

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE ALCÓXIDOS NO PROCESSAMENTO SOL-GEL

Max Passos Ferreira (1)
Prof. Wander L. Vasconcelos (2)

(1) Aluno do CPGEM / Pesquisador da CNEN/CDTN
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
Rua Prof. Mário Werneck s/n., Campus da UFMG
30161-970 Belo Horizonte - MG

(2) Professor Adjunto
Departamento de Engenharia Metalúrgica - UFMG
Rua Espírito Santo, 35 - 2º andar
30160-030 Belo Horizonte - MG

Palavras chave: sol-gel, alcóxidos, TMOS, espectroscopia ^{29}Si -RMN, espectrometria infravermelho.

RESUMO

O processamento sol-gel é uma nova rota para a obtenção de vidros e cerâmicas. O processo envolve a hidrólise e condensação de uma solução de alcóxidos inorgânicos, inorgânicos/orgânicos em um solvente. Os precursores mais usados no processo são os alcóxidos metálicos, substâncias metal-orgânicas com os grupos orgânicos ligados a um metal ou metalóide através do oxigênio: $\text{M}(\text{OR})_n$, onde M é um metal ou metalóide, R é um grupo alquila e n é o estado de oxidação do metal ou do metalóide. Os alcóxidos são uma fonte de monômeros, geralmente solúveis nos solventes mais empregados no processo, possibilitando o controle da reação por meio do controle químico da hidrólise e da condensação. As primeiras etapas da reação são muito importantes, elas determinam a estrutura e conseqüentemente as propriedades do material obtido. Descreve-se o emprego da ressonância magnética nuclear e da espectroscopia infravermelho para a análise do tetrametilortossilicato, um dos alcóxidos de silício mais usados no processamento sol-gel. Os espectros de ^{29}Si -RMN e infravermelho obtidos não indicaram a presença de outras substâncias, confirmando o grau de pureza nominal do TMOS comercialmente utilizado.

1 INTRODUÇÃO

O processamento sol-gel é uma nova rota para a fabricação de vidros e cerâmicas. De uma maneira genérica, o termo sol-gel é definido como a preparação de materiais cerâmicos por meio da obtenção de um sol (uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido), gelação e remoção do solvente. O sol pode ser obtido de precursores (substâncias de partida) inorgânicos ou orgânicos, podendo, também, consistir de partículas densas de óxidos ou aglomerados poliméricos. Para SCHMIDT

(1988), o processo sol-gel significa basicamente a formação de um reticulado inorgânico por meio de uma reação química em solução à baixa temperatura.

As etapas essenciais de um processo "sol-gel" genérico para a obtenção de materiais cerâmicos são descritas por ROY (1987).

Na primeira etapa, os componentes são colocados na forma de uma solução molecular ou iônica, tornando possível a mistura em escala atômica, que é a base para a ultra-homogeneidade obtida através da técnica sol-gel. A fase líquida para a maior parte dos géis óxidos é constituída por um álcool de baixo peso molecular e os solutos podem ser nitratos inorgânicos, cloretos inorgânicos ou uma variedade de substâncias metal-orgânicas.

Na segunda etapa, ocorre a transformação da solução em um "sol". Essa etapa é realizada por meio do ajuste das atividades de algumas espécies, H^+ e OH^- e outros íons, resultando na formação de uma fase sólida dispersa. Muitas vezes um material de partida para as etapas seguintes é um sol estável, podendo também ocorrer a reação entre a solução e os sólidos dispersos.

A terceira etapa é a moldagem do sol viscoso e se constitui em um passo fundamental na utilização tecnológica do processo. Cada novo desenvolvimento tem um processo diferente para moldar o sol viscoso (ou mesmo o gel, ainda no regime viscoelástico ou plástico), como esferas, fibras, filmes finos, etc.

Em seguida ocorre a transformação de sol para um gel, ou simplesmente a "gelação". Essa etapa é controlada principalmente pelo pH, força iônica, temperatura e tempo. A manipulação desses parâmetros é um procedimento empírico que deve ser trabalhado para cada composição. Os ajustes necessários nessa etapa para diferentes materiais de partida, especialmente os novos precursores orgânicos e sistemas multicomponentes, constituem atualmente uma das principais áreas de pesquisa, apesar das condições gerais de pH e da temperatura já serem conhecidas para óxidos simples como o SiO_2 .

A última etapa compreende a secagem e o tratamento térmico, levando a um xerogel (gel seco) e finalmente a um vidro ou um material cerâmico. Os processos variam com o produto obtido mas a natureza altamente reativa do xerogel garante que o tempo e a temperatura de formação da cerâmica sejam bem menores do que os requeridos pelos processos tradicionais de obtenção de materiais cerâmicos.

O controle da composição, da microestrutura e o processamento do gel a baixas temperaturas, permite a obtenção de uma grande variedade de materiais com diferentes naturezas (vidros, materiais cerâmicos e compósitos) e formas (fibras, filmes, monolitos, pós e grãos). Uma das principais aplicações do método sol-gel é a fabricação de materiais avançados. De acordo com SAKKA & YOKO (1991), existem dois grupos de materiais avançados obtidos de géis; o primeiro inclui os materiais aprimorados pelo método sol-gel e o segundo abrange os materiais que só podem ser conseguidos através do processo sol-gel. A TABELA 1 mostra os materiais avançados obtidos, de acordo com o tipo de microestrutura.

TABELA 1

SÍNTESES DE MATERIAIS AVANÇADOS PELO MÉTODO SOL-GEL

MICROESTRUTURA DO PRODUTO	EXEMPLO	INCORPORAÇÃO DO SEGUNDO COMPONENTE	APLICAÇÃO
Microestrutura uniforme	Pré-forma da fibra óptica	-	Fibra óptica
	Mulita	-	Cerâmica densa
	Folha de alumina	-	Substrato de CI
	Mica - vidro	-	Cerâmica usinável
Gradiente de composição	Sílica porosa	-	Filtração, purificação
	Lentes de índices graduados	Cátions extraídos do gel	Formação de imagem
Microestrutura compósita	Filtro ultra-fino assimétrico	Introdução do sol no Al_2O_3 calcinado	Filtração, purificação
	Vidro contendo cristais de Cd(S,Se)	Difusão de íons no gel	Vidros ópticos não lineares
	Compostos orgânico-inorgânicos	Reação dos compostos em solução	Lentes de contato duras, selantes
			Materiais ópticos leves, vidro óptico não-linear
	Moléculas orgânicas funcionais contendo materiais	Gelação da solução	LASER, materiais PHB
Filmes de camadas múltiplas de TiO_2 - SiO_2	Camada repetida	Refletora, anti-refletora	

FONTE - SAKKA & YOKO, 1991. p.222.

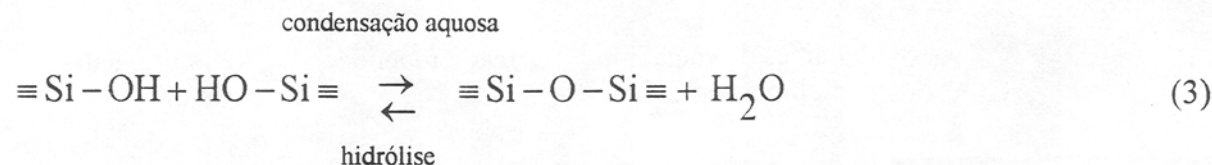
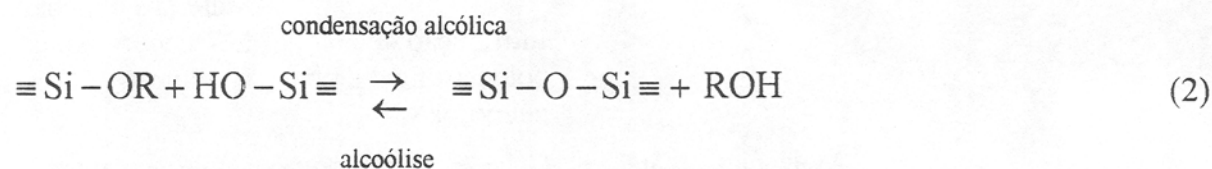
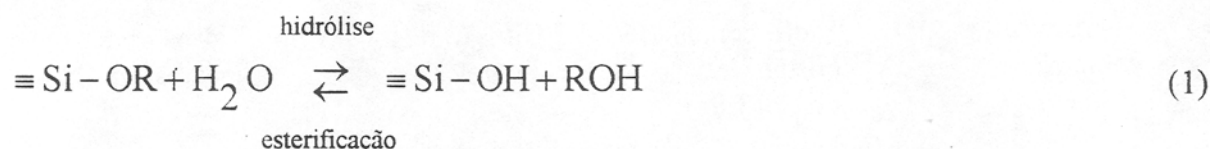
2 QUÍMICA DO PROCESSAMENTO SOL-GEL DA SÍLICA

O processamento sol-gel mais comum para a obtenção de vidros ou cerâmica vítrea utiliza alcóxidos como precursores. Eles são uma fonte de monômeros inorgânicos solúveis nos solventes mais empregados, os álcoois de baixo peso molecular. Além disso existe a possibilidade do controle da reação por meio do controle químico da hidrólise e da condensação.

Um alcóxido metálico pode ser representado pela fórmula $M(OR)_n$, onde M é um metal ou um metalóide, R é um grupo alquila e n é o estado de oxidação do metal ou do metalóide.

Em solução ácida ou alcalina, os alcóxidos são hidrolisados e condensados, formando substâncias poliméricas com ligações M-O-M. No nível funcional são geralmente usadas três reações para descrever o processo sol-gel.

Nas equações seguintes, $M \equiv Si$ e R é um grupo alquila C_nH_{2n+1}



As estruturas dos vidros no processo sol-gel evoluem seqüencialmente como o produto de reações sucessivas de hidrólise e condensação (e as reações reversas de esterificação e despolimerização alcólica ou hidrolítica, Equações 1, 2, 3).

Na hidrólise, Equação 1, os grupos alcoxila OR são substituídos pela hidroxila OH.

Em seguida tem-se a formação das ligações siloxano Si-O-Si e a obtenção de álcoois ROH, Equação 2 ou a produção de água, Equação 3. De um modo geral, as reações de

condensação, Equações 2 e 3, iniciam antes de se completar totalmente a hidrólise, Equação 1.

A razão molar (r) $H_2O : Si$ na Equação 1 varia de menos de 1 a mais de 50 e as concentrações dos ácidos ou das bases variam de 0,01 a 7 M, dependendo do produto final desejado.

As variações nas condições da hidrólise e da condensação afetam profundamente as estruturas dos silicatos obtidos pelo processo sol-gel: a hidrólise catalisada por ácidos, com razões molares baixas, forma sóis "poliméricos" com pouca ramificação; a hidrólise catalisada em meio básico, com razões molares altas, leva à formação de sóis "particulados" altamente ramificados. Condições intermediárias produzem estruturas compreendidas entre esses dois extremos.

SCHMIDT (1988) aponta as vantagens potenciais do processo sol-gel, partindo dos precursores alcóxidos, para a síntese de materiais:

- facilita a purificação dos precursores;
- facilita a distribuição homogênea dos precursores;
- facilita a introdução dos elementos ao nível de traço;
- permite o controle químico das reações;
- permite a formação de um "pré-reticulado" inorgânico em solução;
- permite a introdução de grupos orgânicos permanentes em solução (isto leva à obtenção de materiais inorgânico-orgânicos);
- permite a densificação de sólidos inorgânicos em temperaturas comparativamente mais baixas (devido aos "pré-reticulados");
- permite o ajuste das viscosidades adequadas aos recobrimentos;
- permite o preparo de novas composições vítreas (temperaturas mais baixas de processo);
- permite a síntese de pós cerâmicos ativos.

3 ANÁLISE QUÍMICA DO TMOS

3.1 Introdução

Para a determinação das estruturas dos silicatos em solução, é necessário analisar as espécies formadas nas diferentes escalas de comprimentos, partindo da escala menor constituída pelos vizinhos mais próximos ao silício. Um grupo alcóxido, uma hidroxila ou um oxigênio ligado em ponte (OSi), passando pela escala intermediária: as espécies oligoméricas (dímeros, trímeros, tetrâmeros, etc) e estruturas lineares ramificadas ou cíclicas. Finalmente as estruturas densas, com interfaces sólido-líquido bem definidas, porosidade uniforme ou tênues reticulados caracterizados por uma massa ou dimensão

fractal superficial (BRINKER & SCHERER, 1990). Métodos como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear, a espectroscopia RAMAN e infravermelho, o espalhamento de raios-X, nêutrons e de luz são usados na caracterização dessas espécies.

As espectroscopias infravermelho e RAMAN fornecem informações sobre as variações das frequências dos grupos $-\text{Si-O-Si-}$, $-\text{Si-OH}$ e $-\text{Si-O-C-}$ durante o processamento sol-gel da sílica (RAMAMURTHI, 1988; MATOS et al., 1992; NIZNANSKY & REHSPRINGER, 1995).

Os primeiros estágios da hidrólise da sílica têm sido monitorados através da cromatografia gasosa e da espectroscopia de ressonância magnética multinuclear (Si-29 , H-1 , C-13 , O-17) e os estudos do grau de entrelaçamento e da homogeneidade física têm sido efetuados através de experimentos de $^{29}\text{Si-RMN}$ e SAXS.

De acordo com KELTS et al. (1986), o processo sol-gel para a formação de vidros inorgânicos e materiais cerâmicos pode ser estudado no nível molecular de uma maneira ímpar através da ressonância magnética nuclear do H-1 e do Si-29 . Usando como material de partida (monômero) o TMOS (tetrametilortossilicato) ou o TEOS (tetraetilortossilicato), foram observadas nos diversos experimentos espécies monoméricas hidrolisadas, dímeros e oligômeros, detectando-se no transcorrer da polimerização estruturas de silício mono, di, tri e tetra substituídas.

As diferenças nas reações em função do pH, quantidade de água usada, precursores e solventes puderam ser observadas nos espectros e interpretadas em termos de espécies ou grau de substituição do polímero formado.

3.2 Parte experimental

Neste trabalho, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear do silício 29 e a espectroscopia infravermelho são usadas na análise do TMOS, um dos alcóxidos mais empregados no processamento sol-gel.

Nesse estudo preliminar, foi analisada uma amostra de TMOS, lote número T-7862, com título de 98%, produzido pela WINLAB, Middlesex, Reino Unido.

O espectro de ressonância magnética nuclear foi obtido à temperatura ambiente, a 81,92 MHz, em um espectrômetro Bruker. A amostra de TMOS foi colocada em um tubo de RMN de vidro borossilicato, sendo adicionados CD_3OD e TMS-tetrametilsilano e inserida no magneto.

O espectro infravermelho foi obtido à temperatura ambiente em um espectrômetro Perkin-Elmer modelo 577. A amostra foi colocada em uma célula para líquidos, com uma janela de cloreto de sódio e espaçador de PTFE (politetrafluoroetileno) de 0,015 mm de espessura. Para evitar a hidrólise do TMOS, essa operação foi efetuada em uma caixa seca. O espectro foi obtido na região de 4000 a 200 cm^{-1} , com o tempo de varredura de 6 minutos.

3.3 Resultados

A FIG.1 permite visualizar o espectro de $^{29}\text{Si-RMN}$ apresentando dois sinais de ressonância, um a 0 ppm correspondendo ao tetrametilsilano usado para calibrar o equipamento e o outro a menos 78,6 ppm atribuído à espécie monomérica $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ conforme ASSINK & KAY (1988) e BRINKER & SCHERER (1990).

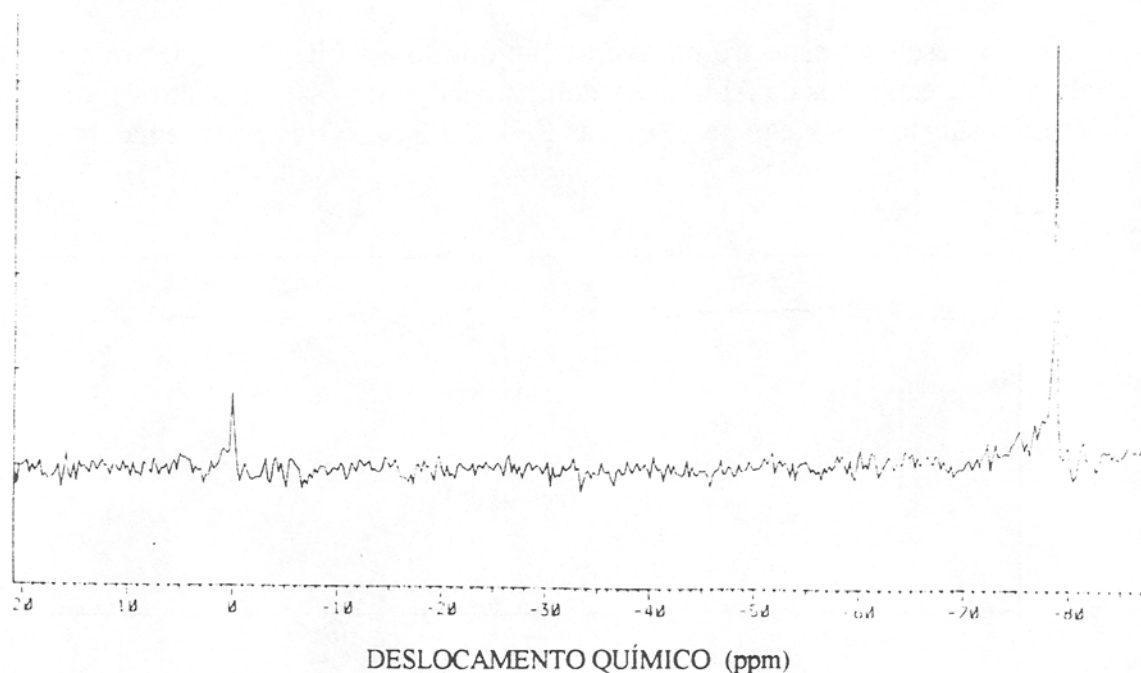


FIGURA 1 - Espectro de ^{29}Si -RMN de um TMOS disponível comercialmente.

O espectro infravermelho apresenta bandas características do SiOCH_3 assim descritas por SILVERSTEIN et al. (1991): 770 à 870 cm^{-1} , 1000 à 1110 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} correspondendo às vibrações de deformação axial do Si-O no grupamento Si-O- CH_3 . As vibrações do grupo metila aparecem em torno de 1380 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} (deformação angular simétrica e deformação angular assimétrica) e as vibrações correspondentes às deformações axiais assimétricas e simétricas aparecem em torno de 2900 e 2800 cm^{-1} , respectivamente. Esses resultados estão apresentados na FIG. 2.

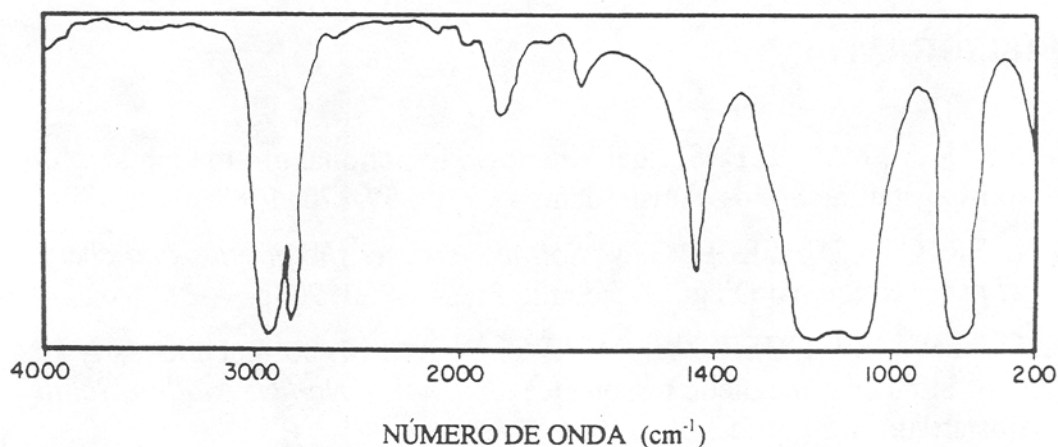


FIGURA 2 - Espectro infravermelho de um TMOS disponível comercialmente.

3.4 Conclusões

Neste estudo preliminar, o confronto do espectro ^{29}Si -RMN obtido com a literatura revela que o alcóxido analisado contém somente a espécie monomérica $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$.

A FIG. 2 apresenta o espectro infravermelho obtido e a FIG. 3 o espectro do TMOS da Biblioteca de espectros da Aldrich. A comparação entre esses espectros indica tratar-se da mesma substância. Registra-se que as FIG. 2 e 3 não estão na mesma escala.

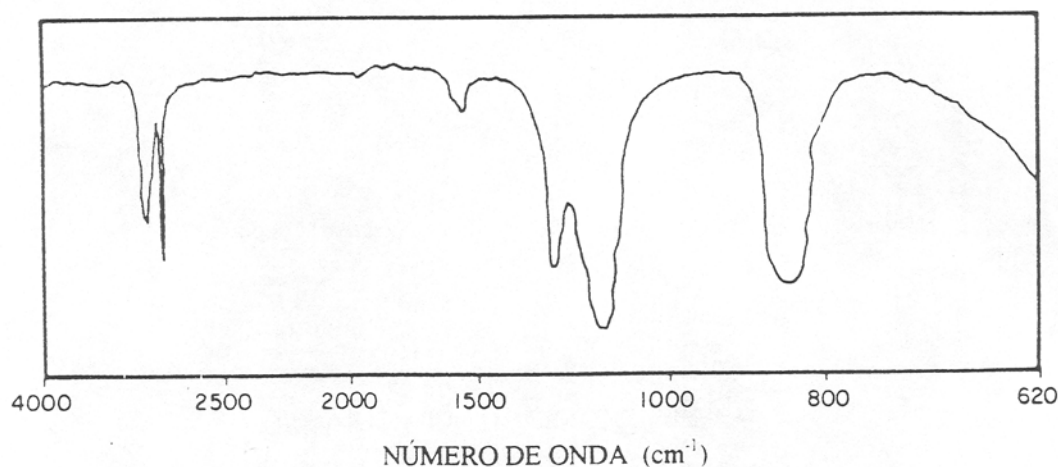


FIGURA 3 - Espectro infravermelho do TMOS.

FONTE - POUCHERT, 1981. p.1536.

Agradecimentos

Os autores agradecem a colaboração da Química Ivana S. Lula do Departamento de Química do ICEX-UFMG e de Mauro Vieira Lima, bolsista de Iniciação Científica da FAPEMIG e ao CNPq e à FINEP-PADCT pelo apoio financeiro.

4 BIBLIOGRAFIA

- ASSINK, R.A., KAY, B.D. Sol-gel kinetics I. Functional group kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.99, p.359-370, 1988.
- BRINKER, C.J., SCHERER, G.W. *Sol-gel science; the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego: Academic Press, 1990. 908p.
- KELTS, L.W., EFFINGER, N.J., MELPOLDER, S.M. Sol-gel chemistry study by ^1H and ^{29}Si nuclear magnetic resonance. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.83, p.353-374, 1986.
- MATOS, M.C., ILHARCO, L.M., ALMEIDA, R.M. The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.147 & 148, p.232-237, 1992.
- NIZNANSKY, D., REHSPRINGER, J.L. Infrared study of SiO_2 sol to gel evolution and gel aging. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.180, p.191-196, 1995.

- POUCHERT, C.J. Silanes. In: *The Aldrich library of infrared spectra*. 3.ed. Milwaukee: Aldrich Chemical Company, c1981. 1867p. p. 1536.
- RAMAMURTHI, S.D. *Molecular growth pathways in silica sol-gel polymerization*. Urbana: University of Illinois at Urbana Champaign, 1988. 141p. (Tese, Ph.D. in Chemistry).
- ROY, R. Ceramics by the solution-sol-gel route. *Science*, Washington, DC, v.238, p.1664-1669, 18 Dec. 1987.
- ROY, R. Ceramics by the solution-sol-gel route. *Science*, Washington, DC, v.238, p.1664-1669, 18 Dec. 1987.
- SAKKA, S., YOKO, T. Organometallic-derived ceramics. *Ceramics International*, London, v. 17, p.217-225, 1991.
- SCHMIDT, H. Chemistry of material preparation by sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v.100, p.51-64, 1988.
- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C. *Spectrometric identification of organic compounds*. 5. ed. New York: J.Wiley, 1991. 419 p.

Spectroscopic characterization of alkoxides in sol-gel processing

The sol-gel process offers new approaches to the synthesis of glasses and ceramics. Sol-gel processing involves the use of molecular precursors, mainly alkoxides, as starting materials. A macromolecular oxide network is then obtained through hydrolysis and condensation. Alkoxides provide a convenient source for inorganic monomers which in most cases are soluble in common solvents. The starting precursors and the reaction conditions determine the structures and the properties presented by materials made via sol-gel. Silicon-29 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy were used to study the structure of the starting alkoxide, tetramethy orthosilicate - TMOS, commercially available. No species than TMOS have been observed, the spectra corresponding to a pure $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$.