto de 2002.
- Aldrich Chemical Co., "Material safety data sheet: methacrylic acid, 99%", 2001. <www.aldrich.com>, consultado em agosto de 2002.
- Anderson, R.; Arkles, B.; Larson, C.L. "Petrarch Systems Silanes and Silicones". Petrarch Systems, 1987. *Apud* Brinker, C. Jeffrey; Scherer, George W. Sol-gel Science. Academic Press. 1990.
- Atkins, G. R.; Krolkowska, R. M.; Samoc, A. "Optical properties of an ormosils system comprising methyl- and phenyl-substituted silica" *Journal of Non-Crystalline Solids*, 265. 2000.
- Atofina Canada Inc., "Acrylic monomers – Safety and handling guidelines", 01/10/2002. <www.atofina.com>, consultado em novembro de 2002.
- Barrett, E.P.; Joyner, L.G. e Halenda, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1951. *Apud* Vieira, Fernanda. "Utilização da Técnica de Adsorção Gasosa na Caracterização de Materiais Particulados". Rede Temática em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Ouro Preto; Fundação Centro Tecnológico (CETEC); Universidade do Estado de Minas Gerais, 2000. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica).
- BASF Co., "Technical data sheet: Methacrylic acid, glacial", Janeiro 1997. <www.basf.com>, consultado em agosto de 2002.
- BCC - BUSINESS COMMUNICATIONS COMPANY, "DFP04 Nanoparticle Industry Review". Julho de 2005.
- BCC - BUSINESS COMMUNICATIONS COMPANY, "Press Release - RGB-334 Nanomaterials Markets by Type.". Setembro de 2005.
- BCC - BUSINESS COMMUNICATIONS COMPANY, "RGB-319 Nanotechnology for Consumer Products", Maio de 2005.
- BCC (Business Communications Company, Inc.). "DHC03 - High Tech Ceramics Industry Review", Press Release, April 2004.
- BCC (Business Communications Company, Inc.). "DHC04 - High Tech Ceramics Industry Review", Press Release, Junho 2005.
- BCC (Business Communications Company, Inc.). "RDHC-98 High Tech Ceramics Industry Review". Press Release. Julho 1999.
- BCC (Business Communications Company, Inc.). "RDOP97 Optical Materials and Engineering Industry Review". Press Release. Setembro 1998.

- BCC (Business Communications Company, Inc.). "RGB-111R High-performance Ceramic Coatings: Technologies, Materials, Applications, New Developments And Markets". Press Release. Outubro 1998.
- BCC (Business Communications Company, Inc.). "RGB-114N Sol Gel Processing for Ceramics and Glass: Technology, New Developments, Industry Structure and Markets". Press Release. Dezembro 1998.
- BCC (Business Communications Company, Inc.). "RGB-114U Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass", Press Release, Junho 2002.
- BCC (Business Communications Company, Inc.). "RGB-187R Future for Optical Coatings", Press Release, Fevereiro, 2003.
- BCC (Business Communications Company, Inc.). "RDHC97 1997 High Tech Ceramics Industry Review". Press Release. Abril 1998.
- Binnig, G.; Quate, C.F.; Gerber, C. *Phys.Rev.Lett.* 56 (9), 1986.
- Birgin, E. G.; Chambouleyron, I.; Martínez, J. M. "Estimation of optical constants of thin films using unconstrained optimization", *Journal of Computational Physics* 151, pp. 862-880, 1999.
- Boer, J.H. de. "The Structure and Properties of Porous Materials", Eds. D.H. Everett, F.S. Stone. *X Symp. Colston Research Soc. Univ. Bristol*, Butterworths Sci. Publ, London, 1958. *Apud* Dabrowski, A. "Adsorption – from theory to practice". *Advances in Colloids and Interface Science*, 93, 2001.
- Bonilla, Gabriela; Martínez, Martina; Mendonza, Ana Maria; Widmaier, Jean-Michel. "Ternary interpenetrating networks of polyurethane-poly(methyl methacrylate)-silica: Preparation by the sol-gel process and characterization of films". *European Polymer Journal*, 42. 2006.
- Born, M. E Wolf, E. "Principles of Optics", Pergamon, New York, 1975.
- Brandt, Werner; Berko, S.; Walker, W. W. "Positronium Decay in Molecular Substances", *Phys. Rev.*, volume 120(4). 1960. *Apud* Carvalho, Cornélio de Freitas. "Estudo de misturas e soluções sólidas binárias envolvendo dicetonatos da coluna IIIA com dicetonatos de Co (III), Cr (III) e Fe (III) através da técnica de espectroscopia de vida média do pósitron". Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Brasil, 1992. (Tese de doutorado. Área de concentração: Físico-Química).
- Braunauer, S.; Emmett, P.H. e Teller, E.. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) *Apud* Vieira, Fernanda. "Utilização da Técnica de Adsorção Gasosa na Caracterização de Materiais Particulados". Rede Temática em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Ouro Preto; Fundação Centro Tecnológico (CETEC); Universidade do Estado de Minas Gerais, 2000.(Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica).
- Brinker C.J.; Drotning, W.D.; Scherer, G.W. "Better Ceramics Through Chemistry" eds. C.J. Brinker, D.E. Clark e D.R. Ulrich. Elsevier, North Holland, New York, 1984. *Apud* Brinker, C. Jeffrey; Scherer, George W. "Sol-gel Science". Academic Press.1990.
- Brinker, C. Jeffrey; Scherer, George W. "Sol-gel Science". Academic Press.1990.
- Braunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. S. et al. *J. Amer. Chem. Soc.* 62, 1940. *Apud* Vieira, Fernanda. "Utilização da Técnica de Adsorção Gasosa na Caracterização de Materiais Particulados". Rede Temática em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Ouro Preto; Fundação Centro Tecnológico (CETEC); Universidade do Estado de Minas Gerais, 2000.(Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica).

- Brus, J. e Kotlik, P. "Polyacrylate effects on tetraethoxysilane polycondensation". *Chemical Materials*, 8. 1996.
- Bustamante, G. M. e Bressiani, J. C. "A indústria cerâmica brasileira". *Cerâmica Industrial*, 5 (3), Maio/Junho, 2000.
- Butler, T. M.; McCraith, B. D.; McDonagh, C. "Leaching in sol-gel derived silica films for optical pH sensing". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 224. 1998.
- Carvalho, Cornélio de Freitas. "Estudo de misturas e soluções sólidas binárias envolvendo dicetonatos da coluna IIIA com dicetonatos de Co (III), Cr (III) e Fe (III) através da técnica de espectroscopia de vida média do pósitron". Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Brasil, 1992. (Tese de doutorado. Área de concentração: Físico-Química).
- Castro, Maria das Mercês Reis de. "Desenvolvimento de Filmes Cerâmicos, via Método Sol-Gel, para Modificação da Reatividade Química de Substratos Metálicos". Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2000. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais).
- Chaumel, F.; Jiang, H.; Kakkar, A.; "Sol-gel materials for second-order nonlinear optics". *Chemical Materials*, 13. 2001.
- Chen, D.. "Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review". *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68, 2001, p. 313-336.
- Chen, X. M.; Ellis, B.; Wang, Feihong; Seddon, A. B. "Strengthening of glass rod with ormosils polymeric coatings". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 185. 1995.
- Cogan, H.D. e Setterstrom, C.A. *Chemical and engineering news*, 24, 1946. *Apud* Brinker, C. Jeffrey; Scherer, George W. "Sol-gel Science". Academic Press.1990.
- Corriu, Robert. "Organosilicon chemistry and nanoscience". *Journal of Organometallic Chemistry*, 686. 2003.
- DEKTAK. "User Manual of Dektak 3". 2001.
- Díaz-Flores, L.L.; Espinoza-Beltrán, F.J.; Yáñez-Limón, J.M.; et al. *Surface and Coatings Technology*, 148, 2001.
- Eldrup, M.; Lightbody, D. ; Sherwood, J. N. "The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid". *Chemical Physics*, Volume 63(1-2). 1981. *Apud* Miranda, Lázaro Aguinaldo de, "Estudo e Caracterização de Xerogéis de Sílica Funcionalizados Por Processos Físico-Químicos". Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Brasil, 2005. (Tese de doutorado. Área de concentração: Físico-Química).
- Faderlik, I. "Optical Properties of Glass", *Glass Science and Technology* 5, 1983.
- Foussaier, O.; Mentrrier, M.; Videau, J. J.; Duguet, E. "Polydimethylsiloxane-based ORMOSIL microstructure: correlation with compressive behavior". *Materials Letters*, 42. 2000.
- França, Júnia Lessa. "Manual para Normalização de Publicações Técnico-Científicas". Colaboração: Ana Cristina de Vasconcellos, Stella Maris Borges, Maria Helena de Andrade Magalhães. 3ª ed. rev. e aum. Belo Horizonte: Editora UFMG, 1996.
- Freedonia Group, Inc. "Advanced Ceramics Study # 1636". Press Release. Fevereiro de 2003
- Freedonia Group, Inc. "Press Release - Protective Coatings". Março de 2005.
- Freedonia Group, Inc. "Press Release - US Industry Study – Nanomaterials". Janeiro de 2005.

- Freedonia Group, Inc. "Press Release - World Nanomaterials". Março de 2005.
- George, Joy. "Preparation of Thin Films". Marcel Dekker Inc. 1992.
- Gombert, A.; Glaubitt, W.; Rose, K. et al. "Glazing With Very High Solar Transmittance". *Solar Energy* Vol. 62, No. 3, 1998.
- Gregg S.J.; Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 1982.
- Haas, K.-H.; Amberg-Schwab; Rose, K.; Schottner, G. "Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCER®s) and their combination with vapor deposited inorganic thin films". *Surface and Coatings Technology*, 111. 1999.
- Haas, K.-H.; Wolter, H. "Synthesis, properties and applications of inorganic-organic copolymers (ORMOCER®s)". *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 4. 1999.
- Han, X. M.; Lin, J.; Xing, R. B.; Fu, J.; Wang, S. B. "Patterning and optical properties rhodamine B-doped organic-inorganic silica films fabricated by sol-gel soft lithography". *Materials Letters*, 57. 2003.
- Hench, L.L.; Vasconcelos, W. "Gel-silica Science" em *Annu. Rev. Matter. Sci*, 20. 1990.
- Hong, Jung-Kyun; Yang, Hee-Sun; Jo, Moon-Ho; Park, Hyung-Ho; Choi, Se-Young. "Preparation and characterization of porous silica xerogel film for low dielectric application". *Thin Solid Films* 308-309. 1997.
- Huang, Wen Lai; Cui, Shi Hua; Liang, Kai Ming; Yuan, Zhang Fu; Gu, Shou Ren. "Evolution of pore and surface characteristics of silica xerogels during calcining". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63. 2002.
- Huibers, Paul D. T. e Shah, Dinesh O. "Multispectral Determination of Soap Film Thickness". *Langmuir*, 13, 1997.
- IUPAC. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity." Recommendations 1984. *Pure Appl. Chem.*, 57(4), 1985. *Apud* Vieira, Fernanda. "Utilização da Técnica de Adsorção Gasosa na Caracterização de Materiais Particulados". Rede Temática em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Ouro Preto; Fundação Centro Tecnológico (CETEC); Universidade do Estado de Minas Gerais, 2000. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica).
- IUPAC. "Manual of Symbols and Terminology", Appendix 2, Pt.1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.* 31, 1972. *Apud* Cal, Mark P. "Characterization of Gas Phase Adsorption Capacity of Untreated and Chemically Treated Activated Carbon Cloths". University of Illinois, 1995. (Tese, Doutorado em Engenharia Ambiental).
- Jean, Y. C.; Malon, P. E.; Schrader, D. M. (Eds.), *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*, World Scientific, Singapore, 2003.
- JETRO. "World's Fastest Non-Contact Surface Profiler". *New Technology Japan*, Vol.28 No.7 Outubro, 2000.
- Jing, Chengbin; Zhao, Xiujian; Tao, Haizheng. "An approach to predict the solid film thickness possibly yielded from an alumina sol-gel liquid film". *Surface & Coatings Technology*, 201, 2006, p. 2655–2661.
- José, Nadia Mamede e Prado, Luís Antônio S. A. "Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações". *Química Nova*, Vol. 28, Nº2, 2005.
- Kickelbick, Guido. "Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale". *Progress in Polymer Science*, 28. 2003.

- Kim, Jaehoon. "Deposition of thin organic and metal films from carbon dioxide by free meniscus and solvent displacement methods", North Caroline State University. Raleigh, NC, USA, 2005. (Tese, Doctor of Philosophy (PhD) in Chemical and Biomolecular Engineering).
- Knapp, Laura. "As bases da inteligência". *Scientific American Brasil*, 24, 2004.
- Lana, Sebastiana L. B. "Development and characterisation of sol-gel derived silica and ORMOSILs for optoelectronic applications". Faculty of Engineering da University of Sheffield. Grã-Bretanha, 1994. (Tese, Doctor of Philosophy (PhD) do Glass Research Group).
- Landau, L. D.; Levich, B. G. *Acta Physiochim*, U.R.S.S., 17, 1942. *Apud* Brinker, C. Jeffrey; Scherer, George W. "Sol-gel Science". Academic Press.1990.
- Lee, C.C.; Hsu, J.C.; Jaing, C.C. *Thin Solid Films*, 295, 1997.
- Lee, S. Y.; Lee, J. D.; Yang, S.M. *Journal of Materials Science*, 34, 1999.
- Lemos, Ademir e Vivona, Daniel. "Visão Estratégica do Setor de Revestimentos Cerâmicos, Mercadológica e Tecnológica, em busca da consolidação da Competitividade Internacional", *Cerâmica Industrial*, 2 (3/4) Maio/Agosto, 1997
- Levy, David. "Photochromic sol-gel materials". *Chemical Materials*, 9. 1997.
- Li, X. e King, T. A. "Spectroscopy studie of sol-gel-derived organically modified silicates". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 204. 1996.
- Liu, Yun; Ren, Wei; Zhang, Liangying; Yao, Xi. "New method for making porous SiO₂ thin films". *Thin Solid Films* 353. 1999.
- Liu, Yun; Zhang, Liangying; Yao, Xi; Xu, Chaonan. "Development of porous silica thick films by a new base-catalyzed sol-gel route". *Materials Letters*, 49. 2001.
- Lowell, S.; Shields, J. E. *Powder Surface Area and Porosity*, 3^{ed.}, Champman & Hall Australia. 1991.
- Mackenzie, J.D. "Science of Ceramic Chemical Processing". Eds. L. L. Hench e D. R. Ulrich. Wiley: New York, 1986. *Apud* Brinker, C. Jeffrey; Scherer, George W. "Sol-gel Science". Academic Press. 1990.
- Makote, R.; Collinson, M. M. "Organically modified silicate films for stable pH sensors". *Analytica Chimica Acta*, 394. 1999.
- Maliska, Ana Maria. "Microscopia Eletrônica de Varredura". Apostila do Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index. Consultado em 12/2006.
- Manifacier, J. C.; Gasiot, J.; Fillard, J. P. "A Simple Method For The Determination Of The Optical Constants N, K And The Thickness Of A Weakly Absorbing Thin Film". *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, Volume 9. 1976.
- Mansur, Herman Sander. "NOTAS DE AULA. CURSO INTRODUÇÃO À CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS E SUPERFÍCIES". Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. 2000.
- Material Evaluation and Engineering, Inc. "Handbook of Analytical Methods for Materials" United States of America. 2001.
- Melde, B. J., Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A. "Mesoporous Sieves with unified Hybrid Inorganic/Organic Frameworks". *Chemical Materials*, 11. 1999.
- MELLES GRIOT. "Optical coatings". Product Info, 1999. <www.mellesgriot.com>.

- Merck S.A., "Ficha de Segurança: ácido metacrílico (estabilizado com 200 ppm de éter monoetílico de hidroquinona) para síntese", 11-05-2001. <www.merck.com.br>, consultado em agosto de 2002.
- Merck S.A., "Ficha de Segurança: Ortosilicato de tetraetilo para síntese", 10-05-2001. <www.merck.com.br>, consultado em agosto de 2002.
- Mika, Jokinen; Györvary, Erika; Rosenholm, Jarl B. "Viscoelastic characterization of three different sol-gel derived silica gels". *Colloids and Surfaces A*: 141. 1998.
- Miranda, Lázaro Aguinaldo de, "Estudo e Caracterização de Xerogéis de Sílica Funcionalizados Por Processos Físico-Químicos". Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Brasil, 2005. (Tese de doutorado. Área de concentração: Físico-Química).
- Mitzi, D. B. "Thin-film deposition of organic-inorganic hybrid materials". *Chemical Materials*, 13. 2001.
- Mitzi, D. B.; Chondroudis, K.; Kagan, C. R. "Organic-Inorganic Electronics". *IBM J. Res. & Dev.*, Vol. 45, Nº1. January, 2001.
- Mohallem, Nelcy D. S. "Preparação De Pós E Filmes Finos De Batio₃ Pelo Método Sol-Gel". Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 1990.(Tese, Doutorado em Ciências Física Aplicada).
- Montemerlo, M. S., et al., "Technologies and Design for Electronic Nanocomputers", MITRE Corporation, McLean, VA, 1996. *Apud* Nabok, Alexei. "Organic and Inorganic Nanostructures". Artech House Inc, Boston. 2005.
- Morrison, Sandy. "Technology Review: Organic-Inorganic Hybrid Coatings". <www.specialchem4coatings.com>. Abril de 2006.
- Nabok, Alexei. "Organic and Inorganic Nanostructures". Artech House Inc, Boston. 2005.
- Nascimento, G. L. T. "Filmes Finos Anti-refletores de sílica preparados pelo processo sol-gel". Universidade Federal de Minas Gerais, 2002. (Dissertação, Mestrado do Curso de Pós-graduação em Engenharia Química).
- Neimark, Alexander V.; e Unger, Klaus K. "Method of discrimination of Surface Fractality". *Journal of Colloid and Interface Science*, 158. 1993.
- Nikolic, L.; Radonjic, L. "Effect of the silica sol-gel coating on the properties of glass substrate". *Ceramics International*, 24. 1998.
- Nivens, D. A.; Zhang, Y.; Angel, S. M. "A fiber-optic pH sensor prepared using a base-catalyzed organo-silica sol-gel". *Analytica Chimica Acta*, 376. 1998.
- Nócnun, Marek; Leja, Edward; Jedlinski, Jerzy; Najman, Jelena. "Structure and optical properties of hybrid glasses based on tetraethylorthosilicate-trimethoxyoctylsilane and tetraethylorthosilicate-tetraethylorthotitanate-trimethoxyoctylsilane systems". *Journal of Molecular Structure*, 744-747. 2005.
- OCLI - Optical Coating Laboratory, Inc. "Visible and Ultraviolet Filters", Interference Filter Handbook, 1998.
- Oliveira, Fernando Castro de "Utilização do pósitron como sonda no estudo da matéria condensada: estudo da correlação entre os parâmetros de aniquilação e grau de cristalinidade em sistemas poliméricos". Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Brasil, 2005. (Dissertação de mestrado. Área de concentração: Físico-Química).
- Ou, Duan Li e Seddon, Ângela B. "Near- And Mid-Infrared Spectroscopy Of Sol-Gel Derived Ormosils: Vinyl And Phenyl Silicates". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 210. 1997.

- Pagliari, M. e Ciriminna, R. "New Recyclable catalysts for aerobic alcohols oxidation: sol-gel ormosils dope with TPAP", *Tetrahedron Letters*, 42. 2001.
- Payne, John. "Sol-gel Chemistry". <<http://www.solgel.com>>. Abril de 2001.
- Pope, E. J. A. *Journal of Sol-Gel Science Technologies*, 2, 1994. *Apud* Li, X. e King, T. A. "Spectroscopy studie of sol-gel-derived organically modified silicates". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 204. 1996.
- Pope, E.J.A.; Mackenzie, J.D. *Journal of non-Crystalline Solids*, 87, 1986. *Apud* Brinker, C. Jeffrey; Scherer, George W. "Sol-gel Science". Academic Press.1990.
- Que, W.; Zhou, Y.; Lam, Y.L. et al. "Optical and microstructural properties of sol-gel derived titânia/organically modified silane thin films". *Thin Solid Films*, 358. 2000.
- Rats, D.; Hajek, V.; Martinu, V. *Thin Solid Films*, 340, 1999.
- Reisfeld, Renata. "Lasers based on sol-gel technology". *Journal of Luminescence*, 167 72-74. 1997.
- Rickerby, D.S. e Matthews, A. "Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering". Blackie & Son Limited. 1991.
- RNCOS - Research and Consultancy Outsourcing Services. "The World Nanotechnology Market". Outubro de 2005.
- Roy, R.; Komarneni, S.; Roy, D. M.; Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 32, 347, 1984. *Apud* José, Nadia Mamede e Prado, Luís Antônio S. A. "Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações". *Química Nova*, Vol. 28, Nº2, 2005.
- Rubio, E.; Almaral, J.; Ramírez-Bon, R.; Castaño, V.; Rodriguez, V. "Organic-Inorganic Hybrid Coating (poly(methyl methacrylate)/monodisperse silica)" *Optical Materials*, 27. 2005.
- Samson, F. *Surface and Coatings Technology*, 81, 1996.
- Sanchez, C. e Ribot, F. "Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry". *First European workshop on hybrid organic-Inorganic Materials*. France, 1993.
- Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. de A. A.; Ribot, F.; Mayer, C. R., Carbuil, V. "Designed Hybrid Organic- Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks". *Chemical Materials*, 13. 2001.
- Schmidt, H. e Wolter, H. "Organically modified ceramics and their applications". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121. 1990.
- Schottner, Gerhard. "Hybrid sol-gel derived polymers: applications of multifunctional materials". *Chemical Materials*, nº13. 2001.
- Scriven, L.E. "Better Ceramics Trough Chemistry III" eds. C.J. Brinker, D.E. Clark e D.R. Ulrich. *Mat. Res. Soc.*, Pittsburgh, 1988. *Apud* Brinker, C. Jeffrey; Scherer, George W. "Sol-gel Science". Academic Press.1990.
- Seção técnica Editora Globo S.A. *Manual do Engenheiro Globo*, Sexto Volume, Tomo I. 1ª edição. Editora Globo, Porto Alegre. 1976.
- Segal, David. "Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials". Cambridge University Press. 1991.
- Seneviratne, J. e Cox, J. A. "Sol-gel materials for the solid phase extraction of metals from aqueous solution". *Talanta*, nº52. 2000.

- Senkevich, J.J.; Desu, S.B. *Chemical Materials*, 11. 1999. *Apud* Alcott, Gregory Robert. "Plasma Deposition of Nanocomposite Thin Films: Process Concept and Realisation". Tese de Doutorado de Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2004.
- Shimojia, A. e Kuroda, K. "Structural control of multilayered inorganic-organic hybrids derived from mixtures of alkyltriethoxysilane and tetraethoxysilane". *Langmuir*, 18. 2002.
- Sigma-Aldrich Inc., "Product information: γ -methacryloxypropyltrimetoxysilane", 08-04/1998. <www.sigma.sial.com>, consultado em agosto de 2002.
- Skoog, D. A.; Leary, J. J. "Principles of Instrumental Analysis", 4th ed., Saunders College Publishing, International Edition, 1992
- Stern, Kurt H. [Ed.] Brinker, C.J.; Ashley, C. S.; Cairncross, R. A. et al. "Sol-gel derived ceramic films – fundamentals and applications". Ed., "*Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*". Chapman & Hall, 1996.
- Strawbridge, I. e James, P.F. "The Factors Affecting The Thickness Of Sol-Gel Derived Silica Coatings Prepared Dipping". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 86. 1986.
- Strawbridge, I. e James, P.F. "Thin Silica Films Prepared by Dip Coating". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 82. 1986.
- Swanepoel, R. "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, vol. 16, 1983.
- Tao, S. J. "Positronium Annihilation in Molecular Substances". *The Journal of Chemical Physics*, Volume 56(11). 1972. *Apud* Miranda, Lázaro Aginaldo de, "Estudo e Caracterização de Xerogéis de Sílica Funcionalizados Por Processos Físico-Químicos". Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Brasil, 2005. (Tese de doutorado. Área de concentração: Físico-Química).
- Techmat - Tecnologia de Materiais Ltda. "Cerâmicas Avançadas", <http://www.techmat.com.br>, consultado em 29/01/2002.
- Thim, Gilmar P.; Oliveira, Maria A.S.; Oliveira, Evandro D.A.; Melo, Francisco C.L. "Sol-gel silica film preparation from aqueous solutions for corrosion protection", *Journal of non-Crystalline Solids*, 273. 2000.
- Uhlmann, D.R.; Suratwala, T.; Davidson, K. et al. "Sol-gel derived coatings on glass." *Journal of non-Crystalline Solids*, 218. 1997.
- Ultowska A.; Kudrawiec, R.; Podbielska, H.; Bryja, L.; Misiewicz, J. "Transmittance examination in sol-gel derived matrices for optoelectronic applications". *Optical Materials*, 17. 2001.
- Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas-SP; José Mario Martínez, Ivan Emilio Chambouleyron, Ernesto Julián Goldberg Birgin. *Metodologia para estimação das constantes ópticas e da espessura de um filme fino utilizando minimização irrestrita*, C.I. G01B 11/06, Patente BR PI9901600-1. 08/04/1999; 07/11/2000.
- Vasíček, A. "Optics of Thin Films". North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1960. *Apud* Faderlik, I. "Optical Properties of Glass", *Glass Science and Technology* 5, 1983.
- Vieira, Fernanda. "Utilização da Técnica de Adsorção Gasosa na Caracterização de Materiais Particulados". Rede Temática em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Ouro Preto; Fundação Centro Tecnológico (CETEC); Universidade do Estado de Minas Gerais, 2000. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica).
- Vogel, W. "Chemistry of glass". Columbus, OH. *Am. Ceram. Soc.* 1985. *Apud* Hench, L.L.; Vasconcelos, W. "Gel-silica Science" em *Annu. Rev. Matter. Sci*, 20. 1990.

- Walcarius, Alain. "Electrochemical applications of sílica-based organic-inorganic hybrid materials". *Chemical Materials*, 13. 2001.
- Wallace, P. R. "Annihilation of Positrons in Condensed Materials". *Phys. Rev.*, volume 100(2). 1955. *Apud* Carvalho, Cornélio de Freitas. "Estudo de misturas e soluções sólidas binárias envolvendo dicetonatos da coluna IIIA com dicetonatos de Co (III), Cr (III) e Fe (III) através da técnica de espectroscopia de vida média do pósitron". Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Brasil, 1992. (Tese de doutorado. Área de concentração: Físico-Química).
- Wei, H. e Collinson, M. M. "Functional group effects on the íon-exchange properties of organically modified silicates". *Analytica Chimica Acta*, 397. 1999.
- Wen, J. e Wilkes, G. L. "Organic/Inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach". *Chemical Materials*, 8. 1996.
- Wen, J. e Wilkes, G. L. "Organic/Inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach".
- Wenzel, J. "Glass Current issues", ed. A. F. Wright e A. F. Dupuy, Dordrecht, Netherlands, 1985. *Apud* Hench, L.L.; Vasconcelos, W. "Gel-silica Science" em *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 20. 1990.
- Wilson, R. K.; Johnson, P. O.; Stump, R. "Variation in Positron Lifetime with Pressure". *Phys. Rev.*, volume 129(5). 1963. *Apud* Carvalho, Cornélio de Freitas. "Estudo de misturas e soluções sólidas binárias envolvendo dicetonatos da coluna IIIA com dicetonatos de Co (III), Cr (III) e Fe (III) através da técnica de espectroscopia de vida média do pósitron". Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Brasil, 1992. (Tese de doutorado. Área de concentração: Físico-Química).
- Wu, Guangming; Wang, Jue; Shen, Jun; Yang, et al. "Properties of sol-gel derived scratch-resistant nanoporous silica films by a mixed atmosphere treatment", *Journal of non-Crystalline Solids*, 275. 2000.
- Yang, C. C.; Josefowicz, J. I. ; e Alexandru, L. "Deposition of ultrathin films by a withdrawal method". *Thin Solid Films*, Volume 74, Issue 1. 1980.
- Yoldas, B. E. "Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces", *Applied Optics*, vol.19, nº9. 1980.
- Zhuravlev, L.T. "The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model". *Colloids and Surface A*, 173. 2000.