



Coordenação de Armindo Rodrigues

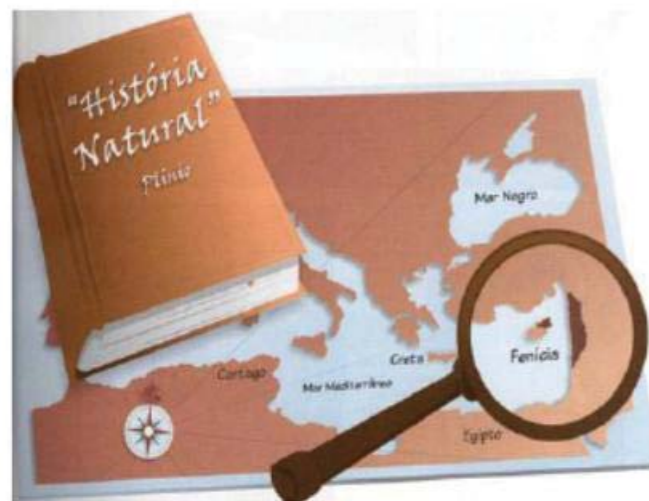
O vidro sol-gel visto como um “Líquido Darwin”: evolução estrutural de líquido para sólido

Autora:

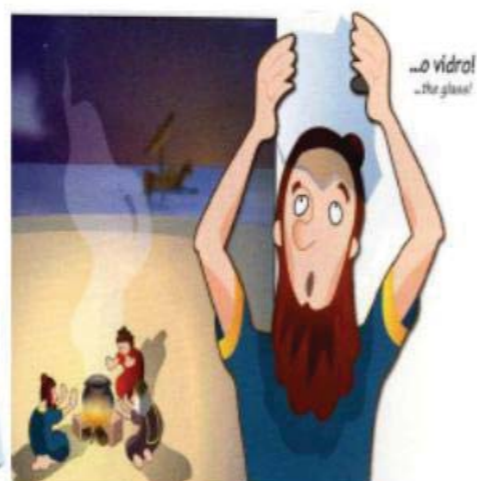
H. Cristina Vasconcelos

Conta a lenda, em *Naturalis Historia*, Plínio il Vecchio, 23-79 d.C., que cerca do ano 5000 a.C. um grupo de mercadores fenícios regressava a casa, quando uma forte tempestade se abateu sobre eles. Exaustos, desembarcaram numa praia para prepararem uma refeição quente. Construíram, então, para o efeito, uma pequena fogueira usando os blocos da sua própria mercadoria e apoiaram sobre eles o recipiente dos alimentos. Os blocos, ao serem feitos de uma mistura de carbonato e de bicarbonato de sódio (Na_2CO_3), facilitaram a fusão da areia da praia (que é feita à base de sílica, SiO_2), originando um líquido viscoso, ao qual deram o nome de *vidro*, até então desconhecido naquelas paragens. O arrefecimento rápido de misturas de SiO_2 fundidas passou a ser a forma tradicional de fabricar vidro. Desta forma evitava-se que determinadas composições cristalizassem e tornassem o vidro opaco à luz, perdendo este a sua característica ótica mais importante, ou seja, a transparência na gama espectral do visível. Em meados do século XIX, o processo sol-gel surgiu como uma inovadora opção ao fabrico do vidro, utilizando, como alternativa ao método tradicional de fusão, uma técnica de síntese química em meio aquoso, bastante eficaz na preparação de vidros a baixas temperaturas. Nesta abordagem, para se obter vidro de SiO_2 , parte-se de um precursor alcóxido, do tipo $\text{M}(\text{OR})_n$, como por exemplo o TEOS ($\text{M}=\text{Si}$; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$), ao qual se junta água, um solvente alcoólico e ainda um catalisador, ácido ou básico. O processo inicia-se com a hidrólise do alcóxido, a qual possibilita a for-

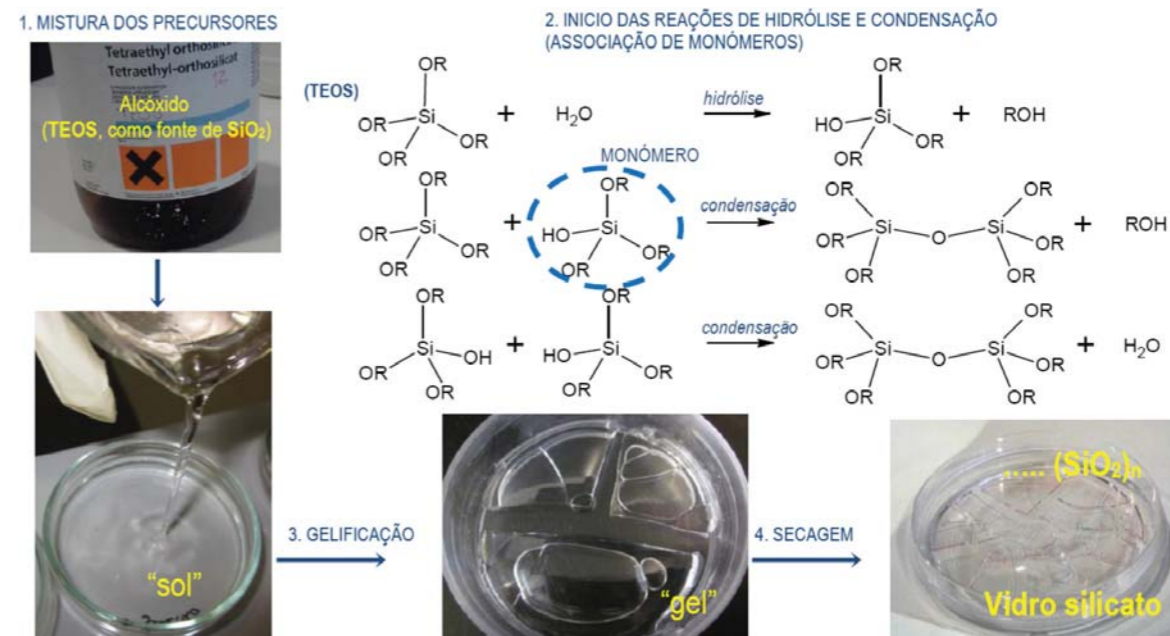
mação de monómeros (espécies hidróxido (M-OH)), que são pequenos fragmentos sólidos com um grande potencial para se ligarem entre si durante as reações de condensação (associação de vários monómeros). Estes fragmentos, inicialmente muito pequenos (<1000 nm), aumentam progressivamente de tamanho até ocuparem todo o volume disponível da solução, formando uma rede tridimensional correspondente à estrutura final do vidro. O processo designa-se por sol-gel porque num determinado momento ocorre uma transição de uma fase “sol” para uma fase “gel”. Vejamos, então, mais alguns detalhes: (1) a reação de hidrólise consome a água inicialmente adicionada, possibilitando que a reação de condensação ocorra, produzindo também, água. Esta água será consumida de novo pela hidrólise até que todo o alcóxido seja hidrolisado. Durante este processo ocorrem modificações da polaridade e viscosidade do meio, obtendo-se um “sol”; (2) as reações de condensação continuam até que se esgotem todos os monómeros aptos a estabelecer ligações, o que conduz tipicamente à formação de espécies do tipo -M-O-M- (ou (-Si-O-Si-)) que permanecem “imobilizadas” numa fase, altamente viscosa, denominada “gel”; (3) finalmente, obtém-se o vidro após a secagem do “gel” (perda de solvente por evaporação). Na realidade o processo é mais complexo do que parece, aconselhando-se a leitura do livro *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, Ed. by C. J. Brinker and G. W. Scherer, Academic Press, Boston 1990, a quem quiser aprofundar o assunto.



Fonte: Adaptado de “O Vidro em História, da Descoberta ao Futuro” (Saint-Gobain-Glass)



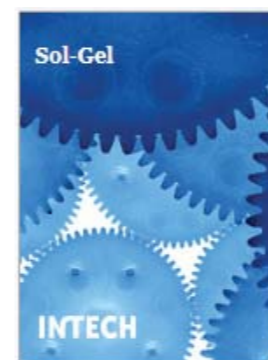
Coordenação de Armindo Rodrigues



Talvez a forma mais fácil definir um vidro sol-gel seja dizer que se trata de um sólido com um passado líquido! De fato, com o passar do tempo o líquido “evolui” e converte-se estruturalmente num sólido, atingindo o equilíbrio. Ao mencionar a palavra “evolui”, é impossível não estabelecer desde logo uma analogia de princípios entre o processo sol-gel e a teoria da evolução, na busca da “perfeição”. Esta deve-se a Charles Darwin, o naturalista inglês que publicou, em 1859, o conhecido livro a *Origem das Espécies*, onde se explica a forma como os seres vivos se adaptam continuamente ao meio onde vivem, garantindo a sobrevivência dos seus descendentes, ou seja, garantindo o equilíbrio. Durante o processamento sol-gel ocorre uma verdadeira evolução de espécies (não *das espécies*), que por isso, bem podia ser designado por *líquido Darwin*, na medida em que se trata de um líquido,

que num determinado processo evolutivo atingiu, finalmente, a “perfeição”, convertendo-se num vidro. Tal como na *Origem das Espécies*, esta evolução não acontece por acaso, sendo, neste caso, estimulada por diversos desequilíbrios no sistema *TEOS-água-álcool-ácido*, tais como alterações de pH, viscosidade, temperatura, etc, que forçam estes reagentes a adaptar-se continuamente ao meio, condicionando assim, a cada instante, a cinética das suas reações químicas. Cada uma das ligações dos monómeros que se estabelece é uma pequenina prova da teoria da evolução neste processo!

A partir dos anos 80, o processo sol-gel ganhou uma grande notoriedade ao permitir fabricar vidros dopados com *terras-raras* destinados a aplicações em ótica e fotónica, com composições que, do ponto de vista tecnológico, eram difíceis, ou mesmo impossíveis, de fabricar por fusão.



Lançamento do livro Sol-Gel em maio de 2017

H. Cristina Vasconcelos é a autora do capítulo “*Fluorescence Properties of Rare-Earths Doped Sol-Gel Glasses*”, do livro *Sol-Gel* (ISBN 978-953-51-5388-7), ed. pelo Prof. Usha Chandra (*High Pressure Physics Laboratory, Department of Physics*), University of Rajasthan, India. O lançamento da obra será em Maio de 2017, pela conhecida editora.

InTechOpen book publisher. Curiosidade: O Prémio Nobel de Fisiologia ou Medicina de 2016 foi concedido ao japonês Yoshinori Ohsumi, um conhecido autor de publicações regulares na InTechOpen.

