PROCESSO SOL-GEL: ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS

*Ariovaldo de Oliveira Florentino**

1 - INTRODUÇÃO

O objetivo principal desta revisão é discutir os conceitos físico-químicos envolvidos no processo sol-gel uma vez que as aplicações tecnológicas estão ligadas às propriedades físico-químicas dos precursores usados neste processo. Sugere-se como leitura complementar os trabalhos de Mehrotra [1], Brinker [2] e Hiratsuka [3]. Os dois primeiros são trabalhos clássicos do tema sol-gel e o terceiro é uma revisão recente que aborda com bastante as propriedades e os aspectos físico-químicos do processo sol-gel.

2 - PROCESSO SOL-GEL

2.1 - DESCRIÇÃO

Vidros e cerâmicas tem sido preparados por milhares de anos, aquecendo-se misturas de óxidos (SiO_2, Al_2O_3 e CaO) em altas temperaturas (1000 - 2000^{0}C) por várias horas, dias ou semanas. Esta prática naturalmente remonta à idade da pedra dada as dificuldades deste processo e a falta de controle do sistema. Isto somente é possível para obtenção de materiais convencionais (telhas, tijolos, etc). Daí a origem da palavra cerâmica que vem da palavra grega *.keramikos.* que significa olaria [3]

Durante as últimas décadas, os materiais vítrios e cerâmicos vem se transformando gradativamente de materiais da idade da pedra para materiais da era espacial. O maior avanço nesta direção se deu com o desenvolvimento do processo sol-gel.

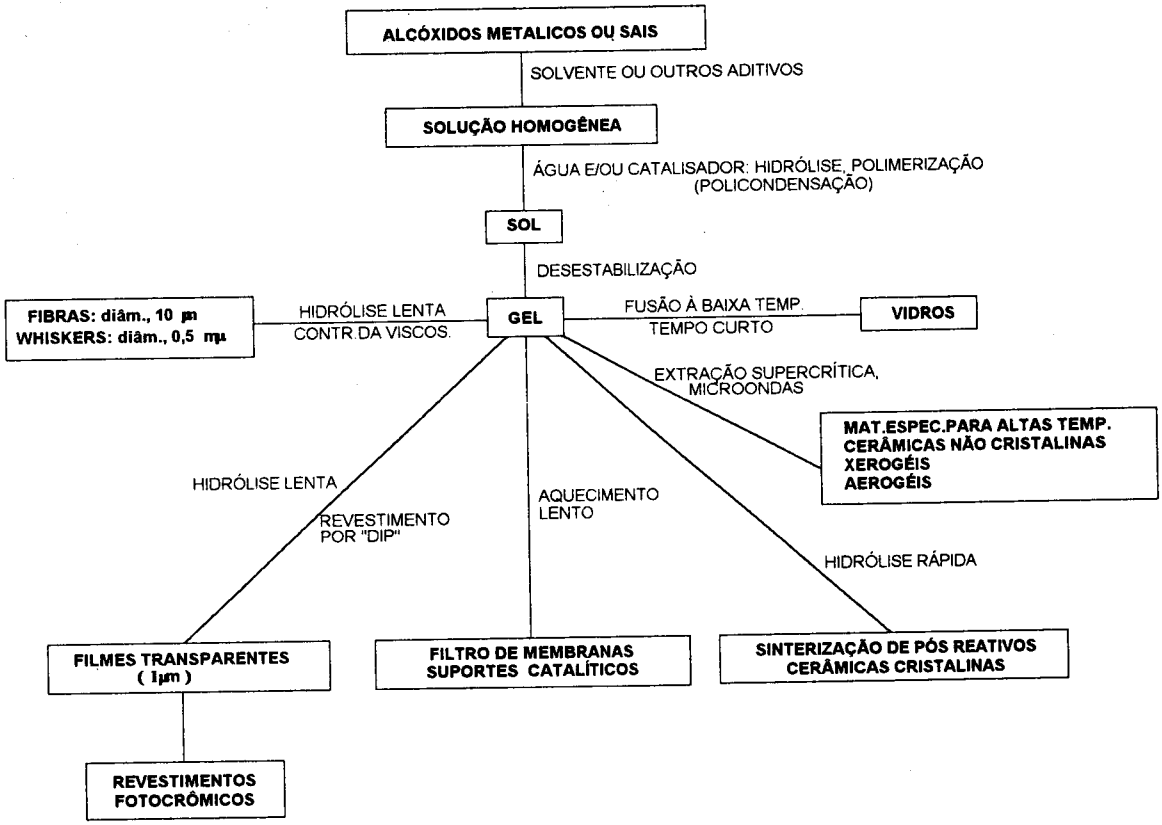
O processo sol-gel, foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass [4] em 1939, para deposição de camadas de óxidos sobre vidros. Na mesma época Kistler [5], em seu trabalho pioneiro, mostrou que a estrutura do gel não é destruida quando a secagem é efetuada em condições supercríticas (temperatura e pressão acima do ponto crítico). 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, Dislich [6], mostrou a viabilidade de preparar vidros multi-componentes controlando-se a taxa de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante a transição

* *Professor Colaborador do Departamento de Química - FC - UNESP-Bauru.*

Sol-Gel. Desde então verificou-se uma explosão do uso do processo sol-gel nas mais diversas áreas da tecnologia. No final dos anos 70 muitos grupos de pesquisa aplicaram o processo sol-gel na preparação de corpos monolíticos de sílica usados como preformas para fabricação de fibras óticas, enquanto que o grupo do professor Sakka mostrou a possibilidade de preparar fibras diretamente dos géis [7]. Remarcável desenvolvimento nesta área ocorreu em meados da década de 80, quando o grupo do professor Schmidt [7] preparou materiais compósitos constuídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações químicas primárias entre cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas. Esses compósitos tem atraído a atenção de especialistas em macromoléculas. Do ponto de vista acadêmico, um grande esforço tem sido dedicado ao entendimento dos aspectos fundamentais relacionados ao processo sol-gel.

A figura 1 mostra de forma simplificada as principais etapas do processo sol-gel e as principais características dos materiais obtidos em determinadas condições específicas. As principais variáveis de operação destacadas nesse esquema são cinética de hidrólise, temperatura de tratamento e condições de secagem. As aplicações tecnológicas dependem naturalmente da característica do material obtido. Como exemplo cita-se os filmes finos transparentes que são obtidos pela hidrólise lenta do alcóxido, seguido de secagem convencional (pressão atmosférica e na presença de O_2) e tratamento térmico brando (350-600ºC).

PROCESSO SOL-GEL E AS PRINCIPAIS APLICAÇÕES



2.2 - GÉIS POLIMÉRICOS E COLOIDAIS

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) 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 interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias 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. Segundo Livage [6], 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 condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares.

As reações envolvidas nesse processo podem ser descritas da seguinte maneira:

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-íons aniônicos:

$$MO_n^{x-} + H^+ \rightarrow HMO_n^{(x-1)}$$

- ou deprotonação de aquo-íons catiônicos:

$$M(OH_2)_n^{z+} \rightarrow [M(OH)(OH_2)_{n-1}]^{(z-1)+} + H^+$$

A hidroxilação de alcóxidos é realizada pela adição de água:

$$M(OR)_n + H_2O \rightarrow M(OH)(OR)_{n-1} + HOR$$

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

- olação

$$M\text{-}O\text{-}H + H_2O^+\text{-}M \rightarrow M\text{-}\overset{H}{O}\text{-}M + H_2O$$

$$M\text{-}O\text{-}H + R\text{-}\overset{H}{O}\text{-}M \rightarrow M\text{-}\overset{H}{O}\text{-}M + HOR$$

- *oxolação*

$$M\text{-}OH + HO\text{-}M \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + H_2O$$
$$M\text{-}OR + HO\text{-}M \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + HOR$$

A condensação via oxolação envolve a reação de hidroxo 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 removido da esfera de coordenção. Desse modo, a labilidade da ligação $M\text{-}OH_2$ determina a cinética de olação, que geralmente é bastante lenta.

A condensação via oxolação é observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal envolvendo a reação de oxo-hidroxo-íons, $[MO_x(OH_2)_{n-x}]^{(n+z-x)+}$. Quando a esfera de coordenação do metal está saturada pode ocorrer a substituição nucleofílica. Nestes caso os grupos ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente.

Essas etapas podem ser catalisadas por bases e/ou ácidos de forma que ambas são fortemente dependente do pH.

2.3 - ESTRUTURA

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

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

No primeiro caso a estrutura lamelar paralela das camadas favorece a ordem a longa distância. As forças entre as lamelas são de natureza predominantemente eletrostática. Géis do segundo grupo possuem uma rede tridimensional formada por unidades interconectadas por ligações covalentes.

O terceiro grupo de géis compreende aqueles cujas unidades primárias são polímeros lineares de tamanho finito e que se interligam através de regiões cristalinas, ou partir de estruturas helicoidais. A quarta classe de géis inclue os sistemas floculados, os quais são normalmente constituído de partículas de geometria anisotrópica.

2.4 - TRANSIÇÃO SOL-GEL

A transição sol-gel é o 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 tridimensional.

Como consequência, o sistema adquire um caráter elástico. Apesar disso, esta transição é bastante diferente da solidificação clássica de um líquido. Após a transição, a estrutura sólida permanece aberta e impregnada pela fase líquida. O passo inicial para formação do microgel é a agregação de algumas partículas para formar cadeias curtas. Com o aumento do comprimento da cadeia, há formação de regiões com cadeias ramificadas. Partículas dispersas livres agregam-se rapidamente a essas estruturas, originando a região de microgel ou fase gel. O tamanho dessas regiões aumentam continuamente pela incorporação de partículas que circundam essa fase. Esse processo prossegue até a fase de gel ocupar todo o volume do sistema. A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente. culminando na formação de uma rede contínua por todo o sistema. A diferênça entre a formação do gel e a formação de um precipitado é que na região de gel a concentração de partículas estruturadas em redes tridimensionais é muito próxima daquela suspensão que a circunda.

3 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo sol-gel é bastante interessante pois permite preparar materiais com estruturas distintas a partir do controle das propriedades de transformação. Deste ponto de vista, este processo assemelha-se à transformação líquido-sólido e pode ser bem compreendido conhecendo-se as propriedades termodinâmicas e os modelos cinéticos de agregação. Isto permite projetar novos materiais com propriedades peculiares.

4 - Bibliografia

R. C. Mehrota, Present Status and Future Potencial of the Sol-Gel Process in .Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses., Edited by R. Reisfeld, London (1992)

C., J. Brinker; G. W. Scherer; .Sol-Gel Science: The Physical and Chemestry of Sol-Gel Processing., Academic Press, San Diego, LA (1990)

R., S., Hiratsuka; C. V. Santilli e S., H., Pulcinelli; Química Nova, **18,** 2(1995) 171-180

W. Geffcken and E., Berger; German patent, (1939), 736411.

S., S., Kistler; J. Phys. Chem., **36** (1932) 52.

H. Dislich, Angewandt Chemie **10** (1971) 363.

L., C., Klein .Sol-Gel Tecnology for Thin Filmes, Fibers, Preforms, Eletronics and Speciality Shapes. Noyes, Park Ridge, N. Y. (1988).

.Sol-Gel Science and Tecnology., Edited by M. Aegerter; M., Jr., Jafelice; M., Sousa; E. D. Zanotto, World Scientific Singapore