

SÍNTESE DE MEMBRANAS CERÂMICAS VIA MÉTODO SOL-GEL UTILIZANDO TEOS E N,N-DIMETILFORMAMIDA

Rúbia Francisca Silva Lenza* e Wander Luiz Vasconcelos

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Rua Espírito Santo, 35, 30160-030 Belo Horizonte - MG

Recebido em 8/1/01; aceito em 6/5/02

SYNTHESIS OF CERAMIC MEMBRANES BY SOL-GEL METHOD USING TEOS AND N,N-DIMETHYLFORMAMIDE. In this work we obtained microporous and mesoporous silica membranes by sol-gel processing. Tetraethylortosilicate (TEOS) was used as precursor. Nitric acid was used as catalyst. In order to study the affect of N,N-dimethylformamide (NDF) as drying additive, we used a molar ratio TEOS/NDF of 1/3. The performance of N,N-dimethylformamide was evaluated through monolithicity measurements. The structural evolutions occurring during the sol-gel transition and in the interconnected network of the membranes during thermal treatment were monitored by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analyses and nitrogen sorption. We noted that in the presence of N,N-dimethylformamide, polymerization goes through a temporary stabilization of oligomers. The Si-O(H) bonds are stronger and belong to a more cross-linked structure for the N,N-dimethylformamide containing sol. The membranes obtained in the presence of N,N-dimethylformamide have larger surface area and its pore structure is in the range of mesoporous. The membranes obtained without additive have pore structure in the range of microporous.

Keywords: sol-gel; membrane; N,N-dimethylformamide.

INTRODUÇÃO

Membranas cerâmicas obtidas pelo método sol-gel apresentam propriedades únicas tais como distribuição uniforme de poros e estrutura controlada^{1,2}. Essas membranas podem ser utilizadas na separação de misturas, soluções e suspensões onde as espécies são transportadas pela diferença de tamanho e pela natureza química. Assim, é de interesse a obtenção de membranas com propriedades estruturais e superficiais projetadas³.

A possibilidade de controlar a geometria da rede de poros em escala de nanômetros, aliada ao alto desempenho estrutural das cerâmicas obtidas pelo método sol-gel, tornam este método adequado para a obtenção de membranas inorgânicas para uso industrial. O interesse crescente pelas membranas obtidas pelo método sol-gel, sobretudo as de sílica, deve-se à boa resistência a altas temperaturas, resistência química e estabilidade mecânica apresentadas por essas membranas^{3,4}.

O processo sol-gel envolve a obtenção de uma matriz inorgânica através da formação de um sol e sua transformação em um gel úmido, que após a retirada do líquido forma o gel seco e poroso que pode ser sinterizado em um sólido denso e amorfo¹. Aditivos químicos de controle da secagem são adicionados ao sol a fim de se reduzir o tempo de processamento e de se evitar o aparecimento de trincas nas membranas durante a etapa da secagem. Os aditivos mais utilizados são os que contêm amida em sua estrutura, como por exemplo a N,N-dimetilformamida⁵.

O objetivo deste trabalho é a obtenção de membranas de sílica através do método sol-gel via alcóxidos utilizando N,N-dimetilformamida como aditivo de secagem. É também objetivo deste trabalho avaliar o efeito da N,N-dimetilformamida na evolução do sol para gel e também nas propriedades finais das membranas.

PARTE EXPERIMENTAL

O precursor químico utilizado na fabricação das membranas foi o tetraetil-ortossilicato (TEOS 98%, Aldrich). O alcóxido líquido foi hidrolisado com água destilada e deionizada. Como solvente foi utilizado álcool etílico (Merck). Como catalisador foi utilizado ácido nítrico (Merck). Foram elaboradas soluções para obtenção de membranas de sílica pura (sol A) e soluções contendo N,N-dimetilformamida (sol B). As razões molares TEOS/H₂O/Etanol/HNO₃/Aditivo utilizadas foram: 1/10/6/0,085/1. Os sóis foram vazados em recipientes cilíndricos com diâmetro de aproximadamente 1,5 cm. A gelação foi realizada à temperatura ambiente. Os géis foram envelhecidos em estufa por um período de 48 h à temperatura de 60 °C. A secagem foi feita à temperatura de 200 °C por um período de 48 h. Os monolitos, com dimensões de aproximadamente 0,9 cm de diâmetro e 1,1 cm de altura, foram calcinados por 2 h a diferentes temperaturas. Membranas com espessura de aproximadamente 1,0 mm foram obtidas através do corte dos monolitos utilizando serra de diamante (Isomet).

A evolução dos sóis foi acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho FTIR Paragon-1000 Perkin-Elmer. As amostras consistiram de 40 µl da mistura do sol tomadas em diferentes tempos e pressionadas entre duas janelas de Irtran[®], as quais formavam a célula.

As características estruturais das membranas de sílica calcinadas em diferentes temperaturas foram analisadas usando a técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio (BET). O equipamento utilizado foi um Autosorb-1 (Quantachrome Corp.). A densidade volumétrica das membranas foi avaliada através de picnometria com mercúrio. As membranas calcinadas em diferentes temperaturas foram analisadas por FTIR (discos de KBr) e análise termogravimétrica (TGA) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 30 °C a 1100 °C, em atmosfera de nitrogênio. A contração linear das membranas calcinadas a diferentes temperaturas foi avaliada através de medidas das dimensões das amostras utilizando um micrômetro com incremento de 0,1

*e-mail: rubia@demet.ufmg.br

mm. A monoliticidade (facilidade de obtenção de membranas inteiras) foi avaliada através da massa do maior fragmento inteiro obtido e da amostra total do sólido. Foram realizadas 5 medidas por amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Evolução dos sóis

O estudo da evolução dos sóis por FTIR foi focalizado na banda de estiramento da ligação Si-O(H) em torno de 950 cm^{-1} e na banda de estiramento da ligação Si-O(-Si) entre 1080 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} . A banda a 950 cm^{-1} fornece informações a respeito da força da ligação Si-O(H). Durante a polimerização, conforme a condensação progride, a ligação Si-O(H) torna-se mais forte e sua banda correspondente desloca-se para números de onda maiores^{5,6}. A evolução da posição da banda a 950 cm^{-1} com o tempo para ambos os sóis é mostrada na Figura 1. A curva correspondente ao sol A (sem N,N-dimetilformamida) tem uma evolução assintótica simples. Observa-se na curva do sol B (com N,N-dimetilformamida) um platô entre 75 min e 110 min. Pode-se concluir que na presença de N,N-dimetilformamida, a polimerização passa por uma estabilização temporária dos oligômeros, o que explica a estabilização do número de onda da ligação Si-O(H) por um certo tempo. O maior valor do número de onda alcançado pelo sol B mostra que as ligações Si-O(H) são mais fortes e pertencem a uma estrutura mais ramificada para este sol.

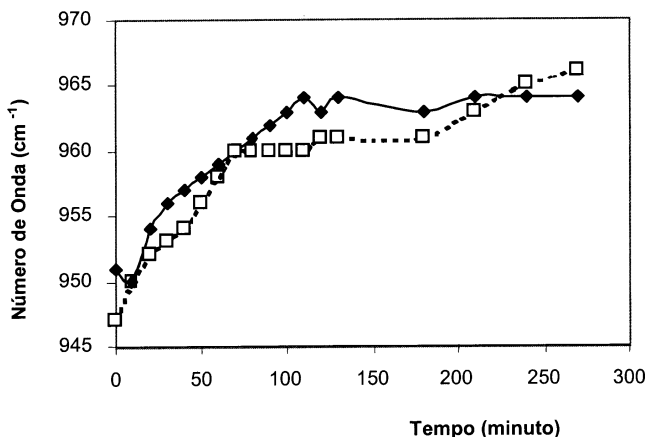


Figura 1. Evolução da posição da banda a 950 cm^{-1} em função do tempo. (—) Membrana sem aditivo (Sol A); (---) Membranas com aditivo (Sol B)

A banda compreendida entre 1080 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} é relacionada à vibração de estiramento da ligação Si-O(Si). A estrutura da rede do gel de sílica consiste de um arranjo de anéis Si-O-Si de vários tamanhos, nos quais cada ligação Si-O-Si pertence a uma estrutura cíclica⁵. Através dos espectros de infravermelho (não mostrados) observou-se que ambos os sóis evoluem com um aumento da intensidade da banda entre 1080 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , sendo que de forma mais pronunciada para o sol com N,N-dimetilformamida.

Evolução estrutural

O espectro de infravermelho na faixa de 4000 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} das membranas calcinadas em diferentes temperaturas é mostrado na Figura 2. A $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ observa-se a presença de uma ampla banda de absorção entre 3800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , que corresponde à vibração de estiramento fundamental de diferentes grupos hidroxila. Esta banda

é geralmente composta pela superposição dos seguintes modos de estiramento⁷:

- 3750 cm^{-1} : -Si-OH livre na superfície da membrana;
- 3660 cm^{-1} : par de Si-OH ligados por ponte de hidrogênio;
- $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$: água adsorvida.

Observa-se também a presença da banda em 1630 cm^{-1} correspondente a vibração de dobramento da água molecular.

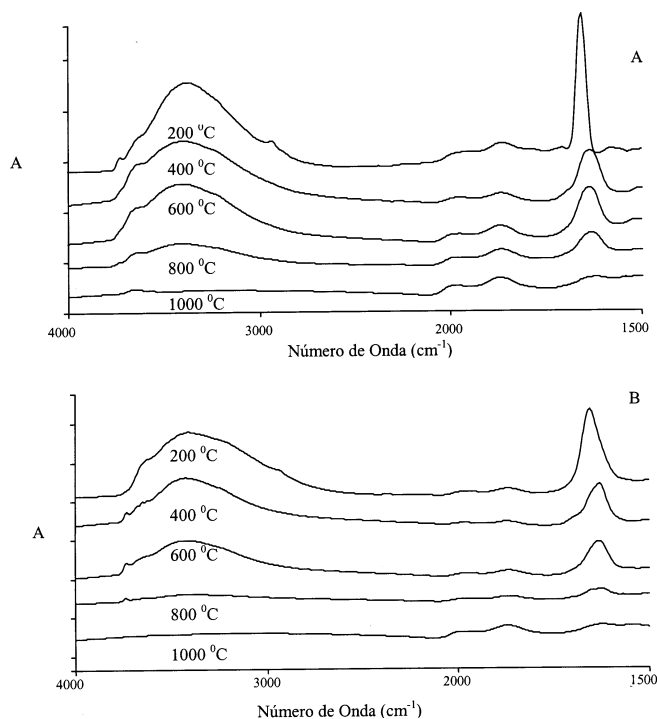


Figura 2. Espectros de infravermelho ($4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) das membranas calcinadas em diferentes temperaturas. (A) Membrana sem aditivo (Sol A); (B) Membrana com aditivo (Sol B)

Através da Figura 2, observa-se que o espectro da membrana sintetizada sem N,N-dimetilformamida seca a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresenta as bandas referentes à água molecular com uma maior intensidade, revelando, assim, um maior conteúdo de água adsorvida. Já o espectro da membrana aditivada revela um maior conteúdo de grupos silanol ligados ou não-ligados por ponte de hidrogênio. Observa-se também que um aumento da temperatura de calcinação leva à diminuição da intensidade das bandas associadas à água molecular e aos grupos silanol ligados por ponte de hidrogênio. Para a membrana sintetizada na presença de N,N-dimetilformamida a banda da água adsorvida (3500 cm^{-1} - 3400 cm^{-1}) diminui drasticamente a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, juntamente com a banda em 1630 cm^{-1} . A banda em 1630 cm^{-1} não desaparece completamente em temperaturas elevadas já que ela está associada com a banda em 1635 cm^{-1} correspondente à vibração fundamental da ligação Si-O. Para a membrana sem N,N-dimetilformamida, estas bandas ainda são significativas no espectro a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. A banda em 3660 cm^{-1} desaparece a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a membrana com aditivo e ainda pode ser percebida no espectro da membrana sem aditivo calcinada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. A banda em 3750 cm^{-1} ainda está presente nos espectros mesmo a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, revelando a presença de grupos silanol não-ligados por ponte de hidrogênio no interior dos poros das membranas. Como a remoção da água fisicamente adsorvida não alterou a intensidade da banda a 3750 cm^{-1} podemos, então, dizer que esta banda não está envolvida na adsorção de água molecular.

O espectro de infravermelho na faixa de 1300 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} das membranas calcinadas em diferentes temperaturas é mostrado na Figura 3. Observa-se que a banda em 810 cm^{-1} , atribuída à eliminação de grupos silanol e à formação de ligações Si-O-Si como resultado de uma reação de condensação durante a densificação, aumenta de intensidade conforme a temperatura de densificação aumenta. Este aumento é mais pronunciado na membrana sintetizada com N,N-dimetilformamida. A banda em 950 cm^{-1} em um gel seco indica uma alta concentração de grupos silanol, os quais diminuem em intensidade e desaparecem quando o material sofre um processo de policondensação durante a densificação. Observa-se na Figura 3 que esta banda não é mais percebida nos espectros a 800 °C e 1000 °C para a membrana com N,N-dimetilformamida e está presente no espectro a 800 °C da membrana sem aditivo.

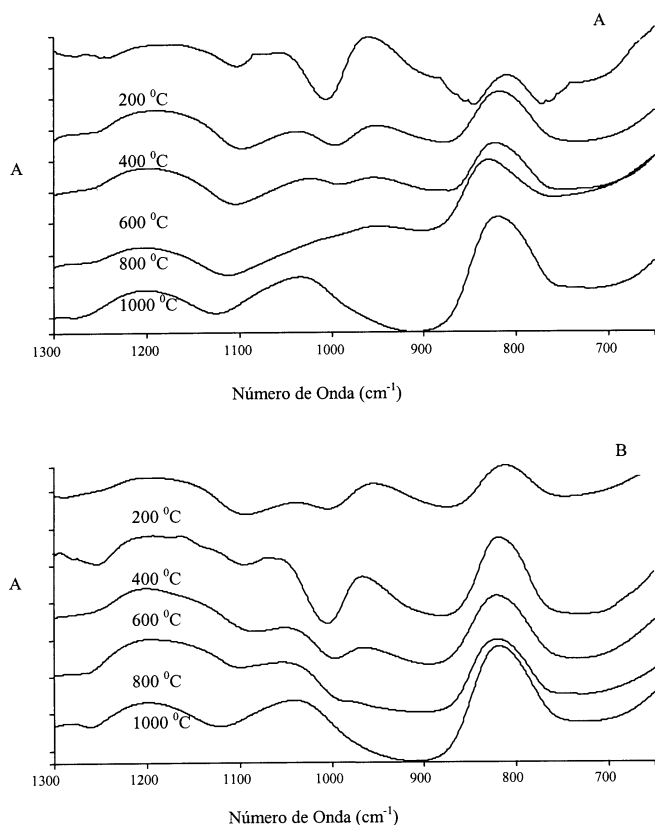


Figura 3. Espectros de infravermelho ($1300\text{--}650\text{ cm}^{-1}$) das membranas calcinadas em diferentes temperaturas. (A) Membrana sem aditivo (Sol A); (B) Membrana com aditivo (Sol B)

As membranas calcinadas em diferentes temperaturas foram analisadas por termogravimetria. Observou-se que as membranas tratadas em temperaturas inferiores a 400 °C apresentam uma curva de perda de massa com duas regiões. A primeira, até uma temperatura de aproximadamente 160 °C , está relacionada com a perda de água fisicamente adsorvida. A segunda, até aproximadamente 500 °C , é relacionada com a perda de água quimicamente adsorvida (grupos silanol superficiais) e perda de materiais de partida não reagidos. A Figura 4 apresenta os valores de perda de massa total e de contração linear das membranas em função da temperatura de tratamento térmico. Conforme a temperatura de calcinação aumenta, os grupos hidroxila continuam a ser removidos da superfície e a quantidade de grupos hidroxila que podem ser reabsorvidos diminui. A 800 °C apenas uma pequena quantidade de água foi reabsorvida, como pode ser

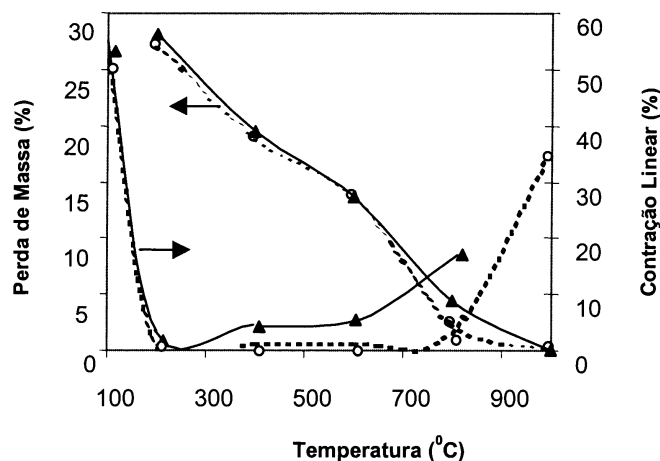


Figura 4. Curvas de perda de massa e contração linear para as membranas em função da temperatura de calcinação. (—) Membrana sem aditivo (Sol A); (---) Membranas com aditivo (Sol B).

observado pela pequena perda de massa apresentada pelas membranas tratadas nesta temperatura. A 1000 °C observa-se que a desidratação é irreversível.

Através da Figura 4 pode-se observar também que a membrana obtida sem aditivo apresenta maior contração, já que a mesma apresenta inicialmente uma maior quantidade de líquido a ser removido. Não foi possível avaliar a contração da membrana sem aditivo tratada a 1000 °C já que a mesma apresentou o fenômeno “foaming”, devido à sua estrutura microporosa.

Os resultados dos ensaios de adsorção-desorção de nitrogênio estão mostrados na Figura 5. Quando a temperatura de calcinação aumenta, o volume de poros e a área superficial diminuem relativamente de maneira lenta para as membranas estudadas. Estas propriedades mudam drasticamente após 600 °C para a membrana sem aditivo e após 800 °C para a membrana com aditivo. A membrana obtida com aditivo apresenta porosidade e área superficial mais elevadas e seus valores se mantêm altos até temperaturas mais elevadas. O tamanho médio de poros permanece praticamente inalterado. Conforme a porosidade diminui com a temperatura a densidade

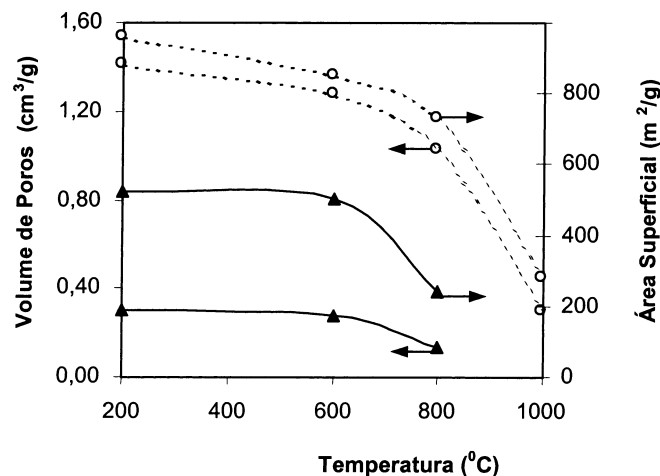


Figura 5. Curva de área superficial e volume de poros para as membranas em função da temperatura de calcinação. (—) Membrana sem aditivo (Sol A); (---) Membranas com aditivo (Sol B)

volumétrica aumenta, chegando a um valor máximo de 1,70 g/cm³ (800 °C) para a membrana sem aditivo e 0,95 g/cm³ (1000 °C) para a membrana sintetizada na presença de N,N-dimetilformamida. A análise das isotermas de adsorção-dessorção revela que a membrana obtida sem aditivo apresenta uma estrutura de poros microporosa e a membrana sintetizada com N,N-dimetilformamida apresenta uma estrutura de poros mesoporosa⁹.

A monoliticidade das membranas obtidas com o aditivo e densificadas a diferentes temperaturas foi sempre superior a 90%; já para a membrana sem aditivo a monoliticidade apresentou valores inferiores a 30%, em temperaturas inferiores a 400 °C.

CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que a N,N-dimetilformamida é um aditivo de secagem eficiente, já que possibilitou a obtenção de membranas densificadas a altas temperaturas com elevadas monoliticidades. Observou-se o significativo efeito da N,N-dimetilformamida na evolução do sol. O sol contendo o aditivo apresenta uma evolução direcionada a uma estrutura contendo maior proporção de anéis de Si-O-Si.

A membrana obtida com N,N-dimetilformamida apresenta uma estrutura de poros na faixa de mesoporos, diferentemente da membrana obtida sem aditivo que apresenta uma estrutura de poros microporosa.

As evoluções estruturais, juntamente com as evoluções dos sóis seguidas por FTIR, são consistentes com o regime de condensação observado em diferentes pH's: ácido no sol A levando a estruturas mais lineares e básico no sol B, levando a uma rede mais ramificada^{5,8}.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, CNPQ e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Silva, R. F.; Vasconcelos, W. L.; *Materials Research* **1999**, *2*, 197.
2. Mansur, H. R.; Oréfice, R. L.; Vasconcelos, W. L.; Silva, R.F.; Lobato, Z.; *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *263*, 1.
3. Chain, K. K.; Brownstein, A. M.; *Ceram. Bull.* **1991**, *70*, 703.
4. De Lange, R. S.; *J. Membr. Sci.* **1995**, *104*, 81.
5. Viart, N.; Niznansky, N.; Rehspringer, J. L.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8*, 183.
6. <http://friss.u-strasbg.fr/english/gmi/viartn/webposter/ftir.html>, acessada em Dezembro 1999.
7. Orcel, G.; *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, *88*, 114.
8. Brinker, C. J.; Scherer, G.; *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press: San Diego, 1990.
9. Silva, R. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 1998.