

Renato Satoshi Hiratsuka (in memoriam); Celso Valentim Santilli e Sandra Helena Pulcinelli
 Instituto de Química /UNESP - Cx. P. 355 - 14800-900 - Araraquara - SP

Recebido em 12/4/94; aceito em 24/8/94

The aim of this work was to revise the main concepts involved in the physical-chemistry of the sol-gel process. First, the preparation and its influence on the gel's structure are focalized; the sol-gel transition is revised under the thermodynamics of crytical phenomena point of view and by considering the kinetic models of aggregation. Second, the experimental methods usually used to characterize the sol-gel transition are discussed.

Keywords: sol-gel process; review.

1 - INTRODUÇÃO

O processo sol-gel (PSG), conhecido pelos químicos há mais de um século¹, foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass² em 1939, para a deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros. Na mesma época Kistler³, em seu trabalho pioneiro, mostrou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições supercríticas. Isto permitiu demonstrar a existência do esqueleto estrutural sólido no interior dos géis e preparar corpos com porosidade superior a 95%, de grande interesse para isolamento térmico e acústico. No final dos anos 60, Dislich⁴ mostrou a viabilidade de preparar vidros multicomponentes controlando-se a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante a transição sol-gel. Desde então verificou-se uma explosão do uso do PSG nas mais diversas áreas da tecnologia⁵. No final dos anos 70 muitos grupos de pesquisa aplicaram o PSG na preparação de corpos monolíticos de sílica usados como preformas para fabricação de fibras óticas^{5,6}, enquanto o grupo do Prof. Sakka mostrou a possibilidade de preparar fibras diretamente a partir de géis^{5,6}. Remarcável desenvolvimento nesta área ocorreu em meados da década de 80, quando o grupo do Professor Schmidt⁶ preparou materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações químicas primárias entre cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas. Esses compósitos e copolímeros tem atraído a atenção de químicos orgânicos, inorgânicos e especialistas em macromoléculas. Do ponto de vista acadêmico, um grande esforço tem sido dedicado ao entendimento dos aspectos fundamentais relacionados ao PSG⁷⁻⁹ nos últimos 15 anos. Assim, parece oportuno revisar alguns conceitos recentes sobre a físico-química desses sistemas.

2 - GÉIS POLIMÉRICOS E COLOIDAIS

2.1 - Preparação

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100nm) estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios⁷. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Fig. 1a) que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de

soluções onde promove-se as reações de polimerização. Nesse caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (Fig. 1b).

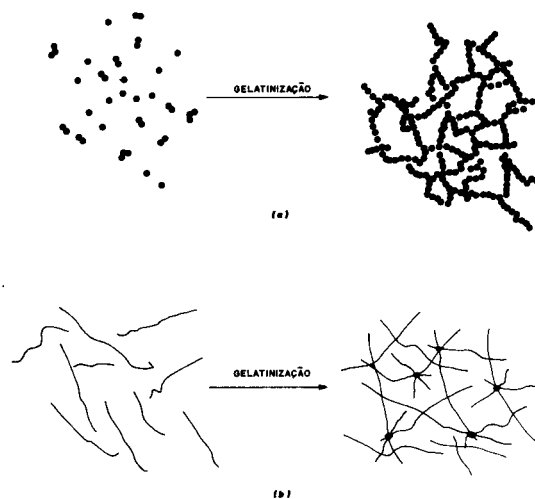


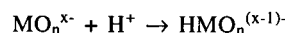
Figura 1. Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b).

Segundo Livage⁶, a química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica. Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares.

As reações químicas envolvidas nesse processo podem ser descritas da seguinte maneira¹⁰:

1 - Hidrólise do precursor, levando a formação de ligações M-OH. A hidroxilação de precursores inorgânicos é obtida principalmente pela modificação do pH da solução aquosa, resultando em:

- protonação de oxo-fons aniônicos:



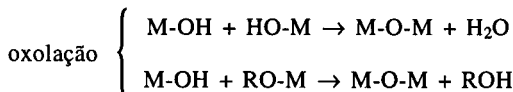
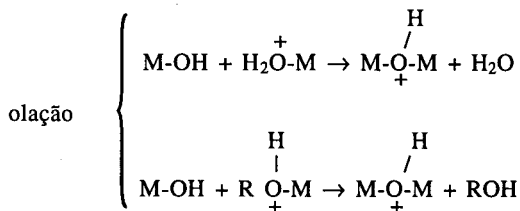
- ou deprotonação de aquo-fons catiônicos:



A hidroxilação de alcóxidos é realizada pela adição de água:



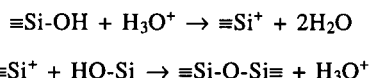
2 - Em ambas as rotas, a etapa posterior envolve reações de condensação que podem se processar por:



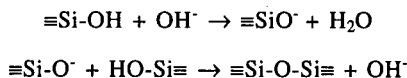
A condensação via olacção envolve a reação de hidróxio ou aquo íons $[M(OH)_x(OH_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$, com $x < n$, correspondendo a uma substituição nucleofílica, na qual M-OH é o nucleófilo e o ligante aquo é removido da esfera de coordenação. Desse modo, a labilidade da ligação M-OH₂ determina a cinética de olacção, que geralmente é bastante lenta ($K < 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁸.

A condensação via oxolacção é observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal envolvendo frequentemente, a reação de oxo-hidróxio íons $[(MO_x(OH)_{n-x})^{(n+x-z)}]$. Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada, esta reação pode ocorrer por adição nucleofílica. Neste caso os grupos ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente ($K > 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). No caso onde a esfera de coordenação do metal está completamente saturada pode ocorrer a substituição nucleofílica que compreende, numa primeira etapa, a adição com formação de pontes OH instáveis, seguida da eliminação do grupo de saída (H₂O).

Essas etapas podem ser catalisadas por bases e ácidos, de modo que a cinética de oxolacção é fortemente dependente do pH. A Figura 2 ilustra esse fenômeno⁷ para o caso específico do Si(OH)₄. Abaixo do pH de carga nula (pH = 2) a velocidade da transformação sol-gel é proporcional a concentração de H₃O⁺:



Entre pH 2 e 7 a reação de condensação é sensível à catálise básica:



Acima de pH 7, a polimerização é extremamente rápida, levando à formação de partículas com diâmetro de 2nm em poucos minutos. Na ausência de eletrólitos as partículas coloidais apresentam elevada densidade de cargas superficiais que impedem a agregação por repulsão eletrostática. Esses fenômenos permitem controlar a cinética da transformação sol-gel e a estrutura das espécies condensadas, como ilustra a Figura 2b. Em meio ácido, obtém-se preferencialmente géis poliméricos, enquanto que em condições alcalinas é possível preparar géis particulados (coloidais) ou físicos a partir do ajuste da força iônica.

2.2 - Classificação Estrutural

Dependendo das características físico-químicas do sol pode-se obter géis com os mais diversos tipos de estruturação.

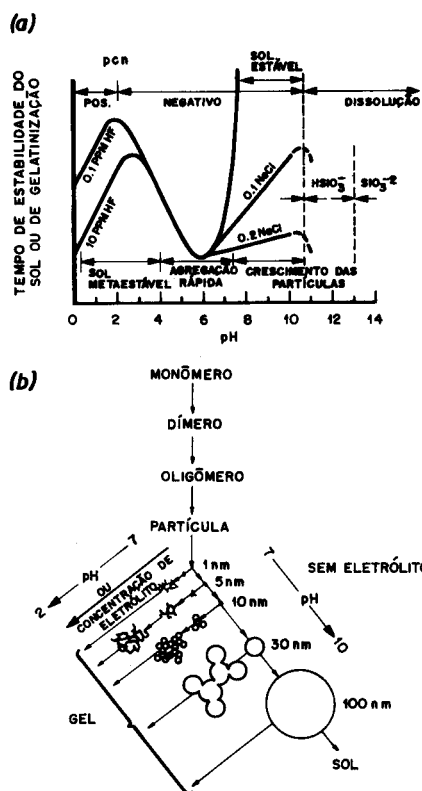


Figura 2. Dependência do tempo de gelatinização(a) e das características estruturais(b) de géis de sílicas com o pH e com a concentração de eletrólito⁷.

Flory¹¹ foi um dos pioneiros a classificar os géis baseado em critérios estruturais. Ele subdividiu os diferentes tipos de géis em quatro classes principais, mostradas na Figura 3:

- 1 - Estruturas lamelares ordenadas, incluindo géis mesofásicos;
- 2 - Redes poliméricas covalentes de estrutura desordenada;
- 3 - Redes poliméricas formadas através de agregação física, que são predominantemente desordenadas mas com regiões de ordem local;
- 4 - Particulados (coloidais) com estruturas desordenadas. Ácidos

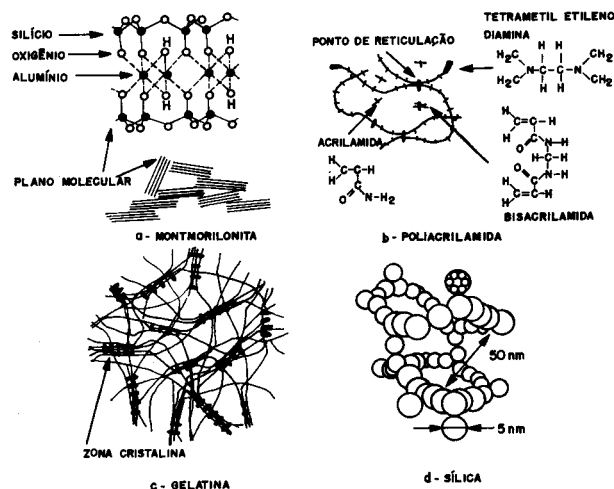


Figura 3. Exemplo dos quatro tipos de estruturas de géis da classificação de Flory: a) Estruturas lamelares ordenadas da montmorilonita; b) Redes poliméricas covalentes com estrutura desordenada da poli(acrilamida); c) Redes poliméricas com domínios cristalinos; d) Géis particulados de sílica. (Adaptado de Pierre, A.C.⁹).

graxos, fosfolipídios e algumas argilas são exemplos típicos de materiais que formam géis da primeira classe. Neste caso, a estrutura lamelar paralela das camadas favorece a ordem a longa distância. As forças entre as lamelas podem ser de natureza eletrostática ou, como no caso de fosfolipídios, pode ocorrer o predomínio das forças de van der Waals. Géis da segunda classe possuem uma rede tridimensional formada por unidades interconectadas por ligações covalentes. Esta rede estende-se por todo o sistema, sendo geralmente isenta de regiões ordenadas, micelas ou agregados estruturados. Alguns exemplos são as borrachas vulcanizadas, a elastina e os poliactatos de vinila.

O terceiro grupo de géis compreende aqueles cujas unidades primárias são polímeros lineares de tamanho finito e que se interligam através de pequenas regiões cristalinas, ou a partir de estruturas helicoidais. Em alguns casos, são formados arranjos do tipo "hélice tríplice", como no colágeno, e após novas agregações, há a formação de pequenos domínios cristalinos. Para baixas concentrações, as hélices tríplices permanecem dispersas sem apresentar regiões cristalinas. Este tipo de associação entre os polímeros tem a mesma função das ramificações polifuncionais ou das ligações cruzadas encontradas nos géis da classe 2.

A quarta categoria de géis inclui os sistemas floculados, os quais são normalmente constituídos de partículas de geometria anisotrópica. Também incluem-se os géis cujas redes são reticulados de fibras, como os de V_2O_5 . Em geral, as forças que regem a agregação das partículas nesses sistemas são de curto alcance, do tipo de van der Waals e/ou dipolo-dipolo. O grau de reticulação desses géis depende do balanceamento das interações repulsivas e atrativas entre as partículas ou agregados.

3 - TRANSIÇÃO SOL-GEL

A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico; apesar disso, esta transição é bastante diferente da solidificação clássica de um líquido. Na realidade, após a transição a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida. Os aspectos fundamentais envolvidos nesta transição podem ser descritos a partir da termodinâmica dos fenômenos críticos e dos modelos cinéticos de crescimento e agregação.

A Figura 4 ilustra esquematicamente as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel, segundo a abordagem fenomenológica de Iler⁶. Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (Fig. 4a), resultantes da polimerização do monômero. Dependendo das condições do meio (temperatura e pH, por exemplo) estas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais (Fig. 4b, 4c), denominadas microgel. Estas regiões estruturadas crescem até a rede sólida ocupar cerca de metade do volume total (Fig. 4d), situação onde a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comportar-se como um sólido elástico.

O passo inicial para a formação do microgel é a agregação de algumas partículas para formar cadeias curtas. Com o aumento do comprimento da cadeia, pela conexão lateral das partículas, há formação de regiões com cadeias ramificadas. Partículas dispersas livres agregam-se rapidamente a essas estruturas, originando a região de microgel ou a fase de gel. O tamanho dessas regiões aumenta continuamente pela incorporação de partículas do sol que circundam essa fase. Este processo prossegue até a fase de gel ocupar todo o volume do sistema. A partir do ponto de gel (Fig. 4d) as cadeias estruturadas crescem conjuntamente (Fig. 4e), culminando na formação de uma rede contínua por todo o sistema (Fig. 4f).

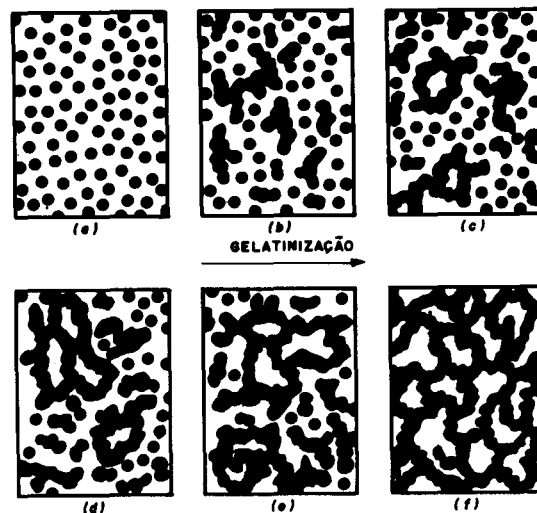


Figura 4. Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel¹⁷.

A diferença entre a formação do microgel e a formação de um precipitado é que na região de microgel a concentração de partículas estruturadas em redes tridimensionais é muito próxima daquela da suspensão que a circunda. Porém nos agregados ou flocos a concentração é maior que a do líquido vizinho. No microgel o índice de refração é o mesmo do sol, de maneira que a fase de microgel não pode ser vista a olho nu. Como as densidades também não são muito diferentes, o microgel não decanta quando o sol é centrifugado. Por outro lado, os índices de refração e a densidade são maiores no precipitado do que na fase líquida, sendo este visível e sujeito à decantação.

3.1 - A Transição Sol-Gel e a Termodinâmica dos Fenômenos Críticos

A teoria de Flory-Stockmayer(FS)^{12,13} permite descrever a transição sol-gel como um fenômeno que ocorre em condições críticas, ou seja, pode ser tratada como uma transformação de fase. O modelo assume que a gelatinização ocorre por um processo de ramificação polimérica. A Figura 5 mostra, esquematicamente, a polimerização de um monômero trifuncional ($Z = 3$); neste caso, Z é a funcionalidade no ponto de ramificação do polímero. A partir deste modelo o ponto de gel é definido pelo avanço crítico da reação (ξ_c) no qual a gelatinização ocorre:

$$\xi_c = 1/(Z-1) \quad (1)$$

Além disto, a fração em peso de gel (W) formado após um certo período está relacionada com a fração p de ligações formadas⁶:

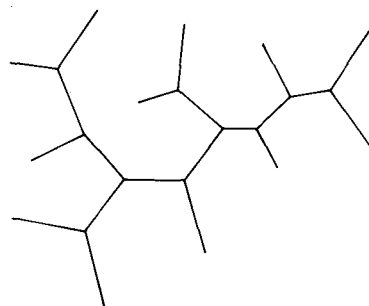


Figura 5. Representação esquemática da agregação de moléculas trifuncionais.

$$W = 1 - (1 - p^3)/p^3 \quad (2)$$

Essa teoria negligencia a formação de ciclos e anéis, prevendo o crescimento de estruturas dendríticas, semelhante à observada na Figura 6 para um gel de SnO₂.



Figura 6. Microscopia eletrônica de géis de SnO₂, evidenciando a formação de estruturas dendríticas.

Outra abordagem frequente¹⁴ é descrever a transição sol-gel a partir de teorias de percolação de sítios ou de ligações. Conforme ilustrado na Figura 7, a formação de uma ligação ou a ocupação de um sítio, de maneira aleatória, é um evento que tem uma probabilidade p de ocorrer. Acima de um determinado valor crítico de probabilidade p_c , estabelece-se uma seqüência infinita e contínua de ligações, ou de sítios ocupados; desse modo, p_c é equivalente ao ponto de gel. Essa teoria estatística permite estabelecer relações matemáticas para a probabilidade, que divergem nas proximidades do ponto de gel. Para $p < p_c$, por exemplo, a dimensão média $\rho(p)$ do conjunto de sítios ocupados ou interligados é dada por:

$$\rho(p) = (p - p_c) \quad (3)$$

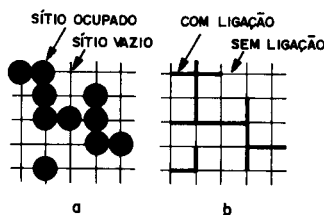


Figura 7. Esquema ilustrativo da percolação de sítios(a) e de ligações(b) em uma rede quadrada bidimensional.

É interessante notar que, ao considerar o número de ligações em torno de um sítio equivalente à funcionalidade do monômero, o avanço crítico de reação torna-se idêntico à probabilidade crítica de ligação ($\xi_c = p_c$). Desse modo, o modelo FS é um caso particular da teoria geral de percolação.

Após a gelatinização, $p > p_c$, a probabilidade $P(p)$ de uma ligação ou de um sítio pertencer ao conjunto interconectado infinito é dada por:

$$P(p) = (p - p_c)^{\beta} \quad (4)$$

Na realidade, qualquer propriedade de transporte, como a condutividade elétrica, $\sigma(p)$, através das ligações condutoras ou o módulo de elasticidade cisalhante, $G(p)$, variam com p de maneira análoga a $P(p)$:

$$G(p) = \sigma(p) = (p - p_c)^t \quad (5)$$

No ponto de gel, $p = p_c$, a massa $M(\rho)$ contida em uma distância ρ , medida a partir do centro de cada conjunto formado

por interligações contínuas, é dada por:

$$M(\rho) = \rho^D \quad (6)$$

Os expoentes críticos γ , β , t e D dependem unicamente da dimensão do espaço Euclidiano em que ocorre o fenômeno crítico. Em particular, D é denominado dimensão fractal ou gel. A Tabela I apresenta os valores previstos para os prin

Tabela 1. Valores previstos pela teoria de Flory e de percolação para os principais expoentes críticos¹⁵.

Propriedade	Teoria de Flory	Teoria de Percolação
Fração volumétrica de gel	$\beta = 1,0$	$\beta = 0,4$
Massa $M(\rho)$	$D = 4,0$	$D = 2,6$
Tamanho ρ	$\gamma = 1,0$	$\gamma = 1,7$
Viscosidade η	$K = 0$	$K = 0,7$ a $0,8$
Módulo de elasticidade G ou condutividade elétrica σ	$t = 3,0$	$t = 1,7$ a $2,5$

De modo geral, o conceito de fractal está associado a objetos que possuem auto-similaridade geométrica, ou seja, mudando-se a escala de dimensão observa-se sempre a mesma forma. Além disso, um objeto de estrutura fractal ocupa simultaneamente uma dimensão Euclidiana d e uma dimensão fractal D . Objetos descritos pela equação(6) são chamados fractais de massa, neste caso o valor de D é fracionário e inferior à dimensão Euclidiana ($1 \leq D \leq d$). Já os fractais de superfície são uniformemente densos, mas tem uma superfície rugosa. A auto-similaridade da superfície é representada por:

$$S(\rho) = \rho^{D_s} \quad (7)$$

onde S é a área superficial e D_s é a dimensão fractal de superfície. Para um objeto liso, $D_s = 2$, consistente com a noção de que uma superfície lisa é bidimensional. No caso de superfície fractal, D_s é uma medida da rugosidade¹⁶ e varia entre 2 e 3.

3.2 - Modelos Cinéticos de Agregação

O estudo dos mecanismos de agregação de partículas é uma das mais importantes áreas da ciência dos colóides. Métodos computacionais são usados há mais de 25 anos para simular os processos de crescimento e agregação¹⁷. Entre os primeiros modelos propostos pode-se citar o de deposição balística de Vold para a agregação e sedimentação¹⁸, o modelo balístico de Sutherland (agregação cluster-cluster) para a formação de flocos¹⁹ e o de crescimento superficial proposto por Eden para a geração de colônias de células²⁰. Dois modelos distintos para as agregações irreversíveis vem sendo estudados¹⁷: o de agregação limitada por difusão cluster-cluster (DLCCA), e o da agregação limitada por reação cluster-cluster (RLCCA). A Figura 8 ilustra esquematicamente as estruturas previstas por estes modelos, que são caracterizadas pela dimensão fractal D .

O mecanismo DLCCA ocorre quando a força de repulsão entre as partículas coloidais é negligenciável, de forma que a taxa de agregação é limitada somente pelo tempo necessário para que os "clusters" liguem-se entre si por difusão. Entretanto, poucos sistemas preenchem satisfatoriamente as condições de irreversibilidade, rigidez e baixa concentração associadas a este modelo.

Já o modelo RLCCA, prevê que os clusters individuais possam interconectar-se fisicamente antes de ocorrer uma ligação química irreversível. Isto permite uma exploração mútua mais







	REAÇÃO - LIMITADO	BALÍSTICO	DIFUSÃO - LIMITADO
MONÓMERO-CLUSTER	Eden  D = 3.00	Void  D = 3.00	Witten Sander  D = 2.50
CLUSTER-CLUSTER	RLCA  D = 2.09	Sutherland  D = 1.95	DLCA  D = 1.80

Figura 8. Esquema bidimensional das estruturas previstas pelos diferentes modelos cinéticos de crescimento de agregados (adaptado de Meakin¹⁷).

profunda, o que leva à formação de agregados com valores elevados de D. A RLCCA ocorre na presença de forças repulsivas intensas, mas não intransponíveis, entre as partículas, de modo que a taxa de agregação é limitada pelo tempo necessário para superar a barreira de energia potencial de repulsão por ativação térmica²¹.

Certos sistemas coloidais fornecem um bom sustentáculo para os modelos de agregação cluster-cluster. A agregação de partículas coloidais é particularmente interessante, já que o controle do processo de preparação pode levar tanto à DLCCA²² quanto à RLCCA²³. Weitz e Oliveira²² observaram que a agregação rápida de colóide aquoso de ouro leva à formação de estruturas altamente ramificadas, com dimensão fractal $D = 1,75$. Sob lentas condições de agregação, Weitz e col.²³ determinaram que os agregados formados tem uma estrutura mais compacta, com $D = 2,05$.

3.3 - Gelatinização de Sistemas Coloidais Aquosos

O aspecto ramificado descrito acima só ocorre após a agregação de um grande número de partículas primárias. Para a dimensão escalar, que envolve um reduzido número de partículas, os aglomerados são sempre compactos e a formação de estruturas ramificadas depende da barreira de potencial elétrico associada às cargas na superfície das partículas.

Na realidade, a estabilidade de partículas dispersas no seio de um líquido é função da intensidade e natureza das interações entre as partículas. Essas forças de interação podem ser classificadas em atrativas (do tipo van der Waals), repulsivas (devido a cargas elétricas), ou ainda devido a interações estéricas entre o solvente e grandes moléculas adsorvidas na superfície das partículas. Quando somente os dois primeiros tipos de forças estão presentes no sistema as interações se reduzem a fenômenos puramente eletrostáticos, que podem ser descritos pela teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek)²⁴⁻²⁵.

As forças atrativas do tipo van der Waals, são inversamente proporcionais à sétima potência da distância de separação entre as moléculas. A integração dessas forças, agindo entre duas partículas de raio a e separadas da distância ρ_0 , conduz a expressão da energia potencial de atração:

$$\Phi_a = -\frac{A}{6} \left[1 + \frac{-2a^2}{\rho_0^2 + 4a\rho_0} + \frac{2a^2}{\rho_0^2 + 4a\rho_0 + 4\rho_0^2} + \ln \left(\frac{\rho_0^2 + 4a\rho_0}{\rho_0^2 + 4a\rho_0 + 4a^2} \right) \right] \quad (8)$$

onde A é a constante de Hamaker, que assume valores positivos e depende da polarização das duas partículas e do meio que as separa²⁶.

Para manter a estabilidade da suspensão coloidal as forças de repulsão devem superar as forças atrativas. As forças de repulsão são causadas, principalmente, pela presença de espécies ionizadas na superfície das partículas. Inicialmente, as partículas dispersas em um fluido contendo eletrólito adsorvem preferencialmente certos íons específicos adquirindo cargas. Essas espécies são denominadas íons determinantes do potencial elétrico. Para sistemas constituídos por óxidos ou hidróxidos, esses íons determinantes são geralmente H_3O^+ e OH^- , daí a importância do pH²⁷. Para cada óxido existe um pH no qual a superfície é eletricamente neutra, denominado ponto de carga nula (pcn). Para $pH > pcn$ a superfície das partículas contém íons OH^- em excesso sendo carregadas negativamente, enquanto que para $pH < pcn$ elas são carregadas positivamente, devido a predominância dos íons H_3O^+ .

Para manter a neutralidade elétrica do conjunto, íons de cargas opostas aos íons determinantes encontram-se, geralmente, em excesso em torno das partículas; estes são denominados contra-íons. Tais íons não são adsorvidos na superfície podendo movimentar-se livremente no seio líquido, embora sejam atraídos eletrostaticamente pelas partículas, resultando em uma camada "rígida". Isto leva à definição do potencial zeta, ζ , como sendo a diferença de potencial elétrico entre a interface formada pelo líquido que acompanha a partícula durante o seu movimento e o líquido independente.

Ao redor dessa camada "rígida" de íons, encontra-se uma outra camada composta de íons distribuídos difusamente. A superfície carregada da partícula, os contra-íons e a parte difusa, são conjuntamente denominados de dupla camada elétrica. A parte difusa da dupla camada elétrica começa logo após a camada de íons adsorvidos (plano de Stern), estendendo-se até o seio da solução. Essa camada atua como uma barreira à aproximação de outras partículas.

Uma maneira de avaliar a espessura da parte difusa da dupla camada elétrica é através da distância recíproca de Debye, K^{-1} . Para baixos valores de potencial de superfície, K^{-1} é a distância acima da qual o potencial elétrico decai para 37% do seu valor no plano de Stern. Nessas condições o parâmetro de Debye é derivado da teoria de Guoy-Chapman, sendo definido por²⁸:

$$K^{-1} = [8\pi e^2 I / \epsilon K_B T]^{-1/2} \quad (9)$$

onde e é a carga do elétron, I é a força iônica, ϵ é a constante dielétrica do meio, K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Para altos potenciais, a relação entre o decaimento do potencial elétrico e K^{-1} é mais complexo. Como $K^{-1} \propto I^{-1/2}$, o aumento da concentração de eletrólito no seio da solução leva à compressão da parte difusa da dupla camada e ao decréscimo concomitante na repulsão entre as partículas. Quando o potencial elétrico da interface, Ψ , não é muito elevado, a energia potencial de repulsão está relacionada com a distância de separação entre as partículas²⁸, ρ_0 :

$$\Phi_r = 2\pi\epsilon_0\epsilon_a\Psi^2 \exp(-K\rho_0) \quad (10)$$

Desse modo, a energia de repulsão pode ser modificada ajustando-se o tamanho das partículas, a concentração de contra-íons ou o potencial Zeta, que é função do pH.

Na realidade, existe um intervalo crítico de pH e de concentração de contra-íons ($C_g < C < C_a$) onde a gelatinização ocorre. Essas condições críticas podem ser facilmente determinadas por medidas de turbidez, conforme mostra a Figura 9. Para $C < C_g$ a barreira de energia potencial é muito elevada, impedindo o estabelecimento de ligações entre as partículas, e o sol é estável. Ao contrário, a barreira é muito pequena para $C > C_a$, possibilitando a formação de agregados densos. Desse modo, C_a representa o valor limite de concentração a partir do qual ocorre decantação do precipitado. Para $C_g < C < C_a$ existe uma pequena probabilidade de ultrapassar essa barreira pela energia resultante do movimento Browniano, levando à agregação

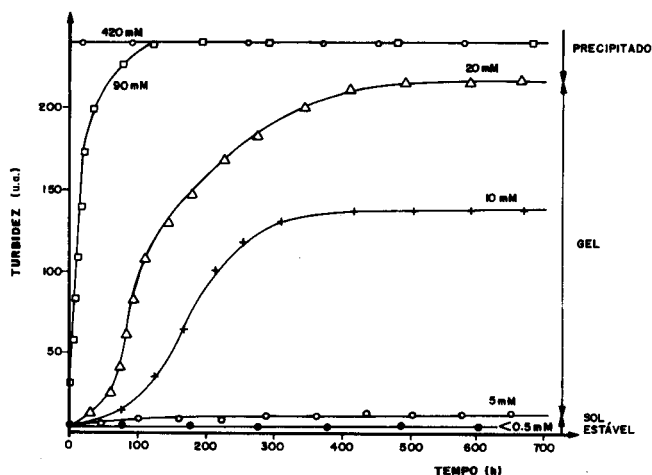


Figura 9. Evolução da turbidez com o tempo de gelatinização para suspensões coloidais à base de SnO_2 , contendo diferentes concentrações de cloreto³³.

linear e conseqüente à formação de um gel. Isto geralmente é observado quando a espessura da dupla camada elétrica, K^{-1} , tem dimensão próxima ao diâmetro da partícula coloidal. Nessas condições, a energia potencial de repulsão eletrostática entre uma partícula individual e um pequeno agregado linear é inferior para o choque frontal⁹. Como ilustra a Figura 10, este fenômeno resulta da exclusão dos contra-íons do volume ocupado pelas partículas adjacentes e do recobrimento parcial das duplas camadas elétricas.

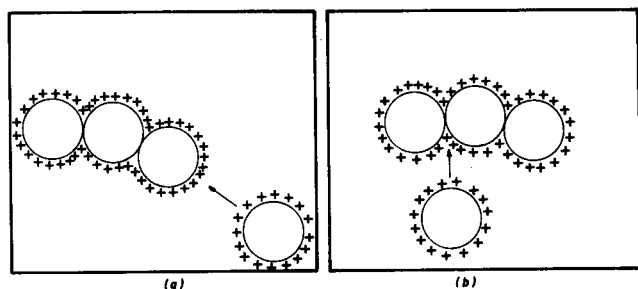


Figura 10. Esquema ilustrativo da diferença de distribuição de cargas para choque frontal(a) e lateral(b), entre uma partícula e um agregado.

4 - CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA TRANSIÇÃO SOL-GEL

4.1 - Reologia

A maior dificuldade do emprego dos modelos de percolação na análise da transição sol-gel está associada à determinação experimental dos valores de probabilidade, p , de formação de ligação ou de ocupação de sítio. Assume-se, geralmente, que p aumenta linearmente com o tempo, de modo que $p_c - p \propto t_g - t$, onde t_g é tempo correspondente ao ponto de gel. Assim a transição sol-gel pode ser analisada a partir de medidas de viscosidade η , ou do módulo de elasticidade G , empregando-se a equação 5 escrita na forma²⁹:

$$\eta = (t_g - t)^{-k} \text{ ou } G = (t_g - t)^l \quad (11)$$

Valores para os expoentes k e l bastante próximos dos teóricos (Tabela 1) foram obtidos experimentalmente para a gelatinização de partículas coloidais de sílica^{29,30}. Entretanto, a aplicação dessas relações depende da definição precisa do ponto de gel.

Iler⁶ define fenomenologicamente o ponto de gel pela situação onde o volume do microgel ocupa 50% do volume total do sistema. Este volume pode ser estimado através da equação de Drooney:

$$\ln \eta_r = 2,5 C / [(1 - K_1) C] \quad (12)$$

onde K_1 é uma constante, η_r é viscosidade relativa definida como a razão entre as viscosidades do gel e do sol e C é a fração volumétrica de microgel presente.

Outra maneira mais elegante para determinar o ponto de gel, sugerida por Sacks e col.³¹, é analisar o comportamento viscoelástico do sistema em função do gradiente de cisalhamento. Para cada frequência, w , o módulo de elasticidade, G , é expresso por:

$$G(w) = G'(w) + G''(w) \quad (13)$$

onde o módulo de estocagem $G'(w)$ é a componente em fase e o módulo de perda $G''(w)$ é a componente em oposição à fase. A componente elástica do sistema é dada por G' , enquanto que o módulo de perda G'' é função da componente viscosa. Neste caso, o ponto de gel, ou o tempo de gelatinização t_g , é definido como o momento no qual há formação de uma rede tridimensional de partículas interligadas capaz de suportar elasticamente um cisalhamento. Assim, o ponto de gel localiza-se, normalmente, no valor máximo do fator de perda ($\tan \delta$):

$$\tan \delta = G''/G' \quad (14)$$

Nessa definição o ponto de gel é um estado viscoelástico particular, no qual a viscosidade cresce indefinidamente com o tempo, enquanto que $G(w)$ tende assintoticamente ao valor nulo, como mostra a Figura 11. Ou seja, há, uma transformação progressiva de um líquido Newtoniano em um sólido que obedece a lei de Hooke.

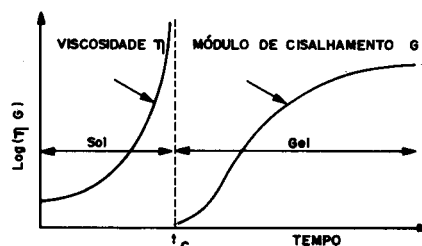


Figura 11. Representação esquemática da evolução da viscosidade η e do módulo de elasticidade G com o tempo de gelatinização.

Além desses aspectos fundamentais, medidas reológicas são empregadas na análise das características estruturais de sóis e de géis³²⁻³⁵. Sakka e Kozuka³² obtiveram informações sobre a estrutura de géis de sílica a partir da determinação da viscosidade reduzida de amostras com diferentes concentrações de precursores, preparadas a partir da hidrólise do tetraetilortossilicato (TEOS) com ácido (HCl) ou base (NH_4OH). Para sistemas catalisados por ácido eles verificaram uma forte dependência da concentração com a viscosidade reduzida, η_{es}/C . Isto indica que os polímeros em solução são lineares ou estão na forma de cadeias de acordo com o previsto pela equação de Huggins:

$$\eta_{es} / C = [\eta] + k [\eta]^2 C \quad (15)$$

onde a viscosidade específica, η_{es} , é definida como a diferença entre a viscosidade da solução η e a do solvente η_s dividida pela viscosidade do solvente [$\eta_{es} = (\eta - \eta_s)/\eta_s$] e $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, k é uma constante de proporcionalidade e C é a concentração do polímero.

Nenhuma dependência da viscosidade reduzida com a concentração foi observada para sistemas catalisados por base e preparados com 1 mol de H₂O/mol de Si, nem naqueles catalisados por ácidos com 20 mols de H₂O/mol de Si, ou para os sóis coloidais de sílica preparados com Ludox®. Isto indica que as espécies formadas não são lineares, mas sim partículas esféricas, concordando com a relação de Einstein:

$$\eta_{es}/C = K/\rho \quad (16)$$

onde K é uma constante e ρ é a densidade da partícula.

Para o sistema Si(OC₂H₅)₄/H₂O/C₂H₅OH/HCl, Sakka e col³² estudaram a influência da razão molar $r = [H_2O]/[Si(OC_2H_5)_4]$ na forma das partículas do gel, a partir de medidas da massa molecular numérica média \bar{M}_n e da viscosidade intrínseca, $[\eta]$, que são relacionados por:

$$[\eta] = K(\bar{M}_n)^\alpha \quad (17)$$

onde K é uma constante que depende do tipo de polímero, do solvente e da temperatura. O expoente α assume valores entre 0 e 2, dependendo da geometria do polímero: $\alpha = 0$ para partículas esféricas, $0,5 < \alpha < 1,0$ para polímeros lineares ou flexíveis e $1,0 < \alpha < 2,0$ para cadeias cilíndricas rígidas ou não flexíveis. Eles observaram que α diminui de 0,75 para 0,34 com o aumento da concentração de água. Ou seja, para valores de r próximos de 1, o gel tem um comportamento reológico típico de polímeros lineares; para $r = 20$ há crescimento tridimensional de partículas esféricas de sílica durante a gelatinização.

Medidas reológicas em condições dinâmicas revelam que a tixotropia, o ponto de escoamento e o desvio do comportamento Newtoniano aumentam acentuadamente próximo do ponto de gel. A evolução das propriedades reológicas durante a transição sol-gel pode ser acompanhada pela seguinte equação de estado^{33,34}:

$$\gamma = 0 \quad \text{se } \sigma \leq \sigma_y \quad (18)$$

$$\gamma = [(\sigma - \sigma_0)^N]/\eta \quad \text{se } \sigma > \sigma_y$$

onde η é um coeficiente de viscosidade, σ é a tensão de cisalhamento, γ o gradiente de cisalhamento, σ_0 é o ponto de escoamento e σ_y o ponto de escoamento determinado experimentalmente. O expoente N é um indicativo do desvio do comportamento Newtoniano. Para $\sigma_0 > 0$ e $N = 1$, o fluido tem um comportamento plástico e σ_0 é bem definido. $N < 1$ é característico de sistemas dilatantes e $N > 1$ de sistemas pseudoplásticos. Nestes dois casos, quase sempre σ_0 é incomensurável. O valor de N para fluidos pseudoplásticos pode ser deduzido através da expressão³⁴:

$$\log \gamma = -\log \eta + N \log \sigma \quad (19)$$

sendo que N é numericamente igual ao coeficiente angular da curva $\log \gamma$ versus $\log \sigma$.

A análise dos parâmetros reológicos definidos pela equação 18 permitiu evidenciar³³ que a transição sol-gel em suspensões coloidais de SnO₂ é acompanhada de mudanças drásticas no comportamento do fluido (Fig. 12). Inicialmente as amostras apresentam um escoamento do tipo Newtoniano, típico de sistemas não estruturados. Com o prolongamento do envelhecimento verifica-se um comportamento tixotrópico, pseudoplástico com ponto de escoamento. Essa seqüência de eventos reflete as mudanças na estrutura do sistema levando ao aumento considerável da componente elástica devido a reações de condensação secundárias entre as partículas. Um comportamento semelhante foi relatado por Kinouchi e Aegerter³⁴ para sóis de sílica preparados a partir de tetrametoxissilano.

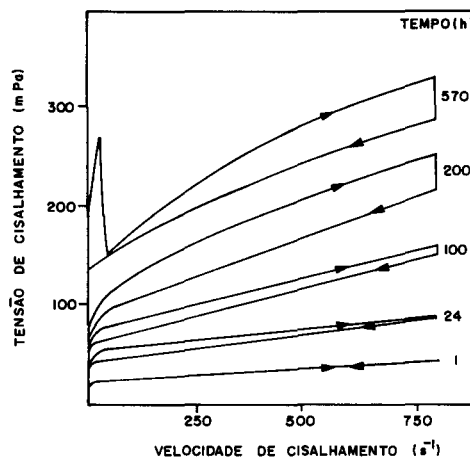


Figura 12. Evolução, durante a gelatinização, do comportamento reológico das suspensões coloidais de SnO₂.

4.2 - Espalhamento de Radiação a Baixo Ângulo

As técnicas de espalhamento elástico de luz (ELS), de raios X (SAXS) e nêutrons (SANS) a baixo ângulo, praticamente não provocam perturbações nos sistemas e são bastante apropriadas para o acompanhamento "in situ" dos processos de crescimento, agregação e gelatinização de sistemas coloidais e macromoleculares. O princípio geral dessas técnicas fundamenta-se no uso de radiação para detectar homogeneidades espaciais de alguma propriedade do sistema, como o índice de refração para a luz, a densidade eletrônica ou nuclear, para os raios X ou para os nêutrons, respectivamente³⁶. Como ilustra, a Figura 13a, a combinação dessas técnicas permite medir dimensões entre 0,1nm a 1 μ m, fornecendo informações sobre a dimensão fractal, a geometria e a topologia dos sistemas coloidais^{37,38}. Na realidade, o intervalo de dimensão mensurável depende do comprimento de onda da radiação λ e do ângulo de observação do feixe espalhado θ , que definem a amplitude do vetor de espalhamento:

$$K = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) \quad (20)$$

Desse modo, a escala de comprimento é inversamente proporcional a K. Como mostra a Figura 13b, dependendo do valor de K, do raio de giro das macromoléculas ou dos agregados R e da distância de ligação, d, informações distintas são fornecidas pelas curvas de espalhamento de soluções diluídas. O espalhamento a ângulos elevados ($K \cdot d = 1$), i.e, na região de Bragg, fornece informações sobre o espaçamento interatômico. A intensidade de espalhamento em baixos ângulos ($K \cdot R = 1$), por um sistema diluído de partículas globulares idênticas e orientadas ao acaso numa matriz homogênea, segue a lei de Guinier³⁹:

$$I(K) = I(0) \exp[(-R_G^3 K^2)/3] \quad (21)$$

onde $I(0)$ é a intensidade do feixe incidente e R_G é o raio de giro. Para partículas alongadas com área de seção transversal A e comprimento $L \gg A^{1/2}$, a equação equivalente é:

$$I_C(K) = I_C(0) \cdot K = I_C(0) \exp[(-R_C^2 K^2)/2] \quad (22)$$

onde R_C é o raio de giro da seção transversal da partícula alongada. O gráfico de $\ln I(K) \cdot K$, ou $[\ln I(K)K]$, versus K^2 permite obter os parâmetros R_G ou R_C através da inclinação da porção linear da curva. A área de seção transversal da partícula alongada pode ser obtida por⁴⁰:

$$A = 2\pi I_C(0)/Q \quad (23)$$

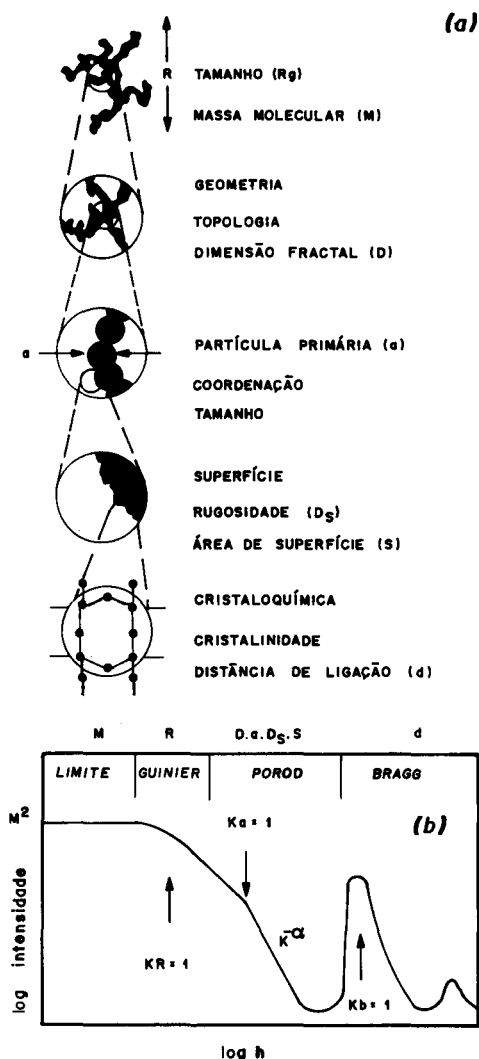


Figura 13. Estrutura de um agregado coloidal representada em cinco escalas de dimensão diferentes (a) cujos parâmetros estruturais podem ser determinados a partir das curvas de espalhamento (b) (adaptada das referências 37 e 38).

onde $I_C(0)$ é o valor extrapolado para $K = 0$ da curva tipo Guinier e $Q = \int h^2 I(K) dK$, é a intensidade integrada no espaço de K .

A intensidade do feixe espalhado por um objeto que possui geometria fractal, na faixa de escala de comprimento K^{-1} entre a e R , segue a lei de potência⁴¹:

$$I(K) \propto K^{-\alpha} \quad (24)$$

Para um agregado com estrutura fractal de massa, a é o raio de giro da menor partícula geradora do fractal e R é o raio de giro do agregado. A dimensão fractal pode ser diretamente obtida pela inclinação da curva bilogarítmica de $I(K)$ versus K ou seja:

$$-\alpha = -2D + D_s \quad (25)$$

onde, D é a dimensão fractal de massa ($0 \leq D \leq 3$) e D_s é a dimensão fractal de superfície ($2 \leq D_s \leq 3$). Para um objeto não fractal ($D = 3$) com superfície lisa e bem definida $D_s = 2$, a equação 24 reduz-se a lei clássica de Porod⁴⁰, $I(K) \propto K^{-4}$.

Schaefer e col.^{42,43} utilizaram o espalhamento de raios X a baixo ângulo para estudar géis de sílica obtidos a partir da hidrólise do TEOS em meio ácido ou básico. Eles analisaram os resultados a partir de um modelo estatístico que prevê valores

de α igual a 1 para cadeias completamente estendidas (formas cilíndricas), 2 para cadeias poliméricas formadas randomicamente ou cadeias ramificadas, e 4 para partículas com superfície bem definida. Em geral, para $\alpha < 3$, o expoente de Porod equivale à dimensão fractal das espécies espalhadoras⁴⁴. Eles obtiveram valores experimentais de α próximo de 2 para os sistemas de sílica catalisados por ácidos ou base, enquanto que o expoente torna-se igual a 4 para um sol coloidal preparado a partir de Ludox®. Observa-se pequenos desvios do valor 2 para sistemas preparados em meios ácidos e básicos: $\alpha < 2$ para meio alcalino e $\alpha > 2$ para meio ácido. Isto indica que os polímeros formados por catálise básica são mais ramificados e com estrutura final mais compacta que aquela formada pelos polímeros preparados por catálise ácida.

Encontra-se na literatura um grande número de estudos do processo de agregação e gelatinização de sistemas a base de sílica^{41,44}, aluminossilicatos³⁷, TiO_2 ⁴⁵, ZrO_2 ⁴⁶, SnO_2 ⁴⁷⁻⁴⁸ e CeO_2 ⁴⁹, a partir das técnicas de espalhamento. Na maioria dos casos, as informações estruturais obtidas indicam a validade dos modelos cinéticos propostos para a gelatinização e agregação. Além disso, há excelentes artigos de revisão publicados nessa área⁵⁰.

4.3 - Espectroscopia

4.3.1. RMN

A cinética relativamente lenta da transição sol-gel facilita a análise espectroscópica "in-situ" das etapas iniciais de hidrólise e condensação. Medidas do deslocamento químico a partir da RMN multinuclear permite identificar, sem ambiguidade, as diferentes espécies químicas em solução e obter informações preciosas sobre os mecanismos reacionais e sobre a cinética de polimerização. As RMN do 1H e de ^{29}Si foram intensivamente exploradas para caracterizar as reações de hidrólise e de condensação de alcóxidos de silício em solução; uma excelente revisão é apresentada por Brinker e Scherer⁸. O grau de polimerização ou avanço da reação ($\xi = \sum n_i q_n / Z$) pode ser determinado, por exemplo⁵¹ a partir da RMN do ^{29}Si . A integração dos espectros fornece a concentração (q_n) das diferentes espécies, e o número de ligações siloxânicas (n) é dado pelo deslocamento químico. Valores de ξ superiores a 0,8 foram obtidos próximo ao ponto de gel do tetraetoxissilano ($Z = 4$), do metiltrióxissilano ($Z = 3$) e do viniltrióxissilano ($Z = 3$) dissolvidos em etanol e água (relação alcóxido: etanol: água = 1:6:10) a pH 2,5. Esses valores são muito superiores aos previstos pela teoria de Flory (equação 1) ou seja: $\xi_c = 0,33$ para $Z = 4$ e $\xi_c = 0,5$ para $Z = 3$. Essa discrepância deve-se à formação, no início da reação, de pequenos oligômeros poliédricos e à predominância de estruturas cíclicas de baixa funcionalidade.

Além dos aspectos espectroscópicos, a RMN fornece informações sobre as propriedades dinâmicas e estruturais do sistema a partir de medidas da largura das bandas e dos tempos de relaxação. A fração de gel, por exemplo⁵², pode ser estimada a partir de medidas da largura das bandas de RMN. Com o avanço da gelatinização há uma diminuição considerável dos movimentos moleculares, tornando difícil suprimir a anisotropia do deslocamento químico, o que leva ao alargamento dos sinais de ressonância. Desse modo, decorrido um certo tempo após o início da transição sol-gel, os espectros, geralmente, apresentam a superposição de um sinal largo sem estrutura típica de sólidos e sinais finos análogos aos observados em solução. O primeiro corresponde à fração de gel que é estática, enquanto os outros são relacionados à fração de sol. A desconvolução desses dois tipos de sinais permite acompanhar o aumento da fração de gel durante a transição.

Gallegos e col.^{53,54} demonstraram a viabilidade de obter informações sobre a estrutura porosa a partir de medidas do tempo de relaxação spin-rede do 1H por RMN. Essa técnica

tem a grande vantagem de permitir a análise de materiais úmidos e acompanhar a evolução estrutural durante a gelatinização. O método fundamenta-se na diferença do tempo de relaxação spin-rede T_1 , existente entre o líquido (usualmente água) contido nos poros, T_{1p} , e as moléculas do fluido pertencentes ao esqueleto sólido, T_{1c} , i.e., diretamente ligadas à superfície do sólido. Essa diferença na taxa de relaxação é função da razão entre o volume e a área de superfície do poro, ou seja, do raio hidráulico h :

$$1/T_1 = \alpha + \beta/h \quad (26)$$

onde $\alpha = 1/T_{1c}$ depende da temperatura, da frequência e do fluido e β é igual a espessura da camada de fluido adsorvido na superfície do sólido dividida por T_{1p} , que é função da temperatura, da frequência, do fluido e das características físico-químicas da superfície do poro. Geralmente, os materiais porosos apresentam uma distribuição de tamanho de poros, o que resulta em uma distribuição de T_1 . A função de distribuição $f(T_1)$ pode ser determinada a partir das medidas da magnetização ($M(\tau)$) com o tempo:

$$\frac{M_0 - M(\tau)}{2M_0} = \int_{T_1 \min}^{T_1 \max} \exp(-\tau/T_1) f(T_1) dT_1 \quad (27)$$

onde M_0 é o valor da magnetização no equilíbrio, isto é, após a rotação de 180° do vetor $M(\tau)$. A solução dessa integral só é possível a partir de métodos numéricos. Os poucos trabalhos publicados mostram excelente concordância entre as distribuições de tamanho de poros determinados a partir de experimentos de RMN e os obtidos por porosimetria de mercúrio e por adsorção de N_2 ⁵⁴.

4.3.2 - Sondas Fotofísicas e Fotoquímicas

As propriedades espectroscópicas de alguns íons de terras raras (Eu^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+}) permitem empregá-los como sondas estruturais. O Eu^{3+} , em particular, vem sendo bastante usado para analisar as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol \rightarrow gel \rightarrow xerogel⁵³⁻⁵⁹. Nesses sistemas desordenados, o Eu^{3+} ocupa sítios de baixa simetria e seu espectro de emissão é composto de transições dipolares eletrônicas luminescentes ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,2,4,6}$ e dipolar magnética ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Como as transições de natureza dipolar elétrica não são permitidas em sítios centros simétricos, suas intensidades são função da simetria da vizinhança do íon sonda. Em particular, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é muito sensível à simetria do campo ligante, sendo chamada da hipersensível⁶⁰. Ao contrário, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é insensível à simetria do meio, podendo ser usada como referência. Desse modo, um aumento na razão das intensidades $\eta_{21} = ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ implica na diminuição da simetria do sítio contendo Eu^{3+} . O tempo de vida do estado excitado do Eu^{3+} é igualmente sensível à vizinhança do íon sonda⁶⁰. Na presença de osciladores OH a sensibilidade é bastante intensa, resultando no decréscimo linear do tempo de vida com o aumento do número de grupos OH coordenados ao Eu^{3+} .

Guizard e col.⁵⁵ estudaram a interação do Nd^{3+} e Eu^{3+} com matrizes inorgânicas de titânio obtidas pelo método sol-gel. Os íons sonda introduzidos nas soluções de tetraisopropóxido de titânio, em meio à mistura água/decano/surfactante, são adsorvidos nas junções da rede de TiO_2 . Entretanto, os espectros de emissão não mostram nenhuma diferença entre o sol e o gel. O íon sonda não detectou nenhuma variação na simetria ou na natureza de seus primeiros vizinhos. Ao que parece, a organização estrutural ocorre definitivamente no início da transição, mostrando que o gel é obtido pelas poucas reações de condensação entre as partículas formadas durante os primeiros instantes da reação.

Delvin e col.⁵⁶ monitoraram diferentes estágios da obtenção de géis de sílica utilizando as propriedades ópticas do Eu^{3+}

como sonda. Os resultados indicam que o tempo de decaimento da fluorescência é particularmente sensível às mudanças estruturais do sistema, sendo correlacionado ao aumento no grau de ligações cruzadas e à progressiva diminuição dos grupos hidroxila contidos na sílica.

Lohead e Bray⁵⁷ realizaram uma análise criteriosa do emprego do Eu^{3+} como sonda estrutural no estudo da transição sol-gel. Eles demonstraram que a evolução das características espectroscópicas do íon sonda durante a gelatinização depende fortemente do sal de európio usado como precursor. Isso deve-se a diferentes capacidades de formação de complexo entre o Eu^{3+} e as espécies aniônicas provenientes do sal precursor que modificam significativamente a interação entre o íon sonda e a matriz. No caso específico do sistema estudado (hidrólise e condensação do tetraetoxissilano em etanol) os resultados ilustram claramente que o Eu^{3+} praticamente não interage com a matriz de sílica. As mudanças espectroscópicas devem-se ao aumento da quantidade de água com o avanço da reação de condensação, o que diminui a afinidade das espécies aniônicas pelo Eu^{3+} em solução.

Nós analisamos a formação de suspensões coloidais e as transformações sol \rightarrow gel \rightarrow xerogel, a partir dos valores da razão de intensidade e do tempo de decaimento do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} adsorvido na superfície das partículas de oxihidróxido de estanho^{58,59}. O tempo de vida e a razão de intensidades, η_{21} aumenta drasticamente com o pH, o que reflete a diminuição da quantidade de grupos aquo e a formação de SnO na interface. Isto causa aumento da energia potencial de repulsão eletrostática entre as partículas facilitando a peptização da suspensão. Por outro lado, os resultados sugerem que a formação de ligações cruzadas de natureza física predomina durante a transição sol \rightarrow gel e que a cristalização da rede amorfa inicia-se durante a secagem.

Por outro lado, informações sobre mudanças estruturais na escala de comprimento entre um e vários nanômetros podem ser obtidos pela incorporação de moléculas que funcionam como sondas fotofísicas. Um exemplo típico desse tipo de moléculas é o pireno (Py) que tem a habilidade de formar um complexo denominado de "excímero" ($Py.Py^*$) entre o estado excitado Py^* e o estado fundamental Py. O excímero apresenta uma emissão característica diferente da forma monomérica, o que permite acompanhar as mudanças estruturais do sistema a partir do equilíbrio $Py + Py^* \rightleftharpoons (Py.Py^*)$. Kaufman e col.^{61,62} verificaram um aumento da intensidade da emissão do excímero durante as etapas iniciais de hidrólise e condensação do TMOS em metanol. Isto foi atribuído ao aumento da concentração efetiva de Py nos poros (dimensão de alguns nanômetros) o que desloca o equilíbrio da reação de complexação para a direita. Após o ponto de gel, a intensidade da emissão do excímero diminui devido a formação de poros extremamente pequenos (≈ 1 nm), impedindo a excimerização.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo sol-gel é bastante interessante pois permite preparar materiais com estruturas distintas a partir do controle da cinética de transformação. Deste ponto de vista, este processo assemelha-se à transformação líquido-sólido e pode ser razoavelmente bem compreendido através da teoria termodinâmica dos fenômenos críticos e dos modelos cinéticos de agregação. Isto permite projetar novos materiais com propriedades peculiares. Além disto, como a cinética deste processo é lenta, é possível analisar "in-situ" as reações de hidrólise e condensação, permitindo a obtenção de informações valiosas sobre os mecanismos reacionais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP, CNPq e FUNDUNESP.

REFERÊNCIAS

- Ebelmen, J. J.; *Ann.*, (1846), **57**, 331.
- Geffcken, W.; Berger, E.; German Patent, (1939), 736411.
- Kistler, S. S.; *J. Phys. Chem.*, (1932), **36**, 52.
- Dislich, H.; *Angewandt Chemie*, (1971), **10**, 363.
- Klein, L. C., "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes", Noyes, Park Ridge, N. Y. (1988).
- "Sol-Gel Science and Technology", Edited by Aegerter M. A., Jafelicci Jr., M., Souza, D. F.; Zanotto, E. D., World Scientific, Singapore (1989).
- Iler, R. K., "The Chemistry of Silica", Wiley, New York (1979).
- Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego, LA (1990).
- Pierre, A. C.; "Introduction aux Procédés Sol-Gel", Editions Septima, Paris (1992).
- Anfsten, N. J.; Kaufmann, R.; Dislich, H.; in: "Proc. Int. Conf. on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", Edited by Hench, L. L. and Ulrich, D. R., Wiley, New York (1984), p. 189.
- Flory, P. J.; *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, (1974), **57**, 7.
- Flory, P. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1941), **63**, 3083.
- Stockmayer, W. H.; *J. Chem. Phys.*, (1943), **11**, 45.
- Stauffer, D.; Coniglio, A.; Adan, M.; *Advances in Polymer Science*, (1982), **44**, 103.
- Zarzycki, J.; in "Science of Ceramic Chemical Processing", Edited by Hench, L. L. and Ulrich, D. R., Wiley, N.Y., (1986) pp. 21-36.
- Schaefer, D. W., *Science*, (1989), **243**, 1023.
- Meakim, P., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, (1988), **39** 237.
- Vold, M. J.; *J. Colloid Sci.*, (1963), **18**, 684.
- Sutherland, D. N.; *J. Colloid Interface Sci.*, (1967), **25**, 373.
- Eden, M., in "Proc. 4th Bekeley Symp. Math. Stat. Prob.", Edited by Neyman, I., (1961), **4**, 223.
- Lin, M. Y.; Lindsay, H. M.; Weitz, D. A.; Ball, R. C.; Klein, R.; Meakin, P., *Nature*, (1989), **339**, 360.
- Weitz, D. A.; Oliveira, M.; *Phys. Rev. Lett.*, (1984), **53**, 1433.
- Weitz, D. A.; Huang, J. S.; Lin, M. Y.; Sung, *J. Phys. Rev. Lett.*, (1985), **54**, 1416.
- Derjaguin, B. V.; Landau, L. D.; *Acta Physicochim. URSS*, (1941), **14**, 63.
- Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G.; "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam (1948).
- Hamaker, H. C.; *Rec. Trav. Chim.*, (1936), **55**, 1015.
- Zelinski, B. J. J.; Uhlmann, D. R.; *J. Phys. Chem. Solids*, (1984), **45**, 1069.
- Hiemez, P. C.; Principles of Colloid Surface Chemistry", Marcel Dekker, New York, (1977), capítulos 9 e 10.
- Zarzycki, J.; in "Science of Ceramic Chemical Processing", Edited by Hench L., Ulrich, D. H., Wiley, New York, (1986) pp. 21-36.
- Gauthie-Manuel, B.; Guyon E.; Roux, S.; Gits, S.; Lefauchaux, F.; *J. Physique*, (1987), **48**, 869.
- Sacks, M. D.; Sheu, R. S.; in "Science of Ceramic Chemical Processing", Edited by Hench, L. L. and Ulrich, D. R., Wiley, New York, (1986) pp. 100-109.
- Sakka, S.; Kozuka, H.; *J. Non-Cryst. Solids*, (1988), **100**, 142.
- Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Silva, D. V.; Pulcinelli, S. H.; *J. Non-Cryst. Solids.*, (1992), **147**, 67.
- Kinouchi-Filho, O.; Aegerter, M. A.; *J. Non-Cryst. Solids*, (1988), **105**, 191.
- Khan, S. A.; Pruo'Homme, R. K.; Rabinovich, E. M.; Sammon, M., *J. Non-Cryst. Solids*, (1989), **110**, 153.
- Martin, J. E.; Hurd, A. J.; *J. Appl. Cryst.*, (1987), **20**, 61.
- Boilot, J. P.; Chaput, F.; Pouxviel, J. C.; *Silicates Industriels*, (1989), **11/12**, 187.
- Schaefer, D. W.; Wilcoxon, J. P.; Keefer, K. D.; Bunker, B. C.; Pearson, R. K.; Thomas, I. M.; Miller, D. E.; AIP Conference 154; Physics and Chemistry of Porous Media II. American Institute of Physics, N.Y., (1987) pp. 63-80.
- Guinier, G.; Founet, K. D.; Walke, C. B.; Yudovitch, K. L.; "Small Angle Scattering of X-ray", Freeman, New York, (1955).
- Porod, G.; in "Small Angle X-ray Scattering", Edited by Glatter, O.; Kratky, O.; Academic Press, London, (1982) pp. 17-51, 154.
- Schaefer, D. W.; Keefer, K. D.; *Phys. Rev. Lett.*, (1986), **56**, 2199.
- Schaefer, D. W.; Keefer, K. D.; Brinkerr, C. J.; "Polymer Preprints", *Am. Chem. Soc.*, Div. of Polymer Chem., (1983), **28**, 239.
- Brinker, C. J.; Keefer, K. D.; Schaefer, D. W.; Ashley, C. S., *J. Non-Cryst. Solids*, (1982), **48**, 47.
- Witten, T. A.; Sander, L. M.; *Phys. Rev. Lett.*, (1981), **47**, 1400.
- Lebon, S.; Marignan, J.; Appel J., *J. Non-Cryst. Solids*, (1992), **147**, 92.
- Chaumont, D.; Craievich, A.; Zarzycki, J.; *J. Non-Cryst. Solids*, (1992), **147**, 41.
- Vollet, D. R.; Hiratsuka, R. S.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Craievich, A. F.; *J. Non-Cryst. Solids*, (1992), **142**, 181.
- Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Jolivet, J. P.; Tronc. E.; *J. Non-Cryst. Solids*, (1994), **170**, 21.
- Briois, V.; Willians, C. E.; Dexpert, H.; Villain, F.; Cabane, B.; Deneuve, F.; Magnier, C.; *J. Mat. Sci.*, (1993), **28**, 5019.
- Martin, J. E.; Hurd, A.; *J. Appl. Cryst.*, (1987), **20**, 61.
- Devreux, F.; Boilot, J. P.; Chaput, F.; Lecomte, A.; *Phys. Rev. A*, (1990), **41**, 6901.
- Malier, L.; Deveux, F.; Chaput, F.; Boilot, J. P.; Axelos, M. A. V.; *J. Non-Cryst. Solids*, (1992), **147**, 686.
- Gallegos, D. P.; Smith, D. M.; *J. Colloid Interface Sci.*, (1988), **122**, 143.
- Gallegos, D. P.; Smith, D. M.; Brinker, C. J.; *J. Colloid Interface Sci.*, (1988), **124**, 186.
- Guizard, C.; Achddon, J. C.; Labort, A.; Cot, L.; LeFlem, G.; Parent, C.; Lurin, C.; *SPIE Sol-Gel Optics*, (1990), **1328**, 208.
- Devlin, K.; O'Kelly, B.; Tang, Z. R.; McDonagh, C.; McGilp, J. F.; *J. Non-Cryst. Solids*, (1991), **135**, 8.
- Lochhed, M. J.; Bray, K. L., *J. Non-cryst. Solids* (submitted).
- Ribeiro, S. J. L.; Hiratsuka, R. S.; Massabni, A. M. G.; Davolos, M. R.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *J. Non-Cryst. Solids*, (1992), **147**, 162.
- Ribeiro, S. J.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; Fortes, F. L.; Oliveira, L. F. C.; *J. Sol-gel Sci. and Technology* (in press, 1994).
- Reisfeld, R.; Jorgeensen, C. K.; in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths". Edited by Gschneidner Jr., K. A., and Eyring, L., Elsevier, Amsterdam, (1982), ch.8.
- Kaufman, V. R.; Levy, D.; Avnir, D.; *J. Non-Cryst. Solids*, (1986), **81**, 103.
- Kaufman, V. R.; Avnir, D.; *Langmuir*, (1986), **2**, 717.