

---

## Síntese de Material Vítreo de Sílica a Partir do Processo Sol-Gel

### Licenciatura

#### Objetivos:

Aprender a manipular compostos sensíveis à umidade,

Estudar a reação de hidrólise,

Ter contato com composto metalo-orgânico da classe dos Alcóxidos,

Uso de precursores moleculares para sintetizar um material Vítreo,

Preparação de Material Vítreo à base de Silicato Dopado com Cerâmica Fluorescente.

#### Introdução:

Processo Sol-gel é qualquer processo no qual uma suspensão coloidal de partículas em um líquido, chamada de sol, sofre uma transformação para uma dispersão de um líquido em fase sólida, chamado de gel<sup>1</sup>. Partículas coloidais são partículas sólidas com diâmetros de 1-100nm ( $10^{-9}$  m). Géis são definidos como sistemas com alto grau de condensação e contendo uma fase líquida dispersa em seus poros. Esta fase gel apresenta baixa fluidez, alta viscosidade. Durante a transição sol-gel, a solução torna-se uma massa rígida e porosa. O ponto de gelificação é caracterizado pelo tempo no qual a suspensão do tipo sol aumenta abruptamente de viscosidade formando um gel [<http://www.solgel.com/educational/educframe.htm>].

Os géis podem conter água ou solventes orgânicos nos seus poros, quando o líquido é água o material obtido é chamado de hidrogel, se o líquido é um álcool temos os alcogéis<sup>2</sup>. Os compostos formados podem ser orgânicos (polímeros com cadeia carbônica, biomoléculas<sup>3</sup>), inorgânicos ou mesmo híbridos, contendo domínios orgânicos e inorgânicos. Exemplos de alcogéis são encontrados no nosso dia-a-dia nos banheiros públicos, cantinas e restaurantes na forma de gel de assepsia para as mãos

---

<sup>1</sup> Wright, John D, Sommerdijk, N. A.J.M.; Sol-gel materials chemistry and applications; London : : Taylor & Francis,, ; 2001.

<sup>2</sup> Gong, Zuguang , Yang, Yuhong, Huang, Lei , Chena, Xin, Shao, Zhengzhong; Formation kinetics and fractal characteristics of regenerated silk fibroin alcogel developed from nanofibrillar network; Soft Matter, 2010, 6, 1217–1223.

<sup>3</sup> Esser-Kahn, Aaron P., Francis, Matthew B.; Protein-Cross-Linked Polymeric Materials through Site-Selective Bioconjugation; Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 3751 –3754.

---

[[http://belroseindustrial.com/item\\_13.php](http://belroseindustrial.com/item_13.php)]. Hidrogéis são encontrados em diversas aplicações, mas uma das que mais chama a atenção é seu uso em medicina regenerativa <sup>4</sup>.

Uma vez no estado sol ou no estado gel o material pode ser processado para adquirir diferentes formas dependendo do uso que se desejar para ele. A secagem do material ao ar leva a obtenção de xerogéis, por exemplo, a sílica gel usada como dessecador. A secagem do material com fluido supercrítico leva a obtenção de aerogéis. O tratamento térmico dos xerogéis pode levar a obtenção de filmes e peças densas por sinterização, enquanto que a extrusão do gel pode levar a obtenção de fios das mais variadas dimensões.

Vários produtos comerciais baseados na tecnologia sol-gel estão no Mercado, entre eles podemos o 3M™ *Cubitron*™, os sistemas de revestimento *Nanogate AG*, o aerogel *Carbon Nanofoam* comercializado e produzido pela **Marketech International Inc** e o *Cabot Aerogel*. Estes materiais multifuncionais encontram aplicações na construção civil, proteção à corrosão, fotônica, microeletrônica, conservação e restauração de bens culturais e históricos, catalisadores, biocatalisadores, armazenamento e produção de energia, sistemas para remediação ambiental, liberação controlada de drogas, agentes de contraste em exames médicos por Imagem, (bio)sensores, armazenamento e separação de gases, revestimentos lubrificantes e anti-risco, janelas inteligentes e revestimentos anti-bacterianos.

A obtenção de materiais inorgânicos a partir do processo sol-gel data do início do século XX, desde então a cada ano novos materiais inorgânicos são obtidos a partir deste processo <sup>5</sup>.

Um exemplo de processo sol-gel envolve o sistema tetraetil-ortossilicato (TEOS) ou tetraóxido de Silício(IV),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , etanol e água. No alcóxido de silício o silício encontra-se com uma deficiência eletrônica devido ao efeito indutivo dos grupos alcóxido, isto o torna vulnerável a um ataque nucleofílico por nucleófilos como a água originando a reação de hidrólise <sup>1,4</sup>. Esta reação forma hidróxi-alcóxissilanos que podem reagir entre si via reação de condensação. A natureza do mecanismo de condensação depende fortemente do pH, podendo ocorrer reações de olação e oxalação<sup>6</sup>. A velocidade destas reações depende do pH do meio devido aos diferentes mecanismos reacionais com constantes de velocidade características.

---

<sup>4</sup> Daniela P. Pacheco , Maria H. Amaral , Rui L. Reis , Alexandra P. Marques , Vítor M. Correlo ;Development of an injectable PHBV microparticles-GG hydrogel hybrid system for regenerative medicine; International Journal of Pharmaceutics 478 (2015) 398–408.

<sup>5</sup> Airoidi, C, de Farias, R.F.; ALCÓXIDOS COMO PRECURSORES NA SÍNTESE DE NOVOS MATERIAIS ATRAVÉS DO PROCESSO SOL-GEL; Quim. Nova, Vol. 27, No. 1, 84-88, 2004.

<sup>6</sup> Jolivet, Jean-Pierre. De la Solution à l'oxyde condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes. Paris : : InterEditions ;, 1994. : CNRS Editions.

---

## Princípios do processo sol-gel

O processo sol-gel consiste em uma metodologia de preparação de materiais orgânicos, inorgânicos ou híbridos, partindo-se originalmente de precursores moleculares. Ou seja, é um processo químico em meio líquido ou fluido supercrítico que não leva a precipitação do material de maneira imediata, ao contrário do processo de precipitação de síntese de cerâmicas, por exemplo. Nesta metodologia, a reação com ou entre os precursores leva uma suspensão coloidal que inicialmente está na fase sol, em seguida sofre gelificação e finalmente sofre um processo de secagem. Por último, o sólido obtido pode ou não sofrer tratamento térmico ou solvotérmico.

Uma característica importante do processo sol-gel é que ele ocorre a temperaturas e pressões moderadas, usualmente, o que permite um maior controle de aspectos como morfologia e granulometria, e a óbvias vantagens de custo energético no processo. Este processo partindo de compostos moleculares puros leva a materiais de maior pureza. Contudo, o uso destes compostos puros implica em custo elevado dos mesmos onerando o processo.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

**Aviso Importante:** A síntese do xerogels de sílica e do xerogel de sílica dopada com CdS devem ser feitos no mesmo dia. Dividam-se para realizar as duas tarefas em paralelo.

### Parte 1

## Síntese de Xerogel de Sílica <sup>7</sup>

### ATENÇÃO:

- O **TEOS** deve ser adicionado na capela e a solução sol-gel é agitada na capela.
- HCl concentrado solta vapores fumegantes manipular na capela e evitar contato com pele, inalação ou ingestão!!

---

<sup>7</sup> Buckley, A.M., Greenblatt, M, The Sol-Gel Preparation of Silica-Gels, J.Chem Educ., 71(7), 599-602, 1994.

## Preparação do Sol catalisado por ácido

Para preparação do Sol-Gel de Sílica, o precursor molecular líquido utilizado será o TEOS, que uma vez hidrolisado sofrerá o processo de condensação com outras moléculas de TEOS hidrolisadas levando à formação de redes poliméricas de sesquisiloxano. Na Figura 1 é mostrado uma sequência ilustrativa da reação de hidrólise e de condensação.

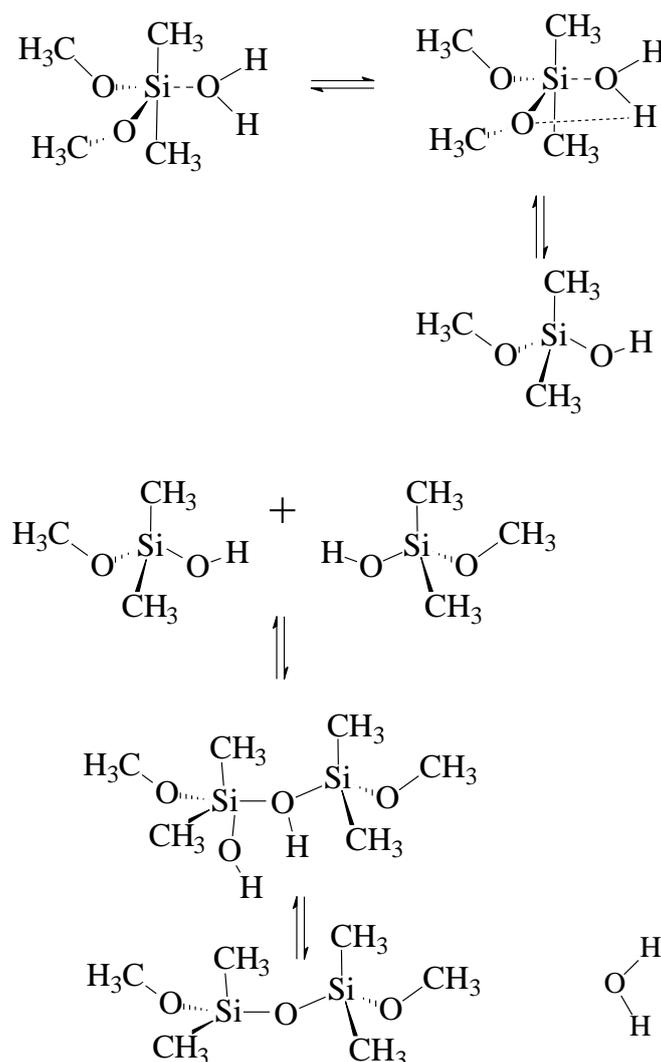


Figura 1. Esquema ilustrativo das Reações químicas mostrando o processo de hidrólise parcial do alcoxissilano dimetil(dietóxi)silano, e a reação de condensação para formação de um dímero de sesquisiloxano. A condensação com outras moléculas contendo grupos silanóis, Si-OH, leva a formação das siliconas.

Usando a panela de alumínio e um agitador magnético com chapa de aquecimento. Monte um banho-maria na capela. Aqueça a água no banho-maria até 60 °C. Coloque uma barra magnética revestida com Teflon™ dentro de um balão de fundo redondo de 125mL.

Transfira 6 mL de TEOS medido em pipeta graduada para o balão de fundo redondo na capela. Colocar o balão no banho-maria e fixá-lo usando garra e haste. Medir 6,2 mL de etanol (solvente) em pipeta graduada e adicionar ao balão. A solução deve estar sob contínua agitação.

Medir 7,6 mL de água destilada em proveta graduada e adicionar 1 gota de HCl concentrado à água usando o conta-gotas. Uma vez preparada, esta solução ácida é adicionada à solução de TEOS no balão sob agitação constante. O íon hidrônio na solução aquosa de HCl funcionará como catalisador da reação de hidrólise do alcoxissilano.

As soluções inicialmente imiscíveis, em questão de minutos se misturam. Mantenha temperatura da solução a 60 °C e o pH ao redor de 3. Verifique o pH com papel indicador. Caso necessário ajuste adicionando mais gotas da solução do ácido.

A solução é deixada sob agitação por 1,5h na capela. A solução deve ser agitada até que a hidrólise se verifique. Neste ponto, o que ocorre quando a solução vira uma suspensão e apresenta um aspecto esbranquiçado e a viscosidade aumenta visivelmente. Note, neste ponto não há mais solução e sim uma suspensão coloidal do tipo sol.

A mudança de pH não é significativa durante o curso do processo sol-gel, portanto ajustes no pH não são necessários. A razão molar de TEOS:etanol:H<sub>2</sub>O é calculada como sendo 1:4:16 Usando os seguintes dados:

- Peso molecular TEOS = 208.33 g, densidade = 0.936 g/cm<sup>3</sup>
- Peso molecular etanol = 46.07 g, densidade = 0.789 g/cm<sup>3</sup>

Uma vez que a equação balanceada para a hidrólise do TEOS é



4 moles de água são necessários para completar a hidrólise. Entretanto, excesso de água é usado para direcionar a equação para a direita.

### **Etapa de envelhecimento**

A seguir, o sol é colocado em tubos de plástico. Um dos tubos deve ter a tampa bem vedada. Os demais tubos devem ser cobertos com filme plástico. Fazer buracos com objeto pontiagudo. Dois desses tubos devem ser colocados na estufa a 60-70°C e um é deixado aberto à temperatura ambiente.

Observar os produtos formados em cada tubo após 24 e 48h na estufa bem como no tubo fechado e no tubo deixado à temperatura ambiente. O tratamento térmico será feito pelos técnicos do Laboratório de Ensino.

**RELATÓRIO:** Discutir e explicar o que foi obtido em cada situação, descrevendo suas observações. Citar formas de como acompanhar a reação química por medidas físicas e espectroscópicas.

### Questões:

- 1- Qual o mecanismo de hidrólise do TEOS em meio básico?
- 2- No processo sol-gel existem duas constantes de velocidade de reação muito relevantes, a velocidade de formação de partículas (sementes) e a velocidade de crescimento das mesmas. Quais diferenças no tamanho médio das partículas você esperaria quando a primeira fosse maior e vice-versa?
- 3- Por que amostras não cristalinas (amorfas) não apresentam picos estreitos de difração e sim halos largos?
- 4- A difração de raios X pode ajudar a identificar um material, ou seja, realizar uma análise qualitativa?
- 5- A velocidade de hidrólise dos alcóxissilanos depende do volume (tamanho) do grupo alquila, R, no alcóxido, RO-? Explique.
- 6- A umidade relativa do ar influencia a velocidade da reação de hidrólise?
- 7- Seria possível converter o xerogel de sílica em quartzo? Como?